

ТЕХНОЛОГИИ БЕЗОПАСНОСТИ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

LIFE SAFETY / SECURITY TECHNOLOGIES

Научный журнал

2023

№ 4

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС 77-83494 от 24 июня 2022 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций



Национальный исследовательский
Томский государственный университет
2023

Учредитель:
Национальный исследовательский Томский государственный университет

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА «ТЕХНОЛОГИИ БЕЗОПАСНОСТИ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ»	EDITORIAL COUNCIL LIFE SAFETY / SECURITY TECHNOLOGIES
---	--

Ю.М. Михайлов – председатель редакционного совета, д-р хим. наук, профессор, академик РАН, почетный доктор НИ ТГУ

Э.В. Галажинский – д-р психол. наук, профессор

И.М. Донник – д-р биол. наук, профессор, академик РАН

С.А. Караганов – д-р ист. наук, профессор

С.Д. Каракотов – д-р хим. наук, профессор, академик РАН

М.П. Кирпичников – д-р биол. наук, профессор, академик РАН

В.П. Чехонин – д-р мед. наук, профессор, академик РАН

А.Б. Ворожцов – д-р физ.-мат. наук, профессор

Yuri M. Mikhailov – Chairman of Editorial Council, Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Academician of the Russian Academy of Sciences, Honorary Doctor of TSU

Eduard V. Galazhinskiy – Dr.Sc. (Psychology), Professor

Irina M. Donnik – Dr.Sc. (Biology), Professor, Academician of the Russian Academy of Sciences

Sergey A. Karaganov – Dr.Sc. (History), Professor

Salis D. Karakotov – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Academician of the Russian Academy of Sciences

Mikhail P. Kirpichnikov – Dr.Sc. (Biology), Professor, Academician of the Russian Academy of Sciences

Vladimir P. Chekhoniin – Dr.Sc. (Medicine), Professor, Academician of the Russian Academy of Sciences

Alexander B. Vorozhtsov – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

А.Б. Ворожцов – главный редактор, д-р физ.-мат. наук, профессор

М.Г. Хмелева – ответственный секретарь, канд. физ.-мат. наук

Д.Ю. Баланев – канд. психол. наук

С.М. Бобровников – д-р физ.-мат. наук

Н.А. Глушенко – канд. ист. наук

К.С. Голохваст – д-р биол. наук, профессор РАН, член-корреспондент РАО

В.М. Грузнов – д-р техн. наук

Е.А. Данилова – д-р полит. наук

А.Н. Ищенко – д-р физ.-мат. наук

В.А. Кагадей – д-р физ.-мат. наук, профессор

Ю.В. Кистенев – д-р физ.-мат. наук, профессор

М.И. Лернер – д-р техн. наук

Е.М. Максимов – д-р техн. наук

А.С. Самойлов – д-р мед. наук, профессор РАН, член-корреспондент РАН

В.И. Сачков – д-р хим. наук, доцент

В.С. Смирнов – канд. хим. наук

В.Г. Султанов – д-р физ.-мат. наук

Н.Н. Сысоев – д-р физ.-мат. наук, профессор

А. Тсатсакис – д-р биол. наук, иностранный член РАН

С.Э. Шипилов – д-р физ.-мат. наук

А.П. Шкуринов – д-р физ.-мат. наук, профессор, член-корреспондент РАН

EDITORIAL BOARD

Alexander B. Vorozhtsov – Editor-in-Chief, Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

Marina G. Khmeleva – Executive Editor, Cand.Sc. (Physics and Mathematics)

Dmitry Yu. Balanov – Cand.Sc. (Psychology)

Sergei M. Bobrovnikov – Dr.Sc. (Physics and Mathematics)

Nikita A. Glushchenko – Cand.Sc. (History)

Kirill S. Golokhvast – Dr.Sc. (Biology), Professor of the Russian Academy of Sciences, corresponding member of the Russian Academy of Education

Vladimir M. Gruzov – Dr.Sc. (Engineering)

Elena A. Danilova – Dr.Sc. (Politics)

Alexander N. Ishchenko – Dr.Sc. (Physics and Mathematics)

Valery A. Kagadey – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

Yury V. Kistenev – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

Marat I. Lerner – Dr.Sc. (Engineering)

Evgeniy M. Maksimov – Dr.Sc. (Engineering)

Alexander S. Samoilov – Dr.Sc. (Medicine), Professor of the Russian Academy of Sciences, corresponding member of the Russian Academy of Sciences

Victor I. Sachkov – Dr.Sc. (Chemistry), Associate professor

Vladimir S. Smirnov – Cand.Sc. (Chemistry)

Valery G. Sultanov – Dr.Sc. (Physics and Mathematics)

Nikolay N. Sysoev – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

Aristidis Tsatsakis – Dr.Sc. (Biology), Foreign Member of the Russian Academy of Sciences

Sergey E. Shipilov – Dr.Sc. (Physics and Mathematics)

Alexander P. Shkurinov – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Corresponding member of the Russian Academy of Sciences

Адрес редакции и издателя: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Национальный исследовательский Томский государственный университет.

© Томский государственный университет, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Чувашов Р.Д., Баранова А.А., Хохлов К.О., Квашнин Ю.А., Вербицкий Е.В. Комбинации люминесцентных материалов для однозначной идентификации паров нитросоединений	5
Грузнов В.М. Развитие химико-аналитического приборостроения для обнаружения следов взрывчатых веществ	17
Гаенко О.И., Муравлев Е.В., Конюхов И.Е., Титов С.С., Клименко В.А., Кудряшова О.Б. Бактерицидная активность йодсодержащих нанотермитов	28
Гаенко О.И., Муравлев Е.В., Кудряшова О.Б., Клименко В.А. Модельный ряд нейтрализационных аэрозольных распылителей с использованием ВЭМ	35
Ткачев Д.А., Верхошанский Я.Ю., Жуков И.А. Разработка технологии стереолитографической 3D-печати порошковым материалом на основе ZrO_2	43
Кахидзе Н.И., Мубаракوف Р.Г., Синкина И.Л., Жуков И.А. Исследование влияния вибрационной обработки расплава на структуру и механические свойства эвтектической системы Al-Si	54
Марченко Е.С., Байгонакова Г.А., Дубовиков К.М., Топольницкий Е.Б. Покрытие из фосфата кальция, улучшающее биоактивные свойства сверхэластичных NiTi имплантатов	63
Валихов В.Д., Жуков И.А., Евсеев Н.С., Перевислов С.Н., Ткачёв Д.А., Григорьев М.В. Исследование влияния добавок Si_3N_4 и AlN на получение и свойства горячепрессованных материалов на основе BN	72
Качалов А.С., Масунов В.В., Павлова А.А., Коровин Е.Ю. Моделирование электромагнитной герметизации блоков высокочастотной аппаратуры с применением эластомеров на основе МУНТ	79

CONTENTS

Chuvashov R.D., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Kvashnin Yu.A., Verbitskiy E.V. Combinations of luminescent materials for unambiguous identification of nitrocompound vapors	5
Gruznov V.M. Development of chemical and analytical instrumentation for detecting traces of explosives	17
Gaenko O.I., Muravlev E.V., Konyukhov I.E., Titov S.S., Klimenko V.A., Kudryashova O.B. Bactericidal activity of iodine-containing nanothermits	28
Gaenko O.I., Muravlev E.V., Kudryashova O.B., Klimenko V.A. Model range of neutralizing aerosol sprayers using HEMs	35
Tkachev D.A., Verkhoshanskiy Ya.Y., Zhukov I.A. Development of stereolithographic 3D printing technology with powder material based on ZrO ₂	43
Kakhidze N.I., Mubarakov R.G., Sinkina I.L., Zhukov I.A. Study of the influence of vibration processing of the melt on the structure and mechanical properties of the Al-Si eutectic system	54
Marchenko E.S., Baigonakova G.A., Dubovikov K.M., Topolnitskiy E.B. Calcium phosphate coating improving the bioactive properties of superelastic NiTi implants	63
Valikhov V.D., Zhukov I.A., Evseev N.S., Perevislov S.N., Tkachev D.A., Grigoriev M.V. Study of the influence of Si ₃ N ₄ and AlN additives on production and properties of hot-pressed materials based on BN	72
Kachalov A.S., Masunov V.V., Pavlova A.A., Korovin E.Yu. Modeling of electromagnetic sealing of high-frequency equipment units using MWCNT-based elastomers	79

Научная статья

УДК 54.061:543.426:681.785.542

doi: 10.17223/7783494/4/1

Комбинации люминесцентных материалов для однозначной идентификации паров нитросоединений

Роман Дмитриевич Чувашов¹, Анна Александровна Баранова²,
Константин Олегович Хохлов³, Юрий Анатольевич Квашнин⁴, Егор Владимирович Вербицкий⁵

^{1, 2, 3} Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^{4, 5} Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

¹ chuva.rd.13@gmail.com

² a.a.baranova@urfu.ru

³ k.o.khokhlov@urfu.ru

⁴ kvashnin@ios.uran.ru

⁵ verbitsky@ios.uran.ru

Аннотация. Рассмотрена разработка подхода к подбору комбинаций люминесцентных материалов, обеспечивающих обнаружение и идентификацию насыщенных паров нитросодержащих веществ и веществ – мешающих факторов. Описан алгоритм обработки откликов люминесцентных материалов, позволяющий определять сенсорные свойства материалов и осуществлять подбор комбинаций материалов для однозначной идентификации нитросодержащих веществ как класса и индивидуальных аналитов.

Ключевые слова люминесцентные материалы, нитроароматические соединения, идентификация, комбинации материалов, пары

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-37-90108. Синтез флуоресцентных соединений выполнен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № АААА-А19-119011790132-7).

Для цитирования: Чувашов Р.Д., Баранова А.А., Хохлов К.О., Квашнин Ю.А., Вербицкий Е.В. Комбинации люминесцентных материалов для однозначной идентификации паров нитросоединений // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 5–16. doi: 10.17223/7783494/4/1

Original article

doi: 10.17223/7783494/4/1

Combinations of luminescent materials for unambiguous identification of nitrocompound vapors

Roman D. Chuvashov¹, Anna A. Baranova², Konstantin O. Khokhlov³,
Yuriy A. Kvashnin⁴, Egor V. Verbitskiy⁵

^{1, 2, 3} Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

^{4, 5} I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, /Ekaterinburg, Russian Federation

¹ chuva.rd.13@gmail.com

² a.a.baranova@urfu.ru

³ k.o.khokhlov@urfu.ru

⁴ kvashnin@ios.uran.ru

⁵ verbitsky@ios.uran.ru

Abstract. The paper considers the development of an approach for selection of combinations of luminescent materials that allow detection and identification of nitro compounds in the gas phase by fluorescent method. Four luminescent materials obtained by electrospinning fluorophore solutions onto permeable melamine-formaldehyde substrate were studied as sensors of nitro compound vapors. Sensory properties of materials were evaluated by their responses on exposure to saturated vapors of nitro-containing substances and interfering substances. An original gas analyzer and sensor element featuring a set of luminescent materials were used to measure luminescent signals of materials in the presence of analyte vapor. An algorithm for processing of time series of

luminescence intensity is suggested, that allows to describe sensory properties of individual materials and their combinations and to select combinations for the unambiguous recognition of nitrocompounds as a class or of individual analytes.

Keywords: luminescent materials, nitroaromatic compounds, identification, combinations of materials, vapors

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-37-90108. The synthesis of fluorescent compounds was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. AAAA-A19-119011790132-7).

For citation: Chuvashov, R.D., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Kvashnin, Yu.A. & Verbitskiy, E.V. (2023) Combinations of luminescent materials for unambiguous identification of nitrocompound vapors. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeystelnosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 5–16. doi: 10.17223/7783494/4/1 (In Russian).

Введение

Нитросоединения – широко распространённый класс промышленных ароматических и алифатических соединений, содержащих $-\text{NO}_2$ нитрогруппы, которые в настоящее время находят применение в производстве красителей, различных полимеров и химикатов для сельского хозяйства. Нитросоединения (НС) высокотоксичны и канцерогенны [1, 2], а ароматические соединения с несколькими нитрогруппами применяются для изготовления широкого ряда взрывчатых составов; в частности, тринитротолуол и динитротолуол могут быть использованы в качестве взрывчатых веществ боеприпасов.

Разработка и совершенствование методов обнаружения и идентификации нитросоединений являются важными и актуальными задачами национальной безопасности и экологического мониторинга. Существуют прецизионные методы обнаружения нитросоединений на основе физических и химических закономерностей, однако они обычно являются дорогостоящими, трудозатратными и ограниченными в портативности [3]. Одной из современных тенденций в разработке методов контроля присутствия НС является применение сенсорных материалов, которые при взаимодействии с определяемым веществом – так называемым аналитом – изменяют свои физико-химические свойства. В частности, флуоресцентный метод широко используется для обнаружения паров нитросоединений и позволяет создавать портативные и мобильные устройства [4–6]. Флуоресцентный метод обнаружения НС основан на изменении параметров люминесценции сенсорных молекул, называемых флуорофорами, при их контакте с молекулами нитросоединений. Характер и величина изменения параметров люминесценции зависят от геометрического фактора молекул, положения энергетических уровней нижней свободной молекулярной орбитали у флуорофора и у аналита [7], от механики проникновения молекул аналита вглубь люминесцентного материала [8], концентрации насыщенных паров аналита [9]. Однако в случае применения одного сенсорного материала изменение флуоресценции само по

себе не указывает на то, с каким аналитом контактирует сенсорный материал, что приводит к ошибочным обнаружениям НС, особенно в случае воздействия на материал нецелевых веществ – так называемых мешающих факторов. Этот недостаток можно исключить идентификацией обнаруженных аналитов с помощью комбинации разнородных сенсорных материалов, обладающих разной селективностью к нитросоединениям и мешающим факторам [10]. Цель этой работы – разработка подхода к подбору комбинаций люминесцентных материалов, позволяющих осуществлять обнаружение и идентификацию паров нитросоединений.

Методы и материалы

Нитроароматические соединения нитробензол (НБ), динитротолуол (ДНТ), тринитротолуол (ТНТ), а также использованные в качестве мешающих факторов соединения вода, этанол, ацетон, толуол, диметилдинитробутан (ДМНБ), 25% (w/w) водный раствор гидроксида аммония, фенол, дихлорбензол, аллиламин, диэтиламин были химически чистыми (ГОСТ 13867-68). Флуоресцентные соединения, использованные для получения сенсорных материалов, синтезированы по описанию в литературе; список флуоресцентных проб, применяемых для получения люминесцентных материалов, приведён в табл. 1. Сенсорные материалы **mF1**, **mF2**, **mF3** и **mF4** на основе флуорофоров **F1–F4** соответственно получены распылением методом электроспиннинга 1250 мкл раствора флуорофора в тетрагидрофуране на лист меламин-формальдегидной пены. Полученные материалы хранили до применения в темноте при 22°C в закрытых контейнерах.

На рис. 1 представлены фотографии с увеличением полученных люминесцентных материалов под УФ подсветкой. Структурно меламин-формальдегидная (МФ) пена представляет механически прочный и воздухопроницаемый каркас. Напыление раствора флуорофора формирует равномерное покрытие нитей кристаллическим флуорофором со значительной площадью поверхности, не блокируя поры между нитями.

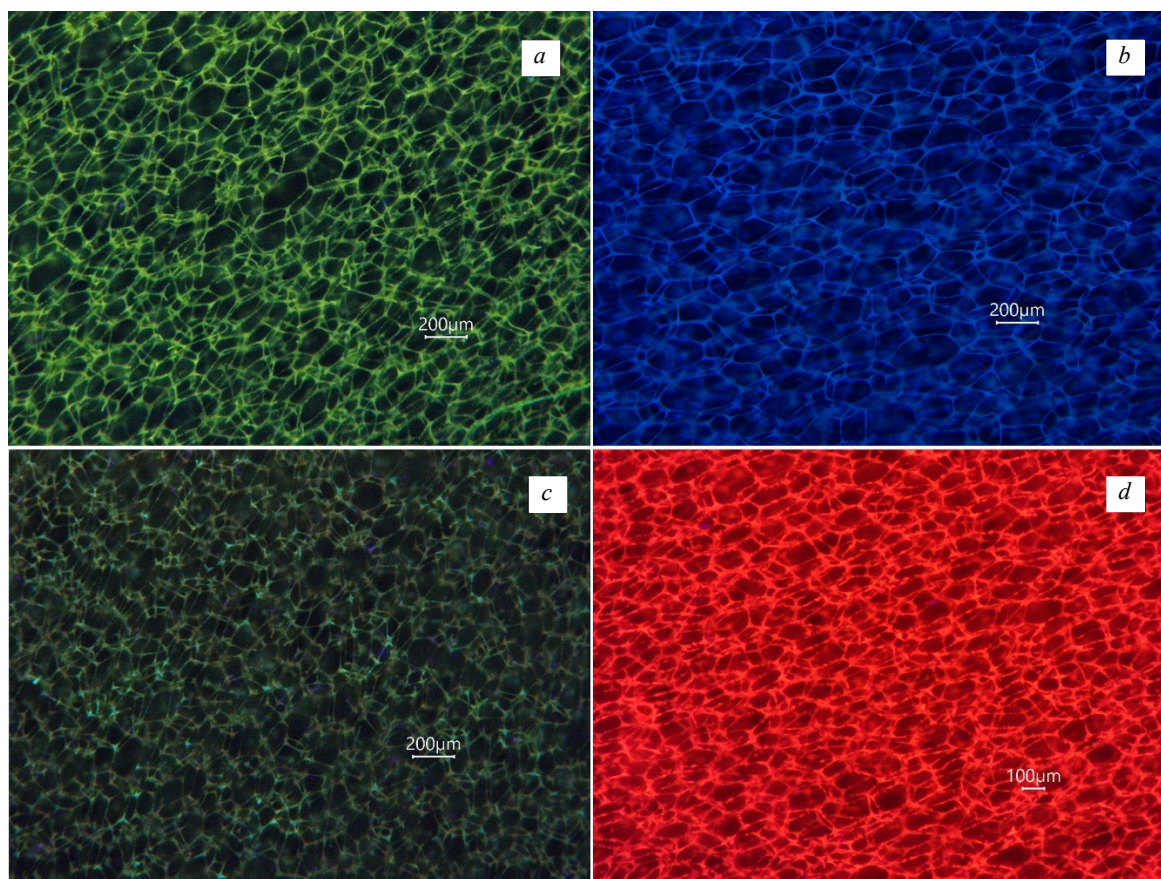


Рис. 1. Микрофотографии люминесцентных материалов *mF1* (a), *mF2* (b), *mF3* (c) и *mF4* (d) при УФ облучении

Fig. 1. Microphotos of luminescent materials *mF1* (a), *mF2* (b), *mF3* (c), and *mF4* (d) under UV excitation

Т а б л и ц а 1

Использованные флуоресцентные соединения

Обозначение	Наименование соединения	Источник
<i>F1</i>	4-(5-(4-(4-(дифениламино)фенил)пиримидин-5-ил)тиофен-2-ил)-N,N-дифениланилин	[11]
<i>F2</i>	9-{4-[5-(пиримидин-4-ил)тиофен-2-ил]фенил}-9H-карбазол	[12]
<i>F3</i>	{9-этил-3-[4-(5-(пиримидин-4-ил)тиофен-2-ил)]фенил}-9H-карбазол	[12]
<i>F4</i>	1,3,6,8-тетракис[(триметилсилил)этинил]пирен	[13]

Оценка флуоресцентного сигнала материалов на действие паров аналитов проводилась при помощи сенсорного элемента, газоанализатора и генератора паров аналитов [14]. Для применения полученных люминесцентных материалов в измерениях с парами аналитов были изготовлены сенсорные элементы. Картридж сенсорного элемента выполнен 3D-печатью и имеет 9 сквозных ячеек для установки проницаемых сенсорных материалов. Картридж устанавливали в газоанализатор перпендикулярно потоку воздуха для обеспечения контакта газовой смеси с сенсорными материалами в ячейках. Полученные листы люминесцентного материала нарезали на фрагменты 4×4 мм и устанавливали в ячейки. На рис. 2 представлена фотография собранного сенсорного элемента. Центральная ячейка на сенсоре несквозная и предназначена для учёта собственной люминесценции МФ пены.

Изготовленные сенсорные элементы были использованы в газоанализаторе. В качестве детектора люминесценции в газоанализаторе применена компактная видеокамера видимого спектрального диапазона, которая регистрирует интегральные интенсивности люминесценции каждого из материалов на картридже. Применённая видеокамера OV2640 регистрирует свечение в видимом диапазоне в трёх 8-битных цветовых каналах (440–540 нм, 500–580 нм и 580–660 нм) с частотой 20 кадров/с. Сенсорный элемент устанавливали во внутренний объём разборной латунной детали в фиксированное положение относительно камеры и возбуждающего люминесценцию светодиода с помощью уплотнителя. Люминесценцию материалов возбуждали светодиодом 365 нм. Для предотвращения засветки возбуждающим УФ излучением камера оснащена светофильтром ($\lambda_{0,5} = 425$ нм,

$T < 0,03\%$ для 350–395 нм, $T > 50\%$ для 425–1000 нм). Воздух прокачивался через газоанализатор и установленный внутри газоанализатора сенсорный элемент при помощи встроенного насоса, темп прокачки

контролировался ротаметром. Устройство управляется двумя микроконтроллерными платами (МК). На рис. 3 представлены фото детализированного вида и схема устройства.

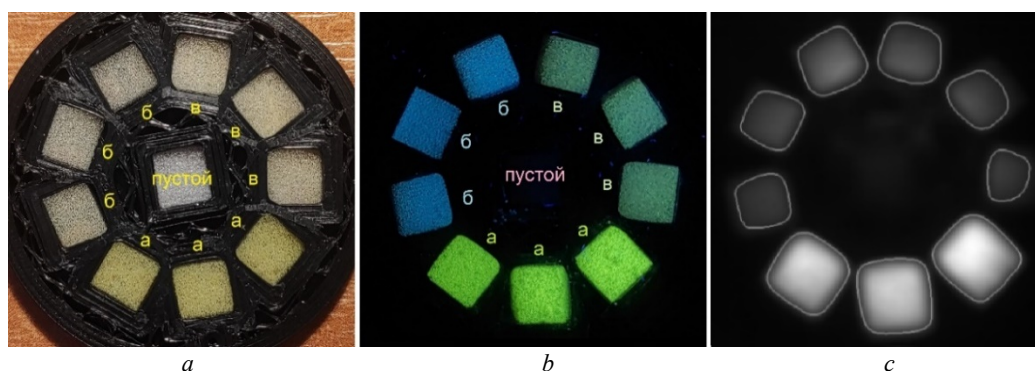


Рис. 2. Сенсорный элемент с люминесцентными материалами *mF1* (a) *mF2* (b), *mF3* (c), снятый при естественном освещении (слева), под УФ подсветкой (центр) и с использованием камеры прототипа газоанализатора с выделением контуров материалов (справа)

Fig. 2. Sensor element with luminescent materials *mF1* (a) *mF2* (b), *mF3* (c), captured under natural light (left), under UV illumination (center) and using a camera of the gas analyser with contours of materials highlighted (right)

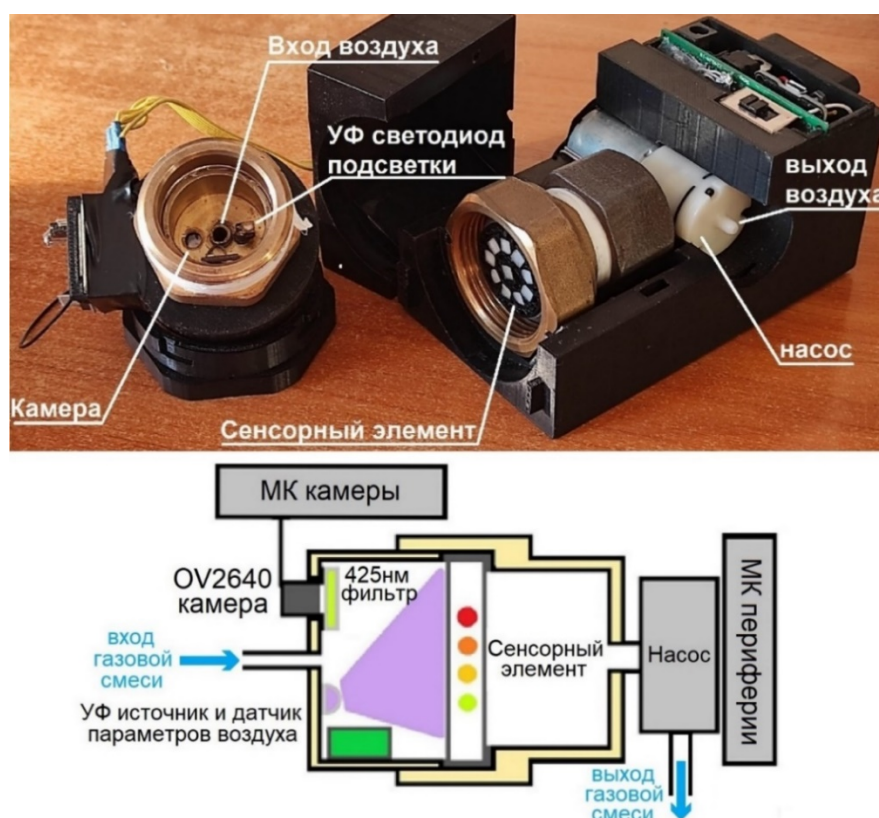


Рис. 3. Газоанализатор в детализированном виде (сверху) и его схематическое изображение (снизу)

Fig. 3. Gas analyser in detailed view (above) and its schematic representation (below)

Зарегистрированный с помощью камеры видеопоток транслируется на компьютер для обработки программным кодом на языке Python. Обработка видеопотока включает выделение контуров люминесцентных материалов и цифровую фильтрацию шума. Программный код также реализует автоматизацию

измерений и управление данными. Контур люминесцентных материалов из данных видеопотока автоматически очерчивались при установке нового сенсорного элемента; пример выделения контуров представлен на рис. 2. Средняя яркость пикселей внутри контура в выбранном цветовом канале принята за

интенсивность люминесценции материала. Выдержка, усиление и цветовой канал при съёмке подобраны для максимизации яркости без переэкспонирования пикселей.

Пары в насыщенной или приближенной к насыщенной концентрациях получали выдерживанием аналита (1 г для твёрдых или 1 мл для жидких аналитов) в закрытой ёмкости при 23°C в течение более 24 ч (полученные концентрации паров 330 ppm_v НБ, 328 ppb_v ДНТ, 7 ppb_v ТНТ, 28560 ppm вода, 71226 ppm_v этанол, 107098 ppm_v ацетон, 34873 ppm_v толуол, 107214 ppm_v аммиака, 1667 ppm_v дихлорбензол, 2 ppm_v ДМНБ, 77793 ppm_v диэтиламин, 105671 ppm_v аллиламин, 385 ppm_v фенол) [9, 15].

Для оценки сенсорных свойств люминесцентных материалов пары аналита вводились в поступающий в газоанализатор поток воздуха

дозированием из емкостей, содержащих насыщенные пары аналитов. Измерения проводили при 20–25°C, окружающий воздух использовался в качестве чистого от паров аналитов газа. В ходе каждого измерения использовался только один аналит. Пример записи люминесценции материалов под действием насыщенного пара аналита представлен на рис. 4. Алгоритм измерения включает интервал экспозиции материала аналита (интервал *b*, 50–100 с). Доэкспозиционный интервал предназначен для записи изменения люминесценции под чистым воздухом до воздействия паром аналита (интервал *a*, 0–50 с). Послеэкспозиционный интервал предназначен для записи восстановления яркости люминесценции при очистке сенсорного материала чистым от аналита воздухом после воздействия паром (интервал *c*, 100–150 с).

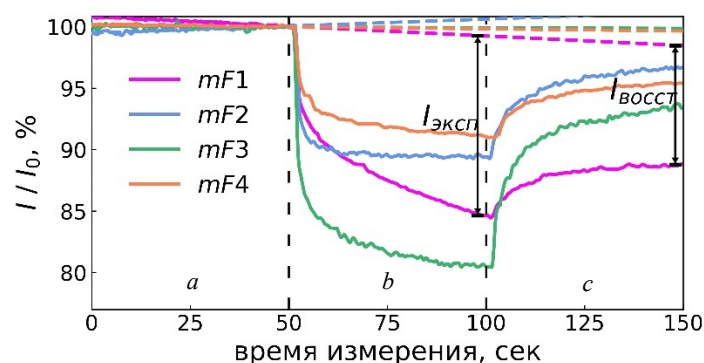


Рис. 4. Наблюдаемые (*I*, сплошная) и рассчитанные (*I*₀, пунктирная) интенсивности люминесценции при экспозиции сенсорных материалов насыщенному пару нитробензола. Границы между интервалами доэкспозиционным (*a*), экспозиции (*b*) и послеэкспозиционным (*c*) отмечены вертикальными пунктирными линиями. Представлен пример расчёта метрик *I*_{эксп} и *I*_{восст} для материала **mF1**

Fig. 4. Observed (*I*, solid) and calculated (*I*₀, dashed) luminescence intensities during exposure of the sensor materials to saturated vapor of nitrobenzene. Pre-exposure (*a*), exposure (*b*), and post-exposure (*c*) intervals are separated by vertical dashed lines. An example of sensor response metrics for material **mF1** is presented

Поскольку люминесцентные материалы фотообесцвечиваются под воздействием УФ излучения, исходная интенсивность *I*₀ во время интервала экспозиции рассчитывалась с помощью линейной экстраполяции точек из доэкспозиционного интервала. Изменение интенсивности люминесценции материала определялось как разность между рассчитанной исходной интенсивностью *I*₀ и наблюдаемой интенсивностью *I* в ходе измерения. Для описания отклика люминесцентного материала на воздействие пара аналита были определены метрики *I*_{эксп} и *I*_{восст}, рассчитанные как средняя разность между исходной *I*₀ и наблюдаемой *I* интенсивностями в последние 2 секунды интервалов *b* и *c* соответственно.

Для измерений с парами НС использовались сенсорные элементы, содержащие по 5 фрагментов одного из люминесцентных материалов на одном

картридже. Для измерений с мешающими факторами использовали сенсорные элементы, несущие по 3 фрагмента каждого из материалов **mF1**, **mF2** и **mF3** (пример на рис. 2). Неиспользованные ячейки на картриджах заполняли фрагментами МФ пены без напыления. Для описания ответа **mF4** использовали результаты, полученные по аналогичной методике [7].

В работе рассматриваются задачи идентификации:

– Задача I, идентификация нитросодержащих веществ (НБ, ДНТ, ТНТ) и ненитросодержащих веществ (вода, этанол, ацетон, толуол, диметилдинитробутан, аммиак, фенол, дихлорбензол, аллиламин, диэтиламин).

– Задача II, идентификация каждого из использованных аналитов отдельно.

Ход работы с данными представлен на рис. 5. Метрики *I*_{эксп}, *I*_{восст} использованы в качестве

признаков, описывающих сенсорные отклики потенциальной комбинации материалов на воздействие аналитом. Путем полного перебора комбинаций люминесцентных материалов (от 1 до 4

материалов в комбинации) были составлены выборки с наборами признаков, соответствующих включённым в комбинации материалам (к примеру, $I_{\text{экспF1}}$, $I_{\text{восстF1}}$, $I_{\text{экспF2}}$, $I_{\text{восстF2}}$).



Рис. 5. Этапы обработки данных для оценки комбинаций люминесцентных материалов

Fig. 5. Data processing steps for evaluation of combinations of luminescent materials

Чтобы сократить размерность данных и улучшить их интерпретируемость, полученные выборки преобразовывали методом главных компонент в двухмерные выборки. Метод главных компонент (МГК) позволяет сокращение размерности данных с минимальной потерей информативности через их представление в новом пространстве, образуемом главными компонентами – векторами, вдоль которых дисперсия выборки максимальна [16]. Для главных компонент можно рассчитать долю описываемой ими дисперсии и оценить теряемую при сокращении размерности информативность.

В роли классификатора использован метод опорных векторов (МОВ) с сетью радиальных базисных функций в качестве ядра. Классификатор на базе МОВ вычисляет разделяющую границу, образующую полосу максимальной ширины между идентифицируемыми группами векторов [16]; принадлежность новых векторов аналитов ($I_{\text{эксп}}$, $I_{\text{восст}}$) к группам определяется по их положению относительно разделяющей границы. Ширина разделяющей

полосы – так называемый отступ – при равной регуляризации описывает надёжность классификации: чем больше отступ, тем устойчивее классификация к искажениям в данных. При обучении использовали 5-кратную случайную кросс-валидацию. Качество классификации описывали как среднее значение F_1 -меры, определение которой приведено в уравнениях (1)–(3). Надёжность классификации определялась как наименьший отступ любых векторов от разделяющей границы. Задача II была рассмотрена как набор бинарных задач типа «один против остальных» с построением серии классификаторов, метрики качества и надёжности классификации рассчитывали усреднением по серии. Наилучшие комбинации для однозначной идентификации аналитов в задачах I и II выбраны по метрикам качества и надёжности с целью использования меньшего количества вариантов люминесцентных материалов. Расширение комбинации материалов считалось оправданным при возможности увеличить метрики качества или надёжности на 10%.

$$\text{Чувствительность} = \frac{\text{Истинно положительные}}{\text{Истинно положительные} + \text{Ложно положительные}} \quad (1)$$

$$\text{Специфичность} = \frac{\text{Истинно положительные}}{\text{Истинно положительные} + \text{Ложно отрицательные}} \quad (2)$$

$$F_1 = \frac{\text{Чувствительность} \cdot \text{Специфичность}}{\text{Чувствительность} + \text{Специфичность}} \quad (3)$$

Результаты и обсуждение

На рис. 6 показаны метрики $I_{\text{эксп}}$, $I_{\text{восст}}$, описывающие сенсорные отклики люминесцентных материалов на 50-секундное воздействие парами аналитов. Все материалы реагируют на нитроароматические соединения тушением люминесценции с разными степенями восстановления. Почти полное отсутствие восстановления люминесценции отличает ответ на

ТНТ от ответов на НБ и ДНТ. Неполное восстановление люминесценции материалов в общем случае объяснимо такими причинами, как: высокая способность аналита к связыванию с флуорофором, невозможность полной очистки материала после воздействия паром [17], возможное изменение кристаллической структуры флуорофора при воздействии парами растворителей с потерей квантового выхода люминесценции [18].

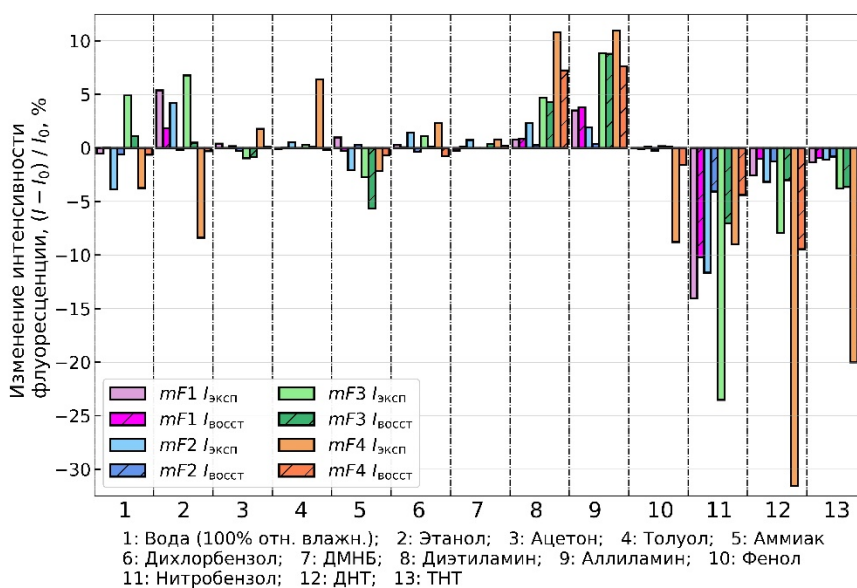


Рис. 6. Сенсорный отклик полученных люминесцентных материалов на пары нитросоединений и мешающих факторов. Метрики $I_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{восст}}$ усреднены по 3–5 значениям

Fig. 6. Sensory responses of luminescent materials to saturated vapors of nitrocompounds and interfering factors. Metrics are means of 3 to 5 values

Ароматические соединения толуол, дихлорбензол и фенол производят наиболее выраженный сигнал на **mF4**, в то время как для других материалов отклик на них незначителен. Ранее для материалов на основе **F4** было показано увеличение отклика на пары ароматических аналитов при добавлении к наносимому флуорофору сорбирующего ароматического соединения полимера [6, 7], что указывает на **mF4** как на материал с повышенной селективностью к ароматическим соединениям. Диэтиламин и аллиламин вызывают рост интенсивности люминесценции для всех материалов; усиление люминесценции мономолекулярных флуоресцентных соединений в контакте с алифатическими аминами ранее было объяснено более высоким положением энергетического уровня нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) аналита в сравнении с уровнем НСМО флуорофора [19]. Вариативность отклика на воздействие аминами между **mF1** и **mF2** указывает на возможность дифференциации аминов. Почти полностью обратимый сигнал наблюдается от действия алифатических этанола, ацетона, аммиака, ДМНБ для всех материалов. Исключением является **mF3** с отсутствием восстановления после воздействия паром аммиака предположительно вследствие действия аналита как растворителя на напылённый флуорофор.

В табл. 2 приведено сравнение качества и надежности построенных классификаторов, а также долей описываемой главными компонентами (ГК) дисперсии для всех рассмотренных комбинаций материалов. При использовании только одного материала проценты описанной дисперсии для первой и второй

главных компонент характеризуют информативность послеэкспозиционного интервала. Для **mF4** проценты дисперсии, описанной первыми двумя главными компонентами, составляют 93,4 и 6,5, что указывает на него как на наиболее информативный, хотя дающий практически одномерный отклик на действие аналитов. Информативность материалов можно описать соотношением **mF4** > **mF3** > **mF1** > **mF2**; характерно, что при увеличении количества материалов в комбинации максимальное улучшение качества или надёжности классификации происходит при добавлении наиболее информативного материала из оставшихся.

На рис. 7 представлены примеры преобразованных МГК выборок и разделяющих границ классификатора для идентификации НС (задача I) при использовании только материала **mF4** и при использовании комбинации из всех вариантов примененных в работе люминесцентных материалов. Для идентификации НС как класса достаточно использовать один материал, однако использование более одного материала позволяет увеличить отступ и надёжность классификации. Комбинация **mF3**+**mF4** отмечена как наиболее подходящая для однозначной идентификации НС.

На рис. 8 представлены примеры преобразованных выборок и разделяющих границ классификаторов для идентификации каждого использованного аналита (задача II) для комбинаций из от одного до четырёх материалов. При малом по величине и обратимом воздействию пара аналита на материал векторы сенсорного отклика расположены близко к точке нулевого изменения и неразличимы либо сложно различимы с крайне малыми отступами.

Результаты подбора комбинаций люминесцентных материалов

Комбинация	ГК1 (%)	ГК1 + ГК2 (%)	Идентификация НС (задача I)		Идентификация индивидуальных аналитов (задача II)	
			F_1 -мера	Мин. отступ	F_1 -мера	Мин. отступ
<i>mF1</i>	98,9	99,9	0,96	0,004	0,51	0,014
<i>mF2</i>	98,5	99,9	1	0,004	0,55	0,009
<i>mF3</i>	94,9	99,9	0,92	0,014	0,70	0,019
<i>mF4</i>	93,4	99,9	1	0,024	0,84	0,027
<i>mF1+mF2</i>	96,4	99,0	1	0,010	0,73	0,017
<i>mF1+mF3</i>	93,1	98,5	1	0,020	0,63	0,025
<i>mF1+mF4</i>	81,3	94,3	1	0,126	0,83	0,030
<i>mF2+mF3</i>	92,5	97,6	0,96	0,014	0,63	0,023
<i>mF2+mF4</i>	86,8	93,9	1	0,088	0,87	0,024
<i>mF3+mF4</i>	74,8	94,2	1	0,132	0,87	0,033
<i>mF1+mF2+mF3</i>	92,1	97,3	1	0,020	0,62	0,028
<i>mF1+mF2+mF4</i>	76,7	94,1	1	0,132	0,83	0,032
<i>mF1+mF3+mF4</i>	70,0	94,0	1	0,144	0,86	0,042
<i>mF2+mF3+mF4</i>	72,3	93,5	1	0,140	0,86	0,036
<i>mF1+mF2+mF3+mF4</i>	68,4	93,4	1	0,144	0,85	0,043

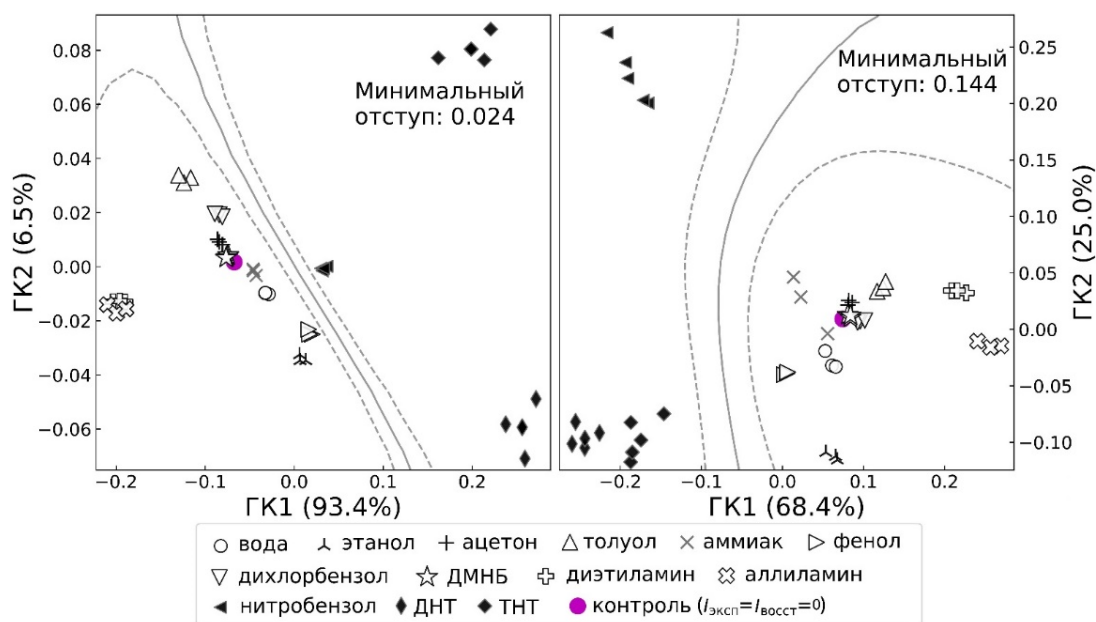


Рис. 7. Задача I, примеры преобразованных выборок и границ классификаторов при использовании *mF4* (слева) и комбинации *mF1+mF2+mF3+mF4* (справа). Пунктиром отмечены уровни $\pm 0,5$ решающей функции классификатора

Fig. 7. Examples of data samples and classifier boundaries for nitrocompound identification when using material *mF4* (left) and a combination of *mF1+mF2+mF3+mF4* (right). Dashed lines indicate ± 0.5 levels of the classifier decision function

Так, дихлорбензол и ДМНБ, производящие малые обратимые изменения люминесценции для всех использованных материалов, были полностью ошибочно идентифицированы для 3 и 9 комбинаций со средними значениями F_1 -меры 0,66 и 0,31 по

15 возможным комбинациям. Напротив, векторы сенсорного отклика для аналитов с большими значениями метрик $I_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{восст}}$ дальше отстоят от начальной точки и лучше отделяемы от остальных. Нитробензол, ДНТ и ТНТ, производящие ярко выраженный сигнал

тушения, были во всех случаях полностью идентифицированы (средний отступ по всем комбинациям составляет от 0,028 для ТНТ до 0,132 для

нитробензола). Лучшее разделение для ДНТ и ТНТ получено для *mF4* на основе значительной разницы послезекспозиционного восстановления материалов.

