## НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Сборник материалов IV Международной научной конференции для молодых ученых, студентов и школьников







25 февраля - 15 мая 2015 г. г. Саратов

Министерство образования и науки Российской Федерации Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

## НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Сборник материалов
IV Международной научной конференции
для молодых ученых, студентов и школьников

Москва ПРОНДО 2015

#### Ответственный редактор:

Заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Физическое материаловедение и технология новых материалов» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

#### В.Н. Лясников

**H 25** Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: сборник материалов IV Международной научной конференции для молодых ученых, студентов и школьников. 25 февраля – 15 мая 2015 г. – Москва: Прондо, 2015. – 260 с.

ISBN 978-5-9907102-0-7

В сборнике представлены материалы IV Международной научной конференции для молодых ученых, студентов и школьников «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы», проходившей 25 февраля − 15 мая 2015 г. в Саратовском государственном техническом университете имени Гагарина Ю.А. в соответствии с приказом СГТУ № 208-П от 10.03.2015.

Основными целями конференции являлись выявление и развитие у ее участников творческих способностей и интереса к изучению чрезвычайно актуального направления современной науки — нанотехнологии и связанных с нею прикладных дисциплин, эффективное использование информационных технологий в научно-образовательном процессе, создание условий для выявления одаренной и талантливой молодежи с целью ее дальнейшего интеллектуального развития и профессиональной ориентации, развитие международных связей между молодыми учеными для обмена опытом и установления общеполезных связей в научнопрактической сфере, определение современных тенденций в указанном научном направлении в общемировой практике.

Сборник предназначен для широкой аудитории читателей, в частности школьников, студентов, аспирантов, магистрантов, молодых ученых, интересующихся современными проблемами науки.

#### Организационный комитет:

проф. Сытник А.А., проф. Лясникова А.В., проф. Лясников В.Н., проф. Гороховский А.В., проф. Синицын Н.И., проф. Вениг С.Б., проф. Елинсон В.М., проф. Фетисов Г.П., доц. Стаффорд О., проф. Ромбах В.П., проф. Сайдахмедов Р.Х., проф. Руденская Н.А., проф. Зимняков Д.А., проф. Сироткин О.С., проф. Мерсон Д.Л., проф. Адаменко Н.А., проф. Лепилин А.В., проф. Каменских Т.Г., проф. Скрипаль А.В., доц. Суетенков Д.Е., проф. Перинский В.В., доц. Протасова Н.В., доц. Перинская И.В. доц. Дударева О.А. (отв. секретарь).

Ответственность за содержание и достоверность сведений, представленных в материалах конференции, сохранение корпоративной и государственной тайн возлагается на авторов.

> УДК 539.23 ББК 30.3

- © Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2015
- © Авторы статей, 2015

### СОДЕРЖАНИЕ

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНОИ РАДИАЦИОННОИ СТОИКОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ РАЗМЕРНЫХ
ПАРАМЕТРОВ И ИНТЕРФЕЙСА
ПАГАМЕТГОВ И ИНТЕГФЕИСА О.А. Запорожан7
ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ПРОБНЫХ
ИМПУЛЬСОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ
В.В. Будяк, А.Е. Кочеткова 11 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
исследование Физико-химических процессов В СИЛИКОФОСФАТНЫХ РАСТВОРАХ
С. А. Лемилова К. Куаха 17
С.А. Демидова, К. Куаха
ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА
C HAHOHACTIHIAMIX WE HEDA
А Я Евлакимов А Ю Вловиченко
А.Я. Евдакимов, А.Ю. Вдовиченко
ПАТОЛОГИИ НА ПРИМЕРЕ САХАРНОГО ДИАБЕТА
А.В. Белоусова, С.Е. Смирных
ПРОСТРАНСТВЕННО-СЕЛЕКТИВНАЯ СПЕКЛ-КОРРЕЛОМЕТРИЯ
СРЕДЫ СО СЛОЖНОЙ СТРУКТУРОЙ И НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ
E.А. Исаева, А.В. Пантюков
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК
Л.А. Коваленко, Н.С. Семенов
ПРОТОНПРОВОЛЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ
Е.Д. Михайлов
УЛЬТРАДИСПЕРСНАЯ ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА
ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ТРОТИЛА
О.В. Пожидаев, А.С.Анисимов, Я.А. Яковлев, Е.А. Виноградова (Ялмурзина)42
КОНТРОЛЬ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРЕЦИЗИОННЫХ
ДЕТАЛЕЙ НА КООРДИНАТНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МАШИНАХ
Е.П. Решетникова, О.В. Захаров
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АБРАЗИВНО-СТРУЙНОЙ
ОБРАБОТКИ ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
А.И. Склярова, О.В. Захаров
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРИЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
поля к ленгмюровскому монослою на поверхности
ВОДНОЙ СУБФАЗЫ
А.С. Чумаков, И.А. Горбачев, А.В. Ермаков, Е.Л. Коссович
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ЖЕЛЕЗОМ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ
А.А. Шиндров
ХИТОЗАНА – ЗОЛЬ ИОДИДА СЕРЕБРА И ИХ ГЕМОСОВМЕСТИМОСТЬ
Р.А. Мустакимов. А.А. Базунова

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АСИМПТОТИЧЕСКОГО ОСРЕДНЕНИЯ ДЛЯ
<b>РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ</b> К.С. Бодягина
ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ
ПРИ УДАРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ В КАНАЛЕ ПРОБНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
E D. Coroneuro.
Е.Р. Говоренко
деталей подшипников
ДЕТАЛЕИ ПОДШИППИКОВ  И В. Праучи. Ц В. Григоргоро. 77
И.В. Пряхин, Н.В. Григорьева
ОСНОВЕ BACILLUS SUBTILIS В – 7025 Р.А. Павлов
МЕТОЛО ПОГИЯ ОПРЕЛЕ ЛЕНИЯ VIE IL НОЙ ПОВЕРУНОСТИ ВЕШЕСТВ
ПРИ АТТЕСТАЦИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ
Т.С. Кузнецова
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТИТАНА
ОБРАБОТАННОГО УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ
H K Funii T C Martanopa R A Kasakop 01
Н.К. Бирш, Т.С. Муктарова, В.А. Казаков
С КЕРАМИЧЕСКИМ НОСИТЕЛЕМ ИЗЛУЧАТЕЛЯ Cs-131
О.П. Александрова, Ю.А. Кураченко, А.Н. Клёпов
НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННОГО ПОКРЫТИЯ
ЧАСТИЦАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Г.Ш. Дарбишев, С.В. Мальцева, И.П. Мельникова, А.В. Лясникова100
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МДО
В ЭЛЕКТРОЛИТЕ-СУСПЕНЗИИ
А.А. Василенко, С.В. Герасимов, Д.С. Денисов, Н.М. Кривенцов, А.В. Поршнев, С.Я. Пичхидзе, Г.Г. Нечаев
ЛАБОРАТОРНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГРАФЕНА
E.A. Ильина, С.А. Толмачёв
СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОДХОДОВ К ВОССТАНОВЛЕНИЮ
ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ РЕГУЛЯЦИИ СРЕДНЕГО АРТЕРИАЛЬНОГО
ЛАВЛЕНИЯ ПО ЗАШУМЛЕННЫМ ПЕРИОЛИЧЕСКИМ РЕАЛИЗАЦИЯМ
ДАВЛЕНИЯ ПО ЗАШУМЛЕННЫМ ПЕРИОДИЧЕСКИМ РЕАЛИЗАЦИЯМ Ю.М. Ишбулатов
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИФИПИРОВАННЫХ
ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ А.А. Кузнецова
РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ
HAHACTDVICTVD
А.Д. Волоховский
ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ – МАТЕРИАЛ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ
Е.А. Гостева, Е.Э. Гусев
НАНОЭЛЕКТРОНИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОГО
подхода обработки данных рентгенооптических
измерений
Д.С. Петраков, Д.И. Смирнов
БЕЛКОВЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ КАК СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ
ОБНАРУЖЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
О.А. Плотникова, А.Г. Мельников, Е.А. Тремасова
, · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ
ОПТИМИЗАЦИИ К ЗАДАЧЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО
ПРОГРАММИРОВАНИЯ
В.Р. Ташмурадова
волконно-оптический датчик давления отражательного
ТИПА, ОСНОВАННЫЙ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФИЗИЧЕСКОГО
ЭФФЕКТА В НАНОМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ
Т.И. Мурашкина, Т.И. Истомина, Н.А. Хасаншина, Е.А. Шачнева
МОДУЛЯЦИОННОЕ СПЕКЛ-ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ
МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СРЕД
Е.А. Исаева, А.А. Исаева, Ю. Агапова, М.А. Мачеев
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА Fe <sup>3+</sup>
М.А. Викулова, В.Р. Нигматуллин, О.С. Рослякова
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО-БАЛОК НА ОСНОВЕ
МОДЕЛИ БЕРНУЛЛИ – ЭЙЛЕРА С УЧЕТОМ ПЕРЕМЕННОЙ
ДИССИПАЦИИ
Е.Т. Кулдраков
ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ Ni(II) И Fe(III) В
МОДИФИЦИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ НА ХАРАКТЕР ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОЛИТИТАНАТОМ КАЛИЯ
М.А. Викулова, О.С. Рослякова, В.Р. Нигматуллин
метод понижения порядка и размерности в теории
ПЛАСТИН
P.P. Серебряков. 164
ПРОСТРАНСТВЕННО-СЕЛЕКТИВНАЯ СПЕКЛ-КОРРЕЛОМЕТРИЯ
многослоиных сред с нановключениями:
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
А.А. Исаева, Е.А. Исаева, А.В. Пантюков
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПРОТОНИРОВАНИЯ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ НА
ЕГО СТРУКТУРУ, СОСТАВ, СОРБЦИОННУЮ
И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
Д.С. Ковалева, Л.А. Максимова, И.С. Милещенко
влияние условий модификации полититанатов калия
ИОНАМИ Zn <sup>2+</sup> НА СОРБЦИОННУЮ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ
АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ
Д.С. Ковалева, И.С. Милещенко, Л.А. Максимова
РЕЗИСТИВНОЕ ЗАЗЕМЛЕНИЕ С ТИРИСТОРНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ
НЕЙТРАЛИ СИЛОВЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
КВАЗИПОСТОЯННЫХ ТОКОВ
Т.А. Рыбалко
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ
ПОЛИМЕРНЫХ ОБОЛОЧЕК МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ ДОСТАВКИ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ
В.М. Таран, О.А. Дударева, А.А. Каплей, Н.К. Сисин, Е.В. Сухорукова
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ
О.А. Маркелова, О.А. Дударева, И.П. Гришина, А.В. Сабирова, А.В. Лясникова190

ОСОБЕННОСТИ	_	ПЛАЗМОНАПЫЛЕН	ІНЫХ
<b>НАНОСТРУКТУРИРОВ</b>	АННЫХ ПОКРЫТИЙ		
А.В. Романов, Л.П. Братухі			
СПОСОБЫ УПРАВЛЕН			
ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫ			
А.В. Романов, Л.П. Братухі	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВН			ОВКИ
ОСНОВЫ ПОД ЭЛЕКТРО			
А.В. Романов, Л.П. Братухі	ина, Д.А. Тимофеев, А.О.	Артемкин, Н.В. Протасо	ва202
ЗАВИСИМОСТЬ			_
ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫ	Х НАНОСТРУКТУРИРО	ОВАННЫХ ПОКРЫТИ	ІЙ ОТ
РЕЖИМОВ ИХ НАНЕСЕ	<b>РИНЗ</b>		
Д.А. Тимофеев, А.О. Артем	икин, Н.В. Протасова		210
БЛОК ТЕРМИЧЕСКО	ОГО НАНЕСЕНИЯ	МЕТАЛЛЛОВ	HA
ФТОРПОЛИМЕРЫ			
Д.С. Колибабчук, К.К. Скр			
АНАЛИЗ ПОВЕРХНОС	ТИ ФТОРОПЛАСТА-4	ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСЬ	КОГО
НАНЕСЕНИЯ МЕДИ			
Д.С. Колибабчук, К.К. Скр			
ПОДГОТОВКА ПОВ			КОГО
назначения перед и			
И.В. Перинская, М.Е. Мити			221
ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКСІ			
А.Е. Плешкевич, В.А. Тага	нова, С.Я. Пичхидзе		226
инновационная те	ХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВ.	ЛЕНИЯ ВНУТРИКОСТ	ГНЫХ
ИМПЛАНТАТОВ С БИО	АКТИВНЫМ ПОКРЫТ	ИЕМ	
Е.Д. Перинская, И.В. Пери			
износостойкие п	ОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕ	нные методом	МДО
НА СПЛАВАХ СИСТЕМ			
Е.А. Наумова, М.А. Макуш			237
МАГНЕТРОННОЕ НАНІ			
К.К. Скрипаченко, В.С. Гри	инев, А.И. Шумилин, С.Я.	Пичхидзе	242
перспективы полу	учения плазмонаі	ІЫЛЕННЫХ ПОКРЫ	ІТИЙ,
ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫ			
Д.М. Смоленко, А.В. Сабиј			
1	ФОРМИРОВАНИЯ		
ПОКРЫТИЯ ПРИ СЛУЧ			
А.В. Сабирова, К.С. Пятако			
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСІ			
БИОКОМПОЗИТНЫХ П			
А.В. Лясникова, А.П. Бараб	баш, С.П. Шпиняк, В.Н. Л	ясников	254

## ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ РАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ИНТЕРФЕЙСА

#### О.А. Запорожан

Научные руководители: д.т.н., профессор Б.Н. Рыгалин д.ф.-м.н., профессор H H. Герасименко

Московский институт электронной техники, г. Зеленоград

Анализ литературных данных показал существование двух важных проблем, возникающих при исследовании радиационной стойкости наноматериалов и наноструктур и требующих решения. Во-первых, в ряде опубликованных материалов содержатся противоречивые факты заключения относительно радиационной стойкости сходных классов нанообъектов. Кроме того, в некоторых случаях под общим термином радиационной стойкости приводится описание различных категорий наблюдаемых явлений, смешение которых недопустимо. В частности, общие заключения по радиационной стойкости делаются как для структурных изменений, так и для изменения функциональных параметров приборов и интегральных схем одновременно. В последнем случае эволюция функциональных параметров связана не только со структурной деградацией применяемых материалов, НО И cдополнительными факторами. Во-вторых, всесторонне не исследовано влияние размерного фактора изменение радиационной стойкости нанообъектов, поставлен вопрос о существовании размерного порога, при достижении которого возможно значительное повышение радиационной стойкости. Все это является причиной противоречивых выводов [1].

В докладе представлены результаты исследования слоистых структур нанопористого кремния.

Образцы пористого кремния были получены электрохимическим травлением полированных пластин КДБ-12 (100). Пористые слои приготовлялись в электрохимической ячейке с электролитом  $HF(49\%):C_2H_5OH$  при заданных токах и временах травления (табл. 1). Далее проводилась промывка образцов в дистиллированной воде и их сушка в течение 5 минут.

Накопление радиационных нарушений в слоях рог-Si до и после ионизирующего воздействия фиксировалось методами рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной (ИК) спектроскопии поглощения. Измерение размеров кристаллитов Si в слоях пористого кремния также проводилось методом рентгеновской дифрактометрии.

Таблица 1 Технологические параметры травления образцов пористого кремния

Номер	Концентрации	Ток,	Время травления,	Средний размер
образца	HF(49%):C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	мА	мин.	кристаллитов, нм
1	1:1	10	5	11
2	2:1	40	5	46
3	2:1	60	5	63
			10, затем 5 –	
4	2:1	60	окисление в парах	72
			воды	

Облучение образцов проводились при комнатной температуре ионами фосфора  $P^+$  с энергией E=80 кэB и дозой  $D=3\cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ .

Дифракционные кривые измерялись на рентгеновском многофункциональном комплексе X-Ray MiniLab в режиме сканирования

 $\Theta$ –2 $\Theta$  на  $CuK_{\alpha}$ -излучении (длина волны  $\lambda$  = 0,154 нм) в схеме с фокусировкой Брэгга–Брентано для симметричного (004) отражения.

Таблица 2 Обобщенные данные рентгеноструктурного анализа для образцов пористого кремния до и после облучения

Номер	$\Delta(2\Theta)^*$ , "	$\Delta(2\Theta)_{ir}$ **, "	$\Delta d/d$ , $10^{-3}$	$(\Delta d/d)$ ir, $10^{-3}$	ω, "	ω <sub>ir</sub> , "	$(I_{max})_{ir}/I_{max}$
образца			10 '	10 -			
1	-930	-900	3,3	3,2	3200	3400	0,72
2	-790	-680	2,8	2,4	790	1050	0,41
3	-680	-570	2,4	2,0	580	750	0,38
4	-1150	-	4,1	-	500	-	-

Примечания к табл. 2:

Из анализа дифрактограммы образца 1 до и после облучения следует, что после радиационного воздействия структура por-Si деградировала незначительно.

Образцы 2 и 3 деградировали под воздействием облучения значительнее. Интенсивности дифракционных пиков por-Si уменьшились более чем в два раза. Также отмечены сильное увеличение полуширины пиков и их смещение вправо, что говорило о деградации кристаллической структуры и о накоплении структурных дефектов с релаксацией напряжений на них.

На дифрактограмме окисленного образца 4 после облучения дифракционный сигнал практически исчез, что указывало на полную аморфизацию слоя рог-Si. В данном случае более подробно необходимо рассматривать конкурентные процессы между аннигиляцией компонентов ближних ПФ внутри нанокристаллита и их разделением с последующим накоплением вблизи границы раздела тянущими полями механических напряжений.

<sup>\*</sup> угловые величины указаны в секундах дуги;

<sup>\*\*</sup> параметры образцов после облучения отмечены нижним индексом іг.

Таким образом, по приведенным результатам можно сделать следующие выводы о радиационной стойкости пористого кремния. При переходе к размерам нанокристаллитов кремния ~ 10 нм происходит фиксируемое увеличение их радиационной стойкости. Данный факт, по всей видимости, был связан с пространственной локализацией первичных радиационных дефектов (компонентов ПФ) внутри зоны их безактивационной рекомбинации. Введение внешних тянущих полей (окисленный рог-Si) приводило к доминированию процессов разделения компонентов ПФ и выражалось в аморфизации структуры.

Наблюдавшиеся на ИК спектрах полосы поглощения, а также их идентификация согласно [2] представлены в табл. 3.

На основании анализа можно говорить о том, что после облучения образцов их структура деградировала (разрушались связи Si–H и другие), однако наблюдалась закономерность, в соответствии с которой деградация была минимальна при размере кристаллитов кремния ~10 нм. Кроме того, образец с окисленным пористым кремнием так же, как и в случае рентгеноструктурного анализа, обнаружил наименьшую радиационную стойкость из всей серии образцов, что согласуется с рассмотренными выше механизмами разделения компонент пар Френкеля.

Таблица 3 Основные полосы ИК поглощения образцов пористого кремния

Обозначение	Спектральное положение максимума	Тип связи	
полосы	полосы, см-1	тип связи	
ν1	2090	Si–H	
v2	980	Si-O-Si	
v3	850	Si–OH	
ν4	630	Si–Si–H	

Результаты данной работы, по нашему мнению, показали, что для нанокристаллических материалов может существовать размерный порог

повышения радиационной стойкости, который для кристаллитов кремния находится в пределах 10–40 нм. Более точные значения предполагается получить путем дополнительного сужения этого размерного диапазона. В работе также показано, что окисление поверхности наноразмерных кристаллитов кремния приводит к уменьшению их радиационной стойкости.

#### Литература

- 1. Влияние размерных эффектов на радиационную стойкость нанокристаллических материалов / Н.Н. Герасименко, Д.И. Смирнов, Н.А. Медетов, О.А. Запорожан // Известия вузов. Электроника. 2013.  $N_{\odot}$  6(104). С. 24—31.
- 2. The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II / Ed. by J.D. Joannopoulos, G. Lucovsky. Springer, 1984. 360 p.

## ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ПРОБНЫХ ИМПУЛЬСОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ

В.В. Будяк, А.Е. Кочеткова

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор О.М. Паршков

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Исследование электромагнитно индуцированной прозрачности (ЭМИП) [1] имеет важное значение, как с теоретической, так и с прикладной точек зрения. Оно привело к существенному прогрессу в областях оптических систем квантовой памяти [2], квантовых коммуникаций [2-4] и систем хронометрии [5]. В данной работе мы

представляем результаты численного моделирования влияния ЭМИП на поляризационные характеристики пробного поля в нестационарном режиме. Расчёты проводились в схемах квантовых переходов между вырожденными энергетическими уровнями  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_1^0$  изотопа  ${}^{208}$  Pb, в парах которого наблюдалось ЭМИП поляризованных по кругу лазерных полей [6]. Мы интерпретируем полученные результаты как специфическое проявление двойного лучепреломления, сопровождающее явление ЭМИП.

В качестве исходного пункта моделирования мы используем уравнения [7], описывающие эволюцию в среде правой  $f_i$  и левой  $g_i$  круговых компонент пробного (i=1) и управляющего (i=2) полей:

$$\begin{split} \frac{\partial f_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_2^* \exp(-\varepsilon_1^{-2}) d\varepsilon_1 \,, \\ & \frac{\partial f_2}{\partial s} = -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_4^* c_9 + c_2^* c_7) \exp(-\varepsilon_1^{-2}) d\varepsilon_1 \,, \\ \frac{\partial g_1}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_4^* \exp(-\varepsilon_1^{-2}) d\varepsilon_1 \,, \\ & \frac{\partial g_2}{\partial s} = \frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_2^* c_5 + c_4^* c_7) \exp(-\varepsilon_1^{-2}) d\varepsilon_1 \,, \\ \frac{\partial c_1}{\partial w} &= -i (f_1 c_2 - g_1 c_4) \,, \qquad \frac{\partial c_2}{\partial w} + i \varepsilon_1 c_2 = -\frac{i}{4} (f_1^* c_1 + g_2^* c_5 - f_2^* c_7) - \gamma c_2 \,, \\ \frac{\partial c_4}{\partial w} + i \varepsilon_1 c_4 &= \frac{i}{4} (g_1^* c_1 - g_2^* c_7 + f_2^* c_9) - \gamma c_4 \,, \qquad \frac{\partial c_5}{\partial w} + i (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_5 = -i g_2 c_2 \,, \\ \frac{\partial c_7}{\partial w} + i (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_7 &= \frac{i}{6} (f_2 c_2 - g_2 c_4) \,, \\ \frac{\partial c_9}{\partial w} + i (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_9 &= -i f_2 c_4 \,, \end{split}$$

Здесь w — безразмерное время, а s - безразмерное расстояние, пройденное излучением в среде,  $c_i$  — амплитуды вероятностей заселения квантовых уровней.

Граничные условия, описывающие пробное излучение на входной поверхности s=0 резонансной среды, выбирались в виде

$$\alpha_1 = \alpha_{10}$$
,  $a_1 = a_{10} \operatorname{sech} \left[ \left( w - w_0 \right) / \tau_1 \right]$ ,  $\gamma_1 = \gamma_{10}$ ,

а входное контролирующее излучение задавалось соотношениями

$$\alpha_2 = \alpha_{20}, \quad a_2 = a_{20}, \quad \gamma_2 = \gamma_{20},$$

где  $\alpha_{l0}$ ,  $\alpha_{l0}$ ,  $\gamma_{l0}$ , l=1,2 — постоянные величины. Здесь  $\gamma_i$  — параметр сжатия эллипса поляризации, а  $\alpha_1$  — угол наклона его главной оси к оси x для пробного (l=1) и управляющего поля (l=2) .

Положим  $\tau_1 = 5$ ,  $\alpha_{10} = -0.1$ ,  $a_{10} = \sqrt{2}$ ,  $\gamma_{10} = -1$ ,  $\alpha_{20} = 0.5$ ,  $a_{20} = 7.0$ ,  $\gamma_{20} = 0$ . Отметим, что выбранное значение величины  $\tau_1$  соответствует размерной длительности пробного импульса в 1.5 нс (при  $T = 950 \, \mathrm{K}$ ), тогда как время необратимой релаксации  $\tau$  составляет 6 нс. На рис.1 сплошными линиями представлены результаты расчётов зависимостей интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  пробного и управляющего полей соответственно от w для нескольких фиксированных значений расстояния s. Пунктиром на рис.1 приведены графики интенсивности пробной компоненты известной в теории ЭМИП импульсной пары, называемой адиабатоном [8].

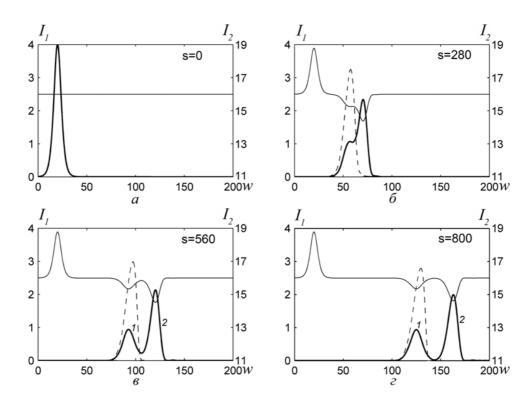


Рис.1. Эволюция интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  (толстые и тонкие линии соответственно) и интенсивности  $I_1$  пробного импульса адиабатона (пунктир)

Согласно рис.1 входной импульс пробного излучения в среде распадается на два импульса. Первый из них (импульс l рис. 1, e, e) распространяется в среде со скоростью пробного импульса адиабатона, тогда как скорость второго (импульс l рис. l, e, e) имеет меньшее значение. Отметим, что хотя пиковая интенсивность пробного импульса адиабатона заметно превышает интенсивности импульсов l и l, суммарная энергия l0, последних лишь на l1 меньше энергии адиабатона даже на расстоянии l1 последует из кривых пропускания, представленных на рис. l2.

Взаимодействие излучений в среде приводит к изменению характеристик управляющего поля. Его интенсивность перестаёт быть постоянной, обретая более сложную структуру, содержащую «горб» и «провалы» (тонкие линии на рис.1, $\delta$ - $\epsilon$ ). При этом «горб» распространяется со скоростью  $\epsilon$  впереди пробных импульсов, а каждый «провал»

находится в области расположения одного из них. Отметим, что в случае адиабатона [8] кривая, описывающая интенсивность управляющего поля, имеет подобный «горб» и «провал».

На рис.2 представлены кривые, описывающие зависимость величин  $I_1$ ,  $\gamma_1$  и  $\alpha_1$  от w для нескольких фиксированных расстояний s. Согласно графику величины  $\gamma_1$  уже на достаточно малом расстоянии (s=40) передний и задний фронт пробного импульса приобретают левую эллиптическую поляризацию ( $\gamma_1 \cong -0.7$ ), тогда как центральная часть импульса остается поляризованной по кругу (см. кривую 2 на рис. 3,a). Согласно графику величины  $\alpha_1$ (кривая 3 на рис. 3,a) направление главной оси эллипса поляризации переднего фронта ( $\alpha_1 = 0.5$ ) совпадает с направлением поляризации входного управляющего поля. В то же время направление главной оси эллипса поляризации заднего фронта (  $\alpha_1$  = 2.07 ) перпендикулярно направлению поляризации входного управляющего излучения. С ростом s степень эллиптичности, т.е.  $|\gamma_1|$ , уменьшается, и пробный импульс распадается на два импульса (рис. 3,6-e). На большом расстоянии (рис. 3,г) пробное поле оказывается локализованным в двух отдельных импульсах со взаимно перпендикулярными линейными (  $\gamma_1 = 0$  ) поляризациями.

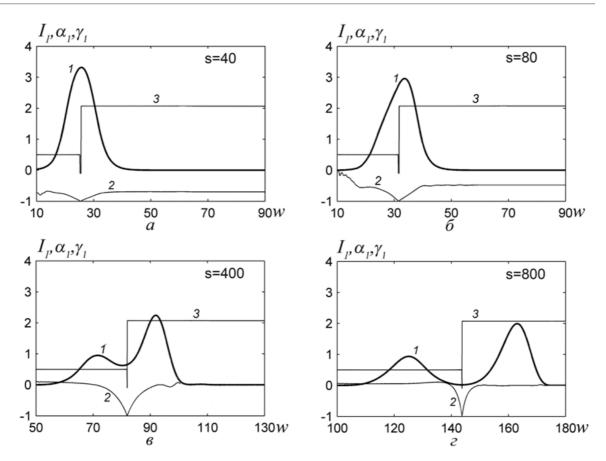


Рис. 2. Эволюция величин  $I_1$  (кривые I) ,  $\gamma_1$  (кривые 2) и  $\alpha_1$  (кривые 3)

#### Литература

- 1. Harris S. E. Phys. Today, 50, 36 (1997).
- 2. Lukin M. D. Rev. Mod. Phys., 75, 457 (2003).
- 3. Duan L.-M., Lukin M. D., Cirac J. I., Zoller P. Nature (London), 414, 413 (2001).
  - 4. Sinatra A. Phys. Rev. Lett., 97, 253601 (2006).
  - 5. Godone A., Micallilizio S., Levi F. Phys. Rev. A, 66, 063807 (2002).
- 6. Kasapi A., Maneesh Jain, Yin G. Y., Harris, S. E. Phys. Rev. Lett. 74, 2447 (1995).
  - 7. Паршков О.М. Квантовая электроника. 41, 1010 (2011).
  - 8. Grobe R., Hioe F. T., Eberly J. H. Phys. Rev. Lett., 73, 3183 (1994).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИЛИКОФОСФАТНЫХ РАСТВОРАХ

С.А. Демидова, К. Куаха Научный руководитель: д.т.н., доцент Т.С. Петровская

Томский политехнический университет, г. Томск

Целью данной работы является изучение физико-химических процессов в растворах, предназначенных для получения тонких пленок золь-гель методом в оксидной системе  $CaO-P_2O_5-SiO_2$ . Как известно, в основе золь-гель метода могут лежать различные реакции, в том числе гидролиза и поликонденсации, обусловливающие переход истинных растворов в коллоидные золи, а затем гели, в которых размер частиц дисперсной фазы, как правило, не превышает 100 нм.

Пленкообразующие растворы (ПОР) готовили из следующих прекурсоров класса «ХЧ». Тетраэтоксисилан  $Si(C_2H_5O)_4$  использовался для введения  $SiO_2$ ; фосфорная кислота  $H_3PO_4$ , - как прекурсор  $P_2O_5$ , хлорид кальция  $CaCl_2$  — как прекурсор CaO. В качестве растворителя использовали этиловый спирт, предварительно перегнанный и осущенный. Рабочим раствором являлся 96%-ный (здесь и далее мас.%)  $C_2H_5OH$ . Для приготовления растворов использовали посуду второго класса точности. Из ПОР путем сушки при температуре  $60^{\circ}C$  (1 ч) получали ксерогели, которые использовали для исследований.

Исследования физико-химических процессов, протекающих непосредственно в растворах после их приготовления, проводили путем измерения вязкости в течение времени, когда происходит эволюция коллоидного раствора. Использовали капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,99 мм. Изучение физико-химических превращений

при нагревании порошков ксерогеля, изменения их фазового состава, приводящие к формированию оксидных систем, проводили с помощью дифференциально-термического и термогравиметрического метода анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter фирмы NETSCH.

Получение пленок из растворов на основе тетраэтоксисилана основано на способности исходных веществ вступать в реакцию гидролитической поликонденсации с образованием коллоидных систем [1,2]. При этом происходит увеличение массы частиц и, следовательно, изменение вязкости растворов. Стабильность вязкости ПОР во времени определяет технологический период выработки пленок.

На рис. 1 приведена зависимость вязкости от времени для раствора с концентрацией  $0,4~\rm M$  с содержанием прекурсоров: ТЭОС,  $\rm H_3PO_4$ ,  $\rm CaCl_2$ , обеспечивающим состав оксидной системы  $\rm CaO~25~\%$ ,  $\rm P_2O_5~20~\%$ ,  $\rm SiO_2~55~\%$ .

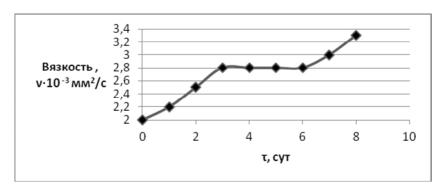


Рис.1. Зависимость кинематической вязкости ν ΠΟР от времени τ

Из рисунка видно, что вязкость ПОР в водно-спиртовой смеси с течением времени возрастает. К 3-м суткам рост вязкости замедляется, а с 6-х вновь возобновляется. Изменение вязкости за 10 суток с момента приготовления раствора происходит от 2 до 3,3 мм²/с. Это показывает, что процессы коллоидизации в ПОР начинаются с момента приготовления раствора, затем замедляются, и вязкость меняется медленно. Реакции гидролиза и поликонденсации продолжаются, но протекают с малой

скоростью в связи с пространственными затруднениями. Дальнейшее увеличение вязкости связано с изменениями в дисперсной системе, и в частности, ростом размера частиц внутри раствора.

Ранее установлено [3], что растворы в близкой области концентраций меняют вязкость в результате реакций гидролиза и поликонденсации:

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \rightarrow Si(OC_2H_5)_3OH + C_2H_5OH$$
 (1)

$$2Si(OC_2H_5)_3OH \rightarrow (H_5C_2O)_3Si -O-Si(OC_2H_5)_3 + H_2O,$$
 (2)

$$C_{2}H_{5}O \longrightarrow OH \longrightarrow HO \longrightarrow OH \longrightarrow HO$$

$$C_{2}H_{5}O \longrightarrow OC_{2}H_{5} \longrightarrow HO \longrightarrow O$$

$$OC_{2}H_{5}O \longrightarrow OC_{2}H_{5}$$

$$C_2H_5O$$
 OH  $C_2H_5OH$  OH  $C_2H_5OH$  OH  $C_2H_5OH$ 

$$C_{2}H_{5}O \qquad OH$$

$$C_{2}H_{5}O \qquad Si-O-Si-OC_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}O \qquad O \qquad OH$$

$$C_{2}H_{5}O \qquad OH \qquad HO \qquad O$$

$$O \qquad OH \qquad HO \qquad O$$

На рис.2 представлены кривые ДТА и ТГ порошков ксерогелей. Физико-химические процессы при термической обработке проходят в трех температурных областях: (1) до 400 °C удаляется этиловый спирт и вода; (2) от 400 до 600 °C происходит сгорание и удаление спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп; (3) выше 700 °C идет структурирование ксерогелей и полиморфные переходы SiO<sub>2</sub>.

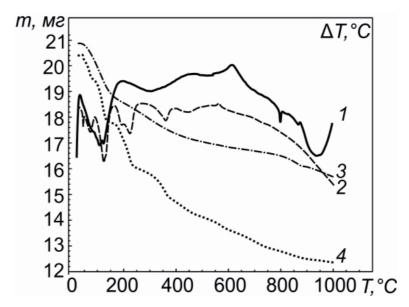


Рис. 2. 1,2 - кривые ДТА, 3, 4 – кривые ТГ соответственно составов, содержащих 50 и 55%  $SiO_2$ 

Таким образом, В спиртовых растворах на основе ортофосфорной тетраэтоксисилана, кислоты, хлорида кальция результате процессов гидролиза, поликонденсации коагуляции образуются коллоидные растворы. Вязкость растворов в течение 7 суток старения изменяется от 2 до 3,3 мм<sup>2</sup>/с, при этом растворы переходят из состояния «золь», а затем в состояние «гель».

Формирование оксидной системы происходит в результате термической обработки ксерогеля, полученного из раствора, в трех температурных диапазонах: до 400 °C удаляется вода и этиловый спирт, от 400 до 600 °C происходит сгорание и удаление спирта и продуктов

термоокислительной деструкции этоксигрупп, выше 700 °C - формирование новых соединений и полиморфные переходы SiO<sub>2</sub>.

Демидова С.А. и Куаха К. выражают искреннюю благодарность научному руководителю - доценту, доктору технических наук Петровской Т.С. за оказанное содействие, помощь и сотрудничество в научно-исследовательской работе студентов.

#### Литература

- 1. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 2003. 134 с.
- 2. Петровская Т.С., Борило Л.П., Козик В.В., Верещагин В.И. // Стекло и керамика. 2008. № 11. С. 29 33.
- 3. Петровская Т.С., Борило Л.П., Козик В.В. Физико-химические процессы формирования кальцийфосфатных покрытий золь-гель методом. Известия вузов Томского государственного университета. Серия Физика. 2013, Т. 56, № 12/3. С.53-58

# ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА С НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА

А.Я. Евдакимов, А.Ю. Вдовиченко Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Б.А. Аронзон

НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

В настоящее время интерес исследователей проявляется к новому типу материалов - полимерным нанокомпозитам, в которых полимерная

матрица содержит в качестве наполнителя частицы другого вещества нанометрового диапазона (металл, полупроводник, диэлектрик).

Материалы такого типа проявляют необычные электрофизические и магнитные свойства. Свойства полимерных нанокомпозитов определяются множеством факторов, включая химическое строение полимерной матрицы, образование ансамбля взаимодействующих наночастиц, поведение которого зависит от распределения частиц по размерам, расстояния между ними и их формы.

Полимерный нанокомпозит представляет собой неупорядоченную среду. Многие явления, наблюдаемые в таких средах, описываются с использованием математической теории перколяции [1,2]. Одним из практических результатов данной теории является наличие так называемого перколяционного порога в полимерных нанокомпозитах [3,4]. В окрестности порога перколяции наблюдается резкий скачок проводимости. Проводимость нанокомпозита до порога перколяции определяется туннелированием носителей заряда между кластерами. Проводимость за порогом перколяции соответствует металлическому типу проводимости.

В работе исследуются свойства образцов поли-п-ксилилена и железо. Данные нанокомпозиты представляют особый интерес ввиду биосовместимости [5].

Для получения нанокомпозитов применялся метод полимеризации из газовой фазы на поверхности [6]. Схема реакции получения пленок и схема установки приведены на рис. 1 и 2. В этом методе в условиях вакуума (остаточное давление 10<sup>-7</sup> Торр) порошок прекурсора — парациклофана сублимировался и попадал в зону пиролиза, где при Т=650 °C он превращался в активный мономер — п-ксилилен. Далее бирадикалы осаждались на подложку, охлаждаемую жидким азотом. При одновременном осаждении паров мономера и железа, путем термического

испарения, на подложке образовывался соконденсат п-ксилилена и железа. После выкипания жидкого азота и нагрева подложки термически инициировались полимеризация поли-п-ксилилена и агрегация наночастиц, формирование нанокомпозита.

$$CH_2$$
 —  $CH_2$  —

п-циклофан (пары) п-ксилилен (пары) (ПК)

$$\longrightarrow CH_2 \xrightarrow{\text{полимеризация}} CH_2 \xrightarrow{\text{СН}_2} CH_2 \xrightarrow{\text{Т}_n}$$

Твёрдые плёнки поли-п-ксилилен-металл

Рис. 1. Схема реакции получения пленок поли-п-ксилилен

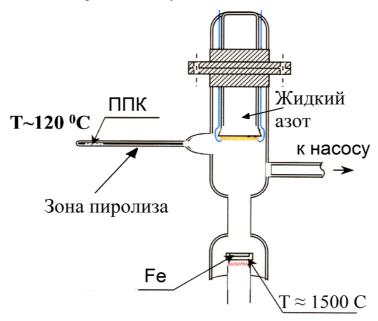


Рис. 2. Схема установки для синтеза нанокомпозитов

Методами импедансной спектроскопии был получен годограф (рис. 3). Для измерений использовался LCR метр E4980A Agilent Technologies.

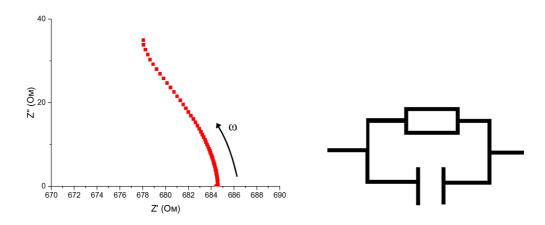


Рис. 3. Годограф импеданса и эквивалентная схема образца

Исходя из полученного графика, можно сопоставить нанокомпозиту эквивалентную схему, в виде резистора и конденсатора с малой ёмкостью [7], из чего можно заключить, что в образце имеет место металлический тип проводимости, обусловленный концентрацией железа выше порога перколяции.

При помещении образца в однородное магнитное поле, создаваемое электромагнитом, наблюдался эффект Холла. График зависимости ЭДС Холла от магнитного поля приведен на рис. 4. Измерения проводились при помощи мультиметров APPA 109N и Hewlett Packard digital multimeter 3478A, датчика холла ДХК-0.5A.

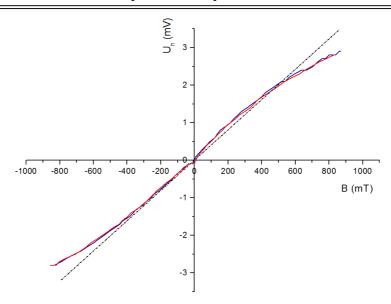


Рис. 4. Эффект Холла: синяя кривая – магнитное поле уменьшается, красная – возрастает

Нелинейность сигнала связана с наличием аномального вклада в эффект Холла, который пропорционален намагниченности, которая появляется в относительно сильных магнитных полях.

Результаты показали, что биосовместимый нанокомпозит поли-п-ксилилен/железо чувствителен к внешнему магнитному полю. Это было доказано путём обнаружения аномального эффекта Холла, следовательно, такие нанокомпозиты могут быть использованы для создания биосовместимых датчиков магнитного поля в отдаленном приближении.

#### Литература

- 1. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 288 с.
- 2. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- 3. Mamunya Ye.P., Muzychenko Yu.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. Percolation Phenomena in Polymers Containing Dispersed Iron //

POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, JANUARY 2002, Vol. 43, No. 1. – P.90-100

- 4. Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders // European Polymer Journal 38 (2002) 1887-1897.
- 5. Schmidt E.M., McIntosh J.S., and Bak M.J. // Med. Biolog. Eng. Comput., 96 (Jan. 1988).
- 6. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. ГПП синтез поли-п-ксилилен-металл (полупроводник) нанокомпозиционных материалов для химических сенсоров// Российские нанотехнологии. 2006. Т.1, №1-2. С.58-70.
- 7. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций Минск: БГУ, 2005. 130 с.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХРУСТАЛИКА В НОРМЕ И ПРИ ПАТОЛОГИИ НА ПРИМЕРЕ САХАРНОГО ДИАБЕТА

А.В. Белоусова, С.Е. Смирных\*
Научные руководители: д.б.н. И.Г. Данилова, к.м.н. С.Ю. Медведева

Уральский федеральный универстиет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

\*Институт иммунологии и физиологии
Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Разнообразие методов исследования хрусталика глаза позволяет определить его структурные особенности и функциональное состояние. Клинические методы исследования хрусталика, такие, как офтальмоскопия, биомикроскопия, ультразвуковые исследования, флюоресцентный анализ применяют для оценки прозрачности, размеров, структуры и положения хрусталика [1]. Лабораторные методы (световая, оптическая, конфокальная и электронная микроскопия, спектрофотометрия, гистологические методы) позволяют дать оценку состояния хрусталика на клеточном и молекулярном уровнях.

Известно, что при сахарном диабете развиваются помутнение хрусталика и катаракта, что делает ограниченным применение клинических методов исследования [2].

В связи с этим, целью настоящей работы является изучение возможности применения лабораторных методов для исследования структуры хрусталика в норме и при патологии на примере сахарного диабета I типа.

Эксперименты выполнены на 40 беспородных крысах-самцах массой 160-180 г (4 группы по 10 в каждой): интактные животные, животные с инсулинозависимым сахарным диабетом длительностью 30 и 60 дней (моделировали путем введения раствора аллоксана), животные с иммунокоррекцией (вводили раствор дериватов аминофталгидразида – иммуномодулятора, влияющего на активность макрофагов). Глазные яблоки фиксировались в формалине и заключались в парафин. Гистологические срезы хрусталиков толщиной 4 мкм окрашивали гематоксилином и эозином, а также гематоксилин-пикрофуксином по методу Вейгерта и Ван - Гизона. Микроскопическое исследование проводилось с помощью световой микроскопии.

Хрусталик интактных животных в области экватора покрыт однородной коллагеновой капсулой, под ней расположен однослойный кубический эпителий (рис. 1 А). Волокна параллельны поверхности, есть включения проколлагена (рис. 1 В). Волокна ядра окрашены однородно и

не содержат включений (рис. 1 Б). В области экватора видны молодые клетки с ядрами.

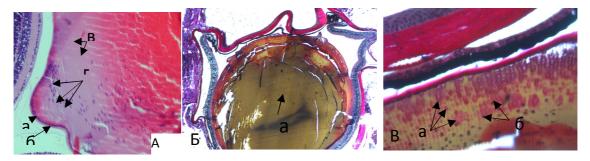


Рис.1. Хрусталик глаза интактного животного.

**А:** а – капсула, б – однослойный кубический эпителий, в – волокна, г – молодые клетки. Окраска гематоксилином и эозином, увеличение х200; **Б**: а - ядро хрусталика, увеличение х40; **В**: а – включения проколлагена, б – молодые клетки, увеличение х400. Окраска по Вейгерту и Ван-Гизону

В хрусталиках с сахарным диабетом длительностью 30 и 60 суток капсула утолщена, в эпителии виден перицеллюлярный отек (рис. 2 А, 3 А), что может быть связано с оводнением внеклеточных простанств изза накопления в тканях сорбитола. Волокна окрашиваются неодинаково. В строме видны молодые клетки с ядрами. В дальнейшем в ядрах появляются вакуоли (рис. 3 Б). При окраске по Ван-Гизону и Вейгерту коллагенсодержащая зона расширена, что связано с нарушением трофики волокон (рис. 2 Б, 3 Б).

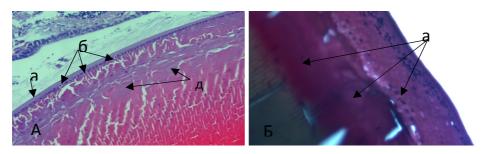


Рис.2. Экватор хрусталика с сахарным диабетом длительностью 30 суток.

**А:** а – утолщенная капсула, б – перицеллюлярный отёк эпителия. Окраска гематоксилином и эозином, увеличение х200; **Б:** а – расширенная коллагенсодержащая зона. Окраска по Вейгерту и Ван-Гизону, увеличение х400

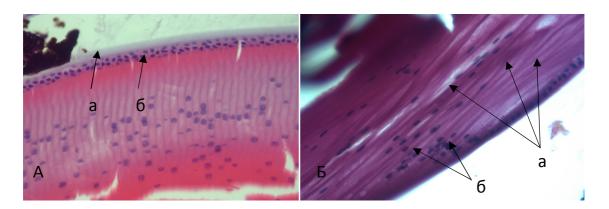


Рис. 3. Экватор хрусталика с сахарным диабетом длительностью 60 суток. **A:** а – расширенная капсула, б – многорядность эпителия. Окраска гематоксилином и эозином, увеличение х400; **Б:** а – расширенная коллагенсодержащая зона, б – ядра молодых клеток. Окраска по Вейгерту и Ван-Гизону, увеличение х400

На фоне иммунокоррекции, приводящей к восстановлению сосудов и биохимических показателей крови, в хрусталике определяется однородная не утолщенная капсула, отсутствие перицеллюлярного отёка эпителия. Волокна параллельны друг другу. Хорошо выражена ростковая зона (рис. 4 A). При окрашивании по Вейгерту и Ван-Гизону под капсулой сохраняется увеличенная зона коллагенсодержащих волокон. (рис. 4 Б).

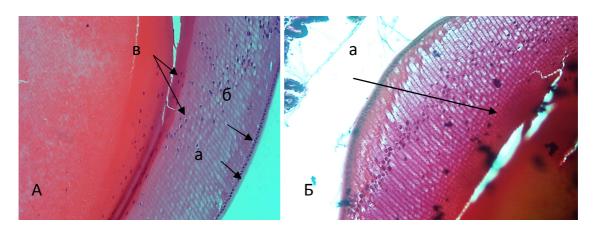


Рис. 4 Экватор хрусталика с сахарным диабетом на фоне иммунокоррекции. **A:** а – капсула, б – однослойный кубический эпителий, в – молодые клетки. Окраска гематоксилином и эозином, увеличение ×200; **Б:** а – расширенная коллагенсодержащая зона. Окраска по Вейгерту и Ван-Гизону, увеличение ×200

При исследованиях гистологических препаратов необходимым условием является сочетание взаимодополняющих методов всестороннего изучения объекта. Так, при изучении процессов, протекающих хрусталике при сахарном диабете, окрашивание В гематоксилином и эозином позволяет оценить состояние клеток и волокон, а использование метода Вейгерта и Ван-Гизона оценивает биохимический состав хрусталика, выявляя его коллагенсодержащую На примере хрусталика с сахарным диабетом на иммунокоррекции было показано, что окрашивание гематоксилином и эозином дает картину полного восстановления хрусталика до уровня интактного животного, однако, метод Вейгерта и Ван-Гизона показал, что полного восстановления не происходит, так как в хрусталиках сохраняется расширенная коллагенсодержащая область, соответствующая хрусталикам с диабетом.

#### Литература

- 1. Аветисов К. С. и др. Биометрия структур переднего отдела глаза: сравнительные исследования // Вестник офтальмологии. 2010. №. 6.
- 2. Сумеркина В. А. Факторы поддержания прозрачности хрусталика in vitro // Медицинский вестник башкортостана. 2009. Т.4. №2. 164-167.

## ПРОСТРАНСТВЕННО-СЕЛЕКТИВНАЯ СПЕКЛ-КОРРЕЛОМЕТРИЯ СРЕДЫ СО СЛОЖНОЙ СТРУКТУРОЙ И НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ

Е.А. Исаева, А.В. Пантюков Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.А. Исаева

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Методы основе оценок контраста на локальных спеклмодулированных изображений применялись неинвазивной для диагностики микроциркуляции крови В поверхностных слоях биологических тканей [1,2]. В [3] показаны возможности использования кольцевой пространственной фильтрации и локализованного источника для определения глубины ожоговых повреждений кожи.