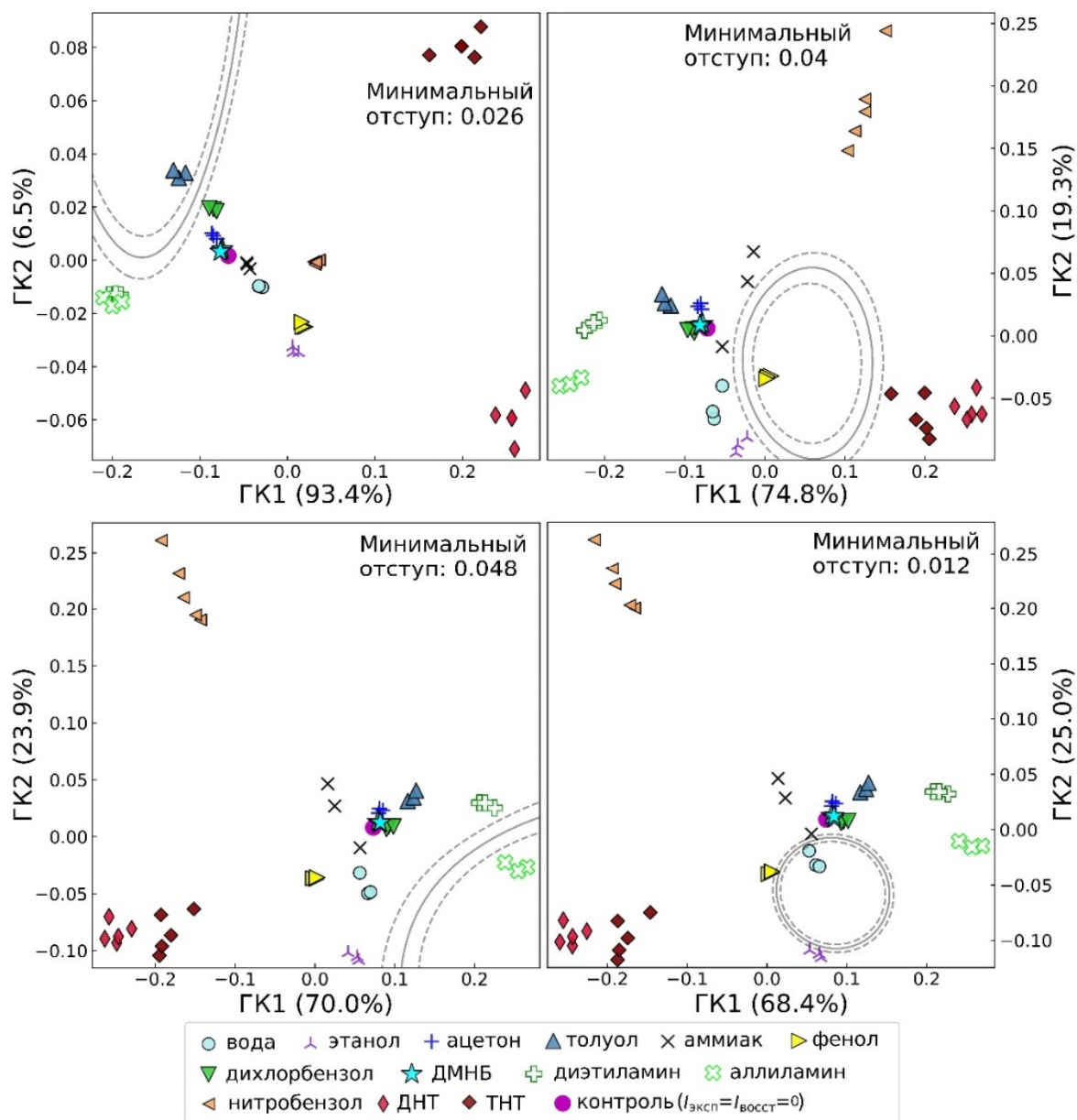


Рис. 8. Задача II, примеры выборок и границ классификаторов для материалов и аналитов: *mF4* и толуол (сверху слева), *mF3+mF4* и фенол (сверху справа), *mF1+mF3+mF4* и аллиламин (снизу слева), *mF1+mF2+mF3+mF4* и вода (снизу справа). Пунктиром отмечены уровни $\pm 0,5$ решающей функции классификатора

Fig. 8. Examples of data samples and classifier boundaries for individual analyte identification for materials and analytes: *mF4* and toluene (top left), *mF3+mF4* and phenol (top right), *mF1+mF3+mF4* and allylamine (bottom left), *mF1+mF2+mF3+mF4* and water (bottom right). Dashed lines indicate ± 0.5 levels of the classifier decision function

При добавлении материалов в комбинацию изменение среднего отступа происходит преимущественно из-за разделения аналитов, производящих ярко выраженный сигнал, по крайней мере, на одном материале. В частности, наличие в комбинации *mF4*, имеющей наибольшие отклики на ароматические соединения среди материалов, допускает надёжную

идентификацию толуола и фенола. Векторы откликов на воду, этанол, аммиак, аллиламин, диэтиламин, толуол, фенол более отстоят от других векторов при наличии в комбинации материала с выраженным для них сигналом. Разделение близких векторов откликов, как у аллиламина и диэтиламина (отступ для *mF4* менее 0,001), возможно при добавлении в

комбинацию материала с отличающимися между анализами $I_{\text{эксп}}$ или $I_{\text{восст}}$ (отступ для $mF3+mF4$ составляет 0,034). Отступ между ДНТ и ТНТ уменьшается при добавлении $mF3$ с меньшими по абсолютной величине $I_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{восст}}$ в комбинацию к $mF4$, что указывает на зависимость трансформации МГК от абсолютной величины сигнала.

Комбинация материалов $mF1+mF3+mF4$ наиболее подходит для однозначной идентификации индивидуальных анализов (отступ составляет 0,144) и обеспечивает идентификацию способных вызывать ложноположительные срабатывания от вызывающих тушение люминесценции мешающих факторов, таких как повышенная влажность, пары этанола, аммиака, фенола, а также идентификацию повышающих люминесценцию мешающих факторов, таких как амины и толуол.

При практическом применении в реальных условиях концентрации анализов будут разбавленными и произведут сенсорный отклик комбинации аналогичного характера, но меньшего масштаба и с меньшими отступлениями между векторами. Описанный подход с тестированием сенсорных свойств материалов воздействием парами в насыщенной или приближенной к насыщенной концентрации даёт ярко выраженный сенсорный отклик люминесцентных материалов и позволяет подобрать комбинации материалов, улучшающие точность и надёжность классификации паров анализов. Подобранные комбинации покажут

наилучший результат и для насыщенных, и для разбавленных концентраций анализов. Дальнейшее развитие подхода будет сфокусировано на идентификации паров в разбавленных концентрациях с учётом длительности воздействия пара на материалы.

Заключение

Предложен подход к подбору комбинаций разнородных люминесцентных сенсорных материалов, позволяющих обнаружить и однозначно идентифицировать нитросоединения в паровой фазе. Показано, что полученные напылением флуорофора методом электроспиннинга проницаемые материалы могут быть использованы в комбинациях для идентификации нитросоединений. Сенсорные свойства полученных люминесцентных материалов экспериментально исследованы экспозицией парам анализов. Описан способ подбора перебором комбинаций люминесцентных материалов, позволяющих улучшить точность и надёжность идентификации при использовании наименьшего количества материалов. Показана информативность послеэкспозиционного восстановления материалов и выраженности сенсорных откликов для идентификации анализов. Комбинации материалов $mF3+mF4$ и $mF1+mF3+mF4$ определены как наиболее подходящие для идентификации нитросодержащих веществ как класса и индивидуальных анализов.

Список источников

1. Lai D.Y., Woo Y.-T. Amino and Nitro Compounds // Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology. Wiley, USA. doi: 10.1002/9781118834015
2. Sunahara G.I., Lotufo G., Hawari J., Kuperman R.G. Ecotoxicology of Explosives. Boca Raton, USA : CRC Press, 2009. doi: 10.1201/9781420004342
3. Giannoukos S., Brkić B., Taylor S., Marshall A., Verbeck G.F. Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications // Chemical reviews. 2016. Vol. 116 (14). P. 8146–8172. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00065
4. Liu K., Shang C., Wang Z., Qi Y., Miao R., Liu K., Liu T., Fang Y. Non-contact identification and differentiation of illicit drugs using fluorescent films // Nature Communications. 2018. Vol. 9. Art. no. 1695. P. 1–11. doi: 10.1038/s41467-018-04119-6
5. Чувашов Р.Д., Беляев Д.В., Хохлов К.О., Баранова А.А., Зен Еддин М., Мильман И.И., Вербицкий Е.В. Флуоресцентное определение паров нитробензола с использованием допированного флуорофорами полистирола // Аналитика и контроль. 2022. Т. 26, № 4. С. 284–297. doi: 10.15826/analitika.2022.26.4.005
6. Chuvashov R.D., Zhilina E.F., Lugovik K.I., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Belyaev D.V., Zen Eddin M., Rusinov G.L., Verbitskiy E.V., Charushin V.N. Trimethylsilyl ethynyl-Substituted Pyrene Doped Materials as Improved Fluorescent Sensors towards Nitroaromatic Explosives and Related Compounds // Chemosensors. 2023. Vol. 11 (3). Art. no. 167. P. 1–20. doi: 10.3390/chemosensors11030167
7. Sun X., Wang Y., Lei Y. Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials // Chemical Society Reviews. 2015. Vol. 44. P. 8019–8061. doi: 10.1039/C5CS00496A
8. Shaw P.E., Burn P.L. Real-time fluorescence quenching-based detection of nitro-containing explosive vapours: what are the key processes? // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19 (44). P. 29714–29730. doi: 10.1039/C7CP04602B
9. Ewing R.G., Waltman M.J., Atkinson D.A., Grate J.W., Hotchkiss P.J. The vapor pressures of explosives // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2013. Vol. 42. P. 35–48. doi: 10.1016/j.trac.2012.09.010
10. Li Z., Askim J.R., Suslick K.S. The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays // Chemical reviews. 2018. Vol. 119 (1). P. 231–292. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00226
11. Verbitskiy E.V., Dinastiya E.M., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Chuvashov R.D., Yakovleva Y.A., Makarova N.I., Vetrova E.N., Metelitsa A.V., Slepukhin P.A., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. New V-shaped 2,4-di(hetero)arylpyrimidine push-pull systems: Synthesis, solvatochromism and sensitivity towards nitroaromatic compounds // Dyes and Pigments. 2018. Vol. 159. P. 35–44. doi: 10.1016/j.dyepig.2018.05.075

12. Verbitskiy E.V., Baranova A.A., Lugovik K.I., Shafikov M.Z., Khokhlov K.O., Cheprakova E.M., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Detection of nitroaromatic explosives by new D- π -A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2016. Vol. 408. P. 4093–4101. doi: 10.1007/s00216-016-9501-4
13. Venkataramana G., Sankararam S. Synthesis, Absorption, and Fluorescence-Emission Properties of 1,3,6,8-Tetraethynylpyrene and Its Derivatives // *European Journal of Organic Chemistry*. 2005. Vol. 19. P. 4162–4166. doi: 10.1002/ejoc.200500222
14. Zen Eddin M., Zhilina E.F., Chuvashov R.D., Dubovik A.I., Mekhaev A.V., Chistyakov K.A., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Rusinov G.L., Verbitskiy E.V., Charushin V.N. Random Copolymers of Styrene with Pendant Fluorophore Moieties: Synthesis and Applications as Fluorescence Sensors for Nitroaromatics // *Molecules*. 2022. Vol. 27 (20). Article no. 6957. P. 1–19. doi: 10.3390/molecules27206957
15. Dykij J., Svoboda J., Wilhoit R.C., Frenkel M., Hall K.R. Vapor Pressure of Chemicals // *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 20B & 20C*. Springer-Verlag, Germany. doi: 10.1007/b71424, 10.1007/b88812
16. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. *The Elements of Statistical Learning*. N.Y. : Springer, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-84858-7
17. Ali M.A., Shoaee S., Fan S., Burn P.L., Gentle I.R., Meredith P., Shaw P.E. Detection of Explosive Vapors: The Roles of Exciton and Molecular Diffusion in Real-Time Sensing // *ChemPhysChem*. 2016. Vol. 17 (21). P. 3350–3353. doi: 10.1002/cphc.201600767
18. Xu F., Nishida T., Shinohara K., Peng L., Takezaki M., Kamada T., Akashi H., Nakamura H., Sugiyama K., Ohta K., Orita A., Otera J. Trimethylsilyl Group Assisted Stimuli Response: Self-Assembly of 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilyl)ethynylpyrene // *Organometallics*. 2017. Vol. 36. P. 556–563. doi: 10.1021/acs.organomet.6b007811
19. Verbitskiy E.V., Kvashnin Y.A., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Chuvashov R.D., Schapov I.E., Yakovleva Y.A., Zhilina E.F., Shchepochkin A.V., Makarova N.I., Vetrova E.V., Metelitsa A.V., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Synthesis and characterization of linear 1,4-diazine-triphenylamine-based selective chemosensors for recognition of nitroaromatic compounds and aliphatic amines // *Dyes and Pigments*. 2020. Vol. 178. Art. no. 108344. P. 1–10. doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108344

References

1. Lai, D.Y. & Woo, Y.-T. (2015) Amino and Nitro Compounds. In: *Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology*. Wiley, USA. doi: 10.1002/9781118834015
2. Sunahara, G.I., Lotufo, G., Hawari, J. & Kuperman, R.G. (2009) *Ecotoxicology of Explosives*. CRC Press: Boca Raton, USA. doi: 10.1201/9781420004342
3. Giannoukos, S., Brkić, B., Taylor, S., Marshall, A. & Verbeck, G.F. (2016) Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications. *Chemical Reviews*. 116 (14). pp. 8146–8172. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00065
4. Liu, K., Shang, C., Wang, Z., Qi, Y., Miao, R., Liu, K., Liu, T. & Fang, Y. (2018) Non-contact identification and differentiation of illicit drugs using fluorescent films. *Nature Communications*. 9. Art. no. 1695. pp. 1–11. doi: 10.1038/s41467-018-04119-6
5. Chuvashov, R.D., Belyaev, D.V., Khokhlov, K.O., Baranova, A.A., Zen Eddin, M., Milman, I.I. & Verbitskiy, E.V. (2022) Fluorescent detection of nitrobenzene vapors via fluorophore-doped polystyrene materials. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*. 26(4). pp. 284–297. doi: 10.15826/analitika.2022.26.4.005
6. Chuvashov, R.D., Zhilina, E.F., Lugovik, K.I., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Belyaev, D.V., Zen Eddin, M., Rusinov, G.L., Verbitskiy, E.V., Charushin, V.N. (2023) Trimethylsilyl-ethynyl-Substituted Pyrene Doped Materials as Improved Fluorescent Sensors towards Nitroaromatic Explosives and Related Compounds. *Chemosensors*. 11(3). Art. no. 167. pp. 1–20. doi: 10.3390/chemosensors11030167
7. Sun, X., Wang, Y. & Lei, Y. (2015) Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials. *Chemical Society Reviews*. 44. pp. 8019–8061. doi: 10.1039/C5CS00496A
8. Shaw, P.E. & Burn P.L. (2017) Real-time fluorescence quenching-based detection of nitro-containing explosive vapours: what are the key processes? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19(44). pp. 29714–29730. doi: 10.1039/C7CP04602B
9. Ewing, R.G., Waltman, M.J., Atkinson, D.A., Grate, J.W. & Hotchkiss, P.J. (2013) The vapor pressures of explosives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 42. pp. 35–48. doi: 10.1016/j.trac.2012.09.010
10. Li, Z., Askim, J.R., Suslick, K.S. (2019) The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays. *Chemical Reviews*. 119(1). pp. 231–292. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00226
11. Verbitskiy, E.V., Dinastiya, E.M., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Chuvashov, R.D., Yakovleva, Y.A., Makarova, N.I., Vetrova, E.N., Metelitsa, A.V., Slepukhin, P.A., Rusinov, G.L., Chupakhin, O.N. & Charushin, V.N. (2018) New V-shaped 2,4-di(hetero)arylpyrimidine push-pull systems: Synthesis, solvatochromism and sensitivity towards nitroaromatic compounds. *Dyes and Pigments*. 159. pp. 35–44. doi: 10.1016/j.dyepig.2018.05.075
12. Verbitskiy, E.V., Baranova, A.A., Lugovik, K.I., Shafikov, M.Z., Khokhlov, K.O., Cheprakova, E.M., Rusinov, G.L., Chupakhin, O.N. & Charushin, V.N. (2016) Detection of nitroaromatic explosives by new D- π -A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 408. pp. 4093–4101. doi: 10.1007/s00216-016-9501-4
13. Venkataramana, G. & Sankararam, S. (2005) Synthesis, Absorption, and Fluorescence-Emission Properties of 1,3,6,8-Tetraethynylpyrene and Its Derivatives. *European Journal of Organic Chemistry*. 19. pp. 4162–4166. doi: 10.1002/ejoc.200500222
14. Zen Eddin, M., Zhilina, E.F., Chuvashov, R.D., Dubovik, A.I., Mekhaev, A.V., Chistyakov, K.A., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Rusinov, G.L., Verbitskiy, E.V. & Charushin, V.N. (2022) Random Copolymers of Styrene with Pendant Fluorophore Moieties: Synthesis and Applications as Fluorescence Sensors for Nitroaromatics. *Molecules*. 27 (20). Art. no. 6957. pp. 1–19. doi: 10.3390/molecules27206957
15. Dykij, J., Svoboda, J., Wilhoit, R.C., Frenkel, M. & Hall, K.R. (2001) Vapor Pressure of Chemicals. In: *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 20B & 20C*. Springer-Verlag, Germany. doi: 10.1007/b71424, 10.1007/b88812
16. Hastie, T., Tibshirani, R. & Friedman, J. (2009) *The Elements of Statistical Learning*. NY, USA : Springer New York.
17. Ali, M.A., Shoaee, S., Fan, S., Burn, P.L., Gentle, I.R., Meredith, P. & Shaw, P.E. (2016) Detection of Explosive Vapors: The Roles of Exciton and Molecular Diffusion in Real-Time Sensing. *ChemPhysChem*. 17(21). pp. 3350–3353. doi: 10.1002/cphc.201600767

18. Xu, F., Nishida, T., Shinohara, K., Peng, L., Takezaki, M., Kamada, T., Akashi, H., Nakamura, H., Sugiyama, K., Ohta, K., Orita, A. & Otera, J. (2017) Trimethylsilyl Group Assisted Stimuli Response: Self-Assembly of 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilyl)ethynylpyrene. *Organometallics*. 36. pp. 556–563. doi: 10.1021/acs.organomet.6b007811
19. Verbitskiy, E.V., Kvashnin, Y.A., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Chuvashov, R.D., Schapov, I.E., Yakovleva, Y.A., Zhilina, E.F., Shchepochkin, A.V., Makarova, N.I., Vetrova, E.V., Metelitsa, A.V., Rusinov, G.L., Chupakhin, O.N. & Charushin, V.N. (2020) Synthesis and characterization of linear 1,4-diazine-triphenylamine-based selective chemosensors for recognition of nitroaromatic compounds and aliphatic amines. *Dyes and Pigments*. 178. Art. no. 108344. pp. 1–10. doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108344

Информация об авторах:

Чувашов Роман Дмитриевич – инженер-исследователь кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия). E-mail: chuvva.rd.13@gmail.com

Баранова Анна Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия). E-mail: a.a.baranova@urfu.ru

Хохлов Константин Олегович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия). E-mail: k.o.khokhlov@urfu.ru

Квашнин Юрий Анатольевич – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург, Россия). E-mail: kvashnin@ios.uran.ru

Вербицкий Егор Владимирович – доктор химических наук, директор Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург, Россия). E-mail: verbitsky@ios.uran.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Chuvashov Roman D., research engineer, Department of experimental physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: chuvva.rd.13@gmail.com

Baranova Anna A., Cand. Sc. (Engineering), associate professor, Department of experimental physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: a.a.baranova@urfu.ru

Khokhlov Konstantin O., Cand. Sc. (Physics and Mathematics), associate professor, Department of experimental physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: k.o.khokhlov@urfu.ru

Kvashnin Yuriy A., Cand. Sc. (Chemistry), researcher, Laboratory of heterocyclic compounds, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: kvashnin@ios.uran.ru

Verbitskiy Egor V., Dr. Sc. (Chemistry), director, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: verbitsky@ios.uran.ru

The authors declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 27.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 27.11.2023; accepted for publication 12.12.2023

Научная статья
УДК 543+550.84
doi: 10.17223/7783494/4/2

Развитие химико-аналитического приборостроения для обнаружения следов взрывчатых веществ

Владимир Матвеевич Грузнов^{1, 2}

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^{1, 2} GruznovVM@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Приведен краткий обзор химико-физических основ портативного аналитического приборостроения для обнаружения следов взрывчатых веществ. Рассмотрены элементарные процессы, включая газохроматографическое разделение, детектирование, концентрирование и вихревой отбор проб пара. Показана возможность повышения пороговой чувствительности по парам до 10^{-16} г/см³, что существенно сокращает время обнаружения взрывчатых веществ с момента их закладки в объект контроля (багаж) от нескольких суток до нескольких минут.

Ключевые слова: следы взрывчатых веществ, обнаружение следов, аналитическая схема обнаружителей, ионизационные детекторы, сверхнизкий порог обнаружения

Благодарности: Автор выражает искреннюю благодарность И.И. Засыпкиной за помощь при оформлении статьи. Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации, проект FWZZ-2022-0027 (ИНГ СО РАН).

Для цитирования: Грузнов В.М. Развитие химико-аналитического приборостроения для обнаружения следов взрывчатых веществ // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 17–27. doi: 10.17223/7783494/4/2

Original article
doi: 10.17223/7783494/4/2

Development of chemical and analytical instrumentation for detecting traces of explosives

Vladimir M. Gruznov^{1, 2}

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

² Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation

^{1, 2} GruznovVM@ipgg.sbras.ru

Abstract. A brief review of the development of the chemical and physical foundations of portable analytical instrumentation for detecting traces of explosives is given. Elementary processes in sampling methods are considered, including gas-chromatographic separation of detectable substances, ionization detection, express vapor concentration, remote vortex sampling of vapor from the surface of controlled objects. Multicapillary separation columns (MCCs) containing 1000 capillaries with a diameter of 40 μ m were created for the first time for gas chromatographic separation of vapors of detectable substances. Rapid mass transfer in small-diameter capillaries provides high separation efficiency at small column lengths, which reduces the analysis time to 10–20 s. Also, it provides a decrease in the separation temperature by about 50 ... 70 ° and the possibility of an isothermal separation mode, which sharply reduces the power consumption of portable devices.

New methods of ionization detection of substances have been invented: ion mobility increment spectrometry (IMIS) and ionization detection of tunable selectivity (IDTS). IMIS provides highly sensitive detection of trinitrotoluene (TNT) vapor concentrations up to 10^{-14} g/cm³ without the use of chromatography. The use of UV laser ionization provides low detection thresholds for vapors of low-volatile explosives: RDX – $5,9 \times 10^{-16}$ g/cm³, pentaerythritol tetranitrate $9,8 \times 10^{-15}$ g/cm³. IDTS ensures the operation of a gas chromatographic multicapillary detector of explosive vapors with atmospheric air as a carrier gas, which is convenient when working in the field conditions. The air is purified by a miniature filter built into the detector.

The use of a selective IMIS detector in a gas chromatographic detector provides a lowering of the threshold for detecting the concentration of TNT vapors to 10^{-16} g/cm³. Such a threshold sensitivity for TNT is two orders of magnitude better than that existing in the practice of antiterrorist control. It is shown that such a threshold sensitivity sharply reduces the time of detection of 200 g of TNT in baggage from the moment of putting it in baggage: from several days to 5 minutes.

As a result, it was noted that today in the practice of anti-terrorist control portable devices with a detection threshold of explosive vapor concentration of 10^{-14} g/cm³ are used, in scientific research the thresholds reach 10^{-16} g/cm³. Sampling technologies are used exclusively. On the surface of controlled objects, there may be micro-quantities of explosives with a surface density of hundreds of ng/cm². For modern detectors, the characteristic threshold sensitivity by mass in a sample, for example, by TNT, is 10–100 pg; therefore, contact sampling of microparticles from the surface of objects began to be used, which increases the efficiency of trace detection, but reduces the speed of control. In order to increase the speed of effective vapor control, devices with a threshold of 10^{-16} g/cm³ are needed; research and work is being carried out in this direction.

Keywords: traces of explosives, trace detection, analytical scheme of detectors, ionization detectors, ultra-low detection threshold

Acknowledgements: the author expresses his sincere gratitude to I.I. Zasyapkina for help in the preparation of the article. The work was carried out under the Program of Fundamental Scientific Research of the Russian Federation, Project FWZZ-2022-0027 (IPGG SB RAS).

For citation: Gruznov, V.M. (2023) Development of chemical and analytical instrumentation for detecting traces of explosives. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeятel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 17–27. doi: 10.17223/7783494/4/2 (In Russian).

Введение

Обнаружение следов ВВ является эффективной технологией антитеррористического контроля. Работы по созданию обнаружителей следовых концентраций паров ВВ в воздухе около контролируемых объектов в мире начались активно с середины 1970-х гг. В конце 1980-х гг., т.е. немногим более, чем через 10 лет, был создан и испытан первый отечественный газоаналитический миноискатель ЭХО-М, на два порядка превосходивший по чувствительности зарубежные образцы типа VTA-103A (Israel) [1], Simtec (England) [2]. При испытаниях ЭХО-М по обнаружению установленных в грунт противотанковых мин впервые были показаны его паритетные возможности в сравнении со служебной собакой [3]. Пороговая чувствительность по концентрации паров тринитротолуола (ТНТ) в воздухе впервые в то время была достигнута в отечественной разработке на уровне 10^{-14} г/см³; и сравнительными испытаниями показано, что это средний уровень пороговой чувствительности служебных собак. Данный уровень пороговой чувствительности сохранился для обнаружителей паров ТНТ, на порядок только сократилось время реакции современных обнаружителей (до нескольких секунд).

Цель статьи: дать характеристику развития химико-физических основ портативного следового анализа взрывчатых веществ для обеспечения безопасности жизнедеятельности.

Общая аналитическая схема обнаружителей

Обнаружение следов ВВ реализуется методами аналитической химии для анализа проб пара и микрочастиц. Методы подразделяются на пробоотборные и дистанционные [4]. В пробоотборных методах осуществляются отбор проб пара или микрочастиц с поверхности контролируемых объектов, подготовка и доставка проб в прибор, в дистанционных – анализ пара и микрочастиц осуществляется без отбора проб

с дистанции 5–10 см и более, до десятков метров от контролируемых объектов. В статье рассмотрены пробоотборные методы.

В пробоотборных методах анализ проб содержит комплекс последовательных аналитических операций (рис. 1).

Приведем возможные варианты отдельных операций. Сбор пробы: контактный, бесконтактный, комбинированный. Ввод пробы: прямой, с предконцентрированием, с повторным концентрированием, через полупроницаемую мембрану, с ионизацией. Методы разделения: хроматографический, масс-спектрометрический анализ, по подвижности ионов, по приращению подвижности ионов. Детектирование: захват электронов, хемилюминисценция, масс-спектрометрия (МС), спектрометрия ионной подвижности (СИП), спектрометрия приращения ионной подвижности (СПИП), ионизационное детектирование перестраиваемой селективности (ИДПС), молекулярные ядра конденсации, регистрация поверхностных акустических волн и др. Каждая из перечисленных операций может содержать элементы селекции обнаруживаемых веществ. Выполнение операций в автоматическом режиме согласовывается во времени системой управления анализом. Обработка сигнала детектора содержит выделение его характеристик, используемых системой принятия решения для идентификации веществ, оценки наличия или отсутствия обнаруживаемого вещества, или о концентрации вещества в парообразном состоянии или в виде микрочастиц на поверхности контролируемых объектов. Трудоемкие операции: сбор пробы и в некоторых вариантах – ввод пробы в прибор. Другие операции выполняются, как правило, в автоматическом режиме. Системой принятия решения оператору предоставляется информация о результатах обнаружения.

В портативных пробоотборных обнаружителях реализуются два типа блок-схем (рис. 2): с газохроматографическим разделением веществ с последующим детектированием и с прямым селективным детектированием. Быстродействие обнаружителей с газохроматографи-

ческим разделением 10–30 с, с прямым селективным детектированием 2–4 с. Но для приборов с газохроматографическим разделением характерна на порядок более высокая пороговая чувствительность.

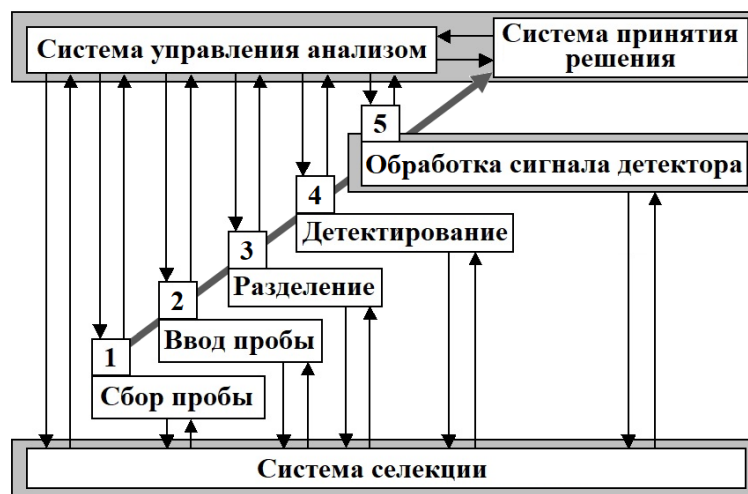


Рис. 1. Аналитическая схема портативного обнаружения следов органических веществ

Fig. 1. Analytical scheme for portable trace detection of organic matter

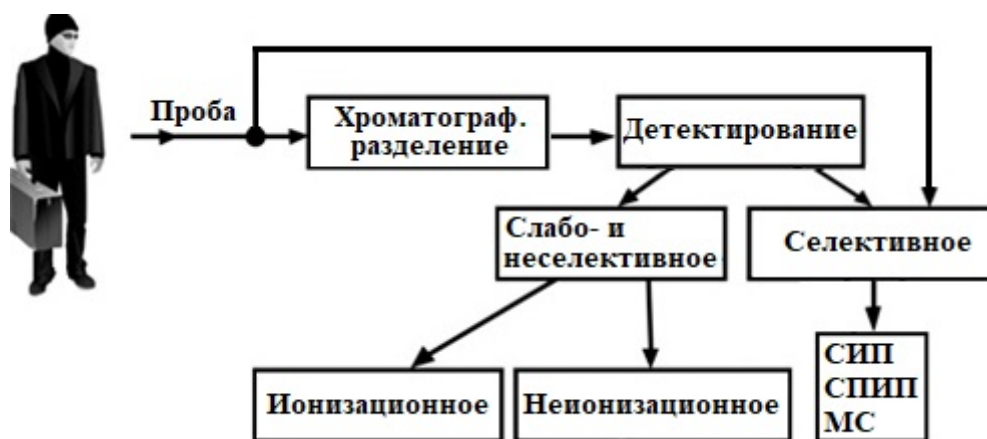


Рис. 2. Блок-схема современных портативных обнаружителей ВВ, где СИП – спектрометр ионной подвижности, СИП – спектрометр приращения ионной подвижности, МС – масс-спектрометр

Fig. 2. Block-scheme of modern portable detectors of explosives, where SIP – ion mobility spectrometer, SPIP – incremental ion mobility spectrometer, VC – mass spectrometer

К настоящему времени исследовано около 100 различных пробоотборных методов. Исторически первыми обнаружителями в 1970-х гг. были, как отмечено выше, зарубежные газовые хроматографы, в частности VTA-103A с детектором электронного захвата (ДЭЗ), время анализа 2–3 мин, пороговая чувствительность по концентрации паров ТНТ невысокая – 10^{-12} г/см³.

Ниже представлен отечественный вклад в создание научных основ быстродействия, чувствительности и портативности обнаружителей.

Поликапиллярные газохроматографические разделительные колонки обеспечили высокие селективность и быстродействие обнаружителей. Первые газохроматографические обнаружители

содержали капиллярные разделительные колонки [1, 2] с временем разделения несколько минут. Экспрессные поликапиллярные колонки (ПКК), содержащие 1000 капилляров диаметром 40 мкм, с временем разделения 10–20 с были изобретены в новосибирском академгородке в начале 1980-х гг. [5, 6]. При создании ПКК впервые была решена задача изготовления многоканальных трубок (МКТ), содержащих 1000 капилляров длиной более 1 м.

Но капилляры в МКТ различаются по диаметрам, что приводит к резкому уменьшению эффективности разделения веществ поликапиллярной колонкой за счет различающихся времен выхода хроматографических зон из капилляров ПКК.

Преодолеть ограничение эффективности ПКК за счет дисперсии сечений капилляров позволило создание поликапиллярной колонки, названной авторами «коррелированной». Сущность способа заключается в том, что в каналы с большим сечением, где скорость движения подвижной фазы выше, вводят большее количество неподвижной фазы (НФ), что приводит к

более сильному удерживанию веществ в широких каналах [4]. Это дает возможность компенсировать более высокую скорость газа-носителя в этом капилляре большим удерживанием веществ в неподвижной фазе, что приводит к уменьшению разброса времен выхода пиков и, соответственно, к повышению эффективности колонки (рис. 3).

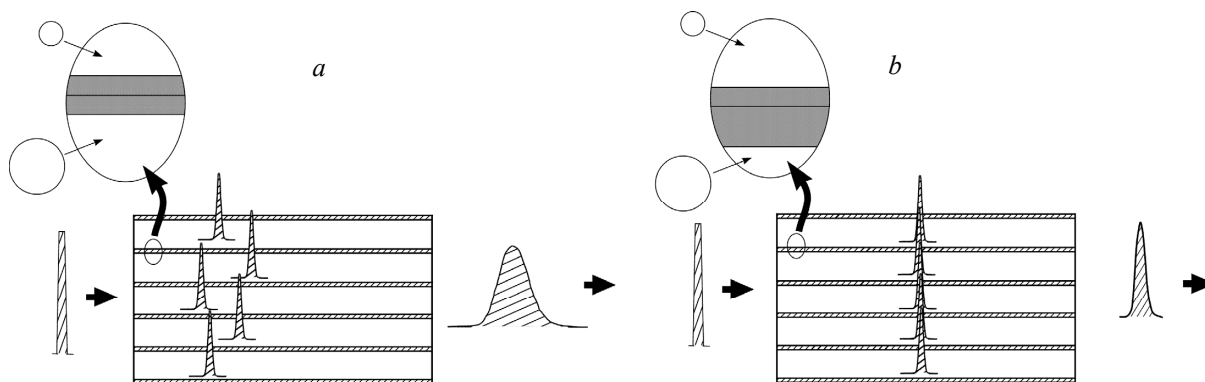


Рис. 3. Схематическое изображение хроматографирования на ПКК с неподвижной фазой, нанесенной «обычным» (a) и коррелированным (b) образом

Fig. 3. Schematic illustration of chromatography on polycapillary columns with stationary phase applied in a “common” (a) and correlated (b) manner

При этом объем НФ, загружаемой в каждый капилляр, пропорционален площади сечения капилляра в степени n в соответствии с уравнением [6, 7]:

$$V_s = ALS^n$$

при $n > 1$, где V_s – объем НФ в капилляре, A – коэффициент пропорциональности, L – длина колонки, S – площадь поперечного сечения капилляра, $\frac{S}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial S} = n$ – показатель степени загрузки капилляра.

Особенности и преимущества ПКК по сравнению с капиллярными колонками связаны с быстрым массообменом в капиллярах малого диаметра. Быстрый массообмен обеспечивает высокую эффективность разделения при малых длинах колонки, что сокращает время анализа в 5...100 раз; также снижение температуры разделения примерно на 50...70° и возможность изотермического режима разделения сокращают энергопотребление, что важно для портативных приборов. Кроме того, для ПКК характерна высокая эффективность в широком диапазоне расхода газа-носителя, что исключает необходимость сильно стабилизировать расход газа-носителя. Большое число капилляров обеспечивает увеличение дозируемых проб до 2000 мг, что исключает необходимость создания микродетекторов, в том числе наиболее распространенных ионизационных.

Ионизационные детекторы. Изобретены два типа принципиально новых методов портативного детектирования ионов: спектрометрия приращения

ионной подвижности (СПИП) [8, 9] и ионизационное детектирование с перестраиваемой селективностью (ИДПС) [10].

■ **Спектрометрия приращения ионной подвижности.** В начале 1980-х гг. в новосибирском академгородке М.П. Горшковым был изобретен новый метод спектрометрии подвижности ионов, в котором разделение ионов ведется с использованием поперечного (относительно движения ионов) электрического поля по параметрам нелинейной зависимости коэффициента подвижности ионов от величины напряженности сильного электрического поля [8]. Принципиальная схема метода приведена на рис. 4. Схема содержит камеру разделения 1, к которой приложены два напряжения: высокое знакопеременное 2 периодическое во времени (несколько кВ), несимметричное по полярности, и постоянное компенсирующее 3. В камеру разделения с газом-носителем поступает проба ионизированных веществ. В результате действия двух полей в камере разделения осуществляется разделение ионов по параметру нелинейной зависимости коэффициента подвижности ионов от величины напряженности электрического поля. В качестве газа-носителя используется атмосферный воздух, очищенный фильтром, встроенным в спектрометр приращения ионной подвижности.

Чрезвычайно высокий интерес к этому способу обнаружения в России и за рубежом привел к многочисленным другим его наименованиям [11]. Наименование, отражающее физическую суть процессов

разделения ионов, а именно: спектрометр приращенной ионной подвижности (СПИП), предложил И.А.Буряков [9, 12].

За рубежом эту технологию называют спектрометрией ионной подвижности в асимметричном поле – field asymmetric ion mobility spectrometry (FAIMS) [13].

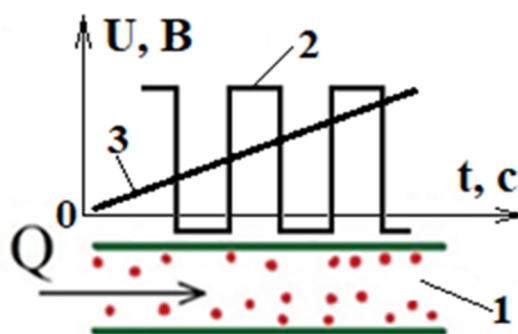


Рис. 4. Схема электрических полей в СПИП:

1 – камера разделения ионов; 2 – знакопеременное несимметричное по полярности периодическое во времени поле; 3 – компенсирующее поле; Q – поток газа-носителя с пробой ионизированных веществ

Fig. 4. Scheme of electric fields in SPIP:

1 – the ion separation chamber; 2 – alternating field, asymmetrical in polarity, periodic in time; 3 – compensating field; Q – flow of gas-carrier with a sample of ionized substances

Для молекул ВВ характерна сильная зависимость подвижности от высокой напряженности электрического поля, поэтому в СПИП реализуется более высокая селективность по сравнению со СИП [14] и, как следствие, достигаются более низкие пороги обнаружения. Рекордный уровень равен 3×10^{-14} г/см³ по ТНТ [15]. Применение очищенного атмосферного воздуха в качестве газа-носителя и изобретение замкнутого газового контура для газа-носителя [14] обеспечивают порог по ТНТ $1,4 \times 10^{-14}$ г/см³ [16]. СПИП широко используется в отечественных обнаружителях ВВ: ШЕЛЬФ-ДС и Пилот М (Москва), МО-2М (Новосибирск). Для ионизации молекул ВВ используется коронный разряд (химическая ионизация) или ионизация электронами от радиоактивного источника ⁶³Ni (безопасен в составе прибора). Технология FAIMS используется в портативных приборах анализа выдыхаемого воздуха для контроля биомаркеров ряда заболеваний [17], оперативного контроля людей, недавно куривших марихуану [18].

Применение УФ лазерной ионизации наносекундным лазерным излучением с длиной волны 266 нм и дополнительной стимуляции ионообразования путем ввода органических примесей в состав газа-носителя обеспечило понижение порогов обнаружения паров труднотлетучих ВВ [19]. Интенсивность импульсного УФ наносекундного лазерного излучения в диапазоне $2 \times 10^7 - 7 \times 10^7$ Вт/см² обеспечивает порог по концентрации паров гексогена $5,9 \times 10^{-16}$ г/см³, паров пентаэритриттетранитрата (PETN) $9,8 \times 10^{-15}$ г/см³ [20].

■ **Ионизационный детектор перестраиваемой селективности (ИДПС) [10].** Детектор был изобретен для замены инертных газов-носителей в полевых

газохроматографических обнаружителях с электронозахватным детектором (ЭЗД) на очищенный атмосферный воздух. В схеме ЭЗД недопустимо использовать атмосферный воздух, так как молекулы кислорода воздуха эффективно ионизируются электронами используемого источника ионизации с образованием положительных ионов, делая невозможной работу ЭЗД. Упрощенная принципиальная схема ИДПС приведена на рис. 5. Проба предварительно ионизируется и потоком Q_1 газа-носителя переносится в камеру разделения (КР) ионов 1. Вдоль камеры приложено поляризующее напряжение U специальной формы. Навстречу потоку Q_1 подается поток чистого неионизированного воздуха Q_2 . Выброс суммы потоков Q_1 и Q_2 в атмосферу осуществляется в срединном сечении КР. В первой половине камеры скорость движения отрицательных ионов молекул ВВ равна разности скорости потока Q_1 и скорости дрейфа ионов в поле: $v_- = Q_1/S - 2kU/L$, где S – сечение камеры разделения, L – длина камеры, k – подвижность ионов. Эта скорость медленнее по сравнению с положительными ионами кислорода. Положительные ионы во второй части камеры замедляются полем и потоком Q_2 , а отрицательные ускоряются полем. Их скорость $v_+ = 2kU/L - Q_2/S$ больше нуля. Следовательно, условием прохождения отрицательного иона является попадание его подвижности в полосу: $Q_1L/(2US) > k > LQ_2/(2SU)$. Во второй части камеры положительные ионы совместным действием потоков и электрического поля полностью удаляются из разделительной камеры, т.е. камера разделения обладает свойствами ионного фильтра по подвижности, полоса пропускания которого задается

скоростями потоков и приложенным напряжением поляризации. Характеристика фильтра по подвижности в зависимости от напряжения поляризации

приведена на рис. 6 [21] при поступлении на вход камеры разделения ионов с постоянной плотностью 10^8 см^{-3} .

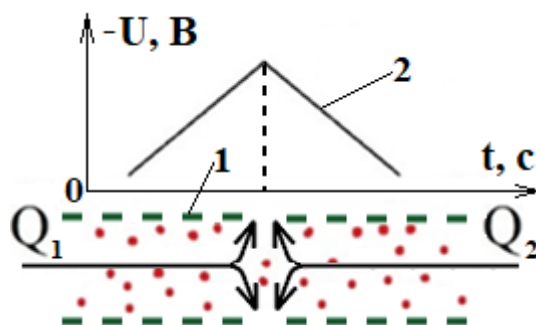


Рис. 5. Принципиальная схема ИДПС:

1 – разделительная камера; 2 – эпюра поляризующего напряжения; Q₁ – поток газа-носителя с ионизированной пробой; Q₂ – встречный поток чистого неионизированного воздуха

Fig. 5. Schematic diagram of the IDPS:

1 – the separation chamber; 2 – the epure of the polarizing voltage; Q₁ – flow of gas-carrier with ionized sample; Q₂ – counter flow of clean non-ionized air

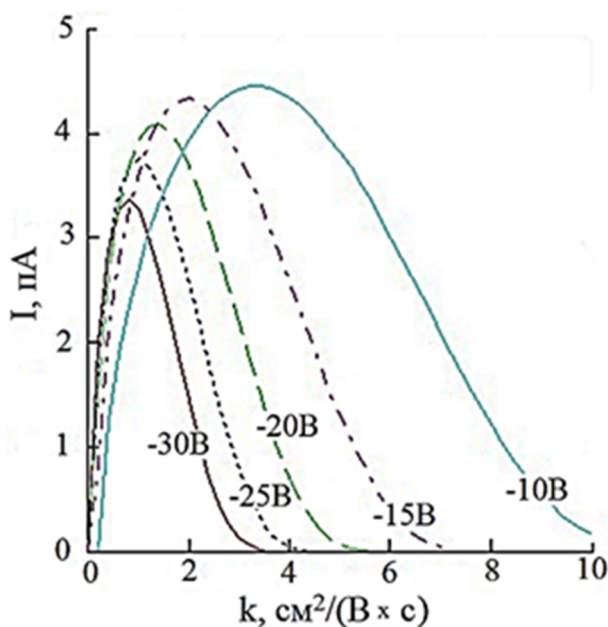


Рис. 6. Зависимость тока детектора от подвижности ионов для различных значений максимальной величины отрицательного поляризующего напряжения

Fig. 6. Dependence of the detector current on ion mobility for different values of the maximum value of the negative polarizing voltage

Пороговая чувствительность портативного поликапиллярного газового хроматографа ЭХО-ИДПС с ИДПС в качестве детектора по концентрации в воздухе паров ТНТ равна 10^{-14} г/см^3 [21], по массе ТНТ в пробе 10 пг. Метод реализован также в портативном газохроматографическом обнаружителе паров ВВ «Шпинат-М1» по заказу ФСБ РФ. Атмосферный воздух, используемый в качестве газа-носителя, очищается встроенным в приборы малогабаритным фильтром.

Экспрессное сорбционное концентрирование используется для понижения порогов обнаружения. Быстрое концентрирование (несколько секунд) с коэффициентом 10^2 создано на плоских металлических сетках [22–24]. Сетки представлены набором каналов длиной l с диаметром, равным размеру ячейки. Рассматривая процесс адсорбции пропорциональным частоте соударения молекул с поверхностью сорбента, эффективность концентрирования определена через проскок молекул через сетки предельно простым выражением: $\beta = \exp(-Q_d/Q)$,

где Q – расход воздуха через концентратор; $Q_d = 6\pi D n l s$ – поток молекул вещества к сорбирующей поверхности, где D – коэффициент диффузии молекул ВВ, n – число ячеек сетки, l – эквивалентная длина канала сетки, s характеризует взаимодействие молекул с поверхностью (энергию адсорбции) и определяет вероятность осаждения молекул на поверхности сетки. Открыт эффект высокой скорости концентрирования при высоком – до 80% проскоке молекул ВВ через концентратор. Быстрое концентрирование обеспечивает накопление массы ТНТ на уровне долей пг за несколько секунд при исходной концентрации паров ТНТ 10^{-14} г/см³ в воздухе около объекта. Такие концентраторы используются в обнаружителях серии ЭХО [4], Пилот-М [25], МО-2М [26].

Вихревой дистанционный отбор проб пара с поверхности объектов был предложен в 1981 г. [27] в качестве альтернативы прямому всасыванию воздуха, подробно изложен в [6]. Схема вихревого способа показана на рис. 7. Способ состоит в обдуве обследуемого объекта закрученной струей воздуха, создающей восходящее к входу в пробоотборник течение, захватывающее примеси с обдуваемой поверхности. Вследствие этого в промежутке между обдуваемой поверхностью и входом в пробоотборное устройство образуется область разрежения и обратных течений, из которой проба отбирается для последующего анализа с использованием предварительного концентрирования или без него.

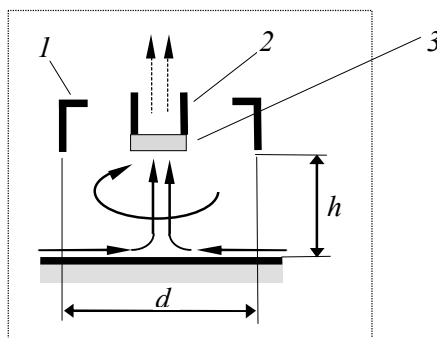


Рис. 7. Схема вихревого способа отбора проб:

1 – камера закрутки воздуха; 2 – линия прокачки воздуха через концентратор; 3 – концентратор; d – диаметр вихреобразующего аппарата; h – расстояние до обследуемой поверхности

Fig. 7. Scheme of the vortex sampling method:

1 – air swirl chamber; 2 – line for pumping air through the concentrator; 3 – concentrator; d – diameter of the vortex-forming apparatus; h – distance to the examined surface

Эффективность отбора оценивали по величине относительного разрежения $\Delta p'_d$, создаваемого вихрем на плоскости в зависимости от расстояния h . Для сравнения вихревого отбора с прямым всасыванием воздуха в [6] получены выражения для разрежения $\Delta p'_d$ на плоскости при прямом всасывании и при вихревом.

Для прямого всасывания рассматривалось точечное всасывание несжимаемого газа из сферического пространства. Получена следующая зависимость разрежения $\Delta p'_d$ от расстояния h от плоскости до всасывающего патрубка:

$$\Delta p'_d = 1 / (1 + k_d h / d)^4, \quad (1)$$

где k_d – постоянная величина, не зависящая от h .