В данной работе выполнена разработка программного обеспечения для расчета контраста интенсивности спекл-поля на основе спекл-корреляционного метода с использованием локализованного источника лазерного излучения и кольцевой фильтрации.

Спекл-картина, формируемой в результате многократно рассеяния случайно неоднородной средой, регистрировалась на камеру (КМОПкамера Thorlabs DCC1545M) частотой 320 кадров/мин. Зарегистрированный видеопоток с помощью редактора VirtualDub разбивался на отдельные кадры и дальнейшая обработка осуществлялась в программе Mathcad. В качестве исследуемого объекта использовалась случайно-неоднородная среда (водный 0.28% статическая технического желатина марки 310/70 с примесью 0.01 % нанопорошка диоксида титана TiO<sub>2</sub>) содержащая протяженный динамический объект,

имитирующий кровеносный сосуд – сквозное цилиндрическое отверстие с подвижной жидкой средой (дистиллированная вода).

Контраст спекл-изображения рассчитывался как отношение стандартного отклонения интенсивности к средней интенсивности изображения:  $V_k = \sigma_{I\,k}/\bar{I}_k$ , где k - номер кадра в последовательности спеклмодулированных изображений,  $\bar{I}_k$  - соответственно усредненное по анализируемому кадру значение яркости,  $\sigma_{Ik}$  - среднеквадратичное значение флуктуационной составляющей яркости пикселей.

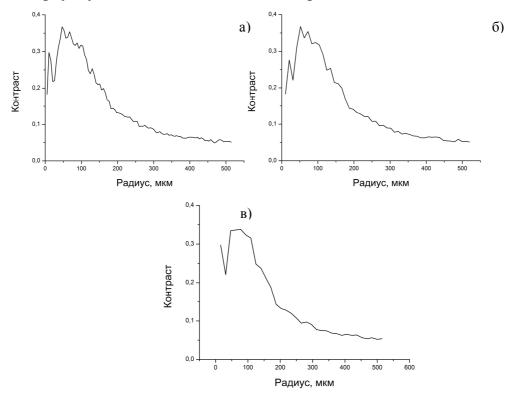


Рис. 1. Зависимость контраста спекл-картины от радиуса кольцевого детектора для различных толщин l и максимальных радиусов  $r_{max}$  кольцевых детекторов:

а) 
$$l = 5.2$$
 мкм,  $r_{max} = 520$  мкм; б)  $l = 10.4$  мкм,  $r_{max} = 520$  мкм;  
в)  $l = 15.6$  мкм,  $r_{max} = 514.8$  мкм

Как показали зависимости контраста от радиуса кольцевого детектора (рис. 1) оптимальным значениям ширины кольцевого детектора и максимального радиуса кольца детектора соответствует рис. 1 а. Таким образом, полученные оценки контраста на основе метода спекл-

коррелометрии с пространственной фильтрацией и локализованным источником излучения могут быть использованы для повышения точности экспериментальных исследований.

#### Литература

- 1. Vilensky M.A., Agafonov D.N., Zimnyakov D.A., Tuchin V.V., Zdrazhevskii R.A. Speckle-correlation analysis of the microcapillary blood circulation in nail bed // Quant. Elect., 2011, V. 41, N. 4, pp. 329 334.
- 2. Parthasarathy A.B., Weber E.L., Richards L.M., Fox D.J., Dunn A.K. Laser speckle contrast imaging of cerebral blood flow in humans during neurosurgery: a pilot clinical study  $/\!/$  J. Biomed. Opt., 2010, V. 15, N. 6, pp. 066030-1-8.
- 3. Sadhwani A., Schomacker K. T., and Tearney G. J., Nishioka N. S. Determination of Teflon thickness with laser speckle. I. Potential for burn depth diagnosis // Appl.Opt., 1996, V. 35, N. 28, pp. 5727–5735.

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Л.А. Коваленко, Н.С. Семенов Научный руководитель: к.ф.-м.н., ст. преподаватель Д.В. Логинов $^*$ 

> МОУ «Лицей №1», г. Петрозаводск \*Петрозаводский государственный университет

Углеродные нанотрубки на сегодняшний момент являются важнейшим объектом исследования, благодаря тому, что обладают уникальными физико-химическими свойствами, обусловленными атомной

структурой. Рентгенографические методы в сочетании с методами компьютерной графики позволяют определить структуру объектов исследования, которые могут быть использованы учеными экспериментаторами при синтезе новых материалов.

Целью работы было разработать алгоритм, позволяющий реализовать структуру многослойных УНТ типа «свиток» и однослойных УНТ.

В рамках указанной цели решались следующие задачи:

- 1. Написать программное обеспечение, которое позволило бы моделировать нанотрубки различных типов.
- 2. Провести сравнение рассчитанных теоретических картин построенных моделей с экспериментально рассчитанными из эксперимента.

Необходимость создания собственного программного обеспечения заключается в том, что на данный момент существует очень небольшой набор прикладных программ, которые позволили бы правильно смоделировать различного вида по структуре углеродные нанотрубки. Большая часть ПО является платной и не позволяет охватить все возможные структуры.

В среде Microsoft Visual Studio 2008 был разработан алгоритм рассчитывающий координаты атомов в углеродных нанотрубках различных видов: однослойные УНТ, УНТ типа «русская матрешка» и УНТ типа «свиток». Основными параметрами для построения УНТ служат радиус (R) и длина нанотрубки (L), а также структурные характеристики (межатомные и межвитковые расстояния ( $\Delta R$ )), число витков и число слоев (N). Точность в определении координат атомов оценивалась по рассчитанным значениям межатомных расстояний. Погрешность составила менее 1%.

По полученным данным (координаты атомов углерода в УНТ) с использованием формулы Дебая рассчитывались теоретические картины рассеяния от смоделированных УНТ в предположении, что они хаотически

разориентированы, и полученные картины рассеяния впоследствии сравнивались с экспериментальными данными.

$$I(s) = \frac{1}{N_{\Phi}} \left[ \sum_{i}^{N} f_{i}^{2} + 2 \sum_{i}^{N-1} \sum_{j=j+1}^{N} \frac{1}{2} \cdot \left[ f_{i} f_{j}^{*} + f_{i}^{*} f_{j} \right] \cdot \frac{\sin(s \cdot r_{ij})}{s \cdot r_{ij}} exp(-0.5\sigma_{ij}^{2} s^{2}) \right]$$

$$H(s) = s \cdot i(s) exp(-\alpha^{2} s^{2}) g^{-2}(s); i(s) = I(s) - f_{c}^{2}(s)$$

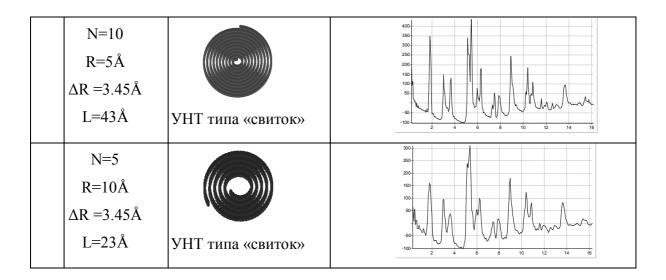
где  $f_i$ ,  $f_j$  — функции атомного рассеяния i-го и j-го атомов, N — число атомов в рассматриваемой конфигурации,  $\sigma_{ij}$  — дисперсия межатомных расстояний относительно среднего значения  $r_{ij}$ ,  $N_{\varphi}$  — число формульных единиц в конфигурации. Далее из I(s) рассчитывалась интерференционная функция рассеяния для кластера [1,2].

Рентгенографирование образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-6 в МоКα-излучении в интервале углов от 2 до 145°.

Были рассчитаны теоретические картины рассеяния для УНТ, имеющих различные параметры (табл. 1).

Таблица 1 Теоретически рассчитанные УНТ

Характери с-тики УНТ	Вид УНТ	Теоретически рассчитанная H(s)
$N=10$ $R=4\text{Å}$ $\Delta R=4\text{Å}$ $L=15\text{Å}$	УНТ типа «русская матрешка»	500 450 400 330 330 220 200 150 150 150 150 150 150 150 150 150 1
R=23Å L=45Å	Однослойная УНТ	350 250 200 150 100 2 4 6 8 10 12 14 16



Интерференционная функция H(s) однослойных УНТ резко отличается от H(s) для УНТ типа «русская матрешка» и УНТ типа «свиток». Наличие на кривой H(s) однослойных УНТ биения в начальной области, обусловлено отсутствием многослойности структуры, и как следствие нарушением законов интерференции и дифракции.

Образцы, содержащие однослойные и многослойные УНТ, были представлены в виде черного порошка, полученного PE-CVD методом с размерами нанотрубок:

Таблица 2 Характеристики образцов

	диаметр	длина		диаметр	длина
ОУНТ	1-2нм	5-20мкм	МУНТ	5-10нм	5-20мкм

Основная идея моделирования состоит в том, чтобы варьируя ряд параметров УНТ: радиус (R), длина (L) нанотрубки и т. д.— добиться совпадения экспериментальной и рассчитанной для модели кривых H(s).

На рис. 1 приводится сравнение экспериментальной кривой H(s) для образца содержащего однослойные УНТ, с H(s) для кластера N = 2, характеристики которого представлены в таблице 3.

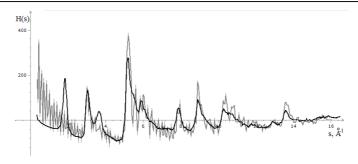


Рис. 1. Сравнение однослойной УНТ (2 модель) (—) и экспериментальной H(s) образца содержащего однослойные УНТ (—)

На экспериментальной кривой H(s) образца присутствует максимум в области  $1.78 \text{Å}^{-1}$ , что может свидетельствовать о присутствии в образцах многослойных УНТ или наличие слоистых структур, подобных графиту. Данный максимум не наблюдается на теоретической кривой кластера  $\mathbb{N}^2$  H(s).

Кластер №3 наилучшим образом описывает экспериментальную кривую, что может свидетельствовать о присутствии в образце УНТ типа «свиток» и «русская матрешка» (рис. 2). На Н(s) кластера 1 отсутствует третий максимум, и первый максимум смещен в сторону меньших s (рис. 2, б).

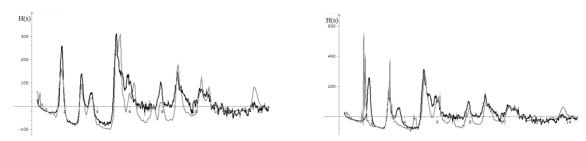


Рис. 2 а) Сравнение УНТ типа «свиток» (3 модель) (—) и экспериментальной H(s) образца содержащего многослойные УНТ (—); б) Сравнение УНТ типа «русская матрешка» (1 модель) (—) и экспериментальной H(s) образца содержащего многослойные УНТ (—)

Таким образом, в структуре исследуемого образца, могут присутствовать не только однослойные УНТ, но и многослойные УНТ. Для более детального анализа, необходимо провести более тщательное моделирование.

В ходе выполнения поставленных задач, был разработан алгоритм моделирования УНТ различных видов, и реализован в виде конечной программы.

Анализ теоретических картин рассеяния кластерами (в сравнении с экспериментальными данными) показал, что в структуре исследуемого образца, могут присутствовать не только однослойные УНТ, но и многослойные УНТ. Для более детального анализа, необходимо провести более тщательное моделирование.

#### Литература

- 1. Фофанов А.Д. Структура и ближний порядок в кислород- и углерод-содержащих системах с особыми свойствами // диссертация доктора ф.-м. наук. Москва. МГУ.— 1998. С. 343.
- 2. Кучер Е.В., Фофанов А.Д., Никитина Е.А. Компьютерное моделирование атомной структуры углеродной составляющей шунгита различных месторождений // Электронный журнал «Исследовано в России» –2002. –102. 1113 1121с.

### протонпроводящие полимерные нанокомпозиты

#### Е.Д. Михайлов

Научный руководитель: к.т.н., доцент Е.В. Колоколова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные работы в области создания преобразователей и накопителей энергии (химических источников тока - ХИТ и конденсаторов) и

преобразователей информации (сенсоров, электрохромных индикаторов) на основе полимерных нанокомпозиционных материалов, обладающих быстрым ионным переносом, т.е. твердые электролиты (ТЭЛ). Кроме того, исследование физических и химических свойств твердых электролитов с аномально высокой ионной проводимостью является важной задачей в плане изучения и создания фундаментальных основ быстрого ионного транспорта в твердых телах (ИТТ) [1,2].

С целью создания тонкопленочных устройств и возможности использования микроэлектронной технологии при создании индивидуальных и гибридных вариантов устройств был проведен поиск и исследование возможности создания пленочного варианта ионопроводящей мембраны. Наиболее подходящими являются системы ТЭЛ с проводимостью по протону.

Твердые протонные проводники, которые мы использовали в данной работе, на основе сульфо и гетерополикислот обладают высокими транспортными свойствами В присутствии структурной или адсорбированной воды. Их свойства во многом определяются строением жесткой подрешетки И особенностями строения протонгидратной оболочки [3].

В настоящей работе c целью получения полимерных нанокомпозитов, обладающих суперионным эффектом В диапазоне комнатных температур, были использованы производные сульфо- и гетерополикислот и пленкообразующие системы: поливиниловый спирт (ПВС) – вода(система 1); полиакрилонитрил (ПАН) - диметилформамид (ДМФ) (система 2).

Наиболее распространенный метод получения высокодисперсных сред с распределенным в структуре растворителя активным проводящим компонентом это золь-гель метод, в котором распределенный компонент лежит в пределах наноразмерного диапазона.

Пленки полимерных нанокомпозитов получали путем взаимодействия растворителей систем 1 и 2 с рассчитанным количеством сульфо - и гетерополикислот. Полученная смесь формовалась и высушивалась на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов. С повышением температуры реакционной смеси до 333К получается высококонцентрированная дисперсная система. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе составляет ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$ м). Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляциоиных контактов между частицами и началу структурирования - гелеобразования (вторая стадия золь-гель процесса). Полученный золь формировали в пленки на стеклянной подложке. Структурирование (гелеобразование) исследуемых материалов происходит через 36 часов после приготовления золя[4].

В работе для определения состава и электрофизических свойств использовались следующие приборы: Фурье спектрометр INFRA LUM FT 801; дериватограф системы Ф.Паулик, И.Паулик, А.Эрдей; дифрактометр ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Си-К излучение). Параметры протонного переноса и диэлектрического состояния суперионных полимерных проводников определяли из вольтамперных характеристик (ВАХ) снятых в постояннотоковом режиме и методом импедансной спектроскопии, который проводили «Элинс Z-350М» и импедансметре на прецизионном анализаторе компонентов WK6430B в интервале частот от 0,1Hz до1MHz на симметричных ячейках с Ті пуансонами с последующим анализом полученных годографов импеданса графоаналитическим методом при T=298K.

На рис. 1 представлены результаты определения электропроводности протонпроводящих полимерных нанокомпозитов ( $H^+$  - композитов) методом импедансной спектроскопии в электрохимической ячейке  $Ti/H^+$  - композитов/Ti при 298 K и относительной влажности H=52%.

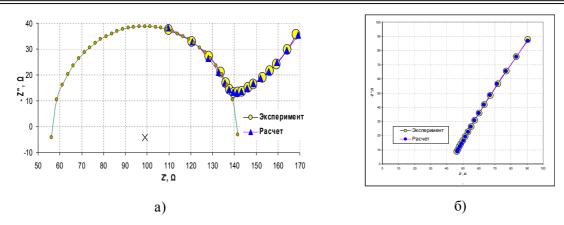


Рис. 1. Годографы импеданса композитов различного состава а) ПВС-ССК, б) ПВС – ФВК

Экстраполяцией высокочастотной области годографа на ось активных сопротивлений определялось полное сопротивление системы. Порядок полной проводимости для образцов составил  $10^{-3} \div 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Электронная составляющая проводимости, измеренная в постоянном токе по методу Хебба-Вагнера в электрохимической ячейке с обратимым электродом H<sub>2</sub>, Pd, и необратимым Ті анодом при 298 К лежит в пределах  $10^{-8}$  - $10^{-9}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Следовательно, вклад электронной составляющей в общую электропроводность пренебрежимо мал.

В результате проведенных исследований был получен протонпроводящий полимерный нанокомпозиционный материал, который при наличии удовлетворительных механических свойств обладает высокой протонной проводимостью и в дальнейшем может быть использован в качестве твердого электролита в электрохимических приборах и устройствах.

### Литература

1. А.М. Михайлова, В.В. Ефанова, И.Е. Шпак Электрохимические преобразователи информации низкочастотного диапазона с долговременной памятью. Саратов, СГТУ, 2009.128 с.

- 2. Ю.А. Добровольский Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров //Альтернативная энергетика и экология.2004. №12(20). С.36.
- 3. N.G. Bukun, V.V. Rodionov, A.M. Mikhailova. Protonic conductivity of vovel composite superionic conductors // Solid State Ionics 136-137 (2000), p. 279-284.
- 4.А.М.Михайлова, Н.В.Прудников, Г.И.Сигейкин, Е.В.Колоколова, В.Н.Чернов, Е.Д.Михайлов. Двойнослойные конденсаторы на основе суперионных протонпроводящих полимерных нанокомпозитов. // Альтернативная энергетика и экология 02/2 (120) 2013. С.83-88.

## УЛЬТРАДИСПЕРСНАЯ ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ТРОТИЛА

О.В. Пожидаев, А.С.Анисимов, Я.А. Яковлев, Е.А. Виноградова (Ялмурзина) Научные руководители: к.т.н. А.М. Пыжов, д.х.н. И.К. Кукушкин

Самарский государственный технический университет, г. Самара

В настоящее время вопросы теплоизоляции различных жилых и промышленных объектов в России стоят довольно остро. Существующие теплоизоляционные материалы обладают теми или иными недостатками, которые зачастую затрудняют их применение. Однако существует такой теплоизоляционный материал, который удовлетворяет практически всем требованиям — это пеностекло. Пеностекло является легким ячеистым формованным материалом из стекла, представляющим собой затвердевшую стеклянную пену.

В промышленных масштабах пеностекло в виде плит или блоков как в России, так и за рубежом получают только порошковым способом, который основан на спекании смеси порошкообразного стекла с газообразователем [1].

Структура пеностекла, определяющая его свойства, зависит от множества параметров, таких как, например, химический состав и дисперсность входящих в него ингредиентов, температуры и времени нагрева сырьевой шихты и т.п. Несмотря на достаточно высокую стоимость пеностекла, интерес к новым способам его получения не исчезает. Это связано не только с большой универсальностью этого строительного материала, но и с новыми технологиями его получения.

Для снижения себестоимости пеностекла на кафедре XTOCA были разработаны способы получения этого материала [2], на основе силикатного стекла специального состава приготовленного из отходов производства тротила [3] или совместных отходов производств тротила и нитробензола [4], завод по изготовлению которых расположен на территории Самарской области.

В данной статье приведены результаты исследований по оценке возможности повышения прочности пеностекла, изготовленного на основе силикатного стекла, получаемого из отходов производства тротила путем применения ультрадисперсной шихты. Это позволило бы использовать дешевое пеностекло в качестве материала для изготовления лицевого (облицовочного) кирпича, обладающего высокими теплоизоляционными свойствами.

Для изготовления пеностекла использовалось силикатное стекло, изготовленное из отходов производства тротила в соответствие с методикой, приведенной в описании патента [5]. В качестве газообразователя применялся доломит в количестве 2,0 % от общей массы шихты. Методика получения пеностекла состояла в следующем. Образцы

силикатных стекол и доломита предварительно измельчали, а затем смешивали. Полученные шихты загружали в разбираемые стальные формы, которые затем помещали в печь при температуре 450 °C и нагревали до 800 °C, после чего нагрев прекращали, и печь, резко охлаждали до температуры 500-600 °C, замораживая тем самым ячеистую структуру пеностекла. Далее следовал отжиг пеностекла до полного охлаждения. Для получения пеностекла применяли два типа исходных шихт — традиционную и ультрадисперсную. При изготовлении традиционной шихты исходные стекло и доломит измельчали и перемешивали традиционным способом, в шаровой мельнице.

Подготовка компонентов И ИХ смешение при изготовлении ультрадисперсной шихты происходили с помощью высокоэффективного «Аппарата вихревого слоя» (ABC) (или «Устройства с вращающимся электромагнитным полем») промышленного производства. Стекло и доломит, применяемые при изготовлении ультрадисперсной шихты, предварительно измельчались традиционным способом до размеров частиц не более 2 мм. После предварительной подготовки исходные компоненты в необходимом соотношении загружались в «Аппарат вихревого слоя», в котором они перемешивались cодновременным измельчением. Традиционная шихта в основном состояла из частиц размером 90-160 мкм (78 %), а ультрадисперсная – из частиц 40-60 мкм (75 %). После изготовления образцы пеностекла подвергались испытаниям. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Как видно из полученных результатов предел прочности при сжатии образцов пеностекла, полученных из ультрадисперсной шихты более чем в 2 раза выше предела прочности образцов пеностекла изготовленных традиционным способом. В то же время, прочность образцов пеностекла, полученных на основе ультрадисперсной шихты, в 1,5 раза превышает прочность промышленных образцов пеностекла изготавливаемых в

соответствие с ТУ 5914-001-73893595-2005 (Изделия и материалы из пеностекла. Технические условия ТУ 5914-001-73893595-2005. Разработаны в ЗАО «Пермское производство пеносиликатов») и равна прочности образцов лицевого силикатного кирпича (не менее 125 кгс/см²), которые изготавливаются по ГОСТ 379-95 (Кирпич и камни силикатные. Технические условия).

Таблица 1 Качество образцов пеностекла

Шихта	Предел прочности при сжатии, МПа (кг/см <sup>2</sup> )	Удельная плотность,г/см <sup>3</sup>	Водопогло- щение, %	Структу- ра
Традиционная	5,89 (58,9)	0,32	5,5	Средне-
	5,15 (51,5)	0,39	6,0	пористая
Ультрадисперсная	12,85 (128,5)	0,50	4,0	Мелко-
	13,10 (131,0)	0,62	3,8	пористая

Таким образом, нами было показано, что применение ультрадисперсной шихты при получении пеностекла на основе отходов производства тротила, значительно повышает прочность пеностекла и позволяет использовать этот строительный материал для изготовления лицевого (отделочного) кирпича.

### Литература

- 1. Стекло. Справочник. А.А.Аппен, М.С.Асланова, Н.П.Амосов, М.В.Артамонова и др. Под ред. Н.М.Павлушкина. М., Стройиздат, 1973. 487 с.
- 2. Отходы производства тротила в качестве эффективного сырья для получения пеностекла. Пыжов А.М., Кукушкин И.К. Стрелкова А.В. Пожидаев О.В. Янова М.А. Пурыгин П.П. Вестник Самарского

государственного университета.- Самара; СамГУ. Естественнонаучная серия, № 7(118), 2014-С. 168-176.

- 3. Шихта для изготовления пеностекла. Патент РФ 2542064. МПК<sup>6</sup> С03С 11/00. Пыжов А.М., Пыжова Т.И., Пожидаев О.В. и др.; заявка № 2013142120/03 от 13.09.2013. Опубл. Бюл. № 5, 20.02.2015.
- 4. Шихта для получения пеностекла. Патент РФ 2542027. МПК<sup>6</sup> С03С 11/00. Пыжов А.М., Пыжова Т.И., Пожидаев О.В. и др.; заявка № 2013138258/03 от 15.08.2013. Опубл. Бюл. № 5, 20.02.2015.
- 5. Шихта для получения силикатного стекла. Патент РФ 2520978. МПК С03С 6/04. Пыжов А.М., Уткин С.А., Пыжова Т.И., Пожидаев О.В. и др.; заявка № 2012133419/03 от 03.08.2012.Опубл. бюл. № 18, 27.06.2014.

### КОНТРОЛЬ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРЕЦИЗИОННЫХ ДЕТАЛЕЙ НА КООРДИНАТНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МАШИНАХ

Е.П. Решетникова, О.В. Захаров

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Сратов

Развивающаяся стремительными темпами отрасль нанотехнологий требует применения техники, требования по точности к которой довольно высоки, а соответственно увеличиваются и требования к качеству решения задач контроля для прецизионных деталей этого оборудования. Детали с цилиндрическими поверхностями являются наиболее точными и выполняют основное функциональное назначение в машинах и приборах. Поэтому их производство и контроль усложняется с постоянным ростом требований к достижению необходимого качества такой продукции. В

качестве главного показателя точности формы цилиндрических деталей выступает цилиндричность. Согласно [1], допуск цилиндричности — это поле допуска, ограниченное двумя соосными цилиндрами, разность радиусов которых равна числовому значению допуска t.

В настоящее время по рекомендациям программного обеспечения для координатно-измерительных машин (КИМ) ведущих мировых производителей, таких как Nikon Metrology, Renishaw, Delcam plc, осуществляют контроль цилиндрических поверхностей по 6 точкам. Это ведет к набору избыточного числа полученных точек, если поверхность выступает в качестве базовой. Другой недостаток известных методик заключается в определенных требованиях по расположению точек на цилиндрической поверхности. Только при выполнении таких условий обеспечивается необходимая корректность измерений. Это является прямым следствием некоторых упрощений в методике определения цилиндричности, о которых в технической документации умалчивается.

Предлагается следующий простой и эффективный численный алгоритм. Измерив (определив декартовы координаты в системе КИМ) минимально достаточного числа точек, для определения цилиндричности требуется найти положение оси соосных цилиндров, проходящих через эти точки или охватывающих их снаружи или изнутри соответственно. Эта задача решается путем оптимизации положения прямой (оси) в пространстве и нахождении минимального и максимального расстояний от измеренных точек до этой прямой. Анализ показал, что достаточно 4 точек для измерения цилиндра. В частном случае, когда измеренные точки лежат на окружности, представляющей собой торцевой сечение цилиндра, можно обойтись даже 3 точками. Для определения оси цилиндра в пространстве, т.е. линии, достаточно 2 точек [2], далее необходимо нахождение расстояния между данной точкой и измеренной, для определения и построения окружности – оснований цилиндра, таким образом, определим, что через 4, не располагающиеся в одной плоскости точки, 3 из которых не лежат на одной прямой, можно построить цилиндр.

В трехмерном пространстве (рис. 1) зафиксирована прямоугольная система координат Oxyz и точки с координатами  $A_0(x_0, y_0, z_0)$ ,  $A_1(x_1, y_1, z_1)$ ,  $A_2(x_2, y_2, z_2)$ ,  $A_3(x_3, y_3, z_3)$ .

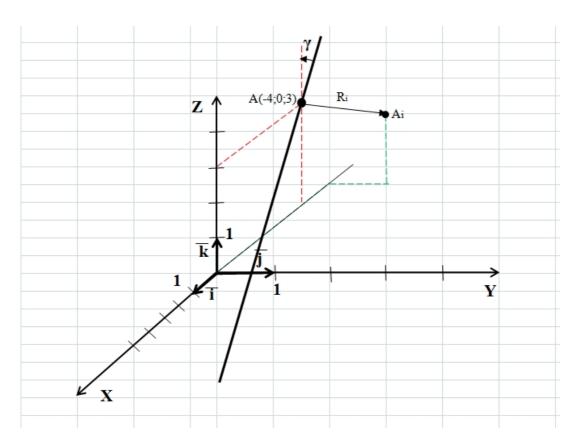


Рис. 1. Расчетная схема для определения цилиндричности

Уравнение прямой, проходящей через данную точку в данном направлении, (каноническое уравнение прямой) пространстве имеет вид (прямая проходит через точку  $A_1(x_1, y_1, z_1) \equiv A(r_1)$  и параллельна вектору  $a \equiv \{a_x, a_y, a_z\}$  – направляющий вектор прямой):

$$\frac{x - x_1}{a_x} = \frac{y - y_1}{a_y} = \frac{z - z_1}{a_z} \text{ или } r - r_1 = a \cdot t,$$
 (1)

где 
$$a_x = \cos \alpha = \frac{x}{\sqrt{x+y+z}}$$
,  $a_y = \cos \beta = \frac{x}{\sqrt{x+y+z}}$ ,  $a_z = \cos \gamma = \frac{x}{\sqrt{x+y+z}}$ .

Расстояние  $R_i$  от текущей точки от точки  $A_0(x_0, y_0, z_0) \equiv A(r_0)$  до прямой (1) имеет вид:

$$R_{i} = \frac{\left|a \times (r_{0} - r_{1})\right|}{\left|a\right|} = \frac{\sqrt{\left|a_{y} - a_{z}\right|^{2} + \left|a_{z} - a_{x}\right|^{2} + \left|a_{x} - a_{y}\right|^{2} + \left|a_{x} - a_{y}\right|^{2}}}{\sqrt{a_{x}^{2} + a_{y}^{2} + a_{z}^{2}}}.$$
 (2)

Используя уравнения (1) и (2) составим алгоритм определения величины t цилиндричности измеренной детали в пространстве:

- 1) измеренные координаты точек  $(x_i, y_i, z_i)$ , где i число точек;
- 2) критерием оптимизации определяем t, который минимизируем  $t = \max\{R_i\} \min\{R_i\} \rightarrow \min$ . (3)

Таким образом, обоснована эффективная методика определения цилиндричности поверхности детали  $\mathbf{c}$ помощью минимального количества точек, собираемых в процессе измерения. Практическим этой результатом применения методики станет увеличение производительности операций контроля и снижение себестоимости производства цилиндрических деталей, что в конечном счете является условием успешной конкурентной борьбы производственных предприятий за рынки сбыта продукции.

### Литература

- 1. ГОСТ Р 53442-2009 (ИСО 1101:2004). Основные нормы взаимозаменяемости. Характеристики изделий геометрические. Допуски формы, ориентации, месторасположения и биения.
- 2. Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. М.: Наука, 1984. 831 с.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АБРАЗИВНО-СТРУЙНОЙ ОБРАБОТКИ ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

А.И. Склярова, О.В. Захаров\*

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов
\*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Ответственные детали, работающие в условиях трения качения или скольжения, требуют формирования заданного микрорельефа поверхности и величины шероховатости [1]. Однако обработка внутренних поверхностей при наличии труднодоступных мест в значительной степени ограничивает технологические возможности оборудования.

В настоящее время окончательная обработка преимущественно производится с применением абразивных инструментов или сред. К методам обработки деталей свободным абразивом относят вибрационную обработку, центробежно-ротационную обработку, струйноабразивную обработку, турбоабразивную обработку, обработку свободным абразивом, уплотненным инерционными силами, магнитно-абразивное полирование и галтовку. Одним из наиболее перспективных является метод струйно-абразивной обработки, сущность которого заключается в использовании эффекта удара частиц обрабатывающего материала об обрабатываемую поверхность. Известные работы в этой области [3-6] рассматривают схему обработки, при которой абразивно-воздушная смесь формируется в отдельной камере, а затем под давлением подается на обрабатываемую поверхность.

Для внутренних поверхностей эффективность такой схемы оказывается недостаточной. Поэтому разработана новая схема и реализующее ее устройство (рис. 1), в которых абразив предварительно помещают внутри герметичной зоны обработки, затем подают сжатый воздух и формируют абразивно-воздушную смесь непосредственно в зоне обработки.

Проведены экспериментальные исследования, направленные изучение технологических возможностей предложенной схемы абразивноструйной обработки и необходимые для определения рациональных Исследовалось влияние времени режимов. И давления производительность и качество. Производительность определялась как съем металла на диаметр h в мкм, а качество регламентировалось параметром шероховатости Ra. Кроме того, было отмечено некоторое увеличение микротвердости поверхности.

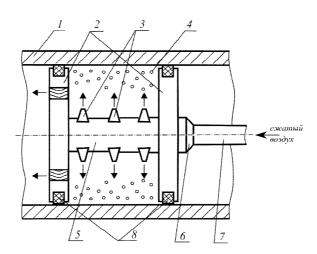


Рис. 1. Принципиальная схема обработки: 1 – заготовка, 2 – заслонки, 3 – сопла, 4 – абразивно-воздушная смесь, 5 – стержень, 6 – штуцер, 7 – шланг, 8 – уплотнения

Объектом исследований служила труба из стали 40 в состоянии поставки (отжиг) диаметром 273 мм. Давление создавалось компрессором и изменялось от 1 до 8 атм. Измерение шероховатости выполнялось портативным измерителем шероховатости TR200 в четырех сечениях

трубы по предварительной разметке. Измерение съема металла на диаметр производилось с помощью ультразвукового толщиномера модели УДТ-40 с разрешением 0,001 мм в двух диаметральных сечениях, а затем усреднялось. Все измерения выполнялись троекратно, а затем результат усреднялся. Применялся абразив — электрокорунд белый марки 25A в виде шлифзерна 25/20 и 80/63. Результаты представлены на рис. 2, 3.

Анализ графиков на рис. 2 показал, что увеличение времени обработки способствует снижению шероховатости и увеличению съема металла. При этом интенсивность протекания обоих процессов с течением времени незначительно снижается.

Анализ графиков на рис. 3 показал, что увеличение давления воздуха способствует увеличению съема металла. При этом имеется некоторый перегиб графика, т.е. интенсивность съема незначительно снижается. Для шероховатости поверхности имеется минимум, соответствующий давлению примерно 6 атм.

Применение абразива разной зернистости принципиально не меняет характер полученных зависимостей. Уменьшение зернистости приводит к уменьшению съема металла и шероховатости обработанной поверхности.

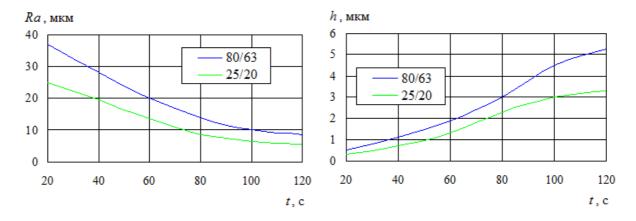


Рис. 2. Зависимость съема металла и шероховатости поверхности от времени обработки

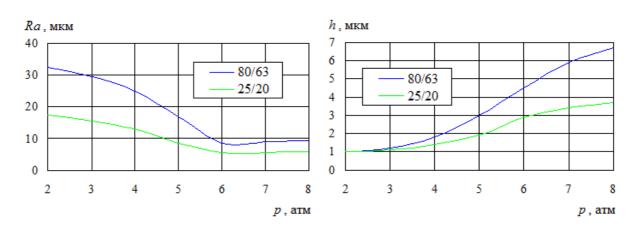


Рис. 3. Зависимость съема металла и шероховатости поверхности от давления воздуха

Таким образом, проведенные исследования позволяют дать следующие рекомендации по назначению технологических режимов: сжатого воздуха выбирают 6-7 атм, что обеспечивает давление минимальную шероховатость при достаточной производительности процесса, время обработки назначают по соображениям экономической эффективности, достаточно ограничиться 100-120 с.

### Литература

- 1. Севостьянов А.С. Современное состояние исследований в области нанесения микрорельефа в отечественной науке / А.С. Севостьянов, А.А. Лукьянов, И.Н. Бобровский // Theoretical & Applied Science. 2014. № 10. С. 82-84.
- 2. Повышение эффективности центробежно-ротационной обработки в среде абразива / М.А. Тамаркин, Э.Э. Тищенко, Ю.В. Корольков, О.А. Рожненко // СТИН. 2009. № 2. С. 26-30.
- 3. Проволоцкий А.Е. Струйно-абразивная обработка деталей машин / А.Е. Проволоцкий. К: Техника, 1989. 177 с.
- 4. Пичко А.С. Струйно-абразивная обработка поверхности отверстий цилиндрических деталей / А.С. Пичко // Вестник машиностроения. 1978. № 10. С. 65 -67.

- 5. Мартынов А. Н. Основы метода обработки деталей свободным абразивом уплотненным инерционными силами / А. Н. Мартынов. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1981. 212 с.
- 6. Кравченко И.Н. Обоснование и выбор параметров, характеризующих степень развития поверхности после абразивоструйной обработки / И.Н. Кравченко // Ремонт, восстановление, модернизация. 2014. № 7. С. 46-48.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРИЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ К ЛЕНГМЮРОВСКОМУ МОНОСЛОЮ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОЙ СУБФАЗЫ

А.С. Чумаков, И.А. Горбачев, А.В. Ермаков, Е.Л. Коссович Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент Е.Г. Глуховской

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

Для построения геометрии молекул использовался программный комплекс ArgusLab, который позволяет создавать и на начальном этапе анализировать небольшие молекулярные структуры (не более 80 000 атомов), а также проводить их первичный молекулярно-динамический и квантово-механический анализ. Построение начальных конфигураций моделей собственно монослоя проводилось в программе packmol [1]. Указанная конфигурация состояла группы молекул ИЗ воды, расположенных с тем, чтобы соответствовать ее средней плотности при температуре 300К, а также группы молекул арахиновой кислоты, лежащих на поверхности воды количеством, соответствующим средней плотности ленгмюровского монослоя в жидкоконденсированном состоянии (рис.1).

В качестве молекулярно-механической модели для построенных комплексов было выбрано силовое потенциальное поле AMBER [2] в параметризации AMBER10 [3]. Молекулярно-динамический анализ построенных комплексов проводился параллельно в двух программных комплексах: LAMMPS [4] и HARLEM Molecular Modeling Package [5].

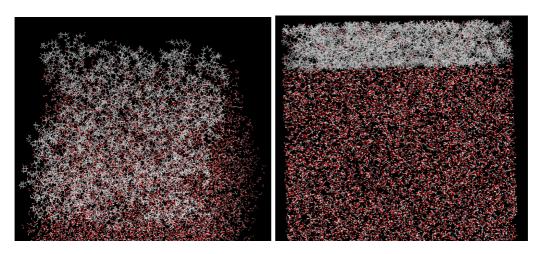


Рис. 1. Пример начальной конфигурации комплекса «арахиновая кислота на поверхности воды»

На первом этапе рассматривались так называемые нормальные условия, и, по прошествии 1 пикосекунды процесса моделирования в рамках метода молекулярной динамики было обнаружено, что структура приняла вид, представленный на рис.2. При продолжении молекулярнодинамического симулирования существенных изменений замечено не было, из чего можно заключить, что в данных условиях самосборка монослоя на поверхности воды занимает достаточно непродолжительное время, составляющее 1 наносекунду. При этом следует отметить, что полученная структура на поверхности воды является стабильной, не разрушающейся с течением времени, что было подтверждено путем продолжительного симулирования (до 1 секунды) в программном комплексе LAMMPS.

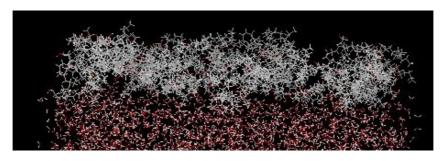


Рис. 2. Монослой на поверхности воды (сборка 1 пс)

Однако самым главным вопросом работы было исследование зависимости времени формирования и структуры монослоя при учете такого фактора, как ионизованность воды (1 ион на 10000 молекул воды). Оказалось, что при условии отсутствия внешнего электрического поля среда оставалась относительно нейтральной, ионы располагались хаотично внутри слоя воды (что и можно было ожидать на основании физических представлений). Однако, при условии наличия внешнего электрического поля, (с напряженностью до 100 в/см) под влиянием присутствующих ионов, а также поляризации собственно молекул арахиновой кислоты, в структуре монослоя возникали разрывы (что на изотерме сжатия отобразилось бы как увеличение условной площади, приходящейся на одну молекулу, т.е. расширение монослоя), вызванные концентрацией молекул около ионов. При этом следует отметить, что в данном случае топология разрывов практически не менялась с течением времени. Пример разрывов показан на рис.3.

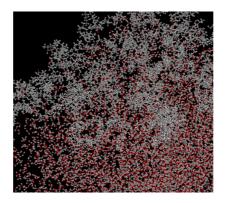


Рис. 3. Разрывы в монослое под воздействием внешнего электрического поля

Таким образом, на основании физических экспериментов И компьютерного моделирования аналогичных условий, можно сделать вывод, что при нормальном приложении электрического поля в субфазе под монослоем начинают происходить процессы перераспределения ионов, что, в свою очередь, приводит к локальному увеличению (или уменьшению, в зависимости от направления поля) рН фактора, а это равносильно увеличению концентрации ионов вблизи монослоя и приводит к его разрывам, которые в физическом эксперименте (на основании анализа изотерм сжатия) трактуются как увеличение условной площади, приходящейся на одну молекулу. С этой точки зрения понятным оказывается также тот факт, что эти разрывы (расширение монослоя) существуют только в области жидкокоденсированного состояния, т.к. при плотноупакованного давление достижении становится достаточно большим, чтобы не дать молекулам образовать этот разрыв.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №14-12-00275).

#### Литература

- 1. Чумаков А.С., Горбачев И.А., Ермаков А.В., Ким В.П., Глуховской Е.Г. Ленгмюровские монослои в электрическом поле // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2013. Т.13, вып. С.80-83
- 2. L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, J. M. Martínez Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. Journal of Computational Chemistry, 30(13):2157-2164. 2009.
- 3. Cornell WD, Cieplak P, Bayly CI, Gould IR, Merz KM Jr, Ferguson DM, Spellmeyer DC, Fox T, Caldwell JW, Kollman PA Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. J. Am. Chem. Soc. 117: 5179–5197. 1995.

- 4. R. Salomon-Ferrer, D.A. Case, R.C. Walker An overview of the Amber biomolecular simulation package. WIREs Comput. Mol. Sci. 3, 198-210. 2013
- 5. S. Plimpton Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J Comp Phys, 117, 1-19. 1995

### ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

### А.А. Шиндров

Научный руководитель: к.х.н., доцент Е.В. Третьяченко

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

В настоящее время в технике находят широкое применение нанокомпозитные материалы, композитные И которые позволяют развиваться современной технологии в направлении разработки новых функциональных элементов. Такие элементы применяются для создания ионисторов, преобразователей суперконденсаторов, энергии и Существует ряд материалов применяемых как твердые электролиты, но большинство экономически не выгодные. В связи с этим широко изучаются композитные материалы решающие такие проблемы. К ним можно отнести полититанат калия (ПТК) [1]. Его электрофизические свойства зависят от температуры отжига, а также от количества добавленной примеси [2]. Модифицирование позволяет изменять свойства конечных продуктов, варьируя соотношения ионно-электронной проводимости в широких пределах. В настоящей работе рассмотрено

влияние условий модификации наноразмерных полититанатов калия солями железа (III) на состав и электрофизические свойства полученных материалов.

ПТК синтезировали в расплаве солей при обработке порошка оксида титана (рутил 99%, ALDRICH) в солевом расплаве [1]. Суспензию полититанат калия обрабатывали водным раствором сульфата железа (III). Массовое соотношение ПТК: Fe составило 10: 5,62. В процессе модификации pH суспензии контролировали добавлением КОН или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученные материалы прессовали в таблетки диаметром 12 мм, а толщиной  $0.4 \pm 0.02$  мм в специальной пресс форме на гидравлическом прессе при давлении 250 МПа. После чего по обе стороны таблетки наносили серебряные контакты в виде пасты и сушили при комнатной температуре. Определение электрофизических параметров проводилось методом импедансной спектроскопии на импедансметре Novocontrol Alpha - AN и Z2000 при температуре 25 °C и диапазоне температур от 30°C до 100°C для определения энергии активации. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью программ Zveiw, OriginPro и EIS Spectrum Analyser [3]. Результаты исследования элементного состава полученных материалов приведены в табл.1.

Таблица 1 Элементный состав полученных образцов

рН	Содержание оксида в продукте, масс%				
	K <sub>2</sub> O	$TiO_2$	$Me_xO_y$	$\mathrm{SO}_4$	SiO <sub>2</sub>
ПТК-Fe (1) pH=2,0	3,36	87,22	8,47	0,49	0,46
ПТК-Fe (2) pH=6,7	5,19	77,95	16,18	0,14	0,54
ПТК-Fe (3) pH=9,0	8,81	70,62	19,96	0,10	0,51

Ранее в работах сотрудников кафедры Химии СГТУ имени Гагарина Ю.А. [4] показано, что при модификации полититаната калия в растворе

соли переходного металла значение водородного показателя определяет доминирование одного из нескольких возможных процессов. В сильно кислой среде (до pH 2,5) преобладает ионный обмен  $nK^+ \leftrightarrow Me^{n^+}$ , приводящий к интеркаляции ионов металла в структуру ПТК. При 8,5<pH< 10 происходит образование оксида/гидроксида как в виде наночастиц, хаотично расположенных на поверхности ПТК, так и в виде отдельной фазы. Промежуточные значения водородного показателя водной суспензии pH=6,5-7, способствуют протеканию обоих указанных процессов. В связи с этим модификация полититаната калия в растворах солей сульфата железа (III) проводилась в сильно кислой (pH=2,0), нейтральной (pH=6,7) и щелочной среде (pH=9,0).

На рис. 1 представлены экспериментальные годографы импеданса титаната калия допированного солью железа (III) при различных значениях рН. Графики зависимостей Z''=f(Z'), Z'', Z'' мнимая и реальная составляющая импеданса как функция от частоты. При низких частотах они имеют линейные участки, а на высоких частотах представляют собой дуги похожие на полуокружности. Объемное сопротивление определялось экстраполяцией дуги на бесконечно большую частоту до пересечения с осью Z'.

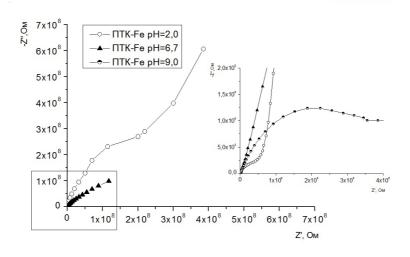


Рис. 1. Годографы импеданса для ПТК модифицированного солью железа (III).

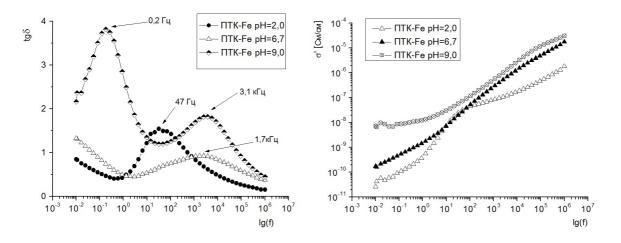


Рис. 2. а) Зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты для ПТК модифицированного солью железа (III), б) Зависимость реальной части проводимости от частоты для модифицированного ПТК

Анализ тангенса диэлектрических потерь от частоты показал ярко выраженные максимумы при различных значениях частоты (рис. 2a). Для образцов с рН=2,0 и 6,7 наблюдаются максимумы при частоте 47Гц и 1,7 кГц соответственно. Для образца с рН=9,0 наблюдается сразу два максимума в области низких и высоких частот со значениями равными 0,2 Гц и 3,1 кГц, что свидетельствует двум независимым релаксационным процессам. Низкочастотный пик может быть связан с адсорбционной водой, а высокочастотный с остаточной структурной водой. На рис.26 представлена зависимость реальной составляющей проводимости от частоты для ПТК модифицированного солью железа (III). Значение  $\sigma_{dc}$ экстраполяцией на инфранизкие Проведены определяли частоты. температурные измерения для определения энергии активации образцов в диапазоне температур 30°C-100°C. Энергия активации определялась из уравнения Аррениуса  $\sigma T = \sigma_{0} exp\left(-\frac{E_{a}}{kT}\right)$ . Для образца с pH=2,0 и 6,7 значение энергии активации составило 0,21 эВ и 0,25 эВ соответственно. При рН=9,0 наблюдаются две различные энергии активации 0,24 эВ и 0,5 эВ. Изменение энергии активации следует из изменения механизма проводимости т.е. смены типа носителей заряда или изменения в условиях перемещения заряда в ПТК. Для образца с pH=9,0 такое изменение произошло при температуре 343К.

Таким образом, значения ионной и электронной проводимости полититанатов калия зависят от условий модификации. Отмечено, что для образцов, модифицированных в щелочной среде, наблюдаются два различных значения энергии активации. Вероятно это связано с тем, что образец ПТК-Fe (3) имел более сложную структуру. Широкий спектр свойств получаемых в результате модификации материалов позволит применять их при создании приборов использующих ионную проводимость, а так же как твердые электролиты для суперконденсаторов.

### Литература

- 1. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovsky A. V., Escalante-Garcia J. I. //J. Amer. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065.
- 2. В.Г. Гофман, А.В. Гороховский, Н.В. Третьяченко, А.В.Ковнев // Вестник СГТУ, 2011, №4 (60). Выпуск 2.
- 3. EIS Spectrum Analyser [Электронный ресурс].URL: http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/ (дата обращения: 05.08.2014).
- 4. Е.В. Третьяченко, О.А. Смирнова, Т.В. Никитюк, М.А. Викулова, Д.С. Ковалева // Башкирский химический журнал. 2012. Т.19. №1. С. 38-41.

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ СУКЦИНАМИД ХИТОЗАНА – ЗОЛЬ ИОДИДА СЕРЕБРА И ИХ ГЕМОСОВМЕСТИМОСТЬ

Р.А. Мустакимов, А.А. Базунова Научный руководитель: к.х.н., доцент М.В. Базунова

Башкирский государственный университет, г. Уфа

Для получения полимерных гибридных нанокомпозитных материалов с заданными свойствами все чаще используют способность макромолекул к самосборке, которая определяется как спонтанная межмолекулярная ассоциация через нековалентные СВЯЗИ (электростатические, водородные и др.), в результате чего образуются супрамолекулярные структуры с размерами от 10 нм до 10 мкм [1]. Нами рассмотрен процесс самоорганизации СХТЗ и коллоидных частиц иодида серебра. Выбор СХТЗ обусловлен комплексом его уникальных свойств, включающих антимикробную активность, совместимость с тканями организма и способность к биодеструкции [2]. Выбор золя иодида серебра связан с его бактерицидными свойствами.

В качестве объектов исследования использовали СХТЗ с М.м. = 207 к Да, степенью замещения 75 % и характеристической вязкостью [η]= 3,20 дл/г производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково, Россия). В качестве растворителя использовалась бидистиллированная вода. Положительно заряженные мицеллы золя AgI смешением 0,01H раствора нитрата серебра и 0,01H раствора йодида калия в объемном соотношении 10:7 (AgI-1), отрицательно заряженные мицеллы золя - в объёмном соотношении 7:10 (AgI-2). Для получения дисперсий полимер-коллоидных комплексов СХТЗ с золем AgI к раствору СХТЗ исходной концентрации добавляли

золь AgI в различном объемном соотношении компонентов. При использовании второго способа навеска СХТЗ растворялась в заранее синтезированном золе. Растворение осуществлялось в течение 24 часов.

Влияние растворов СХТЗ и дисперсных систем на основе СХТЗ с коллоидными частицами йодида серебра на структурно-функциональные свойства мембран эритроцитов оценивали методом регистрации кинетики кислотного гемолиза [3].

В предложенном образование подходе полимер-коллоидных дисперсий полиэлектролитов с наноразмерными частицами золей неорганической природы основано на кооперативном взаимодействии макромолекул CXT3 с комплементарными частицами золя иодида серебра. Самоорганизация происходит произвольно при смешении растворов нековалентных (водородных, гидрофобных, за счет электростатических и др.) взаимодействий.

На рис. 1 (кривая 1) приведена турбидиметрическая кривая смесей водных растворов СХТЗ с золем AgI-1, из которой следует, что при смешении полианиона СХТЗ с положительно заряженными мицеллами происходит образование нерастворимых ЗОЛЯ комплексов, выпадающих в осадок. Об этом свидетельствует резкий рост оптической плотности, наблюдающийся при добавлении раствора CXT3 к золю с положительно заряженными мицеллами AgI. При добавлении к раствору CXT3 золя AgI-2 с отрицательно заряженными мицеллами, выделения осадков не наблюдается, но имеет место некоторый рост значений оптической плотности полимер-коллоидной дисперсии (рисунок 1, кривая 2), связанный с тем, что значение оптической плотности самого золя D=0,09 лежит выше значения оптической плотности раствора СХТЗ (D=0.03).

Наблюдаемое увеличение оптической плотности свидетельствует о наличии взаимодействия между полимером и неорганическими частицами золя, что представляется несколько неожиданным.

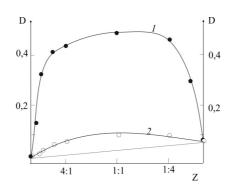


Рис. 1. Зависимость оптической плотности водных дисперсий СХТЗ-золь AgI-1 (1) и СХТЗ-золь AgI-2 (2) от объемного соотношения исходных компонентов смеси.

Гораздо логичнее было бы предположить, что в силу отталкивания одноименно отрицательно заряженных мицелл золя и макромолекул полимера, между золем и СХТЗ должны были бы отсутствовать какиелибо взаимодействия. Однако реологические исследования системы СХТЗ-золь AgI-2 свидетельствуют о том, что такие взаимодействия однозначно существуют.

Например, смешение разбавленных растворов СХТЗ с золем AgI-2 приводит к уменьшению размеров изолированных макромолекулярных клубков, о чем свидетельствует уменьшение значений его характеристической вязкости, определенной экстраполяцией на нулевую концентрацию. Наблюдается и отклонение значений относительной вязкости системы СХТЗ - AgI-2 от аддитивных значений, характер которого зависит от содержания полимера в растворе.

Процесс самоорганизации гидрофильного полианиона СХТЗ с гидрофобными частицами отрицательно заряженного золя иодида серебра не может не сказаться на ряде свойств формируемой системы. Например, изменение гидрофильно-гидрофобного баланса исходного полимера

полимерной молекуле микрофрагменты, позволит создать на отличающиеся полярностью и упорядоченностью, которые могут способствовать многоточечному взаимодействию адсорбирующихся компонентов плазмы крови и, в конечном счете, могут привести к повышению био- и гемосовместимости гибридного материала [4]. Именно об свидетельствуют проведенные нами исследования ЭТОМ органо-неорганических дисперсий. гемосовместимости изучаемых Установлено, что системы СХТЗ-золь AgI-2 оказывает стабилизирующее лействие на мембраны эритроцитов, TO время как раствор индивидуального СХТЗ и золь иодида серебра вызывают снижение резистентности эритроцитов.

Таким образом, имеющее место взаимодействие компонентов в СХТЗ-золь AgI-2 приводит к самоорганизации системе неорганической системы с формированием двойной сетки, узлами которой служат как коллоидные частицы золя иодида серебра, так и зацепления макромолекул. Сформированная полимер-коллоидная дисперсная система на основе мицелл иодида серебра и макромолекул СХТЗ, является, полимер-неорганическим нанокомпозитом, в котором макромолекулы СХТЗ образуют защитные экраны вокруг неорганических наночастиц. В ходе исследования гемосовместимости установлено, что именно полимерколлоидные дисперсии CXT3 с коллоидными частицами йодида серебра оказывают стабилизирующее влияние на мембраны эритроцитов, что указывает на актуальность дальнейшего поиска полимер-неорганических систем на основе хитозана и его производных с неорганическими коллоидными частицами с потенциально протекторными свойствами.

### Литература

1. Литманович О.Е. Закономерности взаимодействия макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный синтез золей полимер-

металлических нанокомпозитов. Высокомолекулярные соединения, Серия С. 2008, т. 50. № 7. С 1370-1396

- 2. Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Арзамасцев А.П. и др. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. №2. С. 73.
- 3. Pavlov G.M., Gubarev A.S., Zaitseva I.I., Sibileva M.A.//Russian Journal of Applied Chemistry. 2006. V. 79. № 9. P.1407.
- 4. Ikeda N., Kawanabe K., Nakamura T., Biomaterials, 1999, v. 20, p.1087-1095.

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АСИМПТОТИЧЕСКОГО ОСРЕДНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ

### К.С. Бодягина

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор С.П. Павлов

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Композитами называют неоднородные материалы, у которых имеется ярко выраженная внутренняя структура, близкая к регулярной. Композиционные материалы могут иметь как высокую жесткость, так и высокую степень демпфирования, улучшенную прочность и вязкость, теплопроводность и электрическую проводимость, могут проявлять необычные физические свойства, такие, например, как отрицательный коэффициент Пуассона.

1. Метод асимптотического осреднения

Пусть композиционный материал имеет периодически повторяющуюся структуру (рис.1), образованную набором минимальных элементов, называемых «ячейками периодичности».

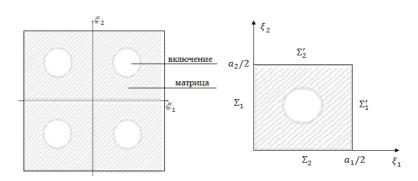


Рис.1. Пример ячейки периодичности

Для расчета упругих характеристик материала применим метод асимптотического осреднения, изложенный в [1]. По этому методу, функции псевдоперемещений являются решениями следующей задачи на 1/4 ячейки периодичности, в первой координатной четверти:

$$\sigma_{ij(pq)/j}^{\alpha} = 0; \varepsilon_{ij(pq)} = \frac{1}{2} (U_{i(pq)/j} + U_{j(pq)/i}) x_i \in \widetilde{V}_{\xi}$$

$$\sigma_{ij(pq)}^{\alpha} = \lambda^{\alpha} \varepsilon_{kk(pq)}^{\alpha} \delta_{i,j} + 2 \mu^{\alpha} \varepsilon_{ij(pq)}^{\alpha}, x_i \in \widetilde{V}_{\xi} \cup \Sigma_s \cup \Sigma'_s;$$

$$U_{i(pq)}^{\alpha} = U_{i(pq)}^{(N)}; (\sigma_{ij}^{\alpha} + \sigma_{ij}^{(N)}) n_j = 0.$$

$$(1)$$

Подробное описание смотри в [1].

Для определения коэффициентов жесткости в двумерном случае необходимо решить 3 вспомогательных задачи для ячейки периодичности при  $a_1 = 2$  и  $a_2 = 2$ .

Для вычисления напряжений  $\sigma_{^{11(11)}}$  и  $\sigma_{^{22(11)}}$ решается задача 1 при следующих граничных условиях:

$$U_{1}(0,\xi_{2}) = U_{2,\xi_{1}}(0,\xi_{2}) = U_{2,\xi_{1}}(1,\xi_{2}) = U_{2}(\xi_{1},0) =$$

$$= U_{2}(\xi_{1},1) = U_{1,\xi_{2}}(\xi_{1},0) = U_{1,\xi_{2}}(\xi_{1},1) = 0; U_{1}(1,\xi_{2}) = 1.$$
(2)

Задача 2 для вычисления коэффициентов  $\sigma_{11(22)}$  и  $\sigma_{22(22)}$ , аналогична задаче 1 с заменой  $\xi_1$  на  $\xi_2$  и  $U_1$  на  $U_2$  .

Задача 3 для вычисления напряжения  $\sigma_{11(12)}$  решается при следующих граничных условиях.

$$U_{2}(0,\xi_{2}) = U_{1,\xi_{1}}(0,\xi_{2}) = U_{1,\xi_{1}}(1,\xi_{2}) = U_{1}(\xi_{1},0) =$$

$$= U_{2,\xi_{1}}(\xi_{1},0) = U_{2,\xi_{1}}(\xi_{1},1) = 0; U_{2}(1,\xi_{2}) = U_{1}(\xi_{1},1) = 1.$$
(3)

Закон Гука для трансверсально-изотропного тела с учетом продольного сжатия имеет вид [2]

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{E} (\sigma_{11} - v \sigma_{22}) - \frac{v^{L}}{E^{L}} \sigma_{33}; \ \varepsilon_{22} = \frac{1}{E} (\sigma_{22} - v \sigma_{11}) - \frac{v^{L}}{E^{L}} \sigma_{33};$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{v^{L}}{E^{L}} (\sigma_{22} + \sigma_{11}) - \frac{1}{E^{L}} \sigma_{33}; \ \varepsilon_{12} = \frac{\sigma_{12}}{2G}, \ \varepsilon_{13} = \frac{\sigma_{13}}{2G^{L}}, \ \varepsilon_{12} = \frac{\sigma_{23}}{2G^{L}}.$$

$$(4)$$

В условиях плоской деформации ( $\varepsilon_{33} = 0$ ):

$$\sigma_{33} = v^L \, \sigma_{11} + v^L \, \sigma_{22} \,. \tag{5}$$

С учетом этого из (4) получаем:

$$\varepsilon_{11(11)} = \sigma_{11(11)} \left( \frac{1}{E} - \frac{v^{L^2}}{E^L} \right) - \sigma_{22(11)} \left( \frac{v}{E} + \frac{v^{L^2}}{E^L} \right);$$

$$\varepsilon_{22(11)} = -\sigma_{11(11)} \left( \frac{v}{E} + \frac{v^{L^2}}{E^L} \right) - \sigma_{22(11)} \left( \frac{1}{E} - \frac{v^{L^2}}{E^L} \right).$$
(6)

Выразим отсюда  $\sigma_{11(11)}$  и  $\sigma_{22(11)}$ :

$$\sigma_{11(11)} = \frac{E - aE^{2}}{(1 - v - 2aE)(1 + v)} \varepsilon_{11(11)} + \frac{vE + aE^{2}}{(1 - v - 2aE)(1 + v)} \varepsilon_{22(11)};$$

$$\sigma_{22(11)} = \frac{E - aE^{2}}{(1 - v - 2aE)(1 + v)} \varepsilon_{22(11)} + \frac{vE + aE^{2}}{(1 - v - 2aE)(1 + v)} \varepsilon_{11(11)};$$
(7)

где  $a = v^{L^2}/E^L$ .

Примем  $\varepsilon_{11(11)} = \varepsilon_{22(11)} = 1$ , что эквивалентно заданию следующих граничных условий:

$$U_{1}(0,\xi_{2}) = U_{2,\xi_{1}}(0,\xi_{2}) = U_{2,\xi_{1}}(1,\xi_{2}) = U_{2}(\xi_{1},0) =$$

$$= U_{2}(\xi_{1},1) = U_{1,\xi_{2}}(\xi_{1},0) = U_{1,\xi_{2}}(\xi_{1},1) = 0; U_{1}(1,\xi_{2}) = U_{2}(\xi_{1},1) = 1.$$
(8)

Тогда из (7) имеем

$$\sigma_{11(11)} = E/(1 - v - 2aE). \tag{9}$$

Для модуля сдвига связь напряжений и дефоррмаций задается выражением

$$\sigma_{12(12)} = 2G\varepsilon_{12(12)}. \tag{10}$$

Примем  $\varepsilon_{12(12)} = 1$ , что эквивалентно заданию граничных условий (3).

Тогда

$$G = \sigma_{12(12)}/2. \tag{11}$$

В результате получаем три уравнения:

$$\sigma_{11(11)} = \frac{E}{1 - v - 2aE}; G = \frac{\sigma_{12(12)}}{2}; a = \frac{v^{L^2}}{E^L}.$$
(12)

3десь  $\sigma_{^{11(11)}}$  и  $\sigma_{^{12(12)}}$  - средние напряжения по площади ячейки.

В этой системе остаются пока еще две неизвестных:  $E^L$ и  $v^L$ . Они выражаются по формулам:

$$E^{L} = \langle E \rangle + \frac{4(v_{2} - v_{1})^{2}}{(\frac{1}{k_{2}} - \frac{1}{k_{1}})^{2}} \left( \langle \frac{1}{k} \rangle - \frac{1}{k} \right); v^{L} = \langle v \rangle + \frac{v_{2} - v_{1}}{\frac{1}{k_{2}} - \frac{1}{k_{1}}} \left( \langle \frac{1}{k} \rangle - \frac{1}{k} \right)$$
(13)

где через  $\langle F \rangle$  обозначено  $\langle F \rangle = \varphi \, F_f + (1-\varphi) F_m$ ,  $\varphi$  - концентрация волокон,  $F_f, F_m$  - значения коэффициента для волокон и матрицы соответственно.

В результате получаем систему пяти уравнений с пятью неизвестными (12)-(13).

Разрешая эту систему в Mathcad, получаем значения эффективных характеристик материала.

### 2. Численные результаты

Эффективные модули композиционного материала  $E^e$ ,  $G^e$ ,  $v^e$ ,  $k^e$  были получены для включений различной формы при концентрации включения  $\varphi$ =0,2, модуля Юнга матрицы 5 МПа, включения - 4000 МПа, коэффициента Пуассона для матрицы – 0,25, включения – 0,33.

В таблице приведены результаты вычислений эффективных модулей для включений с различной микроструктурой. Как видно из таблицы, у структур, которые содержат диагональные элементы во включениях (3-8), значение коэффициента жесткости на сдвиг в несколько раз выше, чем у остальных структур (1-2), которые обычно применяются при армировании материалов.

					Таблица
№	структура	$E^{e}$	$G^e$	$v^e$	$k^e$
1		19,26	4,925	0,955	220,6
2		19,57	5,005	0,956	200,8
3		199,13	64,4	0,546	195,1
4		251,04	92,53	0,357	220,61
5		269,43	97,2	0,386	221,8
6		438,08	217,5	0,007	219,3
7		438,3	217,75	0,0065	219,3
8		438,1	217,5	0,0072	221,1

Этот факт может быть использован для проектирования композиционных материалов.

#### Литература

- 1. Димитриенко Ю.И. Метод конечных элементов для решения локальных задач механики композиционных материалов: учеб. пособие / Ю. И. Димитриенко, А.П.Соколов. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. 66 С.
- 2. J. W. Eischen S. Torquato, Determining elastic behavior of composites by the boundary element method // J.Appl. Phys., Vol. 74, No. 1, 1 July 1993. P.159-170.

# ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ ПРИ УДАРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ В КАНАЛЕ ПРОБНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

#### Е.Р. Говоренко

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор О.М. Паршков

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Электромагнитно-индуцированная прозрачность (ЭИП) является одним из важнейших эффектов лазерной физики. Принципы ЭИП легли в основу существенного прогресса в областях нелинейной оптики и теории квантовой информации [1], квантовых коммуникаций [2], систем точной магнитометрии [3] и хронометрии [4].

В данной работе изучается влияние самоиндуцированной прозрачности (СИП) на эволюцию импульсов ЭИП при ударном возбуждении в канале пробного импульса. Рассматривается  $\Lambda$ -схема переходов изотопа <sup>208</sup> Pb [5] между вырожденными энергетическими

уровнями, и одновременно учитывается доплеровское уширение линий квантовых переходов.

Определим нормированные независимые переменные *s* и *w* 

$$s = z/z_0, \quad w = (t - z/c)/T_1, \quad z_0 = 3\hbar c/(2\pi N|D_1|^2 T_1 \omega_1),$$
 (1)

Положим  $N = 3.4 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует T = 950К [8]. При такой температуре  $T_1 = 1.63 \cdot 10^{-10}$  с. Используя (1) и данные работы [7] находим длительности входных импульсов пробного излучения, которые для представленных расчётов составят 16 нс (по полувысоте огибающей  $a_1$ ).

Используя уравнения Максвелла и уравнения Шредингера для описания эволюции поля и атомов, получим следующую систему уравнений:

$$\begin{split} \frac{\partial f_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_2^* \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1 \;, \qquad \qquad \frac{\partial f_2}{\partial s} = -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \, \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_4^* c_9 + c_2^* c_7) \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1 \;, \\ \frac{\partial g_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1^* c_4 \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1 \;, \qquad \qquad \frac{\partial g_2}{\partial s} = -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \, \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_2 c_5^* + c_4 c_7^*) \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1 \;, \\ \frac{\partial c_1}{\partial w} &= -i (f_1 c_2 - g_1^* c_4) \;, \qquad \qquad \frac{\partial c_2}{\partial w} + i \varepsilon_1 c_2 = -\frac{i}{4} (f_1^* c_1 + g_2 c_5 - f_2^* c_7) - \gamma c_2 \;, \end{split} \tag{2}$$

$$\frac{\partial c_4}{\partial w} + i \varepsilon_1 c_4 = \frac{i}{4} (g_1 c_1 - g_2 c_7 - f_2^* c_9) - \gamma c_4 \;, \quad \frac{\partial c_5}{\partial w} + i \varepsilon_1 (1 - \beta) c_5 = -i g_2^* c_2 \;, \\ \frac{\partial c_7}{\partial w} + i \varepsilon_1 (1 - \beta) c_7 = \frac{i}{6} (f_2 c_2 - g_2^* c_4) \;, \qquad \frac{\partial c_9}{\partial w} + i \varepsilon_1 (1 - \beta) c_9 = -i f_2 c_4 \;, \\ \text{ГДе} \qquad \qquad \varepsilon_1 = T_1 (\omega_1' - \omega_1) \;, \qquad \beta = \omega_2 / \omega_1 \;, \qquad \xi = 0.75 \beta |D_1/D_2|^2 \;. \end{split}$$

Для выбранных переходов <sup>208</sup> Pb согласно [7]  $\beta = 0.7$ ,  $\xi = 2.11$  и  $\gamma = 1.5 \cdot 10^{-2}$  при T = 950 K. Далее используются параметры  $a_l$ ,  $\alpha_l$ ,  $\gamma_l =$  эллипса поляризации (ЭП). Начальные условия (w = 0) для системы (2) соответствуют нахождению всех атомов на нижнем энергетическом уровне в начальный момент времени:  $c_1 = 2$ , тогда как  $c_2 = c_4 = c_7 = c_9 = 0$ .

Используем следующий вид граничных условий, задающих излучения на входе в резонансную среду, полагая, что облучаемая поверхность резонансной среды представляет собой плоскость s=0:

$$\alpha_1 = 0.5, \quad \gamma_1 = 0, \quad a_1 = \text{th}[(w-120)/0.001] + \text{th}[-(w+220)/10]$$
 (3)

$$\alpha_2 = 0.5$$
,  $\gamma_2 = 0$ ,  $\alpha_2 = 3.47 \text{ th} \{ [(w-120)/0.001] + \text{th} [-(w+470)/10] \}$  (4)

Равенства (3) и (4) описывают линейно поляризованные входные импульсы. Равенство (3) описывает короткий импульс пробного излучения с резко нарастающим передним фронтом, длительность которого составляет 0.1 в шкале времени w. Равенство (4) задает длинный входной контролирующий импульс с плоской вершиной и с интенсивностью, превосходящей интенсивность импульса (3). При этом импульс (4) включается до прихода, а выключается после окончания импульса (3). Подобная комбинация входных импульсов называется контринтуитивное наложение.

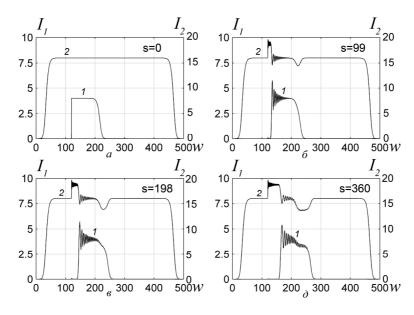


Рис.1. Интенсивности  $I_1$  и  $I_2$  пробного и контролирующего полей. Кривая I- пробный, кривая 2- контролирующий импульс.

Рис. 1,a показывает входные импульсы. Рис. 1,6-1,d показывают, что с ростом расстояния s пробный импульс приобретает сложную многопичковую структуру интенсивности. Подобная многопичковая структура возникает и на некоторых участках кривых интенсивностей контролирующего поля. Физическая интерпретация этого факта заключается в следующем. Теория

адиабатона, описанного в работе [8] использует адиабатическое приближение, соответствующее условию адиабатического следования. Согласно [6] адиабатическое приближение возможно при выполнении неравенства  $\xi = 1$ , где

$$\xi = \frac{2}{\sqrt{6}} \frac{\left| a_2 (\partial a_1 / \partial w) - a_1 (\partial a_2 / \partial w) \right|}{\left( \sqrt{a_1^2 + (2/3)a_2^2} \right)^3} \,. \tag{5}$$

Оценка по этой формуле для входных импульсов (3) и (4) показывает, что в области скачкообразного нарастания переднего фронта пробного импульса (3)  $\xi$  достигает значения 0.6, так что условие применимости адиабатического приближения нарушается.

Входной импульс пробного излучения имеет площадь, равную  $63.6\pi$ . Из такого импульса в среде в отсутствии контролирующего поля должны возникнуть 22 оптических солитона  $-2\pi$ -импульсов. Но при наличии контролирующего поля в режиме адиабатического следования процесс разбиения пробного излучения на совокупность  $2\pi$ -импульсов полностью подавляется.

Во время резкого возрастания переднего фронта входного пробного импульса условия адиабатического приближения нарушаются происходит отступление от режима адиабатического следования. Это благоприятствует началу процесса разбиения пробного импульса на совокупность  $2\pi$  -импульсов, проявляется что В возникновении гребенчатой структуры вершины импульса 1. Детальное рассмотрение позволяет различить на вершине пробного импульса рис.1, д 19 субимпульсов – зародышей оптических солитонов. Незаметность трех пичков объясняется их малостью и уходом в область заднего фронта пробного импульса. Воздействие пробного импульса на контролирующее поле приводит к появлению гребенчатой структуры в области горба и провала графика интенсивности контролирующего излучения (импульс 2 на рис.1,  $\delta$ - $\partial$ ).

Использование пробных импульсов с резко нарастающими передними фронтами может оказаться полезным с точки зрения совершенствования известных и разработок перспективных схем практического применения явления ЭИП.

#### Литература

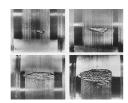
- 1. Harris S. E. Electromagnetically induced transparency / S. E. Harris // Phys. Today. 1997. V. 50, No. 7. P. 36-42.
- 2. Lukin M. D. Colloquium: Trapping and manipulating photon states in atomic ensembles / M. D. Lukin // Rev. Mod. Phys. 2003. V. 75, No. 2. P. 457-472.
- 3. Martinelly M. Noise spectroscopy of nonlinear magneto-optical resonances in Rb vapor / M. Martinelly, P. Valente, H. Failache, D. Felinto, L.S. Cruz, P. Nussenzveig, A. Lezama // Phys. Rev., A. 2004. -V. 69, No.4. 043809 / 1-10.
- 4. Godon A. Rabi resonances in Λ excitation scheme / A. Godon, S. Micalizio, F. Levi // Phys. Rev., A. 2002. -V. 66, No.4. 063807/ 1-11.
- 5. Kasapi A. Electromagnetically induced transparency: Propagation dynamics / A. Kasapi, Maneesh Jain, G. Y. Yin, S. E. Harris // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74, No. 13. P. 2447-2450.
- 6. Физические величины. Справочник. Под ред. И. С. Григорьева и Е. 3. Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).
  - 7. DeZafra R.L., Marshall A., Phys. Rev., 170, 28 (1968).
- 8. Grobe R. Adiabaton new forms of induced transparency in three-level media / R. Grobe, J. H. Eberly // Laser Phys. 1995. V. 5, No. 3. P. 542-546.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЕ ПОКРЫТИЕ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЕТАЛЕЙ ПОДШИПНИКОВ

И.В. Пряхин, Н.В. Григорьева Научный руководитель: д.т.н., профессор О.Ю. Давиденко

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Долговечность работы подвижных сопряжений в значительной степени зависит от состояния их рабочих поверхностей. Качеству рабочих поверхностей, а именно приповерхностному слою уделяется столь большое внимание потому, что именно в этой зоне начинаясь с микротрещин, развиваются различные структурные дефекты, приводящие к преждевременному разрушению деталей. Вследствие усталости от знакопеременных нагрузок начинает происходить выкрашивание металла на рабочих поверхностях, что, в свою очередь, усугубляется присутствием абразивного износа (рис. 1). Перечисленные факторы могут изменять геометрические параметры и показатели шероховатости поверхностей, которые являются важными критериями, определяющими пригодность деталей машин к эксплуатации. Особенно чувствительны к усталостным и износным процессам подшипники качения, от работоспособности которых в значительной степени зависит надежность работы изделия в целом [1, 2].



Усталостные раковины



Абразивный износ

Показатели качества рабочих поверхностей подшипников качения формируются на финишных операциях технологических процессов. Для улучшения трибологических свойств дорожек качения применяют операции суперфиниширования, обработку поверхностной пластической деформацией, нанесение износостойких и антифрикционных покрытий. Для увеличения долговечности подшипников требуется использовать комбинированные способы обработки, сочетающие в себе преимущества различных методов, в том числе модификации поверхностности и нанесения покрытий [3].

В связи с этим является актуальным повышение эксплуатационных свойств подшипников качения путем нанесения покрытия на рабочие поверхности деталей в процессе их совместной доработки в собранном виде.

Сущность данного метода заключается в создании рабочего натяга в зоне контакта деталей посредством перекоса осей вращения внутреннего и наружного колец и придании кольцам вращательного движения. В результате этого в области контакта рабочих поверхностей тел качения и колец возникает проскальзывание, а также интенсивная пластическая деформация микронеровностей. Если в зону контакта поместить материал покрытия, то создаются благоприятные технологические условия для формирования на рабочих поверхностях колец И тел качения износостойкого или любого другого покрытия методом втирания.

Высокие температуры и контактное давление приводят к существенным изменениям физико-механических свойств поверхностного слоя деталей. Активируются субструктурные эффекты и процессы фазовых переходов. Вследствие натяга и наличия проскальзывания происходит пластическое деформирование микронеровностей, дробление частиц материала покрытия, а также схватывание их с обрабатываемой поверхностью.

При такой доработке роликоподшипников величина проскальзывания в различных точках профиля дорожек и тел качения будет различна, что приведет к неодинаковому износу микронеровностей и различной толщине наносимого покрытия на отдельных участках профиля деталей. Минимальная величина проскальзывания будет наблюдаться в центральной части профиля. По мере движения пятна контакта к краевым участкам величина проскальзывания будет возрастать, и достигать максимального значения в самой крайней точке профиля. При этом на рабочих поверхностях дорожек и тел качения подшипника будет формироваться выпуклый профиль, что приведет К повышению эксплуатационных свойств подшипника.

Предложенный способ осуществляется следующим образом (рис. 2). Обрабатываемый подшипник 2, смонтирован на рабочем валу 1, который установлен в корпусе 3 на подшипниковых опорах (не указано). На наружном кольце обрабатываемого подшипника 2 установлена обойма 4 с клиновым ручьем. На корпусе 3 смонтирован механизм нагружения 5 выполненный в виде крестовины. Механизм нагружения 5 может совершать качательные движения вокруг оси 6, проходящей через центр симметрии обрабатываемого подшипника 2. Валу 1 вместе с внутренним кольцом обрабатываемого подшипника 2 придают вращение с частотой п<sub>в</sub>. Посредством клинового ремня сообщают вращение обойме 4 вместе с наружным кольцом обрабатываемого подшипника 2 с частотой п<sub>н</sub>. Прикладывая нагрузку к плечу механизма нагружения 5, создают необходимый угол перекоса и натяг в системе, посредством подшипников 7, которые взаимодействуют с обоймой 4.

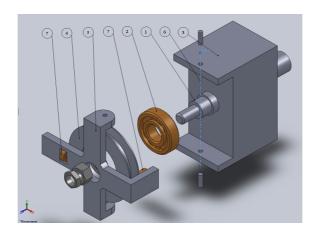


Рис. 2. Модель экспериментальной установки для нанесения покрытия на рабочие поверхности роликоподшипника в процессе их совместной доработки в собранном виде

Перед началом процесса обработки в зону контакта деталей подшипника подается материал покрытия, содержащий высокодисперсный медный порошок, дисульфид молибдена и глицерин в качестве связующей жидкости. Тела качения обрабатываемого подшипника движутся по дорожкам качения наружного и внутреннего колец с проскальзыванием, осуществляя тем самым формирование покрытия и формообразование профилей рабочих поверхностей.

Таким образом, в условиях предложенной обработки на рабочих поверхностях роликов и дорожек качения формируется износостойкое покрытие и рациональный профиль, пригодный для работы подшипников в условиях неизбежных перекосов их колец.

Предложенные технические решения позволяют увеличить долговечность подшипников не менее чем в 2 раза, снизить уровень вибраций, уровень шума, момент трения.

Такие подшипники могут быть использованы в ответственных узлах машин и механизмов.

#### Литература

1. Теоретическая зависимость напряжений в области контакта от угла скрещивания осей вращения наружного и внутреннего колец подшипника

на начальной стадии нанесения покрытия в процессе совместной доработки в собранном виде / И.В. Пряхин, О.Ю. Давиденко // Современные наукоемкие технологии. Москва: издательский дом «Академия естествознания», 2009. №10.-С.28-31.

2.Перспективные методы повышения эксплуатационных свойств подшипников качения путем нанесения покрытий на рабочие поверхности/ И.В.Пряхин, О.Ю. Давиденко // Успехи современного естествознания. Москва: издательский дом «Академия естествознания», 2009. №12.-С.34-35

3.Обенности контактного взаимодействия рабочих поверхностей подшипника при нанесении функционального покрытия в процессе их совместной доработки в собранном виде /И.В. Пряхин, О.Ю. Давиденко // Вестник Саратовского государственного технического университета. Саратов: СГТУ, 2009. №3 (41), Вып.2.- С. 161-164

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ТЕРАПИИ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ВАКЦИНЫ НА OCHOBE BACILLUS SUBTILIS В – 7025

#### Р.А. Павлов

Научный руководитель: к.т.н., доцент М.Н. Антонюк

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев

Одной из наиболее успешных стратегий повышения эффективности вакцинотерапии злокачественных опухолей является сочетание в составе противоопухолевой вакцины иммунотропных веществ природного происхождения – белков теплового шока [1].

Выделенные из опухолевых клеток белки теплового шока могут находиться в комплексе с широким спектром клеточных пептидов и нести на себе все антигены, присущие данной конкретной опухоли [1].

В качестве объекта повышения эффективности противоопухолевой вакцины было предложено использовать белоксодержащий компонент *Bacillus subtilis* В – 7025. Опыты проводили на мышах-самцах в возрасте 2 месяца, массой тела 18-20 г, в качестве модели опухолевого роста использовали карциному легкого Льюиса и рак Эрлиха [1].

Для исследования взято несколько противоопухолевых вакцин на основе продуктов микробного синтеза *B. subtilis* В – 7025 которые имеют цитотоксическое действие в отношении опухолевых клеток в системе *in vitro* - белоксодержащий метаболит с молекулярной массой 70 и 18,5 кДа, и экстракт, полученный из опухолей карциномы легких Льюиса и рака Эрлиха, подвергшихся воздействию локальной гипертермии и без нее [1].

Расчет белка, для приготовления вакцин, на 1 мл вакцины -0.3 мг экстракта опухолевых клеток и 0.3 мг соответствующего белоксодержащего метаболита B. subtilis B-7025. Применять вакцину начинали для животных на вторые сутки после перепрививки опухоли. Количество вакцинаций составляло 4 раза на сутки, доза -0.2 мг на 1 инъекцию.

В следствии использования белоксодержащего протеина *В. subtilis* В – 7025 (18,5 и 70 кДа) для изготовления противоопухолевых вакцин получен результат, что изготовленные на основе опухолей, подвергнутых локальной гипертермии с целью обогащения белков теплового шока, по ряду признаков превосходила традиционные технологии противоопухолевых вакцин [1].

Вследствие применения на модели рака Эрлиха, карциномы легких Льюиса белоксодержащего протеина *В. subtilis* В – 7025 наилучший результат имел белок с молекулярной массой 18 кДа Преимуществом применения *В. subtilis* В – 7025 с молекулярной массой 18 кДа, по сравнению с 70 кДа, вместе с опухолевыми клетками, подвергнутыми локальной обработке гипертермии, являлось торможения роста рака Эрлиха на терминальных его этапах (средний объем опухоли составлял 9,35 см<sup>3</sup> против 12,36 см<sup>3</sup> в контроле, индекс торможения 24%). Уменьшение опухолей с 1,75см<sup>3</sup> до 1,22 см<sup>3</sup> наблюдалось у мышей, получавших противоопухолевую вакцину на основе карциномы легких Льюиса и белоксодержащего метаболита 18,5 кДа [1].

Для улучшения противоопухолевой вакцины предложено применять белоксодержащий метаболит вместе с пробиотическим препаратом Субалин [2].

Препарат Субалин относят к пробиотикам нового поколения, основой которого является рекомбинантный штамм бактерий *B. subtillis* 2335/105, в который встроен ген синтеза интерферона-альфа человека. Среди преимущественного применения пробиотического препарата является стимуляция спонтанной и митоген-индуцированной пролиферации лимфоцитов, а также активность природных киллерных клеток и макрофагов, повышает эффект химиопрепаратов и вакцин [2].

Показателями, которые контролировались при применении комбинированной схемы введения вакцины и Субалина, является величина латентного периода, индекс торможения роста опухолей и показатель средней продолжительности жизни подопытных животных.

У животных, которым вводилась противоопухолевая вакцина и пробиотик Субалин, не было развития опухоли вообще. Результаты иммунологического исследования этих животных показали, что на 45-е сутки после прививки карциномы легких Льюиса сохранялась существенная активация клеток-эффекторов как неспецифического так и специфического иммунитета, именно это и обеспечило устойчивый противоопухолевый эффект [2].

Результат применения противоопухолевой вакцины и пробиотика Субалин, для испытуемых животных, в латентный период составлял 21,9  $\pm$  3,9 суток и превышал аналогичные показатели при отдельном использовании вакцины в 1,7 раза, или Субалина почти в 2,0 раза. При анализе индекса торможения роста опухолей наблюдались следующие закономерности - для комбинированной схемы  $80,8 \pm 4,3$  суток, что почти вдвое превышало моно режим [2].

Комбинации использования противоопухолевой вакцины и пробиотика приводило к более значительному торможению роста опухоли сравнительно с группой животных, которая получала только вакцину. Для комбинации показатель торможения роста равен 80 %, для моно режима — 64 % [2].

Использование эмбриональных протеинов в качестве универсальных специфических иммуногенов открывает новые возможности конструирования противоопухолевых вакцин на их основе. Попытки эмбриональных применения тканей ДЛЯ создания ксеногенных противоопухолевых вакцин базируются на их уникальных свойствах, в частности наличия и выработке большого количества веществ, которые способны стимулировать иммунокомпетентные клетки [3,4].

Способ получения противоопухолевой вацины основан на обработке опухолевых клеток продуктами метаболизма штамма B. subtilis B-7025 с молекулярной массой 70 кДа, в дозе 0,3 мг / мл препарата на 30,0  $\times$   $10^6$  опухолевых клеток в 1 мл вакцины.

Полученная таким образом вакцина не обеспечивают высокую антиметастатическую эффективность в связи с иммунологической толерантность организма к антигенам собственной опухоли. Использование инородного аналога опухолевых антигенов позволяет достичь этой цели - введение ксеногенных эмбриональных протеинов

способно вызвать достаточный иммунный ответ против собственных эндогенных протеинов опухоли [3,4].

Для улучшения вакцины была поставлена задача преодолеть иммунологическую толерантность к белкам собственной опухоли. Для этого вместо антигенов опухолевых клеток, которые являются слабо иммуногенными для организма, используют чужеродные ксеногенные эмбриональные протеины вместе с адъювантом бактериального происхождения. Такой подход позволяет улучшить стандартизацию вакцины и обеспечивает возможность проведения вакцинации при отсутствии аутологического опухолевого материала [3].

Путем усовершенствия вакцины являлось использование белоксодержащего экстракта нервной ткани эмбрионов крыс позднего периода гестации (22 сутки эмбриогенеза) и метаболита B. subtilis B-7025 с 70 кДа. Такая вакцина молекулярной массой имеет высокую антиметастатическую активность, которая способна преодолеть иммунологическую толерантность организма к опухолевым клеткам [3].

Терапевтическая эффективность вакцины, которая содержит белоксодержащий экстракт нервной ткани эмбрионов крыс, при ее введении после хирургического удаления первичной опухоли достоверно эффективность вакцины-прототипа превышает (метастазирования подавлялось в 1,75 раза, объем метастазов уменьшался в 2,2 раза). Полученная таким способом вакцина не оказала на организм животных иммунодепрессивной действия и других побочных эффектов. Такая противоопухолевая вакцина не требует дополнительного специального оборудования и может применяться в онкологии [3].

#### Литература

1. Болюх И. А., Потебня Г.П. Експериментальне обґрунтування застосування білків теплового шоку у вакцинотерапії хворих зі

злоякісними новоутвореннями // Клиническая онкология. — 2013. № 2, 10. - С. 143-147.

- 2. Потебня Г.П. Підвищення ефективності протипухлинної вакцини пробіотичним препаратом Субалін // Онкологія. 2008. Т. 10, № 2. С. 246 252.
- 3. Пат. UA 78756. A61K 31/00. Спосіб одержання протипухлинної вакцини / Чехун В.Ф., Потребня Г.П. Опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6.
- 4. Моисеенко В.М., Балдуева И.А. Принципы создания и использования лечебных вакцин в онкологи / Рос. онкол. журн. -2011. Т.2, №5. С.49 53.

### МЕТОДОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВЕЩЕСТВ ПРИ АТТЕСТАЦИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

#### Т.С. Кузнецова

Научный руководитель: к.т.н., доцент Т.В. Пасько

Тамбовский госудраственный техничсекий университет, г. Тамбов

При проведении аттестации наноматериалов проводится подтверждение заявленных характеристик исследуемого объекта, определяющих его основные свойства. Для обеспечения безопасности применения товаров наноиндустрии следует всесторонне изучить:

- строение, термодинамические, химические, механические, электромагнитные, тепловые свойства, особенности фазообразования,
- наличие вредных или потенциально опасных влияний на состояние здоровья человека и экологическую обстановку,

• предельно допустимые концентрации веществ и их соответствие государственным стандартам и санитарно-эпидемиологическим нормам.

Одной из важнейших характеристик, определяющих скорость протекания физико-механических процессов, взаимодействие с окружающей средой и другие особенности наноматериалов, является величина удельной поверхности [5].

Удельная поверхность — усредненная характеристика пористости или дисперсности, определяемая, как площадь поверхности тела, которую имеет один грамм (или килограмм) вещества [1]. Величина удельной поверхности может варьироваться от единиц до тысяч квадратных метров на грамм. Например, разработанные совместно кафедрой ТТПН ФГБОУ ВПО «ТГТУ» и ООО «НаноТехЦентр» углеродные нанотрубки серии «Таунит» имеют 120-130 м²/г, серии «Таунит-4» — 650 м²/г, а нанокомпозит ГНП/НПУ — 3126 м²/г.

Методы определения удельной поверхности можно разделить на прямые и косвенные. К прямым относятся газовая адсорбция (самый распространенный – метод БЭТ). К косвенным можно отнести фильтрацию разреженного газа [2].

Метод БЭТ — метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории многослойной адсорбции Лангмюра, предложенный Брунауэром, Эмметом и Тейлором, имеющий ряд допущений:

- поверхность адсорбента однородна;
- взаимодействие адсорбент-адсорбат сильнее, чем адсорбатадсорбат;
- взаимодействие адсорбированных молекул рассматривается как конденсация, учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности.

Нахождение площади поверхности пористого тела начинают с получения экспериментальной зависимости адсорбции от давления при постоянной температуре. Следующим шагом является вычисление числа молекул в монослое. Зная площадь, занимаемую одной молекулой, можно рассчитать площадь всей поверхности адсорбента любой формы и пористости. Точность данного метода по разным оценкам составляет 5-10% при относительном давлении ( $p/p_0$ ) 0,05-0,35 [1].

Данный метод адекватнее описывает процесс, чем изотерма адсорбции Лангмюра, однако имеет ряд недостатков:

- 1. тебуется выдерживать образец в потоке газа-носителя при температурах более 200°С, что не всегда является осуществимым, т.к. многие образцы попросту разрушаются;
- 2. применение дорогостоящих дефицитных газов и работа при очень низких температурах (адсорбция происходит при температуре -180 ÷ -200 °C в среде аргона или гелия);
- 3. низкая скорость процесса и, как следствие, низкая производительность установки, высокая стоимость проведения анализа [3].

Для решения последней проблемы был разработан и запатентован способ определения удельной поверхности и устройство для его осуществления одноточечным и многоточечным методом БЭТ [6]. Предложенный динамический универсальный сорбтометр полностью заменяет используемые в настоящее время в качестве универсальных существено более дорогие и трудоемкие статические (ваккумные) адсорбционные приборы.

Предпринималось множество попыток усовершенствовать теорию БЭТ. М.М. Дубининым и В.В. Серпинским была разработана модель, позволяющая учесть «горизонтальное» взаимодействие между слоями (допущение  $N \supseteq 3$ ).

Метод абсолютных величин адсорбции А.В. Киселева, *t*-метод де Бура, *S*-метод Синга основаны на идеи единого сравнительного метода на стандартных изотермах адсорбции, предложенного в 1948 году К. Шаллом. Его преимуществом перед методом БЭТ в том, что сравнительный метод основан на сопоставлении приращений величин адсорбции в разных участках изотерм, т.е. является дифференциальным, а метод БЭТ является интегральным, основываясь на суммарных величинах адсорбции. Наличие аномалий может радикально искажать результаты расчета по уравнению БЭТ, но не влиять на расчеты сравнительным методом [1].

Как уже упоминалось выше, теория БЭТ основана на модели адсорбционного процесса, выдвинутой Лангмюром. В его представлении адсорбция — квазихимическая реакция между адсорбатом и адсорбционными центрами поверхности адсорбента. Теория Лангмюра позволяет учитывать адсорбционное насыщение по мере увеличения концентрации адсорбата. Положение об ограниченности поверхности дополняется допущениями:

- 1. молекулы не перемещаются по поверхности, в результате взаимодействия образуется мономолекулярный слой;
  - 2. поверхность адсорбента эквипотенциальна;
- 3. адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом [4].

Первое допущение выполняется при процессах хемосорбции, адсорбции из растворов, физической адсорбции газов при температурах выше критической и небольших давлениях. Однако, чаще всего, избыточная поверхностная энергия распространяется на второй, третий и последующие адсорбционные слои [4].

Косвенным методом является фильтрация разреженного газа. Определение удельной поверхности происходит по величине эффективного коэффициента кнудсеновской диффузии газа. Т.е. в зависимости от величины сопротивления, испытываемого рабочим газом при прохождении через слой материала [2].

Наноматериалы являются сложными объектами для изучения и аттестации. Методики и инструментарий исследований постоянно совершенствуются. Это позволяет осуществлять полноценный контроль безопасности применения и использования наноматериалов, а так же товаров, произведенных с их использованием.

#### Литература

- 1. Большой энциклопедический словарь [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://dic.academic.ru/contents.nsf/enc3p/. Загл. с экрана.
- 2. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов [Электронный ресурс] / ОАО «РОСНАНО». Режим доступа: http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1841. Загл. с экрана.
- 3. Подкаменный, Ю.А. Инновационный метод определения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов [Электронный ресурс] / Ю.А. Подкаменный, А.А. Носенко // Молодежь и наука: Сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. Режим доступа: http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/thesis/s060/s060-017.pdf. Загл. с экрана.
- 4. Адамова, Л.В. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем [Электронный ресурс] / Л.В. Адамова, А.П. Сафронов. Екатеринбург, 2008. 62 с. Режим доступа: http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/1472/6/1334892\_schoolbook.pdf. Загл. с экрана.

- 5. Методы и инструменты исследования и сертификации наноматериалов и наноустройств [Электронный ресурс] /Helpiks.org. Режим доступа: http://helpiks.org/2-47551.html. Загл. с экрана.
- 6. Пат. 2150101 Российская Федерация, МПК П01Т 15/08, П01Т 30/00. Способ определения удельной поверхности и устройство для его осуществления / Бобров Н.Н.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. № 99113627/28; заявл. 29.06.99; опубл. 27.05.2000.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТИТАНА ОБРАБОТАННОГО УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ

Н.К. Бирш, Т.С. Муктарова, В.А. Казаков Научный руководитель: к.т.н., ассистент О.Д. Муктаров

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

В последнее время всё более широкое применение с целью существенного повышения функциональных и эксплуатационных свойств материалов и покрытий находит финишная обработка поверхности ускоренными ионами азота, аргона и др. [1-3].

Известно, что процессы развития каскадов столкновений приводят к выбиванию молекул сорбированных газов с поверхности и происходит очистка от оксидной пленки и других загрязнений. В результате образуется зона, обогащенная вакансиями, и периферийная зона, обогащенная междоузельными атомами. Обработанная ускоренными ионами поверхность обладает высокой химической активностью.

В качестве ускорителя ионов азота нами использовалась промышленная установка "Везувий-5". Исследование структуры и микрогеометрии и наношероховатости поверхности титановой основы оценивалось с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Ntegra-aura, измерения микротвердости проводили на цифровом микротвердомере HVS-1000B.

На рис 1. приведена морфология поверхности титановой подложки до и после облучения в заданной атмосфере углеродсодержащей смеси  $CO_2$  и  $CH_4$  с дозами ионов от 1000 до 7000 мкКл/см $^2$  с энергией 100÷110 кэВ и давлении  $1,3\cdot10^{-3}\div1,3\cdot10^{-4}$  Па.

Морфология поверхности титана после обработки, существенным образом различается в зависимости от дозы облучения. Результаты исследования микрогеометрии и наношероховатости показали, что поверхность титана распыляется под действием высокой кинетической энергии ионов, при этом увеличивается количество низших точек после обработки дозой 1000 мкКл/см<sup>2</sup> увеличении дозы обработки приводит к снижению наношероховатости рис.2.

Измерения микротвердости облученного ионами  $N^+$  образцов титана показали, что микротвердость во всех материалах увеличивается по нормальному распределению в зависимости от дозы облучения.

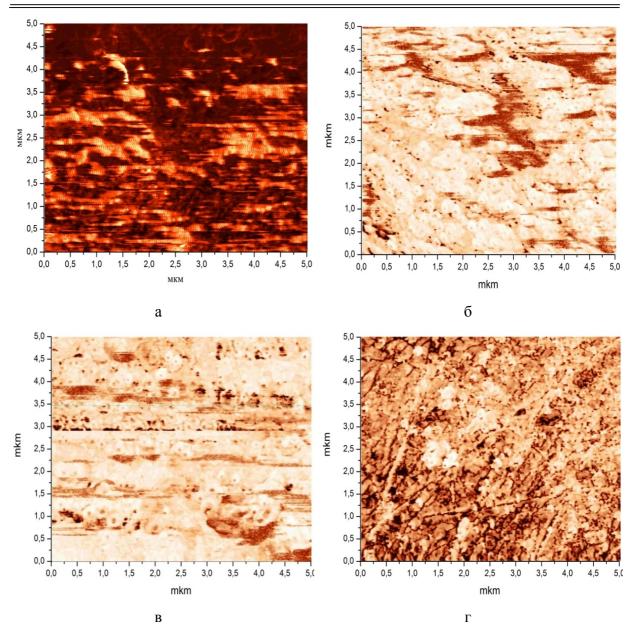
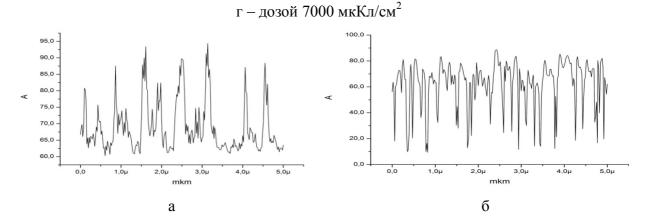


Рис. 1. Поверхность титана после обработки ускоренными ионами азота с энергией  $100\div110~$  кэВ в заданной атмосфере углеродсодержащей смеси  $CO_2$  и  $CH_4$ : а — необработанная, б — дозой 1000~ мкКл/см $^2$ , в — дозой 5000~ мкКл/см $^2$ ,



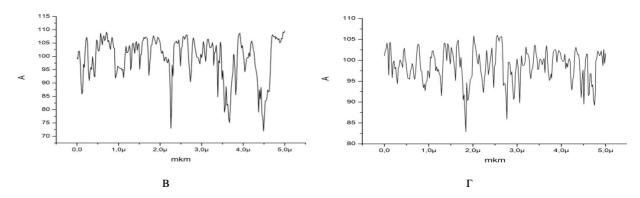


Рис. 2. Наногеометрия поверхности титана марки ВТ1-00: а — необработанная, б — дозой 1000 мкКл/см², в — дозой 5000 мкКл/см², г — дозой 7000 мкКл/см²

При этом максимальное увеличение микротвердости титана и электроплазменного гидроксиапатитового покрытия наблюдается при дозе  $\Phi = 1,2\cdot1016 \div 1,8\cdot1016$  ион/см² и составляет для титана от 5,0 до 13 ГПа. Это в 2,6 раза больше, чем для необработанного титана.