Для характеристики вихревого отбора использована простейшая модель течений, в которой суммарный восходящий поток ядра вихря Q_g представлялся суммой потока Q_c , идущего от преграды, и потока бокового натекания Q_h , так что

$$Q_g = Q_c + Q_h.$$

Полезным здесь является поток Q_c . Именно он несет пробу на вход в канал отсоса, но какая часть потока Q_c попадет в этот канал, зависит от соотношения производительностей побудителя (насоса) отсоса Q_s и побудителя закрутки Q_r .

Расходы Q_c и Q_h были представлены как произведения средних скоростей натекания воздуха в цилиндрическую область восходящего потока и соответствующих площадей потоков: $Q_c = v_c S_c$ и $Q_h = v_h S_h$, где S_c – площадь поперечного сечения восходящего потока; S_h – площадь его боковой поверхности; v_c и v_h – соответствующие средние скорости натекания через указанные поверхности. Путем использования такого подхода в работе [6] получена следующая зависимость для относительного разрежения $\Delta p'_w$ на плоскости, создаваемого вихрем:

$$\Delta p'_w = 1 / [1 + k_p h / (3d)]^2, \quad (2)$$

где k_p – постоянная величина, не зависящая от h ; d – диаметр вихреобразующего аппарата.

Из сравнения формул (1) и (2) следует, что о спад разрежения с увеличением расстояния h при вихревом способе отбора идет, по крайней мере, на два порядка медленнее, чем при простом всасывании. Например, на расстоянии $h = d$ отношение $\Delta p'_w / \Delta p'_d$ будет равно около 10^3 , т.е. разница в спаде составит

три порядка в пользу вихревого способа взятия проб. Такая эффективность особенно заметна на практике при использовании вихревого отборника с $d = 50$ мм, показанного на рис. 8, когда на расстоянии $h = d$ прямое всасывание не работает.

Вихревой отбор используется в отмеченных выше приборах ЭХО, Пилот-М, МО-2М.

Развитие портативных средств обнаружения связывают с понижением порога обнаружения.



Рис. 8. Применение вихревого пробоотборного устройства для обследования объекта

Fig. 8. Use of a vortex sampling device for object inspection

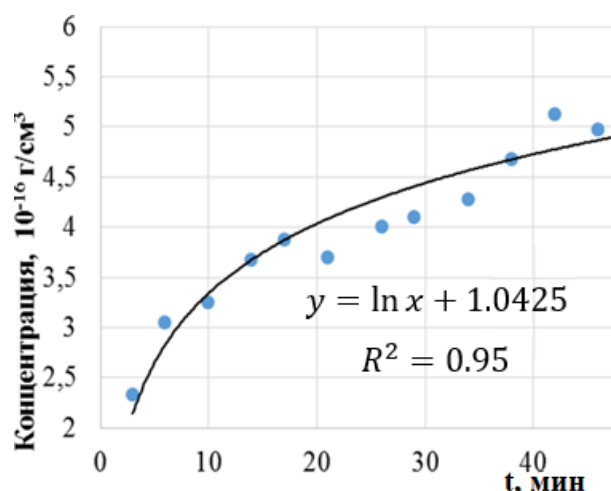


Рис. 9. Динамика насыщения парами ТНТ системы отбора проб из ячейки АКХ, где R^2 – коэффициент достоверности аппроксимации

Fig. 9. Dynamics of TNT vapor saturation of the sampling system from the AKH cell, where R^2 – the approximation reliability coefficient

Высокая роль низкого порога обнаружения ис следовалась путём моделирования автоматизированного контроля багажа в ячейках автоматических камер хранения (АКХ) [28]. Использовался стенд с автоматической камерой хранения, содержащей 8 ячеек, систему воздухопроводов для дистанционного отбора проб из каждой ячейки, роботизированную систему отбора проб на концентратор и перенос концентратора в высокочувствительный газовый хроматограф ЭХО-СПИП, изготовленный в ИНГТ СО РАН, со спектрометром приращения ионной подвижности в качестве детектора. Автоматизацию контроля багажа в ячейках обеспечивали

программным управлением всего контроля – от отбора проб из ячеек с багажом до анализа проб.

Концентрирование осуществляли в режиме полного улавливания паров ТНТ. Концентрирование и высокочувствительный анализ обеспечили порог определения паров ТНТ $0,08$ пг в пробе, что соответствовало концентрации паров около объекта 10^{-16} г/см³. На рис. 9 показана динамика насыщения парами ТНТ системы отбора проб из ячейки АКХ при помещении в ячейку спортивной сумки с 200 г имитатора ТНТ. Из рисунка следует, что сразу после установки объекта в ячейку анализ через 3 минуты дает уровень

концентрации, превышающий порог обнаружения больше чем в 2 раза. Это означает, что обнаружение объекта с массой ТНТ 200 г возможно через короткое время (3–5 мин) после его закладки в ячейку, обнаружителем с порогом 10^{-16} г/см³, т.е. с пороговой чувствительностью, превосходящей на два порядка характерную для обнаружителей, используемых на практике [4].

Если использовать обнаружитель с порогом, например, 10^{-15} г/см³, то из аппроксимационной формулы, приведенной на рис. 9, можно определить, что такая обнаруживаемая концентрация наступит примерно через 5 суток вместо 3–5 мин при пороге 10^{-16} г/см³. Из этого сравнения следует достаточно высокая роль низкого порога определения (обнаружения) концентрации паров ВВ для контроля объектов на наличие ВВ.

Заключение

На сегодня в практике антитеррористического контроля применяют портативные приборы с

порогом обнаружения концентрации паров ВВ 10^{-14} г/см³, в научных исследованиях пороги достигают 10^{-16} г/см³. В практике используются исключительно пробоотборные технологии.

На поверхности контролируемых объектов могут быть микроколичества ВВ с поверхностной плотностью сотни нг/см². Для современных обнаружителей характерная пороговая чувствительность по массе в пробе, например, по ТНТ, равна 10–100 пг, поэтому контактный пробоотбор обеспечивает эффективное обнаружение следов ВВ. В последние годы обнаружители, ранее созданные для обнаружения паров ВВ, стали снабжаться средствами (салфетками) контактного отбора проб ВВ с поверхности контролируемых объектов и блоками термодесорбции проб с салфеток в анализатор. Контактный отбор проб является высокочувствительным, но сокращает скорость контроля. Для повышения скорости эффективного контроля с дистанционным вихревым отбором проб пара необходимы для практики приборы с порогом чувствительности от 10^{-16} г/см³, в этом направлении ведутся исследования и работы.

Список источников

1. *Washington W.D., Midkiff C.R. Jr.* Systematic Approach to the Detection of Explosive Residues. II. Trace Vapor Analysis // Journal of the AOAC. 1973. Vol. 56 (5) P. 1239–1245.
2. *Livesey R.* Explosives Detection // Electronics & Power. 1984. Vol. 30 (9). P. 701.
3. *Грузнов В.М.* Обнаружение взрывчатых веществ (современное состояние) // Вопросы оборонной техники. Серия 16. Технические средства противодействия терроризму. 2014. Т. 3-4 (69-70). С. 94–99.
4. *Грузнов В.М., Балдин М.Н., Макасы А.Л., Тутов Б.Г.* Развитие в России методов обнаружения взрывчатых веществ // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 11. С. 1236–1246.
5. А.с. 968181 СССР, МКИ G01N30/02. Хроматографическая колонка / Солдатов В.П., Овечкин А.И., Сидельников В.Н., Малахов В.В., Кузнецов В.В., Емельянова Л.Я., Уткин В.А., Емельянова О.А. (СССР). № 295508/25; заявл. 21.05.1980; опубл. 15.08.1991, Бюл. № 30
6. А.с. 1651200 СССР, МКИ G01N30/56. Поликапиллярная хроматографическая колонка / Солдатов В.П., Науменко И.И., Ефименко А.П., Чертилина Л.Н., Ваганов В.С. (СССР). № 4172415, заявл. 04.12.1986; опубл. 23.05.1991, Бюл. № 19.
7. *Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К.* Эффективность поликапиллярных колонок // Журнал физической химии. 2007. Т. 81, № 3. С. 488–492.
8. А.с. SU 966583 A1 СССР. Способ анализа примесей в газах / Горшков М.П. (СССР). № 2928359, заявл. 10.03.1980; опубл. 15.10.1982, Бюл. № 38.
9. *Buryakov I.A.* Ion current amplitude and resolution of ion mobility increment spectrometer (IMIS) // International Journal for Ion Mobility Spectrometry. 2001. Vol. 4 (2). P. 112–116.
10. *Балдин М.Н., Грузнов В.М.* Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68, № 11. С. 1117–1122.
11. *Буряков И.А.* История спектрометрии приращенной ионной подвижности // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 12. С. 941–948.
12. *Буряков И.А.* Явления переноса ионов в газе в электрическом поле. Спектрометрия приращенной ионной подвижности : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 2005. 190 с.
13. *Zalewska A., Pawlowski W., Tomaszewski W.* Limits of detection of explosives as determined with IMS and field asymmetric IMS vapour detectors // Forensic Science International. 2013. Vol. 226. P. 168–172. doi: 10.1016/j.forsciint.2013.01.005
14. *Буряков И.А., Коломиец Ю.Н., Луту В.Б.* Спектрометр нелинейности дрейфа ионов // Пат. RU 2178929 C2; заявка 2000101916/09 от 25.01.2000. Опубл. 27.01.2002.
15. *Буряков И.А., Крылов Е.В., Солдатов В.П.* Приборы и методы газового электрофореза. В кн. Химический анализ объектов окружающей среды / под ред. В.В. Малахова. Новосибирск : Наука, 1991. С. 113–127.
16. *Буряков И.А., Коломиец Ю.Н.* Экспресс-определение взрывчатых и наркотических веществ с помощью поликапиллярной газохроматографической колонки и спектрометра ионной подвижности // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, № 10. С. 1057.
17. *Breath Analysis Products* // Owlstone Medical. 2009. URL: <https://www.owlstonemedical.com/products/lonestar/> (дата обращения: 15.01.2020).
18. A Canadian company called Cannabix is working on a cannabis-detecting breathalyzer machine // Quartz. 2015. URL: <https://qz.com/453650/a-canadian-company-called-cannabix-is-working-on-a-cannabis-detecting-breathalyzer-machine/> (дата обращения: 21.11.2019).

19. Kostarev V.A., Kotkovskii G.E., Chistyakov A.A., Akmalov A.E. Detection of explosives in vapor phase by field asymmetric ion mobility spectrometry with dopant-assisted laser ionization // *Talanta*. 2022. Vol. 245. P. 1–14. doi: 10.1016/j.talanta.2022.123414
20. Костарев В.А. Влияние параметров лазерного излучения на образование ионов нитросоединений в лазерной УФ спектроскопии ионной подвижности : дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2022. С. 111, 132.
21. Балдин М.Н. Разработка портативного экспрессного хроматографа с воздухом в качестве газа-носителя для определения следовых количеств органических веществ на месте взятия пробы : дис. ... канд. техн. наук. Томск ; Новосибирск, 2014. С. 26–48.
22. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Отбор и ввод проб при скоростном газохроматографическом обнаружении паров органических веществ // *Журнал аналитической химии*. 1999. Т. 54, № 11. С. 1134–1139.
23. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Экспрессное улавливание паров веществ из воздуха // *Теплофизика и аэромеханика*. 2000. Т. 7, № 4. С. 617–620.
24. Грузнов В.М., Филоненко В.Г. Скоростное концентрирование и вихревой отбор проб воздуха при обнаружении следовых количеств органических веществ. Новосибирск : ИНГТ СО РАН, 2011. С. 13–14.
25. Пилот-М – портативный обнаружитель (детектор) паров взрывчатых веществ. URL: <https://www.lavanda-u.ru/katalog/explosive-detector/8-pilot-m.html> (дата обращения: 15.01.2023).
26. Детектор паров ВВ МО-2М, МО-2Р. URL: <http://www.sibel.info/ru/explosives-detectors/mo-2m.html> (дата обращения: 18.01.2023).
27. Солдатов В.П., Кузнецов В.В., Морозов А.А. и др. Метод обнаружения низколетучих веществ // А.С. № 969089. СССР. 1981.
28. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Прямов М.В., Максимов Е.М. Определение концентрации паров взрывчатых веществ с дистанционным автоматизированным отбором проб при контроле объектов // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72, № 11. С. 1000–1005.

References

1. Washington, W.D. & Midkiff, C.R. Jr. (1973) Systematic Approach to the Detection of Explosive Residues. II. Trace Vapor Analysis. *Journal of the AOAC*. 56(5). pp. 1239–1245.
2. Livesey, R. (1984) Explosives Detection. *Electronics & Power*. 30(9). pp. 701.
3. Gruznov, V.M. (2014) Obnaruzhenie vzryvchatykh veshchestv (sovremennoe sostojanie) [Explosives detection (current state)]. *Voprosy oboronoj tekhniki. Seriya 16. Tehnicheskie sredstva protivodejstviya terrorizmu – Defense technology issues. Series 16. Technical means of countering terrorism*. 3-4 (69-70). pp. 94–99.
4. Gruznov, V.M., Baldin, M.N., Makas, A.L. & Titov, B.G. (2011) Development of explosives detection methods in Russia. *Journal of Analytical Chemistry*. 66(11). pp. 1236–1246. (In Russian).
5. Soldatov, V.P., Ovechkin, A.I. & Sidelnikov, V.N. et al. (1991) *Hromatograficheskaja kolonka* [Chromatography column]. Patent 968181, USSR.
6. Soldatov, V.P., Naumenko, I.I. & Efimenko, A.P. et al. (1991) *Polikapilljarnaja hromatograficheskaja kolonka* [Multicapillary chromatographic column]. Patent 4172415, USSR.
7. Efimenko, A.P., Naumenko, I.I. & Soboleva, V.K. (2007) Efficiency of multicapillary columns. *Journal of Physycal Chemistry*. 81 (3). pp. 488–492. (In Russian).
8. Gorshkov, M.P. (1982) *Sposob analiza primesej v gazah* [Method for the analysis of impurities in gases]. Patent SU 966583 A1, USSR.
9. Buryakov, I.A. (2001) Ion current amplitude and resolution of ion mobility increment spectrometer (IMIS). *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*. 4(2). pp. 112–116.
10. Baldin, M.N. & Gruznov, V.M. (2013) Portable gas chromatograph with air as carrier gas for the determination of trace explosives. *Journal of Analytical Chemistry*. 68(11). pp. 1117–1122. (In Russian).
11. Buryakov, I.A. (2018) History of ion mobility increment spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 73(12). pp. 941–948. (In Russian).
12. Buryakov, I.A. (2005) *Javlenija perenosa ionov v gaze v jelektricheskom pole. Spektrometrija prirashhenija ionnoj podvizhnosti* [Phenomena of ion transport in a gas in an electric field. Ion Mobility Increment Spectrometry]. Dr. Sc. Thesis. Novosibirsk.
13. Zalewska, A., Pawłowski, W. & Tomaszewski, W. (2013) Limits of detection of explosives as determined with IMS and field asymmetric IMS vapour detectors. *Forensic Science International*. 226. pp. 168–172. doi: 10.1016/j.forsciint.2013.01.005
14. Buryakov, I.A., Kolomiets, Yu.N. & Lupp, V.B. (2002) *Spektrometr nelinejnosti drejfa ionov* [Ion Drift Nonlinearity Spectrometer]. Patent RU 2178929 C2, Russia.
15. Buryakov, I.A., Krylov, E.V. & Soldatov, V.P. (1991) Pribory i metody gazovogo elektroforeza [Instruments and methods for gas electrophoresis] In: *Himicheskij analiz ob'ektov okruzhajushhej sredy* [Chemical analysis of environmental objects]. Novosibirsk : Nauka. pp. 113–127.
16. Buryakov, I.A. & Kolomiets, Yu.N. (2003) Express determination of explosives and narcotics using a multicapillary gas chromatographic column and an ion mobility spectrometer. *Journal of Analytical Chemistry*. 58 (10). pp. 1057. (In Russian)
17. Owlstone Medical. (2009) Breath Analysis Products. [Online]. Available from: <https://www.owlstonemedical.com/products/lonestar/> (Accessed: 15.01.2020).
18. Quartz. (2015) A Canadian company called Cannabix is working on a cannabis-detecting breathalyzer machine. [Online]. Available from: <https://qz.com/453650/a-canadian-company-called-cannabix-is-working-on-a-cannabis-detecting-breathalyzer-machine/> (Accessed: 21.11.2019).
19. Kostarev, V.A., Kotkovskii, G.E., Chistyakov, A.A. & Akmalov, A.E. (2022) Detection of explosives in vapor phase by field asymmetric ion mobility spectrometry with dopant-assisted laser ionization. *Talanta*. 245. pp. 1–14. doi: 10.1016/j.talanta.2022.123414

20. Kostarev, V.A. (2022) *Vliianie parametrov lazernogo izlucheniia na obrazovanie ionov nitrosoedinenii v lazernoi UF spektrometrii ionnoi podvizhnosti* [Influence of Laser Radiation Parameters on the Formation of Ions of Nitro Compounds in Laser UV Ion Mobility Spectrometry]. Cand. Sc. Thesis. Moscow : National Research Nuclear University MEPhI.
21. Baldin, M.N. (2014) *Razrabotka portativnogo ekspressnogo khromatografa s vozdukhom v kachestve gaza-nositelia dlia opredeleniia sledovykh kolichestv organicheskikh veshchestv na meste vziatiiia probe* [Development of a portable express chromatograph with air as a carrier gas for the determination of trace amounts of organic substances at the sampling site]. Cand. Sc. Thesis. Tomsk ; Novosibirsk.
22. Gruznov, V.M., Filonenko, V.G. & Shishmarev, A.T. (1999) Sampling and injection of samples for high-speed gas chromatographic detection of vapors of organic substances. *Journal of Analytical Chemistry*. 54(11). pp. 1134–1139. (In Russian).
23. Gruznov, V.M., Filonenko, V.G. & Shishmarev, A.T. (2000) Express capture of vapors of substances from the air. *Thermophysics and Aeromechanics*. 7(4). pp. 617–620. (In Russian).
24. Gruznov, V.M. & Filonenko, V.G. (2011) *Skorostnoye kontsentrirvaniye i vikhrevoy otkor prob vozdukha pri obnaruzhenii sledovykh kolichestv organicheskikh veshchestv* [Rapid concentration and vortex air sampling for detecting trace amounts of organic substances]. Novosibirsk : IPGG SB RAS.
25. LAVANDA-YU. (n.d.) Pilot-M – portativnyi obnaruzhitel' (detektor) parov vzryvchatykh veshchestv [Pilot-M – portable detector of explosive vapors (gas analyzer)]. [Online]. Available from: <https://www.lavanda-u.ru/katalog/explosive-detector/8-pilot-m.html> (Accessed: 15.01.2023).
26. SIBEL. (n.d.) Detektor parov VV MO-2M, MO-2R [Explosive vapor detector MO-2M, MO-2R]. [Online]. Available from: <http://www.sibel.info/ru/explosives-detectors/mo-2m.html> (Accessed: 18.01.2023).
27. Soldatov, V.P., Kuznetsov, V.V. & Morozov, A.A. et al. (1981) *Metod obnaruzheniia nizkoletuchikh veshchestv* [Low Volatile Substances Detection Method]. Patent 969089, USSR.
28. Gruznov, V.M., Baldin, M.N., Pryamov, M.V. & Maksimov, E.M. (2017) Determination of the concentration of explosive vapors with remote automated sampling in the control of objects. *Journal of Analytical Chemistry*. 72(11). pp. 1000–1005. (In Russian).

Информация об авторе:

Грузнов Владимир Матвеевич – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ИНГГ СО РАН); профессор кафедры аналитической химии Новосибирского государственного университета. E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru. ORCID: 0000-0002-7903-3096.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about the author:

Gruznov Vladimir M., Dr. Sc. (Engineering), chief researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation); professor, Department of analytical chemistry, Novosibirsk State University (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru. ORCID: 0000-0002-7903-3096.

The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 27.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 27.11.2023; accepted for publication 12.12.2023

Научная статья
УДК 544.452:615.28
doi: 10.17223/7783494/4/3

Бактерицидная активность йодсодержащих нанотермитов

Ольга Ильинична Гаенко¹, Евгений Викторович Муравлев², Илья Евгеньевич Конюхов³,
Сергей Сергеевич Титов⁴, Виктор Александрович Клименко⁵, Ольга Борисовна Кудряшова⁶

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} *Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Россия*

⁶ *Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *yuu-95@mail.ru*

² *evvimv@gmail.com*

³ *ilyakon008@gmail.com*

⁴ *titov.sergey.s@gmail.com*

⁵ *klimenko@siberia.design.ru*

⁶ *olgakudr@inbox.ru*

Аннотация. Опасность распространения вирусных и бактериальных инфекций делает актуальной задачу разработки способов быстрой нейтрализации инфекционных аэрозолей. Для этого предлагается использовать нанотермитные йодсодержащие смеси. Авторы исследовали ряд таких смесей на микробицидную активность. Результаты работы помогут решить задачу быстрой нейтрализации инфекционных аэрозолей.

Ключевые слова: нанотермит, микробицидная активность, йод

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-69-00108, <https://rscf.ru/project/22-69-00108/>

Для цитирования: Гаенко О.И., Муравлев Е.В., Конюхов И.Е., Титов С.С., Клименко В.А., Кудряшова О.Б. Бактерицидная активность йодсодержащих нанотермитов // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 28–34. doi: 10.17223/7783494/4/3

Original article
doi: 10.17223/7783494/4/3

Bactericidal activity of iodine-containing nanothermits

Olga I. Gaenko¹, Eugene V. Muravlev², Ilya E. Konyukhov³, Sergey S. Titov⁴,
Victor A. Klimenko⁵, Olga B. Kudryashova⁶

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} *Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russian Federation*

⁶ *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

¹ *yuu-95@mail.ru*

² *evvimv@gmail.com*

³ *ilyakon008@gmail.com*

⁴ *titov.sergey.s@gmail.com*

⁵ *klimenko@siberia.design.ru*

⁶ *olgakudr@inbox.ru*

Abstract. An important problem is the spread of viral aerosols and bacterial spores, the danger of which has been shown by the coronavirus pandemic. The biological hazard of such aerosols is beyond doubt, and the methods of combating them are still not effective enough. Halogen-containing reactive materials can be used to mitigate the spread of dangerous microorganisms. Iodine vapor is one of the most effective means for air disinfection in areas of high risk of infection. Their activity is manifested in the fact that iodine is able to destroy the bonds that hold proteins together in the cell and inhibit protein synthesis. To deactivate biogenic agents, we use a nanostructured thermite mixture based on aluminum nanoparticles, metal oxide (calcium, manganese or iron) and containing an iodine preparation. The novelty of the work lies in the use of metal nanoparticles, since an increase in the dispersion of thermite powder particles leads to an increase in the combustion rate and an increase in the reactivity of the material. The aim of the work is to find the optimal composition of iodine-containing nanothermite, which has the highest microbicidal activity. We conducted a series of experiments to study the microbicidal activity of iodine-containing thermite systems in relation

to the B-11948 strain of lactobacilli. A sample of the thermite mixture was burned in the volume of the experimental chamber with the formation of iodine vapor. After exposure in the chamber, lactobacilli were cultivated for 48 hours. We assessed microbicidal activity by counting colonies on a microbiological counter. We found that samples with iodoform (CHI₃) content of more than 30% have high microbicidal activity (more than 50 %). Microbicidal activity also depends on the composition of the nanothermite. The compositions with CuO-Al create the best iodine cloud. Thermite mixtures based on iron oxide showed the least microbicidal activity; in addition, such thermite mixtures did not always ignite. In the future, we plan to continue work on improving the compositions of nanothermite iodine-containing mixtures to neutralize infectious aerosols in the air.

Keywords: nanothermite, microbicidal activity, iodine

Acknowledgments: The study was funded by the Russian Science Foundation, Project No. 22-69-00108, <https://rscf.ru/project/22-69-00108/>

For citation: Gaenko, O.I., Muravlev, E.V., Konyukhov, I.E., Titov, S.S., Klimenko, V.A. & Kudryashova O.B. (2023) Bactericidal activity of iodine-containing nanothermits *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 28–34. doi: 10.17223/7783494/8/3 (In Russian).

Введение

Бактерии и вирусы, наиболее распространенные и опасные патогены, часто распространяются воздушно-капельным путем [1]. Это наблюдалось в течение недавней пандемии COVID-19, вызванной коронавирусом SARS-CoV-2, новые штаммы которого все еще распространяются по планете [2]. Больной человек выделяет в воздух аэрозольные частицы, содержащие вирусы. Такие капли могут оставаться в воздухе долгое время, не осажаясь и не испаряясь, и служить источником заражения [3]. Воздушно-капельным путем также распространяются инфекции среди сельскохозяйственных животных (например, опаснейшая инфекция ящура) [4]. Поэтому актуальной задачей сегодня является поиск способов борьбы с вирусными и бактериальными аэрозолями.

Традиционные способы дезинфекции (ручная уборка помещений, обработка поверхностей специальными средствами) не всегда эффективны. Среди современных методов очистки воздуха от органических загрязнений [5] и для уничтожения бактерий [6] используются фотокаталитические вещества, такие как оксид титана [7], оксид цинка [8]. В работе [8] показана высокая бактерицидная активность наночастиц диоксида цинка, модифицированного серебром. Для использования фотокаталитического метода очистки на поверхности, такие как стекло или керамика, наносят слой фотоактивного вещества. Когда ультрафиолетовое излучение попадает на этот слой, воздух очищается в результате фотокаталитической реакции [9].

Новые технологии обеззараживания *no-touch* («без прикосновения», автоматизированные) включают аэрозоль и испаряющуюся перекись водорода, мобильные устройства, излучающие непрерывный ультрафиолетовый свет, систему импульсного ксенонового ультрафиолетового излучения и использование высокоинтенсивного света узкого спектра [10].

Дезинфекция воздуха с помощью паров и аэрозолей является одним из современных способов борьбы с бактериями и вирусами [11]. Однако известные способы такой дезинфекции не отличаются высокой скоростью работы, которая требуется во многих практических случаях. Например, если обнаружена вероятность заражения особо опасными инфекциями, когда необходимо срочно обработать помещение. Таким образом, поиск новых способов дезинфекции воздуха, а также оптимизация существующих способов остается актуальной задачей. Помимо скорости работы, важным требованием к способам дезинфекции остается безопасность и экологическая чистота. Заметим, что традиционные способы дезинфекции после обработки могут оставлять в помещении следы стерилизующих веществ, небезопасные для человека.

В последнее время активно ведутся исследования по разработке реактивных материалов с биоцидными продуктами сгорания, способных инактивировать аэрозоли, содержащие микроорганизмы [12]. Основное внимание уделяется добавкам к энергетическим составам (в первую очередь, термитам), содержащим галогены, которые, как известно, обладают сильными биоцидными свойствами. Очевидно, чем больше галогена содержится в энергетическом составе, тем большим биоцидным эффектом он будет обладать. Однако разработка стабильных материалов с содержанием галогена свыше 20% встречается с трудностями [13].

Пары йода – одно из наиболее эффективных средств для дезинфекции воздуха в зонах возможного заражения [12]. Как и другие галогены, йод способен разрушать связи, удерживающие протеины в клетке бактерии вместе и ингибирует синтез протеинов. В ветеринарной практике для дезинфекции сельскохозяйственных помещений применяют сжигание йодсодержащих порошков, при котором в воздухе помещения постепенно формируется облако паров йода [14, 15].

Одним из перспективных методов является использование наноструктурного композиционного термитного порошка, содержащего металл, оксид металла и йод. При сжигании этого порошка образуется облако паров йода, способных нейтрализовать бактерии и вирусы. В работе предлагается использовать нанотермитный порошок на основе алюминия и оксида металла (меди, молибдена, железа), содержащий препарат йода (йодид аммония, йодоформ). При использовании нанопорошков в термитной смеси содержание препарата йода удастся довести до 40 масс. %. Также нанотермиты, в отличие от порошков меньшей дисперсности, горят существенно быстрее и реагируют активнее [16–18]. Это позволяет достичь быстрого создания облака йода в помещении. Но насколько эффективно будет снижаться микробицидная активность бактерий при использовании той или иной рецептуры нанотермита?

Цель данной работы – установить закономерности влияния состава йодсодержащего нанотермита на индекс микробицидной активности.

Материалы и методы

Облако паров йода создается при сжигании 1,5 г йодсодержащего нанотермита в конструкции, схема которой приведена на рис. 1.

Нанотермит создавался путем смешивания порошков наноалюминия с порошком оксида металла и препарата йода. Для повышения гомогенности смеси использовалась ультразвуковая обработка мощностью 50 Вт в течение 30 мин. Модальный диаметр частиц алюминия в композитах составлял порядка 100 нм, частиц окислителя – около 500–800 нм.

Термитный порошок поджигается специальным запалом путем подачи напряжения на воспламенитель (нихромовая спираль) генератора. Продукты

горения повышают давление в конструкции, мембрана разрывается, и продукты реакции термита истекают в экспериментальную камеру (куб размером 1 м³, рис. 2). Продукты сгорания представляют собой пары йода и другие газообразные, жидкие и твердые элементы (мелкие частицы). Сгорание термита происходит, практически, мгновенно, за доли секунды. За 1–2 секунды пары йода равномерно распределяются в объеме экспериментальной камеры, что наблюдается визуально.

В экспериментальной камере размещаются чашки Петри с культурой лактобактерий (рис. 2).

Исследовались три серии нанотермитов. В качестве топлива во всех применялся нанодисперсный алюминий, а в качестве окислителя – три вещества: оксид меди CuO, оксид железа Fe₂O₃ и оксид молибдена MoO₃. Компоненты горючей смеси брались в стехиометрическом соотношении. Йод в композиции присутствовал в виде трех препаратов: кристаллический йод I₂, йодоформ CHI₃ и йодид аммония NH₄I. Содержание препаратов йода в смеси варьировалось от 20 до 41,3 масс. %. Верхняя граница исследуемого диапазона выбрана в соответствии с условиями обеспечения стабильности зажигания термитного состава. Подготовку бактериологического препарата «Лактобакагар» осуществляли в соответствии с инструкцией, разливали в чашки Петри слоем 4–5 мм. Перед посевом чашки с питательной средой выдерживались при комнатной температуре 48 ч. Затем материал засеивали в чашки Петри, распределяли по поверхности среды, инкубировали при температуре 37 °C в атмосфере CO₂ 5%.

Экспозицию чашек Петри с материалом проводили в течение 35 мин в экспериментальной камере. Затем чашки Петри с лактобактериями культивировали в течение 48 ч в CO₂-инкубаторе. Результаты получали с помощью визуального подсчета колоний на счетчике Scan 300, Interscience (China).

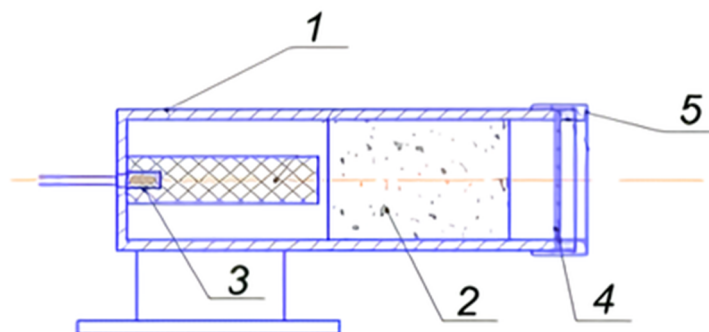


Рис. 1. Устройство для сжигания термитного порошка:
1 – корпус; 2 – йодсодержащий нанотермит; 3 – электровоспламенитель; 4 – мембрана; 5 – крышка

Fig. 1. Thermite powder burning device:
1 – body; 2 – iodine-containing nanothermite; 3 – electric igniter; 4 – membrane; 5 – cover

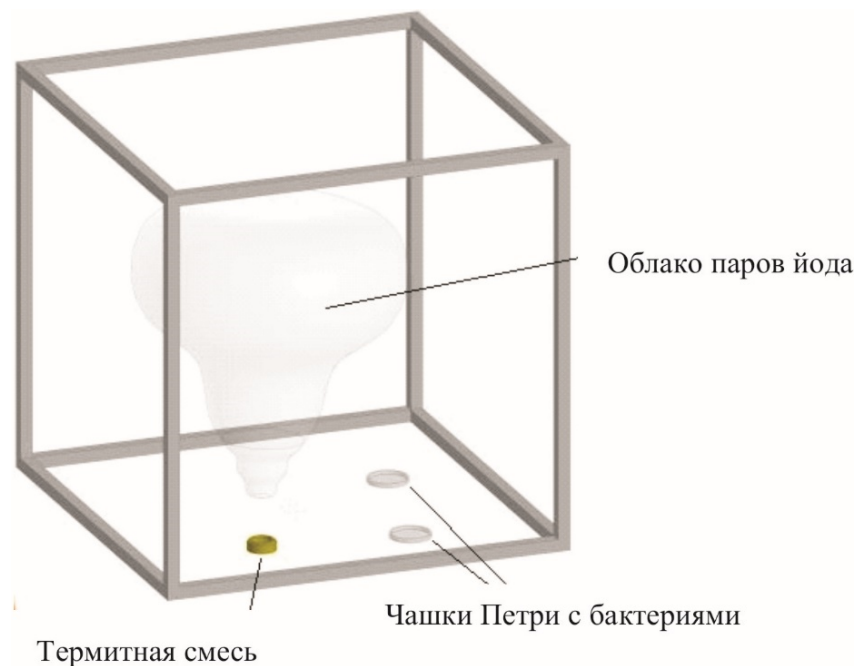


Рис. 2. Экспериментальная камера

Fig. 2. Experimental chamber

Индекс микробицидной активности Z рассчитывали по формуле:

$$Z = (K - O) / K \cdot 100\%,$$

где O – количество колоний опытной пробы; K – количество колоний контрольной пробы (не подвергавшейся экспозиции в камере).

Отношение количества колоний V рассчитывали по формуле:

$$V = O / K \cdot 100\%.$$

Результаты и обсуждение

Предполагается, что колонии бактерий снижают свою микробицидную активность из-за воздействия паров йода. Но на них также могут оказывать влияние и другие продукты реакции горения термитов: пары металлов (железа, меди), капли расплавов металлов. Хотя такие частицы присутствуют в небольших количествах из-за небольшой массы используемого термита, они могут попадать на поверхности, в том числе на образцы бактерий. В этом случае они могут повлиять на активность колоний бактерий, если несут достаточный запас тепла. Этими эффектами отличается данный эксперимент от такого, в котором бы создавалась чистая атмосфера паров йода другим способом (например, медленной сублимацией кристаллического йода в экспериментальную камеру). Предполагается, что вся масса йода, содержащегося в термитной смеси, окажется в воздухе камеры в виде паров,

однако это зависит от эффективности реакции конкретной термитной композиции и, возможно, от формы препарата йода, входящего в ее состав.

В результате экспериментов найдена зависимость индекса микробицидной активности от процентного соотношения йода в термитной композиции, но отдельно для каждого типа термитов, отличающихся оксидом, входящим в его состав (рис. 3).

Если разбить исследуемые термиты на три группы в соответствии с разными формами препарата йода, входящими в их состав, то зависимости микробицидной активности от процентного содержания йода не обнаружено. Для таких групп термитов средняя величина Z составляла около 43–45%. Следовательно, форма препарата йода в составе термита не имеет значения.

Для составов на основе оксида железа не обнаружено микробицидной активности при содержании йода более 20,7% (~60% экспериментов). Кроме того, были случаи отказа зажигания для этого состава. В экспериментах с данным типом термитов наблюдался относительно крупный размер частиц–продуктов сгорания, поэтому результаты с ненулевым индексом микробицидной активности нельзя считать достоверными, так как они могут быть обусловлены попаданием горячих частиц на образцы.

Для двух других видов термитных смесей наблюдается ожидаемая зависимость от содержания йода: с ростом содержания йода растет микробицидная активность термита.

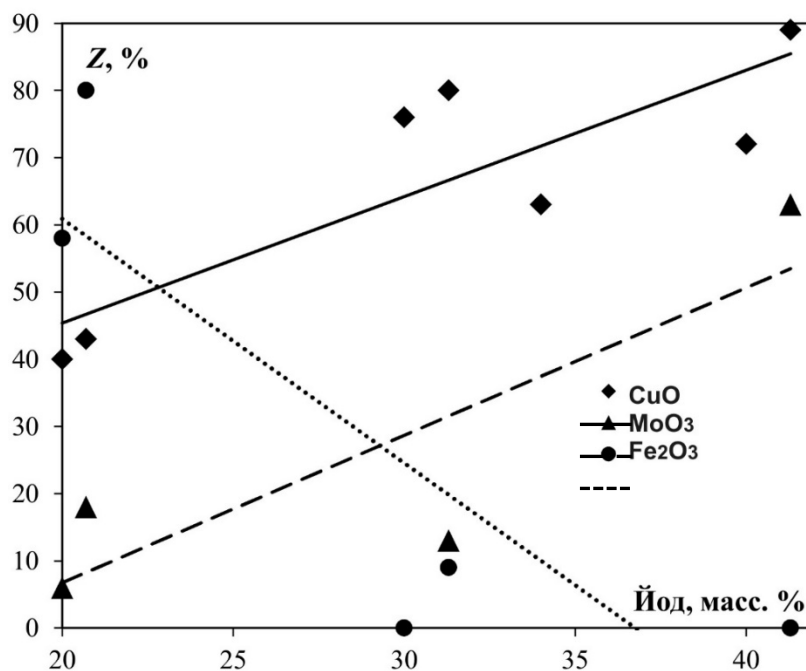


Рис. 3. Зависимость индекса микробицидной активности Z от массового процентного содержания йода для трех типов нанотермитов – на основе CuO , MoO_3 и Fe_2O_3

Fig. 3. Dependence of the microbicidal activity index Z on the mass percentage of iodine for three types of nanothermites - based on CuO , MoO_3 and Fe_2O_3

При этом наибольшей микробицидной активностью обладают термиты на основе оксида меди. В облаке паров, помимо паров йода, будут присутствовать и пары меди, которые также обладают микробицидной активностью.

Заключение

При борьбе с бактериальными и вирусными инфекциями людей и животных актуальной остается задача поиска новых средств предотвращения инфекций. Одним из способов борьбы с патогенами является дезинфекция воздуха.

Исследуется новый способ дезинфекции, основанный на применении йодсодержащих нанотермитов. При сжигании такой композиции в воздухе практически мгновенно создается облако паров йода, пагубно влияющее на жизнеспособность бактерий и вирусов.

В работе исследовались термитные композиции на основе наноалюминия и порошков оксидов меди, железа, молибдена, с содержанием различных препаратов йода от 20 до 41,3 масс. %. Как и следовало ожидать, обнаружен рост микробицидной активности с увеличением содержания йода в составе композита. Но каждый тип термитов, в соответствии с используемым в составе оксидом металла, демонстрировал свои особенности.

Составы с CuO-Al достоверно демонстрируют наибольшую микробицидную активность – индекс во всех экспериментах больше нуля, меняется от 40 до 90% при изменении содержания йода в составе от 20 до 41,3 масс. %.

В составах с оксидом молибдена индекс микробицидной активности ниже – от 0 до 63%.

Железоалюминиевые термиты не показали микробицидной активности при содержании в них йода свыше 20,7 масс. %.

Зависимости микробицидной активности термитов от формы препарата йода в их составе (кристаллический йод, йодоформ, йодид аммония) не обнаружено.

Таким образом, в результате исследований выявлен наиболее перспективный термитный состав для создания дезинфицирующего облака паров йода – CuO-Al с максимальной долей йодсодержащего компонента. Наиболее распространенный железоалюминиевый термит, напротив, показал наихудшие результаты с точки зрения снижения микробицидной активности бактерий.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых способов дезинфекции помещений, отличающихся высокой скоростью и эффективностью.

Список источников

1. Stevenson A., Freeman J., Jermy M., Chen J. Airborne transmission: a new paradigm with major implications for infection control and public health // *The New Zealand Medical Journal*. 2023. Vol. 136 (1570). P. 69–77.
2. Борисевич С.В., Сизикова Т.Е., Сыромятникова С.И., Пантюхов В.Б., Лебедев В.Н. Некоторые опасные и особо опасные эмерджентные вирусные инфекции начала XXI века: возникновение, распространение, опасность для здравоохранения // *Вестник войск РХБ защиты*. 2018. Т. 2, № 2. С. 61–69.
3. Baboli Z., Neisi N., Babaei A.A., Ahmadi M., Sorooshian A., Birgani Y.T., Goudarzi G. On the airborne transmission of SARS-CoV-2 and relationship with indoor conditions at a hospital // *Atmospheric Environment*. 2021. Vol. 261. Art. no. 118563. P. 1–10. doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118563
4. Paton D.J., Gubbins S., King D.P. Understanding the transmission of foot-and-mouth disease virus at different scales // *Current opinion in virology*. 2018. Vol. 28. P. 85–91. doi: 10.1016/j.coviro.2017.11.013
5. Ollis D.F., Al-Ekabi H. (Eds.). *Photocatalytic Purification of Water and Air*. Amsterdam : Elsevier, 1993. 432 p.
6. Xu M., Huang N., Xiao Z., Lu Z. Photoexcited TiO₂ nanoparticles through OH-radicals induced malignant cells to necrosis // *Supramolecular Science*. 1998. Vol. 5 (5-6). P. 449–451. doi: 10.1016/S0968-5677(98)00048-0
7. Hay S.O., Obee T., Luo Z., Jiang T., Meng Y., He J., Murphy S.C., Suib S. The viability of photocatalysis for air purification // *Molecules*. 2015. Vol. 20 (1). P. 1319–1356. doi: 10.3390/molecules20011319
8. Бакина О.В., Глазкова Е.А., Сваровская Н.В., Волков А.М., Ворожцов А.Б., Лернер М.И. Электровзрывной синтез наночастиц ZnO-Ag с высокой антибактериальной активностью // *Технологии безопасности жизнедеятельности*. 2023. № 1. С. 82–90. doi: 10.17223/7783494/1/11
9. Luo H., Zhong L. Ultraviolet germicidal irradiation (UVGI) for in-duct airborne bioaerosol disinfection: Review and analysis of design factors // *Building and environment*. 2021. Vol. 197. Art. no. 107852. P. 1–14. doi: 10.1016/j.buildenv.2021.107852
10. Boyce J.M. Modern technologies for improving cleaning and disinfection of environmental surfaces in hospitals // *Antimicrobial Resistance & Infection Control*. 2016. Vol. 5 (1). P. 1–10. doi: 10.1186/s13756-016-0111-x
11. Суворин Д.А., Жуйков Н.Н., Смирнова С.С., Краюхин Д.В., Кожарская Г.В., Поплавских С.Ю. Аэрозольная дезинфекция в системе противэпидемических (профилактических) мероприятий в медицинских организациях // *Контроль и профилактика инфекций, связанных с оказанием медицинской помощи (ИСМП-2021)*. 2021. С. 118–119.
12. Reverberi A.P., Meshalkin V.P., Butusov O.B., Chistyakova T.B., Ferretti M., Cardinale A. M., Fabiano B. Organic and inorganic biocidal energetic materials for agent defeat weapons: An overview and research perspectives // *Energies*. 2023. Vol. 16 (2). Art. no. 675. P. 1–26. doi: 10.3390/en16020675
13. Abraham A., Schoenitz M., Dreizin E.L. Metal-based reactive materials with biocidal reaction products // *Particle Technology Forum 2013-Core Programming Area at the 2013 AIChE Annual Meeting: Global Challenges for Engineering a Sustainable Future*. AIChE. 2013. P. 441–442.
14. Лобанов С.М. Дезинфекция объектов животноводства препаратами на основе йода : дис. ... канд. биол. наук. М., 2001. 114 с.
15. Фокин А.И., Петрова А.А. Разработка новых эффективных методов дезинфекции (санации) воздуха и поверхностей объектов ветеринарного надзора препаратом газообразного йода // *Птицеводство*. 2019. № 6. С. 56–60. doi: 10.33845/0033-3239-2019-68-6-52-55
16. Sanders V.E., Asay B.W., Foley T.J., Tappan B.C., Pacheco A.N., Son S.F. Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and Bi₂O₃) // *Journal of Propulsion and Power*. 2007. Vol. 23 (4). P. 707–714. doi: 10.2514/1.26089
17. Piercey D.G., Klappoetke T.M. Nanoscale aluminum-metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials // *Central European Journal of Energetic Materials*. 2010. Vol. 7 (2). P. 115–129.
18. Кудряшова О.Б., Торонков Н.Е., Лернер М.И. Реакционная способность нанотермитов при зажигании горячим телом // *Южно-Сибирский научный вестник*. 2023. № 2. С. 87–92. doi: 10.25699/SSSB.2023.48.2.006

References

1. Stevenson, A., Freeman, J., Jermy, M. & Chen, J. (2023) Airborne transmission: a new paradigm with major implications for infection control and public health. *The New Zealand Medical Journal*. 1570(136). pp. 69–77.
2. Borisevich, S.V., Sizikova, T.E., Syromyatnikova, S.I., Pantukhov, V.B. & Lebedev, V.N. (2018) Hazardous and Extremely Hazardous Emergent Viral Infections of the Beginning of XXI Century: Rise, Spread, Hazard for Public Health. *Journal of NBC Protection Corps*. 2(2). pp. 61–69. (In Russian).
3. Baboli, Z., Neisi, N., Babaei, A.A., Ahmadi, M., Sorooshian, A., Birgani, Y.T. & Goudarzi, G. (2021). On the airborne transmission of SARS-CoV-2 and relationship with indoor conditions at a hospital. *Atmospheric Environment*. 261. Art. no. 118563. pp. 1–10. doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118563
4. Paton, D.J., Gubbins, S. & King, D.P. (2018) Understanding the transmission of foot-and-mouth disease virus at different scales. *Current opinion in virology*. 28. pp. 85–91. doi: 10.1016/j.coviro.2017.11.013
5. Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. (1993). *Photocatalytic Purification of Water and Air*. Amsterdam : Elsevier.
6. Xu, M., Huang, N., Xiao, Z. & Lu, Z. (1998). Photoexcited TiO₂ nanoparticles through OH-radicals induced malignant cells to necrosis. *Supramolecular Science*. 5(5-6). pp. 449–451. doi: 10.1016/S0968-5677(98)00048-0
7. Hay, S.O., Obee, T., Luo, Z., Jiang, T., Meng, Y., He, J., Murphy, S.C. & Suib, S. (2015). The viability of photocatalysis for air purification. *Molecules*. 20(1). pp. 1319–1356. doi: 10.3390/molecules20011319
8. Bakina, O.V., Glazkova, E.A., Svarovskaya, N.V., Volkov, A.M., Vorozhtsov, A.B. & Lerner, M.I. (2023) Electroexplosive synthesis of ZnO-Ag nanoparticles with high antibacterial activity. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 1. pp. 82–90. (In Russian). doi: 10.17223/7783494/1/11

9. Luo, H. & Zhong, L. (2021) Ultraviolet germicidal irradiation (UVGI) for in-duct airborne bioaerosol disinfection: Review and analysis of design factors. *Building and environment*. 197. Art. no. 107852. pp. 1–14. doi: 10.1016/j.buildenv.2021.107852
10. Boyce, J.M. (2016). Modern technologies for improving cleaning and disinfection of environmental surfaces in hospitals. *Antimicrobial Resistance & Infection Control*. 5(1). pp. 1–10. doi: 10.1186/s13756-016-0111-x
11. Suvorin, D.A., Zhuikov, N.N., Smirnova, S.S., Krayukhin, D.V., Kozharskaya, G.V. & Poplavskikh, S.Yu. (2021) Aerosol'naya dezinfektsiia v sisteme protivoepidemicheskikh (profilakticheskikh) meropriatii v meditsinskikh organizatsiiakh [Aerosol disinfection in the system of anti-epidemic (preventive) measures in medical organizations]. In: *Control and prevention of infections associated with health care (HAIs-2021)*. Moscow. pp. 118–119.
12. Reverberi, A.P., Meshalkin, V.P., Butusov, O.B., Chistyakova, T.B., Ferretti, M., Cardinale, A.M. & Fabiano, B. (2023). Organic and inorganic biocidal energetic materials for agent defeat weapons: An overview and research perspectives. *Energies*. 16(2). Art. no. 675. pp. 1–26. doi: 10.3390/en16020675
13. Abraham, A., Schoenitz, M. & Dreizin, E.L. (2013). Metal-based reactive materials with biocidal reaction products. In: *Particle Technology Forum 2013-Core Programming Area at the 2013 AIChE Annual Meeting: Global Challenges for Engineering a Sustainable Future*. AIChE. pp. 441–442.
14. Lobanov, S.M. (2001) *Dezinfektsiia ob'ektov zhivotnovodstva preparatami na osnove ioda* [Disinfection of livestock objects with iodine-based preparations]. Cand. Sc. Thesis. Moscow.
15. Fokin, A.I. & Petrova, A.A. (2019). Razrabotka novykh effektivnykh metodov dezinfektsii (sanatsii) vozdukh i poverkhnostei ob'ektov veterinarnogo nadzora preparatom gazoobraznogo ioda [Development of new effective methods for disinfection (sanitization) of air and surfaces of veterinary surveillance objects using a gaseous iodine preparation]. *Pitsevodstvo –Poultry Science*. 6. pp. 56–60. doi: 10.33845/0033-3239-2019-68-6-52-55
16. Sanders, V.E., Asay, B.W., Foley, T.J., Tappan, B.C., Pacheco, A.N. & Son, S.F. (2007). Reaction propagation of four nanoscale energetic composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and B₂O₃). *Journal of Propulsion and Power*. 23(4). pp. 707–714. doi: 10.2514/1.26089
17. Piercey, D.G. & Klappoetke, T.M. (2010). Nanoscale aluminum-metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials. *Central European Journal of Energetic Materials*. 7(2). pp. 115–129.
18. Kudryashova, O.B., Toropkov, N.E. & Lerner, M.I. (2023). Reactivity of nanothermits when ignition by a hot body. *South Siberian Scientific Bulletin*. 2. pp. 87–92. (In Russian). doi: 10.25699/SSSB.2023.48.2.006

Информация об авторах:

Гаенко Ольга Ильинична – аспирант, младший научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск, Россия). E-mail: yuu-95@mail.ru

Муравлев Евгений Викторович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск, Россия). E-mail: evvimv@gmail.com

Конюхов Илья Евгеньевич – аспирант, младший научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий (Бийск, Россия). E-mail: ilyakon008@gmail.com

Титов Сергей Сергеевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией физики преобразования энергии высоко-энергетических материалов Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск, Россия). E-mail: titov.sergey.s@gmail.com

Клименко Виктор Александрович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск, Россия). E-mail: klimenko@siberia.design.ru

Кудряшова Ольга Борисовна – доктор физ.-мат. наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск, Россия), старший научный сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия) E-mail: olgakudr@inbox.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Gaenko Olga I., postgraduate student, junior researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation). E-mail: yuu-95@mail.ru

Muravlev Eugene V., Cand. Sc. (Engineering), senior researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation). E-mail: evvimv@gmail.com

Konyukhov Ilya E., postgraduate student, junior researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation). E-mail: ilyakon008@gmail.com

Titov Sergey S., Cand. Sc. (Engineering), head of the Laboratory of physics of energy conversion of high-energy materials, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation). E-mail: titov.sergey.s@gmail.com

Klimenko Victor A., Cand. Sc. (Engineering), leading researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation). E-mail: klimenko@siberia.design.ru

Kudryashova Olga B., Dr. Sc. (Physics and Mathematics), associate professor, leading researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation); senior researcher, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation) E-mail: olgakudr@inbox.ru

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 27.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 27.11.2023; accepted for publication 12.12.2023

Научная статья

УДК 621.45.042:532.592.2:544.772

doi: 10.17223/7783494/4/4

Модельный ряд нейтрализационных аэрозольных распылителей с использованием ВЭМ

Ольга Ильинична Гаенко¹, Евгений Викторович Муравлев²,
Ольга Борисовна Кудряшова³, Виктор Александрович Клименко⁴

^{1, 2, 3, 4} *Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Россия*

³ *Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *yuu-95@mail.ru*

² *evvimv@gmail.com*

³ *olgakudr@inbox.ru*

⁴ *klimenko@siberia.design.ru*

Аннотация. Опасность экологических и террористических угроз делает актуальной задачу разработки устройств быстрой нейтрализации вредных аэрозолей. Предлагается модельный ряд генераторов нейтрализующих аэрозолей на основе ВЭМ, быстро создающих облако высокодисперсных частиц или дезинфицирующих паров. Результаты работы помогут решить задачу быстрой нейтрализации вредных веществ в воздухе.