#### Литература

- 1. Лясников В.Н., Муктаров О.Д. Исследование влияния ионной имплантации азота при создании наномодифицированной поверхности титановых дентальных имплантатов // Вестник Саратовского технического университета. 2012. № 2 (66). Вып. 2. С. 96-102.
- 2. Лясникова А.В., Дударева О.А. Технология создания многофункциональных композиционных покрытий / А.В. Лясникова, О.А. Дударева. М.: Спецкнига, 2012. 301 с.
- 3. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. Под ред. Поута Дж. М.: "Машиностроение". 1987. 424 с.
- 4. Муктаров О.Д. ИК-спектроскопическое исследование поверхности титана типа ВТ1-00, облученного ускоренными ионами азота / О.Д. Муктаров, В.В. Перинский, В.Н. Лясников и др. // Микромеханизмы

пластичности, разрушения и сопутствующих явлений: сб. науч. тр. - Тольятти, 2011. С. 201-202.

### ДОЗОВЫЕ ПОЛЯ МИКРОИСТОЧНИКА ДЛЯ БРАХИТЕРАПИИ С КЕРАМИЧЕСКИМ НОСИТЕЛЕМ ИЗЛУЧАТЕЛЯ CS-131

О.П. Александрова, Ю.А. Кураченко<sup>\*</sup>, А.Н. Клёпов<sup>\*\*</sup> Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Ю.А. Кураченко

Обнинский институт атомной энергетики, г. Обнинск

\* ГНЦ Физико-энергетический институт

имени А.И. Лейпунского, г. Обнинск

\*\*НПП ООО «Дионис», г. Обнинск

В настоящей работе представлены результаты расчётного анализа полей у-излучения от микроисточника с излучателем  $^{131}Cs$  применительно к брахитерапии опухолей различной этиологии. В настоящее время микроисточники с этим нуклидом активно завоёвывают клинический России брахитерапии, В числе, сектор TOM И В (cm. http://www.nanonewsnet.ru/news/2015/). В связи с активизацией внедрения данных микроисточниковых технологий в РФ, существует настоятельная необходимость в создании соответствующих расчётных методик и расчётного инструментария – в части дозиметрического обеспечения, решение комплекса сложных направленного задач, неизбежно на возникающих при реализации данного вида брахитерапии [1]. В контексте планируемых задач отсутствует необходимость привлечения импортных инструментальных средств дозиметрического планирования, которыми «штатно» комплектуются внедряемые технологии, поэтому в настоящей разработке они не обсуждаются.

В качестве объекта исследования выбрана модель сида – IsoRay Model CS-1, (наиболее известного производителя микроисточников с  $^{131}$ Cs - IsoRay Medical Inc., США). Данные по микроисточнику взяты с официального сайта производителя; в качестве носителя излучателя здесь используется алюмооксидная микро- и нанопористая керамика (рис. 1), в ходе сложного технологического процесса она эффективно насыщается субстратом с нуклидом  $^{131}Cs$  и, тем самым, позволяет обеспечить потребные дозовые характеристики поля излучения. Расчет характеристик  $\gamma$ -излучения радионуклида  $^{131}Cs$  в ткани и воздухе выполнен для двух моделей источника. В качестве основного расчётного использовался программный комплекс MCNP, в вариантах, реализующих различные схемы ускорения расчётов. Для надёжной валидации получаемых результатов применялся тщательный контроль их сходимости - в зависимости от типа оценки; наряду с контролем стандартного отклонения (статистической погрешности), контролировались все 10 доступных критериев качества результатов. В расчётах по коду *MCNP* использовались данные, восходящие к известному семейству *ENDF/B-IV*, V, VI.

Расчёт транспорта частиц осуществлялся согласно модели «непрерывного замедления» («continuous slowing-down model»), поэтому было принято «поточечное» представление коэффициентов пересчёта флюенса γ-квантов в дозы. Основные рассчитываемые функционалы поля излучения это — флюенсы γ-квантов в ткани и воздухе, поглощённая доза (ПД) и все нормируемые (по НРБ-99/2009) дозы. Для расчёта ПД на один γ-квант использовались общепринятые керма-факторы, рекомендованные NIST. Эти керма-факторы переводят единичный флюенс (т. е. 1 γ-квант) в удельную ПД. Значения ПД непосредственно в программе МСNР получались свёрткой флюенсов, нормированных на один распад, с

соответствующими log-log интерполяциями макроскопических кермафакторов:

$$D = 1.602 \cdot 10^{-13} \int_{0}^{\infty} \Phi(E) \times \tilde{K}(E) dE \quad [\Gamma p/1 \ pacna \ \partial], \tag{1}$$

энергетическое распределение флюенса у-квантов [ $c M^{-2}$ ],  $\tilde{K}(E)$  интерполянт керма-данных  $[M \ni B/c_M]$ . Расчёт ПД и нормируемых доз по коду MCNP по модели «непрерывного замедления» применён для элиминации возможных ошибок, обычных при перенесении расчётных результатов, и при их редактировании – в контексте программных кодов. В расчётах был применён простейший четырёхкомпонентный фантом ткани МКРЕ, принятый международным сообществом для однозначного сопоставления дозиметрических моделей и дозиметрических критериев. В процессе расчётов учитывался весь спектр  $\gamma$ -излучения  $^{131}Cs$ ; ведущие энергии у-излучения – 9,5 и 29,8 КэВ. Расчёт поля излучения вблизи микроисточника выполнялся с учётом радиальной симметрии, в одном октанте осевого сечения сида, в ~ 100 «детекторах», расположенных в узлах сетки (по осевой и радиальной координатах) – 10х10 дискретизаций. Расчёт полей излучений в тканях пациентов в окрестности опухолей осуществлялся согласно модели, рис. 2. Для расчёта ПД были последовательно приняты точечная и сферическая модель опухоли. Залегание опухолей в теле пациента смоделировано с использованием тканевого фантома: эллиптический прямоугольный цилиндр с большой полуосью 18 см, высотой 50 см, и переменной малой полуосью (рис. 2). В центре цилиндра, на высоте 5 см от его основания, размещался сферический источник (опухоль) переменного радиуса. В моделях опухолей (разных размеров) принималось равномерное по объёму заполнение излучателем  $^{131}Cs$ .

В случае анализа полей излучения вблизи микроисточника рассчитаны значения флюенсов и ПД в узлах сетки. Для примера, на рис. 3 представлена соответствующая зависимость удельной ПД вдоль оси сида. В случае анализа полей излучения от источников в опухолях, для всех принятых расчётных вариантов (включая вариацию радиуса опухоли от  $\theta$ до 2,35 см), рассчитаны пространственные распределения доз в объёмах опухолей, в ткани, а также в воздухе (ПД, нормируемые дозы). Дозовые характеристики внутри фантома тела (внутри объёмных источников и их окрестности) получены в зависимости от расстояния от центра источника, а вне фантома – от расстояния до поверхности фантома. В частности, для примера, на рис. 4 представлена зависимость ПД внутри опухоли радиуса *2,35 см* и в её окрестности.

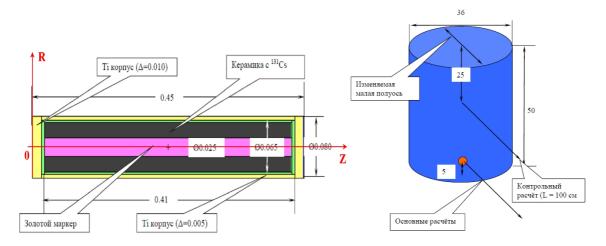
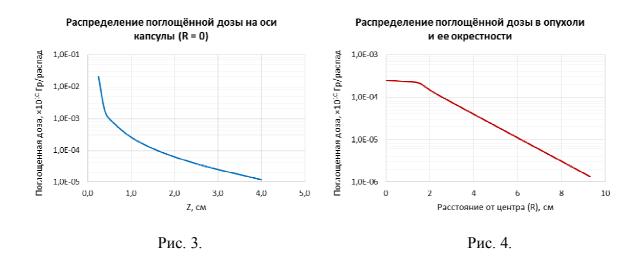


Рис. 1. Аксиальное сечение расчётной модели микроисточника  $^{131}$ Cs (получено плоттером программы MCNP из файла ввода данных; все размеры в cM).

Рис. 2. Модель фантома и источника для расчёта флюенсов и доз (размеры приведены в *см*)

Также: 1) анализ дозового поля γ-излучения вблизи микроисточника, показывает, что на удалении порядка 2 см от него поле становится изотропным; 2) для рассмотренных диапазонов размеров опухоли установлено, что с увеличением её радиуса в 2 раза, ПД в её центре и на поверхности возрастает примерно в 3 раза; 3) в ряде модельных задач

дозиметрии установлена неправомерность использования точечных моделей источников, по сравнению с их протяжёнными прототипами, даже в ряде случаев оценки внешних доз облучения от пациентов.



Разработан расчётный инструментарий и получен обширный массив расчётных данных, позволяющий осуществлять эффективное решение ряда важнейших радиометрических и дозиметрических задач – в процессе внедрения и сопровождения брахитерапии опухолей различной этиологии <sup>131</sup>Cs: радиационной безопасности микроисточниками на основе персонала и лиц, контактирующих с пациентом после выписки; задач идентификации локализации активности микроисточников, И калибровки и стандартизации – на основе отечественного оборудования, и в условиях законодательства РФ; расширения областей приложения микроисточников данных ТИПОВ В лечении злокачественных новообразований, и т. д.

#### Литература

1. Александрова О.П., Кураченко Ю.А., Клёпов А.Н., Кузнецов М.А. Методика планирования доз облучения контактирующих с пациентом лиц после брахитерапии микроисточниками <sup>125</sup>I рака предстательной железы//:

Сб. докл. Межд. школы-семинара «Черемшанские чтения»; в 3-х частях. – Димитровград: ДИТИ НИЯУ МИФИ, 2012. – часть 2, с. 67-80.

### НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННОГО ПОКРЫТИЯ ЧАСТИЦАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Г.Ш. Дарбишев, С.В. Мальцева, И.П. Мельникова, А.В. Лясникова Научные руководители: к.ф.-м.н., доцент И.П. Мельникова, д.т.н., профессор А.В. Лясникова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

В современной стоматологии и травматологии для замещения костных дефектов различной этиологии широко используются биосовместимые материалы на основе алюмооксидной и кальцийфосфатной керамики, основным недостатком которых является низкая механическая прочность [1,2].

Известно, что размер пор в пористом каркасе связан с размером частиц, из которого он состоит [3]. Для создания необходимой пористой структуры покрытия на имплантатах используется биосовместимый порошок гидроксиапатита (ГА) с размером частиц от 40 до 100 мкм. Однако интервал 40-100 мкм достаточно широк для получения покрытия с равномерной пористой структурой. Порошок гидроксиапатита (ГА) обладает вяжущими свойствами, поэтому рассев его на ситах представляет определенные трудности и уменьшение интервала размеров используемого порошка не целесообразно ввиду значительных потерь материала.

Для улучшения функциональных характеристик биосовместимых плазмонапыленных покрытий путем повышения их механических

характеристик при совершенствовании равномерности их пористой и стабилизации кристаллической структуры разработан процесс агломерирования порошка с последующим размолом [4].

Введение в структуру биосовместимых покрытий более мелких керамических частиц нанодиапазона целесообразно для улучшения его функциональных характеристик за счет увеличения активной площади соприкосновения имплантат-кость. Наноструктурирование покрытия приводит к увеличению прочности и адгезии покрытия.

Целью настоящей работы является повышение функциональных характеристик ГА покрытий.

Для изготовления модифицированного оксидом алюминия  $\Gamma A$  покрытия использовали смесь частиц гидроксиапатита размером 40-100 мкм в количестве 80 % и частиц оксида алюминия с размером частиц  $\sim 2$  мкм в количестве 20 %.

Для стабилизации свойств смеси порошков опробован способ выравнивания распределения частиц разного размера по объему изделий путем длительной термической обработки смеси порошков и последующего размола. Отжиг производили в муфельной печи при температуре 850 °C в течение 3 часов. Размол спека осуществляли в шаровой мельнице с соотношением шихты и шаров 2:1 в течение 20 минут в режиме «перекатывания» при скорости вращения барабана диаметром D (м)  $N = 0.6N_{\rm kp}$ , где  $N_{\rm kp}$  — скорость вращения барабана (об/мин), когда шары и шихта движутся по стенке барабана с одинаковой скоростью  $N_{\rm kp} = \frac{42.4}{\sqrt{D}}$  [5].

Адгезию покрытий определяли на разрывной машине ИР5082-100. Для испытаний прочности на сдвиг использовали образцы размером  $20\times80\times2$  мм, длина нахлестки образцов составляла 15 мм. Образцы склеивали клеем марки ВК-9 по ОСТ1 90143-74. Испытания выполняли в соответствии с ГОСТ 14759-69.

В процессе высокотемпературного отжига мелкие, наиболее активные частицы исходного порошка, припекаются друг к другу и к более крупным частицам, а при последующем легком размоле не отделяются в виде самостоятельных частиц. Крупные же конгломераты (60 – 70 мкм), малоактивные при отжиге, разрушаются в процессе размола до частиц исходного размера. Таким образом, предварительно отожженный и размолотый порошок становится менее полидисперсным, чем исходный, и структура пористых каркасов из него получается более однородной (рис. 1).

В процессе плазменного напыления в высокотемпературной струе теплоотвод от мелкой частицы к крупной сохранит часть мелких закрепленных частиц от полного расплавления.

При ударе же о подложку комбинированная частица дробится с отрывом мелкой от крупной частицы. При этом мелкая частица, имея кинетическую энергию и давление крупной частицы, разбивается на частицы нанометрового размера (рис. 2).

Введение в структуру биосовместимых покрытий более мелких керамических частиц нанодиапазона целесообразно для улучшения его функциональных характеристик за счет увеличения активной площади соприкосновения имплантат-кость.

При напылении смеси порошков  $\Gamma A$  и оксида алюминия при ударе о подложку происходит дробление как  $\Gamma A$  частиц, так и иммобилизированных на них мелких частиц  $Al_2O_3$ . Дробление частиц оксида алюминия приводит к образованию наночастиц с размером 20 нм. При этом адгезия покрытия, равная 17,6 МПа, в 2 раза выше по сравнению с адгезией покрытия из исходного  $\Gamma A$  порошка.

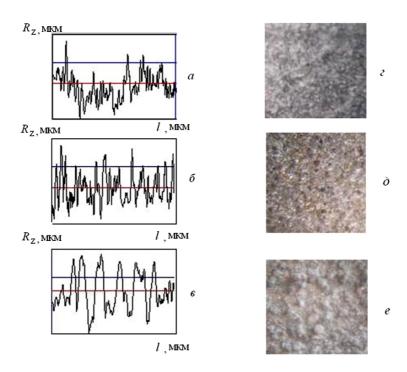


Рис. 1. Профиль  $(a, \delta, e)$  и внешний вид поверхности  $(c, \delta, e)$  гидроксиапатитового (ГА) покрытия на титане с подслоем из титанового порошка при напылении смеси ГА и  $Al_2O_3$  в исходном состоянии (a, e) и после ТМО с отжигом при 800 °C  $(\delta, \delta)$  и 1000 °C (e, e), увеличение поверхности  $-90^{\times}$ , профиля  $-150^{\times}$ 

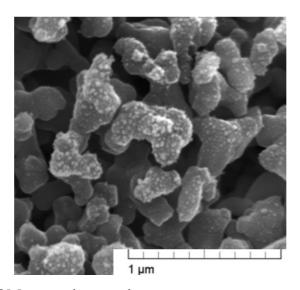


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии плазмонапыленного покрытия из комбинированных частиц порошка ГА (40-90) мкм, модифицированного оксидом алюминия (1-3) мкм, после агломерирования при 850 °C и последующего размола

Таким образом, в результате проведения исследований показано следующее.

При ударе частиц о подложку происходит дробление как  $\Gamma$ А частиц, так и иммобилизированных на них мелких частиц  $\Gamma$ А и  $Al_2O_3$ . Дробление последних приводит к наноструктурированию.

Разработаны технологии обработки ГА порошка и порошка оксида алюминия, заключающиеся в длительном отжиге их смеси и последующем размоле, которые обеспечивают создание более равномерной структуры покрытия и его упрочнение наночастицами оксида алюминия.

#### Литература

- 1. Jabr S. Al-Sanabani, Ahmed A. Madfa, and Fadhel A. Al-Sanabani Application of Calcium Phosphate Materials / Dentistry International Journal of Biomaterials, 2013. Vol. 2013. 12 р. (обзорная статья)
- 2. Лясникова А.В. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство, клиническое применение / А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Н.В. Бекренев, Д. С. Дмитриенко. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2006. 254 с.
- 3. Мельникова И.П., Лясникова А.В., Лясникова В.Н. Исследование возможности повышения функциональных характеристик биосовместимых покрытий медицинских имплантатов за счет изменения морфологии частиц порошков перед электроплазменным напылением / И.П. Мельникова, А.В. Лясникова, В.Н. Лясников // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2010. № 3 (46). С. 68-76.
- 4. Патент на изобретение №2443434 / И.П. Мельникова, А.В. Лясникова, В.Н. Лясников // Способ изготовления внутрикостных имплантатов. 2012.

5. Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон // Издво «Металлургия», 1971.-528 с.

# **ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МДО В ЭЛЕКТРОЛИТЕ-СУСПЕНЗИИ**

А.А. Василенко, С.В. Герасимов, Д.С. Денисов, Н.М. Кривенцов, А.В. Поршнев, С.Я. Пичхидзе, Г.Г. Нечаев Научный руководитель: к.т.н., доцент Г.Г. Нечаев

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Применение суспензий для получения покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) находит довольно широкое применение [1,2]. Очень большой интерес представляет использование суспензий, содержащих нанопорошки [3].

При добавлении в состав электролита нерастворимого порошкового компонента частицы порошка включаются в состав покрытия. При этом появляется возможность более широкого варьирования состава и свойств получаемых покрытий.

Цель настоящего исследования заключалась в получении эмпирических данных о влиянии на механические характеристики покрытия концентрации нерастворимого порошка в составе раствора электролита.

Формирование покрытия производили на плоских образцах из титанового сплава BT1-0 размерами 15х15х1,5 мм.

Покрытия наносили методом МДО в анодном режиме при постоянной плотности тока  $j = 110 \text{ A/дм}^2$  в течение 15 минут в щелочном

растворе, содержащем 3 г/л NaOH (раствор №1), в который добавляли 1 г/л (раствор №2) и 4 г/л (раствор №3) порошка ZrO<sub>2</sub> дисперсностью 40 мкм.

Микродуговое оксидирование проводили на лабораторной установке УМД-10 с плавной регулировкой тока, в ванне из нержавеющей стали с водяного охлаждения, рубашкой служившей вторым электродом. Перемешивание электролита производилось сжатым воздухом, термостабилизация осуществлялась прокачкой холодной через рубашку водяного охлаждения электролитической ванны.

Перед и после формирования покрытия производили измерение толщины образцов с использованием электронного микрометра Griff Россия (0-25mm; 0.001mm) и контроль веса на электронных весах Scout Pro (200g).

Пористость покрытия определяли с применением анализатора изображений АГПМ-6.

Измерение микротвердости покрытий выполнено согласно ГОСТ 9450-76 на приборе HVS - 1000В с видеоизмерительной системой SP-5.

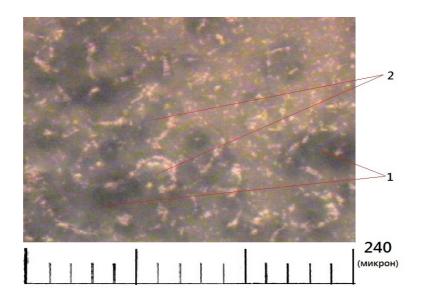
Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице.

Таблица
Результаты изменения толщины и веса образцов, пористость и микротвердость покрытий

Серия	Электролит	Увеличение	Увеличение	Микротвер-	Пористость,
		толщины Δh, мм	веса Дт, г	дость, HV	%
1	1	0.024±0.002	0.01	1002.5±110	17±2
2	2	0.032±0.003	0.01	1018±90	22.6±1
3	3	0.054±0.003	0.02	673±100	18±4

Для сравнения была измерена микротвёрдость образцов титана без покрытия HV 0.2  $340.5 \pm 60$ .

При добавлении в раствор щелочи порошка диоксида циркония было отмечено, что выход в режим появления микроразрядов происходил быстрее, чем в растворе щелочи. Толщина покрытия формируемого в растворе-суспензии больше чем в растворе чистой щелочи, причем увеличение толщины покрытия происходит линейно повышению концентрации порошка в составе раствора. Однако микротвердость покрытия, с увеличением концентрации порошка, несколько снижается. Возможно, это связано с недостаточным оплавлением частиц порошка и, как следствие, более низкой когезионной прочностью материала покрытия на выбранном режиме. Пористость покрытий полученных в растворе щелочи и суспензиях отличается незначительно. Увеличение массы образцов с покрытием при увеличении концентрации порошка в составе суспензии косвенно подтверждает, что формирование покрытия происходит отчасти за счет включения частиц порошка в состав покрытия. При визуальном осмотре поверхности покрытия были отмечены как вплавленные в структуру покрытия (рис.1,б), так и неоплавленные частицы порошка диоксида циркония (рис.1, а).



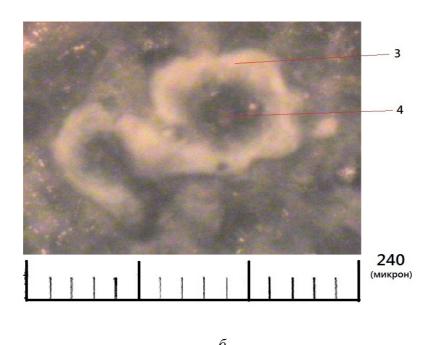


Рис.1. Поверхность покрытия: a — неоплавленные частицы на поверхности;  $\delta$  — частицы на поверхности, оплавленные микроразрядами; 1— частица металла, 2- неоплавленная частица порошка диоксида циркония, 3- оплавленная частица диоксида циркония, 4- кратер микроразряда

На поверхности покрытий, полученных как в с растворе щелочи, так и в суспензии содержащей диоксид циркония были обнаружены капли застывшего металла.

#### Выводы:

В растворах-суспензиях формирование покрытия происходит быстрее, чем в чистых растворах, процессы формирования покрытия в растворах-суспензиях являются более высокопроизводительными.

Микротвердость покрытий, получаемых в растворах-суспензиях, имеет значение, превышающие значения аналогичных характеристик для металла основы.

Пористость покрытий, формируемых в суспензиях содержащих диоксид циркония, незначительно отличается от пористости покрытий, формируемых в растворе щелочи.

### Литература

- 1. Повышение антифрикционных свойств соединений, содержащих детали с покрытиями, сформированными МДО / А. В. Коломейченко, Н. В. Титов // Тракторы и сельскохозяйственные машины. 2007. № 7.- С.42-45.
- 2. Патент РФ 2038428 C25D11/06 Электролит микродугового оксидирования алюминия и его сплавов / В.Н. Малышев, С.И. Булычев, Н.В. Малышева Заявка 5000216/26, заявл. 05.08.1991, опубл. 27.06.1995.
- 3. Желтухин А.В. Исследование характеристик МДО-покрытий на алюминиевом сплаве В95, сформированных в силикатно-щелочном электролите с присадкой наночастиц диоксида циркония / А.В. Желтухин, Р.В. Желтухин, А.В. Виноградов, А.В. Эпельфельд // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика.- 2011.- том 22. № 5.- С.177- 179.

# ЛАБОРАТОРНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГРАФЕНА

Е.А. Ильина, С.А. Толмачёв Научный руководитель: к.т.н., доцент Т.В. Пасько

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

Материал, состоящий из изолированных слоёв графита атомной толщины, проявляет ряд необычных свойств, не совпадающих со свойствами объёмного графита [1]. Такие слои считаются особой модификацией углерода и называются графенами. К графенам принято относить не только монослои, но и структуры, состоящие из небольшого числа подобных слоёв.

Актуальность развития лабораторных, а затем и промышленных методов получения графена обусловлена его уникальными свойствами. Графен имеет высокую электро- и теплопроводность, прозрачность и механическую прочность, что делает его интересным материалом для применения во многих отраслях.

Применение графена зависит от его свойств, которые зависят от качества исходного материала, материала подложки, типа дефектов, и напрямую определяются методом производства. Всё множество способов принято подразделять на три класса [2]:

- получение графена или хлопьевидного восстановленного оксида графена для композитных материалов, проводящих красок и т.п.;
- получение плоского графена для низкопроизводительных и неактивных электронных устройств;
- получение плоского графена для высокопроизводительных электронных устройств.

Существуют различные классификации методов получения графенов. Приведём следующие группы способов [3]:

- 1) механическое отщепление слоёв графена от высокоориентированного пиролитического графита;
  - 2) выращивание на подложке;
  - 3) органический синтез;
- 4) химический метод с использованием коллоидных дисперсий на основе соединений, содержащих графеновые слои.

Метод механического отслаивания графена даёт образцы высокого качества, но является трудоёмким, а выход продукта при этом невысок.

Под выращиванием на подложке подразумевается химическое осаждение из газовой фазы с разложением углеводородов на поверхности металлов и карбидов металлов, термическое разложение карбида кремния, а также процессы, включающие нагревание графитовых электродов в

электрической дуге. Наибольшей сложностью получения графена данными способами является контроль роста единичного слоя и исключение наращивания последующих слоёв.

Синтез крупных полициклических ароматических молекул, которые можно рассматривать как наноразмерные графеновые листы, затруднён побочными реакциями и тем, что растворимость таких соединений уменьшается с увеличением числа конденсированных циклов.

Основой химических методов получения графена является расщепление графита на индивидуальные листы. Для этого необходимо преодолеть силы притяжения между слоями в исходном материале и стабилизировать однослойные графены модифицированием их поверхности различными функциональными группами и нековалентной функционализацией.

Процесс диспергирования включает стадию ультразвуковой обработки исходного соединения в выбранной реакционной среде. Ультразвуковые волны помогают распространению жидкости между слоями предшественника и способствуют его расщеплению. Завершающим этапом обычно является центрифугирование смеси для отделения крупных нерасщеплённых частиц предшественника.

Графен, полученный методом механического отслаивания, подходит для исследований, в то время как материал, полученный методом химического отслаивания, может быть использован при производстве покрытий, красок, чернил, композитных материалов, прозрачных слоёв, конденсаторов, биоприложений; графен, проводящих ДЛЯ полученный методом газофазного осаждения, может найти применение в фотонике, наноэлектронике, в качестве прозрачных проводящих слоёв, сенсоров, для биоприложений, а термическое разложение карбида кремния позволяет получать материал ДЛЯ изготовления высокочастотных транзисторов и других электронных устройств [2].

В промышленных масштабах получение графена осуществляется разрезанием углеродных нанотрубок, жидкофазным разложением и газофазным осаждением.

Жидкофазное расслоение графита основано на использовании растворителей с высоким поверхностным натяжением, что способствует увеличению общей площади кристаллитов графита, и применении ультразвукового воздействия. Полученную под действием ультразвука фазу с монослойными хлопьями дополнительно обогащают с помощью центрифугирования. Среди аналогичных методов выделяют метод с использованием окисленного графита, при котором происходит предварительное окисление графитовых гранул, а затем их расслоение в водном растворе под действием ультразвука. При промышленном применении данного метода используется терморасширенный графит для возможности одновременного расслоения оксида графита восстановления. При этом графен может содержать несколько слоёв и в то же время сохранять свойства монослойного графена [2].

Известно получение суспензий графеновых нанолент посредством химического разрезания одностенных углеродных нанотрубок. Метод значительно дороже жидкофазного расслаивания, но позволяет получать суспензии с очень узким распределением частиц по размеру и контролировать качество их краёв. В настоящее время данный метод расценивается как один из самых перспективных.

Метод газофазного осаждения является основным для выращивания поликристаллических плёнок графена большой площади. Он заключается в осаждении графенового слоя на медную подложку и его последующем переносе на диэлектрик. Рост графена при низком давлении автоматически останавливается после образования монослоя, что позволяет получать равномерную толщину плёнки. Данный процесс, однако, является

дорогостоящим и имеет перспективы только при оптимизации процесса переноса слоя на диэлектрик.

Термическое разложение карбида кремния приводит к образованию поликристаллических слоёв графена, которые могут стать основой высокочастотных транзисторов. Метод подразумевает использование температур свыше 1000°С и дорогостоящих SiC-пластин, что, вероятнее всего, приведёт к ограничению применения данного метода.

Существуют и другие методы синтеза графена, которые пока не рассматриваются как перспективные и коммерчески жизнеспособные, однако имеют определённые преимущества. Среди них выделяют: синтез полифениленов с последующим циклодегидрированием, молекулярнолучевую эпитаксию и лазерную абляцию.

### Литература

- 1. Geim, A. K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nature Materials. 2007. Vol. 6. P. 183-191.
- 2. Поверенная М. Графеновый бум: итоги [Электронный ресурс] / М. Поверенная // Нанометр. 2012. Режим доступа: http://www.nanometer.ru/2012/10/26/13512365078102\_298275.html. Загл. с экрана.
- 3. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е. Д. Грайфер [и др.] // Успехи химии. 2011. Вып. 8. С. 784-801.

# СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОДХОДОВ К ВОССТАНОВЛЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ РЕГУЛЯЦИИ СРЕДНЕГО АРТЕРИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ПО ЗАШУМЛЕННЫМ ПЕРИОДИЧЕСКИМ РЕАЛИЗАЦИЯМ

Ю.М. Ишбулатов

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.С. Караваев

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

Системы с запаздывающей обратной связью широко распространены среди объектов живой и неживой природы. В связи с низкой скоростью распространения сигналов в организме, особую роль системы с запаздыванием играют при моделировании биологических систем [1-4]. Поэтому исследование систем с запаздыванием оказывается важным для медицинских приложений и получения фундаментальных представлений о биологических объектах.

Необходимым этапом изучения сложных живых систем является построение их моделей. Такой подход позволяет формализовать имеющиеся представления о структуре системы, а также производить численные эксперименты и строить прогнозы поведения объекта в различных условиях. Наличие модели также открывает возможность разработки методов реконструкции, позволяющих неинвазивно оценить параметры системы по единственной временной реализации, в том числе в рамках натурного эксперимента.

Учет особенностей структуры конкретной системы при реконструкции необходим для успешного анализа широкого класса биологических объектов, демонстрирующих периодическую динамику. В

таких условиях многие известные методы, ориентированные на хаотические системы различных типов, оказываются неприменимыми. Поэтому настоящая работа посвящена изучению границ применимости предложенного нами оригинального подхода и пяти известных ранее методов реконструкции параметров систем с запаздыванием.

В нашем исследовании мы рассматривали границы применимости пяти методов оценки времени запаздывания, широко применяемых для анализа хаотических систем, и подхода, основанного на использовании дополнительной системы с синхронным откликом [1]. рамках исследования сопоставлялись следующие известные методы: оценка автокорреляционной функции  $(AK\Phi),$ построение статистики распределения экстремумов [2], подсчет информационной энтропии [3], расчет филл-фактора траектории системы в трехмерном пространстве [4], определение ДЛИНЫ проекции траектории системы двумерное пространство [5].

Предложенный нами метод восстановления времени задержки основан на использовании дополнительной системы с синхронным откликом. Временной ряд x(t) исследуемой системы подается на вход вспомогательной системы, имеющей структуру аналогичную исследуемой, но с разорванной петлей обратной связи. Затем мы вычисляем разность сигналов z(t) = x(t) - v(t), где v(t) — сигнал вспомогательной системы. Если параметры вспомогательной системы идентичны параметрам исследуемой, то дисперсия D разностного сигнала z(t) будет определяться только шумами. Таким образом, параметры оценивались путем минимизации целевой функции  $D(\tau; \varepsilon; f)$  — дисперсии сигнала z(t).

Сравнение производится при анализе зашумленной периодической реализации системы регуляции среднего артериального давления, находящейся под широкополосным возбуждающим воздействием.

Модельное уравнение системы [6] имеет вид дифференциального уравнения первого порядка с запаздыванием:

$$\varepsilon \dot{x}(t) = -x(t) + f(x(t-\tau)) + y(t), \tag{1}$$

где  $\tau$  — время запаздывания,  $\varepsilon$  — инерционность, y(t) — динамический шум, а f - сигмоидальная нелинейная функция.

Существуют подходы к реконструкции периодических систем с запаздыванием, основанные на усложнении собственной динамики системы динамическими шумами. Однако использование такого подхода не всегда приводит к положительным результатам, поэтому в настоящей работе мы также исследовали зависимость эффективности рассматриваемых методик от уровня динамических шумов. Интенсивность добавленного шума рассчитывалась как отношение среднеквадратичного отклонения шума к стандартному отклонению системы без шума, выраженное в процентах.

В качестве широкополосного возбуждающего воздействия мы выбрали последовательность симметричных биполярных прямоугольных импульсов, длительность которых равна 2, а расстояние между передними фронтами импульсов меняется случайным образом в интервале от 3 до 5. Такие параметры воздействующего сигнала были выбраны в связи с тем, что они могут быть качественно воспроизведены в натурном эксперименте в физиологических тестах с механической или электрической стимуляцией групп каротидных барорецепторов с частотой от 3 до 5 секунд. В ходе проведенных исследований использовались И другие временные воздействующего параметры такого импульсного сигнала, однако преимуществ по сравнению с указанными параметрами не было выявлено.

Было установлено, что не учитывающие особенности системы методы реконструкции, основанные на оценке автокорреляционной функции, информационной энтропии и статистики распределения

экстремумов оказались неприменимы для анализа периодической реализации модели даже в отсутствие измерительных шумов и при различных уровнях динамических шумов.

Результаты численного моделирования свидетельствуют о том, что предложенный нами метод, использующий вспомогательную системы с откликом, демонстрирует устойчивость синхронным лучшую измерительным шумам. Метод, основанный на расчете филл-фактора траектории В трехмерном пространстве, системы оказался работоспособным в наиболее широком диапазоне динамических шумов, но сильно уступает нашему подходу в устойчивости к измерительным шумам. Методика определения длины проекции траектории системы в двумерное пространство оказалась наименее требовательной к длине реализации при анализе автономной системы, но также проявила высокую уязвимость к шумам различной природы.

Было также показано, что восстановить значение инерционности и вид нелинейной функции можно с помощью метода, основанного на использовании вспомогательной системы. В случаях, когда непосредственное применение данного метода невозможно, например, при высоких измерительных шумах, оказывается целесообразным сначала произвести оценку времени запаздывания методом подсчета филлфактора.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-12-00291.

#### Литература

- 1. Prokhorov M.D. et al. Reconstruction of time-delayed feedback systems from time series // Physica D. 2005. Vol. 203. №. 3. P. 209 223
- 2. Tian Y.-C. et al. Extraction of delay information from chaotic time series based on information entropy // Physica D. 1997. Vol. 108. P. 113 118.

- 3. Bezruchko B.P. et al. Reconstruction of time-delay systems from chaotic time series // Physical Review E. 2001. Vol. 64. 056216
- 4. Bünner M.J. et al. Recovery of the time-evolution equation of time-delay systems from time series // Phys. Rev. E. 1997. Vol. 56. 5083.
- 5. Bünner M.J. et al. Tool to recover scalar time-delay systems from experimental time series // Phys. Rev. E. 1996. Vol. 54. 3082.
- 6. Ringwood J.V. et al. Dynamic relationship between sympathetic nerve activity and renal blood flow: a frequency domain approach // American Physiol. 2001. Vol. 280. R1105–R1115

# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ

## А.А. Кузнецова

Научный руководитель: д.х.н., профессор Н.В. Архипова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Объектом исследования является полититанат калия, модифицированый ионами переходных металлов (Ni, Cr, Zn, Co). В свете литературы TiO<sub>2</sub> является одним из самых важных представленной фотокатализаторов для производства Н2, вследствие его доступности, низкой цены, нетоксичности, высокой фотоактивности и стабильности [1-3]. (ПТК) представляют собой Полититанаты калия новый наноматериалов, используемых в различных направлениях техники. Общая химическая формула данной группы соединений может быть представлена как K2O·nTiO2, где и изменяется в пределах от 2 до 6. Структура ПТК сформирована отрицательно заряженными слоями, между которыми располагаются катионы  $K^+$  и  $H_3O^+$ , а также молекулы воды. Полититанаты калия представляют собой аморфные и слабокристаллические материалы, имеющие чешуйчатую форму частиц с эффективным диаметром 50–600 нм и толщиной 10–25 нм. При этом межслойное расстояние в ПТК достигает до 2,1 нм, что обуславливает их большую адсорбционную емкость и высокую скорость адсорбции. Полититанаты калия и  $TiO_2$  имеют примерно одинаковую удельную поверхность 32,1 и 30,8 м²/г соответственно. Модифицирование ПТК ионами переходных металлов приводит к некоторому увеличению удельной поверхности до 34-35 м²/г [4,5,6].

В работе решаются задачи: отработка методики проведения фотокаталитического эксперимента, исследование кинетики фотоиндуцированного выделения водорода с поверхностей таблеток синтезированных наноматериалов в воде, в водных растворах этилового спирта, NaOH, а также влияние на скорость выделения водорода рН среды, площади поверхности фотокатализаторов.

Результаты экспериментов представлены в таблицах 1,2, и 3.

Таблица 1 Скорость выделения водорода при облучении видимым светом в зависимости от состава и рН среды

Образец	Площадь,	Среда	Темпер.	Объем, мл	Температурный
	cm <sup>2</sup>		Коэфф., мл		интервал, С
			/град		
ПТК + Ni	0,8	H <sub>2</sub> O	0,002	0,19	32-42
pH= 2,33		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,003	0,20	
		NaOH	0,002	0,19	
ПТК + Ni	0,8	H <sub>2</sub> O	0,002	0,16	32-43
pH=6,64		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,003	0,20	
		NaOH	0,002	0,17	

ПТК + Ni	0,8	H <sub>2</sub> O	0,002	0,14	28-42
pH= 9,45		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,003	0,15	
		NaOH	0,002	0,17	

Таблица 2 Скорость выделения водорода при облучении видимым светом в зависимости от состава среды

Образец	Площадь,	Среда	Темпер.	Объем, мл	Температурный
	cm <sup>2</sup>		Коэфф., мл		интервал, С
			/град		
ПТК +	0,8	H <sub>2</sub> O	0,002	0,17	37-45
$K_2Cr_2O_7$		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,003	0,18	
		NaOH	0,002	0,13	
$\Pi TK + ZnSO_4$	0,8	H <sub>2</sub> O	0,002	0,19	38-52
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,003	0,20	
		NaOH	0,002	0,19	
ПТК + Со	0,8	H <sub>2</sub> O	0,002	0,20	36-44
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,003	0,21	
		NaOH	0,002	0,13	

Таблица 3 Скорость выделения водорода при облучении видимым светом в зависимости от состава среды и площади поверхности фотокатализатора

Образец	Площадь,	Среда	Темпер.	Объем, мл	Температурный
	cm <sup>2</sup>		Коэфф., мл		интервал, С
			/град		
ПТК + Ni	5	H <sub>2</sub> O	0,002	0,17	31-41
pH= 2,33		NaOH	0,002	0,14	
ПТК +Со	5	H <sub>2</sub> O	0,002	0,19	33-42
		NaOH	0,002	0,18	

После проведения исследований и расчетов скорости фотоиндуцированного выделения водорода можно сделать следующие выводы:

- 1. Разработана методика исследования кинетики выделения водорода из водных растворов фотокатализаторов при облучении видимым светом.
- 2. Скорость фотоиндуцированного выделения водорода из воды на таблетках (ПТК+Ni ) площадью  $0.8 \text{ см}^2$  при pH= 2.33 составляют- 0.19 мл/ч; из водного раствора этилового спирта- 0.2 мл/ч.
- 3. Показано, что значения скорости фотоиндуцированного выделения водорода для фотоанода состава ПТК/Со из водного раствора этилового спирта составляет 0,21 мл /ч.
- 4. Показано, что площадь поверхности фотокатализатора не оказывает существенного влияния на скорость фотоиндуцированного выделения водорода (при площади поверхности  $0.98 \text{ см}^2$  значение скорости-0.19 мл/ч (ПТК + Ni), а при  $5 \text{ см}^2$  0.17 мл/ч.
- 5. Изучен характер влияния природы катиона переходного металла Ме (Со, Ni, Zn и Cr) на скорость фотоиндуцированного выделения водорода для катализатора ПТК/Ме из водного раствора этилового спирта: ПТК/Со- 0,21 мл/ч, ПТК/Ni- 0,20 мл/ч, ПТК/Zn 0.20 мл/ч, ПТК/ Cr- 0,18 мл/ч.

Полученные результаты доказывают перспективность применения исследованных фотокатализаторов в водородной энергетике.

## Литература

1. Kawai, M. The mechanism of photocatalytic reaction over Pt/TiO2: Production of H2 and aldehyde from gaseous alcohol and water/ M. Kawai, T. Kawai, S. Naito// Chem. Phys. Lett. – 1984.- № 110.- P. 58-62.

- 2. Borganello, E. Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titaniumdioxide particles/ E. Borganello, J. Kiwi// J. Am. Chem. Soc.- 1982.- № 104.- P. 2996-3002.
- 3. Vinodgopal, K. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO2/TiO2 composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye/ K. Vinodgopal, I. Bedja, P.V. Kamat// Chem. Mater.- 1996.- № 8.- P. 2180-2187.
- 4. Третьяченко Е.В., Гороховский А. В., Юрков Г.Ю. и др. Адсорбционные и фотокаталитические свойства модифицированных полититанатов калия // Нанотехника. 2012. №3. С.56-59.
- 5. Wong R.S.K., Feng J., Hu X. // J. Environ. Sci. Health.— 2005.— A.39.— P.2583.
- 6. Третьяченко Е.В., Смирнова О.А, Никитюк Т.В., Викулова М.А., Ковалева Д.С. Взаимодействие наноразмерных полититанатов калия с растворами солей переходных металлов // Башкирский химический журнал. 2012. Том 19. № 1 С.38-41.

# РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НАНОСТРУКТУР

#### А.Д. Волоховский

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Н.Н. Герасименко

Московский институт электронной техники, г. Зеленоград

Понимание и разработка физических механизмов механических характеристик материала, таких как микротвердость, ЭВОЛЮЦИЯ микронапряжений, преципитация, позволит значительно улучшить количественные качественные характеристики И механические

перспективных наноматериалов. Изменение механических характеристик обусловлено в значительной степени характером микроструктуры в наноматериале [1-5]. В данной работе производится обобщение и уточнение механизмов взаимодействия и накопления структурных дефектов и определение роли развитой поверхности полупроводникового материала.

На рис.1 представлен график зависимости микротвердости поликристаллического материала от размера зерна. На нем видно, что начиная с некоторого критического размера зерна наблюдается резкий спад твердости материала. Твердость в этой области определяется скольжением, поворотом и миграцией субзерен друг относительно друга. Этот механизм назван «обратным» эффектом Холла-Петча.

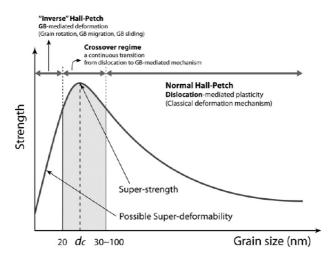


Рис. 1. Зависимость микротвердости поликристаллического материала от размера зерна (прямой и обратный законы Холла-Петча)

Одним из возможных вариантов проверки изменения пластических свойств материала при введении радиационных дефектов послужило исследование поведение кристаллического материала под воздействием фокусированного ионного пучка. В работах последних лет [3,4] модели радиационного наноструктурирования поверхности рассматривали два одновременно проходящих процесса — распыление атомов

приповерхностного слоя и пластическое течение, связанное с введением избыточной концентрации радиационных подвижных дефектов. Плотность дефектов в возникающих радиационных каскадах может быть столь значительна, что приповерхностный слой материала при этом становится аморфным.

На рис.2 представлены результаты изучения профилей поверхности стенок цилиндров, вытравленных в кремнии с помощью фокусированного ионного пучка на установке FEI Quanta 200 3D [5]. Поверхность пластины располагалась перпендикулярно пучку. Значение энергии ионов Е варьировалось от 5 до 30 keV, тока пучка I от 1 до 20 nA.

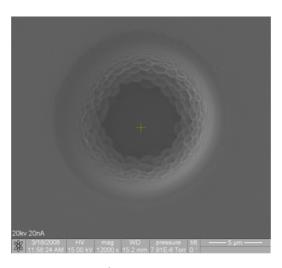


Рис. 2. Волнообразные наплывы, образованные на стенках кратера травления [5]

В ходе исследования была зафиксирована зависимость процесса формирования периодических структур при ионном травлении от плотности тока ионного пучка. Диаметр зонда был фиксирован и составлял 

☑ 2.75 µs. При плотности тока ионого пучка J = 2.16 µA/cm2 наблюдались ярко выраженные наплывы на стенках цилиндра.

В рамках данной работы были изучены структурные фазовые переходы в наплывах, образующихся на стенках кратера травления в монокристаллическом кремнии при воздействии ФИП (рис.3). Линии

Кикучи слабо видны в области облучения ионами, в отличие от области без облучения. Эта остаточная видимость обусловливается тем, что дифракция происходит в поверхностном слое кремния толщиной большей, чем толщина аморфизированного слоя.

Под влиянием ФИП в кремнии наряду с процессом ионного вытравливания идет процесс генерации радиационных дефектов, который приводят к вязкому течению материала, и, в конечном итоге, к накоплению радиационных структурных нарушений и аморфизации приповерхностного слоя. Исследование дифракции быстрых электронов проводилось при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 30 кВ, угол наклона исследуемой поверхности 70°.

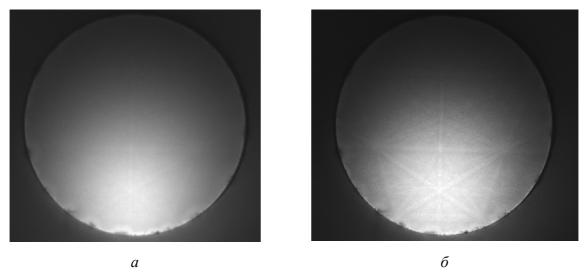


Рис. 3. Изображения дифракции быстрых электронов в области (a) и вне области  $(\delta)$  облучения ионами

Таким образом, для описания механических явлений и структурнофазовых превращений в нанообъектах важно рассмотрение размерных пороговых эффектов, связанных с возрастанием роли процессов взаимодействия границ зерен наноматериала и структурных дефектных комплексов.

Границы могут выступать не только в качестве стока для дефектов, но и накапливать их, что прежде всего выражается в аморфизации и

пластическом течении материала за счет наличия в данных областях избыточных подвижных дефектных комплексов. Причем избыточные дефекты могут быть введены за счет внешнего воздействия, которым в частности может выступать ионное облучение. В рамках предлагаемого единого подхода, рассматривающего взаимодействие подвижных дефектов с границами наноразмерных объектов, можно развивать описание различных физических явлений, таких как аморфизация и пластическое течение наноматериалов.

# Литература

- 1. Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect / D. Jang and J. R. Greer // Progress in Materials Science. 2011. Vol. 56(6), P. 654–724.
- 2. J.R. Greer, W.D. Nix. Size dependence of mechanical properties of gold at the sub-micron scale // Appl. Phys. 2005. Vol. 80. Is. 8. P. 1625–1629.
- 3. M. Castro, R. Gago, L. V'azquez, et al. Stress-induced solid flow drives surface nanopatterning of silicon by ion-beam irradiation // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. P. 214107.
- 4. M. Castro, R. Cuerno. Hydrodynamic approach to surface pattern formation by ion beams // Appl. Surf. Sci. 2012. Vol. 258. Is. 9. P. 4171–4178.
- 5. Герасименко Н.Н., Чамов А.А., Медетов Н.А., Ханин В.А. Особенности формирования рельефа при травлении кремния фокусированным ионным пучком // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 21. С. 38–45.

# ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ – МАТЕРИАЛ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ

Е.А. Гостева, Е.Э. Гусев

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Н.Н. Герасименко

Московский институт электронной техники, г. Зеленоград

Существует подхода проблеме создания новых два К наноматериалов. Первый связан со сборкой необходимого материала из отдельных атомов и молекул. В этом случае принципиально возможно создание трехмерных объектов с требуемыми свойствами [1]. Однако возникшие на этом пути технологические сложности до сих пор не позволили предложить конкурентоспособные технологии. Поэтому, в первый план настоящее время на выходит другое направление нанотехнологии, связанное с развитием методов формирования нанослоёв, различной конфигурации и топологии. Например, это может быть последовательное чередование нанослоев кремния [2]. На этом пути, осуществляется создание материалов с характерными размерами на уровне атомов или молекул в одно или двумерном пространственном измерении. Наряду с исследованиями в области вакуумного, газового роста или осаждения слоёв, а также формирования слоев путём ионной имплантации, большое значение отводится развитию методов наноструктурирования с применением селективного вытравливания части матрицы [3]. Уникальной особенностью метода селективного травления является возможность реализации его локального варианта, при котором из объема матрицы удаляются, либо, напротив, оставляются лишь отдельные атомы или группы атомов. Таким образом, формируются области с отличными от матрицы свойствами.

Рассмотрим более подробно возможности применения пористых структур кремния в области альтернативной энергетики.