Ключевые слова: аэрозоль, распылитель, нейтрализация

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-69-00108, <https://rscf.ru/project/22-69-00108/>

Для цитирования: Гаенко О.И., Муравлев Е.В., Кудряшова О.Б., Клименко В.А. Модельный ряд нейтрализационных аэрозольных распылителей с использованием ВЭМ // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 35–42. doi: 10.17223/7783494/4/4

Original article

doi: 10.17223/7783494/4/4

Model range of neutralizing aerosol sprayers using HEMs

Olga I. Gaenko¹, Eugene V. Muravlev², Olga B. Kudryashova³, Victor A. Klimenko⁴

^{1, 2, 3, 4} *Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russian Federation*

³ *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

¹ *yuu-95@mail.ru*

² *evvimv@gmail.com*

³ *olgakudr@inbox.ru*

⁴ *klimenko@siberia.design.ru*

Abstract. Currently, the danger of environmental and terrorist threats associated with aerosol emissions of hazardous substances, as well as the spread of biological aerosols carrying bacteria and viruses, is growing. Therefore, it is necessary to develop new methods and devices to quickly neutralize such emissions. Spraying a neutralizing aerosol using HEM energy has a number of advantages associated with a high rate of aerosol generation and a high dispersion of neutralizing particles. The high dispersion of the particles provides them with a large specific surface, which increases the efficiency of their interaction with harmful substances in the air. The paper proposes a number of atomizers based on HEM. Some of them allow you to spray powders for adsorption or catalytic neutralization of harmful substances. Others create a cloud of liquid droplet neutralizing aerosols (such as disinfectants to kill viruses and bacteria). The third approach is the development of special nanothermic mixtures containing a disinfectant. When such thermite burns in the air, a cloud of disinfectant vapors is formed. The results of experiments on the spraying of nanostructured titanium oxide, a disinfectant liquid, are presented. In the experiment, the concentration and particle size of the sprayed aerosol were determined in real time. It has been experimentally and theoretically shown that the sprayed particles have a mass-average diameter of less than 1 µm and remain in the air for at least 10 minutes. A series of experiments was carried out to create an iodine vapor cloud using iodine-containing nanothermites. It has been shown that the use of iodine-containing nanothermites can significantly reduce the microbicidal activity of lactobacilli. Further work will be related to improving the efficiency of the proposed devices. For this, mathematical models will be developed that describe the interaction of titanium oxide particles with harmful substances, and describe the death of microorganisms under the action of disinfectant vapors. The most effective iodine-containing nanothermic compositions for the disinfection of indoor space will be developed.

Keywords aerosol, sprayer, neutralization

Acknowledgments: The study was funded by the Russian Science Foundation, Project No. 22-69-00108, <https://rscf.ru/project/22-69-00108/>

For citation: Gaenko, O.I., Muravlev, E.V., Kudryashova, O.B. & Klimenko, V.A. (2023) Model range of neutralizing aerosol sprayers using HEMs. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 3. pp. 35–42. doi: 10.17223/7783494/3/4 (In Russian).

Введение

В настоящее время экологические угрозы, связанные с опасными аэрозольными и газовыми выбросами, становятся все более актуальными. Рост опасности террористических атак, сопровождающихся такими выбросами, а также угроза распространения инфекционных аэрозолей требуют новых методов и средств борьбы с токсичными или биологически опасными аэрозольными и газовыми облаками [1–4].

Существует множество методов нейтрализации опасных аэрозольных и газовых выбросов. Одним из наиболее распространенных является использование химических абсорбентов, которые поглощают токсичные газы и пары. Другим методом является использование фильтров, которые улавливают частицы аэрозолей и газов [5–7]. Еще одним методом является применение ультрафиолетового излучения, которое может уничтожать бактерии и вирусы в аэрозолях. Однако этот метод неэффективен против токсичных газов [8, 9].

Метод нейтрализации токсичных веществ, основанный на использовании частиц диоксида титана, называется фотокаталитической очисткой воздуха [10]. Диоксид титана является полупроводником, который может взаимодействовать с ультрафиолетовым светом и создавать электроны и дырки. Это приводит к образованию свободных радикалов, которые разлагают токсичные вещества на более безопасные соединения. Другим перспективным материалом, обладающим фотокаталитической активностью, является оксид цинка [11, 12]. Как вариант можно использовать наночастицы диоксида цинка, модифицированного серебром [11]. Для этого метода обычно применяют поверхности, такие как стекло или керамика, покрытые слоем фотоактивного вещества. Когда ультрафиолетовый свет попадает на этот слой, происходит фотокаталитическая реакция, которая очищает воздух [10]. Этот метод имеет несколько преимуществ. Во-первых, он может обрабатывать большие объемы воздуха. Во-вторых, он не требует использования химических абсорбентов или фильтров, что делает его более экологически чистым. В-третьих, он может работать длительное время без необходимости замены или обслуживания. Однако этот метод имеет и некоторые недостатки. Во-первых, он неэффективен в условиях низкой освещенности или при

отсутствии ультрафиолетового света. Во-вторых, он может быть дорогим в установке и поддержании. В-третьих, для достижения максимальной эффективности он требует определенных условий, таких, например, как высокая влажность. Интересным и еще не отработанным вариантом метода является распыление частиц диоксида титана в воздухе с последующим облучением источником ультрафиолета.

Метод нейтрализации вредных газов на основе адсорбции частицами специально распыленного адсорбента основан на использовании способности адсорбента улавливать вредные газы и пары [13]. Адсорбент – это вещество, которое способно удерживать на своей поверхности молекулы других веществ. В процессе нейтрализации вредных газов адсорбент распыляется в виде тонких частиц в зону загрязнения. При контакте с вредными газами и парами адсорбент улавливает их на своей поверхности, образуя слой. При этом происходит физическое превращение вредных газов и паров в безвредные соединения, которые не наносят вреда окружающей среде. Хорошими сорбционными свойствами обладают нанопорошки оксидов металлов (MgO , Al_2O_3 , $AlOOH$, Fe_2O_3) [14–16]. После насыщения загрязняющими веществами адсорбент удаляется и заменяется новым. Одним из преимуществ этого метода является его высокая эффективность в нейтрализации различных видов вредных газов и паров. Кроме того, он не оставляет остатков химических веществ и не вызывает аллергических реакций. Однако этот метод также имеет некоторые недостатки. Во-первых, он может быть дорогим в установке и поддержании. Во-вторых, часто для каждого типа вредных газов требуется отдельный адсорбент, что может усложнять процесс его выбора и замены, хотя существуют и неспецифические адсорбенты, поглощающие широкий спектр веществ. В-третьих, он не эффективен при высокой концентрации вредных газов в воздухе.

Одним из видов нейтрализации опасных веществ является распыление в воздухе дезинфицирующих жидкостных аэрозолей [17]. Такие аэрозоли применяются для профилактической или вынужденной дезинфекции помещений, транспортных средств, тары и т.д. Главная задача распыления таких аэрозолей – равномерное покрытие поверхностей тонкой пленкой дезинфицирующего раствора. При этом распыление дезинфицирующих жидкостей с помощью форсунок

требует большого расхода жидкости и небезопасно для слизистых оболочек человека. Ультразвуковое распыление жидких дезинфектантов лишено этих недостатков, но это очень медленный процесс, что не всегда приемлемо.

Метод дезинфекции воздуха с помощью облака паров йода основан на использовании его антимикробных свойств [18]. Когда пары йода попадают в контакт с микробами, они разрушают их клеточные мембраны и белки, что приводит к их гибели. Этот метод также может уничтожать вирусы и грибки. Одним из преимуществ этого метода является его быстрота и эффективность. Облако паров йода может дезинфицировать большие объемы воздуха за короткий промежуток времени. Кроме того, он не оставляет остатков химических веществ и не вызывает аллергических реакций. Однако этот метод также имеет некоторые недостатки. Во-первых, он может быть опасен для людей при длительном вдыхании. Во-вторых, он может повредить некоторые материалы, такие как текстильные изделия и электронные устройства. В-третьих, он может быть сложным в реализации.

В ряде случаев, особенно связанных с внезапными выбросами опасных веществ, встает задача быстрой нейтрализации этих веществ [19]. Лучшим способом для этого является распыление нейтрализующих аэрозолей в воздухе с помощью энергии ВЭМ. Этот метод использует специальные распылители, которые быстро рассеивают частицы нейтрализующего аэрозоля в воздухе. Некоторые варианты таких распылителей были рассмотрены в работах авторов [20–26]. Для быстрого создания облака паров йода мы предлагаем использовать сжигание нанотермитных смесей, содержащих йод [27, 28]. Применение энергии ВЭМ имеет ряд преимуществ. Во-первых, позволяет быстро, почти мгновенно, распылить нейтрализующий порошок или жидкость или создать облако паров в воздухе. Во-вторых, преимуществом является высокая дисперсность созданного таким способом аэрозоля, так как большая удельная поверхность частиц позволяет им эффективно взаимодействовать с вредными агентами. Недостатком данного способа нейтрализации вредных веществ является его относительно сложная реализация. Для этого необходимо использовать специальные устройства, на отработку которых авторы потратили немало усилий.

Цель работы – описать модельный ряд распылителей нейтрализующих аэрозолей, использующих энергию ВЭМ, включая особенности их применения и механизмы нейтрализации вредных веществ. В работе предлагается ряд распылителей на основе ВЭМ. Одни из них позволяют распылять порошки для адсорбции или каталитической нейтрализации вредных веществ.

Другие создают облако жидкокапельных нейтрализующих аэрозолей (например, дезинфицирующих веществ для уничтожения вирусов и бактерий). Третий подход – разработка специальных нанотермитных смесей, содержащих дезинфицирующее вещество. При сгорании такого термита в воздухе образуется облако дезинфицирующих паров.

Материалы и методы

Распылители порошков на основе энергии ВЭМ

Для адсорбции или каталитической нейтрализации вредных веществ в воздухе требуется распылить специальный порошок. Это могут быть диоксид титана (фотокаталитическая нейтрализация), гидроксид алюминия (неспецифическая адсорбция) или другой порошок. Порошок должен некоторое время находиться в воздухе, вступая во взаимодействие с вредными веществами. Затем его нужно собрать и утилизировать. Для быстрого распыления таких порошков разработана следующая конструкция на основе энергии ВЭМ (рис. 1). Рабочим телом в данной конструкции является газогенерирующий состав (высокоэнергетический материал, который производит большое количество газов в процессе сгорания). При воспламенении газогенерирующего состава 3 продукты сгорания повышают давление в корпусе 1, при превышении давления предела прочности мембраны 5 она срезается на ноже 6; происходит импульсное истечение нанопорошка 2 в пространство помещения.

Распылители жидкостей на основе энергии ВЭМ

Использование энергии ВЭМ позволяет получить облако дезинфицирующих капель высокой дисперсности в воздухе за короткое время. Для этого разработана конструкция, схема которой приведена на рис. 2. После воспламенения ВЭМ в основании корпуса в жидкости реализуется серия акустических волн, приводящих к кавитации этой жидкости. Для более постепенного истечения кавитированной жидкости из сопла распылителя организуется сопловой блок с различными вариантами сужения канала. Распыление жидкости происходит за доли секунды и приводит к образованию в воздухе облака капель микронных размеров (менее 10 мкм в диаметре). Преимущество данного распылителя заключается еще и в возможности работы с жидкостями различных физико-химических свойств, в том числе с вязкими или поверхностно-активными жидкостями.

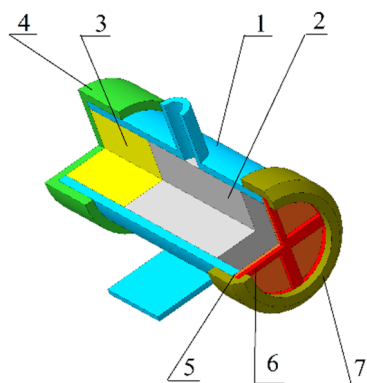


Рис. 1. Схема распылителя порошков: 1 – корпус; 2 – нанопорошок; 3 – газогенерирующий состав (ВЭМ); 4 – донная часть с воспламенителем; 5 – мембрана; 6 – нож; 7 – сопловой блок

Fig. 1. Powder sprayer scheme: 1 – body; 2 – nanopowder; 3 – gas-generating composition (HEM); 4 – bottom part with igniter; 5 – membrane; 6 – knife; 7 – nozzle block

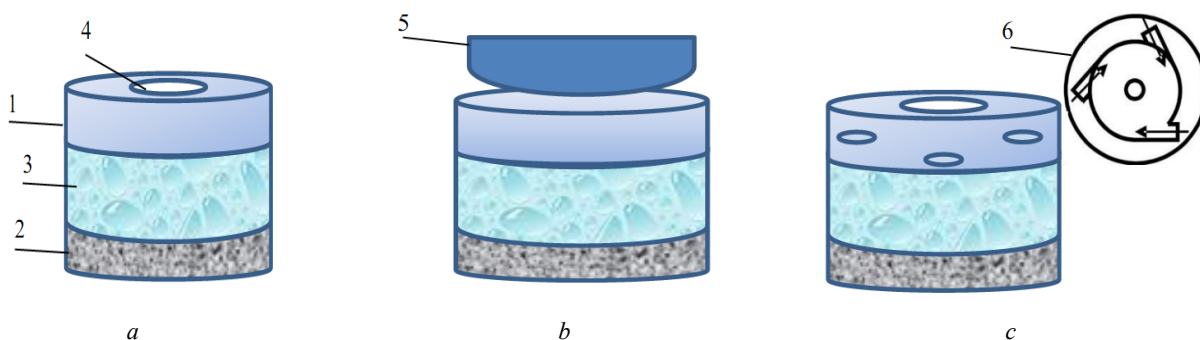


Рис. 2. Схема распылителя жидкостей: 1 – корпус; 2 – ВЭМ; 3 – жидкость; 4 – выходное отверстие; 5 – отражатель; 6 – камера закручивания

Fig. 2. Liquid sprayer scheme: 1 – body; 2 – HEM; 3 – liquid; 4 – outlet; 5 – reflector; 6 – swirling chamber

Вариация распылителя жидкости заключается прежде всего в изменении конструкции соплового блока. Он может быть представлен центральным отверстием (1, *a*), либо центральным отражателем с кольцевым зазором (1, *b*), либо камерой закручивания подобно центробежной форсунке (1, *c*). Данные варианты позволяют регулировать угол распыла материала [29].

Йодсодержащие нанотермиты

Соединения йода используются для дезинфекции поверхностей и оборудования, а также в качестве кожных антисептиков. Известно, что двухатомный йод I_2 является самым активным антимикробным агентом из йодсодержащих соединений. Его активность проявляется в том, что он разрушает связи, удерживающие вместе протеины в клетке и ингибирует синтез протеинов. При сгорании соединений

йода образуются пары йода, имеющие спектр цвета от светло-коричневого до фиолетового, которые обладают высокой проникающей способностью и оказывают эффективное saniрующее действие на атмосферу помещений и дыхательных путей организмов. Для образования паров йода необходимо нагреть твердый йод до температуры его точки плавления ($113,5^{\circ}\text{C}$) или выше. [30]. Возникает потребность создания йодсодержащего состава высокоэнергетического материала, который нагревается до температуры плавления твердого йода. Для этого подходит использование нанотермитных составов, так как данные смеси обладают высокой скоростью горения и низкой энергией инициирования [31]. В композицию нанотермита (наноалюминий и оксид металла) добавляется препарат йода (кристаллический йод, йодоформ). Такой нанотермит при сгорании образует пары йода. На рис. 3 показана схема генератора паров йода на основе йодсодержащих нанотермитов.

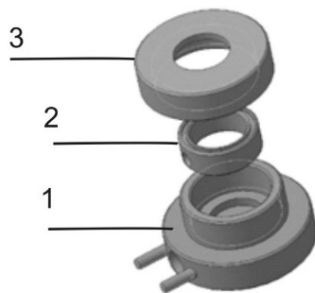


Рис. 3. Схема генератора паров йода на основе йодсодержащих нанотермитов:
1 – инициатор, 2 – контейнер для порошка, 3 – сопло

Fig. 3. Scheme of an iodine vapor generator based on iodine-containing nanothermites:
1 – initiator, 2 – powder container, 3 – nozzle

Результаты и обсуждение

В работах [21–26] описана модель взрывного кавитационного распыления. Процесс проходит в два этапа. В результате первого быстротекущего процесса в жидкости происходит мощная кавитация (или псевдокавитация в порошке). Образующиеся в результате взрыва ВЭМ газы выталкивают распыляемый материал, разорванный кавитационными пузырьками, в сопловой блок подобно поршню. По теоретическим оценкам, подтвержденным экспериментально, длительность первого этапа составляет несколько микросекунд, а длительность этапа истечения материала из соплового блока составляет, в зависимости от размера конструкции и объема распыляемого материала, от 0,1 до 10 с.

Для описанных выше конструкций распылителей максимальное давление продуктов сгорания ВЭМ составит около 10 МПа, а минимальный диаметр капель – около 0,1 мкм. Дисперсность твердофазного аэрозоля определится начальной дисперсностью распыляемого порошка и хрупкостью его агломератов. В процессе распыления под воздействием ударной волны агломераты разрушаются, и дисперсность аэрозоля увеличивается [23]. Это экспериментально подтверждено в работе по распылению гидроксида алюминия с целью адсорбции токсичных веществ [20]: площадь удельной поверхности распыленного порошка выше, чем при распылении другими методами: 258 м²/г по сравнению с 183 м²/г (распыление с помощью пескоструйного аппарата или порошковым огнетушителем).

Угол распыла зависит от вариации модели распылителя. В варианте с центральным соплом распыление происходит в виде направленной струи с минимальным углом. В тех практических приложениях, где необходимо получить аэрозоль в виде относительно узкого «луча», этот тип распылителя наиболее

пригоден. В тех приложениях, где нужно получить объемное облако аэрозоля, подходят другие варианты распылителя – с центральным отражателем и с узлом закручивания. Максимальный угол распыла, полученный в эксперименте для этих вариантов распылителя, составляет 37° [29].

Скорость распространения аэрозоля в пространстве и скорость осаждения зависят от размера и плотности частиц. Получены теоретические оценки, подтвержденные экспериментально, что при распылении частиц диоксида титана и при распылении воды образуются частицы с характерным размером менее 10 мкм [32, 33]. Такие частицы находятся в воздухе без осаждения в течение десятков минут.

Проведены предварительные эксперименты по образованию паров йода с помощью йодсодержащих нанотермитов (содержание препаратов йода в композите от 20 до 41,3 масс. %). Облако паров йода при сжигании термитов образовывалось практически мгновенно (за доли секунды), распространяясь по экспериментальному объему (1 м³), и оставалось в этом объеме без снижения начальной концентрации в течение десятков минут.

Выводы

Опасность распространения инфекций, экологические и террористические угрозы делают актуальной задачу разработки способов быстрой ликвидации таких угроз.

В работе предлагается модельный ряд распылителей нейтрализующих (дезинфицирующих, адсорбирующих) веществ на основе энергии ВЭМ. Преимущество применения энергии ВЭМ заключается в высокой скорости создания нейтрализующего облака. Кроме того, разработанные распылители обеспечивают высокую дисперсность образующихся

аэрозолей, что позволяет частицам долго находиться в воздухе и взаимодействовать с вредными субстанциями.

Варианты распылителей позволяют диспергировать дезинфицирующие жидкости, адсорбирующие или фотокаталитические порошки, образовывать облако дезинфицирующих паров. При этом нет ограничений, связанных с физико-химическими свойствами жидкостей (например, высокая вязкость) или порошков.

Представлены три варианта распылителей. Первый вариант позволяет распылять порошки для адсорбции или каталитической нейтрализации вредных веществ. Другой распылитель создает облако жидких капельно-нейтрализующих аэрозолей (например, дезинфицирующих средств для уничтожения вирусов и бактерий). Распылители жидкости представлены в

трех модификациях, отличающихся конструкцией соплового блока, что позволяет регулировать угол распыла. Третий тип распылителей позволяет создавать облако паров дезинфицирующего средства (йода) на основе сжигания специальных нанотермитных смесей (например, йодсодержащих).

Для отработки оптимальных конструкций распылителей необходимо проведение дальнейших экспериментов с имитацией вредных веществ и с образцами бактерий. Предполагается также разработка математических моделей, описывающих взаимодействие частиц аэрозолей с вредными веществами, а также гибель микроорганизмов под действием паров дезинфицирующих средств. Будут разработаны наиболее эффективные йодсодержащие нанотермические композиции для дезинфекции помещений.

Список источников

1. Романов В.И., Романова Р.Л. Выбросы вредных веществ и их опасность для живых организмов. М.: Физматкнига, 2009. 376 с.
2. Kwon H.S., Ryu M.H., Carlsten C. Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease // *Experimental & molecular medicine*. 2020. Vol. 52 (3). P. 318–328. doi: 10.1038/s12276-020-0405-1
3. Jarvis M. C. Aerosol transmission of SARS-CoV-2: physical principles and implications // *Frontiers in public health*. 2020. Vol. 8. Art. no. 590041. P. 1–8. doi: 10.3389/fpubh.2020.590041
4. Kudryashova O.B., Muravlev E.V., Antonnikova A.A., Titov S.S. Propagation of viral bioaerosols indoors // *PloS one*. 2021. Vol. 16 (1). Art. no. e0244983. P. 1–13. doi: 10.1371/journal.pone.0244983
5. Пурумов А.И. Обеспыливание воздуха. М.: Рипол Классик, 1974. 207 с.
6. Sublett J.L., Seltzer J., Burkhead R., Williams P.B., Wedner H.J., Phipatanakul W. Air filters and air cleaners: rostrum by the American academy of allergy, asthma & immunology indoor allergen committee // *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. 2010. Vol. 125 (1). P. 32–38. doi: 10.1016/j.jaci.2009.08.036
7. Fox R.W. Air cleaners: a review // *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. 1994. Vol. 94 (2). P. 413–416.
8. Василяк Л.М. Физические методы дезинфекции (обзор) // *Успехи прикладной физики*. 2018. Т. 6, № 1. С. 5.
9. Luo H., Zhong L. Ultraviolet germicidal irradiation (UVGI) for in-duct airborne bioaerosol disinfection: Review and analysis of design factors // *Building and environment*. 2021. Vol. 197. Art. no. 107852. P. 1–14. doi: 10.1016/j.buildenv.2021.107852
10. Hay S.O., Obee T., Luo Z., Jiang T., Meng Y., He J., Suib S. The viability of photocatalysis for air purification // *Molecules*. 2015. Vol. 20 (1). P. 1319–1356. doi: 10.3390/molecules20011319
11. Бакина О.В., Глазкова Е.А., Сваровская Н.В., Волков А.М., Ворожцов А.Б., Лернер М.И. Электровзрывной синтез наночастиц ZnO-Ag с высокой антибактериальной активностью // *Технологии безопасности жизнедеятельности*. 2023. № 1. С. 82–90. doi: 10.17223/7783494/1/11
12. Kumar S., Pandit V., Bhattacharyya K., Krishnan V. Sunlight driven photocatalytic reduction of 4-nitrophenol on Pt decorated ZnO-RGO nanoheterostructures // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 214. P. 364–376. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.113
13. Qiao C., Ji K., Zhang Z. Research progress of indoor air purification technology // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. 2020. Vol. 474 (5). Art. no. 052024. P. 1–5. doi: 10.1088/1755-1315/474/5/052024.
14. Ram E.S.M. Nanotechnology for Environmental Decontamination. New York: McGraw-Hill. 2011. 448 с.
15. Stoimenov P.K., Zaikovski V., Klabunde K.J. Novel halogen and interhalogen adducts of nanoscale magnesium oxide // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. Vol. 125 (42). P. 12907–12913. doi: 10.1021/ja030195l.
16. Matai I., Garg D., Agrawal S., Sachdev A. Nanoengineering-based approaches for antimicrobial materials and coatings // *Emerging Nanotechnologies for Medical Applications*. Elsevier. 2023. P. 189–226. doi: 10.1016/B978-0-323-91182-5.00008-5.
17. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Нестеров В.А., Тертишников П.П., Генне Д.В. Ультразвуковое распыление для санитарной обработки дезинфицирующими растворами // *Южно-Сибирский научный вестник*. 2020. № 3. С. 37–45. doi: 10.25699/SSSB.2020.21.3.006.
18. Измайлов Т.Х. Новые эффективные термовозгонные средства дезинфекции для ветеринарии // *Эффективное животноводство*. 2017. № 9. С. 8–8.
19. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Ворожцов А.В., Матвиенко О.В., Пармон В.Н., Воронцов А.В. Нейтрализация токсических веществ при террористических актах и техногенных катастрофах // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2005. Т. 48, № S11. С. 109–115.
20. Kudryashova O.B., Stepkina M.Y., Korovina N.V., Antonnikova A.A., Muravlev E.V., Pavlenko A.A. Atomization of nanopowders for adsorption of toxic substances // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2015. Vol. 88. P. 833–838. doi: 10.1007/s10891-015-1258-7
21. Kudryashova O., Sokolov S., Zhukov I., Vorozhtsov A. Mathematical Model of the Pulse Generation of Decontaminating Aerosols // *Materials*. 2022. Vol. 15 (22). Art. no. 8215. P. 1–13. doi: 10.3390/ma15228215

22. Kudryashova O.B., Vorozhtsov B.I., Ishmatov A.N., Akhmadeev I.R., Muravlev E.V., Pavlenko A.A. Physicomathematical modeling of the explosion-induced generation of submicron liquid-droplet aerosols // *Aerosols: Properties, Sources and Management Practices*. N.Y. : Nova Science Publishers, 2012. P. 227–247.
23. Муравлев Е.В., Степкина М.Ю., Титов С.С., Ахмадеев И.Р., Павленко А.А., Кудряшова О.Б. Исследование процессов диспергирования компактированных порошков // *Ползуновский вестник*. 2016. № 4. С. 64–67.
24. Kudryashova O.B., Vorozhtsov B.I., Muravlev E.V., Akhmadeev I.R., Pavlenko A.A., Titov, S.S. Physicomathematical modeling of explosive dispersion of liquid and powders // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2011. Vol. 36 (6). P. 524–530. doi: 10.1002/prep.200900101
25. Vorozhtsov B.I., Kudryashova O.B., Ishmatov A.N., Akhmadeev I.R., Sakovich G.V. Explosion generation of microatomized liquid-drop aerosols and their evolution // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2010. Vol. 83 (6). P. 1149–1169. doi: 10.1007/s10891-010-0439-7
26. Kudryashova O.B., Muravlev E.V., Vorozhtsov B.I. Generation of a Fine Aerosol in a Cavitation Regime // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2020. Vol. 93 (5). P. 1138–1146. doi: 10.1007/s10891-020-02215-3
27. Johnson C.E., Higa K.T. Iodine-rich biocidal reactive materials // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 2013. Vol. 1521. Art. no. mrsf12-1521-oo03-07. doi: 10.1557/opl.2013.46
28. Wu T., Wang X., Zavalij P.Y., DeLisio J.B., Wang H., Zachariah M.R. Performance of iodine oxides/iodic acids as oxidizers in thermite systems // *Combustion and Flame*. 2018. Vol. 191. P. 335–342. doi: 10.1016/j.combustflame.2018.01.017
29. Muravlev E.V., Pavlenko A.A., Kudryashova O.B., Titov S.S., Korovina N.V., Antonnikova A.A. Model range of devices for creating aerosols using energy of high-energy materials // *The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications*, 6–10 November, 2017, Tohoku University, Sendai, Japan. Sendai : Tohoku University, 2017. P. 73.
30. Gottardi W. Iodine as disinfectant // *Iodine chemistry and applications*. 2014. P. 375–410. doi: 10.1002/9781118909911.ch20
31. Гордеев В.В., Казутин М.В., Козырев Н.В., Каишаров А.О., Рубцов И.А., Тен К.А., Рафейчик С.И. Исследование механизма горения нанотермитных систем // *Ползуновский вестник*. 2018. № 2. С. 96–101.
32. Kudryashova O., Sokolov S., Vorozhtsov A. Mathematical Model of Propagation of an Aerosol Created by an Impulse Method in Space // *Materials*. 2023. Vol. 16 (16). Art. no. 5701. P. 1–11. doi: 10.3390/ma16165701
33. Kudryashova O.B., Korovina N.V., Pavlenko A.A., Arkhipov V.A., Gol'din V.D., Muravlev E.V. Aerosol Cloud Propagation in a Closed Space // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2015. Vol. 88 (3). P. 568–575. doi: 10.1007/s10891-015-1224-4

References

1. Romanov, V.I. & Romanova, R.L. (2009) *Vybrosy vrednykh veshchestv i ikh opasnost' dlia zhivykh organizmov* [Emissions of harmful substances and their danger to living organisms]. Moscow : Fizmatkniga.
2. Kwon, H.S., Ryu, M.H. & Carlsen, C. (2020) Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease. *Experimental & Molecular Medicine*. 52(3). pp. 318–328. doi: 10.1038/s12276-020-0405-1
3. Jarvis, M.C. (2020) Aerosol transmission of SARS-CoV-2: physical principles and implications. *Frontiers in Public Health*. 8. Art. no. 590041. pp. 1–8. doi: 10.3389/fpubh.2020.590041
4. Kudryashova, O.B., Muravlev, E.V., Antonnikova, A.A. & Titov, S.S. (2021) Propagation of viral bioaerosols indoors. *PloS One*. 16(1). Art. no. e0244983. pp. 1–13. doi: 10.1371/journal.pone.0244983
5. Pirumov, A.I. (1974) *Obespylivanie vozdukh* [Air dedusting]. Moscow : Ripol Classic.
6. Sublett, J.L., Seltzer, J., Burkhead, R., Williams, P.B., Wedner, H.J. & Phipatanakul, W. (2010) Air filters and air cleaners: rostrum by the American academy of allergy, asthma & immunology indoor allergen committee. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. 125(1). pp. 32–38. doi: 10.1016/j.jaci.2009.08.036
7. Fox, R.W. (1994) Air cleaners: a review. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. 94(2). pp. 413–416.
8. Vasilyak, L.M. (2018) Physical methods of disinfection (review). *Advances in Applied Physics*. 6(1). pp. 5. (In Russian)
9. Luo, H. & Zhong, L. (2021) Ultraviolet germicidal irradiation (UVGI) for in-duct airborne bioaerosol disinfection: Review and analysis of design factors. *Building and environment*. 197. Art. no. 107852. pp. 1–14. doi: 10.1016/j.buildenv.2021.107852
10. Hay, S.O., Obee, T., Luo, Z., Jiang, T., Meng, Y., He, J. & Suib, S. (2015) The viability of photocatalysis for air purification. *Molecules*. 20(1). pp. 319–1356. doi: 10.3390/molecules20011319
11. Bakina, O.V., Glazkova, E.A., Svarovskaya, N.V., Volkov, A.M., Vorozhtsov, A.B. & Lerner, M.I. (2023) Electroexplosive synthesis of ZnO-Ag nanoparticles with high antibacterial activity. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 1. pp. 82–90. (In Russian). doi: 10.17223/7783494/1/11
12. Kumar, S., Pandit, V., Bhattacharyya, K. & Krishnan, V. (2018) Sunlight driven photocatalytic reduction of 4-nitrophenol on Pt decorated ZnO-RGO nanoheterostructures. *Materials Chemistry and Physics*. 214. pp. 364–376. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.113
13. Qiao, C., Ji, K. & Zhang, Z. (2020) Research progress of indoor air purification technology. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. 474(5). Art. no. 052024. pp. 1–5. doi: 10.1088/1755-1315/474/5/052024
14. Ram, E.S.M. (2011) *Nanotechnology for Environmental Decontamination*. New York : McGraw-Hill.
15. Stoimenov, P.K., Zaikovski, V. & Klabunde, K.J. (2003) Novel halogen and interhalogen adducts of nanoscale magnesium oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 125(42). pp. 12907–12913. doi: 10.1021/ja030195l
16. Matai, I., Garg, D., Agrawal, S. & Sachdev, A. (2023) Nanoengineering-based approaches for antimicrobial materials and coatings. In: *Emerging Nanotechnologies for Medical Applications*. Elsevier. pp. 189–226. doi: 10.1016/B978-0-323-91182-5.00008-5
17. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Nesterov, V.A., Tertishnikov, P.P. & Genne, D.V. (2020) Ultrasonic spraying for sanitizing solutions. *South Siberian Scientific Bulletin*. 3. pp. 37–45. (In Russian). doi: 10.25699/SSSB.2020.21.3.006
18. Izmailov, T.Kh. (2017) New effective thermo-sublimating disinfectants for veterinary medicine. *Efficient Livestock Production*. 9. pp. 8-8. (In Russian).

19. Sakovich, G.V., Kamarov, V.F., Vorozhtsov, A.V., Matvienko, O.V., Parmon, V.N. & Vorontsov, A.V. (2005) Neutralization of toxic substances during terrorist attacks and man-made disasters. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*. 48(S11). pp. 109–115. (In Russian).
20. Kudryashova, O.B., Stepkina, M.Y., Korovina, N.V., Antonnikova, A.A., Muravlev, E.V. & Pavlenko, A.A. (2015) Atomization of nanopowders for adsorption of toxic substances. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 88. pp. 833–838. doi: 10.1007/s10891-015-1258-7
21. Kudryashova, O., Sokolov, S., Zhukov, I. & Vorozhtsov, A. (2022) Mathematical Model of the Pulse Generation of Decontaminating Aerosols. *Materials*. 15(22). Art. no. 8215. P. 1–13. doi: 10.3390/ma15228215
22. Kudryashova, O.B., Vorozhtsov, B.I., Ishmatov, A.N., Akhmadeev, I.R., Muravlev, E.V. & Pavlenko, A.A. (2012) Physicomathematical modeling of the explosion-induced generation of submicron liquid-droplet aerosols. In: *Aerosols: Properties, Sources and Management Practices*. New York : Nova Science Publishers. pp. 227–247.
23. Muravlev, E.V., Pavlenko, A.A., Akhmadeev, I.R., Kudryashova, O.B., Stepkina, M.Yu. & Korovina, N.V. (2016) Study of dispersion processes of compacted powders. *Polzunovskiy Vestnik*. 1(4). pp. 64–67. (In Russian).
24. Kudryashova, O.B., Vorozhtsov, B.I., Muravlev, E.V., Akhmadeev, I.R., Pavlenko, A.A. & Titov, S.S. (2011) Physicomathematical modeling of explosive dispersion of liquid and powders. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 36(6). pp. 524–530. doi: 10.1002/prep.200900101
25. Vorozhtsov, B.I., Kudryashova, O.B., Ishmatov, A.N., Akhmadeev, I.R. & Sakovich, G.V. (2010) Explosion generation of microatomized liquid-drop aerosols and their evolution. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 83. pp. 1149–1169. doi: 10.1007/s10891-010-0439-7
26. Kudryashova, O.B., Muravlev, E.V. & Vorozhtsov, B.I. (2020) Generation of a Fine Aerosol in a Cavitation Regime. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 93. pp. 1138–1146. doi: 10.1007/s10891-020-02215-3
27. Johnson, C.E. & Higa, K.T. (2013) Iodine-rich biocidal reactive materials. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 1521. mrsf12-1521-oo03-07. doi: 10.1557/opl.2013.46
28. Wu, T., Wang, X., Zavalij, P.Y., DeLisio, J.B., Wang, H. & Zachariah, M.R. (2018) Performance of iodine oxides/iodic acids as oxidizers in thermite systems. *Combustion and Flame*. 191. pp. 335–342. doi: 10.1016/j.combustflame.2018.01.017
29. Muravlev, E.V., Pavlenko, A.A., Kudryashova, O.B., Titov, S.S., Korovina, N.V. & Antonnikova, A.A. (2017) Model range of devices for creating aerosols using energy of high-energy materials. In: *The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, 6-10 November, 2017, Tohoku University, Sendai, Japan*. Sendai : Tohoku University. pp. 73.
30. Gottardi, W. (2014) Iodine as disinfectant. *Iodine chemistry and applications*. pp. 375–410. doi: 10.1002/9781118909911.ch20
31. Gordeev, V.V., Kazutin, M.V., Kozyrev, N.V., Kashkarov, A.O., Rubtsov, I.A., Ten, K.A. & Rafeichik, S.I. (2018) Study of the combustion mechanism of nanothermite systems. *Polzunovskiy Vestnik*. 2. pp. 96–101. (In Russian).
32. Kudryashova, O., Sokolov, S. & Vorozhtsov, A. (2023) Mathematical Model of Propagation of an Aerosol Created by an Impulse Method in Space. *Materials*. 16(16). Art. no. 5701. P. 1–11. doi: 10.3390/ma16165701
33. Kudryashova, O.B., Korovina, N.V., Pavlenko, A.A., Arkhipov, V.A., Gol'din, V.D. & Muravlev, E.V. (2015) Aerosol cloud propagation in a closed space. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 88. pp. 568–574. doi: 10.1007/s10891-015-1224-4

Информация об авторах:

Гаенко Ольга Ильинична – аспирант, младший научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск, Россия). E-mail: yuu-95@mail.ru

Муравлев Евгений Викторович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск, Россия). E-mail: evvimv@gmail.com

Кудряшова Ольга Борисовна – доктор физ.-мат. наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск, Россия), старший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия) E-mail: olgakudr@inbox.ru

Клименко Виктор Александрович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск, Россия). E-mail: klimenko@siberia.design.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Gaenko Olga I., postgraduate student, junior researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation). E-mail: yuu-95@mail.ru

Muravlev Eugene V., Cand. Sc. (Engineering), senior researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation). E-mail: evvimv@gmail.com

Kudryashova Olga B., Dr. Sc. (Physics and Mathematics), associate professor, leading researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation); senior researcher, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation) E-mail: olgakudr@inbox.ru

Klimenko Victor A., Cand. Sc. (Engineering), leading researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russian Federation). E-mail: klimenko@siberia.design.ru

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 28.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 28.11.2023; accepted for publication 12.12.2023

Научная статья

УДК 67.02

doi: 10.17223/7783494/4/5

Разработка технологии стереолитографической 3D-печати порошковым материалом на основе ZrO_2

Дмитрий Александрович Ткачев¹, Янис Юрьевич Верхошанский²,
Илья Александрович Жуков³

^{1, 2, 3} *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *d.tkachev11@gmail.com*

² *verkhoshanskiy@yandex.ru*

³ *gofra930@gmail.com*

Аннотация. В работе представлены результаты исследования аддитивного получения образцов на основе материала ZrO_2 методом стереолитографической 3D-печати (DLP). Изучены параметры полимеризации суспензий с содержанием порошка до 70%. Разработаны режимы термообработки, обеспечивающие плотность 4,55 г/см³, что составляет 75% от теоретической плотности ZrO_2 , и микротвердость 12,4 ГПа при температуре спекания 1650°C

Ключевые слова: 3D-печать, стереолитография, ZrO_2 , глубина отверждения, микроструктура, твердость по Виккерсу

Благодарности: исследования микроструктуры выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (Грант Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012)).

Источник финансирования: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00724, <https://rscf.ru/project/23-29-00724/>

Для цитирования: Ткачев Д.А., Верхошанский Я.Ю., Жуков И.А. Разработка технологии стереолитографической 3D-печати порошковым материалом на основе ZrO_2 // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 43–53. doi: 10.17223/7783494/4/5

Original article

doi: 10.17223/7783494/4/5

Development of stereolithographic 3D printing technology with powder material based on ZrO_2

Dmitry A. Tkachev¹, Yanis Y. Verkhoshanskiy², Ilya A. Zhukov³

^{1, 2, 3} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

¹ *d.tkachev11@gmail.com*

² *verkhoshanskiy@yandex.ru*

³ *gofra930@gmail.com*

Abstract. The additive method of stereolithographic 3D printing is a promising method of forming powder materials, which significantly simplifies the technological process of obtaining products with a developed geometry based on them. In this direction, there are a number of scientific problems related to the study of the relationships between the physical and mechanical properties of the final sintered materials and the characteristics of the initial powder materials, the parameters of the additive formation processes and heat treatment. This paper presents the results of a study of additive formation processes by projection stereolithographic 3D printing (DLP) of materials based on ZrO_2 ceramic powder. As a result of the study of the dispersion and microstructure of the initial powder material, it was revealed that the powder used is presented in the form of granules with an average size of about 50 microns. To achieve an acceptable viscosity of the suspensions, a modification of the surface of the initial powder material was applied by adding 3 wt. % of the dispersant. Polymerization parameters, such as: curing depth (C_d), photosensitivity (D_p) and critical energy polymerization (E_c), suspensions for 3D printing, depending on the degree of filling with powder material, have been studied. The curing depth of the suspensions obtained in the work is up to 70 wt. % ZrO_2 , which provides the possibility of 3D printing with a layer thickness of up to 80 microns. For samples of ceramic materials obtained by the additive method, according to the results of thermogravimetric analysis, heat treatment modes were studied. According to the results of the microstructure study, it was revealed that the developed heat treatment modes provide complete uniform removal of the binder with a linear shrinkage of up to 30%. In the course of the work, ceramic samples were obtained with a density from 3.9 to 4.55 g/cm³, which is

from 64% to 75% of the theoretical density (6.05 g/cm^3) of ZrO_2 , respectively, and a microhardness from 8.29 to 12.4 GPa at sintering temperatures of 1400 and 1650°C, respectively. The obtained physical and mechanical characteristics correlate well with the properties of ZrO_2 -based ceramics obtained by a similar additive method cited by other authors, and confirm the prospects of using DLP 3D printing technology for the formation of ceramic products based on ZrO_2 .