Одним из способов применения наноструктурированного кремния модернизации ФЭП является использование его ДЛЯ антибликовых покрытий. Нами было проведено исследование в результате которого, измерялись такие параметры полученных структур, как толщина, пленок. Основное пористость И однородность внимание уделено измерению коэффициента отражения полученных пленок и сравнение аналогичными спектрами наиболее спектров распространенных антиотражающих покрытий. Ввиду того, что пористый кремний является наноразмерным материалом и имеет высокую квантовую эффективность, появляется возможность повышения КПД фотопреобразователя за счет эффекта, квантово-размерного что позволяет использовать И преобразовывать не только оптический диапазон солнечного спектра, но также спектральные области от ультрафиолетовой до инфракрасной [5].

способом повышения КПД фотопреобразователя Еще одним является создание структуры из пористого кремния в его объеме. Исследовались фотоэлементы, изготовленные путем диффузионной технологии пластин монокристаллического кремния р-типа. Установлено, что структура пористого кремния, расположенная в объеме эмитера, значительно повышала эффективность фотоэлементов. Аномально большое (в 5-9 раз) увеличение эффективности наблюдалось в области длины волны  $\lambda$  

□ 550 nm. В работе [6] впервые показано, что, применяя технологию электрохимического травления КСФЭ, можно изготовить " скрытую" в объеме эмиттера элементов структуру пористого кремния, которая увеличивает КЗ ВАХ, и соответственно увеличивает эффективность преобразования элементами энергии света в электрическую энергию.

Еще одним направлением является применение нанопористого кремния для участия его в процессе фотоэлектрохимического разложения воды. Электрод обладает такими свойствами как : высокая коррозийная стабильность, устойчивость, химическая высокий коэффициент преобразования солнечного излучения (более 25%) и низкая себестоимость (0,05\$/ед). И выполняет следующие функции: вступает в ионообменную реакцию с электролитом, в результате на поверхности электрода восстановление молекул водорода происходит cпоследующим выделением газа. С другой стороны полупроводниковый электрод выполняет функцию преобразования падающего солнечного излучения в электрический ток. Таким образом, электро-химическая ячейка является независимой и полностью обеспечивает себя электрической энергией, необходимой для протекания реакции диссоциации молекул воды, а точнее, создает требуемую разность потенциалов в 1,23 вольта.

# Литература

- 1. Uhlir A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. The Bell System Technical Journal, Vol. 35, pp. 333-347 (1956)
- 2. В.В. Старков. Получение, свойства и применение пористого кремния «Все материалы. Энциклопедический справочник». (2009), No4, стр.13-21
- 3. Н.Н. Герасименко, К.Б. Тыныштыкбаев, В.В. Старков, Н.А. Медетов С.Ж. Токмолдин, Е.А. Гостева. О природе трещин на примере монокристаллического кремния, подвергнутого анодному травлению Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 8).
- 4. С.П. Зимин. Пористый кремний материал с новыми свойствами. // Соросовский образовательный журнал. Том 8, 1, 2004 стр.101-107
- 5. Гостева Е.А., Герасименко Н.Н., Старков В.В., Пархоменко Ю.НИсследование наноструктурированных тонких пористых пленок на

основе кремниядля использования в солнечных элементах в качестве антибликового покрытия. Х конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний- 2014» (Иркутск, 7-12 Июля 2014)

6. H. Degans, I. Kuzma, G. Beaucarne, J. Poortmans, "Plasma Texturing and Porous Si Mirrors Boost Thinfilm Si Solar Efficiency", PhotovoltaicsInternationale, 3, (2008), p. 83-85.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Д.С. Петраков, Д.И. Смирнов Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Н.Н. Герасименко

Московский институт электронной техники, г. Зеленоград

Среди методов исследования размерных параметров тонкопленочных наноструктур особый интерес представляет метод рентгеновской рефлектометрии. Данный неразрушающий метод исследования позволяет определять толщины и плотности слоев, шероховатости границ раздела как однослойных, так и многослойных структур [1].

Метод рентгеновской рефлектометрии считается стандартным для исследования многослойных тонкопленочных структур, однако исследование только зеркальной составляющей рентгеновского отражения не позволяет разделить вклад в рефлектометрическую картину от

нормальной составляющей градиента плотности материала слоя и от шероховатостей и неоднородностей границ раздела. В связи с этим наряду с методом относительной рефлектометрии в комплекс методов были включены рентгеновская рефрактометрия и диффузное рассеяние рентгеновского излучения.

Исследование рефракции рентгеновского излучения в тонкопленочных структурах позволяет напрямую рассчитать показатель преломления рентгеновского излучения и, следовательно, получить информацию о распределении плотности материала в исследуемой структуре. Для уточнения параметров шероховатостей границ раздела используется метод диффузного рассеяния рентгеновского излучения. Предложенный подход позволяет разрешить неоднозначности типа «плотность-шероховатость» при решении обратных задач и получить однозначные результаты измерений размерных параметров твердотельных многослойных наноструктур, а также представить более полную картину о структуре и составе тонкопленочных структур.

Для реализации представленного подхода авторами разработан программный комплекс [2], позволяющий одновременно обрабатывать экспериментальные данные, полученные указанными методами исследования (рис. 1).

Апробация работы указанного комплекса выполнена для тонкопленочных микроэлектронных структур, взятых из технологического процесса с проектными нормами 180 нм. В частности, исследованы слои на основе low-k диэлектриков SiCN и SiOC (табл. 1), имеющих малую диэлектрическую проницаемость и используемых для снижения RC-задержек в интегральных микросхемах, а также диффузионно-барьерных слоев на основе нитрида титана TiN (табл. 2).



Рис.1. Блок-схема работы программного комплекса, реализующего совместное решение прямых и обратных задач для методов рентгеновской рефлектометрии, рефрактометрии и диффузного рассеяния рентгеновского излучения

Экспериментальные измерения структур выполнены при помощи рентгеновской аналитической системы CompleXRay. На платформе рентгеновского комплекса впервые реализован режим относительных измерений путем измерения отношения сигналов на двух и более выбранных спектральных линиях [3]. При рентгенооптических измерениях это исключает аппаратные ошибки и позволяет проводить корректные измерения при близких к нулю углах рассеяния.

Таблица 1 Результаты комплексных измерений тонкопленочной структуры на основе low-k диэлектриков SiCN и SiOC

Слои	Рефлектоме	Рефлектометрия + рефрактометрия			Рефлектометрия (без учета данных рефрактометрии)		
Слои	Плотность	Толщина	Шерохова-	Плотность	Толщина	Шероховатость	
	ρ, г/см3	Z, HM	тость о, нм	ρ, г/см3	Z, HM	σ, hm	
SiCN	1,27±0,31	107,4	0,6	1,1-1,3	95 - 110	0,4-0,6	
SiOC	2,48	179,6	0,6	2,3-2,5	178 - 180	0,5-0,7	
Si	2,33	$\infty$	0,3	2,33	$\infty$	0,3	

Таблица 2 Результаты комплексных измерений диффузионно-барьерных слоев TiN

	Рефлектометрия + диффузное рассеяние			Рефлектометрия (без учета данных диффузного рассеяния)		
Слои	Плотность $\rho$ , $\Gamma/\text{см}^3$	Толщина z, нм	Шерохова тость σ, нм	Плотность $\rho$ , $\Gamma/\text{см}^3$	Толщина z, нм	Шероховатость о, нм
TiNO <sub>x</sub>	3,132	12,3	0,8	2,7–3,3	1,3	0,6-0,9
TiN	5,127	19,6	0,7	4,8-5,2	5,3	0,5-0,9
TiN	2,219	33,5	0,8	4,6–3,2	3,3	0,5-0,9
SiO <sup>2</sup>	2,2	201,5	0,6	2,2	201,5	0,6
Si	2,33	$\infty$	0,5	2,33	8	0,5

Анализ полученных результатов показал, что для структуры на основе low-k диэлектриков в слое SiCN наблюдается градиент плотности, изменяющийся в пределах 1,27±0,31 г/см<sup>3</sup>. Для образца диффузионнобарьерной структуры установлено, что пленка TiN представлена тремя отдельными слоями, что объясняется особенностями многоступенчатого технологического процесса (см. подробнее [4]).

Как показали проведенные исследования, для корректного контроля параметров наноразмерных структур необходим комплексный подход, заключающийся в совместной обработке результатов независимых методов, которые в отдельности друг от друга не всегда позволяют получить полную достоверную информацию. Сформулированное

заключение, в конечном итоге, указывает на необходимость создания стандартов не только для отдельных методик диагностики микро- и наноструктур и материалов, но и стандартов комплексного применения методов в целом.

# Литература

- 1. Зеркальная рентгеновская оптика / Под ред. Виноградова А.В. Л.: Машиностроение, 1989. 463 с.
- 2. Свид-во о гос. регистрации программы для ЭВМ. № 2013660617. заявл. 19.11.13; опубл. 15.01.14.
- 3. Герасименко Н.Н. и др. // Наноиндустрия. 2015. Т. 56. Вып. 2. С. 58–69.
- 4. Смирнов Д.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 14. С. 34–42.

# БЕЛКОВЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ КАК СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

О.А. Плотникова, А.Г. Мельников, Е.А. Тремасова, В.Р. Куенбаева, В.В. Ефремова Научный руководитель: к.х.н., доцент О.А. Плотникова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов

Информативными и высокочувствительными методами исследования взаимодействия белков с различными веществами, в том числе и с тяжелыми металлами, являются люминесцентные методы, а в частности метод тушения собственной флуоресценции белков [1-4].

Несмотря на значительное число работ в данной области механизмы процессов связывания сывороточных альбуминов с различными тяжелыми металлами еще не раскрыты полностью.

В связи с этим целью данной работы было исследование взаимодействия тяжелых металлов: Cu (II), Pb (II) и Cd(II), с бычьим сывороточным альбумином (БСА) по данным тушения собственной флуоресценции белка.

Выбор БСА обусловлен его специфической структурой, сходной со структурой сывороточного альбумина человека (САЧ), но имеющей значительное для флуориметрического анализа отличие. Макромолекула БСА в отличие от САЧ содержит два остатка триптофана, один расположен на поверхности белка (Trp134) и один ближе к внутренней гидрофобной части макромолекулы (Trp212). В связи с этим применение БСА позволяет более детально изучить процесс связывания тяжелых металлов.

При введении в раствор БСА тяжелых металлов наблюдалось общее снижение интенсивности флуоресценции белка. Однако значительного изменения положения максимумов в спектре флуоресценции БСА при введении в раствор солей тяжелых металлов при данных концентрациях не наблюдалось. Данный факт свидетельствует об отсутствии изменений в микроокружении флуорофоров и, как следствие, в общей глобулярной структуре белка.

Спектры флуоресценции БСА при тушении ионами тяжелых металлов были скорректированы с учетом эффекта внутреннего фильтра. Для уменьшения вклада эффекта внутреннего фильтра в регистрируемую интенсивность флуоресценции БСА был выбран соответствующий диапазон концентраций тяжелых металлов (до 10<sup>-4</sup>М, включительно), при котором вклад данного эффекта минимален. Анализ спектров и зависимостей максимума спектров флуоресценции от концентрации

различных тяжелых металлов позволил сделать вывод о доступности триптофановых остатков для ионов тяжелых металлов.

Тщательный анализ спектров поглощения БСА выявил изменения в спектрах поглощения белка при добавлении в раствор тяжелых металлов концентрацией более 10<sup>-4</sup> М. В связи с этим, было сделано предположение об образовании нефлуоресцирующих комплексов в основном состоянии ионов металлов с молекулой белка и, следовательно, о возможном статическом тушении возбужденных состояний флуорофоров белка БСА – триптофанилов, что согласуется с литературными данными [2].

На основании полученных результатов можно заключить, что метод флуоресценции триптофанила белков тушения применим ДЛЯ исследования взаимодействий ионов тяжелых металлов и белковых макромолекул, и является весьма информативным методом. В работе в предположении статического варианта тушения были сделаны количественные оценки взаимодействия БСА с тяжелыми металлами. Определены характеристики связывания ионов тяжелых металлов с белком, значения которых уменьшается в ряду: Cu (II) > Pb (II) > Cd (II). Выявлено, что ионы меди обладают большей способностью связываться с белками с образованием нефлуоресцирующих комплексов, что приводит к значительному уменьшению интенсивности флуоресценции белка. найти Полученные результаты ΜΟΓΥΤ применение при создании люминесцентных биосенсоров для определения солей тяжелых металлов в биосистемах.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания № 4.1299.2014/К Минобрнауки России и при поддержке гранта РФФИ мол а №12-02-31196.

### Литература

- 1. Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Boston, MA: Springer US, 2006.
- 2. Liu Y., Chen M., Jiang L., and Song L. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2014. V. 21. № 11. P. 6994–7005.
- 3. Zhang H., Liu R., Chi Z., and Gao C. // Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2011. V. 78. № 1. P. 523–527.
- 4. Tikhonova T. N., Shirshin E. A., Budylin G. S., Fadeev V. V., and Petrova G. P.// J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 6626–6633.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ ОПТИМИЗАЦИИ К ЗАДАЧЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

# В.Р. Ташмурадова

Научный руководитель: д.т.н., профессор А.Н. Куцемако

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Решение технических задач требует компромисса между многими альтернативами. Инженер стремится к идеальному компромиссу, оптимизирующему некоторую определенную характеристику. Например, перед ним может стоять задача поиска конструкции с максимальной эффективностью, минимальными затратами или с минимальным весом.

Мы полагаем, что геометрическое программирование имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами:

1) данный подход выявляет достаточно полную картину сравнительной значимости различных параметров проекта,

- 2) геометрическое программирование более, чем обычные методы, приспособлено для цифровых вычислительных машин,
- 3) этот метод более тесно связан с инженерной сутью задачи: в частности, требуемая методом замена ограничений ограниченияминеравенствами заставляет с самого начала анализировать взаимодействие различных параметров проекта.

Основное требование этого метода состоит в том, чтобы все технические характеристики были выражены количественно в виде обобщенных положительных полиномов от регулируемых параметров. Это требование позволяет эффективно использовать геометрическое среднее и большое количество таких геометрических понятий, как векторы, векторные пространства, ортогональность и нормализация. Вот почему мы называем наш метод геометрическим программированием.

Возможность решения задач с ограничениями показывает, что геометрическое программирование не является лишь удачным приемом для решения частных задач, а представляет собой метод, применимый к решению широкого класса задач [1, 2].

Некоторые ограничения возникают естественным образом [3], в других случаях возможность рассмотрения задач с ограничениями позволяет получать решения задач, которые прямо не могли бы быть решены геометрическим программированием.

1. Введение дополнительных переменных

Допустим, что наша задача заключается в минимизации функции

$$g_0(\mathbf{t}) = (t_1^{-1} + t_2)^{\pi} (t_1 + t_2^{-2})^e, \tag{1}$$

которая не является позиномом. Геометрическое программирование прямо не применимо. Поэтому заменим эту задачу эквивалентной задачей минимизации функции

$$g_0(\mathbf{t}) = t_3^{\pi} t_4^e \tag{2}$$

при ограничениях

$$t_3 \ge t_1^{-1} + t_2 \quad \text{if} \quad t_4 \ge t_1 + t_2^{-2}.$$
 (3)

Эта новая задача, после введения дополнительных переменных  $t_3$  и  $t_4$ . Минимизировать

$$g_0(\mathbf{t}) = t_3^{\pi} t_4^e \tag{4}$$

при ограничениях

$$g_1(\mathbf{t}) = \frac{1}{t_1 t_3} + \frac{t_2}{t_3} \le 1 \qquad \mathbf{M} \qquad g_2(\mathbf{t}) = \frac{t_1}{t_4} + \frac{1}{t_2^2 t_4} \le 1.$$
 (5) (6)

Имеем:

степень трудности = 5 членов - 4 переменных -1=0.

Если степень трудности прямой задачи равна нулю, решение двойственной задачи сводится решению системы линейных уравнений. Запишем вид двойственной функции:

$$v(\boldsymbol{\delta}) = \left(\frac{1}{\delta_1}\right)^{\delta_1} \left(\frac{1}{\delta_2}\right)^{\delta_2} \left(\frac{1}{\delta_3}\right)^{\delta_3} (\delta_2 + \delta_3)^{\delta_2 + \delta_3} \left(\frac{1}{\delta_4}\right)^{\delta_4} \left(\frac{1}{\delta_5}\right)^{\delta_5} (\delta_4 + \delta_5)^{\delta_4 + \delta_5}$$
(7) (8)

Так как  $g_0(\mathbf{t})$  – одночленный позином, то условие нормализации будет  $\delta_1$  =1.

Выпишем условия ортогональности: 
$$\begin{cases} -\delta_2 & +\delta_4 & = 0, \\ \delta_3 & -2\delta_5 = 0, \\ \pi\delta_1 - \delta_2 - \delta_3 & = 0, \\ e\delta_1 & -\delta_4 - \delta_5 = 0. \end{cases}$$
 (9)

Из условий нормализации (8) и ортогональности (9) составим систему уравнений для нахождения точки максимума двойственной функции:

$$\begin{cases}
\delta_{1} &= 1, & \delta_{1}' = 1, \\
-\delta_{2} &+ \delta_{4} &= 0, & \delta_{2}' = 2e - \pi, \\
\delta_{3} &- 2\delta_{5} = 0, & \Rightarrow \delta_{3}' = 2(\pi - e), \\
\pi \delta_{1} - \delta_{2} - \delta_{3} &= 0, & \delta_{4}' = 2e - \pi, \\
e \delta_{1} &- \delta_{4} - \delta_{5} = 0, & \delta_{5}' = \pi - e.
\end{cases}$$
(10)

Вычислим максимум двойственной функции.

Для этого подставим (10) в (7)

$$v(\delta') = \left(\frac{1}{2e - \pi}\right)^{2e - \pi} \left(\frac{1}{2(\pi - e)}\right)^{2(\pi - e)} \pi^{\pi} \left(\frac{1}{2e - \pi}\right)^{2e - \pi} \left(\frac{1}{\pi - e}\right)^{\pi - e} e^{e} =$$

$$= \left(\frac{1}{2e - \pi}\right)^{2(2e - \pi)} \left(\frac{1}{\pi - e}\right)^{3(\pi - e)} \left(\frac{1}{2}\right)^{2(\pi - e)} \pi^{\pi} e^{e}.$$
(11)

Найдем минимизирующий вектор  $\mathbf{t}'$ . Для этого применим формулы, которые используют позиномы, входящие в ограничения

$$\begin{cases}
\frac{1}{t_{1}t_{3}} = \frac{\delta_{2}}{\delta_{2} + \delta_{3}} = \frac{2e - \pi}{\pi}, & t'_{1} = \frac{4(\pi - e)^{3}}{(2e - \pi)^{3}}, \\
\frac{t_{2}}{t_{3}} = \frac{\delta_{3}}{\delta_{2} + \delta_{3}} = \frac{2(\pi - e)}{\pi}, & t'_{2} = \frac{(2e - \pi)^{2}}{2(\pi - e)^{2}}, \\
\frac{t_{1}}{t_{4}} = \frac{\delta_{4}}{\delta_{4} + \delta_{5}} = \frac{2e - \pi}{e}, & \Rightarrow t'_{3} = \frac{\pi(2e - \pi)^{2}}{4(\pi - e)^{3}}, \\
\frac{1}{t_{2}^{2}t_{4}} = \frac{\delta_{5}}{\delta_{4} + \delta_{5}} = \frac{\pi - e}{e}, & t'_{4} = \frac{4e(\pi - e)^{3}}{(2e - \pi)^{4}}.
\end{cases}$$
(12)

Итак, минимум  $g_0(\mathbf{t}')$  равен значению максимума двойственной функции (11) и достигается в минимизирующей точке, компоненты которой есть (12).

Отметим, что метод геометрического программирования дает минимальное значение позинома  $g_0(\mathbf{t})$  без предварительного определения минимизирующей точки  $(t'_1, t'_2, ..., t'_m)$ . Этим он существенно отличается от обычного похода к задаче минимизации. В методе геометрического программирования в первую очередь определяется точка  $(\delta'_1, \delta'_2, ..., \delta'_n)$ , которая максимизирует двойственную функцию  $v(\delta)$  при условиях ортогональности и нормализации.

3 а м е ч а н и е. Так как минимальное значение прямой функции равно максимальному значению двойственной функции [2, 3], то это

общее оптимальное значение может быть аппроксимировано с произвольной заданной точностью.

## Литература

- 1. Даффин Р. Геометрическое программирование / Р. Даффин, Э. Питерсон, К. Зенер.- М.: Мир, 1972. 311 с.
- 2. Куцемако А.Н. Геометрическое программирование /А.Н. Куцемако.-Саратов, сарат. гос. тех. ун-т., 2003. 70 с.
- 3. Бекишев Г.А. Элементарное введение в геометрическое программирование / Г.А. Бекишев, Н.И. Кратко.- М.: Наука, 1980. 143 с.

# ВОЛКОННО-ОПТИЧЕСКИЙ ДАТЧИК ДАВЛЕНИЯ ОТРАЖАТЕЛЬНОГО ТИПА, ОСНОВАННЫЙ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФИЗИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В НАНОМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Т.И. Мурашкина, Т.И. Истомина<sup>\*</sup>, Н.А. Хасаншина<sup>\*</sup>, Е.А. Шачнева<sup>\*</sup> Научный руководитель: д.т.н., профессор Т.И. Мурашкина

Пензенский государственный университет, г. Пенза \*Пензенский государственный технологический университет, г. Пенза

Последние годы ознаменовались бурным ростом интереса к неё. И нанотехнологии И инвестиций В ЭТО вполне понятно, нанотехнологии обеспечивают высокий потенциал экономического роста, от которого зависят технологическая и оборонная безопасность, ресурсо- и энергосбережение, качество населения. Поэтому жизни разработчиками средств измерений встает задача создания нового класса измерительных устройств, где ведутся работы с веществом на уровне

отдельных атомов. Необходимо разрабатывать средства измерений, использующие материалы, полученные методами нанотехнологий, а также использовать физические эффекты в нанометровом диапазоне. К такому эффекту относится так называемый эффект туннелирования, который в оптике называют «туннельный эффект». Суть его заключается в проникновении оптического излучения в материал на глубину, равную длине волны излучения. Изменение состояния материала в пределах данной длины ведет к изменению параметров оптического излучения. Авторы данной статьи предлагают данный эффект использовать при разработке волоконно-оптических датчиков давления (ВОДД), при чем без координального изменения базовых конструктивов, то есть максимально используя ранее разработанные конструкции датчиков давления, в частности ВОДД отражательного типа [1, 2].

Известные ВОДД отражательного типа, содержащие оптические волокна, установленные на фиксированном расстоянии от светоотражающей металлической мембраны, процесс измерения давления в которых осуществляется путем регистрации изменения интенсивности отраженного светового потока в зависимости от прогиба мембраны, имеют один существенный недостаток: высокую температурную погрешность, обусловленную изменением геометрических размеров датчиков.

Особо привлекательной в этом датчике является возможность использования в качестве мембраны кварцевой пластины малых габаритов (радиус мембраны при измерении давления в диапазоне 0...300 кгс/см<sup>2</sup> составит приблизительно 4...5 мм). Такое конструктивное решение снизить погрешность, обусловленную изменением позволяет конструктивных параметров датчика при изменении температуры окружающей среды. Использование кварцевого стекла позволяет свести данную составляющую погрешности до минимума. Так, например, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) кварцевого стекла марки C5-1 составляет  $5\cdot10^{-7}$   $1/^{\circ}$ С, и при изменении температуры в диапазоне от минус 100 до  $+500^{\circ}$ С относительное расширение материала составит приблизительно 0,0025 %, изменение модуля Юнга приведет к дополнительной погрешности, не превышающей в данном диапазоне температур 1 %.

Основные этапы процесса сборки ИП данного датчика (рис. 1, 2).

- 1. Рабочие торцы оптических волокон 1 временно неподвижно закрепляются в металлической втулке 2.
- 2. Затем на расстоянии l от поверхности втулки 2 таким же образом крепятся на каждое волокно в отдельности наконечники 3, после чего совместно с волокнами они срезаются под углом  $\Theta$  и полируются по сечению A-A, после этого наконечники и втулка удаляются (рис. 1,a).
- 3. Концы двух оптических волокон 1 (подводящего и отводящего световые потоки), у которых рабочие торцы срезаны под углом  $\Theta$ , вклеиваются в металлическую втулку 4 из стали 29НК на расстоянии b относительно друг друга таким образом, чтобы свободные концы волокон выступали над поверхностью пластины на высоту l, определяемую из выражения:

$$l = \frac{\pi}{2}R + \frac{d_{OB}}{tg\Theta}.$$

4. Оптические волокна 1 укладываются на "подушку" 5 под радиусом:  $R \ge 5...10 d_{\mathrm{OB}}$ .

"Подушка" 5 представляет собой деталь треугольной формы с углом при вершине равным  $2\Theta$ , с углублением, повторяющим форму оптического волокна, соответственно глубина и ширина углубления соответствуют внешним размерам оптического волокна. Длина основания треугольника в сечении A-A равна b-d<sub>OB</sub>. Для исключения поломов оптических волокон угол при вершине закруглен, причем расчетный радиус скругления

поверхности углубления, на которую укладывается оптическое волокно, определяется выражением:

$$R=rac{2}{\pi}ig(l-rac{d_{
m OB}}{tg\Theta}ig).$$

Рис. 1. Процесс изготовления ВОДД на основе туннельного эффекта: a - формирование скошенных торцов ОВ;  $\delta$  - крепление ОВ в металлической втулке

Для обеспечения точной сборки, целесообразно, чтобы допуск на размер R был положительным. Это позволит в случае необходимости довести его до требуемого значения (рис. 2,a).

5. Чтобы оптические волокна лежали на "подушке" 5, они к ней сверху прижимаются металлической крышкой 6, которая с помощью сварки скрепляется со втулкой 4. Крышка 6 по центру имеет сквозное отверстие, шириной, равной диаметру оптического волокна, и длиной:

$$a = 2H \text{tg}\Theta$$
,

где  $H \approx d_{OB}$ . Свободное пространство под крышкой заполняется клеящим составом, например ситаллоцементом (рис. 2,  $\delta$ ).

- 6. Часть оптических волокон, которая оказалась выше крышки на величину H, срезается вдоль поверхности Б-Б и полируется (рис. 2,6).
- 7. Внутренний диаметр отверстия  $d_0$  должен быть меньше внешнего диаметра мембраны (рис. 2, $\epsilon$ ).

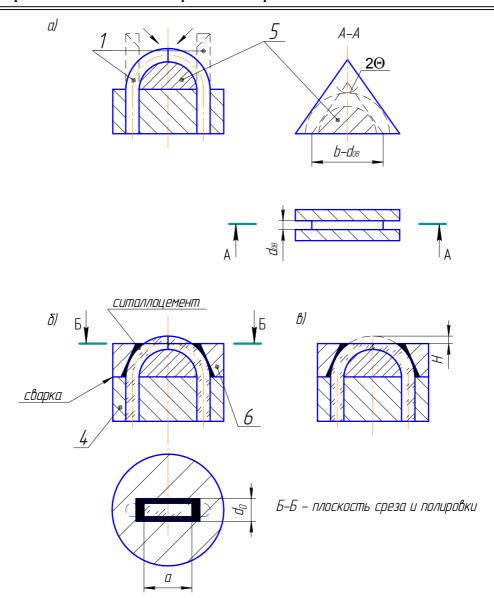


Рис. 2. Процесс изготовления измерительного преобразователя ВОДД на основе туннельного эффекта

Для задания зазора между мембраной и скошенными торцами ОВ предложено в конструкцию ввести мембранный блок, представляющий собой конструктивный элемент в виде крышки 1, соединенные между собой с помощью ситаллоцемента (рис.3).

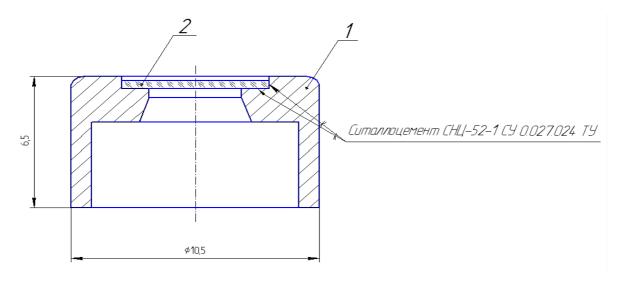


Рис. 3. Мембранный блок: 1 – крышка, 2 – мембрана

В этом случае требуемый зазор между мембраной и скошенными торцами ОВ обеспечивается путем доводки поверхности крышки до требуемого размера.

Чтобы модуляция оптического сигнала в зоне измерения осуществлялась за счет туннельного эффекта необходимо, чтобы размер зазора был приблизительно равен длине волны излучения (например, для инфракрасного излучения  $h\approx 1$  мкм).

8. Полученные сборки соединяются между собой с помощью импульсной сварки таким образом, чтобы совпали их оси симметрии.

#### Литература

- 1. Пат. 2253850 РФ, МПК<sup>6</sup> G01 L 11/02, 19/04. Волоконно-оптический датчик давления/ Е.А.Бадеева, А.В. Гориш, Т.И. Мурашкина, А.Г. Пивкин; опубл. 10.06.2005. Бюл. № 16.
- 2. Бадеева Е.А., Гориш А.В., Крупкина Т.Ю., Мурашкина Т.И., Пивкин А.Г. Волоконно-оптический датчик давления на туннельном эффекте// Датчики и системы. 2005 №8. с.10-12.

## МОДУЛЯЦИОННОЕ СПЕКЛ-ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СРЕД

Е.А. Исаева, А.А. Исаева<sup>\*</sup>, Ю. Агапова, М.А. Мачеев Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.А. Исаева

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Поляризационные эффекты, возникающие при взаимодействии лазерного излучения co случайно неоднородными микро-И наноструктурированными средами, играют важную роль во многих биомедицинских приложениях и материаловедении. Подобные эффекты активно исследовались на протяжении последних двух десятилетий. В работах [1-2]продемонстрировано, что двухслойных наноструктурированных материалах может быть создано асимметричное эффективное преобразование поляризации. Одновременно с этим метод спекл-спектроскопии активно внедряется ДЛЯ зондирования наноструктурированных сред [3-4]. Подобные исследования играют важную роль для развития метода поляризационно-чувствительной спеклспектроскопии, предложенной в работе [5]. Также при исследовании микро- и наноструктурированных материалов особый интерес вызывают полимерные материалы, внедряемые в качестве матриц при создании композиционных материалов [6-8].

В данной работе представлены результаты исследования степени поляризации рассеянного многократно рассеивающей слоистой средой лазерного излучения в условиях модуляции лазерного излучения. Также проведены исследования спекл-полей, сформированных слоистой

случайно-неоднородной средой в условиях модуляции лазерного излучения.

На рис. 1 а представлена схема экспериментальной установки, собранной для изучения интегральных характеристик поляризационной структуры рассеянного слоистыми средами зондирующего излучения. Для регистрации спекл-картин, полученных В условиях рассеяния модулированного лазерного излучения исследуемыми средами, использовалась камера, представленная на рис. 1.б. Лазерная система ТОРТІСА DL 100 состояла из двух блоков: 1- лазерной головки DL 100,  $\lambda$ = 830 nm, 2- модуль для контроля лазерного излучения. Исследуемые многослойные среды представляли собой совокупность одного или нескольких слоев полистирольной пленки. Толщина одного слоя пленки составляла 0.1 мм. Структура слоя представляла собой неупорядоченную структуру с микроблоками порядка 500 нм [9].

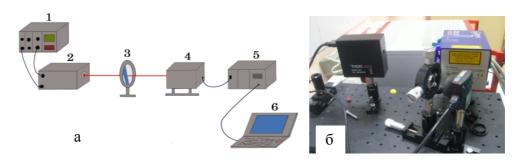


Рис. 1. а) Схема экспериментальных установок для исследования поляризационных параметров многократно рассеянного лазерного излучения: 1-2 перестраиваемая по частоте лазерная система TOPTICA DL 100; 3-исследуемая среда; 4- поляризационная головка PAN5710IR1 (700-1000 нм); 5- автоматизированный поляриметр производства Thorlabs (тип PAX5710); 6- ПК; б) фотография установки для исследования спекл-полей, сформированных слоистой многократнорассеивающей средой в условиях модуляции лазерного излучения.

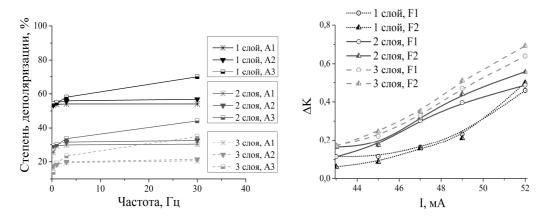


Рис.2 а) Зависимость степени деполяризации одно-, двух- и трехслойных сред при модуляции зондирующего лазерного излучения посредством изменения частоты входного на лазерный диод сигнала: A1, A2, A3 — минимальные амплитуды периодически изменяющегося сигнала, подающегося на лазерный диод, равные 37, 49, 52 mA соответственно; б) зависимость падения контраста  $\Delta K$  спекл-структуры рассеянного слоистыми средами светового поля от минимальных значений амплитуды I периодически изменяющего входного на лазерный диод сигнала при различных частотах модуляции F1 и F2 равных 1 и 30  $\Gamma$ ц, соответственно.

На рис. 2 а) представлена зависимость степени поляризации рассеянного одно-, двух- и трехслойной средами света от частоты сигнала тока подающегося на лазерный диод и создающего амплитудную модуляцию лазерного излучения.

На рис.2 б) представлена зависимость падения контраста изображения, формируемого при рассеянии лазерного излучения одно-, двух- и трехслойной средами от амплитуды сигнала тока подающегося на лазерный диод и создающего амплитудную модуляцию лазерного излучения.

Анализ экспериментальных данных показывает, что падение контраста спекл-картины, формируемой при рассеянии амплитудномодулируемого лазерного излучения слоистыми средами, имеет тенденцию к постепенному возрастанию при увеличении амплитуды сигнала тока, подающегося на лазерный диод. Степень поляризации

рассеянного исследуемыми средами излучения уменьшается c увеличением толщины среды и наблюдается постепенное возрастание кривой при увеличении частоты токового сигнала. Наибольшее значение падение контраста  $\Delta K \approx 0.65$  соответствует трехслойной среде, при этом большей частоты модулирующего сигнала характерно более значительное падение контраста, что соответствует большей степени деполяризации рассеянного средой излучения. При увеличении толщины среды от 0.1 до 0.3 мм изотропизация излучения соответствует увеличению степени деполяризации излучения на ~ 25%. Падение контраста и степени поляризации являются важными параметрами анализа свойств методом поляризационнооптических рассеивающих сред чувствительной спекл-спектроскопии, а также могут быть использованы в качестве информативных параметров при разработке композиционных материалов.

#### Литература

- 1. M. Naruse, H. Hori, S. Ishii, A. Drezet, S. Huant, M. Hoga, Y. Ohyagi, T. Matsumoto, N. Tate, and M. Ohtsu. Unidirectional light propagation through two-layer nanostructures based on optical near-field interactions // JOSA B. Vol. 31. № 10. pp. 2404-2413 (2014)
- 2. M. Naruse, N. Tate, Y. Ohyagi, M. Hoga, T. Matsumoto, H. Hori, A. Drezet, S. Huant, M. Ohtsu. Optical near-field-mediated polarization asymmetry induced by two-layer nanostructures // Opt Express. V.21. №19. pp.21857-70. (2013)
- 3. W. Langbein.Coherent optical spectroscopy of semiconductor nanostructures // Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi". №5. pp.255-312. (2010)
- 4. G. Kocherscheidt , W. W. Langbein, R.Zimmermann . Spectral speckle analysis: a new method to measure coherence and dephasing in

semiconductor nanostructures // Proc. SPIE 5023, 10th International Symposium on Nanostructures: Physics and Technology. V.197. (2002)

- 5. D. A. Zimnyakov, J.-T. Oh, Y. P. Sinichkin, V. A. Trifonov, E. V. Gurianov. Polarization-sensitive speckle spectroscopy of scattering media beyond the diffusion limit // JOSA A. Vol. 21. №1. pp. 59-70 (2004)
- 6. R.-M. Wang, S.-R. Zheng, Y.-P. Zheng. Polymer Matrix Composites and Technology. Woodhead Publishing. Sawston, Cambridge. 2011. 568 p.
- 7. "In Focus": Polymer Matrix Composites High Performance and Full of Promise Patrice Pages. V.5. №2. (2005)
- 8. P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities // Mat.Res. V.12. Print version ISSN 1516-1439. (2009)
- 9. Г.М. Бертнев, Ю.В. Зеленев. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983 г. 391 с.

### ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА $\mathrm{Fe}^{3+}$

М.А. Викулова, В.Р. Нигматуллин, О.С. Рослякова Научный руководитель: к.х.н., доцент Е.В. Третьяченко

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Широкое использование химических веществ в обрабатывающих отраслях промышленности приводит к образованию большого количества сточных вод, содержащих высокий уровень тяжелых металлов, которые не поддаются биохимическому разложению и способны аккумулироваться в

окружающей среде и тканях живых организмов, тем самым создавая экологические проблемы и проблемы здравоохранения.

Железо присутствует практически во всех сточных водах. Как правило, оно находится в растворенной форме в виде двухвалентного иона, который быстро окисляется до трехвалентного состояния.

При концентрации железа выше 1 мг/л вода приобретает желтоватобурую окраску, характерный металлический привкус и запах, что делает ее неприемлемой как для технического, так и для питьевого применения. В связи с этим практически повсеместно действует предельно допустимая концентрация (ПДК) железа по органолептическим признакам, находящаяся на уровне 0,3 мг/л [1].

В связи с этим очистка сточных вод, содержащих ионы железа, является необходимым мероприятием по борьбе с загрязнением воды и становится все более важным с увеличением промышленной деятельности.

Как правило, способами удаления железа из сточных вод являются методы химического осаждения, коагуляции, флокуляции и флотации [2], используются также мембранная фильтрация: ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос [3]; электрохимические методы очистки: электродиализ, мембранный электролиз и электрохимическое осаждение, электроэкстракция [4]; сорбционные методы: ионный обмен [5], адсорбция [6], биосорбция [7].

Однако проблема, связанная с утилизацией образующихся после очистки железосодержащих сточных вод продуктов, остается актуальной.

Полититанаты калия (ПТК), представляющие собой класс соединений с общей химической формулой  $K_2O \cdot nTiO_2$  (2 < n < 6), обладают хорошей ионообменной способностью благодаря слоистой структуре и большой величине межслойного пространства и, как следствие, выступают в качестве перспективных ионообменников и нейтрализаторов. Кроме того, результатом очистки сточных вод являются

композиционные материалы в виде ПТК, интеркалированного ионами железа и декорированного наночастицами Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe(OH)<sub>3</sub>, которые, согласно нашим предыдущим исследованиям, имеют высокую фотокаталитическую активность в видимой области спектра. Это исключает потребность в захоронении или ином способе обработки продуктов очистки, так как при использовании в качестве реагента-очистителя ПТК образуются материалы, которые могут применяться как фотокатализаторы деградации органических соединений.

Таким образом, целью данной работы является изучение возможности применения полититанатов калия для удаления ионов железа (III) из водных растворов, а также получения эффективных в видимой области спектра фотокатализаторов на основе продуктов очистки.

Образцы полититаната калия (ПТК), используемые в исследовании, синтезированы в соответствии с методикой работы [8]. В качестве модельного железосодержащего раствора использован водный раствор сульфата железа (III)  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ .

Значение водородного показателя рН системы ПТК-сульфат железа (III) варьировали добавлением 30% раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  или 1М раствора гидроксида натрия NaOH и фиксировали с помощью иономера марки «И-160МП». Остаточное содержание ионов железа (III) в растворе определяли по реакции образования желтого комплекса с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра «Evolution 300».

По предварительным исследованиям установлена зависимость остаточной концентрации ионов железа (III) в растворе от рН среды. Отмечено, что с увеличением водородного показателя возрастает количество удаляемого металла, приходящееся на 1 г ПТК. Это объясняется характером процессов, происходящих в различных условиях. Необходимо отметить, что с помощью полититаната калия (m(ПТК) = 2 г

на 200 мл раствора) раствор с исходной концентрацией ионов железа (III) 0.7 г/л при рH = 4 полностью очищается от ионов металла — загрязнителя.

Увеличение дозы ПТК до 30 г/л при нерегулируемом и естественно возрастающем до 3,85 водородном показателе среды приводит к очистке раствора от иона тяжелого металла до уровня ниже ПДК в 3 раза.

Полученные железосодержащие продукты на основе ПТК демонстрируют высокую фотокаталитическую активность под действием видимого излучения, обеспечивая до 97 % деградации модельного красителя метиленового синего с исходной концентрацией 40 мг/л.

Таким образом, можно сделать вывод о полититанате калия как эффективном реагенте для очистки железосодержащих растворов до заданного стандарта. При этом решается проблема утилизации продуктов обработки сточных вод благодаря высокой фотоактивности получаемых материалов и, следовательно, их практической значимости.

#### Литература

- 1. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Введ. 2003–15–06. М., 2003. 93 с.
- 2. Polat H. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation / H. Polat, D. Erdogan // Journal of Hazardous Materials. 2007. № 148. P. 267–273.
- 3. Recovery of iron (III) from aqueous streams by ultrafiltration / X. Bernat, A. Fortuny, F. Stüber et al. // Desalination. 2008. № 221. P. 413–418.
- 4. Electroextraction of heavy metals from diluted solutions by a process combining ion-exchange resins and membranes / A. Smara, R. Delimi, C.

Poinsignon et al. // Separation and Purification Technology. – 2005. – № 44. – P. 271–277.

- 5. Popa C. The study of iron (II) removal from 34% calcium chloride solutions by chelating resin Purolite S930 / C. Popa, P. Bulai, M. Macoveanu // Environmental Engineering and Management Journal. − 2010. − Vol. 9, № 5. − P. 651–658.
- 6. Veli S. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay / S. Veli, B. Alyuz // Journal of Hazardous Materials. 2007. № 149. P. 226–233.
- 7. Biosorption of copper(II), lead(II), iron(III) and cobalt(II) on Bacillus sphaericus-loaded Diaion SP-850 resin / M. Tuzen, O.D. Uluozlu, C. Usta et al. // Analytica Chimica Acta. − 2007. − № 581. − P. 241–246.
- 8. Sanchez-Monjaras T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied  $TiO_2/K_2O$  miolar ratio / T. Sanchez-Monjaras', A.V. Gorokhovsky, J.I. Escalante-Garcia // Journal of the American Ceramic Society. -2008. Vol. 91, № 9. P.3058–3065.

#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО-БАЛОК НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ БЕРНУЛЛИ – ЭЙЛЕРА С УЧЕТОМ ПЕРЕМЕННОЙ ДИССИПАЦИИ

#### Е.Т. Кулдраков

Научный руководитель д.ф.-м.н., профессор М.В. Жигалов

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Микро- и наноразмерные балки все более и более широко используются в электромеханических системах, таких как датчики

колебаний [1], электро-микро-приводы [2]. Кроме того, эксперименты подтверждают значение влияния нелинейности на поведении микро и нано механических резонаторов [3].

Анализ литературы по тематике работы показывает, что в настоящее время значительное внимание уделяется относительно новому явлению в нелинейной динамике – хаотическим колебаниям [4].

Однако, несмотря на это стохастические колебания диссипативных, геометрически нелинейных балок Эйлера-Бернулли с учетом переменной диссипации мало изучены. Данная работа ставит своей целью частично заполнить указанный пробел.

Математическая модель динамики балки Эйлера-Бернулли

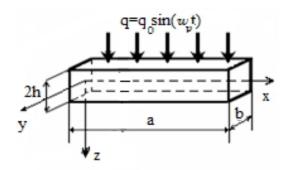


Рис.1

Введем систему координат XOZ (рис.1). Пусть в области  $\Omega = \left\{x \in [0,a]; -h \le z \le h; -\frac{b}{2} \le y \le \frac{b}{2}\right\}$  рассматривается тонкая, упругая балка, деформация срединной поверхности которой  $\varepsilon_x = u_x' + 1/2(w_x')^2$ , где w(x,t) - прогиб балки, u(x,t) - перемещение срединной линии вдоль оси ox. Предполагается, что по гипотезе Эйлера — Бернулли нормаль к срединной линии остается перпендикулярной к ней в процессе деформирования балки:  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_x - zw_{xx}''$ , где  $\varepsilon_x$  - деформация в срединной линии [5].

Система дифференциальных уравнений в перемещениях, описывающих движения балки с учетом диссипации энергии, при безразмерных параметрах

$$\overline{w} = \frac{w}{(2h)}, \ \overline{u} = \frac{ua}{(2h)^2}, \ \overline{x} = \frac{x}{a}, \ \lambda = \frac{a}{(2h)}, \ \overline{q} = q \frac{a^4}{(2h)^4 E},$$

$$\overline{t} = \frac{t}{\tau}, \ \tau = \frac{a}{c}, \ c = \sqrt{\frac{Eg}{\gamma}}, \ \overline{\varepsilon}_i = \varepsilon_i \frac{a}{c}, i = 1,2$$
(1)

принимает вид:

$$\begin{cases} u''_{xx} + L_3(w, w) - \ddot{u} = 0, \\ \frac{1}{\lambda^2} \left\{ L_2(w, w) + L_1(u, w) - \frac{1}{12} w_{xxxx}^{IV} \right\} - \ddot{w} - \varepsilon \dot{w} + q = 0, \end{cases}$$
 (2)

здесь черточки над безразмерными параметрами для простоты опущены. Введены следующие обозначения:  $L_1(u,w)=u_{xx}''w_x'+u_x'w_{xx}''$ ,  $L_2(w,w)=1.5\cdot w_{xx}''(w_x')^2$ ,  $L_3(w,w)=w_{xx}''w_x'$ ,  $\varepsilon=\varepsilon(t)$  - коэффициент диссипации, зависящий от времени  $t;\ q=q(x,t)=q_0\cdot\sin(\omega t)$  - поперечная нагрузка, E - модуль Юнга,  $\rho$ ,  $\gamma$  - плотность и объемный вес материала балки, g - ускорение свободного падения.

К уравнениям (2) присоединим уравнения на границе: «шарнир – шарнир»

$$w(0,t) = w(a,t) = u(0,t) = u(a,t) = w_{xx}''(0,t) = w_{xx}''(a,t) = 0$$
(3)

К системе уравнений (2), (3) присоединим уравнения для начальных условий:

$$w(x,t)_{|t=0} = \dot{w}(x,t)_{|t=0} = u(x,t)_{|t=0} = \dot{u}(x,t)_{|t=0} = 0.$$
(4)

Бесконечномерная задача (2) — (7) с помощью метода конечных разностей, с аппроксимацией  $O(c^2)$  сводится к конечномерной — системе обыкновенных дифференциальных уравнений. В каждом узле сетки получим следующую систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases}
L_{1,c}(w_i, u_i) = \varepsilon(\dot{w})_i + (\ddot{w})_i \\
L_{2,c}(w_i, u_i) = (\ddot{u})_i, (i = 0, ..., n)
\end{cases}$$
(5)

где, n- число разбиений по пространственной координате, c — шаг по пространственной координате.

К системе уравнений (5) присоединим граничные и начальные условия:

$$w_0 = 0; w_n = 0; u_0 = 0; u_n = 0;$$
 (6)

$$w(x_i)_{|t=0} = 0; \ u(x_i)_{|t=0} = 0; \ \dot{w}(x_i)_{|t=0} = 0; \ \dot{u}(x_i)_{|t=0} = 0, (i = 0, ..., n)$$
 (7)

Полученную систему (5), с граничными и начальными условиями (6) и (7) решаем методом Рунге-Кутта четвертого порядка точности.

#### Численные результаты

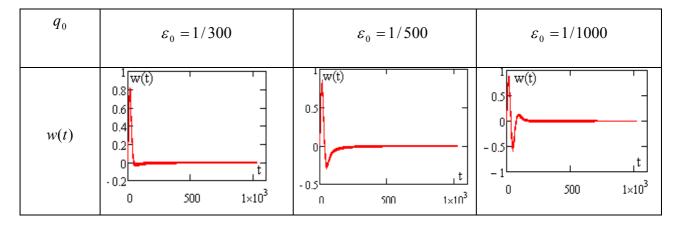
Далее приведены результаты для следующих физико-геометрических параметров:  $\lambda = 50$ , n = 80,  $\omega = 6.9$ ,  $q_0 = 1000$ ,  $t \in [0; 1024]$ .

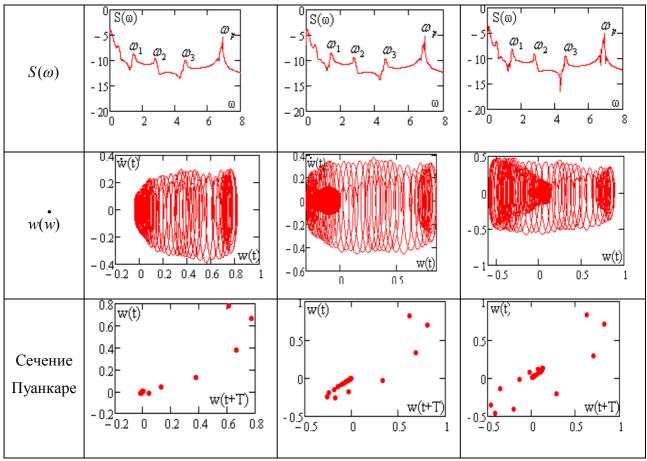
Рассматривался следующий вид переменной диссипации:

$$\epsilon = \epsilon_0 * (t + 0.001)$$
, где  $\epsilon_0$  принимали значения 1/300;1/500;1/1000 .

В таблице 1 приведены вид сигнала w(t), спектра мощности  $S(\omega)$ , построенного на основе быстрого преобразования Фурье, фазового портрета  $w(\dot{w})$ и сечения Пуанкаре. Значения приведены для различных значений  $\varepsilon_0$  при  $q_0=1000$ .

Таблица 1





Как видно из таблицы, при различии сигнала, фазового портрета и сечения Пуанкаре, спектр мощности имеет одинаковую структуру. Более того, частоты, на которых происходят колебания, для различных значений  $\varepsilon_0$  совпадают и равны  $\omega_1$  =1.45;  $\omega_2$  = 2.8;  $\omega_3$  = 4.6;  $\omega_p$  = 6,9, соответственно. Это говорит о том, что энергетическая составляющая колебательного процесса не зависит от коэффициента  $\varepsilon_0$ . Отметим, что вид фазового портрета и сечения Пуанкаре существенно меняется для разных значений  $\varepsilon_0$ . С уменьшением значения  $\varepsilon_0$  изменяется структура фазового пространства — оно становится более сложным.

#### Литература

1. F. Y. Lun, P. Zhang, F. B. Gao, and H. G. Jia "Design and fabrication of micro-optomechanical vibration sensor", Microfabrication Tech. 120 (2006), 61–64.

- 2. M. Moghimi Zand and M. T. Ahmadian, "Vibrational analysis of electrostatically actuated microstructures considering nonlinear effects", Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul. 14 (2009), 1664–1678.
- 3. K. L. Turner, S. A. Miller, P. G. Hartwell, N. C. MacDonald, S. H. Strogatz, and S. G. Adams, "Five parametric resonances in a microelectromechanical system", Nature 396 (1998), 149–152.
- 4. Крысько В.А., Жигалов М.В., Салтыкова О.А., Десятова А.С. Диссипативная динамика геометрически нелинейных балок Бернулли Эйлера // Изв. РАН. МТТ. 2008. №6. С. 128-136
- 5. Вольмир А.С. Нелинейная динамика пластинок и оболочек. М.: Наука, 1972. – 492c.

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ Ni(II) И Fe(III) В МОДИФИЦИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ НА ХАРАКТЕР ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОЛИТИТАНАТОМ КАЛИЯ

М.А. Викулова, О.С. Рослякова, В.Р. Нигматуллин Научный руководитель: к.х.н., доцент Е.В. Третьяченко

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

В связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на природную среду проблема загрязнения водных объектов остается попрежнему актуальной. В качестве наиболее распространенных и опасных загрязнителей выступают тяжелые металлы. Разработано большое количество методов для их удаления из сточных вод, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки [1].

Ионный обмен является одним из наиболее широко применяемых методов для очистки металлосодержащих растворов. При этом отмечается, что эффективное удаление ионов загрязнителя требует ионообменника, который не только обладает высокой обменной емкостью, но и может быть легко и многократно регенерирован. Однако в таком ограничениями повсеместного случае главными использования ионообменника выступают необходимость в установке для регенерации, дополнительных реагентах, значительный расход чистой воды, опасность получения ионообменника с более низкой эффективностью очистки и образование вторичных отходов – элюатов. Указанные факторы усложняют процесс очистки и приводят к дополнительным экономическим затратам.

В последнее время в качестве перспективных ионообменников рассматривают титанаты натрия и калия. Слоистые частицы кристаллических титанатов щелочных металлов характеризуются высокой ионообменной способностью, несмотря на относительно небольшое межслойное расстояние.

Полититанат калия (ПТК), имеющий химическую формулу  $K_2O \cdot nTiO_2$  с n=2-6, является аналогом выше упомянутых соединений. Его главное отличие — величина межслойного пространства (около 2 нм), значительно превышающая данный показатель для веществ подобного типа, что обуславливает его большую ионообменную емкость и высокую скорость адсорбции и делает его потенциальным реагентом для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Кроме того, являясь производными диоксида титана, который известен как эффективный фотокатализатор, можно предположить, что продукты взаимодействия полититаната калия с растворами, содержащими ионы никеля и железа, обладают фотокаталитическими свойствами.

В связи с этим целью данной работы является изучение влияния соотношения концентрации ионов никеля и железа в растворе на ионообменную и сорбционную способность полититаната калия, а также фотокаталитическую активность образующихся продуктов.

Образцы полититаната калия (ПТК), используемые в исследовании, синтезированы в соответствии с методикой работы [2]. Для изучения ионообменных и сорбционных свойств ПТК в качестве модельных растворов использованы водные растворы сульфата никеля (II) NiSO<sub>4</sub> ·  $Fe_2(SO_4)_3$  ·  $7H_2O$  и сульфата железа (III) 9Н<sub>2</sub>О с исходными концентрациями 1 моль/л и 0,05 моль/л, соответственно. Для оценки фотокаталитической ПТК, активности продуктов на основе модифицированного солями тяжелых металлов, выбран водный раствор органического красителя метиленового синего (МС) с концентрацией 30  $M\Gamma/\Pi$ .

На первом этапе исследования к суспензии полититаната калия с концентрацией 10 г/л добавляли заданный объем растворов сульфатов соответствующих металлов для достижения следующих соотношений Ni:Fe = 2:1; 3:1; 4:1 и 5:1. Водородный показатель рН среды контролировали на уровне рН = 6 добавлением 1М раствора гидроксида натрия NaOH, исходя из установленных показателей качества воды. Систему выдерживали в течение 24 часов, затем определяли остаточное содержание ионов никеля (II) и железа (III) в растворе по реакции с диметилглиоксимом и роданидом калия, соответственно, спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра «Evolution 300».

В создаваемых экспериментальных условиях, а именно при рН = 6, наличие железа (III) в растворе оказало незначительное влияние на извлечение никеля (II) полититанатом калия при его содержании 0,01 моль/л. Ионообменная способность полититаната калия варьируется в

интервале 0,97-0,96 моль/г при изменении концентрации Fe (III) от 0 до 0,005 моль/л.

Необходимо отметить, что ионы железа при данных условиях среды, независимо от начальной концентрации, полностью удаляются за счет связывания в трудно растворимый гидроксид.

Сравнительные данные по степени деградации метиленового синего под действием видимого излучения в присутствии чистого ПТК и катализаторов на его основе с различным содержанием никеля и железа показаны в таблице 1.

Таблица 1 Степень деградации метиленового синего  $\eta$  (MC) под действием видимого излучения в присутствии катализаторов различного состава

	ПТК	IITK-Ni	ПТК-Fе	IITK-Ni/Fe (5:1)	IITK-Ni/Fe (4:1)	IITK-Ni/Fe (3:1)	IITK-Ni/Fe (2:1)
η (MC), %	70	81	81	72	85	75	53

Как видно из таблицы, полученные после взаимодействия ПТК с бинарными растворами сульфатов никеля и железа продукты имеют фотоактивность выше по сравнению с чистым ПТК и на уровне с показателями ПТК-Ni и ПТК-Fe, за исключением образца с соотношением металлов Ni:Fe = (2:1). Такое поведение можно объяснить отсутствием адсорбции красителя на поверхности стадии катализатора как необходимой составляющей фотокатализа из-за снижения числа активных центров сорбции, занятых большим количеством оксидно/гидроксидных наночастиц железа ( $C(Fe^{3+}) = 0,005$  моль/л – максимальная в данном исследовании).

Таким образом, при рН среды около 6 полититанат калия сохраняет высокую ионообменную способность по отношению к ионам никеля (II) в

присутствии варьируемого количества ионов железа (III), при этом большая часть продуктов В виде ПТК, содержащего различное соотношение ионов тяжелых металлов, характеризуется фотокаталитической активностью, сравнимой предыдущими cрезультатами.

#### Литература

- 1. Щуклин, П.В. Анализ основных направлений очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов / П.В. Щуклин, Е.Ю. Ромахина // Вестник Пермского государственного технического университета. Урбанистика. 2011.- № 3.- C. 108-119.
- 2. Sanchez-Monjaras T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O miolar ratio / T. Sanchez-Monjaras', A.V. Gorokhovsky, J.I. Escalante-Garcia // Journal of the American Ceramic Society. 2008. Vol. 91, № 9. P.3058–3065.

#### МЕТОД ПОНИЖЕНИЯ ПОРЯДКА И РАЗМЕРНОСТИ В ТЕОРИИ ПЛАСТИН

#### Р.Р. Серебряков

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор М.В. Жигалов

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

При общей массе работ по упрощению исходных многомерных, нелинейных дифференциальных уравнений, возникающих при описании математических моделей в различных областях знаний, методов, сочетающих в себе понижение порядка, размерности и линеаризацию

уравнений практически не создано [1,2]. Одним из таких подходов является метод, предложенный в работах В.А. Крысько и М.В. Жигалова [3, 4]. Этот метод позволяет свести исходную нелинейную задачу большой размерности к решению линейного уравнения типа Пуассона, на каждом шаге итерационной процедуры. В предлагаемой работе описан этот метод и решен ряд задач.

#### Метод понижения порядка

Рассмотрим тонкую изотропную пластинку S . На нее действует поперечная нагрузка q(x,y) . Дифференциальное уравнение описывающее НДС пластинки имеет вид:

$$\Delta^2 w(x, y) = q(x, y) / D, x, y \in \Omega.$$
 (1)

Граничные условия могут быть двух типов:

1) задана функция и вторая производная на границе

$$\left. \frac{\partial^2 w(x,y)}{\partial n^2} \right|_{x,y \in \Gamma} = 0, w(x,y) \Big|_{x,y \in \Gamma} = 0.$$
 (2)

Рассмотрим процедуры сведения уравнения (1) к уравнению типа Пуассона.

Граничное условие (2) позволяет ввести функцию M(x, y) в виде

$$M(x, y) = \Delta w(x, y). \tag{3}$$

Тогда уравнение (1) можно записать в виде системы уравнений

$$\begin{cases} \Delta M(x,y) = q(x,y) | D \\ \Delta w(x,y) = M(x,y) \end{cases}, \tag{4}$$

с граничными условиями

$$w(x,y)|_{x,y\in\Gamma} = 0, \quad M(x,y)|_{x,y\in\Gamma} = 0.$$
 (5)

Таким образом, бигармоническое уравнение (1) распадается на систему двух уравнений типа Пуассона.

Метод понижения размерности – метод вариационных итераций

Для решения системы (4) используется метод вариационных итераций в первом приближении [5]. Этот метод позволяет свести исходное дифференциальное уравнение в частных производных к решению обыкновенного дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами и избавляет исследователя от необходимости строить систему аппроксимирующих функций, удовлетворяющую заданным граничным условиям. Заданные вначале произвольным образом функции (заведомо удовлетворяющие некоторым условиям гладкости) в процессе вычислений уточняются, исходя из решения системы дифференциальных уравнений.

Рассмотрим подробно этот метод применительно к решению поставленной задачи. Для этого искомую функцию двух переменных представляем в виде произведения двух функций, каждая из которых зависит от одной переменной:

$$W(x,y) = W_1(x) * W_2(y).$$
(6)

Считая заданной функцию  $W_1(x)$ , определим  $W_2(x)$ . Для этого подставим представление (6) в дифференциальное уравнение для W, и применим процедуру Бубнова по направлению  $\mathcal Y$ . Получим обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$A_1 W_1''(x) + B_1 W_1(x) = C_1(x). (7)$$

Граничные условия для  $W_1(x)$ :

$$W_1(x) = 0, x = 0,1.$$
 (8)

Решая уравнение (7) с граничными условиями (8) любым численным методом, находим  $W_1$ . Считая теперь известным  $W_1$  проводим процедуру Бубнова в направлении  $^{\mathfrak{X}}$ . Получаем обыкновенное дифференциальное уравнение для  $W_2$ , решая которое находим  $W_2$ . На этом один шаг вариационных итераций заканчивается. На следующем шаге полученное

значение  $W_2$  подставляется в выражение (6). Искомой функцией вновь становится  $W_1$ . Далее процедура по нахождению  $W_1$ , а затем и  $W_2$ , повторяется. После окончания каждого шага вариационных итераций производится проверка на достижение точности решения. Окончательное выражение для прогиба примет вид:

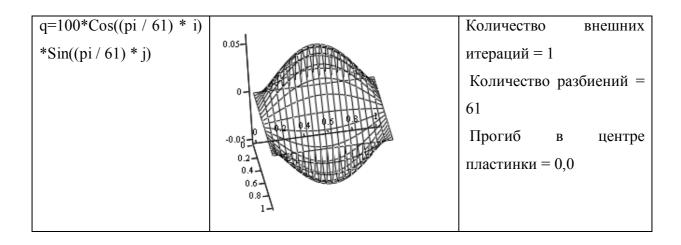
$$W(x, y) = W_1^{(k-1)}(x) * W_2^{(k)}(y),$$
(9)

где k -номер вариационной итерации.

Для решения обыкновенных дифференциальных уравнений использовался метод конечных разностей с погрешностью  $O(l^2)$ .

Таблица 1

Тип нагрузки	$\Gamma$ рафик $w(x,y)$	Результат
q=100	0.2- 0.1- 0.2- 0.4- 0.6- 0.8- 1-	Количество внешних итераций = 1 Количество разбиений = 61 Прогиб в центре пластинки = 0,25213
q=100*Sin((pi / 61) * i) *Sin((pi / 61) * j)	0.15- 0.1- 0.05- 0.2- 0.4- 0.6- 0.8- 1-	Количество внешних итераций = 1 Количество разбиений = 61 Прогиб в центре пластинки = 0,16631



В таблице 1 приведены результаты применения метода для различных видов нагрузки.

Приведенные численные примеры показывают быструю сходимость представленного метода, при достаточной точности численных результатов.

#### Литература

- 1. Жигалов М.В. Методы понижения порядка дифференциальных уравнений механики деформированного твердого тела (обзор) /°М.В. Жигалов // Вестник Саратовского государственного технического университета. №1(11).-вып. 2.- 2006. С. 13-32
- 2. Жигалов М.В. Методы линеаризации дифференциальных уравнений механики деформированного твердого тела /М.В. Жигалов, Т.В. Бабенкова / Вестник СГТУ, 2009, №2 (вып. 1) С. 24-38
- 3. Жигалов М.В., Крысько В.А. Прием сведения нелинейных уравнений в частных производных к уравнению Пуассона // Деп. в ВИНИТИ.- 1994.- № 484-В94. 41с.
- 4. Жигалов М.В. Сведение решения уравнений трехмерной теории упру-гости к решению уравнения Пуассона //Тезисы докладов 1-ой Саратовской международной летней школы по проблемам механики сплошной среды.- Саратов, 1995. С.27-28.

5. Крысько В.А., Кириченко В.Ф. О решении физически нелинейных задач теории пластин и оболочек, прямоугольных в плане методом вариационных итераций // Изв. вузов. Математика.- 1982.- №5. – 3с.

# ПРОСТРАНСТВЕННО-СЕЛЕКТИВНАЯ СПЕКЛ-КОРРЕЛОМЕТРИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СРЕД С НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ: МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

А.А. Исаева, Е.А. Исаева, А.В. Пантюков Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.А. Исаева

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Методы на основе статистических оценок спекл-модулированных полей широко применяются для определения размеров микро-[1],макрочастиц определения ДЛЯ оптических параметров политетрафторэтиленовых сред [2], процессов гелеобразования [3] и т.д. Подобные методы основаны на анализе флуктуаций модулированного лазерного излучения являющихся следствием рассеяния зондирующего излучения на ансамбле подвижных частиц. Разработка и построение адекватных математических моделей позволит наиболее использовать спекл-коррелометрический подход для оценок оптических и многократнорассеивающих динамических характеристик Для решения задачи переноса излучения в средах с многократным рассеянием используются моделирования, широко методы математического частности метод Монте-Карло.

В работе [4] предложен метод моделирования рассеяния света в биоткани по своим оптическим параметрам повторяющим роговой слой кожи человека с различной концентрацией наночастиц TiO<sub>2</sub> с использованием Монте-Карло. Для описания переноса излучения в двухслойной среде, один слой которой содержит сферические наночастицы использовалась фазовая функция представляющая собой линейную комбинацию фазовой функции Ми и Хеньи Гринштейна.

В данной работе показаны результаты численного моделирования методом Монте-Карло переноса излучения в средах со сложной структурой использованием оригинального подхода спеклкоррелометрии на основе использования локализованного источника излучения и приемника излучения с кольцевой апертурой. В качестве модельной среды был рассмотрен однородный «статический» слой протяженный «динамический» объект. Подобная модель содержащий позволяет имитировать биологические структуры различными  $\mathbf{c}$ характеристиками микроциркуляции крови.

Каждая выбранная кольцевая апертура с различными значениями радиусов внутреннего и внешнего колец селекцирует набор фотонов, траектории которых лежат в пределах объема, соответствующего проникновению излучения на заданную глубину. Такой объем, ограничивающий траектории совокупности парциальных составляющих рассеянного излучения, имеет форму «banana shape».

В качестве модельной среды был выбран «статический» однородный слой, содержащий протяженный «динамический» объект с различной геометрией и глубиной залегания, имитирующий кровеносный сосуд. Модель однородной среды представляла собой плоскопараллельный слой бесконечной ширины и бесконечной толщины (в масштабе размеров объекта; для упрощения расчетов толщина полагалась равной 10 000 мкм) с коэффициентом рассеяния  $\mu_s = 0.01 \text{мкм}^{-1}$  и поглощения  $\mu_a = 10^{-7} \text{мкм}^{-1}$  и

параметром анизотропии (g = 0.3, g = 0.6 и g = 0.9). Протяженный «динамический» объект представлял собой бесконечный цилиндр с осью, параллельной верхней границе однородной среды, и с глубиной залегания  $z_{cil} = 300$ мкм и радиусом основания равного  $R_{cil} = 100$ мкм и (рис.1). Радиус «динамического» объекта был выбран на основе анализа данных, опубликованных в литературе, согласно которым средний радиус артериол и посткапиллярных венул равен примерно 50–150 мкм.

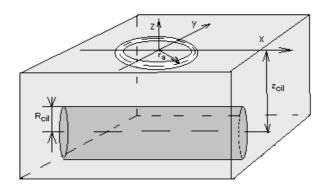


Рис. 1. Моделируемая среда и расположение кольцевого детектора относительно исследуемой среды

В ходе моделирования переноса излучения полагалось, что время экспозиции регистрируемого спекл-модулированного изображения превышает время корреляции, и парциальные составляющие, достигшие заданного «динамического» объекта, состоящего на 100% из подвижных рассеивателей, и испытавшие даже однократное взаимодействие с рассеивателями, вносили вклад В формирование регистрируемых динамических спеклов.

Как видно из рис. 2 зависимость доли составляющих обратно рассеянного излучения, испытавших столкновения с «динамическими» рассеивателями, от радиуса кольцевой апертуры  $r_a$  для «статической» среды с различными показателями анизотропии, содержащей бесконечно

протяженный плоский «динамический» объект имеет не монотонную зависимость.

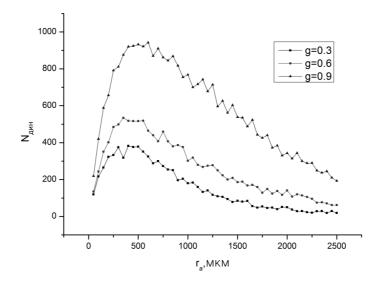


Рис. 2. Зависимость доли составляющих обратно рассеянного излучения, пропорциональной числу фотонов испытавших столкновения с «динамическими» рассеивателями, от радиуса кольцевого детектора  $r_a$  для «статической» среды с различными показателями анизотропии, содержащей бесконечно протяженный «динамический» объект

Очевидно, что глубина залегания протяженного «динамического» объекта связанная с радиусом кольцевой апертуры приемника как  $z_{cil} \approx r_a/2\sqrt{2}$ , соответствует положению максимума доли составляющих обратно рассеянного излучения, пропорциональной числу испытавших столкновения с «динамическими» рассеивателями, однако наблюдается смещение в область больших радиусов кольцевых апертур при увеличении показателя анизотропии. В ходе реализации численного Монте-Карло моделирования методом переноса излучения «статической» среде содержащей протяженный «динамический» объект использовалась фазовая функция Хеньи – Гринштейна [5-6]. Для описания переноса излучения в многослойной среде содержащей сферические наночастицы необходимо использовать фазовую функцию представляющую собой линейную комбинацию фазовых функции Хеньи – Гринштейна, с учетом полидисперности частиц.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность использования подхода пространственно-селективной спекл-коррелометрии для анализа многослойных систем, содержащих слои с наночастицами и слои с протяженными «динамическими» объектами, повторяющими по своим свойствам кровеносные сосуды.

#### Литература

- 1. Naiim M., Boualem A., Ferre C., M., Jalocha A. and Ravier P. Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements // Soft Matter, 11, pp. 28-32, 2015.
- 2. Зимняков Д.А., Исаева А.А., Исаева Е.А., Ушакова О.В., Здражевский Р.А.О спекл-коррелометрическом методе оценки транспортного коэффициента рассеяния случайно-неоднородных сред // ПЖТФ, Т.38, №2, 2012.
- 3. Kostko A.F., Chen T., Payne G.F. Dynamic light-scattering monitoring of a transient biopolymer gel // PhysicaA, 323 (1), pp. 124-138, 2003.
- 4. Popov A.P., Priezzhev A.V., Lademann J., Myllylä R.A. Effect of multiple scattering of light by titanium dioxide nanoparticles implanted into a superficial skin layer on radiation transmission in different wavelength ranges // Quantum Electron., 37(1), pp.17-21, 2007.
- 5. Pfeiffer N., Chapman G.H. Successive order, multiple scattering of two-term Henyey-Greenstein phase functions// Opt.Exp.,16(18), pp.13637-42, 2008.
- 6. Binzoni T., Leung T.S., Gandjbakhche A.H., Rüfenacht D., Delpy D.T. The use of the Henyey-Greenstein phase function in Monte Carlo simulations in biomedical optics// Phys Med Biol., 51(17), pp. 313-22, 2006.

#### ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПРОТОНИРОВАНИЯ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ НА ЕГО СТРУКТУРУ, СОСТАВ, СОРБЦИОННУЮ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Д.С. Ковалева, Л.А. Максимова, И.С. Милещенко Научный руководитель: д.х.н., профессор А.В.Гороховский

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Современные красители, широко используемые в промышленности, обладают высокой стойкостью, что затрудняет очистку сточных вод красильных производств существующими биологическими методами. Большой интерес в этом плане представляет полупроводниковый фотокатализ, в результате которого стойкие и токсичные органические загрязнители полностью минерализуются до воды и углекислого газа [1].

В настоящей работе в качестве фотокатализаторов использованы полититанаты калия (ПТК), активные в видимой области спектра. Для повышения их фотокаталитической активности используются различные методы [2-3]. Одним из таких методов является протонирование, в результате чего идут процессы ионного обмена  $K^+ \leftrightarrow H^+$  и  $K^+ \leftrightarrow H_3O^+$ , интеркаляция молекул воды в межслойное пространство ПТК и их частичная эксфолиация [3].

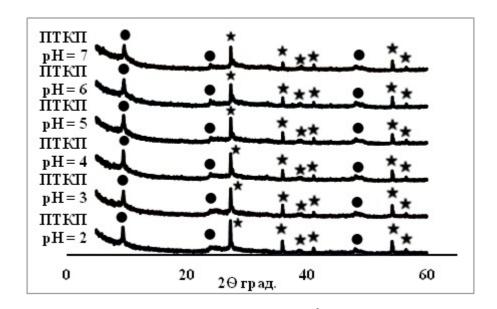
В связи с вышесказанным целью настоящей работы является получение наноразмерных полититанатов калия с различной степенью протонированния и изучение состава, структуры и фотокаталитической активности полученных материалов при облучении видимым светом.

Исходный полититанат калия подготовлен в соответствии с методикой работы [4]. Протонирование проводили при определенных

значениях pH среды, а полученные образцы обозначены: ПТКП pH = 2, ПТКП pH = 3, ПТКП pH = 4, ПТКП pH = 5, ПТКП pH = 6 и ПТКП pH = 7.

Полученные материалы исследованы с помощью РФА, энергодисперсионного анализа, и методом БЭТ. Их сорбционная способность и фотокаталитическая активность изучены на примере фотодеградации метиленового синего (МС).

Исследуемые ПТКП имеют схожую рентгено-аморфную структуру с незначительными кристаллическими включениями рутила и титановой кислоты (рис. 1). Однако более протонированные ПТК характеризуются более высокой степенью кристалличности.



	pН	$S_{VA.}, M^2/\Gamma$	K <sub>2</sub> O,	TiO <sub>2</sub> ,	SiO <sub>2</sub> ,	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	точн.	Sуд., M /1	масс.%	масс.%	масс. %	масс. %
ПТКП рН=2	1,909	71	1,14	81,87	0,37	0,44
ПТКП рН=3	3,134	131,6	1,69	83,53	0,7	0,34
ПТКП рН=4	4,048	151,6	2,74	82,27	1,1	0,35
ПТКП рН=5	4,9	174,4	3,67	81,83	1,13	0,34
ПТКП рН=6	6,02	99,8	6,34	76,5	1,37	0,35
ПТКП рН=7	7,07	84,3	8,54	72,47	1,13	0,4

Несмотря на отсутствие существенных различий в структуре ПТКП, они отличаются по химическому составу (табл. 1).

Эффективность адсорбции красителя определялась по формуле (1):

$$q = \frac{m}{S_{y\partial_{-}}} \tag{1}$$

где m — масса адсорбированного красителя, мг;  $S_{yд.}$  — удельная площадь поверхности фотокатализатора, м $^2$ /г.

Эффективность фотокаталитического разложения красителя определялась по уравнению (2):

$$ln\frac{c_0}{c_t} = at, (2)$$

где  $C_0$  и  $C_t$  — концентрация красителя в растворе, соответственно, до и после экспонирования его на свету в присутствии фотокатализатора в течение отрезка времени t, мг/л; a — фактор эффективности фотораспада адсорбированных частиц красителя в присутствии ПТКП, мин<sup>-1</sup>.

Сопоставление параметров a и q позволяет дать комплексную оценку эффективности фотокатализатора (рис. 2).

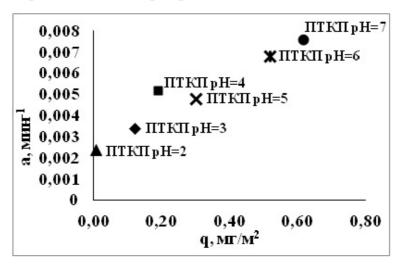


Рис. 2. Зависимость эффективности фотокаталитического разложения МС от эффективности адсорбции красителя в присутствии протонированных полититанатов калия

Анализ полученных результатов показал, с одной стороны, снижение сорбционной способности полититанатов калия при повышении степени

протонирования, что обусловлено повышением ИХ степени кристалличности более протонированных ПТК. С другой – установлено, что чем выше сорбционная способность фотокатализатора, тем выше его активность. Это объясняется фотокаталитическая тем, ПТКП фотокаталитическое разложение красителей на протекает исключительно за счет самосенсибилизации адсорбированного красителя.

Таким образом, в работе синтезированы полититанаты калия с различной степенью протонирования. Изучены структура, химический состав, удельная поверхность полученных материалов, а также их фотокаталитическая активность. Установлено, что с повышением степени протонирования увеличивается степень кристалличности полититанатов калия, при этом снижаются их сорбционная способность и фотокаталитическая активность.

#### Литература

- 1. Gaya, U. I. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems / U. I. Gayaa, A. H. Abdullah // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. -2008. N 9. P. 1-12.
- 2. Адсорбционные и фотокаталитические свойства модифицированных полититанатов калия / Е. В. Третьяченко [и др.] // Нанотехника. -2012. -№ 3. C. 56-59.
- 3. Gorokhovsky, A. V. Effect of chemical composition on the photocatalitic activity of potassium polytitanates intercalated with nickel ions / A. V. Gorokhovsky et al. // Physicochemical studies of systems and processes. 2013. Vol. 86. N 2 3. P. 343-350.
- 4. Sanchez-Monjaras T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O miolar ratio / T.Sanchez-

Monjaras, A.V.Gorokhovsky, J.I. Escalante-Garcia // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91. – № 9. – P.3058-3065.

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ ИОНАМИ Zn<sup>2+</sup> НА СОРБЦИОННУЮ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Д.С. Ковалева, И.С. Милещенко, Л.А. Максимова Научный руководитель: д.х.н., профессор А.В. Гороховский

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Промышленные стоки содержат разнообразные органические вещества, которые благодаря своей высокой стойкости и токсичности не поддаются микробному разложению. Поэтому в последнее время возрос интерес к полупроводниковому фотокатализу [1].

Слоистые полититанаты калия (ПТК), использованные в настоящей собой работе, представляют перспективные полупроводниковые фотокатализаторы [2]. Благодаря большому межслойному расстоянию ПТК высокой ионообменной обладает емкостью, ЧТО позволяет модифицировать их различными органическими и неорганическими веществами, в том числе металлами. Установлено [3], что варьируя условия синтеза можно получать различные по составу и свойствам гетероструктурные материалы на основе ПТК.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является определение влияния условий получения нанокомпозитов на основе ПТК,

модифицированных ионами цинка на их эффективность фоторазложения органических загрязнителей под действием видимого света.

Исходный полититанат калия подготовлен в соответствии с методикой, описанной в работе [4]. Модификацию ПТК ионами Zn<sup>2+</sup> проводили в кислой (pH=4,1), нейтральной (pH=7,3) и щелочной (pH=9,8) среде. Сорбционная способность и фотокаталитическая активность полученных материалов изучены на примере удаления метиленового синего (MC) из водного раствора.

Полученные образцы исследованы с помощью рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, а также БЭТ-методом. Результаты РФА показали, что все катализаторы имеют схожую рентгеноаморфную структуру с незначительными кристаллическими включениями анатаза (рис. 1). При этом с понижением рН среды кристалличность нанокомпозитов возрастает.

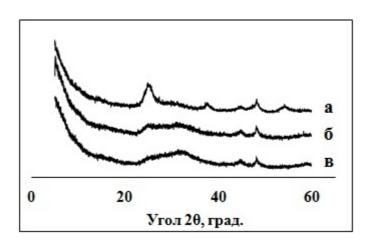


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы полититаната калия, модифицированного ионами цинка при:

a) 
$$pH = 4,1$$
; б)  $pH = 7,3$ ; в)  $pH = 9,8$ 

Удельная поверхность полученных в работе гетероструктурных материалов выше, чем у исходного полититаната калия (табл.1). В щелочной среде это связано с формированием на поверхности ПТК

квазиаморфных частиц  $ZnO/Zn(OH)_2/ZnOOH$ , а в кислой — с частичным протонированием и эксфолиацией частиц ПТК. Максимальная удельная поверхность характерна для катализатора, полученного в нейтральной среде, что обусловлено одновременным протеканием этих процессов.

Таблица 1 Удельная площадь поверхности и химический состав гетероструктурных наноматериалов ПТК-Zn

	рН	$S_{yд.}$ , $M^2/\Gamma$	Содержание оксида в продукте, масс%				
			K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	$Me_xO_y$	$SO_4$	SiO <sub>2</sub>
ПТК	-	34,6	18,5	80,1	-	-	0,9
ПТК-Zn	4,1	137,3	0,63	94,31	2,41	2,09	0,56
	7,3	169,5	0,98	67,26	30,82	0,42	0,52
	9,8	124,6	4,05	61,97	33,16	0,29	0,53

Эффективность фотокатализатора определяется его сорбционной емкостью и фотокаталитической активностью.

Сорбционную емкость q определяли по формуле (1):

$$q = \frac{m}{s_{\nu \delta_n}} \tag{1}$$

где m — масса адсорбированного красителя, мг;  $S_{yд.}$  — удельная площадь поверхности фотокатализатора, м $^2$ /г.

Фотокаталитическую активность определяли по уравнению (2):

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = at,$$
(2)

где  $C_0$  и  $C_t$  — начальная концентрация красителя и концентрация красителя в растворе после экспонирования его на свету в присутствии фотокатализатора в течение отрезка времени t,соответственно, мг/л; a — эффективность фотораспада адсорбированных частиц красителя, мин<sup>-1</sup>.

На основании комплексной оценки установлено, что эффективность фотокаталитической деградации метиленового синего возрастает в ряду  $\Pi TK$ -Zn (pH = 4,1)  $< \Pi TK$ -Zn (pH = 7,3)  $< \Pi TK$ -Zn (pH = 9,8) (puc. 2).

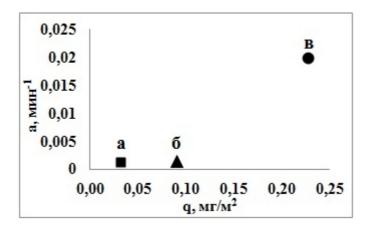


Рис. 2. Зависимость величины сорбционной емкости от эффективности фотокаталитической деградации МС в присутствии полититанатов калия, модифицированных ионами цинка при: a) pH = 4,1; б) pH = 7,3; в) pH = 9,8

Высокая фотокаталитическая эффективность ПТК-Zn (pH = 9,8) обусловлена наличием на его поверхности оксидов/гидроксидов цинка, в результате чего происходит формирование p-n-гетеропереходов, способствующих разделению зарядов в процессе фотокатализа.

Таким образом, путем модификации слоистых полититанатов калия ионами цинка в различных условиях среды, получены гетероструктурные нанокомпозиты, отличающиеся по своим структуре и свойствам. Сорбционная и фотокаталитическая активность полученных материалов изучена на примере фотокаталитической деградации метиленового синего. Установлено, что наиболее эффективным фотокатализатором является ПТК-Zn, полученный в щелочных условиях.

#### Литература

1. Devi L.G. Influence of physicochemical–electronic properties of transition metal ion doped polycrystalline titania on the photocatalytic degradation of Indigo Carmine and 4-nitrophenol under UV/solar light / L.G. Devi, S.G. Kumar // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – P. 2779–2790.

- 2. Адсорбционные и фотокаталитические свойства модифицированных полититанатов калия / Е. В. Третьяченко [и др.] // Нанотехника. -2012. -№ 3. C. 56–59.
- 3. Взаимодействие наноразмерных полититанатов калия с растворами солей переходных металлов / Е.В. Третьяченко и др. // Башкирский химический журнал. 2012. Т.19, № 1. С. 38 -41.
- 4. Sanchez-Monjaras T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied  $TiO_2/K_2O$  miolar ratio / T.Sanchez-Monjaras, A.V.Gorokhovsky, J.I. Escalante-Garcia // J. Am. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91. No. 9. P.3058-3065.

## РЕЗИСТИВНОЕ ЗАЗЕМЛЕНИЕ С ТИРИСТОРНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ НЕЙТРАЛИ СИЛОВЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КВАЗИПОСТОЯННЫХ ТОКОВ

#### Т.А. Рыбалко

Научный руководитель: д.т.н., профессор В.В. Вахнина, д.т.н., профессор А.А. Кувшинов

Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти

Электрические сети, у которых режим заземления нейтрали выполняется таким образом, что напряжение на неповрежденных фазах при однофазном замыкании на землю не превышает  $0.8U_{\text{ном}}$ , принято заземленной нейтралью называть сети c(глухозаземленная ИЛИ заземленная), всех остальных эффективно во случаях неэффективно заземленной нейтралью (изолированная или компенсированная) [1]. В период повышенной солнечной активности в системах электроснабжения (СЭС) с заземленной нейтралью (110 кВ и

выше) протекают квазипостоянные токи (КПТ). На рис. 1 представлена схема протекания КПТ в СЭС при работе силового трансформатора с заземленной нейтралью.

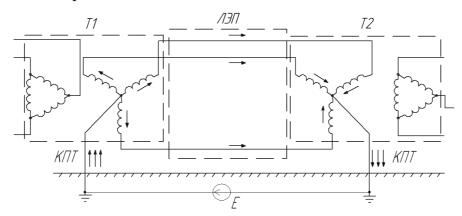


Рис.1. Схема протекания КПТ в СЭС при работе силового трансформатора с заземленной нейтралью

При протекании КПТ в период повышенной солнечной активности по заземленным обмоткам СТ в сотни раз возрастают амплитудные значения токов намагничивания, что приводит к насыщению магнитной системы и искажению кривой тока намагничивания. Как следствие, появляются высшие гармонические составляющие тока и напряжения, которые вызывают дополнительный нагрев конструктивных частей силового трансформатора. Дополнительный нагрев приводит к снижению срока эксплуатации силовых трансформаторов. Кроме того, высшие гармонические составляющие тока могут вызвать ложное срабатывание устройств релейной защиты и автоматики [2]. Поэтому для надежной работы СЭС необходима защита СТ от воздействия КПТ. Рассмотрим в качестве защиты СТ резистивное заземление.

Резистивное заземление нейтралей силовых трансформаторов и автотрансформаторов используется для ограничения уровней токов однофазных коротких замыканий наряду с такими мерами, как частичное разземление нейтралей (обычно допустимо только для трансформаторов 110 кВ) и включение в нейтрали токоограничивающих реакторов [3].

В сетях высоких классов напряжения, 220 кВ и выше, защита силовых трансформаторов от воздействия КПТ может быть обеспечена с помощью резистивного заземления нейтрали с тиристорным управлением, структурная схема которого показана на рис.2.

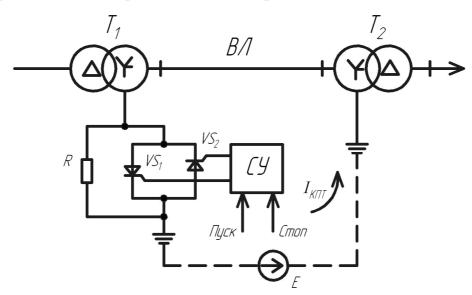


Рис.2. Структурная схема резистивного заземления с тиристорным управлением

В период отсутствия повышенной солнечной активности системой управления (СУ) обеспечивается режим глухозаземленной нейтрали (режим «Пуск»), позволяющий снизить потери активной мощности.

В периоды повышенной солнечной активности подача управляющих импульсов на силовые тиристоры  $VS_1$ ,  $VS_2$  блокируется (режим «Стоп»), обеспечивая резистивное заземление нейтрали силового трансформатора  $T_1$  и ограничение величины КПТ на уровне, определяемом выражением

$$I_{K\Pi T} = \frac{E}{(r_{T1} + r_{T2} + r_{JI}) + R},$$

где E — величина ЭДС, равная разности потенциалов заземляющих устройств силовых трансформаторов  $T_1$ ,  $T_2$ , возникающей под воздействием геоэлектрического поля в период повышенной солнечной активности (рис. 1);

 $r_{T1}, r_{T2}, r_{T1}$  - активные сопротивления обмоток высокого напряжения трансформаторов  $T_1$ ,  $T_2$  и фазных проводов воздушной линии соответственно.

Используя в качестве базовой величины ток

$$I_{\delta} = \frac{E}{(r_{T1} + r_{T2} + r_{JI})},$$

эффективность резистивного сопротивления можно оценить по относительной величине КПТ с помощью выражения

$$I_{KHT}^* = \frac{I_{KHT}}{I_{\delta}} = \frac{1}{1 + R^*},$$
 (1)

где  $R^*$  - относительная величина сопротивления заземляющего резистора, определяемая по формуле:

$$R^* = \frac{R}{(r_{T1} + r_{T2} + r_{JI})}.$$

На рис. 3 представлена графическая зависимость выражения (1).

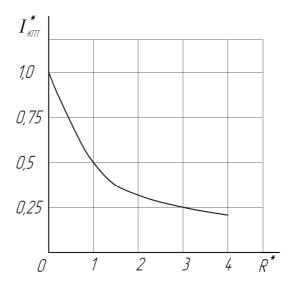


Рис.3. Зависимость относительной величины КПТ от относительной величины сопротивления заземляющего резистора

Как видно из рис. 3, при  $R^* \ge (3 \div 4)$  достигается максимальный эффект по ограничению КПТ с помощью резистивного заземления нейтрали - более чем на  $(75 \div 80)\%$ .

Например, для сети 220 кВ с воздушной линией длиной 100 км, сечением фазного провода (240÷400) мм $^2$  и силовыми трансформаторами с номинальной мощностью (40÷400) МВА суммарное сопротивление составит  $(r_{T1} + r_{T2} + r_{J1}) = (2,53 \div 5,8)$  Ом, а для снижения КПТ до 20% первоначального значения необходимо выбирать для резистивного заземления нейтрали  $R \ge (10 \div 23,2)$  Ом.

Установлено, что в период повышенной солнечной активности в СЭС с глухозаземленными нейтралями силовых трансформаторах протекают КПТ. При протекании КПТ происходит многократное увеличение тока намагничивания силового трансформатора, генерация высших гармонических составляющих, что приводит к дополнительному нагреву металлических частей силового трансформатора. Показана схема резистивного заземления c тиристорным управлением, ограничивает КПТ, протекающий в период повышенной солнечной активности в СЭС. При отсутствии повышенной солнечной активности в СЭС обеспечивается режим глухозаземленной нейтрали, позволяющий потери активной мощности. При повышенной снизить солнечной активности системой управления производится подача управляющих импульсов на силовые тиристоры, обеспечивая резистивное заземление нейтрали силового трансформатора и ограничение величины КПТ. Получена зависимость относительной величины КПТ от относительной величины сопротивления заземляющего резистора, которая позволяет достигаемый эффект по ограничению КПТ с резистивного заземления нейтрали.

#### Литература

1. Вайнштейн Р.А., Коломиец Н.В., Шестакова В.В. Режимы заземления нейтрали в электрических системах: Учебное пособие /

- Р.А. Вайнштейн, Н.В.Коломиец, В.В. Шестакова. Томск: Изд-во ТПУ, 2006.– 118 с.
- 2. Вахнина В.В., Рыбалко Т.А. Влияние возмущений космической погоды на работу системы электроснабжения. Приволжский научный вестник. 2015. № 2 (42) С. 15-18.
- 3. Вахнина B.B., Рыбалко T.A. Кувшинов A.A., Анализ эффективности емкостного заземления ДЛЯ защиты силовых трансформаторов электроснабжения воздействия систем OT геоиндуцированных токов. - Промышленная энергетика. – 2014. – № 6. – С. 6-11.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ ОБОЛОЧЕК МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

В.М. Таран, О.А. Дударева, А.А. Каплей, Н.К. Сисин, Е.В. Сухорукова Научный руководитель: д.т.н., профессор В.М. Таран

Саратвский государственный техничсекий университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

В медицине находят применение биосовместимые полимерные материалы в качестве носителей лекарственных веществ (ЛВ) при его транспортировке в зону патологии организма [1-3]. Наиболее удобный для больного является пероральный способ введения ЛВ в форме таблеток, растворов и т.д. Однако, для самого препарата это чрезвычайно сложный путь транспортировки по кровеносной системе, в результате которого происходит частичная потеря его эффективности [4].

В настоящее время ведутся работы по усовершенствованию пероральных методов доставки ЛВ путем применения биодеградируемых полимерных материалов в форме микрокапсул для хранения ЛВ.

Достоинство этого метода состоит в том, что ЛВ выделяется из микрокапсулы только через расчётное время, связанное с деградацией полимерной оболочки.

Важные требования к полимерной оболочке микрокапсулы является её гемосовместимость, которая практически оценивается по величине краевого угла смачивания и склонности к тромбообразованию.

Известный метод повышения гемосовместимости полимерных материалов медицинского применения состоит в обработке поверхности полимера вакуумным ульрафиолетовым излучением (ВУФ) в контролируемой газовой среде [4].

Технологический процесс данной обработки предусматривает строгий контроль частоты и энергии оптического излучения, а также состав и парциальное давление газовых компонентов среды, в которой ведётся облучение [5].

На рис. 1 представлена схема технологической установки для ВУФ обработки полимерных оболочек микрокапсул лазерным излучением. Установка включает герметичную камеру, внутри которой размещается предметный столик для размещения на нём кювет с обрабатываемыми Механический микрокапсулами. узел предметного столика предусматривает его двухкоординатное перемещение создания вибрационных движений для равномерного облучения поверхности микрокапсул УФ излучением. В установке имеется вакуумная система для откачки камеры и заполнения её контролируемой газовой средой. Для контроля параметров вакуума и газовой среды установка оснащена массспектрометрическим прибором. ВУФ излучение создаётся лазерной системой в состав которой включен датчик контроля энергии излучения. Контроль, управление и обработка данных в установке осуществляется компьютерной системой и специальным программным обеспечением. В комплект программного обеспечения включены, в частности, программы оптимизации технологического процесса методами программирования эксперимента [6].

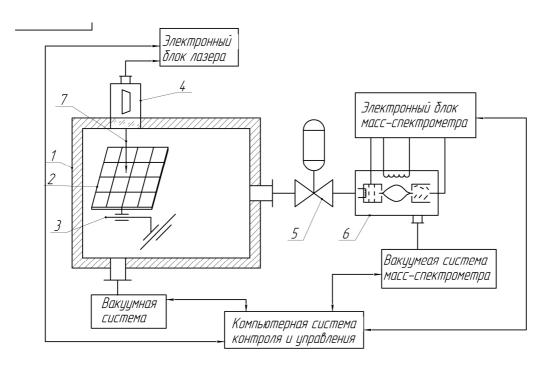


Рис.1. Технологическая схема установки ВУФ для обработки микрокапсул: I — вакуумная камера; 2 — матрица, кювет с микрокапсулами; 3 — двухкоординатный манипулятор; 4 — лазерное устройство; 5 — натекатель пробы; 6 — масс-спектрометр; 7 — лазерный луч

#### Литература

- 1. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. М.: Техносфера, 2007. 304 с.
- 2. Таран В.М. Справочник биоинженера : учеб. пособие / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева. Москва: Прондо, 2014. 889.
- 3. Лясникова А.В. Применение специальных покрытий в изделиях медицинского назначения / А.В. Лясникова, Н.В. Протасова, В.Н. Лясников, Н.В. Бекренев. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. 272 с

- 4. Биосовместимые материалы. Под ред. В.И. Севастьянова, М.П. Кирпичникова. М.: ООО Издательство «Медицинское информационное агентство », 2011. 544 с.
- 5. Нолтинг Б. Новейшие методы исследования биосистем. М.: Техносфера , 2005. – 256 с.
- 6. Семёнов Б.А. Инженерный эксперимент в промышленной теплотехнике, теплоэнергетике и теплотехнологиях. СПБ.: Издательство «Лань», 2013. 400 с.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ

О.А. Маркелова, О.А. Дударева, И.П. Гришина, А.В. Сабирова, А.В. Лясникова Научный руководитель: д.т.н., профессор А.В. Лясникова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Гидроксиапатит кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (ГА) получил наибольшее распростроение среди других фосфатов кальция, благодаря таким свойствам, как изоморфизм, стехиометрия состава, температурная и химическая стабильность, а так же ГА близок по совоей структуре к неорганической составляющей кости [1].

Наиболее распространенные методы получения порошка ГА слудующие: химическое осаждение из раствора, золь-гель методика, гидротермальный и твердотельный методы. В зависимости от способа получения возможно создание образцов, различающихся по стехиометрии,

составу и кристалличности. Разнообразная организация гидроксиапатита возможна благодаря особенностям его кристаллической структуры.

Имеются сведения по применению и улучшению клеточной активности на поверхности гидроксиапатита, где группы РО<sub>4</sub> замещены группами  $CO_3$  и  $SiO_4$ , а группы OH группами  $CO_3$ , F, Cl. B то же время отмечается, ЧТО благодаря введению катионов В определенном соотношении в структуру ГА возможно контролировать (замедлять или ускорять) активность клеток на поверхности материалов на основе ГАП. Данная идея привлекательна еще и тем фактом, что в биоапатитах существует дефицит по кальцию. Апатиты, присутствующие в эмали, дентине и костной ткани характеризуются нестехиометрическим составом (стехиометрическое отношение Са/Р равно 1,67) и замещением как анионных, так и катионных комплексов [1-2].

Синтез Сu-ГA проводился методом осаждения из водных растворов нитрата кальция, нитрата меди, диаммонийфосфата и гидроксида аммония [3].

Синтез проводился при комнатной температуре t = 20° С и влажности воздуха 58%, pH раствора поддерживался на уровне 9-12. Полученный порошок охлаждали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего размалывали в керамической ступе нажатием пестика в течение 15 мин и выполняли фракционирование с применением сит (до 90 мкм).

Морфология и фазовый состав напыленного Сu-ГA исследовались на образцах из титана марки ВТ1-0. Перед формированием покрытия пластины подвергались очистке в У3-ванне ПСБ-ГАЛС в течение 10 минут, последующей воздушно-абразивной обработке на аппарате порошком электрокорунда в течение 10 мин.

Покрытие формировали методом электроплазменного напыления порошка титана в течение 10-12 с и слоя порошка Cu-ГА в течение 6-8 с.

Плазменное напыление покрытий производилось на полуавтоматической установке УПН-28 при следующих технологических режимах: ток дуги — 350 A, дисперсность порошка титана — 100-150 мкм, дисперсность порошка Cu-ГA — до 90 мкм, расход плазмообразующего газа (аргон) — 20 л/мин, дистанция напыления порошка титана до 150 мм, дистанция напыления порошка Cu-ГA до 50 мм.

Исследование ИК-спектров Сu-ГA проводилось на Фурьеспектрометре FT-801 (ООО НПФ «СИММЕКС», г. Новосибирск) в интервале волновых чисел 500...4000 cm<sup>-1</sup>, таблетки с KBr (рис.1).

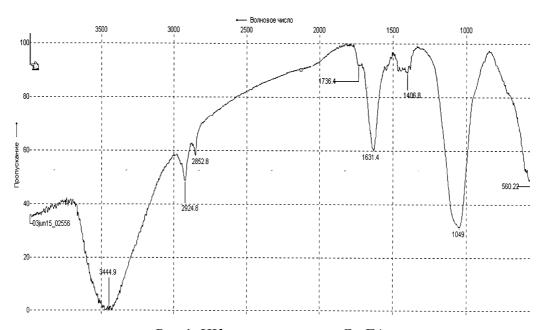


Рис.1. ИК-спектр порошка Си-ГА

Анализ ИК-спектра порошка Сu- $\Gamma$ A выявил наличие частот колебаний сорбированной воды (3415 см<sup>-1</sup>, 1631 см<sup>-1</sup>), валентный колебаний групп (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> (1049 см<sup>-1</sup>), а так же валентных колебаний групп P-O-P (560 см<sup>-1</sup>). В целом полученные рузультаты сосответвуют соответствуют образцу синтетического  $\Gamma$ A.