Keywords: 3D printing, stereolithography, ZrO_2 , curing depth, microstructure, Vickers hardness

Acknowledgments: Microstructure studies were carried out on the equipment of the Tomsk Regional Center for Collective Use of the National Research Tomsk State University (Grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 075-15-2021-693 (No. 13.CCU.21.0012)).

Funding: The research was funded by the Russian Science Foundation, Project No. 23-29-00724, <https://rscf.ru/project/23-29-00724/>

For citation: Tkachev, D.A., Verkhoshanskiy, Ya.Y. & Zhukov, I.A. (2023) Development of stereolithographic 3D printing technology with powder material based on ZrO_2 . *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 43–53. doi: 10.17223/7783494/4/5 (In Russian).

Введение

Стереолитография – одна из развивающихся технологий аддитивного производства, позволяющая изготавливать детали сложной формы с высокой точностью. Одним из перспективных методов 3D-печати по технологии стереолитографии является метод DLP (Digital Light Processing), основанный на послойном отверждении жидкого исходного материала согласно заданной геометрии. Исходный материал представляет собой фотополимеризующую композицию (ФПК), полимеризация которой происходит при воздействии ультрафиолетового (УФ) излучения с заданной длиной волны. При печати методом DLP воздействие УФ-излучения осуществляется за счет его проецирования на поверхность ФПК согласно заданной геометрии слоя. В качестве источника УФ-излучения выступает светодиодная матрица с фиксированной длиной волны. Таким образом, первый полимеризованный слой закрепляется на платформу для печати, которая затем перемещается на расстояние, соответствующее толщине следующего слоя, после чего для отверждения нового слоя повторно производится процесс полимеризации. По сравнению с другими аддитивными методами, согласно которым печать основана на последовательном отверждении исходного материала лазерным лучом (SLA) [1] либо на послойном нанесении расплава через сопло (FDM) [2], метод DLP предполагает обработку всей площади отверждаемого слоя материала УФ-излучением. Это позволяет в несколько раз сократить время печати относительно других аддитивных методов, обеспечивая при этом высокую точность.

В части 3D-печати керамическими порошковыми материалами методом DLP такой аддитивный подход используется как способ формирования геометрии изделий, которые впоследствии подвергаются дополнительной термообработке для получения готового изделия. В данном случае в качестве исходного материала выступают суспензии на основе ФПК в

качестве связующего, смешанного с порошковым керамическим материалом. На этапе термообработки в первую очередь производится удаление связующего, а затем осуществляется высокотемпературное спекание керамики. Принципиально такой подход имеет сходство с традиционными методами шликерного и инъекционного литья. При этом аддитивный метод существенно упрощает этап формирования геометрии изделия, так как не требует дополнительных оснасток и практически не имеет ограничений по геометрии. Последние несколько лет происходит активное развитие в данной области. В научной литературе описывается успешный опыт DLP 3D-печати изделий на основе таких керамических материалов, как оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид кремния (SiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), нитрид алюминия (AlN), нитрид кремния (Si_3N_4) и др [3–6].

Очевидно, что при введении в ФПК непрозрачных частиц порошкового материала одной из ключевых научных проблем является изучение взаимодействия данных частиц с УФ-излучением в ходе полимеризации материала. Так, в [7] показано, что меньшая разница в показателях преломления между керамическим порошком и ФПК и меньшая светопоглощающая способность керамического порошка способствуют повышению чувствительности материала к УФ-излучению и увеличению максимально возможной глубины его полимеризации. Данные параметры, в свою очередь, определяют принципиальную возможность использования суспензии для стереолитографической 3D-печати и являются основой для разработки режимов печати (выбора энергии воздействия УФ-излучения, толщины единичного слоя и т.д.).

Другой не менее важной научной проблемой является обеспечение заданных физико-механических характеристик спеченного материала, влияние на которые оказывают такие факторы, как степень наполнения суспензии для 3D-печати порошковым материалом, свойства исходного порошка и режимы термообработки. В работе [6] исследовано влияние

содержания порошкового материала на основе SiO_2 на плотность спеченной керамики. Авторами показано, что содержание SiO_2 более 40 об. % обеспечивает плотность более 99% от теоретической.

Таким образом, настоящая работа направлена на разработку составов и режимов DLP 3D-печати материалов на основе ZrO_2 . С этой целью проведены исследования влияния свойств и содержания исходных порошковых материалов на параметры полимеризации суспензий на их основе и физико-механические характеристики получаемых изделий. Изучены закономерности формирования структуры и свойств образцов керамики при различных конфигурациях и режимах 3D-печати и варьировании температурно-временных режимов термообработки.

Материалы и методы

Исходные порошковые материалы и приготовление суспензии для 3D-печати

В работе с целью исследования влияния свойств исходного порошкового материала на параметры полимеризации УФ-отверждаемых суспензий, структуру и физико-механические свойства спеченной керамики был рассмотрен промышленно выпускаемый порошок ZrO_2 , стабилизированный 3 мол. % Y_2O_3 : гранулированный порошок марки TZ-3Y-E (Tosoh, Япония, Токио).

В качестве УФ-отверждаемого связующего использовалась коммерчески доступная смола (HARZ Labs, Россия, Москва) на основе уретандиметакрилата (до 70 масс. %) и 2-гидроксипропил метакрилата (до 30 масс. %) и оксида дифенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфина (промышленное сокращение TPO) в количестве до 3 масс. % от массы акрилатов в качестве фотоинициирующей добавки.

Перед смешиванием с УФ-отверждаемым связующим поверхность керамических порошков модифицировалась путем введения диспергирующей добавки на основе сложного эфира фосфорной кислоты (промышленное наименование DISPERBYK-111, BYK-Chemie, Германия, Везель) для образования покрытия из функциональных групп используемой добавки на поверхности частиц. Согласно работам [8, 9], в результате взаимодействия основных функциональных групп добавки с неорганической поверхностью порошкового материала и органической составляющей УФ-отверждаемого связующего снижается вязкость получаемой суспензии и улучшается стабилизация порошкового материала. Добавка DISPERBYK-111 вводилась в количестве 3 масс. % от массы порошка. Для равномерного распределения диспергирующей добавки ее введение

осуществлялось в среде спирта с последующим перемешиванием в планетарной мельнице при частоте вращения 14 Гц с мелющими телами на основе ZrO_2 в соотношении 3:1 к массе порошка в течение 15 мин. После перемешивания порошок высушивался до постоянной массы при 80 °C в течение 6 ч и протирался через сито с номинальным размером ячейки 0,1 мм. Далее модифицированный порошковый материал смешивался с УФ-отверждаемым связующим. Содержание порошкового материала варьировалось от 50 до 70 масс. %. Полученные суспензии вакуумировались и перемешивались до получения однородной массы в планетарной мельнице в течение 30 мин при частоте вращения 14 Гц в присутствии мелющих тел на основе ZrO_2 .

3D-печать и термообработка образцов

Перед 3D-печатью образцов для полученных суспензий, с целью изучения вклада свойств и содержания исходного порошкового материала в параметры полимеризации суспензий и определения оптимального времени УФ-отверждения, были исследованы зависимости глубины отверждения монослоя материала от времени экспозиции УФ-излучения. Для этого в область воздействия УФ-излучения наносился слой, превышающий максимально возможную глубину отверждения (~900 мкм), после чего на поверхность материала осуществлялось воздействие УФ-излучением с длиной волны 405 нм и мощностью источника 6 500 мВт/см² в течение от 5 до 180 с. Полученный в результате воздействия слой полимеризованного материала очищался от остатков непрореагировавшей жидкой суспензии, после чего измерялась его толщина с использованием микрометра с погрешностью ±0,002 мм. Используя закон поглощения Бира–Ламберта, определяли основные параметры полимеризации. Так, данный закон описывает глубину отверждения C_d смолы согласно формуле

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E_0}{E_c} \right), \quad (1)$$

где E_0 – энергия света, используемая для воздействия; E_c – критическая энергия или наименьшее количество энергии, необходимое для полимеризации смолы; D_p – проникаемость смолы. E_c и D_p являются характерными константами УФ-отверждаемой суспензии [10–12]. Построение графика зависимости C_d от E_0 в полулогарифмических координатах дает возможность вычислить из формулы прямой, аппроксимирующей построенные на графике точки, значение D_p , используя которое согласно формуле (1) можно также вычислить значение критической энергии E_c . Далее на основе полученных данных возможно сформировать параметры 3D-печати таким образом,

чтобы толщина единичного слоя была меньше возможной глубины отверждения материала, что будет обеспечивать хорошую межслойную адгезию.

Для DLP 3D-печати использовался 3D-принтер Photon Mono X (Anycubic, Китай, Шэньчжэнь). Поскольку полученная УФ-фотоотверждаемая суспензия характеризовалась высокой вязкостью, ограничивающей ее эффективное равномерное распределение по площади печати, Photon Mono X был дополнительно оснащен автоматическим лезвием, как показано на рис. 1 [13].

Конфигурация предполагает опускание платформы, на которой осуществляется построение модели, в емкость с материалом на расстояние от экрана, на который проецируется УФ-излучение, равное толщине слоя, с последующей засветкой нового слоя; построение модели в таком случае осуществляется снизу вверх в перевернутом состоянии [14].

Были получены образцы кубической формы (для печати использовалась 3D-модель куба с размерами $10 \times 10 \times 10$ мм) с использованием суспензии, содержащей 70 масс. % керамического порошка.

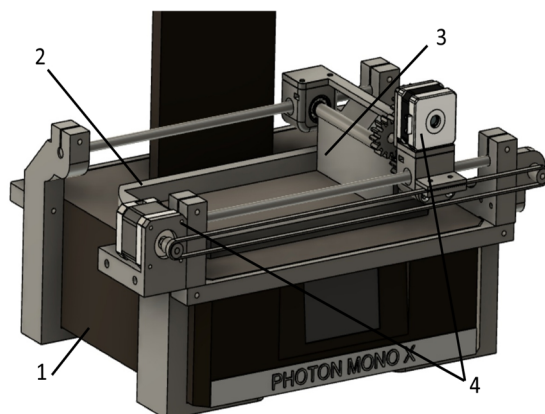


Рис. 1. Модель 3D принтера с автоматическим ракелем для распределения материала: 1 – 3D принтер; 2 – емкость для УФ-отверждаемого материала; 3 – лезвие; 4 – шаговые двигатели, отвечающие за угол наклона и линейное перемещение

Fig. 1. Model of a 3D printer with an automatic blade for material distribution: 1 – 3D printer; 2 – vat for UV-curable material; 3 – blade; 4 – stepper motors responsible for tilt angle and linear movement

Полученные образцы подвергались термообработке с целью удаления связующего и спекания. Для разработки температурно-временного режима удаления связующего был проведен его термогравиметрический анализ с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter («NETZSCH», Германия, Зельб) в атмосфере воздуха со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Обработку полученных данных проводили с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Software. Термообработку образцов осуществляли в камерной печи марки АГНИ ВПК (АГНИ, Россия, Щеглово) в атмосфере воздуха.

Методы исследования

Исследование дисперсности исходного порошкового материала осуществляли методом лазерной дифракции с использованием прибора Mastersizer 2000 (Malvern, Великобритания, Малверн). Микроструктура материалов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе QUANTA 200 3D (FEI, США, Хиллсборо) с приставкой для элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для оценки

размера зёрен спеченные образцы керамики подвергали термическому травлению путём нагрева до 1300°C и выдержки в течение 30 мин. Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания в воде. Фазовый состав материалов исследовали методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре XRD 6000 (Shimadzu, Япония, Киото). Определение микротвердости проводилось по методу Виккерса с нагрузкой 100 г и выдержкой 10 с на микротвердоме PMT-3 (Метолаб, Россия, Москва).

Результаты

Исследования исходных порошков на основе ZrO_2

На рис. 2 представлены гистограмма распределения частиц исходного порошкового материала по размерам и изображения микроструктуры исходного порошкового материала.

Как видно из рис. 2, порошок TZ-3Y-E представлен сферическими гранулами размером до 100 мкм, которые состоят из отдельных частиц в микронном и субмикронном диапазоне.

На рис. 3 приведена дифрактограмма исходного порошкового материала. Согласно полученной дифрактограмме порошок представлен смесью моноклинной и тетрагональной фаз диоксида циркония.

Параметры полимеризации суспензий на основе ZrO_2 для 3-D печати

На рис. 4 представлен график зависимости глубины отверждения (C_d) от энергии воздействия УФ-излучения (E_0) в полулогарифмических координатах для суспензий на основе ZrO_2 марки TZ-3Y-E с

варьируемым содержанием порошкового материала от 50 до 70 масс. %.

С возрастанием энергии воздействия с ~ 30 до ~ 1100 мДж/см², что соответствует 5 и 180 с воздействия УФ-излучения, глубина отверждения для всех исследованных суспензий возрастает от 60–80 до 140–160 мкм.

Используя уравнения аппроксимирующих прямых, построенных на рис. 4, согласно формуле (1) были вычислены значения коэффициента проницаемости суспензий (D_p) и критической энергии (E_c), которые представлены в табл. 1.

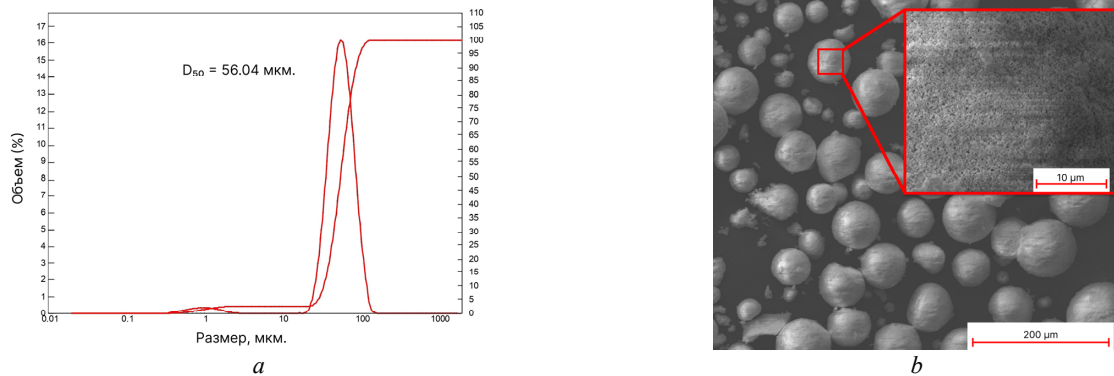


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размеру и микроструктура порошка TZ-3Y-E

Fig. 2. Histogram of particle size distribution and microstructure of TZ-3Y-E powder

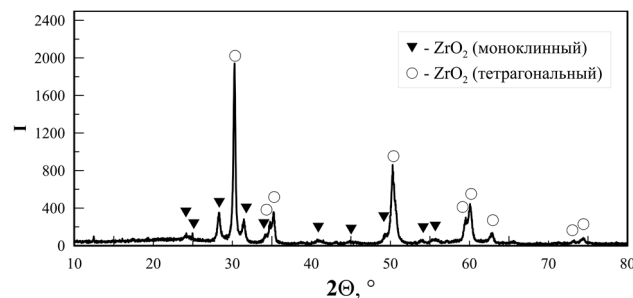


Рис. 3. Дифрактограмма исходного порошкового материала

Fig. 3. XRD pattern of the initial powder

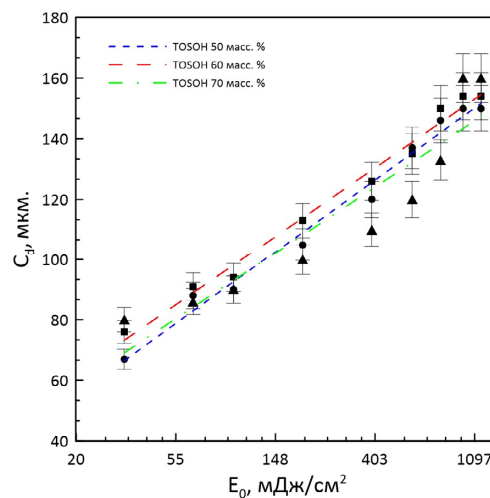


Рис. 4. Зависимость глубины отверждения от энергии воздействия УФ-излучения

Fig. 4. The dependence of the curing depth on the energy of exposure to UV radiation

Основные параметры полимеризации УФ-отверждаемых суспензий

Порошковый материал	Содержание порошкового материала, масс. %	E_c , мДж/см ²	D_p , мкм
TZ-3Y-E	50	1,99	23,8
	60	1,29	22,7
	70	1,37	21,8

На основании полученных параметров полимеризации суспензий DLP 3D-печать образцов материалов осуществлялась с толщиной единичного слоя 80 мкм и длительностью экспозиции УФ-излучения для полимеризации каждого слоя 30 с, что составляет ~190–200 мДж/см².

3D-печать и термообработка образцов на основе суспензий с варьируемым содержанием ZrO_2

Согласно исследованиям [15, 16], форма, размер и распределение частиц в жидком связующем оказывают существенное влияние на вязкость. Чем форма частиц ближе к сферической, тем ниже вязкость суспензий. Суспензии на основе гранулированных

сферических порошков марки TZ-3Y-E имели приемлемую вязкость для получения на их основе образцов методом DLP 3D-печати. На рис. 5 представлен снимок образца, полученного методом DLP 3D-печати согласно конфигурации «bottom-up» с использованием суспензии с содержанием 70 масс. % ZrO_2 марки TZ-3Y-E.

Как видно из рис. 5, геометрические размеры образца имеют отклонения от заданных геометрических размеров модели для 3D-печати в пределах ~10%, такое явление связано с паразитной засветкой в результате длительного воздействия УФ-излучения.

Результаты термогравиметрических исследований исходного УФ-отверждаемого связующего приведены на рис. 6.

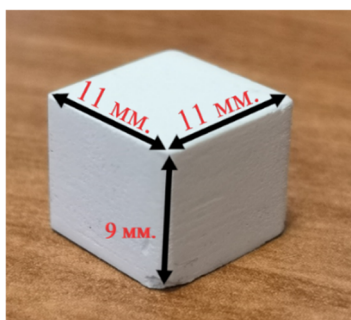


Рис. 5. Фото и геометрические размеры образца

Fig. 5. Photo and geometric dimensions of the sample

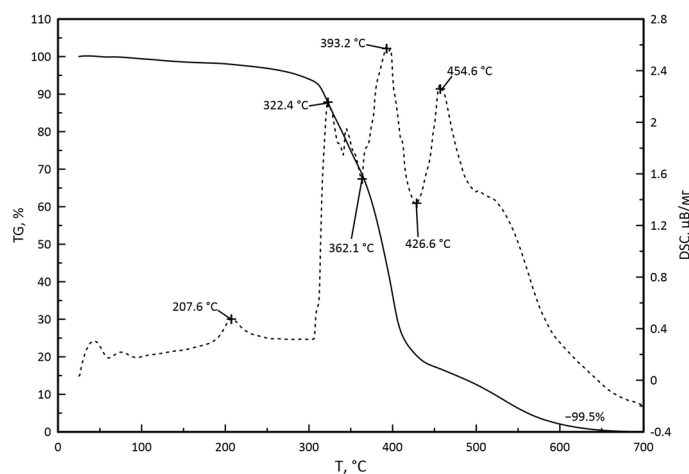


Рис. 6. Кривые ТГ (сплошная линия) и ДСК (пунктирная линия) термического разложения исходного УФ-отверждаемого связующего

Fig. 6. TG and DSC curves of thermal decomposition of the initial UV-cured binder

Согласно результатам анализа термического разложения исходного связующего потеря массы начинается с температуры $\sim 150^\circ\text{C}$, после 300°C скорость разложения резко увеличивается и составляет от 5 до 13 масс. %/мин. При нагреве связующего до температуры выше 600°C происходит его полное разложение, значение остаточной массы составляет менее 0,1%. Учитывая полученные результаты, было построено 2 варианта термических режимов для удаления УФ-отверждаемого связующего и спекания керамики (рис. 7).

Так, термообработка части образцов на основе суспензии, содержащей 70 масс. % ZrO_2 марки TZ-3Y-E, осуществлялась в один этап с длительным многоступенчатым нагревом до температуры 600°C для

удаления связующего, после чего производился нагрев до температуры спекания 1400°C с выдержкой 1 ч (рис. 7, а). Для второй части образцов на основе суспензии, содержащей 70 масс. % ZrO_2 марки TZ-3Y-E, был разработан более длительный температурно-временной режим удаления связующего (рис. 7, б, в). При этом процессы удаления связующего и спекание данного образца производились отдельно, в два этапа. Сначала осуществлялся многоступенчатый длительный нагрев до температуры 1000°C (рис. 7, б), после чего производилось высокотемпературное спекание при температуре 1650°C с выдержкой 1 ч (рис. 7, в).

Результаты определения плотности, пористости и линейной усадки образцов представлены в табл. 2.

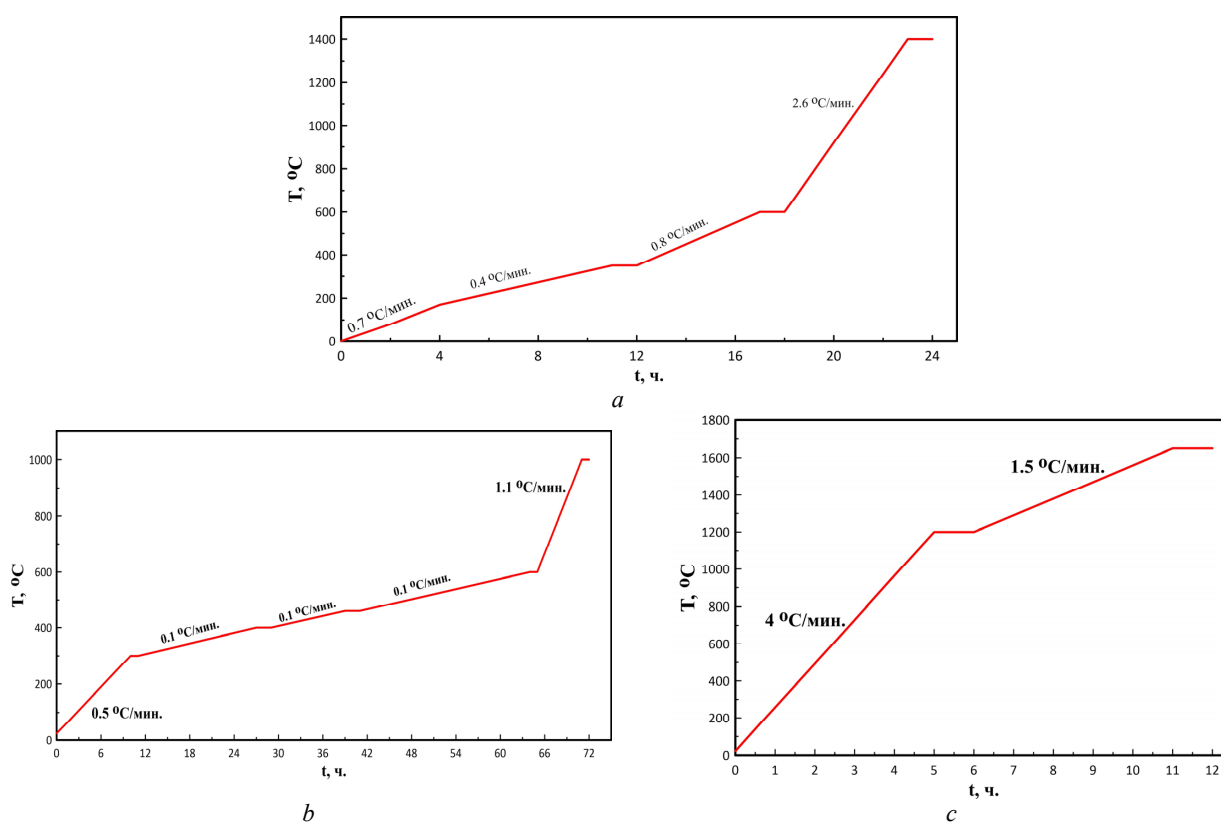


Рис. 7. Температурно-временные режимы термообработки образцов: а – одностадийный режим удаления связующего и спекания; б – отжиг для удаления связующего; в – высокотемпературное спекание керамики

Fig. 7. Temperature-time modes of heat treatment of samples: а – single-stage mode of binder removal and sintering; б – annealing for binder removal; в – high-temperature sintering of ceramics

Т а б л и ц а 2

Характеристики образцов керамик после термообработки

Материал	Режим термообработки	Линейная усадка, %	Плотность, г/см ³	Пористость, %
TZ-3Y-E (70 масс. %)	Одностадийный, спекание при 1400°C	30,9	3,99	34
TZ-3Y-E (70 масс. %)	Двухстадийный, спекание при 1650°C	27,86	4,55	25

Таким образом, плотность полученных образцов керамик составила до 4,55 г/см³, т.е. 75% от теоретической плотности диоксида циркония. Установлено,

что более длительный отжиг для удаления связующего с последующим спеканием при температуре 1650°C способствует повышению плотности

керамики. Линейная усадка независимо от режима термообработки составила ~30%.

Структура и твердость полученных аддитивным методом образцов керамик на основе ZrO_2

На рис. 8 представлено изображение микроструктуры образца на основе УФ-отвержденной суспензии с содержанием 70 масс. % порошка ZrO_2 марки TZ-3Y-E до термообработки после DLP 3D-печати.

Согласно рис. 8 имеется погрешность порядка 3% в фактической толщине слоев, которая составляет 75–80 мкм, при заданной толщине единичного слоя, равной 80 мкм. Снимки микроструктуры и данные ЭДС-

картирования позволяют судить о распределении порошкового материала в полимерной матрице. При этом видны крупные гранулы, размер которых сопоставим с толщиной слоя. Каждый слой по плотности распределения в нем порошкового материала условно можно разделить на две части, нижняя часть каждого слоя характеризуется большей плотностью распределенного в полимерной матрице порошкового материала. Толщина более плотной части ~25 мкм от каждого слоя.

Микроструктура и ЭДС-картирование распределения элементов для образца на основе порошка ZrO_2 марки TZ-3Y-E, полученного методом DLP 3D-печати, после спекания приведены на рис. 9.

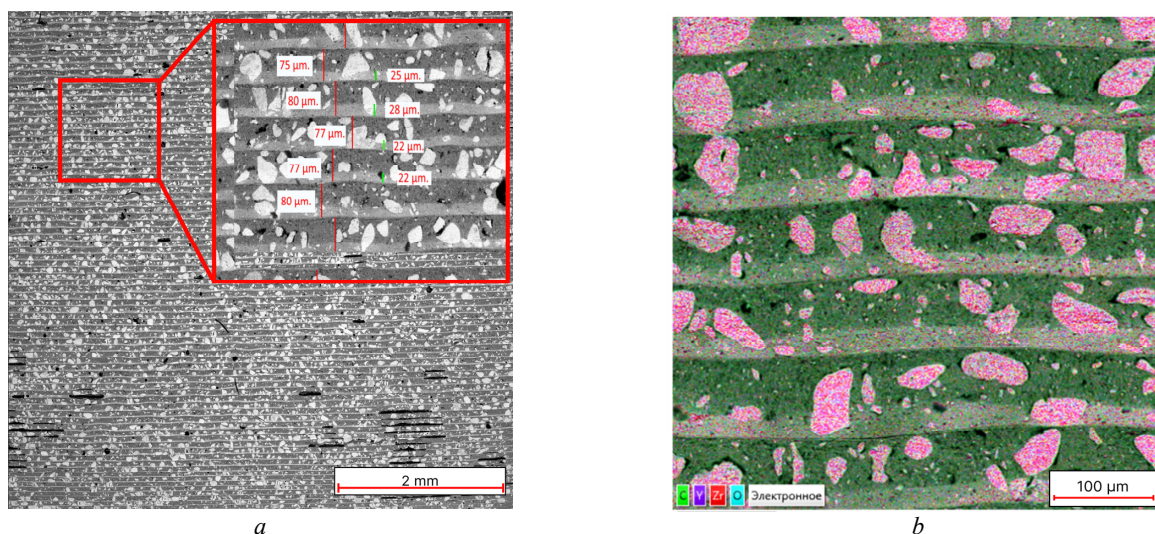


Рис. 8. Изображения микроструктуры образца на основе УФ-отверждаемой суспензии с содержанием 70 масс. % порошка ZrO_2 марки TZ-3Y-E

Fig. 8. Images of the microstructure of a sample based on a UV-curable suspension with a content of 70 wt. % powder ZrO_2 of TZ-3Y-E brand

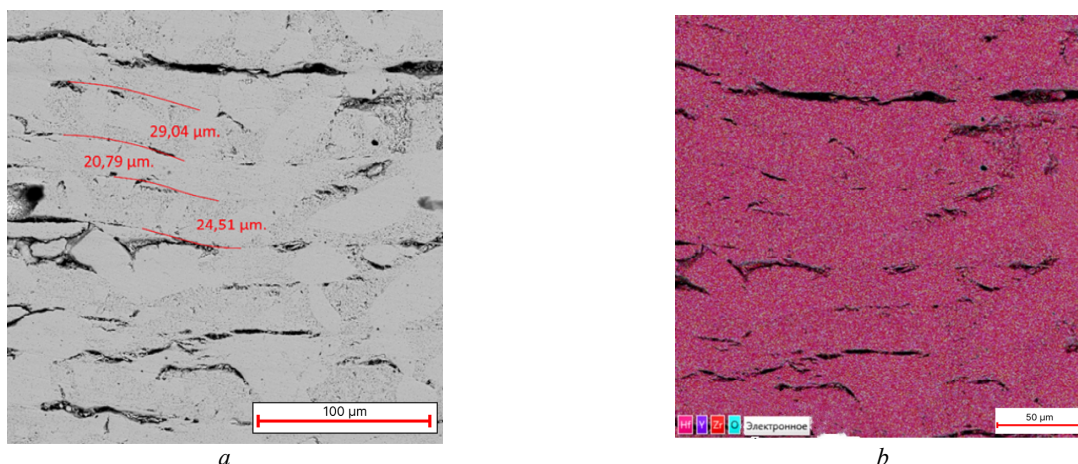


Рис. 9. Изображения микроструктуры образца на основе ZrO_2 марки TZ-3Y-E после термообработки

Fig. 9. Images of the microstructure of the sample based on ZrO_2 of TZ-3Y-E brand after heat treatment

Из рис. 9 видно, что термообработка способствует полному удалению полимерной матрицы. После спекания сохраняется характерная слоистая микроструктура материала с толщиной единичного слоя 20–30 мкм. Спеченная керамика характеризуется неоднородной микроструктурой с наличием полостей в областях прилегания слоев.

Результаты исследования микротвердости образцов керамик приведены в табл. 3. Согласно табл. 3 микротвердость полученных на основе суспензий с содержанием 70 масс. % порошкового материала спеченных керамик составляет от 8 до 12 ГПа, значения твердости возрастают за счет повышения температуры спекания, обеспечивающего дополнительное повышение плотности.

Таблица 3

Микротвердость спеченных керамических образцов

Материал	Температура спекания, °С	Hv _{0,1} , ГПа
TZ-3Y-E (70 масс. %)	1400	8,29 ± 0,41
TZ-3Y-E (70 масс. %)	1650	12,41 ± 0,62

Обсуждение результатов

На основании результатов исследований процессов полимеризации УФ-отверждаемых суспензий с различной степенью наполнения порошкового материала установлено, что варьирование содержания порошкового материала от 50 до 70 масс. % не приводит к существенному изменению таких параметров, как критическая энергия отверждения (E_c) и проницаемость суспензии (D_p). При этом, для всех смол возможна полимеризация слоя более 60 мкм при энергии воздействия от 30 мДж/м², что говорит о принципиальной возможности их использования для DLP 3D-печати.

При DLP 3D-печати согласно используемой конфигурации, уплотнение материала также достигается за счет воздействия прижимающей платформы для печати. При этом, повышение температуры спекания и использование более плавного режима термического удаления связующего способствовало росту плотности спеченной керамики вплоть до 75% от теоретической плотности ZrO₂. Дополнительное повышение плотности возможно за счет оптимизации режимов подготовки исходных суспензий и дисперсного состава порошков.

Так, по изображениям микроструктуры (рис. 8, 9) видно, что пористость в полученных керамиках могла быть сформирована из-за наличия включений воздуха в исходных суспензиях, что говорит о необходимости их более тщательного вакуумирования в процессе перемешивания. Гранулированный порошок марки TZ-3Y-E, по сути, представлен бидисперсным распределением частиц из-за наличия разрушенных гранул. При этом, отдельные субмикронные частицы формируют в суспензии участки с меньшей плотностью и неравномерно распределяются по объему, как видно из изображений микроструктуры образца

после 3D-печати (рис. 8), слои которого имеют участки толщиной ~25 мкм, сформированные по всей видимости из-за оседания мелких отдельных частиц. Подобное неравномерное распределение частиц порошка в объеме полимеризованного материала приводит к формированию неоднородностей и межслойных дефектов в микроструктуре спеченной керамики (рис. 9), что не позволяет достичь теоретических значений плотности. Повышение плотности упаковки порошкового материала при сохранении приемлемых реологических свойств возможно за счет использования исходных порошков с меньшим различием между средним размером крупных и мелких частиц, либо за счет введения третьей промежуточной фракции частиц [18].

Наибольшей микротвердостью равной 12,4 ГПа характеризуется образец керамики с наиболее высокой плотностью. Полученное значение микротвердости соотносится с литературными данными для керамик аналогичного состава, полученных аддитивными методами стереолитографической 3D-печати [5, 19, 20].

Заключение

В работе проведены экспериментальные исследования, направленные на изучение взаимосвязей между такими параметрами, как свойства исходных порошковых материалов при DLP 3D-печати и влияние режима термообработки на физико-механические свойства керамики на основе ZrO₂. Так, была получена керамика на основе ZrO₂ с плотностью 4,55 г/см³ и микротвердостью 12,4 ГПа методом DLP 3D-печати с последующей двухстадийной термообработкой для удаления связующего и спекания при температуре 1650°C. Образцы при печати имели погрешность в линейных размерах относительно исходной 3D-модели до ~10%, линейная усадка после спекания составила ~30%.

Список источников

1. Maines E.M. et al. Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes // Green Chemistry. 2021. Vol. 23 (18). P. 6863–6897. doi: 10.1039/D1GC01489G

2. Kristiawan R.B. et al. A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters // *Open Engineering*. 2021. Vol. 11 (1). P. 639–649. doi: 10.1515/eng-2021-0063
3. Li Q. Balancing flexural strength and porosity in DLP-3D printing Al₂O₃ cores for hollow turbine blades // *Journal of Materials Science & Technology*. 2022. Vol. 104. P. 19–32. doi: 10.1016/j.jmst.2021.05.077
4. Chen F. Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. P. 11268–11274. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.152
5. Zheng J., Zhang H., Li X. Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 269. Art. no. 124656. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124656
6. Cai P. Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46 (10). P. 16833–16841. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.260
7. Li Y. Research on the effects of surface modification of ceramic powder on cure performance during digital light processing (DLP) // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48 (3). P. 3652–3658. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.146
8. de Camargo I.L. et al. 3Y-TZP DLP additive manufacturing: Solvent-free slurry development and characterization // *Materials Research*. 2021. Vol. 24 (2). P. 1–8. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0457
9. Ермакова Л.В. и др. Влияние диспергирующих добавок на свойства фотоотверждаемых суспензий на основе стабилизированного диоксида циркония // *Новые огнеупоры*. 2022. № 10. С. 45–50. doi: 10.17073/1683-4518-2022-10-45-50
10. Zabti M.M., Abid M.E.M., Nwir M.A. Effects on dimensional accuracy of microstereolithographically machined parts after addition of light absorber // *The International Journal of Engineering and Information Technology*. 2015. Vol. 2 (1). P. 12–17.
11. Zhang X., Jiang X.N., Sun C. Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures // *Sensors and Actuators A: Physical*. 1999. Vol. 77 (2). P. 149–156. doi: 10.1016/S0924-4247(99)00189-2
12. Bennett J. Measuring UV Curing Parameters of Commercial Photopolymers used in Additive Manufacturing // *Additive manufacturing*. 2017. Vol. 18. P. 203–212. doi: 10.1016/j.addma.2017.10.009
13. Tkachev D. et al. Photocurable High-Energy Polymer-Based Materials for 3D Printing // *Polymers*. 2023. Vol. 15 (21). Art. no. 4252. doi: 10.3390/polym15214252
14. Santoliquido O., Colombo P., Ortona A. Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39 (6). P. 2140–2148. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044
15. An Z. et al. Effect of particle shape on the apparent viscosity of liquid–solid suspensions // *Powder technology*. 2018. Vol. 328. P. 199–206. doi: 10.1016/j.powtec.2017.12.019
16. Chhabra R.P., Srinivas B.K. Non-newtonian (purely viscous) fluid flow through packed beds: Effect of particle shape // *Powder technology*. 1991. Vol. 67 (1). P. 15–19. doi: 10.1016/0032-5910(91)80021-A
17. Sun C., Zhang X. The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2002. Vol. 101. P. 364–370. doi: 10.1016/S0924-4247(02)00264-9
18. Zheng J., Zhang H., Li X. Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 269. Art. no. 124656. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124656
19. Sarwar W. A., Kang J. H., Yoon H. I. Optimized zirconia 3D printing using digital light processing with continuous film supply and recyclable slurry system // *Materials*. 2021. Vol. 14. (13). Art. no. 3446. doi: 10.3390/ma14133446
20. Zhao Y. Investigation on 3D printing ZrO₂ implant abutment and its fatigue performance simulation // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 1053–1062. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.221

References

1. Maines, E.M. et al. (2021) Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes. *Green Chemistry*. 23(18). pp. 6863–6897. doi: 10.1039/D1GC01489G
2. Kristiawan, R.B. et al. (2021) A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters. *Open Engineering*. 11(1). pp. 639–649. doi: 10.1515/eng-2021-0063
3. Li, Q. (2022) Balancing flexural strength and porosity in DLP-3D printing Al₂O₃ cores for hollow turbine blades *Journal of Materials Science & Technology*. 104. pp. 19–32. doi: 10.1016/j.jmst.2021.05.077
4. Chen, F. (2020) Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology. *Ceramics International*. 46. pp. 11268–11274. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.152
5. Zheng, J., Zhang, H. & Li, X. (2021) Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic. *Materials Chemistry and Physics*. 269. Art. No. 124656. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124656
6. Cai, P. (2020) Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography. *Ceramics International*. 46(10). pp. 16833–16841. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.260
7. Li, Y. (2022) Research on the effects of surface modification of ceramic powder on cure performance during digital light processing (DLP). *Ceramics International*. 48(3). pp. 3652–3658. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.146
8. de Camargo, I.L. et al. (2021) 3Y-TZP DLP additive manufacturing: Solvent-free slurry development and characterization. *Materials Research*. 24(2). pp. 1–8. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0457
9. Ermakova, L.V. et al. (2022) Vliyanie dispergiruyushchih dobavok na svoystva fotootverzhdaemykh suspenzij na osnove stabilizirovannogo dioksida cirkoniya [The influence of dispersing additives on the properties of photocurable suspensions based on stabilized zirconium dioxide]. *Novye огнеупоры*. 10. pp. 45–50. doi: 10.17073/1683-4518-2022-10-45-50
10. Zabti, M.M., Abid, M.E.M. & Nwir, M.A. (2015) Effects on dimensional accuracy of microstereolithographically machined parts after addition of light absorber. *The International Journal of Engineering and Information Technology*. 2(1). pp. 12–17.
11. Zhang, X., Jiang, X.N. & Sun, C. (1999) Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures. *Sensors and Actuators A: Physical*. 77(2). pp. 149–156. doi: 10.1016/S0924-4247(99)00189-2
12. Bennett, J. (2017) Measuring UV Curing Parameters of Commercial Photopolymers used in Additive Manufacturing. *Additive manufacturing*. 18. pp. 203–212. doi: 10.1016/j.addma.2017.10.009

13. Tkachev, D. et al. (2023) Photocurable High-Energy Polymer-Based Materials for 3D Printing. *Polymers*. 15(21). Art. No. 4252. doi: 10.3390/polym15214252
14. Santoliquido, O., Colombo, P. & Ortona, A. (2019) Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches. *Journal of the European Ceramic Society*. 39(6). pp. 2140–2148. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044
15. An, Z. et al. (2018) Effect of particle shape on the apparent viscosity of liquid–solid suspensions. *Powder technology*. 328. pp. 199–206. doi: 10.1016/j.powtec.2017.12.019
16. Chhabra, R.P. & Srinivas, B.K. (1991) Non-newtonian (purely viscous) fluid flow through packed beds: Effect of particle shape. *Powder technology*. 67(1). pp. 15–19. doi: 10.1016/0032-5910(91)80021-A
17. Sun, C. & Zhang, X. (2002) The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography. *Sensors and Actuators A: Physical*. 101. pp. 364–370. doi: 10.1016/S0924-4247(02)00264-9
18. Zheng, J., Zhang, H. & Li, X. (2021) Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic. *Materials Chemistry and Physics*. 269. Art. no. 124656. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124656
19. Sarwar, W.A., Kang, J.H. & Yoon, H.I. (2021) Optimized zirconia 3D printing using digital light processing with continuous film supply and recyclable slurry system. *Materials*. 14(13). Art. no. 3446. doi: 10.3390/ma14133446
20. Zhao, Y. (2021) Investigation on 3D printing ZrO₂ implant abutment and its fatigue performance simulation. *Ceramics International*. 47. pp. 1053–1062. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.221

Информация об авторах:

Ткачев Дмитрий Александрович – аспирант физико-технического факультета, младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: d.tkachev11@gmail.com

Верхошанский Янис Юрьевич – аспирант, инженер-исследователь лаборатории нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

Жуков Илья Александрович – доктор технических наук, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: gofra930@gmail.com

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Tkachev Dmitry A., postgraduate student, junior researcher, Laboratory of nanotechnologies of metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: d.tkachev11@gmail.com

Verkhoshanskiy Yanis Y., postgraduate student, research engineer, Laboratory of nanotechnologies of metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

Zhukov Ilya A., Dr. Sc. (Engineering), head of the Laboratory of nanotechnologies of metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gofra930@gmail.com

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 28.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 28.11.2023; accepted for publication 12.12.2023

Научная статья
УДК 669.716:621.74
doi: 10.17223/7783494/4/6

Исследование влияния вибрационной обработки расплава на структуру и механические свойства эвтектической системы Al-Si

Николай Иверьевич Кахидзе¹, Рауль Габиденович Мубаракوف²,
Ирина Леонидовна Синкина³, Илья Александрович Жуков⁴

^{1, 2, 3, 4} *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *kakhidze.n@yandex.ru*

² *raul.mub@mail.ru*

³ *sinkinairinal927@gmail.com*

⁴ *gofra930@gmail.com*

Аннотация. В результате проведённых исследований определено, что вибрационная обработка расплава в процессе кристаллизации эффективно модифицирует зёрнистую структуру α -Al. Применение резонансной вибрационной обработки расплава в процессе кристаллизации способствует измельчению размеров зёрен α -Al, однако не эффективно для дегазации расплава. Установлено, что вибрационная обработка расплава во время заливки обеспечивает получение отливок без видимой пористости, снижение среднего размера зерна α -Al, увеличение прочностных свойств.

Ключевые слова: алюминий, сплав алюминий-кремний, эвтектика, модифицирование, обработка расплава, вибрация, структура, пористость, плотность, твёрдость, прочность

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0028.

Для цитирования: Кахидзе Н.И., Мубаракوف Р.Г., Синкина И.Л., Жуков И.А. Исследование влияния вибрационной обработки расплава на структуру и механические свойства эвтектической системы Al-Si // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 54–62. doi: 10.17223/7783494/4/6

Original article
doi: 10.17223/7783494/4/6

Study of the influence of vibration processing of the melt on the structure and mechanical properties of the Al-Si eutectic system

Nikolai I. Kakhidze¹, Raul G. Mubarakov², Irina L. Sinkina³, Ilya A. Zhukov⁴

^{1, 2, 3, 4} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

¹ *kakhidze.n@yandex.ru*

² *raul.mub@mail.ru*

³ *sinkinairinal927@gmail.com*

⁴ *gofra930@gmail.com*

Abstract. In industry, it is important to improve the quality of casting aluminum alloys. By means of vibration it is possible to control the crystallization process, and thereby obtain products with a given structure and properties. The aim of this work is to expand the understanding of the patterns of formation of the structural-phase state of cast aluminum alloys depending on the parameters of frequency, amplitude and time of vibration action on the crystallizing melt. It has been determined that vibration treatment of the melt during crystallization effectively modifies the grain structure of α -Al. The use of resonant vibration treatment of the melt during the crystallization process helps to refine the size of α -Al grains, but is not effective for degassing the melt.

Vibration processing of the melt during pouring with a frequency of 100 Hz and a vibration displacement of 102 μ m ensures a uniform distribution of pores throughout the volume of the casting, however, the number and total area of gas bubbles is higher in comparison with castings obtained during processing with lower frequencies. It has been established that vibration before complete crystallization contributes to the formation of increased porosity in castings. It has been established that vibration processing of the melt during pouring ensures the production of castings without visible porosity, refinement of the grain structure and increase in the strength properties of the eutectic Al-12Si alloy.

Keywords: aluminum, aluminum-silicon alloy, eutectic, modification, melt treatment, vibration, structure, porosity, density, hardness, strength

Acknowledgments: The research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (State assignment No. FSWM-2020-0028).