Исследования морфологии поверхности образцов проводились с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 и показано на рис.2.

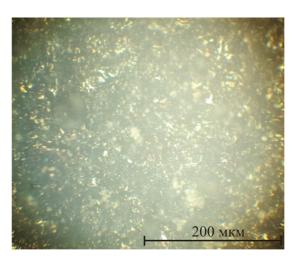


Рис.2. Микрофотография поверхности Си-ГА покрытий

Плазмонапыленное покрытие равномерое, но в то же время, частицы напыленного порошка Cu-ГА расположены не плотно, видны не покрытые участки титановой подложки. Размеры напыленных частиц составляют порядка 40-100 мкм, частицы представлены частичным скоплением агломератов размерами до 150 мкм. В целом морфология плазмонапыленного Cu-ГА покрытия соответствует ГА покрытиям, полученным при аналогичных режимах плазменного напыления.

Предварительные исследование медьсодержащих плазмонапыленных гидроксиапатитовых покрытий показало, что по морфологии полученные покрытия сопоставимы с гидроксиапатитовыми покрытиями, полученными при аналогичных режимах напыления, что дает возможность прогнозировать положительные результаты применения данного типа покрытий в медицине.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта  $P\Phi\Phi H$  в рамках научного проекта  $\mathcal{N}_{2}$  15-03-02767 а, а также грантов Президента для государственной поддержки молодых российских ученых  $P\Phi$  — докторов наук МД-462.2014.8 и кандидатов наук МК-457.2014.8,

стипендии Президента  $P\Phi$  для молодых ученых и аспирантов  $C\Pi$ - 289.2015.4.

#### Литература

- 1. Аль-Зубайди Асаад Абдулхуссейн Мозан Исследование физико-химических свойств металл-замещенного нанокристаллического калий-дефицитного гидроксиапатита: дисс. ... канд. физико-математических наук: 01.04.07 / Аль-Зубайди Асаад Абдулхуссейн Мозан [Место защиты: Воронежский государственный университет].- Воронеж, 2014.- 110 с.
- 2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев; [отв. ред. К.А. Солнцев]; Институт физико-химических проблем керамических материалов. М.: Наука, 2005. 204 с.
- 3. Патент на изобретение №2475461 / Способ получения пористой керамики из гидроксиапатита, обладающей антимикробной активностью // Баринов С.М., Фадеева И.В., Бакунова Н.В., Комлев В.С., Фомин А.С., Тютькова Ю.Б. 2013 .

### ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

А.В. Романов, Л.П. Братухина, Н.В. Протасова Научный руководитель: д.т.н., профессор В.Н. Лясников к.т.н., доцент Н.В. Протасова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Покрытие формируется из отдельных расплавленных или близких к жидкопластичному состоянию частиц, не взаимодействующих между

собой [1]. Оно представляет собой чешуйчатую структуру, что подтверждается анализом микрошлифов напыленных покрытий, на которых заметна слоистая, пластинчатая, чешуйчатая структура. Это подтверждает также тот факт, что покрытие в основном формируется жидкопластичными частицами. Если частицы в большинстве своем находятся в таком состоянии, то микроструктура имеет вид однородных волнистых слоев без включений. Если в потоке присутствуют наряду с посторонних расплавленными частицами твердые (или частично оплавленные по поверхности), то волнистый характер структуры нарушается, в нем появляются части сферической или любой неправильной формы. Несмотря на это, даже в случае тугоплавких металлов и соединений, имеющих наиболее высокую энергию связи в решетке, частицы легко образуют покрытие, прочно соединяясь между собой. Когезия покрытий доходит в ряде случаев до 70 МПа в зависимости от типа напыленного материала и условий напыления [1,2].

Согласно установившимся представлениям [1] перенос теплоты в покрытиях определяется их слоистым строением, присутствием большого числа пор, трещин и границ раздела между частицами и осуществляется следующим образом:

- электронами по телу самих частиц, составляющих покрытие, а также на участках приваривания, т.к. на них образовались прочные металлические связи между частицами при напылении ( $\lambda_a$ );
- для неметаллических материалов более существенна решеточная или фононная теплопроводность в частицах и по участкам приваривания между частицами( $\lambda_{\scriptscriptstyle TM}$ );
  - теплопроводностью газа заключенного в порах покрытия(  $\lambda_g$  );
- лучистым теплообменом в порах при нагреве покрытия до высокой температуры (  $\lambda_i$  )

Покрытие — это слоистый материал, состоящий из сильно деформированных напыленных частиц, соединенных между собой участками схватывания. Сварные участки составляют часть площади контакта между частицами, и поэтому прочность и плотность покрытий ниже прочности и плотности компактного материала.

При выделении структурных элементов покрытия используется которому свойства покрытия обуславливаются подход, согласно контактными процессами при ударе, деформации, затвердевании охлаждении частиц, также процессами физико-химического взаимодействия материала частиц с плазмой и окружающей средой при движении к подложке [1,4]. Граница раздела между покрытием и подложкой определяет адгезию покрытия. Границы разделов между слоями, полученными за один проход плазмотрона, возникают из-за различной длительности выдержки между нанесением частиц в слое и между слоями. Поверхность покрытия между слоями загрязняется, и контактные процессы затрудняются. Эти границы появляются также из-за различий в термоциклах, которые зависят от теплопроводности покрытия, сильно изменяющейся с увеличением его толщины. Часть границы раздела между любыми частицами состоит из площади контактной поверхности в местах схватывания, на которых частицы приварились к подложке или к частицам на покрытии. Число участков приваривания влияет механические и эксплутационные характеристики покрытий.

Условия образования границ между слоями и между частицами определяются длительностью их пребывания в окружающей среде. В зависимости от траектории и скорости движения плазмотрона между наложением одного слоя на другой может проходить от нескольких до десятков секунд. В промежутке времени между напылением слоев на поверхность подложки происходит адсорбция газов, окисление и отложение пылевидных фракций распыляемого материала

и его оксидов [1].

Образование покрытия из множества по-разному деформированных частиц приводит к появлению микропустот, особенно на стыках частиц. Микро пустоты заполняются окружающим газом, это ухудшает свойства межслойных границ, имеющих наибольшую насыщенность адсорбированными газами.

С уменьшением размеров напыляемых частиц улучшается заполнение слоя покрытия — его плотность увеличивается, объем микропустот (пор) уменьшается, структура становиться более однородной. Однако, слишком мелкие частицы не пригодны для плазменного напыления, поэтому обычно для конкретного случая можно определить оптимальный размер частиц, например, исходя из их наилучшего прогрева и полного проплавления [1-3].

Согласно исследованиям распределения частиц по площади пятна напыления, установлено, что оно подчиняется закону нормального распределения Гаусса [1-3]. Такое распределение толщины покрытия имеет важное практическое значение, поскольку от него зависит возможность напыления равномерных по толщине и плотности покрытий. Поэтому приходиться применять различного рода экраны, отсекающие часть струи с периферии или устанавливать определенную кинематическую связь между движением плазмотрона ПО поверхности изделия И допустимым отклонением покрытия от заданной толщины [2]. Оба метода, хотя и достаточно эффективны, тем не менее, не всегда просто осуществимы, в частности при напылении покрытий на малогабаритные изделия сложной пространственной формы типа стоматологических имплантатов или сеток электровакуумных приборов. Поэтому очевидно, что необходимо продолжение исследований процесса плазменного напыления с целью обеспечивающего создания способа, максимально возможную однородность структуры, поверхности и равнопрочность покрытия. Изло-

свидетельствует процесс формирования женное 0 TOM, что плазмонапыленного порошкового покрытия является достаточно сложным многофакторным. При ЭТОМ покрытие обладает значительной анизотропией физико-химических и механических свойств, как по толщине, так и по площади. Морфология слоев плазмонапыленного покрытия имеет сложный характер с сильно развитой инфраструктурой, состоящей из агломератов, частиц, большого количества микро и макро пор, уходящих вглубь покрытия, а также трещин. Покрытия имеют значительный коэффициент шероховатости поверхности (отношение истинной поверхности к геометрической). Для никелевого покрытия он равен 25 и более, для титанового 45-65. Покрытия имеют волнистую чешуйчатую структуру, которая в зависимости от режимов напыления, гранулометрического состава порошка, термообработки покрытия может сильно меняться от металлокристаллической практически беспористой до крупнопористой агломерированной [5].

С целью выравнивания свойств плазмонапыленных покрытий, очевидно немаловажное значение будет иметь формирование однородной «регламентированной» структуры, содержащей вполне определенные по размерам и форме поры, слагающие покрытие частицы, а также получение необходимой шероховатости. Это может быть обеспечено разработкой специальных режимов плазменного напыления, также прямым воздействием электрофизическим основу на И слои покрытия непосредственно при напылении.

#### Литература

1. Лясников В.Н., Лясникова А.В. Плазменное напыление в промышленности и медицине: возможности, проблемы, перспективы: монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. - 924 с.

- 2. Лясникова А.В. Проектирование электроплазменных технологий и автоматизированного оборудования / С.М. Лисовский, В.М. Таран, А.В. Лясникова. М.: Моск. гос. техн. ун-т им. Н.Э. Баумана, 2005. 256 с.
- 3. Теоретические основы разработки плазменных технологий и оборудования: монография / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, И.П. Гришина, О.А. Маркелова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 880 с.
- 4. Патент на изобретение №2526252 / Лясникова А.В., Лясников В.Н., Дударева О.А., Гришина И.П. // Способ изготовления внутрикостных имплантатов с многослойным покрытием. 2014.
- Латент на изобретение № 2530573 / Лясникова А.В., Дударева О.А.
   // Способ изготовления имплантатов с биоактивным покрытием. 2014.

### СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

А.В. Романов, Л.П. Братухина, Д.А. Тимофеев, А.О. Артемкин, Н.В. Протасова Научный руководитель: к.т.н., доцент Н.В. Протасова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Электроплазменное напыление порошковых покрытий — это сложный процесс, протекание которого зависит от очень большого числа факторов по одним данным — 60, по другим — более 100 [1-3]. Поэтому в зависимости от напыляемого материала, а также от материала и формы подложки для каждого конкретного случая режимы подбирают

экспериментально. В большом количестве переменных факторов выделяются основные, значительно влияющие на свойства покрытий [1-3]:

- 1) факторы, связанные с источником энергии нагрева напыляемых материалов (тип источника питания, его характеристики, конструктивные особенности плазмотрона, потребляемая мощность, род рабочего газа и его расход);
- 2) факторы, связанные с напыляемым материалом (состав порошка, его физико-химические свойства, дисперсность, форма частиц, сыпучесть);
- 3) факторы, связанные с подачей напыляемого материала в плазменную струю (тип порошкового питателя, способ и место ввода порошка в струю плазмы, угол ввода и т.п.);
- 4) факторы, непосредственно связанные с процессом напыления (дистанция напыления, относительная скорость перемещения плазмотрона и подложки, ее температура, среда, в которой осуществляется напыление, угол наклона струи плазмы относительно подложки, ток дуги и напряжение, КПД плазмотрона);
- 5) факторы, связанные с деталью (марка материала, конфигурация детали, способ подготовки поверхности к напылению, шероховатость поверхности).

Очевидно, что не все группы факторов могут быть использованы для управления формированием покрытия. Факторы 1 и 3 групп фактически связаны с конструкцией оборудования, которая разрабатывается на основе обобщения основных технологических требований к процессу напыления и не может, естественно оперативно изменяться. Факторы второй группы определяются служебным назначением изделия. Дисперсность порошка может быть выбрана только при разработке технологии на основе оптимизированных требований и не может также меняться в течение процесса напыления. Из факторов 5 группы только способ подготовки поверхности детали может еще быть использован для изменения свойств

покрытия (адгезии). Таким образом, только факторы 4 группы можно считать действительно управляющими переменными процесса напыления. Действие этих факторов использовано при разработке различных методов управления (регулирования) параметров напыляемых покрытий [3-5].

#### Литература

- 1. Лясников В.Н., Лясникова А.В. Плазменное напыление в промышленности и медицине: возможности, проблемы, перспективы: монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 924 с.
- 2. Лясникова А.В. Проектирование электроплазменных технологий и автоматизированного оборудования / С.М. Лисовский, В.М. Таран, А.В. Лясникова. М.: Моск. гос. техн. ун-т им. Н.Э. Баумана, 2005. 256 с.
- 3. Теоретические основы разработки плазменных технологий и оборудования: монография / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, И.П. Гришина, О.А. Маркелова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 880 с.
- 4. Лясникова А.В. Анализ процесса термической активации подложки дополнительным дуговым разрядом / А.В. Лясникова, В.М. Таран, С.М. Лисовский // Технология металлов, № 2, 2006. С. 47-49
- 5. Лясникова А.В. Комбинированная технология механической и физико-химической обработки титановых деталей машин и приборов в ультразвуковом поле с последующим электроплазменным напылением наноструктурированных покрытий / А.В. Лясникова // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2009. № 3 (41). Вып. 2. С. 135-138.

## АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОДГОТОВКИ ОСНОВЫ ПОД ЭЛЕКТРОПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ

А.В. Романов, Л.П. Братухина, Д.А. Тимофеев, А.О. Артемкин, Н.В. Протасова Научный руководитель: к.т.н., доцент Н.В. Протасова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Опытным путем установлено увеличение адгезии покрытий благодаря абразивно-струйной обработке основы, приводящей к очистке поверхности, нарушению (высвобождению) межатомных связей, возрастанию контактной температуры на выступах под напыляемыми частицами шероховатая [1-3].Получившаяся поверхность имеет значительно площадь, чем геометрическая, большую истинную ЧТО механическое сцепление частиц с основой. Абразивно-струйная обработка – дискретный процесс, однако вследствие быстрого спада активности в каждой точке очищенной поверхности к концу очистки всей поверхности ee активность выравнивается. При абразивно-струйной обработке поверхности изделий, особенно из вязких материалов возможны ее загрязнения внедрившимися частицами абразива. Острые края частиц абразивного материала, которыми она ударяется о поверхность изделия, откалываются и остаются в его материале. По этой причине, а также в связи с деформацией ажурных, тонких деталей воздушно-абразивную обработку иногда заменяют химическим травлением, которое также создает хорошо развитую шероховатую поверхность. Химическое травление поверхности подложки перед напылением требует разработки специальных травящих составов для каждого материала основы. Неправильный выбор травящего раствора может дать отрицательные результаты: вызвать пассивацию поверхности и соответственно снизить адгезию покрытия [4,5]. Также необходимо очищать детали от остатков травильного раствора.

Выполнены исследования двухстадийного процесса подготовки поверхности под напыление, по которому предварительно подвергнутую абразивно-струйной обработке поверхность титана травят в нитратфторидных электролитах в ультразвуковом поле [4-6]. Под действием стимулированного ультразвуком травления происходит углубление первичных лунок и формирование развитого микрорельефа, обладающего повышенным коэффициентом шероховатости. Недостатком метода можно считать сложность осуществления и применение экологически вредных электролитов.

Проведены исследования [3] и разработана технология абразивноструйной обработки поверхности титановых деталей с сообщением последним ультразвуковых колебаний. Наложение колебаний на основу интенсифицирует процесс углубления лунок одновременно с выравниванием микрорельефа. Пластическая деформация на озвученных образцах длится больше, чем на неозвученных по времени на 12 – 15%.

Как показывает ряд исследований наиболее эффективным методом очистки и активации поверхности основы является обработка плазмой тлеющего разряда [11-13], которая может осуществляться в том же технологическом объеме, в котором затем осуществляется напыление. Отмечается, что применение тлеющего разряда при очистке подложек позволяет значительно улучшить функциональные и эксплуатационные свойства покрытий. При очистке в плазме тлеющего разряда подложка бомбардируется заряженными частицами, распыляющими поверхностные микрослои вместе с находящимися на них частицами загрязнений и

адсорбированными газами. Одновременно происходит термообработка, позволяющая снизить концентрацию напряжений и радиационных эффектов. Недостатком метода может быть самопроизвольный переход тлеющего разряда в дуговой за счет неравномерного распределения оксидов или загрязнений по поверхности, а также сложность и энергоемкость оборудования.

Все описанные способы активации основы ввиду однократного предварительного воздействия на нее неприменимы для оперативного управления свойствами покрытия в процессе напыления. Также они практически не затрагивают структуру покрытия и равномерность его морфологии, а направлены лишь на увеличение адгезии покрытия с основой и не сказываются на прочности сцепления слоев между собой.

В связи с развитием технологии напыления в контролируемой среде получили развитие методы термической активации основы и покрытия путем предварительного нагрева и управления термическим воздействием плазменной струи на пятно напыления. Это позволяет регулировать физико-химическое взаимодействие материалов в момент формирования покрытия [14-15].

Другой путь повышения качества покрытий — это увеличение температуры или энтальпии напыляемых частиц. Поскольку прочность сцепления частиц с подложкой определяется температурой в контакте расплавленной частицы с твердой подложкой и временем кристаллизации частицы. Увеличить температуру контакта и время кристаллизации можно перегревом напыляемых частиц выше температуры плавления. Однак, это может привести к испарению части материала и перегреву подложки в пятне напыления. Также метод, видимо, не позволяет поддерживать заданные параметры структуры покрытия.

Для регулирования процесса плазменного напыления могут быть использованы пульсации плазменной струи, которые могут быть низкочастот-

ными и высокочастотными [4]. Высокочастотные пульсации напряжения дуги на 30-40 % увеличивают коэффициент использования порошка и коэффициент использования энергии струи соответственно на 16-17 % и 40-43 % повышается нагрев порошка в струе плазмы.

Пористая структура покрытия существенно зависит от дистанции напыления. Однако использовать изменение дистанции напыления для регулирования параметров структуры покрытия нецелесообразно, вопервых, из-за различного влияния дистанции на пористость и адгезионно-когезионные свойства и, во-вторых, из-за того, что выдерживание определенной дистанции напыления или ее изменение по заданному закону не устраняет разброса характеристик покрытия по его площади и толщине.

Изменение тока дуги оказывает влияние в основном на адгезионнокогезионные свойства и интегральную характеристику пористости. Получение стабильной «равномерной» структуры путем изменения тока дуги также, по-видимому, затруднительно.

Практика плазменного напыления показывает, что прочность сцепления напыляемых частиц с подложкой определяется не только контактной температурой и временем взаимодействия, но и скоростью частиц [4,5,15]. Выше уже отмечалось, что увеличение скорости частиц приводит к уменьшению пористости покрытия. Одновременно благодаря росту ударного и напорного давлений увеличивается адгезия и когезия покрытия. Структура покрытия нанесенного из мелких частиц, имеющих большую скорость, получается плотной и однородной. Прочность сцепления отдельных частиц и всего покрытия хорошо коррелируют.

Таким образом, увеличение скорости напыляемых частиц способствует ускорению и интенсификации физико-химических процессов в контакте, а следовательно, повышению прочности, плотности и улучшению других характеристик покрытия. Различие в скорости частиц, которых формируется покрытие, ИЗ вызывает, соответственно,

неоднородности структуры И свойств напыленного покрытия. Следовательно, изменением скорости частиц, движущихся в плазменной струе, также невозможно регулировать процесс формирования покрытия так, чтобы получалась равномерная строго заданная структура. Хотя, повидимому, регулирование кинетических параметров процесса напыления является наиболее предпочтительным способом управления формированием плазмонапыленных структур.

Таким образом, анализ существующих возможных способов регулирования процесса плазменного напыления показывает, что все они позволяют получать только интегральную характеристику покрытий в заданном диапазоне или получать требуемые адгезионно-когезионные характеристики. Получение строго определенной структуры и морфологии покрытия, равномерной по его поверхности и толщине, представляется весьма затруднительным из-за значительного расстояния между плазмотроном и подложкой, за время нахождения в котором напыляемые попадают под влияние большого количества случайных воздействий, вносящих стохастический характер в процесс и отклонение вызывающих значительное характеристик покрытия создаваемого каждой частицей, OT средних значений, задаваемых технологическими режимами работы плазмотрона и состоянием среды напыления.

В последнее время выполнен ряд исследований плазменного напыления покрытий на поверхность основы, совершающей ультразвуковые колебания перпендикулярно и параллельно потоку частиц [3]. Установлено, что воздействие ультразвука способствует выравниванию микрорельефа покрытий (сближение параметров *Rz* и *Rmax* в 1,5-2 раза по сравнению с обычным напылением) и формированию более однородной пористой структуры, состоящей из пор диапазонов 4-5 и 60-80 мкм, образованных порами – пузырьками Микаэрта-Хабива и пустотами между

застывшими агломератами. Также получены результаты, свидетельствующие о большей степени растекания частиц по поверхности, что вызывает увеличение адгезии покрытий, а также о релаксации напряжений в покрытии. Это способствует значительному повышению качества покрытий.

Однако выполненные исследования не позволяют сформировать покрытие с заранее заданными характеристиками, соответствующими параметрам структуры контактирующей с ним ткани, что имеет место при установке дентальных имплантантов в костное ложе. Определяемые на основе известных методик режимы обеспечивают получение характеристик или с заведомо завышенными, или с заниженными параметрами, что существенно усложняет процесс напыления и ухудшает качество остеоинтеграции.

Таким образом, онжом заключить, ЧТО еще недостаточно проработаны научные получения требуемых основы достаточно однородных характеристик плазменного потока, которые позволили бы сформировать на поверхности основы покрытие с заданными свойствами, максимально соответствующими параметрам контактирующей пористой поверхности.

#### Литература

- 1. Протасова Н.В. Влияние ультразвуковых колебаний на структуру и микрорельеф поверхности плазмонапыленного гидроксиапатита / Н.В. Протасова, А.В. Лясникова, Ю.В. Серянов, Н.В. Бекренев, В.Н. Лясников // Журнал «Клиническая имплантология и стоматология», № 3-4, 2000, Санкт- Петербург. С. 15-17.
- 2. Лясникова А.В. Электроплазменные технологии и оборудование для обработки материалов / А.В. Лясникова, В.М. Таран, Н.В. Протасова, С.М. Лисовский // Технология металлов, № 5, 2005. С. 27-32.

- 3. Лясникова А.В., Бекренев Н.В., Приходько С.В. Ультразвуковая абразивно-струйная подготовка поверхности под электроплазменное напыление биопокрытий дентальных имплантатов / А.В. Лясникова, Н.В. Бекренев, С.В. Приходько // Технология металлов, №11, 2005. С.39-43.
- 4. Лясников В.Н., Лясникова А.В. Плазменное напыление в промышленности и медицине: возможности, проблемы, перспективы: монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 924 с.
- 5. Теоретические основы разработки плазменных технологий и оборудования: монография / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, И.П. Гришина, О.А. Маркелова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 880 с.
- 6. Лясникова А.В. Комбинированная технология механической и физико-химической обработки титановых деталей машин и приборов в ультразвуковом поле с последующим электроплазменным напылением наноструктурированных покрытий / А.В. Лясникова // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2009. № 3 (41). Вып. 2. С. 135-138.
- 7. Лясникова А.В. Формирование покрытий плазменным напылением с ультразвуковым диспергированием пруткового материала / А.В. Лясникова, Н.В. Бекренев, Д.В. Трофимов // Научно-технический журнал «Вестник Саратовского государственного технического университета», 2003. № 1-C. 87-96.
- 8. Лясникова А.В. Анализ процесса термической активации подложки дополнительным дуговым разрядом / А.В. Лясникова, В.М. Таран, С.М. Лисовский // Технология металлов, № 2, 2006. С. 47-49.
- 9. Лясникова А.В., Сакалла А.М. Формирование наноструктурированных биокомпозиционных покрытий электроплазменным напылением в мощном ультразвуковом поле / А.В.

Лясникова, А.М. Сакалла // Вестник СГТУ, № 2 (24), Вып.1, 2007. – С. 54-60.

- 10. Бекренев Н.В. Лясникова А.В. Влияние ультразвука на характеристики микрорельефа поверхности биокомпозиционных покрытий, напыленных на титановый подслой // Технология металлов, №4, 2008. С. 42-45.
- 11. Таран В.М., Лясникова А.В., Протасова Н.В., Дударева О.А. Повышение качества плазмонапыленных покрытий медицинского назначения / Таран В.М., Лясникова А.В., Протасова Н.В., Дударева О.А. // Медицинская техника. 2012. № 4 (274). С. 4-7.
- 12. Протасова Н.В., Гришина И.П., Таран В.М., Лясникова А.В. Исследование влияния активации поверхности основы дуговым разрядом в процессе напыления на адгезионно-когезионные характеристики плазменного покрытия / Н.В. Протасова, И.П. Гришина, В.М. Таран, А.В. Лясникова // Вестник СГТУ.2012.-№2 (66).-Вып.2-С.147-152.
- 13. Таран В.М. Автоматизация процесса плазменного напыления порошковых покрытий на изделия машиностроительного производства / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Маркелова, О.А. Дударева // Вестник СГТУ. 2014. № 4 (77). С. 107-111.
- 14. Лясникова А.В. Проектирование электроплазменных технологий и автоматизированного оборудования / С.М. Лисовский, В.М. Таран, А.В. Лясникова. М.: Моск. гос. техн. ун-т им. Н.Э. Баумана, 2005. 256 с.
- 15. Лясникова А.В., Дударева О.А. Технология создания многофункциональных композиционных покрытий / А.В. Лясникова, О.А. Дударева. М.: Спецкнига, 2012. 301 с.

# ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ РЕЖИМОВ ИХ НАНЕСЕНИЯ

Д.А. Тимофеев, А.О. Артемкин, Н.В. Протасова Научный руководитель: к.т.н., доцент Н.В. Протасова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Наиболее общими причинами, определяющими свойства напыленных покрытий согласно данным исследований [1,2] являются следующие:

- 1) воздействие окружающей среды на напыляемый материал;
- 2) пониженная прочность сцепления на границах между частицами и слоями покрытия, нанесенными за один проход, возникающая вследствие неполного схватывания и повышенного содержания окислов, пор и других включений в пограничных областях;
- 3) образование пористости в результате газовыделения и кристаллизации частиц и возникновение выплесков материала при ударе частиц о подложку;
- 4) изменение строения материалов вследствие фазовых превращений и появления пересыщенных и нестехиометричных структур с присутствием аморфной фазы в результате химико-термического воздействия плазменной струи и закалке перегретых расплавленных частиц;
- 5) возникновение напряжений во всем объеме напыленного материала и в объеме каждой частицы.

Ввиду указанных причин плазмонапыленные покрытия имеют значи-

тельный разброс функциональных свойств [3,4]: адгезии, пористости, удельной поверхности, сорбционно-десорбционных и эмиссионных свойств и т.п. Например, при напылении на воздухе (даже в струе защитного газа) значительное влияние на свойства оказывает высокая реакционная способность среды, в которой осуществляется процесс. Независимо от тока дуги и расхода плазмообразующего газа при напылении на воздухе происходит эжекция его в плазменную струю, что приводит к перегреву и окислению подложки и покрытия и ухудшению свойств покрытия. В случае напыления в контролируемой среде или в динамическом вакууме эти недостатки устраняются, однако, процесс напыления в указанных средах также имеет свои особенности. Поэтому изучению комплекса зависимостей в системе плазменная струя-технология получения-свойства покрытия посвящено много работ [2-5].

Среди комплекса различных физико-химических и механических свойств плазмонапыленных покрытий имеющими особо важное значение независимо от назначения последних являются прочность сцепления с основой (адгезия) и пористость [6,7]. Эти свойства, как следует из многом определяются характером структуры, вышеизложенного, во получившейся при формировании покрытия. Следовательно, регулированием структуры можно добиться требуемых значений адгезии и пористости и, в конечном итоге, стабильности эксплуатационных характеристик рассматриваемых групп покрытий. А структура может быть сформирована рациональным подбором электротехнологических режимов напыления.

#### Литература

1. Лясников В.Н., Лясникова А.В. Плазменное напыление в промышленности и медицине: возможности, проблемы, перспективы:

- монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 924 с.
- 2. Лясникова А.В. Проектирование электроплазменных технологий и автоматизированного оборудования / С.М. Лисовский, В.М. Таран, А.В. Лясникова. М.: Моск. гос. техн. ун-т им. Н.Э. Баумана, 2005. 256 с.
- 3. Протасова Н.В. Технологическое обеспечение качества плазменных покрытий на основе применения комбинированных физикотехнических методов активации поверхности / Н.В. Протасова, В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, И.П. Гришина. М.: Спецкнига, 2012. 350 с.
- 4. Лясникова А.В., Дударева О.А. Технология создания многофункциональных композиционных покрытий / А.В. Лясникова, О.А. Дударева. М.: Спецкнига, 2012. 301 с.
- 5. Теоретические основы разработки плазменных технологий и оборудования: монография / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, И.П. Гришина, О.А. Маркелова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 880 с.
- 6. Mel'nikova I.P., Lyasnikova A.V., Lyasnikov V.N. Physical bases of formation of nanostructured biocompatible coatings on medical implants // Russian Physics Journal, Vol. 56, No. 10, February, 2014. p.1190-1197.
- 7. Мельникова И.П., Лясникова А.В., Лясников В.Н. Улучшение функциональных характеристик керамических композиций путем повышения равномерности их структуры / И.П. Мельникова, А.В. Лясникова, В.Н. Лясников // Конструкции из композиционных материалов. 2013. №4. С.20-25.

### БЛОК ТЕРМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛЛОВ НА ФТОРПОЛИМЕРЫ

Д.С. Колибабчук, К.К. Скрипаченко, А.И. Шумилин, В.А. Таганова, С.Я. Пичхидзе Научный руководитель: д.т.н., профессор С.Я. Пичхидзе

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, г. Саратов

Существуют различные способы нанесения покрытий [1-3], однако по сей день эффективным способом является термическое нанесение. Основными преимуществами данного способа являются: возможность нанесения покрытий из основных металлов толщиной от сотых долей мкм до десятков мкм, высокая адгезия к подложке, не требуется использование газовой среды [4].

Целью настоящей работы является доработка конструкции блока термического нанесения пленок на поверхность изделий из фторполимеров.

Высокий вакуум в рабочем объеме создается пароструйным диффузионным насосом. Механический вакуумный насос роторного типа обеспечивает предварительный вакуум на выходе диффузионного насоса, и создает предварительный вакуум в рабочей камере. Вакуумная схема установки является стандартной, процесс достижения высокого вакуума 3 ÷ 5 ×10<sup>-4</sup> Па автоматизирован, согласно алгоритму срабатывают исполнительные механизмы установки, создание вакуума в рабочем объеме контролируется посредством датчиков.

Механизм термического нанесения пленкообразующего металла обладает рядом особенностей. Молибденовый тигель с распыляемым

материалом 11, является анодом и нагревается ускоренными электронами, эмитируемыми катодом 12. Разность потенциалов 2,5 кВ создается источником питания 16. Скорость напыления 10-30 нм/с.

Такая схема нагрева обладает преимуществами перед обычным резистивным нагревом. Существует возможность увеличения массы распыляемого материала. Плавность нагрева исключает разбрызгивание расплавленного металла c поверхности тигля. Положительной особенностью в сравнении с магнетронными распылительными системами является высокий процент использования напыляемого металла, отсутствие дорогостоящего высокочистого плазмообразующего газа, простота конструкции.

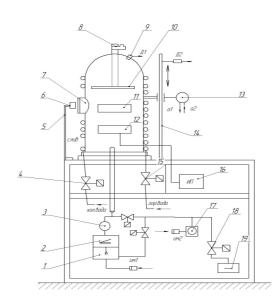
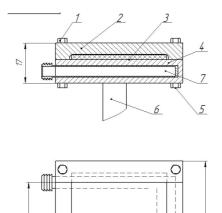


Рис. 1. Общая схема установки термического нанесения металлов

Данная установка позволяет наносить пленки с возможностью комбинирования слоев из различных металлов. Многослойные покрытия могут применяться с целью повышения механических свойств материалов. Но повышенные температуры, возникающие на поверхности материалаосновы, ограничивает данный метод напыления для ряда материалов,

таких как полимеры. В процессе напыления происходит плавление материала основы.

В механической часть камеры для термического напыления предлагается доработка конструкции оснастки для крепления материалов с низкой температурой плавления. На рис. 2 приведен сборочный чертеж разработанной конструкции оснастки.



33

Рис.2. Разработанная конструкция оснастки: *I* – прижимной болт, *2* – прижимное основание, *3* – кассета, *4* – нижнее основание, *5* – гайка, *6* – вал для крепления,

Данная конструкция оснастки позволяет наносить металлы методом термического нанесения без повреждения материала основы (рис.3). Оснастка имеет канал охлаждения с помощью циркуляции воды, тем самым позволяет понижать температуру материала основы в процессе напыления и уменьшать температурное воздействие процесса. Приведены фотографии материала, с нанесенным алюминием методом термического напыления (рис.3), где: 1 — термическое нанесение на материал с использованием традиционной оснастки; 2 — термическое нанесение на материал с использованием разработанной конструкции оснастки.

7 – водоохлаждаемый канал





Рис.3. Поверхность материала основы после термического нанесения

Следует отметить, что термическое нанесение пленок в виде паров металлов, конденсирующихся на подложке, косвенно повышает способствует химическую активность металла И взаимодействию практически с любым материалом основы [4]. Это позволяет наносить металл на фторполимеры c целью активации поверхности последующей сополимеризации с другими полимерами в интересах повышения адгезии.

- 1. Koshuro V.A. Composition and Structure of Coatings Formed on a VT16 Titanium Alloy by Electro-Plasma Spraying Combined with Microarc Oxidation / Koshuro V.A., Nechaev G.G., Lyasnikova A.V. // Technical Physics, 2014, Vol. 59, No. 10, pp. 1570-1572
- 2. Mel'nikova I.P., Lyasnikova A.V., Lyasnikov V.N. Physical bases of formation of nanostructured biocompatible coatings on medical implants // Russian Physics Journal, Vol. 56, No. 10, February, 2014. p.1190-1197.
- 3. Лясникова А.В., Дударева О.А. Технология создания многофункциональных композиционных покрытий / А.В. Лясникова, О.А. Дударева. М.: Спецкнига, 2012. 301 с.

4. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Книга 6. учеб. изд. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. М.: Высшая школа, 1989. - С. 108.

### АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ФТОРОПЛАСТА-4 ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ МЕДИ

Д.С. Колибабчук, К.К. Скрипаченко, А.И. Шумилин, В.А. Таганова, С.Я. Пичхидзе Научный руководитель: д.т.н., профессор С.Я.Пичхидзе

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, г. Саратов

В современной промышленности широкое применение получили как фторполимеры ( $\Phi\Pi$ ). Образующиеся  $\Phi\Pi$ , в такие материалы, результате полимеризации фторсодержащих мономеров, в основном, имеют хорошую стойкость к воздействию химических веществ. Все эти свойства позволяют применять ФП в медицине (в кардиохирургии при изготовлении эндопротезов, в качестве основе для тест-полосок) и другое [1]. Фторполимеры, в частности фторопласт-4 (ПТФЭ), вследствие особенностей химического строения инертны и обладают низкой адгезией к большинству материалов. Для повышения адгезионных характеристик ПТФЭ используются химические и физические методы обработки поверхности ПТФЭ [2].

Целью работы является анализ влияния на свойства поверхности ПТФЭ термически нанесенной меди.

Для проведения исследований использовались образцы из ПТФЭ, представляющие собой пластины размерами  $90 \times 90 \times 1$  мм. Медь на образцы

ПТФЭ наносилась с помощью термического нанесения. Разность потенциалов 2,5 кВ. Скорость напыления 10-30 нм/с.

Адгезионная прочность соединений контрольных образцов из ПТФЭ, а также с нанесенной на поверхность медью определялась методом межслоевого расслаивания [3] на универсальной испытательной машине ИР 5082-100.

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu- $K_{\alpha}$  излучение). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999, Международного Центра по дифракционным данным. (ICPDS).

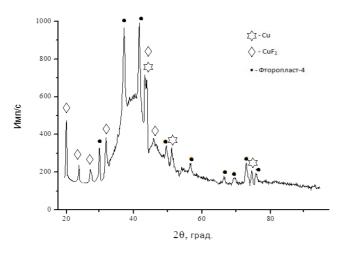


Рис.1. Результат рентгеноструктурного фазового анализа

20 Engr		
2Θ, град.	D, A	Фаза
18,37	4,83	CuF <sub>2</sub>
24,31	3,66	CuF <sub>2</sub>
28,41	3,14	CuF <sub>2</sub>
31,82	2,81	
33,31	2,69	CuF <sub>2</sub>
37,23	2,41	
40,64	2,21	
41,43	2,18	CuF <sub>2</sub>
43,01	2,11	Cu
45,07	2,01	CuF <sub>2</sub>
49,57	1,83	
50,64	1,81	Cu
56,67	1,62	
66,43	1,41	
69,37	1,35	
72,95	1,29	
74,29	1,27	Cu
75,89	1,25	
	L	

На рис.1 представлена дифрактограмма образца ПТФЭ с термонанесением меди. Рентгенофазовый анализ показывает наличие пиков, характерных для кристаллической фазы меди, а также появление новых сигналов, характерных для кристаллической фазы фторида меди. Образование  $CuF_2$  на поверхности ПТФЭ можно объяснить реакциями дефторирования полимерной цепи ПТФЭ.

Анализ химического состава поверхности ПТФЭ показывает, что обработка медью толщиной до 10 нм приводит к образованию  $CuF_2$ . При толщине покрытия более 25...30 нм относительное содержание меди возрастает, а  $CuF_2$  уменьшается. При такой толщине меди были произведены измерения сопротивления мультиметром цифровым РЕСАНТА DT9208A ПТФЭ и нанесенного слоя меди на рабочей длине 20 мм полосок глюкометра для тестирования биохимических свойств крови на сахар. Полученные значения были пересчитаны [4] под удельное сопротивление и приведены в табл.1.

Таблица 1 Удельное сопротивление ПТФЭ и меди

ЕФТП	Cu
2 • 10 <sup>13</sup> Om•m	1,72 • 10 <sup>-8</sup> Oм•м

Оценку влияния на свойства поверхности ПТФЭ после термического нанесения меди толщиной до 10 нм проводили методом межслоевого расслаивания с фторсодержащей резиной марки 420-264B/5 после сополимеризации по аналогии с [5].

Анализ результатов показывает удовлетворительную адгезионную прочность при расслоении модифицированных образцов ПТФЭ и резины после термического нанесения меди. Представляется важным то, что при получении фторида меди на поверхности ПТФЭ, по-видимому, образуется

активный углерод, лишенный фтора. Благодаря этому пленка меди держится на поверхности ПТФЭ особенно прочно.

Прочность при расслоении «ПТФЭ - резина» после термического нанесения меди, по-видимому, возрастает за счет дефторирования поверхности обоих фторполимеров.

Таблица 2 Прочность связи при расслоении «ПТФЭ - резина»

	Резина	прочность при расслоении, Н/см		
№	420-264B/5	ЕФТП		
		немодифицированная модифицированн		
		медью		
1	исходная	- 2,0		
2	+ медь (магнетрон)	2,1	3,7	

Примечание: «—» значение прочности при расслоении менее 1 Н/см.

#### Выводы:

- 1) при термическом нанесении меди толщиной до 10 нм на поверхности  $\Pi T \Phi \Theta$  образуется  $CuF_2$ , что обеспечивает достаточную адгезию  $\Pi T \Phi \Theta$  и резины;
- 2) при толщине покрытия меди более 25...30 нм обеспечивается необходимая электрическая проводимость, что позволяет использовать прием термонанесения меди при изготовлении тест-полосок для тестирования биохимических свойств крови.

- 1. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З.Н. Нудельман // М.: ПИФ-РИАС. 2006. 384 с.
- 2. Вострокнутов Е.Г., Новиков М.И., Новиков В.И., Прозоровская Н.В. // Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология, оборудование). М.: Химия, 1980. 141с.

- 3. ГОСТ 6768-75. Резина и прорезиненная ткань. Метод определения прочности связи между слоями при расслоении. М.: ИПК изд-во стандартов. 6с.
- 4. Белорусов Н.И., Саакян А.Е., Яковлев А.И. Электрические кабели, провода и шнуры. Справочник. 5-е издание, переработанное и дополненное. М.: Энергоатомиздат, 1987. 704с.
- 5. Шумилин А.И., Гринёв В.С., Фёдоров Е.Е., Таганова В.А., Телегин С.В., Пичхидзе С.Я. Адгезионная прочность при расслоении фторсодержащей резины и политетрафторэтилена. Пластические массы. 2014. № 3-4. С. 35-38.

### ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПЕРЕД ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ

И.В. Перинская, М.Е. Митюкова<sup>\*</sup>, В.В. Перинский Научный руководитель: д.т.н., профессор В.В. Перинский

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов
\*МОУ «Средняя общеобразовательная школа №60», г. Саратов

Для решения проблем исправления дефектов и повреждений костных структур широко используются внутрикостные имплантаты, применяющиеся при зубопротезировании, лечении деформаций и переломов костей черепно-лицевого скелета и т.д. [1-3].

При конструировании внутрикостных имплантатов особое внимание уделяется их поверхности, состав и структура которой оказывают большое влияние на взаимодействие биомеханической системы «зубной протез - имплантат - костная ткань».

Среди внутрикостных дентальных имплантатов широко распространена комбинированная конструкция, включающая металлическую несущую основу с необходимыми биомеханическими кальций-фосфатное качествами, также керамическое покрытие, обладающее необходимой для успешного приживления биоактивностью [4]. Недостатком данных конструкций является невысокая биосовместимость и остеоинтеграция, хрупкость, недостаточная адгезия покрытия к основе, и недостаточная воспроизводимость состава покрытия по поверхности титановой основы.

Одним из эффективных решений вопросов получения нового поколения имплантатов является формирование на их поверхности ультрадисперсного углеродного наноразмерного покрытия имплантацией ионов химически неактивных примесей, например, аргона, включающее эффективные способы механической обработки, очистки поверхности, позволяющие использовать их в одной технологической линейке [5].

Важным достоинством титана, наряду его хорошими механическими свойствами, является возможность его наноструктурной модификации имплантацией ионов инертного газа (например, аргона (  $Ar^{+})$ высоких энергий с образованием на поверхности титана пассивирующей алмазоподобной сверхтонкой углеродсодержащей полимерной пленки [6,7].

Исходя из того, что качество биоактивности или, в крайнем случае, биоиндифферентности присуще материалам, имеющим химический состав, структурное состояние и механические свойства, сходные с минеральной составляющей костного матрикса, к ним можно отнести углеродные материалы. Содержание углерода в биологических средах среднем составляет 18%, организмов В поэтому углерод рассматривается как биогенный элемент. Углеродные частицы, введенные биосреду, В не тонкивкодп токсич-ности, канцерогенности,

тромбогенности, аллергенности. Это позволяет отнести углерод к биосовместимым материалам, проявляющим признаки биоинертности.

Технологическая схема изготовления внутрикостных имплантатов с ультрадисперсным наноразмерным углеродным покрытием

Титановые образцы медицинских дентальных имплантатов толщиной 2 мм, шириной 16 мм, длиной 45 мм формируются из листа титана толщиной 2 мм.

Подготовка поверхности имплантата перед ионно-лучевой обработкой заключается в следующем:

- 1. предварительная промывка И очистка otзагрязнений: проводится в растворе с содержанием ПАВ, в ультразвуковая очистка, теплой воде  $45^{\circ}$ С на установке ПСБ-Галс в течение 3 мин при частоте 22 ультразвука - 1,2 Вт/см<sup>2</sup>. кГц и интенсивности В результате образца загрязненность поверхности титанового остаточными органическими веществами снижается до уровня 10 г/см<sup>2</sup>.
- 2. полирование поверхности заготовки: для полировки титановых заготовок электрохимическим способом применяют следующий состав электролита (в мл): серная кислота 600, фтористая кислота 250, азотная кислота 100, вода 50. Напряжение 5-10 В, сила тока 10-20 А, катод свинец, температура 80-90°С, время полирования 10-15 сек, анод титан. После полировки поверхность имплантата приобретает зеркальный блеск. 3. ультразвуковая промывка в спирте: ультразвуковая промывка подготовленной поверхности имплантатов выполняется в этиловом спирте в течение 2 мин в установке ПСБ-ГАЛС.
- 4. ионная очистка в плазме тлеющего разряда [8] в установке ионного легирования: система ионной очистки AB5411 предназначена для очистки поверхности подложек непосредственно перед ионной имплантацией в вакууме (in situ). В качестве рабочих газов используются инертные газы (например, аргон). Тлеющий разряд постоянного тока

поддерживается при напряжениях 0,5-2,5 кВ при давлениях рабочего газа в вакуумной камере  $5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3}$  Торр. Диаметр электрода в системе AB5411 - 120 мм.

После проведенной очистки поверхности титановые заготовки дентальных имплантатов подвергают облучению ионами аргона с энергией 75 кэВ и дозой 3000 мкКл/см<sup>2</sup> в установке ионного легирования типа «Везувий».

Дезинфекцию проводят при полном погружении титановых имплантатов после ионно-лучевой обработки в 1% раствор хлорамина, или 3% раствор формалина на 30 минут.

Предстерилизационную очистку изделий проводят 3% моющим раствором «Биолот». Хранение стерильных и упакованных имплантатов проводят в камере «Ультралайт» до 3 месяцев.

В работе рассмотрена технологическая схема подготовки поверхности внутрикостных титановых имплантатов перед формированием ультрадисперсного наноразмерного углеродного покрытия ионно-лучевой обработкой, обобщены основные этапы очистки и стерилизации имплантатов в процессе высокотехнологического метода изготовления титановых дентальных имплантатов нового поколения.

- 1. Лясникова А.В. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство, клиническое применение / А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Н.В. Бекренев, Д.С. Дмитриенко. Саратов: Сарат. гос. техн. унт, 2006. 254 с.
- 2. Электроплазменное напыление в производстве внутрикостных имплантатов / К.Г. Бутовский, А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Р.В. Пенкин, В.Н. Лясников. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2006. 200 с.

- 3. Лясников В.Н. Плазменное напыление в промышленности и медицине: возможности, проблемы, перспективы: монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 924 с.
- 4. Лясникова А.В. Технология создания многофункциональных композиционных покрытий / А.В. Лясникова, О.А. Дударева. М.: Спецкнига, 2012. 301 с
- 5. Патент на изобретение № 2530568. Способ изготовления внутрикостного имплантата с ионно-лучевой модификацией / Перинская И.В., Лясников В.Н., Перинский В.В., Муктаров О.Д. 2014 г.
- 6. Перинская И.В. Практические аспекты наноструктурной модификации материалов ионно-лучевой обработкой, в качестве базового методы кластерного оборудования / И.В. Перинская, В.В. Перинский, О.А. Маркелова // Вестник СГТУ. 2011. № 3 (54). С. 133-140.
- 7. Перинская И.В. Применение ионной имплантации аргона при создании ультрадисперсной наномодифицированной поверхности титановых дентальных имплантатов / И.В. Перинская, В.Н. Лясников // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 45-49.
- 8. Технологическое обеспечение качества плазменных покрытий на основе применения комбинированных физико-технических методов активации поверхности / Н.В. Протасова, В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, И.П. Гришина. М.: Спецкнига, 2012. 350 с.

#### ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ АРМАТУРЫ НА АДГЕЗИЮ

А.Е. Плешкевич, В.А. Таганова, С.Я. Пичхидзе Научные руководители: д.т.н., профессор А.А. Артеменко, д.т.н., профессор С.Я. Пичхидзе

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Известно [1], что для получения качественных резинотехнических изделий с металлическим каркасом (арматурой) необходима удовлетворительная адгезия резины к металлу. Обычная подготовка металла перед стадиями нанесения адгезивного слоя и вулканизации резиновых смесей предполагает фосфатирование. Этот метод включает 9 стадий:

- 1. Обезжиривание. Состав ванны: тринатрийфосфат, сода кальцинированная, натрий кремнекислый, окись алкилдиметиламина, конденсат.
  - 2. Промывка в горячей воде.
  - 3. Промывка в холодной воде.
  - 4. Промывка. Состав ванны: нитрит натрия, конденсат.
- 5. Фосфатирование. Состав ванны: кислота азотная, кислота ортофосфорная, белила цинковые, конденсат.
- 6. Пассивирование. Состав ванны: хромовый ангидрид, фосфорная кислота, конденсат.
  - 7. Промывка в холодной воде.
- 8. Ингибирование. Состав ванны: параформальдегид, моноэтаноламин.
  - 9. Сушка.

Основными недостатками известных способов подготовки металлических изделий перед нанесением адгезивных (клеевых) слоёв и изготовлением резинотехнических изделий являются большие энергозатраты на нагрев, использование дополнительных устройств для генерации перегретого пара, низкая адгезионная прочность.

Цель настоящей работы заключалась в увеличении прочности сцепления изделий из черных металлов с резиной при вулканизации.

В приведенном способе подготовки металлических изделий при производстве резинометаллических изделий перед нанесением адгезивного слоя, включающем обработку металлической поверхности, согласно предлагаемому решению, обработку металлической поверхности осуществляют путем окисления в среде воздуха при температуре 220...240°С в течение 20...30 мин [2, 3]. Технологическая схема подготовки металлических изделий приведена на рис.1.

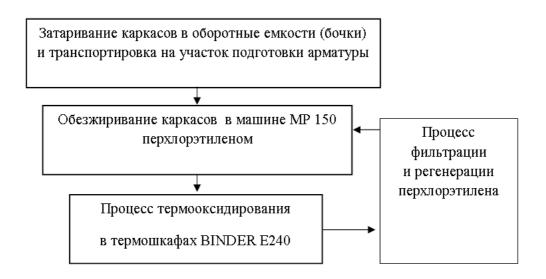


Рис. 1. Технологическая схема подготовки металлических каркасов

Каркасы загружают в оборотные емкости (бочки) и транспортируют на участок подготовки арматуры.