For citation: Kakhidze, N.I., Mubarakov, R.G., Sinkina, I.L. & Zhukov, I.A. (2023) Study of the influence of vibration processing of the melt on the structure and mechanical properties of the Al-Si eutectic system. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 54–62. doi: 10.17223/7783494/4/6 (In Russian).

Введение

Литьё – универсальный метод промышленного производства из алюминия, где широко используются сплавы Al-Si за счёт высоких параметров жидкотекучести и удельной прочности в сочетании с низкой стоимостью. По данным Союза машиностроителей России, ежегодное мировое производство алюминиевых отливок превышает 16 млн т, из которых в России производится менее 5%. Производство алюминиевых отливок в России по объемам выпуска существенно уступает Германии, Японии и США. Правительством РФ сформулированы основные цели и задачи развития литейного производства, среди которых – обновление базового литейного оборудования и технологий, повышение качества и рентабельности отливок.

Повышение качества литья, как правило, сводится к снижению микро- и макродефектов в получаемых отливках. Известен способ применения вибрационной обработки кристаллизующегося расплава; верно подобранные параметры вибрационной обработки способны свести к минимуму ликвации состава и такие макродефекты, как поры и усадочные раковины. Посредством вибрационного воздействия можно также управлять процессом кристаллизации и получать изделия с заданными структурой и свойствами.

В литературе встречаются альтернативные точки зрения на механизмы воздействия вибраций на структуру сплавов. Так, Н.И. Хворинов [1] отождествляет воздействие вибрации с механическим перемешиванием, когда обломки кристаллов разносятся по всему объему расплава и становятся затравками кристаллизации. По теории А. Оно [2] вибрация создаёт вынужденную конвекцию с переносом центров кристаллизации от стенок отливки к центру. Установлено, что вибрационные колебания разрушают оксидную плёнку расплава, контактирующего со стенкой формы, повышая теплоотвод и скорость охлаждения расплава. В.Л. Найдик и соавт. в работе [3] экспериментально доказали, что вибрационная энергия повышает теплоотвод от расплава к стенкам формы, увеличивая скорость кристаллизации на 25–30%. С.В. Морин [4] утверждает, что в результате вибрационного воздействия на расплав алюминия сводятся к минимуму такие литейные дефекты, как усадочные раковины и газовые всплытия, а также обеспечивается измельчение зеренной структуры за счёт более равномерного распределения в объеме модифицирующих

добавок и реализации циклической смены температуры на фронте кристаллизации.

Таким образом, цель данной работы – расширить представление о закономерностях формирования структурно-фазового состояния литейных алюминиевых сплавов в зависимости от параметров частоты, амплитуды и времени вибрационного воздействия на кристаллизующийся расплав.

Материалы и методы

Экспериментальные отливки диаметром 35 мм и высотой 200 мм из сплава марки АК12 были получены методом литья в стальной цилиндрический кокиль с толщиной стенки 45 мм. В ходе эксперимента исходный сплав расплавлялся в муфельной печи в графитово-шамотном тигле. Разливка расплава температурой 720°C производилась в тигель, разогретый до 300°C и установленный на вибростол (рис. 1). В процессе экспериментальных плавов производился контроль виброперемещения, частоты и времени приложения вибрационной обработки. Параметры вибрации измерялись с помощью виброметра МЕГЕОН 09630.

Плотность образцов полученных отливок определялась методом гидростатического взвешивания, твёрдость – на твердомере Металаб 703 с нагрузкой 62,5 кг на сферический индентор диаметром 2,5 мм и выдержкой 10 с. Микроструктура исследуемых сплавов изучалась по металлографическим шлифам на микроскопе Olympus GX71 с применением компенсатора Olympus U-TP530 после электрохимического травления. Эксперименты на растяжение проводились на электромеханической машине Instron 3369 по ГОСТ 1497-84 при скорости перемещения траверсы 0,1 мм/мин на образцах, вырезанных из нижних частей отливок на электроэрозионном станке.

Результаты и обсуждение

Колебания расплава в кокиле генерируются эксцентриковым двигателем, в котором интенсивность регулируется степенью удаления дебалансов от оси вала. Выявлено, что при фиксированном удалении дебалансов от оси вала с повышением частоты колебаний ν от 50 до 100 Гц повышается размах значений виброперемещения S от 99 ± 4 до 102 ± 30 мкм. На рис. 2 представлено продольное сечение отливок, полученных

при удалении дебалансов от центра на 10%. Как видно из представленных рисунков, в объёме отливок присутствуют поры преимущественно в центральной части. Вибрационная обработка расплава во время заливки с частотой 100 Гц и виброперемещением 102 ± 30 мкм обеспечивает равномерное распределение пор по

объёму отливки (рис. 2, *d*), однако количество и общая площадь газовых пузырей выше в сравнении с отливками, полученными при обработке с меньшими частотами. Установлено, что вибрационное воздействие до полной кристаллизации способствует образованию повышенной пористости отливок (рис. 2, *e*).

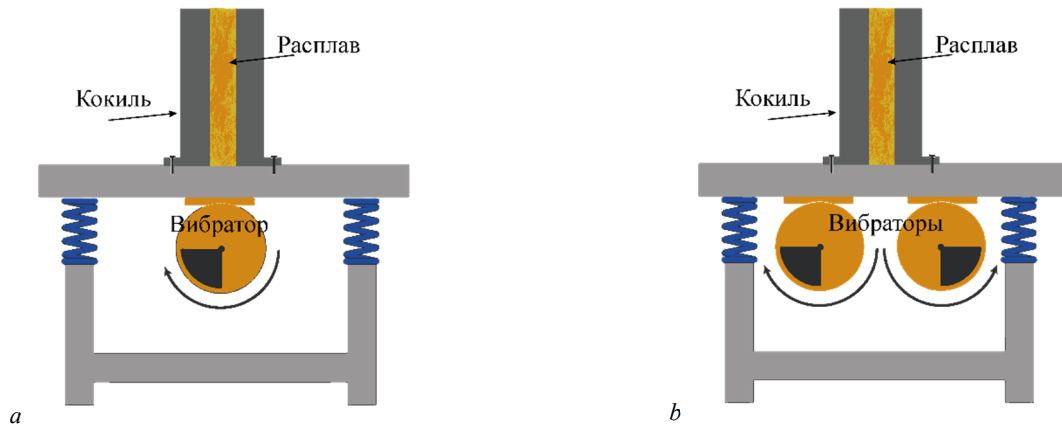


Рис. 1. Устройство вибростола при воздействии на расплав при заливке в кокиль: без резонанса (*a*) и с резонансом при работе двух вибраторов (*b*)

Fig. 1. Vibrating table design for impact on the melt during casting into coquille: without resonance (*a*) and with resonance at operation of two vibrators (*b*)

$S = 0$ мкм
 $\nu = 0$ Гц

a

$S = 103 \pm 12$ мкм
 $\nu = 50$ Гц
1 вибратор

b

$S = 172 \pm 27$ мкм
 $\nu = 50$ Гц
2 вибратора (резонанс)

c

$S = 144 \pm 22$ мкм
 $\nu = 100$ Гц
1 вибратор

d

$S = 99 \pm 27$ мкм
 $\nu = 75$ Гц
(до полной кристаллизации)

e



Рис. 2. Продольное сечение отливок АК12, полученных при вибрационной обработке с частотой и виброперемещением соответственно 0 Гц и 0 мкм (*a*); 50 Гц и 103 ± 12 мкм (*b*); 50 Гц и 172 ± 27 мкм с резонансом (*c*); 100 Гц и 144 ± 22 мкм (*d*); 75 Гц и 99 ± 27 мкм до полной кристаллизации (*e*)

Fig. 2. Longitudinal section of Al-12Si castings obtained by vibration treatment with frequency and vibration displacement respectively of 0 Hz and 0 μm (*a*); 50 Hz and 103 ± 12 μm (*b*); 50 Hz and 172 ± 27 μm (*c*); 100 Hz and 144 ± 22 μm (*d*); 75 Hz and 99 ± 27 μm until complete crystallization (*e*)

Эмпирическим методом установлено, что для дегазации расплава при получении отливок цилиндрического сечения из сплава АК12 эффективна вибрационная обработка во время заливки с частотой 60 Гц и виброперемещением 159 ± 3 мкм (рис. 3). При осмотре с применением измерительной лупы в объёме отливок поры не обнаружены.

Известно, что при литье в кокиль в приграничных участках отливки формируется зона столбчатых дендритных зёрен с параметром разности

$\langle a/b \rangle < 0,5$ (где b – хорда максимальной длины в зерне α -Al, a – хорда максимальной длины в зерне α -Al, перпендикулярная b ; рис. 4, а), что приводит к повышенной возможности образования горячих трещин, анизотропии свойств и пониженным механическим характеристикам. В результате исследования микроструктуры полученных отливок установлено, что применение вибрационной обработки положительно влияет на уменьшение параметра разности.



Рис. 3. Продольное сечение отливки АК12, полученной при вибрационной обработке во время заливки с частотой 60 Гц и виброперемещением 99 ± 4 мкм

Fig. 3. Longitudinal section of Al-12Si casting obtained by vibration treatment during pouring with frequency 60 Hz and vibration displacement 99 ± 4 μ m

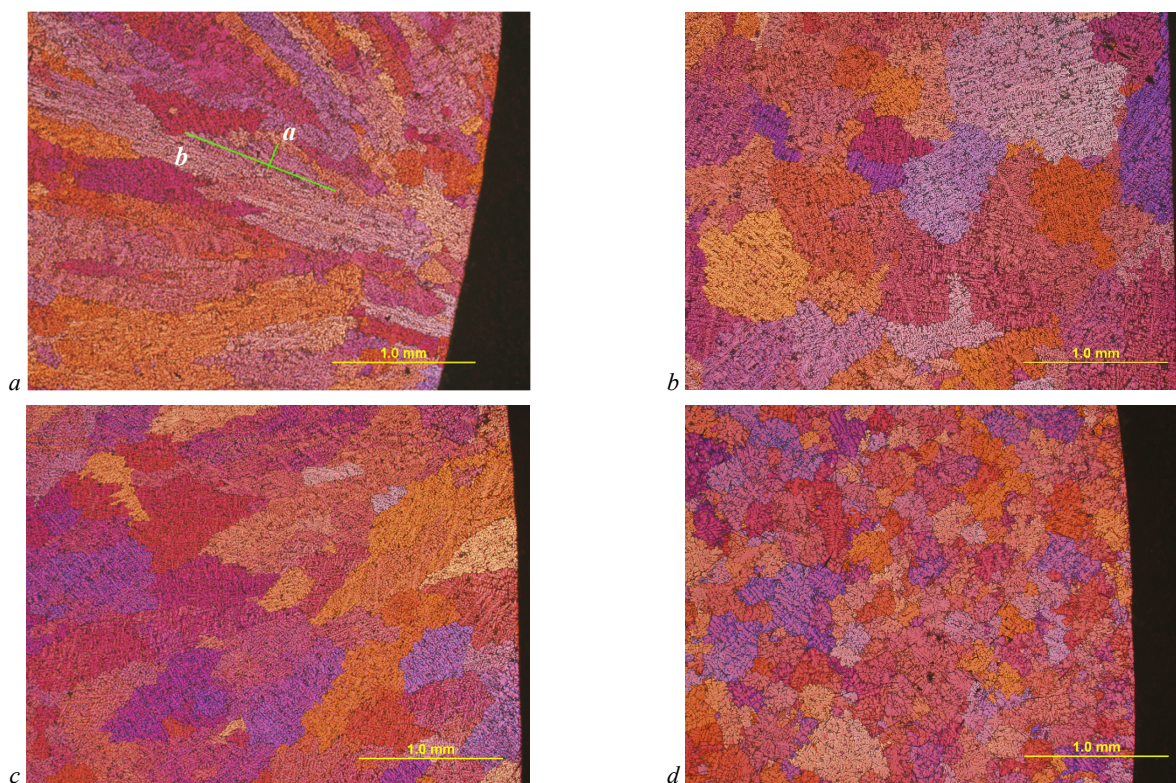


Рис. 4. Зона столбчатых дендритов в сплаве АК12 (а). Структура граничной с кокилем области сплава АК12, обработанного вибрациями с параметрами: $S = 47 \pm 3$ мкм и $\nu = 50$ Гц (b); $S = 99 \pm 4$ мкм и $\nu = 60$ Гц (c), $S = 94 \pm 24$ мкм и $\nu = 75$ Гц при резонансе (d)

Fig. 4. Zone of columnar dendrites in Al-12Si alloy (a). Structure of the boundary region of Al-12Si alloy treated by vibration with parameters: $S = 47 \pm 3$ μ m and $\nu = 50$ Hz (b); $S = 99 \pm 4$ μ m and $\nu = 60$ Hz (c), $S = 94 \pm 24$ μ m and $\nu = 75$ Hz at resonance (d)

В исходном сплаве АК12 формируются главные оси дендритов α -Al [5] с размером 181 ± 23 мкм и значением параметра $\langle a/b \rangle = 0,26$. В результате

вибрационной обработки с частотой колебаний 50–75 Гц и виброперемещением 85–115 мкм повышается значение параметра разности до 0,48–0,61.

Важно отметить, что обработка с частотой 50 Гц и виброперемещением 47 ± 3 мкм приводит к формированию крупных зёрен α -Al (509 ± 293 мкм; рис. 4, *b*), а резонанс способствует образованию зёрен α -Al меньших размеров (294 ± 123 мкм; рис. 4, *d*).

На рис. 5 представлена микроструктура центральных зон исследуемых отливок. Установлено, что вибрационная обработка расплава с частотой 60 Гц и виброперемещением 99 ± 4 мкм обеспечивает снижение среднего размера зерна $\langle d_{cp} \rangle$ α -Al с 520 ± 334 мкм

(структура исходного сплава без обработки; рис. 5, *a*) до 333 ± 162 мкм (рис. 5, *c*). В то же время вибрационная обработка расплава с резонансом способствует большему снижению среднего размера зерна α -Al.

Так, обработка расплава с $S = 94 \pm 24$ мкм и $\nu = 75$ Гц приводит к измельчению зерна α -Al до 227 ± 98 мкм, однако меньший размер зерен сочетается с наличием внутренних пор. Обработка расплава с виброперемещением и 85–100 мкм и частотой 50–60 Гц слабо влияет на размер α -Al, снижая значение $\langle d_{cp} \rangle$ на 7–15%.

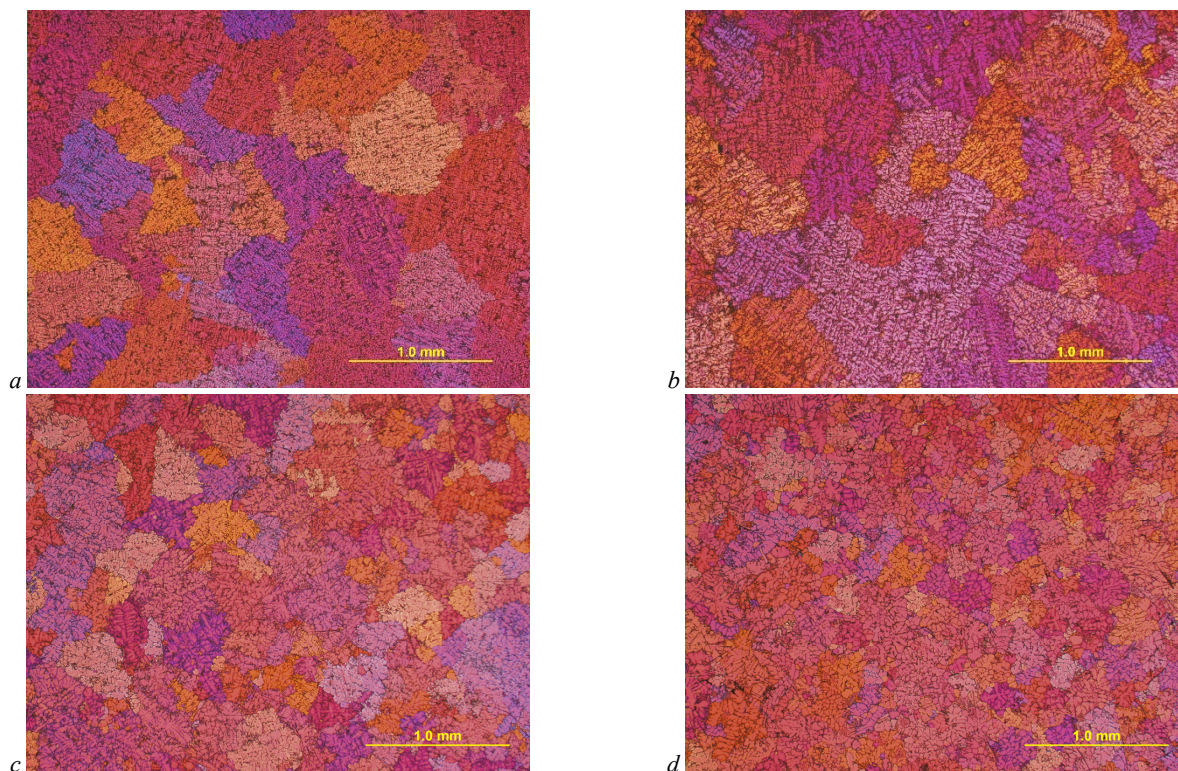


Рис. 5. Микроструктура в центральной части исследуемых отливок сплава АК12: без обработки расплава (*a*), с вибрационными параметрами $S = 47 \pm 3$ мкм и $\nu = 50$ Гц (*b*), $S = 99 \pm 4$ мкм и $\nu = 60$ Гц (*c*); $S = 94 \pm 24$ мкм и $\nu = 75$ Гц при резонансе (*d*)

Fig. 5. Microstructure in the central part of the investigated Al-12Si alloy castings: without melt treatment (*a*), with vibration parameters $S = 47 \pm 3$ μm and $\nu = 50$ Hz (*b*); $S = 99 \pm 4$ μm and $\nu = 60$ Hz (*c*), $S = 94 \pm 24$ μm and $\nu = 75$ Hz at resonance (*d*)

В рамках исследования микроструктуры полученных отливок определено, что с уменьшением среднего размера зерна α -Al в сплаве АК12 увеличивается размер дендритной ячейки (рис. 6). Так, в исходном сплаве АК12 без вибрационной обработки средний размер дендритной ячейки составляет $11,4 \pm 1,4$ мкм. Обработка расплава с резонансом при частоте колебаний 75 Гц и виброперемещении 94 ± 24 мкм приводит к уменьшению $\langle d_{cp} \rangle$ α -Al на 44% и увеличению дендритной ячейки до $28,8 \pm 3,6$ мкм.

По результатам измерения плотности исследуемых отливок установлено, что максимальные значения плотности фиксируются в нижней части 2,69–

2,71 г/см³ и близки к таковым сплава АК12 послековки (2,721 г/см³) [6]. Вибрационная обработка расплава во время заливки с частотой 60 Гц и виброперемещением 99 ± 4 мкм позволяет получать отливки со значениями плотности, однородными по высоте и близкими к компактным (табл. 1).

В нижних, центральных и верхних поперечных сечениях исследуемых отливок измерялись значения твердости согласно схеме на рис. 7. Установлено, что значения твердости во всех сечениях всех групп сплавов увеличиваются от центра к наружной части. В отливках АК12, полученных без вибрационной обработки расплава, значения твердости явно

коррелируют с показателями плотности по высоте отливок: минимальные значения твердости в средней части, где фиксируется максимальная пористость (табл. 1). Обработка расплава во время заливки с

частотой 60 Гц и виброперемещением 99 ± 4 мкм обеспечивает повышение значений твердости относительно аналогичных исследуемых участков отливок сплава без виброобработки.

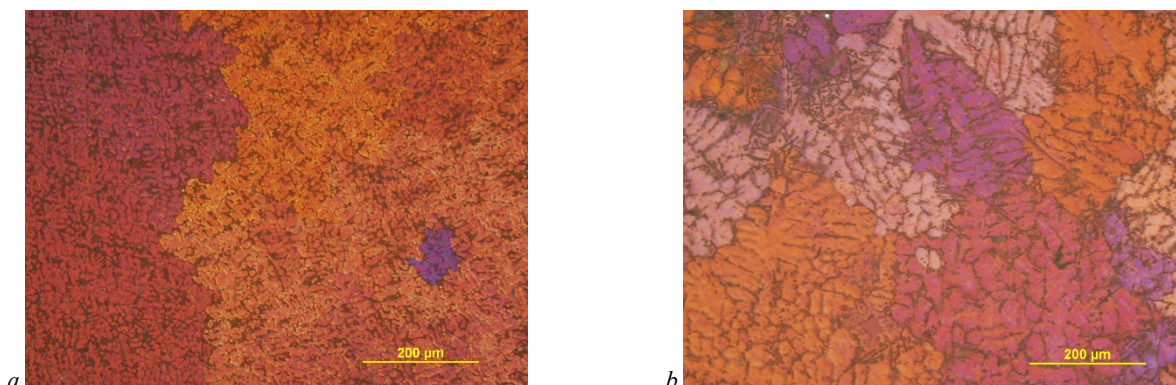


Рис. 6. Оптические изображения дендритных ячеек зёрен α -Al в отливках без обработки расплава (a) и с вибрационными параметрами $S = 94 \pm 24$ мкм и $v = 75$ Гц при резонансе (b)

Fig. 6. Optical images of dendritic cells of α -Al grains in castings without melt treatment (a) and with vibration parameters $S = 94 \pm 24$ μm and $v = 75$ Hz at resonance (b)

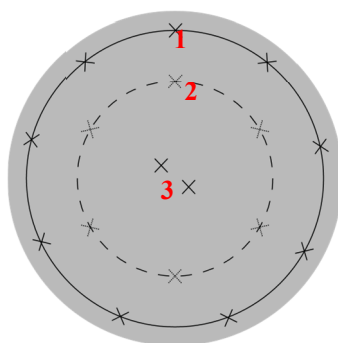


Рис. 7. Схема индентирования нижних, центральных и верхних поперечных сечений исследуемых отливок: 1 – зона уколов, близких к границе отливки; 3 – зона уколов центральной части отливки; 2 – зона уколов между зонами 1 и 3

Fig. 7. Scheme of indentation of the lower, central and upper cross-sections of the investigated castings: 1 – zone of indentation close to the casting boundary; 3 – zone of indentation of the central part of the casting; 2 – zone of indentation between zones 1 and 3

Т а б л и ц а 1

Значения плотности и твёрдости различных сегментов сплава АК12 с применением и без применения вибрационной обработки расплава

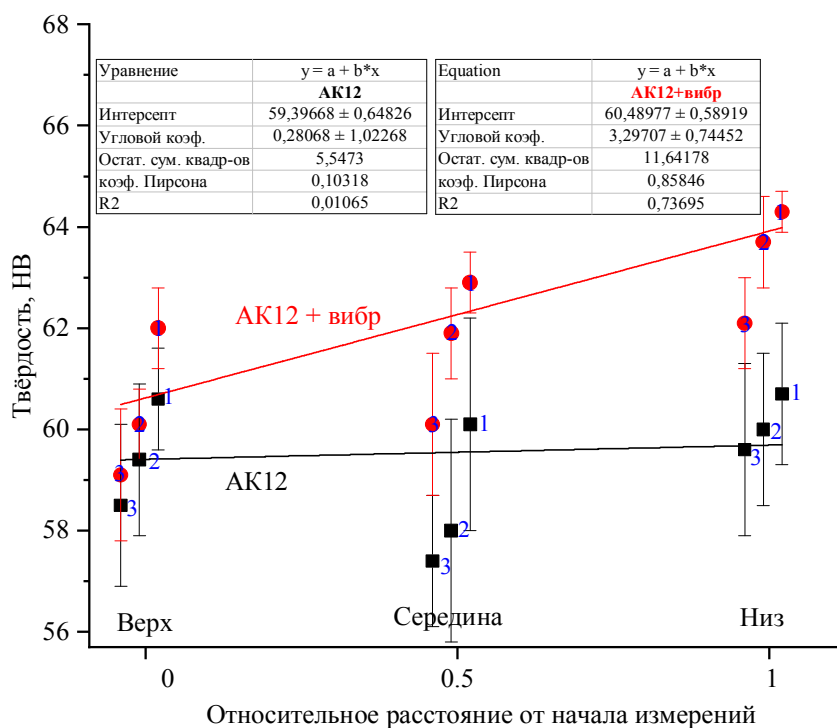
Параметры вибрации	Сегмент	Плотность, г/см ³	Твёрдость, НВ			R ²
			1	2	3	
$S = 99 \pm 4$ мкм $v = 60$ Гц	Верх	$2,70 \pm 0,01$	$62 \pm 0,8$	$60,1 \pm 0,7$	$59,1 \pm 1,3$	0,71521
	Середина	$2,71 \pm 0,01$	$62,9 \pm 0,6$	$61,9 \pm 0,9$	$60,1 \pm 1,4$	
	Низ	$2,71 \pm 0,01$	$64,3 \pm 0,4$	$63,7 \pm 0,9$	$62,1 \pm 0,9$	
$S = 0$ мкм $v = 0$ Гц	Верх	$2,68 \pm 0,01$	$60,6 \pm 1$	$59,4 \pm 1,5$	$58,5 \pm 1,6$	0,00608
	Середина	$2,66 \pm 0,03$	$60,1 \pm 2,1$	$58 \pm 2,2$	$57,4 \pm 1,3$	
	Низ	$2,69 \pm 0,01$	$60,7 \pm 1,4$	$60 \pm 1,5$	$59,6 \pm 1,7$	

Примечание: 1, 2, 3 – участки измерения твердости в поперечном сечении исследуемых отливок согласно схеме на рис. 7; R² – коэффициент детерминации аппроксимирующей прямой на рис. 8.

На рис. 8 представлены значения твердости отливок, приведенные в табл. 1, которые были аппроксимированы линейной функцией. Как известно, коэффициент детерминации R²

аппроксимирующей прямой – это показатель, характеризующий силу влияния группировочного признака на образование общей вариации. Коэффициент R^2 , соответствующий отливкам сплава АК12 с обработкой расплава во время заливки с частотой 60 Гц и виброперемещением 99 ± 4 мкм, равен 0,71521 и

много больше коэффициента, соответствующего аппроксимирующей прямой сплава без обработки (0,00608). Можно сделать вывод о существенно большей однородности по значениям твердости сплава, расплав которого подвергался вибрационному воздействию.



Участки 1, 2, 3 на графике – схема индентирования поперечных сечений отливок согласно схеме на рис. 7

Рис. 8. Зависимость значений твердости от участка исследуемых отливок и линейная аппроксимация значений твердости по всей отливке

Fig. 8. Dependence of hardness values on the section of the investigated castings and linear approximation of hardness values over the whole casting

Результаты расшифровки диаграмм нагружения исследуемых отливок представлены в табл. 2. Значения предела текучести, предела прочности и максимальных деформаций до разрушения сплава без применения вибрационной обработки составляют 152 МПа, 178 МПа и 2,4% соответственно. Обработка расплава вибрацией при кристаллизации

способствует повышению механических характеристик, максимальный эффект данного способа обработки достигается при частоте 60 Гц и виброперемещении 99 ± 4 мкм, что способствует повышению значений предела текучести от 152 до 196 МПа, предела прочности – от 178 до 241 МПа и максимальных деформаций до разрушения – от 2,4 до 4,4%.

Таблица 2

Значения $\langle d_{cp} \rangle$ и механических характеристик сплава АК12 с применением и без применения вибрационной обработки расплава

Сплав	$\langle d_{cp} \rangle$, мкм	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	ϵ_{max} , %
S = 0 мкм $v = 0$ Гц	520 ± 334	152 ± 11	178 ± 17	$2,4 \pm 0,4$
S = 99 ± 4 мкм $v = 60$ Гц	333 ± 162	196 ± 7	241 ± 10	$4,4 \pm 0,5$
S = 94 ± 24 мкм $v = 75$ Гц резонанс	227 ± 98	179 ± 7	219 ± 11	$3,8 \pm 0,4$

Примечание: $\langle d_{cp} \rangle$ — средний размер зерна; $\sigma_{0,2}$ — предел текучести; σ_b — предел прочности; ϵ_{max} — максимальные деформации до разрешения.

В сплаве АК12 отмечается повышение значений предела текучести после вибрационной обработки расплава, что может быть связано с измельчением среднего размера зерна по закону Холла–Петча [7]:

$$\Delta\sigma_{H-P} = \frac{k_f}{\sqrt{D_0 - D_1}},$$

где D_0 и D_1 – средний размер зерна в исходном и модифицированном состоянии; k_f – параметр материала (для алюминиевых сплавов с размером зерна больше 100 мкм $\sim 5,2 \text{ МПа} \cdot \text{мм}^{1/2}$ [8]). Расчетный вклад $\Delta\sigma_{H-P}$ в повышение значений $\sigma_{0,2}$ сплава АК12, полученного при резонансной вибрационной обработке (см. табл. 2), составляет 61 МПа. Фактически же повышение значений $\sigma_{0,2}$ фиксируется на уровне 27 МПа, что должно быть связано с наличием пор в объеме слитка, препятствующих полному упрочнению от измельчения зеренной структуры. Это наглядно демонстрируется в слитках, полученных при обработке расплава с виброперемещением 99 ± 4 мкм и частотой 60 Гц без резонанса, обеспечивающей высокую плотность сплава. Расчетный вклад $\Delta\sigma_{H-P}$ данных слитков составляет 12 МПа, однако получение структуры без

видимой пористости обеспечивает повышение значений $\sigma_{0,2}$ сплава АК12 на 44 МПа со 125 до 196 МПа.

Выводы

Определено, что вибрационная обработка расплава в процессе кристаллизации эффективно модифицирует зеренную структуру α -Al. Вибрационная обработка положительно влияет на уменьшение параметра разноосности в граничной зоне отливок. Применение резонансной вибрационной обработки расплава в процессе кристаллизации способствует измельчению размеров зерен α -Al, однако не эффективно для дегазации расплава.

Установлено, что вибрационная обработка расплава во время заливки с частотой 60 Гц и виброперемещением 99 ± 4 мкм обеспечивает получение отливок без видимой пористости; снижение среднего размера зерна α -Al на 36%; повышение значений твердости на 1–6,7% в зависимости от участка отливки; увеличение значений предела текучести на 29%, предела прочности – на 35% и максимальных деформаций до разрушения – на 83%.

Список источников

1. Хворинов Н.И. Кристаллизация и неоднородность слитка. М.: Металлургия, 1958. 392 с.
2. Оно А. Затвердевание металлов / пер. с англ. М.: Металлургия, 1980. 152 с.
3. Найдек В.Л., Эльдарханов А.С., Нурадинов А.С., Таранов Е.Д. О механизме воздействия вибрации на кристаллизацию и структурообразование сплавов // Литейное производство. 2003. № 9. С. 13–15.
4. Морин С.В. Комплексное исследование вибрационного воздействия на кристаллизацию и свойства отливок из алюминиевых сплавов: дис. ... канд. техн. наук. Новокузнецк: СибГИУ, 2005. 169 с.
5. Белов Н.А., Савченко С.В., Белов В.Д. Атлас микроструктур промышленных силуминов: Справ. М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. 204 с.
6. Скрябин М.Л. Современные материалы для поршней двигателей внутреннего сгорания // Сборник научных трудов Международной конференции «Наука – Технология – Ресурсосбережение». 2016. № 12. С. 374–379.
7. Shaha S.K. et al. Effect of Cr, Ti, V, and Zr micro-additions on microstructure and mechanical properties of the Al-Si-Cu-Mg cast alloy // Metallurgical and Materials Transactions: A. 2016. № 47. P. 2396–2409. doi: 10.1007/s11661-016-3365-2
8. Зуев Л.Б., Зариковская Н.В., Федосова М.А. Макролокализация пластического течения в алюминии и соотношение Холла–Петча // Журнал технической физики. 2010. Т. 80, № 9. С. 68–74.

References

1. Khvorinov, N.I. (1958) *Kristallizatsiya i neodnorodnost' slitka* [Crystallization and heterogeneity of the ingot]. Moscow: Metallurgiya.
2. Ono, A. (1980) *Zatverdevaniye metallov* [Solidification of metals]. Moscow: Metallurgiya.
3. Naydek, V.L., Eldarkhanov, A.S., Nuradinov, A.S. & Taranov, E.D. (2003) O mekhanizme vozdeystviya vibratsii na kristallizatsiyu i strukturoobrazovaniye splavov [On the mechanism of the effect of vibration on the crystallization and structure formation of alloys]. *Liteynoye proizvodstvo – Foundry*. 9. pp. 13–15.
4. Morin, S.V. (2005) *Kompleksnoye issledovaniye vibratsionnogo vozdeystviya na kristallizatsiyu i svoystva otlivok iz alyuminiyevykh splavov* [Comprehensive study of vibration effects on crystallization and properties of castings from aluminum alloys]. Cand. Sc. Thesis. Novokuznetsk: SibGIU.
5. Belov, N.A. Savchenko, S.V. & Belov, V.D. (2009) *Atlas mikrostruktur promyshlennykh siluminov* [Atlas of microstructures of industrial silumins]. Moscow: Publ. House of MISiS.
6. Skryabin, M.L. (2016) *Sovremennyye materialy dlya porshney dvigateley vnutrennego sgoraniya* [Modern materials for pistons of internal combustion engines]. *Sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnoy konferentsii "Nauka – Tekhnologiya – Resursosberezheniye"* – Collection of scientific papers of the International Conference "Science – Technology – Resource Saving". 12. pp. 374–379.
7. Shaha, S.K. et al. (2016) Effect of Cr, Ti, V, and Zr micro-additions on microstructure and mechanical properties of the Al-Si-Cu-Mg cast alloy. *Metallurgical and Materials Transactions: A*. 47. pp. 2396–2409. doi: 10.1007/s11661-016-3365-2

8. Zuev, L.B., Zarikovskaya, N.V. & Fedosova, M.A. (2010) Makrolokalizatsiya plasticheskogo techeniya v alyuminii i sootnosheniye Kholla-Petcha [Macrolocalization of plastic flow in aluminum and the Hall-Petch relation]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki – Journal of Technical Physics*. 80(9). pp. 68–74.

Информация об авторах:

Кахидзе Николай Иверьевич – младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kakhidze.n@yandex.ru

Мубаракوف Рауль Габиденович – инженер-исследователь лаборатории нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: raul.mub@mail.ru

Синкина Ирина Леонидовна – студентка физико-технического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: sinkinairinal927@gmail.com

Жуков Илья Александрович – доктор технических наук, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: gofra930@gmail.com

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Kakhidze Nikolay I., junior researcher, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kakhidze.n@yandex.ru

Mubarakov Raul G., research engineer, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: raul.mub@mail.ru

Sinkina Irina L., student, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sinkinairinal927@gmail.com

Zhukov Ilya A., Dr. Sc. (Engineering), head of laboratory, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gofra930@gmail.com

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 28.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 28.11.2023; accepted for publication 12.12.2023

Научная статья
УДК 538.91
doi: 10.17223/7783494/4/7

Покрытие из фосфата кальция, улучшающее биоактивные свойства сверхэластичных NiTi имплантатов

Екатерина Сергеевна Марченко¹, Гульшарат Аманболдыновна Байгонакова²,
Кирилл Максимович Дубовиков³, Евгений Богданович Топольницкий⁴

^{1, 2, 3} *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

⁴ *Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия*

¹ 89138641814@mail.ru

² gat27@mail.ru

³ kirill_dubovikov@mail.com

⁴ e_topolnitskiy@mail.ru

Аннотация. Покрытия из фосфата кальция зарекомендовали себя в качестве потенциального компонента имплантатов. В данном исследовании плазменное высокочастотное распыление было использовано для получения покрытия из фосфата кальция на подложке NiTi. Установлено, что напыленный слой состоит из гидроксиапатита и β -трикальцийфосфата, а подложка содержит NiTi B2-аустенит и Ti₂Ni. Тесты на смачиваемость и испытания in vitro доказывают, что полученное покрытие из фосфата кальция улучшает пролиферацию клеток.

Ключевые слова: никелид титана, гидроксиапатит, покрытие, напыление, биосовместимость

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 19-72-10105, <https://rscf.ru/project/19-72-10105/>

Для цитирования: Марченко Е.С., Байгонакова Г.А., Дубовиков К.М., Топольницкий Е.Б. Покрытие из фосфата кальция, улучшающее биоактивные свойства сверхэластичных NiTi имплантатов // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 63–71. doi: 10.17223/7783494/4/7

Original article
doi: 10.17223/7783494/4/7

Calcium phosphate coating improving the bioactive properties of superelastic NiTi implants

Ekaterina S. Marchenko¹, Gulsharat A. Baigonakova², Kirill M. Dubovikov³, Evgeniy B. Topolnitskiy⁴

^{1, 2, 3} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

⁴ *Siberian State Medical University, Tomsk, Russian Federation*

¹ 89138641814@mail.ru

² gat27@mail.ru

³ kirill_dubovikov@mail.com

⁴ e_topolnitskiy@mail.ru

Abstract. The calcium phosphate coatings have proven themselves as potential component of the implants but there are no any works dedicated to this coating applied on NiTi substrate by plasma-assisted RF sputtering. In this article plasma-assisted RF sputtering was used to obtain calcium phosphate coating on NiTi substrate. It was determined that sputtered layer consists of the hydroxyapatite with monoclinic crystal structure and β -tricalcium phosphate and substrate contains NiTi B2-austenite and Ti₂Ni. EDS analysis shows the coating contain only calcium, phosphorus and oxygen which are the main parts of the hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate. Load-unload bending test demonstrate that the sample with ~ 30 μ m layer is deformed up to 4% at 1100 MPa without significant residual stress. Wettability and in vitro tests prove that obtained calcium phosphate coating improves the cell proliferation.

Keywords: titanium nickelide, hydroxyapatite, coating, sputtering, biocompatibility

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Science Foundation, Project No. 19-72-10105, <https://rscf.ru/project/19-72-10105/>

For citation: Marchenko, E.S., Baigonakova, G.A., Dubovikov, K.M. & Topolnitskiy, E.B. (2023) Calcium phosphate coating improving the bioactive properties of superelastic NiTi implants. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 63–71. doi: 10.17223/7783494/4/7 (In Russian).

Введение

Поиск безопасных и эффективных методов устранения костных дефектов и стабилизации костных анатомических структур неразрывно связан с эволюцией оперативных технологий в травматологии и ортопедии, нейрохирургии, реконструктивно-восстановительной хирургии и онкологии. В мировом научном сообществе особую актуальность эта тематика приобрела при решении вопросов пластического замещения костных дефектов у пациентов онкологического профиля (в частности, торакальной онкологии), а также при коррекции травматических повреждений каркаса грудной клетки, особенно в условиях остеопороза. Сплавы на основе NiTi активно используются в медицине, так как в определенной области гомогенности NiTi способен проявлять такие свойства, как сверхэластичность и эффект памяти формы за счет мартенситных превращений, индуцированных внешним напряжением и температурой соответственно [1–4]. Благодаря этим свойствам появились биосовместимые пористые и сверхэластичные имплантаты из никелида титана, а их успешное применение в качестве фиксирующих и армирующих конструкций при одномоментной и отсроченной реконструкции открыли возможность для дальнейшего совершенствования этих технологий. Также отличительной особенностью данного материала является способность к пассивации, за счет чего повышается сопротивляемость коррозии сплава и создается помеха сегрегации никеля из матрицы к поверхности. Формирование оксидов также благоприятно сказывается биологической активности клеток.

Однако несмотря на вышеуказанные преимущества NiTi у него имеется и ряд недостатков. Один из них связан с сегрегацией ионов никеля из матрицы при длительной эксплуатации имплантата в агрессивной хлорсодержащей среде организма под циклическими динамическими нагрузками. Химическая коррозия, действующая на изделие из NiTi со стороны органических жидкостей, вызывает деградацию материала, а знакопеременное механическое воздействие живых тканей может разрушить корродирующий имплантат в точках его фиксации, миграции и привести к повреждению прилежащих органов и анатомических структур, развитию инфекционных осложнений. Никель является токсичным элементом для живого организма, который может спровоцировать как аллергические реакции, так и образование раковых опухолей [1, 5, 6], поэтому крайне важно при изготовлении медицинского имплантата убедиться в том, что он выдержит все нагрузки, которым подвергнется со стороны организма.

Для защиты сплавов от коррозии часто прибегают к различным модификациям поверхности, включая нанесение коррозионностойких покрытий. При этом само покрытие не должно быть слишком толстым, так как фазы, формирующие покрытие, не обладают свойствами сверхэластичности и эффекта памяти формы по сравнению с матрицей, что неизбежно приведет к растрескиванию покрытия при знакопеременных нагрузках. В работах [7, 8] были разработаны коррозионностойкие плотные, но тонкие (до 250 нм) поверхностные слои из интерметаллических оксинитридов, обеспечивающие защитную функцию имплантатам из сплавов никелида титана даже в условиях динамических нагрузок и при этом незначительно влияет на проявление сверхупругого поведения.

Коррозионностойкие покрытия могут незначительно улучшить биоактивность, поэтому одним из способов модификации поверхности является создание композитных покрытий, где внутренний слой обеспечивает коррозионную стойкость, а внешний – высокую интеграцию и биоактивность [9, 10]. Одним из самых популярных соединений, используемых для изготовления биоактивных покрытий, является кальций фосфат [9, 11, 12]. Свое признание Ca-P получил из-за того, что фазы на его основе являются основными составляющими минеральной части кости человека [13]. Этот факт поспособствовал тому, что Ca-P начали наносить самыми различными методами с целью исследования его структуры и свойств. Существует достаточно много способов формирования кальций-фосфатного покрытия на металлической подложке, и у каждого есть как недостатки, так и достоинства. Например, метод с использованием золь-геля позволяет наносить покрытие на детали любой геометрии, но при этом является достаточно дорогим, после него необходимо дополнительное термическое воздействие для кристаллизации покрытия [14]. Методом газотермического распыления наносится толстое кальций-фосфатное покрытие, которое имеет плохую адгезию к подложке, но при этом такой способ является достаточно дешевым, а само покрытие формируется быстро [15]. Существуют также магнетронное и ВЧ-распыления, позволяющие сформировать на подложке плотное, тонкое, бездефектное покрытие, обладающее высокой адгезией, но при этом сам процесс нанесения длится достаточно долго и невозможно контролировать молярное соотношение между Ca и P [16, 17]. Последнее является важным, так как было установлено, что соотношение Ca/P, равное 1,67, является оптимальным при заживлении [13].

Анализируя литературу, мы обнаружили, что нет работ, посвященных нанесению кальций-фосфатного

покрытия методом плазменно-ассистированного ВЧ-распыления на NiTi подложку. Данный способ выбрали также и потому, что он позволяет наносить материалы с диэлектрическими свойствами, к которым и относится гидроксиапатит [18]. Поэтому целью данной работы является дополнение уже имеющихся знаний о нанесении кальций-фосфатных покрытий, а также исследование структуры и биоактивных свойств полученного покрытия.

Материалы и методы

Для изготовления NiTi использовали метод индукционного литья путем переплава губчатого Ti и Ni марки H1 по схеме: Ti – $49,72 \pm 0,18$ ат. %, Ni – $50,28 \pm 0,23$ ат. %. Выплавка производилась в атмосфере чистого инертного газа аргона при температуре 1300°C . Режим остывания слитков в печи с целью предотвращения растрескивания был не больше $10^\circ\text{C}/\text{с}$. Методом электроэрозионной резки были получены пластины для исследований размерами $10 \times 10 \times 1$ мм, а для изгиба изготовили отдельную размером $30 \times 10 \times 3$ мм. После этого производили стандартную подготовку поверхности шлифованием и полировкой. Непосредственно перед напылением образцы очищались в ультразвуковой ванне с использованием спирта.

Метод плазменно-ассистированного ВЧ-распыления, разработанный в ИСЭ СО РАН, г. Томск, использовался для формирования кальций-фосфатного покрытия. Суть метода заключается в следующем: подложка NiTi и порошковая Ca-P мишень диаметром 200 мм помещаются в вакуумную камеру, где производится откачка до давления 5×10^{-3} Па. В камеру подается аргон до давления 0,3 Па, включается плазменный генератор ПИНК, ток разряда 30 А, подается отрицательное напряжение смещения на подложку для очистки и активации поверхности аргоновой плазмой. После обработки поверхности включается ВЧ-генератор, мощность 600 Вт, подключенный к мишени, для инициации процесса распыления материала. Формирование покрытия на поверхности подложки происходит в результате подачи на нее напряжения смещения. Процесс напыления проводили со временем осаждения 8 ч и скоростью нанесения $0,8$ мкм/ч, чтобы получить покрытие толщиной около 6 мкм.

Рентгеновский дифрактометр Наоуан DX-2700BH был использован для анализа фазового состава полученных образцов с покрытием. Съемку производили в излучении Cu-K α в стандартном режиме в симметричной геометрии съемки Брэгга-Брентано со следующими параметрами: ток 40 мА, напряжение 30 кВ, шаг $0,01^\circ$, время 0,2 с.

Качественный анализ проводили с использованием программного обеспечения Profex и базы данных Crystallography Open Database.

Структуру поверхности образцов исследовали методом SEM с использованием Thermo Fisher Axia ChemiSEM в режиме детектирования вторичных электронов (SE). EDS проводили для определения элементного состава поверхности образцов.

Для измерения краевого угла смачивания поверхности использовали метод сидячей капли на приборе EasyDrop DSA20E (KRÜSS, Германия). В качестве тестовых жидкостей использовали воду и диодметан, так как для них известны свободная энергия поверхности и ее поляризационная и дисперсионная составляющие. Свободную энергию поверхности (СЭП) рассчитывали методом Оунса, Вендта, Рабеля и Кельбле. Измерения угла смачивания проводили при комнатной температуре.

Методом атомно-силовой микроскопии (AFM) на сканирующем зондовом микроскопе «НТ-МДТ» с вакуумной камерой SOLVER HV исследовали морфологию нанесенного покрытия в полуконтактном режиме.

Испытания на изгиб проводили на пластинах сплава TiNi размером $30 \times 10 \times 3$ мм в режиме «нагрузка-разгрузка» до 4% деформации на машине растяжения INSTRON 3369 со скоростью 0,1 мм/мин при комнатной температуре.

Мезенхимальные стволовые клетки костного мозга крысы были использованы для исследования биосовместимости образцов. Клетки культивировались в среде, состоящей из DMEM/F12 («Панэко», РФ), с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки (FBS), антибиотиков (100 ЕД/мл пенициллина и 100 мг/мл стрептомицина) и 2 мМ L-глутамин при 37°C во влажной атмосфере с содержанием 5% CO $_2$. Инкубация происходила в 12-луночных планшетах для культивирования клеток.