Бочки с каркасами, с помощью крана, загружают в машину MP 150, где происходит их обезжиривание в перхлорэтилене при температуре 63...73°C, цикл составляет 30...40 минут.

Обезжиренные каркасы извлекают из машины и пересыпают в прямоугольные металлические ящики, затем проводят процесс термооксидирования, а именно: травление и высокотемпературное оксидирование. Термооксидирование проходит в термошкафах E240 фирмы «BINDER», при температуре 220...240°C с циклом 25...30 мин, где заготовки покрываются оксидным слоем (чем темнее цвет заготовки, тем лучше прошло термооксидирование).

Для оценки усилия отрыва металлических образцов был проведен модельный эксперимент, в котором образцы из стали в виде пятаков диаметром 25 мм с плоской поверхностью с одной стороны и выступающей частью с отверстием с другой стороны для присоединения к испытательному стенду, окисляли в среде воздуха при температуре 220...240°C в течение 25...30 мин. Далее производилось нанесение грунта и адгезива.

К подготовленным таким образом образцам в специальной прессформе производилось крепление резины способом вулканизации при температуре 175°С в течение 7 минут и давлении в гидросистеме пресса вулканизационного 100 кг/см². Специальная пресс-форма устроена таким образом, что два образца устанавливались плоскими поверхностями друг к другу на расстоянии 2 мм. В процессе вулканизации расстояние между образцами заполнялось под давлением резиновой смесью К70-3060 на основе изопренового каучука СКИ-3.

Оценка адгезионной прочности соединений контрольных образцов из резины K70-3060 и металла выполнена на универсальной испытательной машине ИР 5082-100. При этом определялось усилие, необходимое для разделения слоев резины и металла, скорость

перемещения подвижного захвата 100 мм/мин. Результаты исследования приведены в табл.1.

Анализ приведенных результатов свидетельствует, что адгезионная прочность сцепления резины с металлом при разрыве повышается с 43,79 кгс/см² (без термооксидирования) до 80,44 кгс/см² (с термооксидированием). Таким образом, окисная пленка, получаемая на изделиях из черных металлов по предлагаемому способу, обладает высокой прочностью сцепления к основному металлу и адгезивному покрытию.

Из рис. 1 видно, что поверхность термооксидированной и фосфатированной арматуры имеет большую шероховатость. Следовательно, возможно лучшее сцепление этих поверхностей с компонентами резиновой смеси. Большая величина поверхности контакта приводит к повышению адгезионной прочности между арматурой и резиновыми смесями.

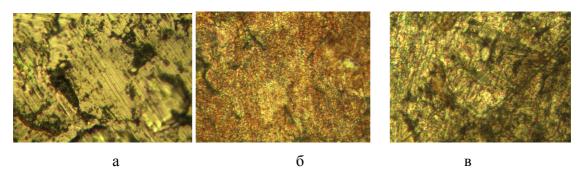


Рис. 1. Электронное изображение поверхности арматуры, увеличение – x1200: а – без модификации, б – термооксидирование, в – фосфатирование.

Анализ поверхности арматуры показал, что при термооксидировании и фосфатировании поверхность арматуры активизируется одинаково, что доказывает эффективность метода термооксидирования. Таким образом, появляется возможность отказаться от метода фосфатирования. Так как метод фосфатирования требует наличия сложного аппаратурного оформления, значительных затрат электроэнергии и приводит к

образованию значительных количеств промывных сточных вод, очистка которых до санитарных норм требует больших материальных затрат, существует повышенная опасность загрязнения окружающей среды и потери здоровья обслуживающего персонала.

Время термооксидирования в течение 20...30 мин является оптимальным для подготовки изделий перед нанесением покрытия, что подтверждено результатами испытаний, представленными в табл.1. При большем времени обработки меньшем ИЛИ качество подготовки металлической поверхности к нанесению специального адгезивного (клеевого) слоя снижается, что видно по снижению прочности связи резины с металлом за заявляемыми границами, и наличию максимального усилия отрыва в середине заявляемого диапазона времени обработки. Приведенные в табл.1 результаты получены при обработке изделий при температуре 240°C, однако близкие результаты были получены для диапазона температур 220...240°C.

Таблица 1 Результаты испытаний образцов на адгезионную прочность

No॒		Время термооксидирования образца, мин					
п/п	Наименование показателя	Без термо-					
		оксидиро-	10	25	50		
		вания					
1	Усилие отрыва образцов с	215	375	395	376		
	нанесением "Chemosil" (кгс)	213	373	373	370		
2	Усилие отрыва образцов с	203	368	393	365		
2	нанесением Cilbond (кгс)	203	300	373	303		
3	Площадь поверхности, см <sup>2</sup>	4,91	4,91	4,91	4,91		
4	Усилие отрыва, кгс	215	375	395	376		
		Частичное					
5	Характер разрушения	оголение	По резине	По резине	По резине		
		металла					

#### Выводы:

- 1) предложена технологическая схема подготовки металлических каркасов методом термооксидирования;
- 2) показано значительное увеличение прочности связи резины с металлом и усилия отрыва при использовании термооксидирования.

#### Литература

- 1. Металловедение и термическая обработка стали: справ. изд. 3-е изд., перераб. и доп. В 3 т. Т. 1. Методы испытаний и исследования / под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. М.: Металлургия, 1983. 352 с.
- 2. Заявка на изобретение №2013134683/02 (051900), C23C 8/18 Способ подготовки изделий перед нанесением адгезивного слоя / Копыльцов В.В., Игнатов А.И.
- 3. К вопросу о термооксидировании арматуры для резинотехнических изделий / В.В. Копыльцов, В.А. Таганова, А.А. Артеменко, С.Я. Пичхидзе. Тольятти: ТГТУ. Элпит-2015. С. 1-4.

## ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВНУТРИКОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ С БИОАКТИВНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Е.Д. Перинская, И.В. Перинская

Научный руководитель: д.т.н., профессор А.В. Лясникова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Основу внутрикостного стоматологического имплантата из титана изготавливают известными методами токарной и фрезерной обработки,

механической полировки [1-3]. Затем проводят ультразвуковую очистку, химическое обезжиривание и полирование поверхности титановой основы.

После этого подготовленную поверхность обрабатывают пучком ионов гелия с имплантацией ионов гелия в титановую основу и формированием пористой структуры на поверхности имплантата на установке ионного легирования, например, «Везувий-5».

При имплантации легких ионов гелия (He<sup>+</sup>) в поверхность титана (рис. 1), в ней возникают дефекты (блистеры) - будущие поры - с характерными размерами (несколько мкм) и большой степенью регулярности [4].

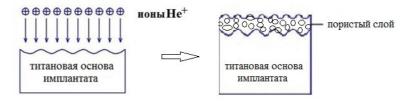


Рис. 1. Схема имплантации ионов гелия в титановую основу имплантата

Экспериментально полученными пороговыми дозами ионов гелия, необходимыми для проведения процесса порообразования в процессе ионной имплантации, являются  $6\cdot10^{17}$ - $6\cdot10^{18}$  ион/см² с энергией E=100-200 кэВ. При дозах ионов гелия менее  $6\cdot10^{17}$  ион/см² и более  $6\cdot10^{18}$  ион/см² не происходит формирования достаточно плотной пористой структуры поверхности титановой основы на основе явления блистеринга, снижаются остеоинтеграционные свойства титанового внутрикостного имплантата.

Размеры пор находятся в пределах от  $d\sim100\text{-}250$  мкм с плотностью  $N\sim10^{16}\text{-}10^{17}$  см<sup>-3</sup> [5] и определяются энергией и дозой имплантации ионов гелия в титановую основу.

Сформированную пористую структуру поверхности титановой основы имплантата обрабатывают в вакуумной среде углекислого газа (CO<sub>2</sub>) пучком ионов инертного газа аргона с имплантацией ионов аргона

в сформированную пористую структуру титана с образованием углеродной алмазоподобной беспористой пленки (рис. 2) на установке ионного легирования, типа «Везувий-5».

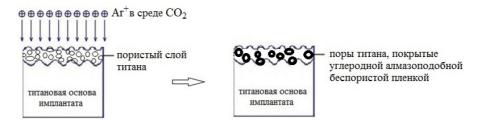


Рис.2. Схема синтеза углеродной алмазоподобной беспористой пленки, образованной на пористой поверхности титановой основы при имплантации ионов аргона с энергией 40-130 кэВ и дозой облучения  $1,25\cdot10^{16}$  - $3,1\cdot10^{16}$  ион/см $^2$  в среде углекислого газа (CO<sub>2</sub>)

Имплантацию ионов аргона проводят с энергией 40-130 кэВ и дозой облучения  $1,25\cdot10^{16}$ - $3,1\cdot10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. При этом толщина образующейся углеродной алмазоподобной беспористой пленки составляет 6-8 нм [6].

При энергетическом воздействии имплантируемых ионов аргона в углеродсодержащей среде в поверхностном слое адсорбированных атомов углеродсодержащих фрагментов происходят процессы ионизации и диссоциации молекул, приводящие К возникновению заряженных радикалов, процесс синтеза которых стимулируется энергетическим воздействием внедряемых ионов аргона и контролируется поступлением электронов из нижележащего металла титана. По мере увеличения толщины синтезируемого слоя поступление электронов к поверхности реакции затрудняется и при достижении толщины порядка длины туннелирования электронов рост углеродной алмазоподобной пленки прекращается. Наиболее интенсивно процесс синтеза протекает на участках слоя с меньшей толщиной и порами, что обеспечивает высокую равномерность и беспористость пленки [6].

Механизм синтеза на сформированной поверхностной пористой структуре титана углеродной алмазоподобной беспористой пленки гарантирует высокую адгезию за счет ионного перемешивания фрагментов углеродной алмазоподобной беспористой пленки на поверхности пор титановой основы с приповерхностным слоем титана.

Экспериментально полученными аргона, дозами ионов необходимыми формирования углеродной алмазоподобной ДЛЯ беспористой пленки на поверхности пористой структуры титана, являются  $1,25\cdot10^{16}$  -3, $1\cdot10^{16}$  ион/см $^2$  с энергией 40-130 кэВ. При дозах ионов аргона менее  $1,25\cdot10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и более  $3,1\cdot10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> не происходит формирования углеродной алмазоподобной беспористой пленки на поверхности пористой структуры титановой основы имплантата, снижаются микротвердость и усталостная прочность имплантированного ионами аргона пористого титана в среде углекислого газа (СО2), что подтверждается результатами исследования.

В таблицах 1, 2 приведены примеры реализации предлагаемого способа при различных режимах облучения титановой основы, а так же полученные результаты измерения микротвердости и усталостной прочности.

Таблица 1 Зависимость плотности и размеров пор от энергии и дозы при имплантации ионов гелия в титановую основу

No	Энергия ионов	Доза ионов	Плотность пор	Диаметр пор (d),
	гелия (He <sup>+</sup> ),	гелия (He <sup>+</sup> ),	$(N), cm^{-3}$	МКМ
	кэВ	ион/см <sup>2</sup>		
1	-	-	-	-
2	100	1·10 <sup>16</sup>	$1.10^{13}$	20
3	100	$1 \cdot 10^{17}$	8·10 <sup>13</sup>	85
4	100	$1 \cdot 10^{18}$	2·10 <sup>16</sup>	190

IV Международная научная конференция для молодых ученых, студентов и школьников «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы»

5	100	6·10 <sup>18</sup>	5·10 <sup>16</sup>	200
6	100	1·10 <sup>19</sup>	4·10 <sup>15</sup>	215
7	100	5·10 <sup>19</sup>	1.1014	215
8	200	1·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>13</sup>	26
9	200	1·10 <sup>17</sup>	8·10 <sup>15</sup>	100
10	200	1·10 <sup>18</sup>	8.1016	300
11	200	$6.10^{18}$	2.1016	320
12	200	8·10 <sup>18</sup>	1·10 <sup>16</sup>	320
13	200	1·10 <sup>19</sup>	4·10 <sup>15</sup>	320

Таблица 2 Зависимость значений микротвердости и усталостной прочности титановых имплантатов со сформированной пористой структурой титановой основы и полученной на ее поверхности углеродной

алмазоподобной беспористой пленкой от дозы и энергии ионов аргона

No	Энергия	Доза ионов	Микротвердость	Усталостная	Усталостная
	ионов	аргона $(Ar^+)$ ,	(H),	прочность	прочность
	аргона	ион/см <sup>2</sup>	кгс/мм <sup>2</sup>	$(\sigma_{\text{max}})$	$(\sigma_{max})$
	(Ar <sup>+</sup> ), кэВ			начальная,	конечная,
				МПа	МПа
1	-	-	230	350	190
2	40	$1,25\cdot10^{16}$	310	350	190
3	40	$2 \cdot 10^{16}$	335	450	300
4	40	$2,5\cdot10^{16}$	330	450	300
5	40	$3,2\cdot10^{16}$	310	450	300
6	40	$4.10^{16}$	250	450	300
7	130	1,25·10 <sup>16</sup>	325	450	300
8	130	$2 \cdot 10^{16}$	340	440	300
9	130	$2,5\cdot 10^{16}$	340	440	300
10	130	$3,2\cdot10^{16}$	325	440	300
11	130	$4.10^{16}$	265	440	300

Предлагаемая инновационная технология изготовления внутрикостных имплантатов с биоактивным покрытием позволяет получать имплантаты с пористой поверхностной структурой титановой основы и сформированной на ее поверхности углеродной алмазоподобной пленки с повышенными показателями микротвердости и усталостной прочности, что подтверждается тем, что экспериментально изготовленных по полученные результаты измерения микротвердости описанной технологии имплантатов составляют 310-330 кгс/мм<sup>2</sup>, что значительно приближается к микротвердости костной ткани (400-450 кгс/мм<sup>2</sup>), тогда, как микротвердость титана в исходном состоянии составляет всего 220-230 кгс/мм<sup>2</sup>.

Экспериментально полученные результаты измерения усталостной прочности свидетельствуют о ее повышении на ~22% относительно результатов измерения усталостной прочности титана в исходном состоянии, что важно, так как внутрикостные стоматологические имплантаты, установленные в ротовой полости на протяжении всего срока своего функционирования испытывают большие знакопеременные нагрузки [1-3].

- 1. Лясникова А.В. Медицинские имплантаты: учеб. пособие / А.В. Лясникова, О.А. Дударева. М.: Прондо, 2014. 792 с.
- 2. Improvement of plasma coating used in medicine /V.M. Taran, A.V. Lyasnikova, N.V. Protasova, O.A. Dudareva // Biomedical Engineering. 2012. Vol. 46. № 4. Pp. 134-137.
- 3. Study of Structure of Bioceramic Coatings Obtained by Plasma Spraying of Hydroxyapatites of Synthetic and Biological Origins / V.N. Lyasnikov, A.V. Lyasnikova, A.V. Pivovarov, I.N. Antonov, V.A. Papshev // Biomedical Engineering. Vol. 45. № 4 Pp. 119-127.

- 4. Гусева М.И. Радиационный блистеринг / М.И. Гусева, Ю.В. Мартыненко // Успехи физических наук. М.: 1981. Т. 135. Вып. 4. С. 671-689.
- 5. Тетельбаум Д.И. Ионная имплантация / Д.И. Тетельбаум // М.: Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. №5(2). С. 250-259.
- 6. Перинская И.В. Механизмы влияния ионной имплантации на химическую активность металлов / И.В. Перинская, В.В. Перинский, В.Н. Лясников // Технология металлов. 2009. № 8. С. 22-25.

### **ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МДО НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Ca-Sc**

Е.А. Наумова, М.А. Макушина

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, г. Москва

Большое значение для снижения удельной материалоемкости изделий имеет замена черных металлов более легкими цветными, в частности алюминием и его сплавами. Хотя алюминий и дороже стали, однако экономия по массе при его использовании достигает 60%. Поэтому алюминиевые конструкции могут быть дешевле стальных. Кроме снижения материалоемкости очень важно уменьшение трудоемкости изготовления деталей из алюминиевых сплавов, так как обрабатывать и монтировать их намного легче стальных.

Однако расширению сферы практического использования изготовления алюминиевых сплавов ДЛЯ корпусных деталей разнообразных пар трения препятствует несоответствие

технологическим требованиям таких его эксплуатационных характеристик, как недостаточная твердость и низкая износостойкость. Устранение этих недостатков связано с улучшением состава и качества поверхностных слоев изделий, а также с возможностью применения современных методов поверхностной обработки алюминия.

Одним из наиболее перспективных методов нанесения покрытий на изделия и конструкции из алюминиевых и магниевых сплавов является метод микродугового оксидирования (МДО).

Микродуговое оксидирование - сложный процесс получения покрытий на поверхности материала - рабочего электрода, находящегося в электролите, в режиме микродуговых разрядов, перемещающихся по его поверхности [1]. Процесс МДО состоит из нескольких стадий, протекающих последовательно: 1) анодирование и/или электролиз; 2) искрение; 3) собственно МДО; 4) дуговая стадия [2,3].

Силумины (сплавы на основе алюминиево-кремниевой эвтектики) самые распространенные среди всех литейных сплавов на основе цветных Благодаря отличным литейным свойствам они металлов. используются для получения отливок самой сложной формы [4,5]. Но резервы повышения их прочностных свойств практически исчерпаны, что вытекает из принципов их легирования [4]. В связи с этим, поиск альтернативных базовых систем, которые могут стать основой литейных актуален. Система Al-Ca сплавов нового поколения весьма рассматривается авторами этой работы как перспективная. Кальций, как и кремний, образует с алюминием диаграмму эвтектического типа, но структура эвтектики значительно дисперснее, чем кремниевая в литом состоянии, что должно обеспечить более высокие прочностные свойства этих сплавов.

Проведенные авторами этой работы испытания на износостойкость силумина и сплава с кальцием без покрытия и с покрытием показали

некоторое преимущество последнего. Коэффициент трения на установившейся стадии работы для образцов без покрытия: у АК7 около 0,47, а у сплава на базе системы Al-Ca —около 0,45 (испытания проводили на трибометре NANOVEA с использованием вращающегося по круговой траектории стального шарика (ШХ15) диаметром 6 мм при нагрузке 10Н). Результаты исследования износостойкости представлены на диаграмме (Рис.2).

В данной работе были исследованы образцы нового литейного эвтектического сплава Al-7,5%Ca-0,3%Sc (№№ 1-3), эвтектического силумина AK12 (№4) и доэвтектического силумина AK7 (№5) с покрытием, полученным методом МДО с использованием разных электролитов: NaOH-TЖС-К<sub>4</sub>[Fe(ON)<sub>6</sub>] и NaOH-ТЖС. В результате проведенного исследования установлено, что сплав Al-7,5%Ca-0,3%Sc покрывается оксидом алюминия примерно в 3 раза быстрее, чем силумины.

Микроструктуру изучали с помощью светового микроскопа Olympus GX51. С помощью специальной компьютерной программы SIAMS700 и встроенной фотокамеры были сделаны фотографии структуры. Для измерения микротвёрдости используется прибор Emkotest DuraScan 70. Толщину поверхностных слоев измеряли перемещением предметного столика с помощью микровинтов с цифровой шкалой.

Фазовый состав поверхностных слоев определяли методом рентгеноструктурного анализа методом симметричной съемки и съемки скользящим пучком.

Металлографическое исследование показало, что покрытие на всех образцах состоит из двух основных слоев. Внешний слой, более темный, имеет более высокую твердость. Вероятно, он в большей степени состоит из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а внутренний слой, более мягкий и пластичный, состоит из

смеси разных модификаций оксида алюминия (рис.1). Значения микротвердости исследованных сплавов представлены в таблице 2.

Таблица 1 Толщина слоев покрытия в образцах, мм.

Место в образце	Обр	азец 1	Обра	зец 2	Обра	зец 3	Обра	зец 4	Обра	зец 5
Общий слой	0,142		0,066		0,112		0,083	0,092	0,147	
	0,137	0.138	0,096	0,092	0,137	0.115	0,101		0,155	0.152
	0,136		0,113		0,097		0,093		0,154	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	0,104		0,024		0,038		0,048	0,063	0,109	
	0,095	0,105	0,041	0.039	0,063	0.041	0,081		0,124	0,119
	0,116		0,051		0,021		0,06		0,124	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,038		0,042		0,074		0,035		0,038	
	0,042	0,033	0,055	0,053	0,074	0,074	0,020	0,029	0,031	0.033
	0,020		0,062		0,075	1177	0,033	700	0,03	

Таблица 2 Твердость материала образца и покрытия (метод измерения HV 0,1)

Наименование	Образец №1	Образец №2	Образец№ 3	Образец №4	Образец№ 5
слоя	(NaOH-	(NаОН-ТЖС-	(NаОН-ТЖС-	(NaOH-	(NaOH-
	ТЖС)	$K_4[Fe(ON)_6]$ )	$K_4[Fe(ON)_6]$ )	ТЖС)	ТЖС)
Материал образца	70,9	96,9	69,4	71,5	85,6
Внутренний слой	718	240	351	467	715
$(\gamma - Al_2O_3 + SiO_2)$					
Внешний слой	1062	712	731	1453	1031
(α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и					
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					

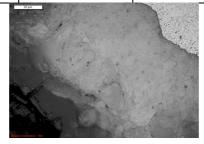


Рис.1. Структура сплава системы Al-Ca-Sc с покрытием, слева направо:  $\gamma\text{-Al}_2O_3 \text{ и } \alpha\text{-Al}_2O_3 \text{ ; } \gamma\text{-Al}_2O_3 \text{ , SiO}_2 \text{ ; Al-Ca-Sc}$ 

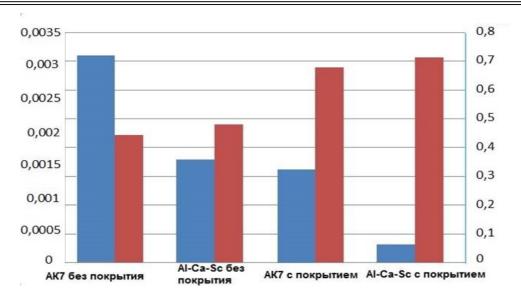


Рис.2. Показатели износостойкости экспериментальных сплавов: красное – коэффициент трения, синее – скорость изнашивания,  $\text{мм}^3/\text{H}^*\text{м}$ 

#### Выводы

- 1. Исследованы структура и свойства покрытий, нанесённых методом МДО на сплавы систем Al-Ca-Sc и Al-Si. Установлено, что износостойкость алюминиево-кальциевых сплавов без покрытия и с покрытием выше, чем у силуминов.
- 2. Необходимо изучать диаграммы состояния между компонентами сплава и компонентами электролита для того, чтобы управлять фазовым составом покрытия.

- 1. Хла Мо. Оптимизация процесса микродугового оксидирования алюминиевых и магниевых сплавов / автореферат диссертации, 2007 / Информация на сайте http://tekhnosfera.com/
- 2. L.L. Gruss, W. McNeil. Anodic spark reaction products in aluminate, tungstate and silicate solutions // Electrochem. Technol. 1963. Vol. 1. № 9-10. P. 283-287.

- 3. Николаев А.В., Марков Г.А., Пищевицкий Б.Н. Новое явление в электролизе // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 5. С. 32-33.
- 4. Энтони У.У., Элиот Ф.Р., Болл М.Д. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: справоч. изд. / под ред. Дж.Е.Хэтча пер.с англ. –М.: Металлургия, 1989. 324 с.
- 5. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов М.: МИСиС, 2005. 376 с.

#### МАГНЕТРОННОЕ НАНЕСЕНИЕ АЛЮМИНИЯ НА ФТОРЛОН-4

К.К. Скрипаченко, В.С. Гринев, А.И. Шумилин, С.Я. Пичхидзе Научные руководители: к.ф.-м.н., доцент А.М. Захаревич, д.т.н., профессор С.Я. Пичхидзе

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, г. Саратов

Фторлон-4 - синтетическое волокно из фторсодержащего полимера, тетрафторэтилена полученное путём сополимеризации  $(T\Phi\Theta)$ винилидендифторида (ВДФ). Данный материал широко применяется в качестве хирургического шовного материала или плетеного материала при изготовлении протезов для общей и сердечно-сосудистой хирургии, хирургии брюшной полости. Фторлон-4 является стойким к действию концентрированных растворов кислот, щелочей И окислителей, биологически инертен, имеет низкий коэффициент трения, а также низкие показатели адгезии к большинству известных материалов [1]. В настоящее время известно множество методов модификации поверхности полимеров (химические и физические: тепловое, радиационное, механическое) с целью повышения их адгезионных характеристик, среди которых одним из перспективных является модификация поверхности в процессе магнетронного нанесения [2].

Целью данной работы является исследование состава поверхностного слоя фторлона-4, подвергнутого модификации путем магнетронного нанесения алюминия.

В качестве объектов исследования использовались образцы из фторлона-4 на основе ТФЭ и ВДФ [1]. Нанесение пленки алюминия осуществлялось в вакууме при помощи магнетронной распылительной системы (МРС). В качестве ионообразующего газа применялся высокочистый аргон. Система МРС собрана на основе вакуумного универсального поста ВУП-4. Нанесение алюминия проводилось при давлении порядка 0,104 Па, разность потенциалов между катодом и анодом 180 В, скорость роста пленки металла 0,56 нм/с.

Элементный состав поверхностного слоя фторлона определялся методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) (погрешность концентраций  $\pm 0,5$  ат.%) с использованием электронного микроскопа «MIRA II LMU» [3].

ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700.

Морфология фторлона-4 после напыления не изменилась, рис. 1. Проведенный по цифровым меткам ЭДРФА показал, что поверхностный слой фторлона-4 после процесса модификации состоит преимущественно из фтора, углерода и алюминия (табл.1).

В результате магнетронного нанесения алюминия, по-видимому, образуется фаза фторида алюминия, поскольку в ИК-спектре фторолона-4 отчётливо проявляется полоса, соответствующая валентным колебаниям v(Al-F) при 663.34 см<sup>-1</sup>, рис.2. Также отмечается появление полос поглощения при 976.16, 860.25, 776.27, 765.25, 744.13 см<sup>-1</sup>.

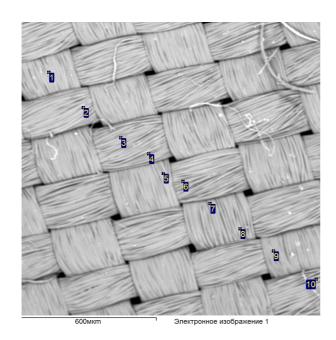


Рис. 1. Морфология поверхности модифицированного фторлона-4

Таблица 1 Элементный состав поверхностного слоя модифицированного фторлона-4

Спектр	С	F	Al	Итог
1	34.02	62.47	3.50	100.00
2	31.95	60.42	7.63	100.00
3	37.40	60.47	2.13	100.00
4	31.17	64.27	4.56	100.00
5	34.59	62.67	2.74	100.00
6	36.53	61.60	1.87	100.00
7	38.23	60.47	1.30	100.00
8	36.97	62.18	0.85	100.00
9	39.40	60.60	_	100.00
10	34.85	65.15	-	100.00

Согласно данным [4], в ИК-спектрах амфотерной фазы  $AlF_3$  максимумы полос поглощения располагаются в интервале 655...750 см<sup>-1</sup>, а деконволюция широкой полосы дифференцирует максимумы поглощения при 666, 743, 860 и 977 см<sup>-1</sup>, что позволяет судить о наличии аморфной фазы  $AlF_3$  на поверхности образца обработанного фторлона-4.

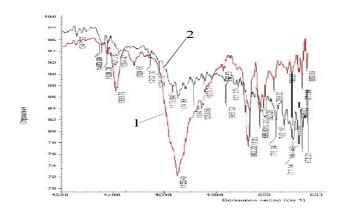


Рис. 2. ИК-спектры отражения исследованных образцов фторлона-4: 1- фторлон-4, 2- фторлон-4 с магнетронным нанесением алюминия

Исходя из проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

- ионы алюминия покрывают волокна материала и заполняют микротрещины в процессе осаждения, тем самым уменьшаются параметры шероховатости;
- применение метода модификации поверхности фторлона-4 нанесением тонкой пленки алюминия магнетронным напылением приводит к дефторированию фторполимера, что должно способствовать повышению его адгезионных свойств.

- 1. Аракелян А.Г. Современные шовные материалы или как врачу оперирующей специальности сделать оптимальный выбор шовного материала. ООО "Аремит", Харьков, 2004.-16с.
- 2. Поверхностная модификация фторполимеров магнетронным напылением алюминия / К.К. Скрипаченко, В.А. Кошуро, А.И. Шумилин, С.Я. Пичхидзе // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: сборник материалов III Международной заочной научной конференции для молодых ученых, студентов и школьников. 14 февраля 15 мая 2014 г. Москва: Прондо, 2014. С. 289-292.
- 3. Анализ поверхности фторлона-4 после магнетронного нанесения алюминия / К.К. Скрипаченко, В.А. Кошуро, А.М. Захаревич, В.С. Гринев, А.И. Шумилин, Е.И. Денисов, С.Я. Пичхидзе // Курск: ЮЗГУ, ИКС-05, 2015. 3c.
- 4. U. Gross, S. Rudiger, E. Kemnitz, et al. Vibrational Analysis Study of Aluminum Trifluoride Phases // J. Phys. Chem. A, 2007, Vol. 111. No. 26, pp. 5813-5819.

# ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Д.М. Смоленко, А.В. Сабирова, И.П. Гришина, О.А. Дударева Научные руководители: к.т.н., ассистент И.П. Гришина, к.т.н., доцент О.А. Дударева

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Прочность сцепления плазмонапыленного покрытия с поверхностью зависит от действия сил механического типа, химического взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса [1-3]. Соединения, полученные за счет механических взаимодействий и сил Ван-дер-Ваальса, обычно слабые. Поэтому при плазменном напылении покрытий необходимо обеспечить условия для протекания химических взаимодействий между материалом покрытия и изделия.

Существует теория, позволяющая наметить ПУТИ увеличения прочности сцепления плазмонапыленного покрытия, которая выделяет стадию химического взаимодействия c поверхностью основного материала. Теория была разработана на основе экспериментальных исследований, было результате которых установлено, что взаимодействие напыляемого материала с поверхностью происходит стадийно [2,3].

При плазменном напылении адгезия определяется границе взаимодействия фаз:

$$\sigma(t)/\sigma_m = N(t)/N_0 \tag{1}$$

где  $\sigma(t)$  — прочность сцепления, достигнутая за время t;  $\sigma_m$  — максимальная прочность сцепления; N(t) — число атомов из общего числа  $N_0$  прореагировавших за время t.

Таким образом, возможно получить выражение для теоретического определения изменения относительной прочности сцепления частиц в результате протекания химической реакции в контакте с основой:

$$\frac{N(t)}{N_0} = 1 - \exp\left[-\frac{vt}{\exp(E_a/kT_o)}\right],\tag{2}$$

где  $N_0$  — число атомов, напыляемых на поверхность и находящихся в физическом контакте;  $\nu$  — частота собственных колебаний атомов;  $E_a$  — энергия активации;  $T_o$  — абсолютная температура контакта; k — постоянная Больцмана.

$$K = \frac{xRT_o}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E - P_n \Delta V}{RT_k}\right),\tag{3}$$

где K — постоянная скорости роста прочности; x — трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность возвращения молекул активированного комплекса в исходное состояние;  $T_o$  — абсолютная температура контакта; N — число Авогадро; h — постоянная Планка;  $\Delta S$  — изменение энтропии в процессе реакции;  $\Delta E$  — изменение внутренней энергии системы атомов на границе контакта при активации;  $\Delta V$  — изменение объема при изменении моля активированных комплексов;  $P_n$  — приложенное напорное давление, производящее работу по изменению внутреннего состояния системы.

Расчетным путем возможно определить температуру в контакте под быстро растекающейся каплей:

$$T_o = \frac{T_m K_{\varepsilon}}{K_{\varepsilon} + \psi(\alpha)}, K_{\varepsilon} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}, \tag{4}$$

где  $T_m$  — температура плавления материала частиц;  $K_\varepsilon$  — критерий тепловой активности частиц по отношению к напыляемой поверхности;  $\psi(a)$  — функция интеграла вероятности;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — коэффициенты теплопроводности частицы и основного материала;  $a_2$  и  $a_1$  — коэффициенты температуропроводности частицы и основы;  $\alpha = \psi(K_\varepsilon K_L)$  — корень некоторого уравнения;  $K_L$  — критерий, оценивающий скрытую теплоту плавления материала основы.

Естественно предположить, что процесс взаимодействия атомов частиц в поверхности в немалой степени зависит от исходного состояния напыляемой поверхности, т.к. обычно такая поверхность загрязнена молекулами газа и воды, жирами и т.д. [1-3]. Такая поверхность находится в состоянии термодинамического равновесия и, следовательно, не способна химически взаимодействовать. Создание на поверхности активных центров приводит к повышению химической активности этой поверхности, что способствует в свою очередь к повышению прочности сцепления покрытия с основой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-289.2015.4.

- 1. Исследование влияния активации поверхности основы дуговым разрядом в процессе напыления на адгезионно-когезионные характеристики плазменного покрытия / Н.В. Протасова, И.П. Гришина, В.М. Таран, А.В. Лясникова // Вестник СГТУ.2012.-№2 (66).-Вып.2-С.147-152.
- 2. Теоретические основы разработки плазменных технологий и оборудования: монография / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, И.П. Гришина, О.А. Маркелова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 880 с.

- 3. Лясников В.Н., Лясникова А.В. Плазменное напыление в промышленности и медицине: возможности, проблемы, перспективы: монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 924 с.
- 4. Проектирование электроплазменных технологий и автоматизированного оборудования / В.М. Таран, С.М. Лисовский, А.В. Лясникова. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Е. Баумана, 2005. 256 с.

# АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ СЛУЧАЙНОМ ПЕРЕМЕЩЕНИИ ПЯТНА НАПЫЛЕНИЯ

А.В. Сабирова, К.С. Пятакова, И.П. Гришина, О.А. Дударева Научные руководители: к.т.н., ассистент И.П. Гришина, к.т.н. доцент О.А. Дударева

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

источников Анализ литературных показывает, ЧТО процесс электроплазменного напыления покрытий определяется большим находящихся случайных количеством параметров, во взаимосвязи факторов. Основной причиной пониженного качества плазмонапыленных покрытий является пренебрежение одним или другим фактом в процессе формирования технической структуры [1-3].

В рамках данной работы была поставлена задача, заключающаяся в анализе процесса формирования плазмонапыленного покрытия на изделия сетчатой конструкции при случайном перемещении пятна напыления.

Если плазмотрон равномерно перемещать вдоль координаты x и периодически смещать на величину  $\Delta y$  вдоль координаты y, то идеализированный процесс формирования покрытия будет соответствовать схеме, представленной на рис. 1. Формирование покрытия происходит в пятне напыления KI радиусом r. Полоса напыленного покрытия P3 формируется при поступательном перемещении плазмотрона и пятна напыления на подложке. С помощью смещения плазмотрона на величину  $\Delta y$  формируются полосы P1 и P5, а также зоны перекрытия P2 и P4.

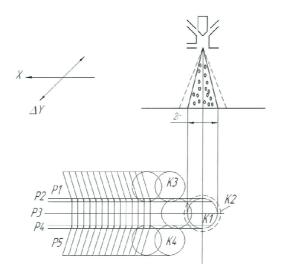


Рис.1. Схема формирования плазмонапыленного покрытия при расположении потока порошка симметрично оси плазмотрона: г – радиус напыления; К1, К3, К4 – пятна напыления; К2 – зона наступления порошка на основу; Р1, Р3, Р5 – полосы напыления; Р2, Р4 – участки покрытия, полученные перекрытием полос Р1, Р3, Р5 соответственно

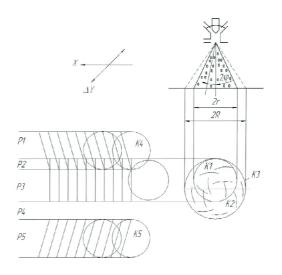


Рис.2. Схема формирования покрытия при расположении потока порошка симметрично оси плазмотрона

В связи с вышеизложенным, можно записать следующие выражения:

$$\begin{cases} N_{\alpha} = \frac{n \cdot S_{n,h}}{\overline{S_{r}}} = \frac{\pi \cdot n \cdot r^{2}}{\overline{S_{r}}} \\ N_{\alpha} \epsilon K_{1} \to r \\ (\Delta \sigma, \Delta h, \Delta H) \to N_{\alpha} \epsilon K_{1} \epsilon K_{2} \to (R, r) \end{cases}$$
(1)

где  $N_a$  — количество активированных частиц в пятне напыления; n — число слоев покрытия;  $S_n$  — площадь пятна напыления;  $\overline{S_r}$  — усредненная площадь поверхности взаимодействия частицы и поверхности подложки; r — радиус пятна напыления; « $\rightarrow$ » — символ логической связи между параметрами технологического процесса; R — радиус круга; K2, K1 — пятно напыления из схемы (рис. 1 и 2); K2 — символическое обозначение круга, в котором перемещается пятно напыления;  $\Pi$  — пористость покрытия; h — равномерность толщины покрытия;  $\sigma$  — прочность сцепления покрытия с основой.

Таким образом, из выражения (1) следует, что задачу определения степени влияния случайных перемещений пятна напыления на качество покрытия можно свести к геометрической задаче, устанавливающей связь параметров r и R с качественными показателями.

Кинематическая существующего оборудования схема ДЛЯ электроплазменного напыления изделий сложной конфигурации цилиндрической формы, например, сеток электронных приборов, имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что она не обеспечивает равномерность покрытия на внутренних поверхностях сетки и на участках соединения витков с траверсами. Это связано с тем, что наружные поверхности сетки закрывают внутренние. Слой покрытия на наружных поверхностях сетки образуется быстрее, чем на внутренних, и толщина неравномерной. Ha покрытия получается рис. представлена кинематическая схема перемещения плазмотрона и обрабатываемого изделия, обеспечивающая равномерное по толщине покрытие по всем поверхностям изделия, включая внутренние участки соединения витков с траверсами [1].

В представленной кинематической схеме предусмотрено вращение сетки 1, возвратно-поступательное перемещение плазмотрона вдоль напыляемой поверхности, а также качание и поворот на угол  $\varphi$  относительно оси сетки. На рис.4 представлены схемы напыления покрытий на виток сетки при повороте плазмотрона на угол  $\varphi$  относительно оси сетки, т.е. при движении плазмотрона вниз равен (90° -  $\varphi$ ), а при движении вверх (90° +  $\varphi$ ) (рис.4, a).

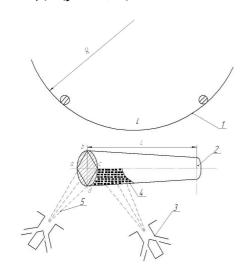


Рис.3.Схема напыления покрытий на виток сетки

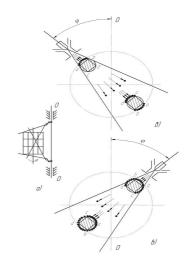


Рис. 4. Схема напыления покрытий на виток сетки при повороте плазмотрона относительно оси сетки на угол:
а – кинематическая схема напыления; δ
– процесс напыления покрытия на виток сетки при перемещении плазмотрона вниз; в – процесс напыление покрытия на виток сетки при перемещении плазмотрона вверх

Формирование покрытия на витке сетки при использовании предложенной схемы заключается в следующем. В сечении витков сетки определим квадрат *abcd* (рис.4). Напыление покрытия при движении

плазмотрона вниз (рис.4,  $\delta$ ) будет происходить на наружную хорду ab и внутреннюю хорду dc витков, которые находятся в зоне прохождения порошкового потока. Напыление покрытия при движении плазмотрона вверх (рис.4,  $\epsilon$ ) будет происходить на наружную хорду bd и внутреннюю ca витков.

Таким образом, поверхность витка будет равномерно покрываться слоем напыленного порошка при каждом возвратно-поступательном перемещении плазмотрона вдоль образующей сетки и последовательном изменении угла поворота плазмотрона относительно оси сетки на  $(90^{\circ}+\phi)$  [1].

Исследование выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-289.2015.4.

- 1. Теоретические основы разработки плазменных технологий и оборудования: монография / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, И.П. Гришина, О.А. Маркелова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 880 с.
- 2. Проектирование электроплазменных технологий и автоматизированного оборудования / В.М. Таран, С.М. Лисовский, А.В. Лясникова. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Е. Баумана, 2005. 256 с.
- 3. Лясников В.Н., Лясникова А.В. Плазменное напыление в промышленности и медицине: возможности, проблемы, перспективы: монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. 924 с

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СПЕЙСЕРОВ

А.В. Лясникова\*, А.П. Барабаш, С.П. Шпиняк, В.Н. Лясников\*

\*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов Саратовский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии, г. Саратов

В настоящее время для замены поврежденных суставов конечностей все активнее применяется тотальное эндопротезирование, число осложнений после которого также неизбежно возрастает (рис. 1). На сегодняшний день процент инфекционных осложнений после первичного эндопротезирования крупных суставов составляет 2-6% и необходимо помнить, что за такой небольшой на первый взгляд цифрой стоят жизнь, здоровье и трудоспособность десятков тысяч людей. Следует отметить, что при ревизионном эндопротезировании процент осложнений может достигать 30-50% [1-8].

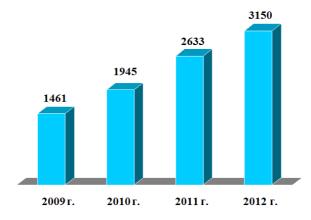


Рис. 1. Количество операций тотального эндопротезирования коленного и тазобедренного суставов, выполненных в СарНИИТО с 2009 по 2012 гг.

Для борьбы с поздней глубокой перипротезной инфекцией, независимо от стабильности компонентов эндопротеза, рекомендуется удаление всех компонентов имплантата, радикальная санация очага воспаления. Затем, в зависимости от конкретной клинической ситуации, возможно выполнение следующих вариантов оперативного вмешательства [8-13]:

- 1) дебридмент и дренирование. Данные операции являются нежелательными, так как не способствуют сохранению анатомофункциональных свойств суставных структур;
- 2) одномоментное ревизионное эндопротезирование. Возможность выполнения одноэтапного оперативного вмешательства у пациентов с перипротезной инфекцией является предметом широкой дискуссии в профессиональном сообществе. Сформулированы четкие показания к применению данной методики: остро возникший гнойно-воспалительный процесс, микрофлора с высокой чувствительностью к антимикробным химиопрепаратам, проведение адекватной по длительности и дозированию эракдикации возбудителя инфекционного процесса;
- 3) Показаниями артродезирование оперируемого сустава. выполнению данного вида оперативного вмешательства являются: рецидивы инфекционного процесса после имплантации спейсера или ревизионного эндопротеза; нестабильность связочного аппарата сустава, деструктивные изменения костных структур, не позволяющие выполнить установку ревизионной конструкции. Немаловажным фактором является мнение самого пациента, часто обусловленное нежеланием переносить оперативные вмешательства. Поскольку этапные данные операции приводят К стойкой инвалидизации пациента, TO они должны рассматриваться как метод отчаяния;

4) реэндопротезирование коленного сустава спейсерами различных конструкций с антимикробным химиопрепаратом (гентамицин, ванкомицин и др.) (рис. 2).



Рис. 2. Артикулирующий спейсер (изготовление, общий вид до и после установки)

Последний вариант, т.е. применение спейсеров, является наиболее эффективным и современным методом хирургической реабилитации пациентов с глубокой параимплантарной инфекцией после тотального эндопротезирования коленного сустава [12-14].

В настоящий момент наиболее распространенным материалом для изготовления спейсеров является полиметилметакрилатный «костный» цемент, с добавлением антимикробных химиопрепаратов, скорость выхода которых в прилежащие ткани невозможно контролировать [2,11,14].

Целью данной работы является изготовление принципиально новых спейсеров на основе различных материалов с нанесением поверхность биокомпозиционных покрытий различной толщины, состава и пористости, способных обеспечить контролируемую доставку Решением антимикробного агента перипротезные ткани. рассматриваемой проблемы является применение электрофизических (плазменные, лазерные, ультразвуковые, ионно-лучевые) электрохимических технологий формирования наноструктурированных биокерамических покрытий с заданными структурно-морфологическими и

физико-химическими характеристиками. Высокая эффективность полученных материалов в лечении перипротезной инфекции может быть обеспечена импрегнацией пористой структуры сформированной пространственной конструкции активными субстанциями биологического происхождения, которые будут синтетического доставляться прилежащие ткани в течение заданного периода времени. Немаловажное значение будет иметь создание методологии индивидуального подбора конструкции и структуры поверхности имплантатов для замещения дефектов костной ткани различной этиологии и формы. Помимо этого в составе покрытий будут использоваться металлозамещенные гидроксиапатиты (Cu, Zn и Ag-содержащие) и бемит, которые отличаются антимикробной повышенной активностью. Уже проведен ряд исследований, подтвердивших экспериментальных перспективность применения вышеназванных покрытий в травматологии и ортопедии [1,5,6, 15-18].

- 1. Antoci V. Jr., Adams CS, Hickok NJ, Shapiro IM, Parvizi J. Vancomycin bound to Ti rods reduces periprosthetic infection: preliminary study. Clin Orthop Relat Res. 2007;461:88-95.
- 2. Ахтямов И.Ф. Ошибки и осложнения эндопротезирования тазобедренного сустава / И.Ф. Ахтямов, И.И. Кузьмин. Казань: Центр оперативной печати, 2006, 328 с.
- 3. Garvin K.; Infected Total Knee Arthroplasty: Prevention and Management; Instr. Course Lect.; 2010; Vol. 57: 15-27.
- 4. Reinfection after two-stage revision for periprosthetic infection of total knee arthroplasty / Kubista B., Hartzler R.U., et all // Int Orthop. 2011. Vol. 36. P. 65-71.

- 5. Fiedler J, Kolitsch A, Kleffner B, Henke D, Stenger S, Brenner RE. Copper and silver ion implantation of aluminium oxide-blasted titanium surfaces: proliferative response of osteoblasts and antibacterial effects. Int J Artif Organs. 2011;34(9):882-888.
- 6. Kose N, Otuzbir A, Peksen C, Kiremitci A, Dogan A. A Silver Iondoped Calcium Phosphate-based Ceramic Nanopowder-coated Prosthesis Increased Infection Resistance. Clin Orthop Relat Res. 2013;471(8):2532-2539.
- 7. Springer B.D., Parvizi J. Periprosthetic joint infection of the hip and knee. Springer. NY. 2014. P. 257.
- 8. Trampuz A., Zimmerli W. Prosthetic joint infections: update in diagnosis and treatment // Swiss Med. Wkly. 2005. №135 (17). P. 243-251.
- 9. Forester G., Kluber D., Kabler U. Mid- to longterm results after treatment of 118 cases of periprosthetic infections after knee joint replacement using one-stage exchange surgery. Der Orthopade. 1991. Vol. 20 (3). P.244-252.
- 10.Исходы хирургического лечения инфекционных осложнений тотального эндопротезирования крупных суставов / И.А. Норкин, С.П. Шпиняк, М.В. Гиркало, А.П. Барабаш // Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова. Москва. 2014 №3. С.67-72.
- 11. Куропаткин Г.В., Костный цемент в травматологии и ортопедии: 2-е изд. доп. и перераб / Г.В. Куропаткин, И.Ф. Ахтямов. Казань: Издательство «ТаГраф». 2014, 188 с.
- 12. Методика временного замещения имплантатов при ревизии нагноившихся эндопротезов коленного и тазобедренного суставов / А.А. Надев, Ж. Фитцек, В. Горбачев [и др.] // Клиническая геронтология. 2008. № 2. С. 47-52.
- 13. Прохоренко В.М., Павлов В.В. Инфекционные осложнения при эндопротезировании тазобедренного сустава. Новосибирск: Наука. 2010, 179 с.

14. Шпиняк С.П., Скрипкин С.П., Гиркало М.В. Ревизионные оперативные вмешательства у пациентов с инфекционными осложнениями тотального эндопротезирования крупных суставов / Цивьянвские чтения: мат. VI науч.-практ. конф. мол.уч. с международным участием // Под ред. М.А. Садового. [Электронный ресурс]. Новосибирск. 2013. 1 электрон. опт. диск. С.303-307.

15. Исследование свойств магнийзамещенного гидроксиапатита и плазменных покрытий на его основе / А.В. Лясникова, С.Я. Пичхидзе, О.А. Дударева, О.А. Маркелова // Журнал технической физики. — 2015. Т.85. Вып. 11. — С. 152- 155.

16. Лясников В.Н. Конструкционные биоматериалы / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова, А.В. Лепилин. М.: Прондо. 2015. — 620с.

17. Лясников В.Н. Плазменное напыление в промышленности и медицине: возможности, проблемы, перспективы: монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова. Днепропетровск: ФОП Середняк Т.К, 2014. - 924 с.

18.Исследование структурно-морфологических параметров замещенных гидроксиапатитов и электроплазменных наноструктурированных покрытий на их основе / О.А. Маркелова, А.В. Лясникова, В.Н. Лясников, О.А. Дударева, И.П. Гришина // Пленки и покрытия—2015: тр. 12-й междунар. конф. 19 мая - 22 мая 2015. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. — С. 187-189.

#### Научное издание

#### НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Сборник материалов IV Международной научной конференции для молодых ученых, студентов и школьников

Технические редакторы: Дударева Олеся Александровна Маркелова Ольга Анатольевна Компьютерная верстка и оформление: О.А. Маркеловой

Подписано в печать 11.05.15

Бум. офсет. Усл. печ.л. 15,1 (16,25)

Тираж 150 экз. Заказ 3107

Издательство ООО «Прондо» 125319, Москва, ул. 1-я Аэропортовская, д.6, пом. VI, к.4 Отпечатано в типографии ООО «Прондо» 125319, Москва, ул. 1-я Аэропортовская, д.6, пом. VI, к.4

Формат 60х84 1/16 Уч.-изд.л. 16,0