Результаты

Методом XRD было установлено (рис. 1), что монокристаллическая подложка из сплава NiTi состоит из фазы NiTi в кристаллографической модификации B2-аустенита (кубическая сингония, $a = 2,99$ Å). Помимо этого, также было обнаружено интерметаллическое соединение Ti $_2$ Ni (кубическая сингония, $a = 11,24$ Å), которое является фазой, возникающей во время производства сплава методом индукционного литья. Были зафиксированы рефлексы кальций-фосфатных фаз: гидроксиапатита и трикальций фосфата. Эти соединения формируют нанесенное покрытие, при этом гидроксиапатит имеет моноклинную сингонию ($a = 9,39$ Å, $b = 6,87$ Å, $c = 2a$, $\gamma = 120^\circ$), тогда как в

костях данная фаза имеет гексагональную структуру ($a = b = 9,4 \text{ \AA}$, $c = 6,86 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$) [19]. Трикальций фосфат (ромбоэдрическая сингония, $a = 5,23 \text{ \AA}$, $c = 18,60 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$) наряду с гидроксиапатитом является

наиболее изученной фазой [20]. Обе эти фазы благоприятно влияют на регенерацию костной ткани, что демонстрирует способность плазменно-ассистированного ВЧ-распыления наносить биоактивные покрытия.

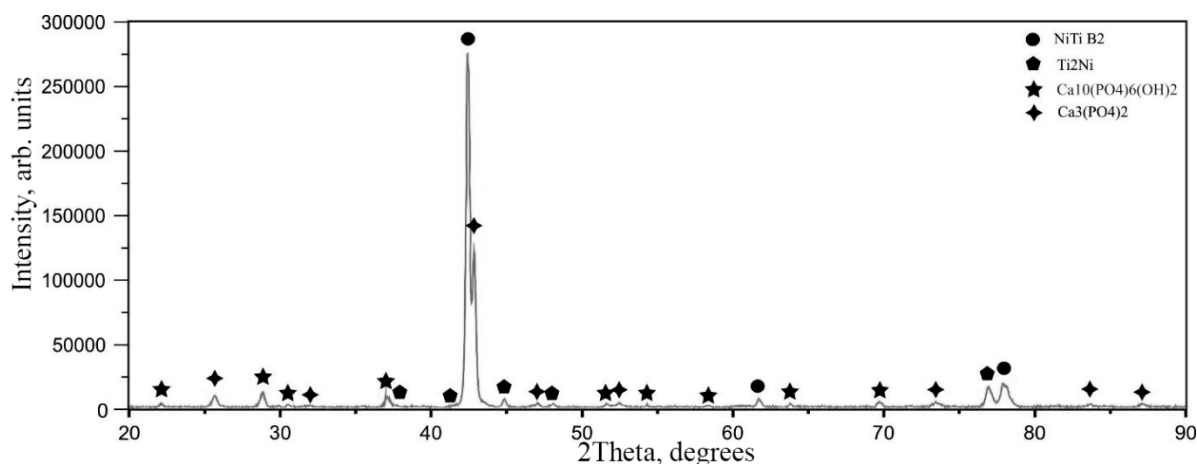


Рис. 1. Рентгенограмма образца с нанесенным кальций-фосфатным покрытием

Fig. 1. X-ray pattern of the sample with a calcium phosphate coating

Как уже отмечалось ранее, имплантаты в организме постоянно находятся под динамическими нагрузками, поэтому необходимо исследовать влияние внешних напряжений на состояние покрытия. На рис. 2 представлены результаты SEM и EDS изогнутого сплава NiTi с кальций-фосфатным покрытием. Толщина сформировавшегося слоя оказалась равной примерно 6 мкм. Величины деформации, составившей 4%, оказалось недостаточно для возникновения трещин или сколов в центральной части нанесенного покрытия. При этом по краям исследуемого образца

виднеются небольшие трещины и оголенные участки матрицы размером примерно 3 мкм. Методом EDS было показано, что покрытие состоит из основных элементов для фаз гидроксиапатита и трикальций фосфата, т.е. из кальция, фосфора и кислорода. Причем их распределение по всему покрытию равномерно. Но стоит отметить тонкий слой толщиной примерно 2–3 мкм, обогащенный кальцием и фосфором и видимый также на SEM фотографии, под основным покрытием, т.е. сформировавшееся покрытие имеет градиентную структуру.

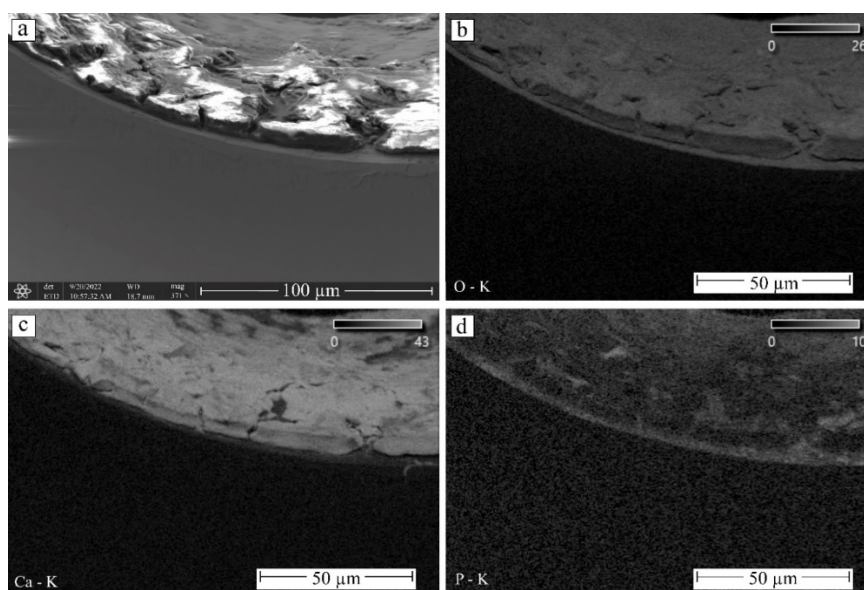


Рис. 2. SEM поперечного сечения образца с кальций-фосфатным покрытием при изгибе до деформации в 4% (a); O₂ (b); Ca (c); P (d)

Fig. 2. SEM of the cross section of a sample with a calcium phosphate coating under bending to a strain of 4% (a); O₂ (b); Ca (c); P (d)

Механические испытания, реализованные по схеме «нагрузка-разгрузка» при изгибе (рис. 3), показали, что область упругой деформации аустенита исследуемого композита заканчивается при значении внешнего напряжения, соответствующего значению в 984 ± 10 МПа при деформации $0,59 \pm 0,02\%$. Мартенситное плато, в котором происходят прямые

мартенситные превращения, индуцированные внешним напряжением, имеет протяженность вплоть до $4,2 \pm 0,02\%$ деформации, а напряжение не превышает 1150 ± 10 МПа. При разгрузке материала формируется петля гистерезиса, а сам композит возвращается в свою исходную форму. При этом остаточная деформация не превышает $0,02\%$.

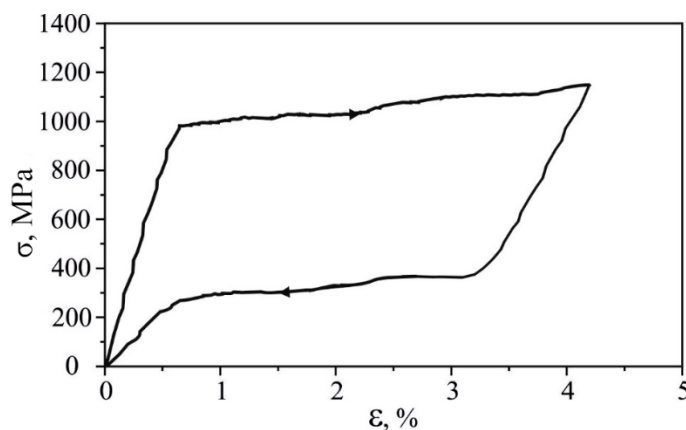


Рис. 3. $\sigma(\varepsilon)$ диаграмма «нагрузка-разгрузка» при изгибе монолитной пластины из сплава никелида титана с покрытием Ca-P

Fig. 3. $\sigma(\varepsilon)$ “load-unload” bending deformation diagram of the monolithic NiTi plate with Ca-P coating

Атомно-силовая микроскопия была использована для более детального исследования структуры и свойств поверхности. На рис. 4 представлены топографическая (a) и фазовая (b) карты размером 3×3 мкм. По карте распределения высот видно, что поверхность обладает плотной структурой, но при этом имеются небольшие трещины глубиной не больше $0,1$ мкм. Карта фазового контраста была получена в результате полуконтактной съемки, когда кончик зонда касался поверхности. Во время касания на него воздействовали кулоновские, адгезивные, капиллярные и другие силы, вызывающие фазовый сдвиг колебаний, позволяющий формировать фазовое изображение поверхности, которое отражает различие в свойствах между разными участками. Получившаяся карта показывает, что поверхность имеет одни и те же свойства в разных областях. При этом небольшое включение в верхней части поверхности и трещины обладают иными свойствами. Вероятнее всего, на этих участках имеются другие фазы. Также был рассчитан параметр шероховатости R_a , равный $2,04$ нм, для наиболее ровного участка поверхности на топографической карте (рис. 4, c). Также была попытка получить карты распределения заряда по поверхности, но этого не удалось достичь, что говорит о наличии диэлектрических свойств у сформировавшегося покрытия.

Чтобы предварительно предсказать поведение клеток на поверхности, было проведено испытание поверхности смачиванием методом сидячей капли.

Для этого эксперимента также исследовали и монолитный NiTi без покрытия, чтобы убедиться, что нанесенное покрытие действительно является более гидрофильным. Значения краевого угла смачивания и свободной поверхностной энергии позволяют сделать вывод, что наилучшую адгезию и пролиферацию будут демонстрировать клетки, заселенные на образце с Ca-P покрытием (таблица). Эти выводы основаны, во-первых, на уменьшении краевого угла, в результате чего поверхность становится более гидрофильной, и, во-вторых, на увеличении свободной поверхностной энергии за счет увеличения полярной составляющей, от которого во многом зависит уровень адгезии клеток к поверхности [21]. При этом наиболее оптимальным углом смачивания считается значение в $55-60^\circ$ [22], так как адгезия и пролиферация на образце, который смачивается лучше, могут протекать хуже.

In vitro испытания, проведенные с помощью мезенхимальных стволовых клеток костного мозга крысы, подтвердили предположения, сделанные на основе результатов смачивания поверхности. Видно, что небольшие колонии клеток на подложке распределены по всей ее поверхности, но при этом наблюдаются также многочисленные участки, не заселенные клетками. После нанесения Ca-P покрытия колонии клеток увеличились в размерах, заняв большую площадь по сравнению с образцом без покрытия.

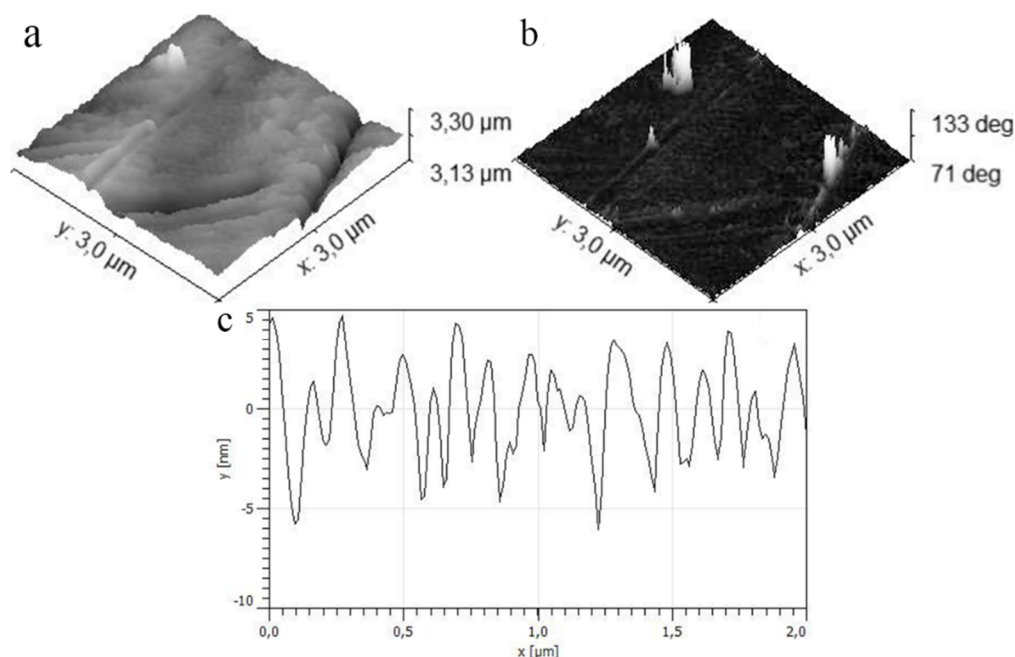


Рис. 4. AFM образца с покрытием: топография (a); фазовый контраст (b); поведение параметра шероховатости (c)

Fig. 4. AFM of coated sample: topography (a); phase contrast (b); behavior of the roughness parameter (c)

Результаты смачивания поверхности образцов без покрытия и с покрытием

Образец	$\Theta_{\text{вода}}, ^\circ$	$\Theta_{\text{диод}}, ^\circ$	СПЭ, Дж/м ²	СПЭ _{пол} , Дж/м ²	СПЭ _{дисп} , Дж/м ²
NiTi	75,7 ± 1,8	48,2 ± 1,2	41,4 ± 0,4	6,1 ± 0,1	35,3 ± 0,3
CaP/NiTi	66,5 ± 2,6	45,4 ± 4,6	46,8 ± 1,4	10,0 ± 0,4	36,8 ± 0,9

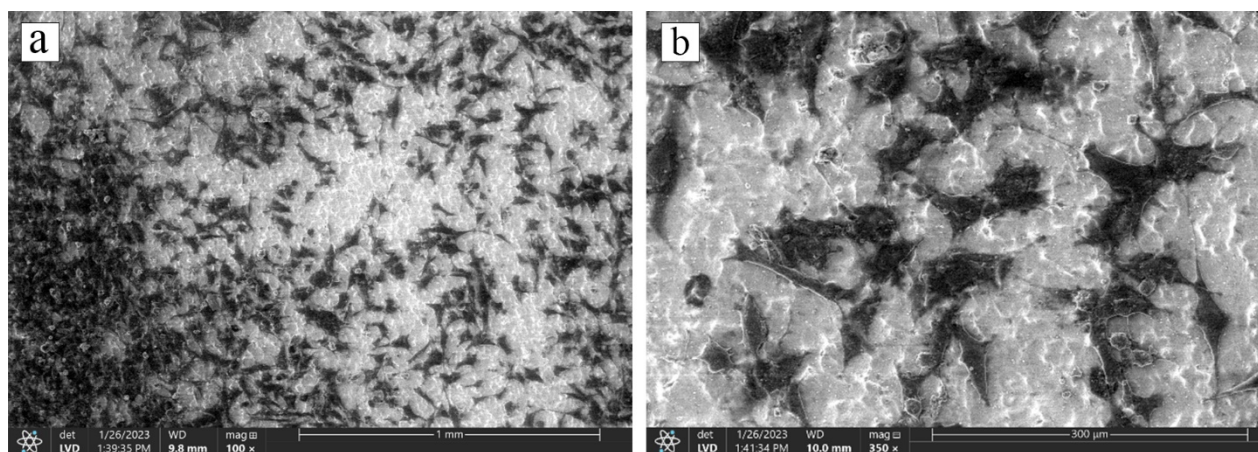


Рис. 5. SEM изображения поверхности фосфата кальция с колониями клеток при увеличении 100 (a); 350 (b)

Fig. 5. SEM images of the calcium phosphate surface with the cell colonies at magnification 100 (a); 350 (b)

Закключение

В результате проведенных исследований было установлено, что после плазменно-ассистированного ВЧ-распыления порошковых кальций фосфатных мишеней на поверхности NiTi сформировался слой, состоящий из гидроксиапатита и трикальцийфосфата. ЭДС также подтвердил, что покрытие состоит из

кальция и фосфора, а между подложкой и покрытием сформировался промежуточный слой из фосфора и кислорода. Испытание изгибом в цикле «нагрузка-разгрузка» показало, что сплав способен обратимо деформироваться до 4% со степенью недовозврата не более 0,02%. Также структурные исследования показали отсутствие отслоения покрытия с подложкой TiNi при деформациях до 4%. Испытания на

смачиваемость позволили выявить, что после нанесения покрытия поверхность стала более гидрофильной, а свободная энергия поверхности увеличилась преимущественно из-за роста полярной составляющей.

Равномерная шероховатость и гидрофильность двухфазного покрытия из гидроксиапатита и трикальцийфосфата обеспечили сплавам из никелида титана высокую биоактивность мезенхимальные стволовые клетки костного мозга крысы, что подтвердили *in vitro* тесты.

Список источников

1. Wever D.J., Veldhuizen A.G., Sanders M.M., Schakenraad J.M., van Horn J.R. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy // *Biomaterials*. 1997. Vol. 18. P. 1115–1120. doi: 10.1016/s0142-9612(97)00041-0
2. Olier P., Barcelo F., Bechade J.L., Brachet J.C., Lefevre E., Guenin G. Effects of Impurities Content (Oxygen, Carbon, Nitrogen) on Microstructure and Phase Transformation Temperatures of Near Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys // *Journal de Physique IV (Proceedings)*. 1997. Vol. 7 (5). P. 143–148. doi: 10.1051/jp4:1997522
3. Xu B., Wang C., Wang Q. Toward tunable shape memory effect of NiTi alloy by grain size engineering: A phase field study // *Journal of Materials Science & Technology*. 2023. Vol. 168. P. 276–289. doi: 10.1016/j.jmst.2022.10.089
4. Xiao Y., Jiang D. Thermomechanical modeling on cyclic deformation and localization of superelastic NiTi shape memory alloy // *International Journal of Solids and Structures*. 2022. Vol. 250. Art. no. 111723. P. 1–13. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2022.111723
5. Ohtsu N., Yamasaki K., Taniho, H., Konaka, Y., Tate K. Pulsed anodization of TiNi alloy to form a biofunctional Ni-free oxide layer for corrosion protection and hydrophilicity // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 412. Art. no. 127039. P.1–9. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127039
6. Shabalovskaya S.A., Anderegg J.W., Undisz A., Rettenmayr M., Rondelli G.C. Corrosion resistance, chemistry, and mechanical aspects of Nitinol surfaces formed in hydrogen peroxide solutions // *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*. 2012. Vol. 100. P. 1490–1499. doi: 10.1002/jbm.b.32717
7. Marchenko E.S., Baigonakova G.A., Dubovikov K.M., Yashenchuk Yu.F., Gunther S.V. Reaction synthesis of gradient coatings by annealing of three-layer Ti–Ni–Ti nanolaminate magnetron sputtered on the TiNi substrate // *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 24. Art. no. 101111. P. 1–11. doi: 10.1016/j.surf.2021.101111
8. Marchenko E., Yashenchuk Yu., Baigonalova G., Gunther S., Yuzhakov M., Zenkin S., Potekaev S., Dubovikov K. Phase formation during air annealing of Ti–Ni–Ti laminate // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 388. Art. no. 125543. P. 1–10. doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125543
9. Shanaghi A., Mehrjou B., Ahmadian Z., Soury A.R., Chu P.K. Enhanced corrosion resistance, antibacterial properties, and biocompatibility by hierarchical hydroxyapatite/ciprofloxacin-calcium phosphate coating on nitrided NiTi alloy // *Materials Science and Engineering: C*. 2021. Vol. 118. Art. no. 111524. P. 1–16. doi: 10.1016/j.msec.2020.111524
10. Lai Y., Cheng P., Yang C., Yen S. Electrolytic deposition of hydroxyapatite/calcium phosphate-heparin/gelatin-heparin tri-layer composites on NiTi alloy to enhance drug loading and prolong releasing for biomedical applications // *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 649. P. 192–201. doi: 10.1016/j.tsf.2018.01.051
11. Guo Y., Xu Z., Liu M., Zu S., Yang Y., Wang Q., Yu Z., Zhang Z., Ren L. The corrosion resistance, biocompatibility and biomineralization of the dicalcium phosphate dihydrate coating on the surface of the additively manufactured NiTi alloy // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 17. P. 622–635. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.01.063
12. Shokri N., Safavi M.S., Etminanfar M., Walsh F.C., Khalil-Allafi J. Enhanced corrosion protection of NiTi orthopedic implants by highly crystalline hydroxyapatite deposited by spin coating: The importance of pre-treatment // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 259. Art. no. 124041. P. 1–12. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.124041
13. Shirdar M.R., Sudin I., Taheri M.M., Keyvanfar A., Yusop M.Z.M., Kadir M.R.A. A novel hydroxyapatite composite reinforced with titanium nanotubes coated on Co-Cr-based alloy // *Vacuum*. 2015. Vol. 122. P. 82–89. doi: 10.1016/j.vacuum.2015.09.008
14. Nguyen H.Q., Deporter D.A., Pilliar R.M., Valiquette N., Yakubovich R. The effect of sol-gel-formed calcium phosphate coatings on bone ingrowth and osteoconductivity of porous-surfaced Ti alloy implants // *Biomaterials*. 2004. Vol. 25 (5). P. 865–876. doi: 10.1016/s0142-9612(03)00607-0
15. Huang Y., He J., Gan L., Liu X., Wu Y., Wu F., Gu Z.-W. Osteoconductivity and osteoinductivity of porous hydroxyapatite coatings deposited by liquid precursor plasma spraying: *in vivo* biological response study // *Biomedical Materials*. 2014. Vol. 9. Art. no. 065007. P. 1–10. doi: 10.1088/1748-6041/9/6/065007
16. Surmenev R.A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206. P. 2035–2056. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.002
17. Ding S.-J. Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings // *Biomaterials*. 2003. Vol. 24. P. 4233–4238. doi: 10.1016/S0142-9612(03)00315-6
18. You B.C., Meng C.E., Nasir N.F.M., Tarmizi E.Z.M., Phan K.S., Kheng E.S., Majid M.S.A., Jamir M.R.M. Dielectric and biodegradation properties of biodegradable nano-hydroxyapatite/starch bone scaffold // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 18. P. 3215–3226. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.04.014
19. Ma G., Liu X. Y. Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic? // *Crystal Growth & Design*. 2009. Vol. 9. P. 2991–2994. doi: 10.1021/cg900156w
20. Jeong J., Kim J.H., Shim J.H., Hwang N.S., Heo C.Y. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration // *Biomaterials Research*. 2019. Vol. 23. Art. no. 4. P. 1–11. doi: 10.1186/s40824-018-0149-3
21. Hallab N.J., Bundy K.J., O'Connor K., Moses R.L., Jacobs J.J. Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion // *Tissue Engineering*. 2001. Vol. 71. P. 55–71. doi: 10.1089/107632700300003297

22. Ferraris S., Cazzola M., Peretti V., Stella B., Spriano S. Zeta Potential Measurements on Solid Surfaces for in Vitro Biomaterials Testing: Surface Charge, Reactivity Upon Contact With Fluids and Protein Absorption // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2018. Vol. 6. P. 60–67. doi: 10.3389/fbioe.2018.00060

References

1. Wever, D.J., Veldhuizen, A.G., Sanders, M.M., Schakenraad, J.M. & van Horn, J.R. (1997) Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials*. 18. pp. 1115–1120. doi: 10.1016/s0142-9612(97)00041-0
1. Olier, P., Barcelo, F., Bechade, J.L., Brachet, J.C., Lefevre, E. & Guenin, G. (1997) Effects of Impurities Content (Oxygen, Carbon, Nitrogen) on Microstructure and Phase Transformation Temperatures of Near Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys. *Journal de Physique IV (Proceedings)*. 7(5). pp. 143–148. doi: 10.1051/jp4:1997522
2. Xu, B., Wang, C. & Wang, Q. (2023) Toward tunable shape memory effect of NiTi alloy by grain size engineering: A phase field study. *Journal of Materials Science & Technology*. 168. pp. 276–289. doi: 10.1016/j.jmst.2022.10.089
3. Xiao, Y. & Jiang, D. (2022) Thermomechanical modeling on cyclic deformation and localization of superelastic NiTi shape memory alloy. *International Journal of Solids and Structures*. 250. Art. no. 111723. pp. 1–13. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2022.111723
4. Ohtsu, N., Yamasaki, K., Taniho, H., Konaka, Y. & Tate, K. (2021) Pulsed anodization of TiNi alloy to form a biofunctional Ni-free oxide layer for corrosion protection and hydrophilicity. *Surface and Coatings Technology*. 412. Art. no. 127039. pp. 1–9. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127039
5. Shabalovskaya, S.A., Anderegg, J.W., Undisz, A., Rettenmayr, M. & Rondelli, G.C. (2012) Corrosion resistance, chemistry, and mechanical aspects of Nitinol surfaces formed in hydrogen peroxide solutions. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*. 100. pp. 1490–1499. doi: 10.1002/jbm.b.32717
6. Marchenko, E.S., Baigonakova, G.A., Dubovikov, K.M., Yasenchuk, Yu.F., Gunther, S.V. (2021) Reaction synthesis of gradient coatings by annealing of three-layer Ti–Ni–Ti nanolaminate magnetron sputtered on the TiNi substrate. *Surfaces and Interfaces*. 24. Art. no. 101111. pp. 1–11. doi: 10.1016/j.surf.2021.101111
7. Marchenko, E., Yasenchuk, Yu., Baigonakova, G., Gunther, S., Yuzhakov, M., Zenkin, S., Potekaev, S. & Dubovikov, K. (2020) Phase formation during air annealing of Ti–Ni–Ti laminate. *Surface and Coatings Technology*. 388. Art. no. 125543. pp. 1–10. doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125543
8. Shanaghi, A., Mehrjou, B., Ahmadian, Z., Souri, A.R. & Chu, P.K. (2021) Enhanced corrosion resistance, antibacterial properties, and biocompatibility by hierarchical hydroxyapatite/ciprofloxacin-calcium phosphate coating on nitrided NiTi alloy. *Materials Science and Engineering: C*. 118. Art. no. 111524. pp. 1–16. doi: 10.1016/j.msec.2020.111524
9. Lai, Y., Cheng, P., Yang, C. & Yen, S. (2018) Electrolytic deposition of hydroxyapatite/calcium phosphate-heparin/gelatin-heparin tri-layer composites on NiTi alloy to enhance drug loading and prolong releasing for biomedical applications. *Thin Solid Films*. 649. pp. 192–201. doi: 10.1016/j.tsf.2018.01.051
10. Guo, Y., Xu, Z., Liu, M., Zu, S., Yang, Y., Wang, Q., Yu, Z., Zhang, Z. & Ren, L. (2022) The corrosion resistance, biocompatibility and biomineralization of the dicalcium phosphate dihydrate coating on the surface of the additively manufactured NiTi alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 17. pp. 622–635. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.01.063
11. Shokri, N., Safavi, M.S., Etminanfar, M., Walsh, F.C. & Khalil-Allafi, J. (2021) Enhanced corrosion protection of NiTi orthopedic implants by highly crystalline hydroxyapatite deposited by spin coating: The importance of pre-treatment. *Materials Chemistry and Physics*. 259. Art. no. 124041. pp. 1–12. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.124041
12. Shirdar, M.R., Sudin, I., Taheri, M.M., Keyvanfar, A., Yusop, M.Z.M. & Kadir, M.R.A. (2015) A novel hydroxyapatite composite reinforced with titanium nanotubes coated on Co–Cr-based alloy. *Vacuum*. 122. pp. 82–89. doi: 10.1016/j.vacuum.2015.09.008
13. Nguyen, H.Q., Deporter, D.A., Pilliar, R.M., Valiquette, N. & Yakubovich, R. (2004) The effect of sol-gel-formed calcium phosphate coatings on bone ingrowth and osteoconductivity of porous-surfaced Ti alloy implants. *Biomaterials*. 25. pp. 865–876. doi: 10.1016/s0142-9612(03)00607-0
14. Huang, Y., He, J., Gan, L., Liu, X., Wu, Y., Wu, F. & Gu, Z.-W. (2014) Osteoconductivity and osteoinductivity of porous hydroxyapatite coatings deposited by liquid precursor plasma spraying: in vivo biological response study. *Biomedical Materials*. 9. Art. no. 065007. pp. 1–10. doi: 10.1088/1748-6041/9/6/065007
15. Surmenev, R.A. (2012) A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication. *Surface and Coatings Technology*. 206. pp. 2035–2056. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.002
16. Ding, S.-J. (2003) Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings. *Biomaterials*. 24. pp. 4233–4238. doi: 10.1016/S0142-9612(03)00315-6
17. You, B.C., Meng, C.E., Nasir, N.F.M., Tarmizi, E.Z.M., Phan, K.S., Kheng, E.S., Majid, M.S.A. & Jamir, M.R.M. (2022) Dielectric and biodegradation properties of biodegradable nano-hydroxyapatite/starch bone scaffold. *Journal of Materials Research and Technology*. 18. pp. 3215–3226. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.04.014
18. Ma, G. & Liu, X.Y. (2009) Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic? *Crystal Growth & Design*. 9. pp. 2991–2994. doi: 10.1021/cg900156w
19. Jeong, J., Kim, J.H., Shim, J.H., Hwang, N.S. & Heo, C.Y. (2019) Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration. *Biomaterials Research*. 23. Art. no. 4. P. 1–11. doi: 10.1186/s40824-018-0149-3
20. Hallab, N.J., Bundy, K.J., O'Connor, K., Moses, R.L. & Jacobs, J.J. (2001) Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion. *Tissue Engineering*. 71. pp. 55–71. doi: 10.1089/107632700300003297
21. Ferraris, S., Cazzola, M., Peretti, V., Stella, B. & Spriano, S. (2018) Zeta Potential Measurements on Solid Surfaces for in Vitro Biomaterials Testing: Surface Charge, Reactivity Upon Contact With Fluids and Protein Absorption. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 6. pp. 60–67. doi: 10.3389/fbioe.2018.00060

Информация об авторах:

Марченко Екатерина Сергеевна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая лабораторией сверхэластичных биоинтерфейсов Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: 89138641814@mail.ru. ORCID: 0000-0003-4615-5270

Байгонакова Гульшарат Аманболдыновна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории сверхэластичных биоинтерфейсов Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: gat27@mail.ru. ORCID: 0000-0001-9853-2766

Дубовиков Кирилл Максимович – аспирант Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kirill_dubovikov@mail.com. ORCID: 0000-0003-0823-7208

Топольницкий Евгений Богданович – торакальный хирург высшей категории, доктор медицинских наук, Сибирского государственного медицинского университета (Томск, Россия). E-mail: e_topolnitskiy@mail.ru. ORCID: 0000-0002-5674-0177

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Marchenko Ekaterina S., Dr. Sc. (Physics and Mathematics), associate professor, head of the laboratory, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: 89138641814@mail.ru. ORCID: 0000-0003-4615-5270

Baigonakova Gulsharat A., Cand. Sc. (Physics and Mathematics), senior researcher, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gat27@mail.ru. ORCID: 0000-0001-9853-2766

Dubovikov Kirill M., postgraduate student, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kirill_dubovikov@mail.com. ORCID: 0000-0003-0823-7208

Topolnitskiy Evgeniy B., thoracic surgeon of the highest category, Dr. Sc. (Medicine), Siberian State Medicine University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: e_topolnitskiy@mail.ru. ORCID: 0000-0002-5674-0177

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 28.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 28.11.2023; accepted for publication 12.12.2023

Научная статья

УДК 539.8

doi: 10.17223/7783494/4/8

Исследование влияния добавок Si_3N_4 и AlN на получение и свойства горячепрессованных материалов на основе BN

Владимир Данилович Валихов¹, Илья Александрович Жуков², Николай Сергеевич Евсеев³,
Сергей Николаевич Перевислов⁴, Дмитрий Александрович Ткачёв⁵,
Михаил Владимирович Григорьев⁶

^{1, 2, 3, 5, 6} Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

⁴ НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

¹ valihov.snobls@gmail.com@gmail.com

² gofra930@gmail.com

³ evseevns@gmail.com

⁴ perevislov@mail.ru

⁵ d.tkachev11@gmail.com

⁶ mvgrigoriev@yandex.ru

Аннотация. Исследование влияния добавок при синтезе материалов на основе графитоподобного нитрида бора является актуальной и важной задачей для науки и промышленности. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния добавок Si_3N_4 и AlN на физико-механические свойства и структуру материалов на основе нитрида бора. Результаты показывают, что добавки Si_3N_4 и AlN в различных пропорциях позволяют получить структуры с высокой степенью кристалличности и повысить физико-механические свойства.

Ключевые слова: графитоподобный, нитрид, бор, кремний, алюминий, керамика, композит

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0028.

Для цитирования: Валихов В.Д., Жуков И.А., Евсеев Н.С., Перевислов С.Н., Ткачёв Д.А., Григорьев М.В. Исследование влияния добавок Si_3N_4 и AlN на получение и свойства горячепрессованных материалов на основе BN // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 72–78. doi: 10.17223/7783494/4/8

Original article

doi: 10.17223/7783494/4/8

Study of the influence of Si_3N_4 and AlN additives on production and properties of hot-pressed materials based on BN

Vladimir D. Valikhov¹, Ilya A. Zhukov², Nikolay S. Evseev³, Sergey N. Perevislov⁴,
Dmitriy A. Tkachev⁵, Mikhail V. Grigoriev⁶

^{1, 2, 3, 5, 6} National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

⁴ Central Research Institute of Structural Materials "Prometheus", Saint Petersburg, Russian Federation

¹ valihov.snobls@gmail.com@gmail.com

² gofra930@gmail.com

³ evseevns@gmail.com

⁴ perevislov@mail.ru

⁵ d.tkachev11@gmail.com

⁶ mvgrigoriev@yandex.ru

Abstract. Graphite-like hexagonal boron nitride (h-BN) is a promising material for the metallurgical industry due to its high melting point and heat resistance, low wettability and ability not to react with other substances. The main disadvantage of this material is its low mechanical properties, which prevent the use of this material for practical purposes. The solution to this problem can be the addition of various additives to boron nitride, increasing its mechanical properties. Currently, to obtain products from boron nitride the method of sintering turbostratic powders of boron nitride, the method of sintering under gas pressure and hot pressing are used. In this paper, the influence of Si_3N_4 and AlN additives on the physical and mechanical properties, structure of boron nitride-based materials depending on the sintering temperature and the content of additives was investigated. The investigated materials were obtained by hot pressing at temperatures ranging from 1360 to 1700°C. To intensify the sintering process,

silicon nitrides (Si_3N_4) and aluminum nitrides (AlN) were added to the powder mixture in varying amounts in addition to hexagonal boron nitride. X-ray diffraction studies, porosity, density, modulus of elasticity and compression tests were carried out. The obtained hot-pressed composite materials based on BN have a high degree of crystallinity, containing both crystal structures corresponding to hexagonal boron nitride, silicon and aluminum nitrides, and phases of aluminum oxide, aluminum oxynitride and silicon. Using the example of BN+ 10% Si_3N_4 sample, it was found that the highest density of materials obtained at 1500°C is 3,02 g/cm³ with porosity 0,29. The materials obtained at 1700°C have the highest elastic modulus and sound velocity: $E = 52,6$ GPa, $\vartheta_{zv} = 4389$ m/s. It was found that the increase in the mass content of Si_3N_4 and AlN additives contributes to a significant increase in the density of the material. Increasing the hot pressing temperature from 1360 to 1500°C also contributes to a significant increase in density. Values of elastic modulus and speed of sound do not change significantly with increasing the content of Si_3N_4 + AlN additives complex, but increase with increasing the hot pressing temperature and with increasing the mass content of Si_3N_4 in the composition from 20% to 50%. Mechanical characteristics with increasing the content of Si_3N_4 + AlN additive complex decreases, while with increasing the temperature of hot pressing strength increases. When increasing the mass content of Si_3N_4 in the composition from 20% to 30%, the tensile strength increases significantly, at the same time, decreases with the subsequent increase in the mass content of Si_3N_4 .

Keywords: graphite-like, nitride, boron, silicium, aluminium, ceramics, composite

Acknowledgments: The research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (State assignment No. FSWM-2020-0028).

For citation: Valikhov, V.D., Zhukov, I.A., Evseev, N.S., Perevislov, S.N., Tkachev, D.A. & Grigoriev, M.V. (2023) Study of the influence of Si_3N_4 and AlN additives on production and properties of hot-pressed materials based on BN. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 72–78. doi: 10.17223/7783494/4/8 (In Russian).

Введение

Графитоподобный гексагональный нитрид бора (h-BN) является перспективным материалом для металлургической промышленности благодаря высокой температуре плавления и термостойкости, низкой смачиваемости, а также способности не вступать в реакции с другими веществами. Основным недостатком данного материала являются его низкие механические свойства, из-за чего ограничена область его практического применения. Решением данной проблемы может служить введение в нитрид бора различных добавок, повышающих его механические свойства.

Методом спекания турбостратных порошков нитрида бора с добавлением аморфного бора, спрессованных при комнатной температуре и спечённых в атмосфере азота с температурой от 1300 до 1500°C, позволяет получить материалы с высокой степенью чистоты – до 99,5 масс. % [1]. Полученный материал обладает стабильными механическими и диэлектрическими характеристиками в температурном диапазоне до 2000°C, термической стабильностью и изотропностью свойств. Данным методом можно получать крупногабаритные изделия намного больше, чем изделия, полученные пиролитическим или горячепрессованным методами, однако пористость при спекании турбостратных порошков составляет 20–30 % об. В настоящее время отечественные производители используют схожий метод получения изделий из графитоподобного нитрида бора – при спекании используются борорганические соединения. Данный метод называется газофазным осаждением [2].

Использование SiC , ZrB_2 и ZrO_2 в качестве добавок при синтезе композиционных материалов на основе

нитрида бора было освещено в работе [3]. Применение карбида кремния и диборида циркония позволяет повысить механические свойства, стойкость к окислению, а также уменьшить степень негативного влияния теплового расширения. Положительное влияние добавок SiC и ZrB_2 на перечисленные свойства напрямую сказывается на повышении эффективности данных изделий при эксплуатации в условиях высоких температур. Введение диоксида циркония в качестве добавки при получении изделий из нитрида бора обеспечивает повышение коррозионной стойкости и прочностных свойств за счёт трансформационного упрочнения. Переизбыток ZrO_2 приводит к снижению термостойкости. Добавки ZrO_2 , SiC и ZrB позволили получить материалы с прочностью при сжатии до 174 МПа, теплопроводностью до 42 Вт/м·К, термостойкостью свыше 7 циклов при температуре 1600°C.

Существует способ получения нитрида бора методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) путём химического восстановления оксида бора алюминием в среде азота [4]. Установлено, что методом СВС порошков в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ можно получить материал $\text{BN-Al}_2\text{O}_3$, содержащий 20–28 мас. % гексагонального нитрида бора в зависимости от давления азота. Микроструктурные исследования показали, что полученные порошковые материалы содержат отдельные гексагональные частицы BN размером <3 мкм.

Описание получения пористого композиционного материала на основе BN методом спекания под давлением газа с добавлением Si_3N_4 , при различном содержании BN, приведено в работе [5]. В качестве порообразователя в технологии получения композита использовали 10% бензойную кислоту. По результатам исследований установлено, что увеличение

содержания BN приводит к увеличению кажущейся пористости композита BN/Si₃N₄ до 21,2%, следовательно, и к снижению прочностных свойств. Однако диэлектрические характеристики керамического композита на основе нитрида бора повысились: при содержании фазы BN в количестве 10% диэлектрическая проницаемость составляет 5,14, а тангенс угла диэлектрических потерь – 0,0085. В сравнении с пористым Si₃N₄ без BN значения полученного композиционного материала на 33,5 и 62,2% ниже. Несмотря на тенденцию к повышению кажущейся пористости и снижению механических свойств композита BN/Si₃N₄ с 10% BN, прочность на изгиб данного материала составила 190,1 МПа при вязкости разрушения в 4,16 МПа·м^{1/2}.

Материалы и методы

Исследуемые материалы получены методом горячего прессования при температуре от 1360 до 1700°C. Для интенсификации процесса спекания в состав порошковой смеси кроме гексагонального нитрида бора

добавлены нитриды кремния (Si₃N₄) и алюминия (AlN) в различном количестве. Структуру исходных и спеченных материалов исследовали методом рентгенофазового анализа со скоростью съёмки 2°/мин с использованием Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Токио, Япония) с CuKα-излучения с Ni-фильтром. Идентификация результатов РФА проводилась с применением программного обеспечения Crystallographica Search Match и картотеки JCPDS. Плотность и пористость композиционных материалов на основе гексагонального BN измеряли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 9391–80 [6] и ГОСТ 24409–80 [7].

В табл. 1 представлены состав и температура горячего прессования при синтезе материалов на основе гексагонального нитрида бора.

Модуль упругости определяли методом резонансных колебаний на установке «ЗВУК–130». По известным резонансным частотам подсчитывали упругие постоянные материалов [8]. Точность измерения составила 1–2%. Механические испытания образцов на сжатие проводили на универсальной испытательной машине «Shimadzu AG–300kNX».

Таблица 1

Состав материалов и температура процесса горячего прессования материалов на основе нитрида бора

№ образца	Состав материала	Температура горячего прессования, °C
1	BN + 5 % AlN + 5 % Si ₃ N ₄	1500
2	BN + 10 % AlN + 10 % Si ₃ N ₄	1500
3	BN + 10 % Si ₃ N ₄	1360
4	BN + 10 % Si ₃ N ₄	1500
5	BN + 10 % Si ₃ N ₄	1700
6	BN + 20 % Si ₃ N ₄	1500
7	BN + 30 % Si ₃ N ₄	1500
8	BN + 50 % Si ₃ N ₄	1500

Результаты

Фазовый состав полученных горячепрессованных материалов на основе нитрида бора представлен на рис. 1–3.

Исходя из полученных дифрактограмм, можно сделать вывод, что полученные горячепрессованные

композиционные материалы на основе BN обладают высокой степенью кристалличности, содержат как кристаллические структуры, соответствующие гексагональному нитриду бора, нитридам кремния и алюминия, так и фазы оксида алюминия, оксинитрида алюминия и кремния.

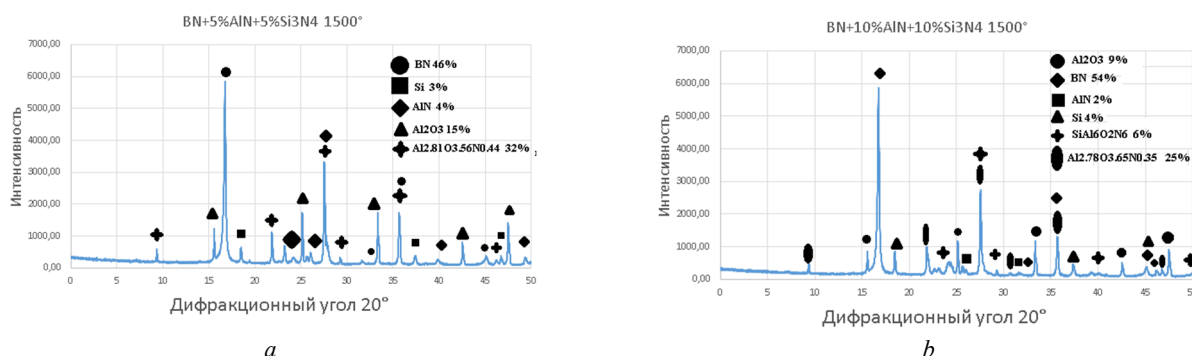


Рис. 1. Дифрактограммы материалов на основе BN, полученных при температуре горячего прессования 1500°C с добавкой 5% AlN + 5% Si₃N₄ (a) 10% AlN + 10% Si₃N₄ (b)

Fig. 1. XRD patterns of BN-based materials obtained at hot pressing temperature of 1500°C with 5% AlN + 5% Si₃N₄ (a) 10% AlN + 10% Si₃N₄ (b)

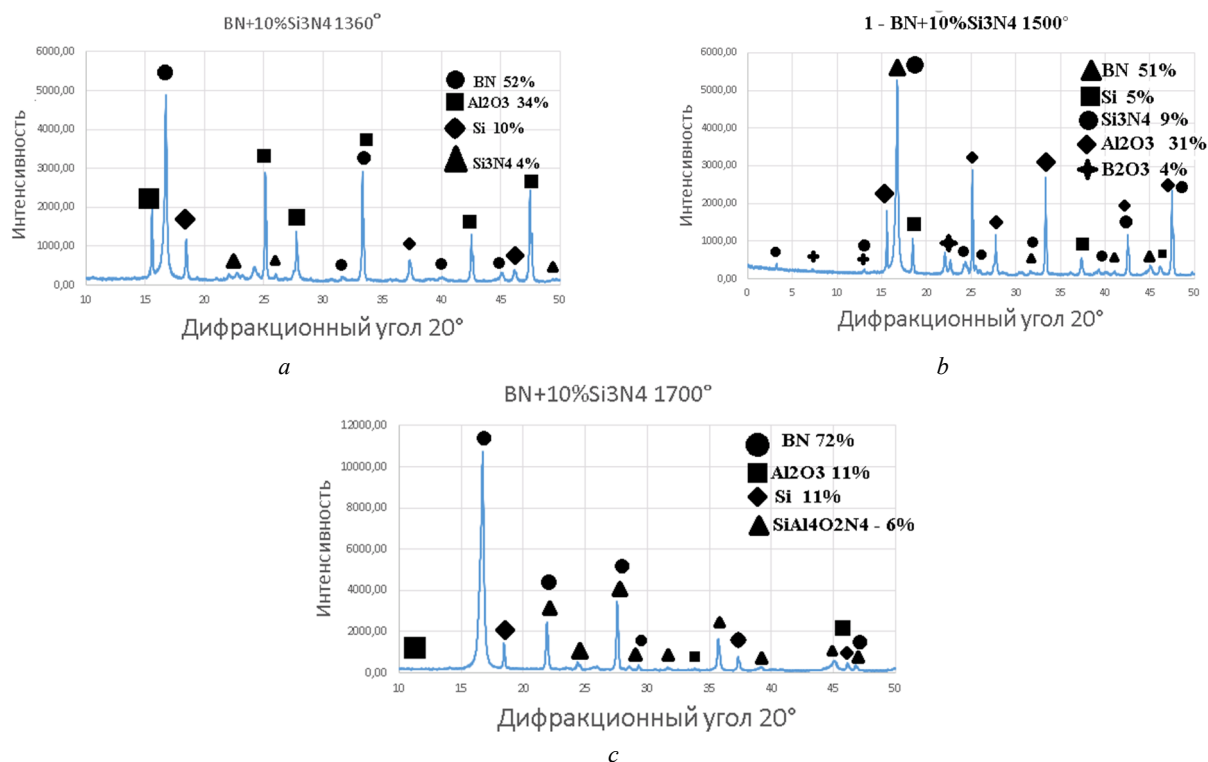


Рис. 2. Дифрактограммы материалов на основе BN с содержанием 10% Si_3N_4 , полученных при температуре горячего прессования 1360°C (a), 1500°C (b) и 1700°C (c)

Fig. 2. XRD patterns of BN-based materials containing 10% Si_3N_4 obtained at hot pressing temperatures of 1360°C (a), 1500°C (b) and 1700°C (c)

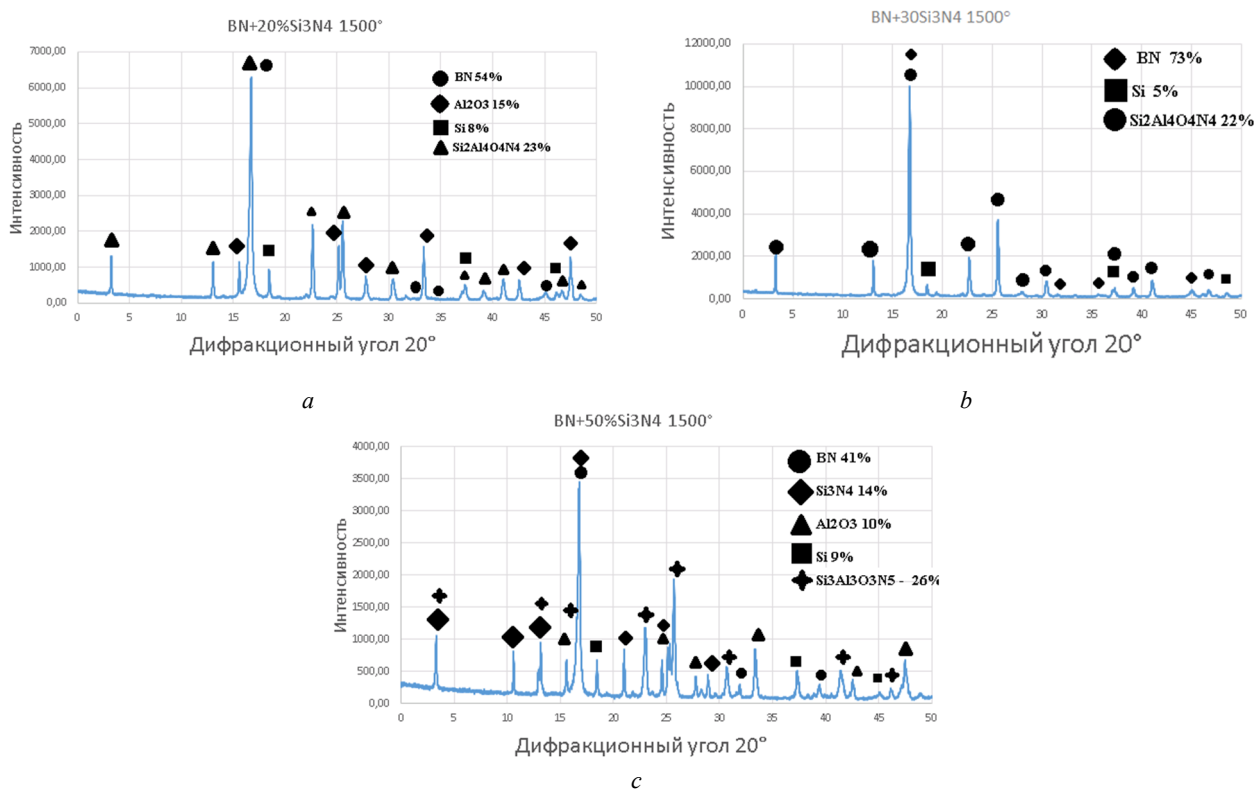
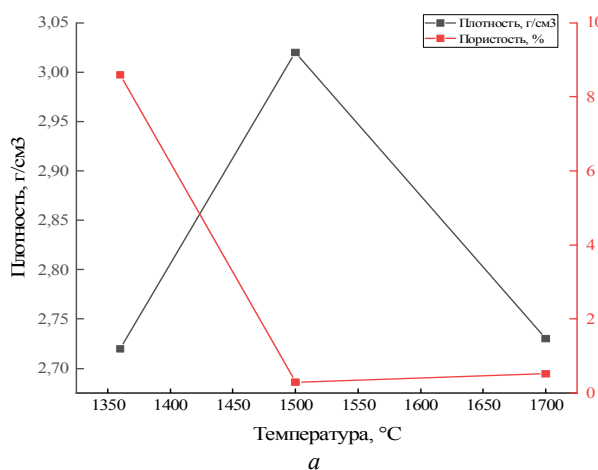


Рис. 3. Дифрактограммы материалов на основе BN, полученных при температуре горячего прессования 1500°C с добавкой 20% Si_3N_4 (a), 30% Si_3N_4 (b), 50% Si_3N_4 (c)

Fig. 3. XRD patterns of BN-based materials obtained at hot pressing temperature of 1500°C with 20% Si_3N_4 (a), 30% Si_3N_4 (b), 50% Si_3N_4 (c) additive

Для исследования влияния температуры горячего прессования на плотность и пористость композиционных материалов на основе гексагонального нитрида бора была выбрана композиция BN + 10% Si₃N₄ (рис. 4).

Из графиков (рис. 4) можно сделать вывод, что наибольшей плотностью обладают материалы, полученные при температуре 1500°C – 3,02 г/см³ при пористости 0,29.



Наибольшими показателями модуля упругости и скорости звука обладают материалы, полученные при температуре 1700°C: $E_{упр} = 52,6$ ГПа, $v_{зв} = 4389$ м/с. Сводные результаты исследования свойств, полученных материалов на основе нитрида бора, приведены в табл. 2.

Установлено, что увеличение содержания добавок Si₃N₄ и AlN способствует существенному повышению плотности материала.

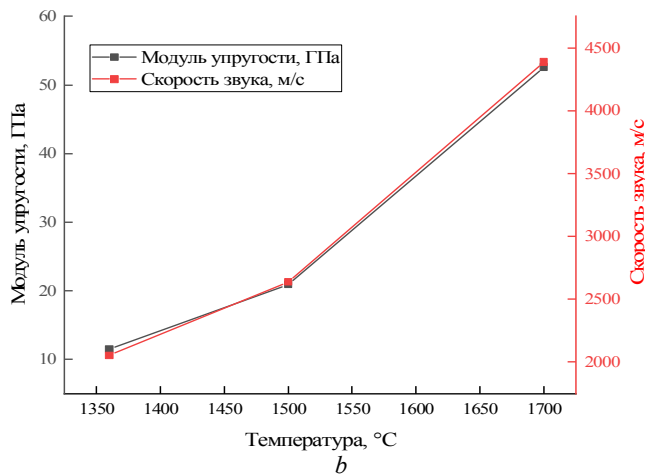


Рис. 4. Зависимость плотности и пористости (а) и модуля упругости и скорости звука (b) от температуры горячепрессованных материалов состава BN + 10% Si₃N₄

Fig. 4. Dependence of density and porosity (a) and elastic modulus and speed of sound (b) on temperature of BN + 10% Si₃N₄

Таблица 2

Свойства горячепрессованных материалов на основе нитрида бора

№ образца	Плотность, г/см³	Пористость, %	Модуль упругости, ГПа	Скорость звука, м/с
1	2,73	10,39	23,0	2783
2	2,97	1,19	20,0	2710
3	2,72	8,59	11,5	2054
4	3,02	0,29	20,9	2638
5	2,73	0,52	52,6	4389
6	2,79	2,88	18,2	2555
7	2,80	0,97	27,3	3122
8	2,66	0,12	38,9	3687

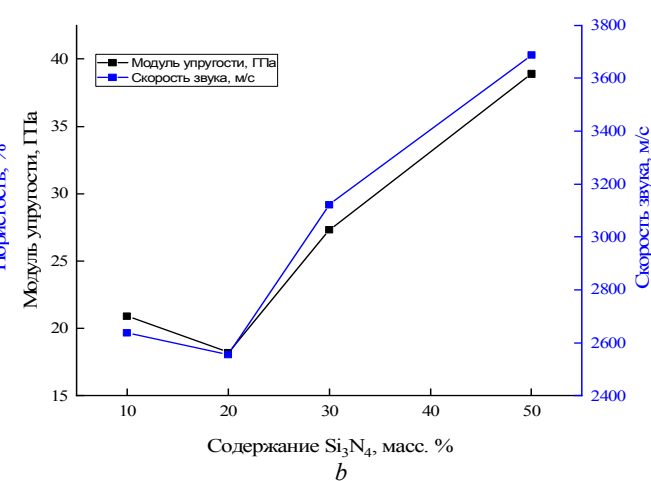
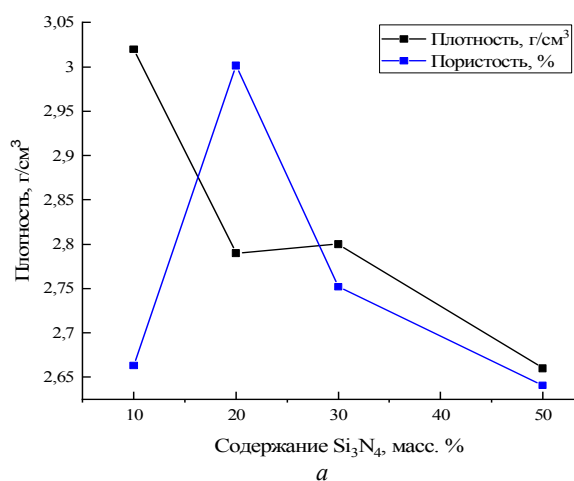


Рис. 5. Зависимость плотности и пористости (а), модуля упругости и скорости звука (b) от содержания Si₃N₄ при температуре прессования 1500°C

Fig. 5. Dependence of density and porosity (a), modulus of elasticity and speed of sound (b) on Si₃N₄ content at pressing temperature 1500°C

Повышение температуры горячего прессования с 1360 до 1500°C также способствует существенному повышению плотности. При этом последующее повышение температуры горячего прессования до 1700°C не оказывает существенного влияния на плотность горячепрессованного материала на основе гексагонального нитрида бора. Значения модуля упругости и скорости звука существенно не

изменяются с повышением содержания комплексной добавки $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN}$, при этом возрастают с повышением температуры горячего прессования, а также при повышении содержания Si_3N_4 в составе материала с 20 до 50%. Результаты исследования прочности полученных горячепрессованных материалов на основе гексагонального нитрида бора приведены в табл. 3.

Таблица 3

Прочность горячепрессованных материалов на основе нитрида бора

№ образца	Размеры образца		Нагрузка P , кг	Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа
	d , мм	h , мм		
1	10,83	2,84	121	128,9
2	10,89	2,58	84	88,5
3	10,64	3,25	144	159,1
4	11,08	3,04	160	156,6
5	10,82	1,55	191	203,9
6	11,18	2,82	108	103,9
7	11,17	2,49	192	192,3
8	11,19	4,80	124	125,9

Исходя из полученных результатов (табл. 3), можно сделать вывод, что предел прочности при сжатии с повышением содержания добавок $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN}$ снижается, при этом с повышением температуры горячего прессования предел прочности возрастает. При повышении массового содержания Si_3N_4 в составе с 20 до 30% предел прочности существенно увеличивается, при этом его значения снижаются при последующем увеличении содержания Si_3N_4 .

Результаты из табл. 2 и 3 для образцов $\text{BN} + 5\% \text{AlN} + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$ и $\text{BN} + 10\% \text{AlN} + 10\% \text{Si}_3\text{N}_4$, полученных при одинаковой температуре, не укладываются в общую тенденцию, так как значения скорости звука равны (2783 и 2710 м/с), однако значения пористости (10,39 и 1,19%) и прочности на сжатие (128,9 и 88,5 МПа) сильно разнятся. Предположительно данные образцы различны по своей структуре ввиду

разности состава, что также сказывается на пористости и прочности на сжатие. Данная особенность строения будет изучена при дальнейшей работе в этом направлении.

Выводы

Проведённые исследования показывают, что метод горячего прессования нитрида бора в диапазоне температур от 1360 до 1700°C с добавками AlN и Si_3N_4 позволяет получать керамические композиционные материалы на основе BN с высокой степенью кристалличности. Наибольшая плотность образцов составляет $3 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ и соответствует композициям $\text{BN} + 5\% \text{AlN} + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$ и $\text{BN} + 10\% \text{Si}_3\text{N}_4$, полученным при температуре 1500°C. Наибольшие модуль упругости и скорость звука достигаются при температуре горячего прессования 1700°C.

Список источников

1. Курдюмов А.В., Бритун В.Ф. Турбостратный нитрид бора: особенности структуры и фазовых превращений // Наноструктурное материаловедение. 2010. № 1. С. 3–8.
2. Perevislov S.N. Structure, properties, and applications of graphite-like hexagonal boron nitride // Refractories and Industrial Ceramics. 2019. Vol. 60 (3). P. 291–295.
3. Chen L., Wang Y., Shen H., Yao M., Rao J., Zhou Y. Effect of SiC content on mechanical properties and thermal shock resistance of $\text{BN-ZrO}_2\text{-SiC}$ composites // Materials Science & Engineering. 2014. Vol. A590. P. 346–351.
4. Feng Y., Gong H., Zhang Y., Wang X., Che S. Effect of BN content on the mechanical and dielectric properties of porous $\text{BN}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ ceramics // Ceramics International. 2016. Vol. 42 (1). P. 661–665.
5. Tkachev D.A., Ziatdinov M.H., Zhukov I.A., Litvinova V.A., Belchikov I.A., Kravtsov N.G. Synthesis of Boron Nitride by Reduction of Boron Oxide with Aluminum in Nitrogen // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. P. 1–7.
6. ГОСТ 9391–80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры. Введ. 01.01.1983. М.: Издательство стандартов, 1985. 28 с.
7. ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. Введ. 01.01.1982. М.: Издательство стандартов, 1989. 30 с.

8. Глаговский Б.А., Москоуенко И.Б. Низкочастотные акустические методы контроля в машиностроении. Л. : Машиностроение, 1977. 208 с.

References

1. Kurdyumov, A.V. & Britun, V.F. (2010) Turbostratny nitrid bora: osobennosti struktury i fazovyh prevrashcheniy [Turbostratic boron nitride: peculiarities of structure and phase transformations]. *Nanostruktornoe materialovedenie*. 1. pp. 3–8.
2. Perevislov, S.N. (2019) Structure, properties, and applications of graphite-like hexagonal boron nitride. *Refractories and Industrial Ceramics*. 60(3). pp. 291–295.
3. Chen, L., Wang, Y., Shen, H., Yao, M., Rao, J. & Zhou, Y. (2014) Effect of SiC content on mechanical properties and thermal shock resistance of BN–ZrO₂–SiC composites. *Materials Science & Engineering*. A590. pp. 346–351.
4. Feng, Y., Gong, H., Zhang, Y., Wang, X. & Che, S. (2016) Effect of BN content on the mechanical and dielectric properties of porous BN_p/Si₃N₄ ceramics. *Ceramics International*. 42(1). pp. 661–665.
5. Tkachev, D.A., Ziatdinov, M.H., Zhukov, I.A., Litvinova, V.A., Belchikov, I.A. & Kravtsov, N.G. (2023) Synthesis of Boron Nitride by Reduction of Boron Oxide with Aluminum in Nitrogen. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. pp. 1–7. doi: 10.1134/S0036023623700328
6. GOST 9391–80. *Splavy tverdye spechennyye. Metody opredeleniya poristosti i mikrostruktury* [Hard sintered alloys. Methods for determining porosity and microstructure]. Moscow : Izdatel'stvo standartov.
7. GOST 24409–80. *Materialy keramicheskiye elektrotekhnicheskiye. Metody ispytaniy* [Ceramic electrical materials. Test methods]. Moscow : Izdatel'stvo standartov.
8. Glagovskiy, B.A. & Moskovenko, I.B. (1977) *Nizkочастотные акустические методы контроля в машиностроении* [Low-frequency acoustic testing methods in mechanical engineering]. Leningrad : Mashinostroyeniye.

Информация об авторах:

Валихов Владимир Данилович – аспирант физико-технического факультета, младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: valihov.snobls@gmail.com. ORCID: 0000-0003-1638-1816

Жуков Илья Александрович – доктор технических наук, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: gofra930@gmail.com. ORCID: 0000-0003-0173-4308

Евсеев Николай Сергеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: evseevns@gmail.com. ORCID: 0000-0002-2664-888X

Перевислов Сергей Николаевич – доктор технических наук, начальник лаборатории «Техническая керамика» НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» (Санкт-Петербург, Россия). E-mail: perevislov@mail.ru.

Ткачёв Дмитрий Александрович – аспирант физико-технического факультета, младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: d.tkachev11@gmail.com. ORCID: 0000-0003-1969-2927

Григорьев Михаил Владимирович – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории высокоэнергетических систем и новых технологий Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: mvgrigoriev@yandex.ru. ORCID: 0009-0009-4214-0312

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Valikhov Vladimir D., postgraduate student, junior researcher, Laboratory of nanotechnologies of metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: valihov.snobls@gmail.com. ORCID: 0000-0003-1638-1816

Zhukov Ilya A., Dr. Sc. (Engineering), head of the Laboratory of nanotechnologies of metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gofra930@gmail.com. ORCID: 0000-0003-0173-4308

Evseev Nikolay S., Cand. Sc. (Physics and Mathematics), senior researcher, Laboratory of nanotechnologies of metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: evseevns@gmail.com. ORCID: 0000-0002-2664-888X

Perevislov Sergey N., Dr. Sc. (Engineering), head of the Laboratory “Technical ceramics”, Central Research Institute of Structural Materials “Prometheus” (Saint Petersburg, Russian Federation). E-mail: perevislov@mail.ru.

Tkachev Dmitry A., postgraduate student, junior researcher, Laboratory of nanotechnology metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: d.tkachev11@gmail.com. ORCID: 0000-0003-1969-2927

Grigoriev Mikhail V., Cand. Sc. (Engineering), researcher, Laboratory of high energy systems and new technologies, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mvgrigoriev@yandex.ru. ORCID: 0009-0009-4214-0312

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 28.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 28.11.2023; accepted for publication 12.12.2023

Научная статья
УДК 537.3; 53.07
doi: 10.17223/7783494/4/9

Моделирование электромагнитной герметизации блоков высокочастотной аппаратуры с применением эластомеров на основе МУНТ

Александр Сергеевич Качалов¹, Владимир Владимирович Масунов²,
Александра Андреевна Павлова³, Евгений Юрьевич Коровин⁴

^{1, 2, 3, 4} *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *kachalov.96@inbox.ru*

² *masunovvv@mail.ru*

³ *sandy.surname@gmail.com*

⁴ *korovin_ey@mail.tsu.ru*

Аннотация. Проведено исследование поведения частотных зависимостей комплексных значений диэлектрической проницаемости эластомеров на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) от их частоты и концентрации. Показано, что увеличение концентрации МУНТ приводит к монотонному росту действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости. С использованием программного пакета CST STUDIO SUITE проведено моделирование влияния технологического зазора на электромагнитную герметизацию блока высокочастотной аппаратуры. Показана возможность применения синтезированных материалов для обеспечения электромагнитной герметизации в СВЧ диапазоне частот.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, электромагнитная герметизация, многостенные углеродные нанотрубки, моделирование, эластомеры, сверхвысокие частоты

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00686, <https://rscf.ru/project/23-29-00686/>. Авторы выражают благодарность В.Л. Кузнецову и С.И. Мосеевскому за предоставленные материалы. Измерение электромагнитных характеристик образцов выполнено на оборудовании ЦКП «Центр радиоизмерений ТГУ».

Для цитирования: Качалов А.С., Масунов В.В., Павлова А.А., Коровин Е.Ю. Моделирование электромагнитной герметизации блоков высокочастотной аппаратуры с применением эластомеров на основе МУНТ // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 79–84. doi: 10.17223/7783494/4/9

Original article
doi: 10.17223/7783494/4/9

Modeling of electromagnetic sealing of high-frequency equipment units using MWCNT-based elastomers

Aleksandr S. Kachalov¹, Vladimir V. Masunov², Alexandra A. Pavlova³,
Evgeny Yu. Korovin⁴

^{1, 2, 3, 4} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

¹ *kachalov.96@inbox.ru*

² *masunovvv@mail.ru*

³ *sandy.surname@gmail.com*

⁴ *korovin_ey@mail.tsu.ru*

Abstract. Studies of the behavior of the frequency dependences of the complex permittivity of elastomers based on multi-walled carbon nanotubes as a function of concentration have been carried out. It is shown that an increase in the concentration of the MWCNT leads to monotonous increase in the real and imaginary parts. The influence of the technological gap on the electromagnetic sealing of a block of high-frequency equipment was simulated using the CST STUDIO SUITE software package. The possibility of using synthesized materials to provide electromagnetic sealing in microwaves is shown.

Keywords: permittivity, electromagnetic sealing, multi-walled carbon nanotubes, modeling, elastomers, microwaves

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Science Foundation, Project No. 23-29-00686, <https://rscf.ru/project/23-29-00686/>. The authors express their gratitude to V.L. Kuznetsov and S.I. Moseenkov. The electromagnetic characteristics of the samples were measured using the equipment of the TSU Center for Radio Measurements.

For citation: Kachalov, A.S., Masunov, V.V., Pavlova, A.A. & Korovin E.Yu. (2023) Modeling of electromagnetic sealing of high-frequency equipment units using MWCNT-based elastomers. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 79–84. doi: 10.17223/7783494/4/9 (In Russian).

Введение

Развитие и совершенствование технологии производства радиокомпонентов позволило существенно повысить рабочий диапазон частот аппаратуры специального и гражданского назначения, в том числе отвечающей за безопасность жизнедеятельности человека. Продвижение в высокочастотную область дает возможность повысить скорость обработки и передачи информации, но при этом приводит к увеличению концентрации радиокомпонентов на единицу площади и, как следствие, увеличению плотности токов и температуры. Кроме того, миниатюризация аппаратуры и продвижение в высокочастотную область привели к возникновению паразитного влияния отдельных функционально не связанных блоков, вызванного образованием излучателей, размеры которых кратны рабочей длине волны. Данное излучение может приводить к возникновению электромагнитной помехи на смежных блоках и нарушению их функционирования.

Для снижения уровня электромагнитных помех наиболее часто используют методы экранирования на основе типовых конструкций, которые отражают, многократно переотражают или поглощают электромагнитное излучение внутри корпуса. Для электромагнитного экранирования применяются как сплошные экраны на основе стальных, медных, алюминиевых и магниевых сплавов, так и сетчатые [1, 2]. В справочной литературе приводятся экспериментальные данные по эффективности экранирования таких материалов, однако для случая технологического разделения экранирующего корпуса данные отсутствуют. При технологическом разделении и в результате несовершенства изготовления экранирующих корпусов возникают паразитные зазоры и щели между элементами корпуса, которые приводят к образованию диполя вследствие разности потенциалов между элементами корпуса и дальнейшему паразитному электромагнитному излучению.

Появление таких зазоров и щелей связано не только с несовершенством механической обработки, но и с дальнейшей технологией изготовления корпуса, так, например, толщина антикоррозийного покрытия магниевых сплавов составляет 20–30 мкм.

Для устранения паразитного излучения из этих технологических зазоров, как правило, применяют проводящие эластомеры, в которых в качестве активного компонента используется материалы с высокой удельной проводимостью, например, порошки меди, в том числе дополнительно покрытые серебром. Для снижения массогабаритных параметров таких

материалов могут использоваться порошки пористой меди [3], проводящих нитей [4] или композиты на основе графена [5].

Целью данной работы является разработка материала для обеспечения электромагнитной герметизации блоков высокочастотной аппаратуры с варьируемым уровнем электромагнитного экранирования и сниженными весовыми характеристиками. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи: синтезировать исходные материалы с заданными структурными параметрами методом термического разложения этилена на катализаторах металлов переходной группы; методами радиоволновой диагностики определить электромагнитные параметры изготовленных композиционных материалов; для оценки эффективности электромагнитного экранирования синтезируемых материалов использовать компьютерное моделирование с применением современных систем автоматизированного проектирования.

Материалы и методы

Для снижения весовых характеристик материалов, применяемых для электромагнитной герметизации, в данной работе предлагается использовать многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), которые обладают уровнем электропроводности, сравнимым с медью при существенно меньшем весе.

Используемые МУНТ получены по технологии, описанной в [6], путем термического разложения этилена на Fe-Co-содержащих катализаторах при температуре 660–700°C с последующей отмывкой от катализатора в соляной кислоте. Данный метод является наиболее продуктивным и позволяет получать МУНТ с различным числом слоев и варьируемым отношением длины к диаметру [7]. Средний диаметр используемых МУНТ составил 22 нм, количество стенок – 20–25, площадь удельной поверхности – 135 м²/г. Выбор среднего диаметра и количества слоев обусловлен тем, что данный тип МУНТ обладает большими значениями комплексной диэлектрической проницаемости по отношению к МУНТ с меньшим диаметром и числом слоев [8].

В качестве полимерной матрицы использовалась смесь резиновая ИРП-1401. Смешивание производится на холодных вальцах с коэффициентом трения 1:1,15. В качестве вспомогательного вещества, облегчающего введение порошка МУНТ в матрицу, использовано силиконовое масло марки ПМС-100. Доля порошка МУНТ в смеси варьировалась от 0,5 до

4 весовых процентов. Выбор концентраций обусловлен тем, что уровень порога перколяции для данного вида трубок составляет 6–10 массовых процентов, в зависимости от типа применяемого связующего [7].

Для исследования частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости применялись векторный анализатор цепей PNA-X N5247A и метод на основе коаксиального волновода с сечением тракта 7/3,05. Для расчета комплексных значений диэлектрической проницаемости по измеренным параметрам матрицы рассеяния использовался программный продукт [9]. В основе программного продукта лежит прямой метод расчета электромагнитных параметров материалов, основанный на модифицированной модели Николсона–Роса–Виера. Метод представляет собой общий подход для расчета электромагнитных параметров материала через измеренные S -параметры. Погрешность метода не превышает 5% для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости [10].

Для моделирования влияния технологического зазора на электромагнитную герметизацию блока высокочастотной аппаратуры использовался программный пакет CST STUDIO SUITE. В качестве модели выбран куб с размером ребра 100 мм, величина зазора 500 мкм. При моделировании использовались следующие настройки: в качестве источника выбран дискретный порт с импедансом 50 Ом; форма зондирующего сигнала – гауссоида с длительностью 1 нс; частота от 300 МГц до 18 ГГц; гексагональный тип разбиения; 752 812 ячеек.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости для синтезированных материалов. Из полученных результатов видно, что увеличение концентрации введенных МУНТ приводит к равномерному увеличению значений действительных и мнимых частей диэлектрической проницаемости.

Полученные частотные зависимости использовались при дальнейшем моделировании эффективности герметизации с помощью синтезированных материалов на основе МУНТ.

На рис. 2 представлены результаты моделирования влияния технологического зазора на электромагнитную герметизацию модели блока высокочастотной аппаратуры. Видно существенное уменьшение интенсивности наведенного поля при применении материала с большей концентрацией введенных МУНТ.

На рис. 3 представлены результаты измерения напряженности электрического поля пробником, установленным на расстоянии 1 мм от технологического зазора. Моделирование показало, что излучение из объема носит резонансный характер, что, вероятно, связано с образованием щелевой антенны. Положение максимумов напряженности электрического поля незначительно изменяется по частоте с увеличением концентрации введенных МУНТ, что может быть связано с изменением электрической длины ребра куба, вследствие внесения диэлектрического материала.

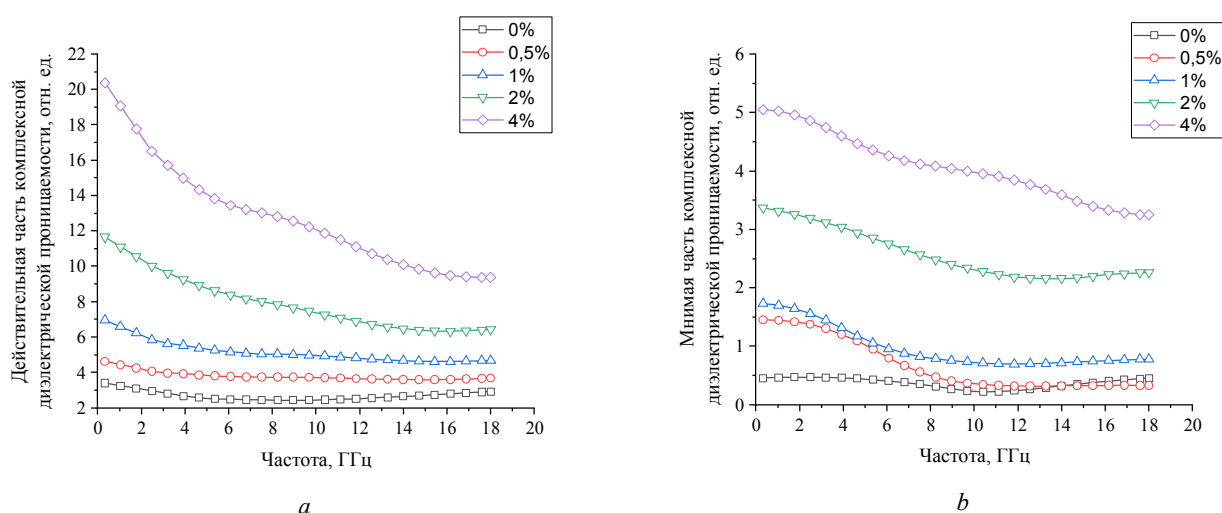


Рис. 1. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости синтезированных материалов: a – действительная часть; b – мнимая часть

Fig. 1. Frequency dependencies of permittivity of synthesized materials: a – real part; b – imaginary part

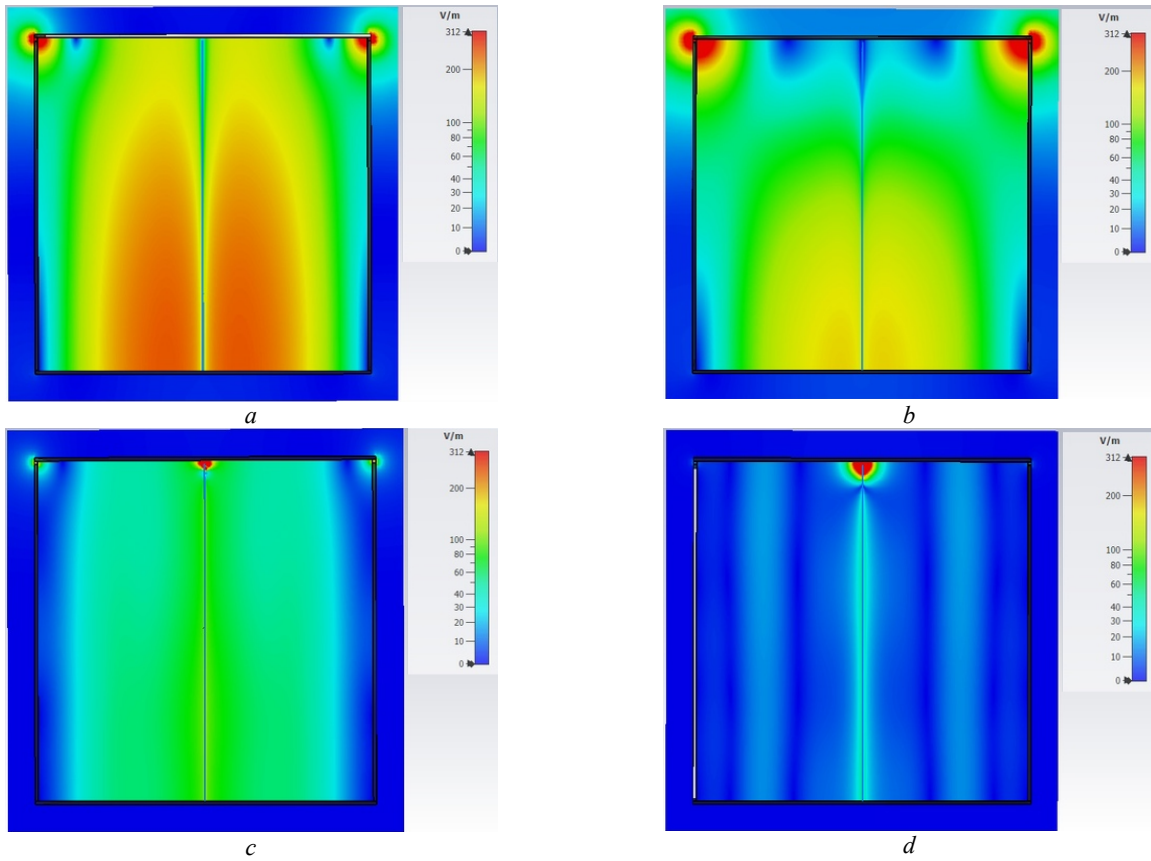


Рис. 2. Результаты моделирования прокладки в технологическом зазоре в зависимости от концентрации введенных МУНТ: а – 0%; б – 0,5%; в – 2%; д – 4%

Fig. 2. Results of modeling a gasket in a technological gap depending on the concentration of introduced MWCNTs: а – 0%; б – 0,5%; в – 2%; д – 4%

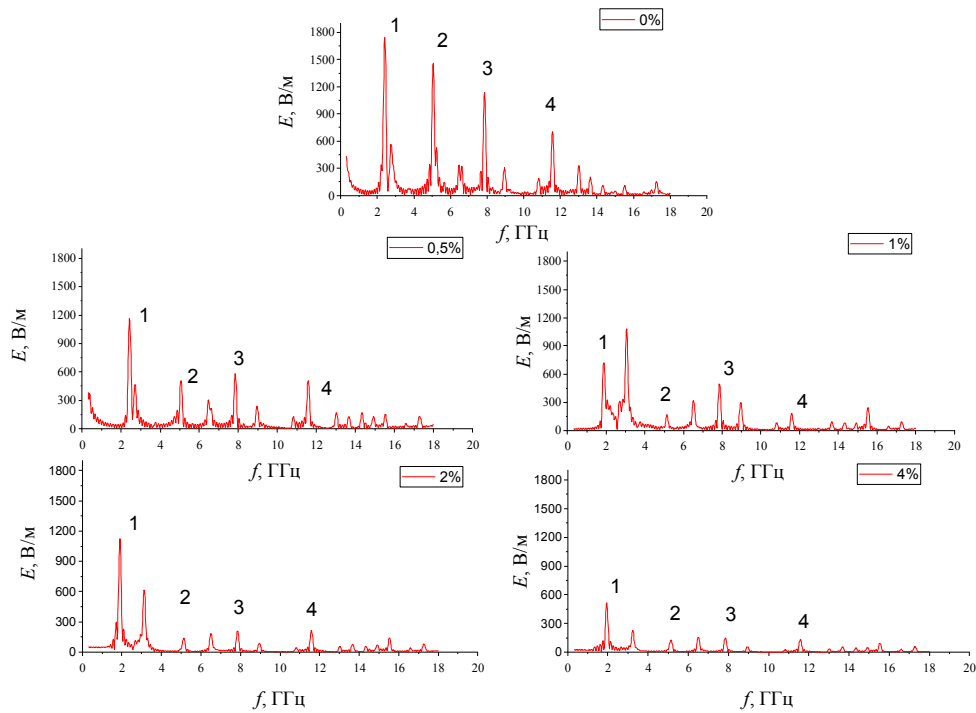


Рис. 3. Влияние устанавливаемой прокладки на интенсивность напряженности электрического поля в месте технологического зазора

Fig. 3. The influence of the installed gasket on the intensity of the electric field at the location of the technological gap

Для оценки эффективности электромагнитной герметизации выделим 4 «основных моды» на рис. 3, определяемые по максимуму напряженности электрического поля. Уровень эффективности электромагнитной герметизации определим по отношению напряженностей полей на соответствующих модах с герметизирующей прокладкой и без. Полученные результаты оценки представлены в таблице.

Видно, что изменение концентрации введенных МУНТ позволяет варьировать уровень электромагнитного экранирования блока высокочастотной аппаратуры. Оптимальное содержание МУНТ в данном случае выбирается исходя из требований к уровню наведенного внешнего поля. Данный уровень определяется при испытаниях на электромагнитную совместимость в соответствии тактико-техническими характеристиками испытываемой аппаратуры.

Заключение

Экспериментально получены частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости синтезированных композиционных материалов на основе эластомера и МУНТ с концентрацией от 0,5 до 4% по массе. Дальнейшее увеличение концентрации МУНТ вплоть до перколяционного порога проводимости позволит увеличить значения комплексной диэлектрической проницаемости материала. Однако повышение концентрации приводит к существенному снижению эластичности полимера и переходу от упругой к пластической деформации, что является существенным недостатком при демонтаже крышки

блока при проведении ремонтных и регламентных работ, а также при настройке аппаратуры.

Оценка эффективности электромагнитной герметизации

«Мода»	1	2	3	4
0,5%	1,5	2,9	2,1	1,4
1%	1,6	8,9	2,4	3,8
2%	1,6	10	5,5	3,4
4%	3,8	11,5	7,7	5,6

Моделирование герметизации блока высокочастотной аппаратуры показало, что изменение концентрации МУНТ от 0,5 до 4% позволяет получать материалы с варьируемым уровнем электромагнитного экранирования. Это дает возможность использовать материал с меньшей или большей концентрацией в зависимости от требований к величине наведенного внешнего поля.

Таким образом, синтезированные материалы на основе МУНТ могут эффективно применяться для обеспечения электромагнитной герметизации блоков высокочастотной аппаратуры с варьируемым уровнем электромагнитного экранирования в зависимости от заданных тактико-технических характеристик герметизируемого блока.

Кроме того, применение таких материалов позволяет существенно выиграть в весовых характеристиках по сравнению с традиционно применяемыми включениями на основе металлов, что особенно важно при производстве блоков летательных аппаратов.

Список источников

1. Иванов А.А., Комнатнов М.Е. Обзор аналитических моделей для оценки эффективности экранирования металлических корпусов на основе метода эквивалентной цепи // Системы управления, связи и безопасности. 2019. № 2. С. 110–142.
2. Кечиев Л.Н. Экранирование радиоэлектронной аппаратуры. Инженерное пособие. М. : Грифон, 2019. 720 с.
3. Lu T., Gu H., Hu Y., Zhao T., Zhu P., Sun R., Wong C.-P. Three dimensional copper foam-filled elastic conductive composites with simultaneously enhanced mechanical, electrical, thermal and electromagnetic interference (EMI) shielding properties // Proceedings of IEEE Electronic components and technology conference. Las Vegas, USA, 28–31 May 2019. P. 1916–1920. doi: 10.1109/ECTC.2019.00295
4. Voicu V., Patru I., Dina L.A. Shielding effectiveness evaluation using a non-standardized method // Proceedings of International conference on electromechanical and power systems. Iasi, Romania, 11–13 Oct. 2017. P. 208–2011. doi: 10.1109/SIELMEN.2017.8123300
5. Altun M., Karteri I., Gunes M. A study of EMI shielding effectiveness of graphene based structures // Proceedings of International artificial intelligence and data processing symposium. Malatya, Turkey, 16–17 Sept. 2017. P. 1–5. doi: 10.1109/IDAP.2017.8090166
6. Мосеенков С.И., Коровин Е.Ю., Красников Д.В. Исследование электромагнитных характеристик композиционных материалов на основе МУНТ с различными структурными характеристиками // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57, № 9–2. С. 92–96.
7. Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Rudina N.A., Romanenko A.I., Buryakov T.I., Anikeeva O.B., Macutkevic J., Seliuta D., Valusis G., Banyas J. Structure and electrophysical properties of multiwalled carbon nanotube/polymethylmethacrylate composites prepared via coagulation technique // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011. Vol. 3 (1). P. 18–23. doi: 10.1166/nml.2011.1113
8. Suslyayev V.I., Kuznetsov V.L., Zhuravlev V.A., Mazov I.N., Korovin E.Y., Moseenkov S.I., Dorozhkin K.V. An investigation of electromagnetic response of composite polymer materials containing carbon nanostructures within the range of frequencies 10 MHz – 1.1 THz // Russian Physics Journal. 2013. Vol. 55 (8). P. 970–976. doi: 10.1007/s11182-013-9909-7
9. Коровин Е.Ю., Пухальский С.О., Балаиов М.В. Программа получения и обработки данных с векторных анализаторов цепей серии PNA при измерении электромагнитных характеристик композиционных материалов. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2020666888, 17.12.2020. Заявка № 2020666026 от 08.12.2020.

10. Chalapat K., Sarvala K., Li J., Paraoanu G. S. Reference-Plane Invariant Method for Measuring Electromagnetic Parameters of Materials // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 2009. Vol. 57. P. 2257–2269.

References

1. Ivanov, A.A. & Komnatnov, M.E. (2019) Obzor analiticheskikh modelej dlya ocenki effektivnosti ekranirovaniya metallicheskih korpusov na osnove metoda ekvivalentnoj cepi [Review of analytical models for assessing the shielding effectiveness of metal enclosures based on the equivalent circuit method]. *Sistemy upravleniya, svyazi i bezopasnosti*. 2. pp. 110–142.
2. Kechiev, L.N. (2019) *Ekranirovanie radioelektronnoj apparatury. Inzhenernoe posobie* [Shielding of radio-electronic equipment. Engineering manual]. Moscow : Grifon.
3. Lu, T., Gu, H., Hu, Y., Zhao, T., Zhu, P., Sun, R. & Wong, C.-P. (2019) Three dimensional copper foam-filled elastic conductive composites with simultaneously enhanced mechanical, electrical, thermal and electromagnetic interference (EMI) shielding properties. In: *Proceedings of IEEE Electronic components and technology conference*. Las Vegas, USA, 28–31 May 2019. pp. 1916–1920. doi: 10.1109/ECTC.2019.00295
4. Voicu, V., Patru, I. & Dina, L.A. (2017) Shielding effectiveness evaluation using a non-standardized method. In: *Proceedings of International conference on electromechanical and power systems*. Iasi, Romania, 11–13 Oct. 2017. pp. 208–211. doi: 10.1109/SIELMEN.2017.8123300.
5. Altun, M., Karteri, I. & Gunes, M. (2017) A study of EMI shielding effectiveness of graphene based structures. In: *Proceedings of International artificial intelligence and data processing symposium*. Malatya, Turkey, 16–17 Sept. 2017. pp. 1–5. doi: 10.1109/IDAP.2017.8090166.
6. Moseenkov, S.I., Korovin, E.Yu. & Krasnikov, D.V. (2014) Issledovanie elektromagnitnykh harakteristik kompozitsionnykh materialov na osnove munt s razlichnymi strukturnymi harakteristikami [Study of the electromagnetic characteristics of composite materials based on multi-walled carbon nanotubes with various structural characteristics]. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 57 (9-2). pp. 92–96.
7. Mazov, I.N., Kuznetsov, V.L., Moseenkov, S.I., Ishchenko, A.V., Rudina, N.A., Romanenko, A.I., Buryakov, T.I., Anikeeva, O.B., Macutkevici, J., Seliuta, D., Valusis, G. & Banys, J. (2011) Structure and electrophysical properties of multiwalled carbon nanotube/polymethylmethacrylate composites prepared via coagulation technique. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 3(1). pp. 18–23. doi: 10.1166/nnl.2011.1113.
8. Suslyaev, V.I., Kuznetsov, V.L., Zhuravlev, V.A., Mazov, I.N., Korovin, E.Yu., Moseenkov, S.I. & Dorozhkin, K.V. (2013) An investigation of electromagnetic response of composite polymer materials containing carbon nanostructures within the range of frequencies 10 MHz - 1.1 THz. *Russian Physics Journal*. 55(8). pp. 970–976. doi: 10.1007/s11182-013-9909-7.
9. Korovin, E.Yu., Puhalskij, S.O. & Balashov, M.V. (2020) *Programma polucheniya i obrabotki dannykh s vektornymi analizatorami cepej serii PNA pri izmerenii elektromagnitnykh harakteristik kompozitsionnykh materialov. Svidetel'stvo o registracii programmy dlya EVM RU 2020666888, 17.12.2020. Zayavka № 2020666026 ot 08.12.2020* [A program for obtaining and processing data from vector network analyzers of the PNA series when measuring the electromagnetic characteristics of composite materials. Certificate of registration of the computer program RU 2020666888, 12.17.2020. Application No. 2020666026 dated 12.08.2020.].
10. Chalapat, K., Sarvala, K., Li, J. & Paraoanu, G.S. (2009) Reference-Plane Invariant Method for Measuring Electromagnetic Parameters of Materials. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 57. pp. 2257–2269.

Информация об авторах:

Качалов Александр Сергеевич – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории терагерцовых исследований Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kachalov.96@inbox.ru

Масунов Владимир Владимирович – студент радиофизического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: masunovvv@mail.ru

Павлова Александра Андреевна – старший преподаватель, младший научный сотрудник лаборатории терагерцовых исследований Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: sandy.surname@gmail.com

Коровин Евгений Юрьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории терагерцовых исследований Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Kachalov Aleksandr S., postgraduate student, junior researcher, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kachalov.96@inbox.ru

Masunov Vladimir V., student, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: masunovvv@mail.ru

Pavlova Alexandra A., senior lecturer, junior researcher, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sandy.surname@gmail.com

Korovin Evgeny Yu., Cand. Sc. (Physics and Mathematics), associate professor, senior researcher, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 28.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 28.11.2023; accepted for publication 12.12.2023

Научный журнал

ТЕХНОЛОГИИ БЕЗОПАСНОСТИ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

LIFE SAFETY / SECURITY TECHNOLOGIES

2023. № 4

Редактор К.Г. Шилько
Оригинал-макет А.И. Лелоюр
Редактор-переводчик Н.А. Глущенко
Дизайн обложки А.А. Аббасова

Подписано к печати 12.12.2023 г. Формат 60×84¹/₈.
Гарнитура Times. Печ. л. 10,5; усл. печ. л. 9,7.
Тираж 500 экз. Заказ № . Цена свободная.

Дата выхода в свет 28.12.2023 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании
Издательства Томского государственного университета
634050, г. Томск, Ленина, 36
Тел. 8(382-2)–52-98-49; 8(382-2)–52-96-75
Сайт: <http://publish.tsu.ru>; E-mail: rio.tsu@mail.ru