

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Мороков Егор Степанович

МЕТОДЫ АКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ
ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ФИЗИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики

Томск – 2024 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ФГБУН ИБХФ РАН).

Официальные оппоненты: **Сапожников Олег Анатольевич**

доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова», профессор
по кафедре акустики

Карабутов Александр Алексеевич

доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБУН ФИЦ Институт общей физики
им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ведущий научный сотрудник научного центра
волновых исследований

Суханов Дмитрий Яковлевич

доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО
Национальный исследовательский Томский
государственный университет, заведующий
лабораторией электромагнитных методов контроля

Защита состоится 25 февраля 2025 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.01 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034 г. Томск, пр. Ленина, 43 аудитория 122.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» ноября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.01
кандидат физико-математических наук

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'E.B. Kashkarov', written in a cursive style.

Кашкаров Е.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время ультразвуковые методы в различных исполнениях, зависящих от рабочей частоты, мощности излучения и фронта распространения, находят множество практических применений. Ультразвук в диапазоне свыше нескольких десятков мегагерц привлекателен в материаловедении, на таких частотах становится возможным изучение как структурных особенностей материалов, так и их физико-механических и вязкоупругих свойств. Распространение ультразвуковых волн по объему материала, взаимодействие с элементами внутренней структуры, отражение, рассеяние, затухание волн — все эти количественные данные используются для характеристики свойств исследуемого объекта. Качественная ультразвуковая оценка материала проводится путем восстановления изображений внутренней структуры. Одновременный анализ микроструктуры и свойств материала возможен посредством методов, основанных на применении фокусированных ультразвуковых пучков с импульсным возбуждением зондирующих сигналов. Одним из таких методов является импульсная акустическая микроскопия.

Акустическая микроскопия является одним из современных методов неразрушающей визуализации высокого разрешения. Визуализация внутренней микроструктуры достигается применением высокочастотных (от десятков мегагерц до нескольких гигагерц) ультразвуковых длиннофокусных пучков с импульсным сигналом малой ширины. Параметры отраженного или рассеянного излучения определяются из взаимодействия зондирующего ультразвука с объектом в фокальной зоне и, в конечном счете, микроструктурой и вязкоупругими свойствами объекта внутри этой узкой области. За счет фокусировки ультразвуковых волн акустический микроскоп позволяет получить пространственное разрешение, приближающееся к своему дифракционному пределу.

Одним из функциональных практических применений ультразвуковых методов исследования является визуализация объемной микроструктуры материалов. За счет пучков малой энергии фокусированный ультразвук не вносит изменений в структуру исследуемого объекта, что особенно важно и актуально при изучении, например, материалов и объектов биологического и медицинского

назначения. В акустической микроскопии длиннофокусные пучки в частотном диапазоне от 50 МГц до 200 МГц и прецизионная система механического сканирования обеспечивают визуализацию элементов микроструктуры в объеме биологических тканей с разрешением в несколько десятков микрометров. В этом случае взаимодействие сфокусированных пучков высокой частоты происходит с малоразмерными (меньше длины волны) точечными, линейными и двумерными элементами микроструктуры исследуемого объекта. При последовательном смещении положения фокуса акустической линзы по толщине объекта в одной вертикальной плоскости сканирования можно добиться того, чтобы все малоразмерные элементы оставались в фокусе. Минимальные различия в значениях скоростей звука в водной иммерсии и биологических тканях практически не изменяют геометрию сходящегося пучка, что позволяет перемещать фокус с минимальными искажениями.

Ультразвуковая визуализация высокого разрешения не ограничивается медико-биологическим применением; востребованным остается анализ внутреннего строения сложноорганизованных 2-, 3-фазных композитных материалов, от керамики и полимерных нанокомпозитов до армированных углепластиков. Подобные сложноорганизованные материалы составляют большую часть современных конструкционных материалов, для которых важно оценивать однородность распределения фазы-наполнителя и его размеров, отсутствие/присутствие пор и пустот, а также влияние структурных неоднородностей на физико-механические свойства. Присутствие множественных межфазных границ в объеме композитов приводит к сложному взаимодействию сфокусированных пучков с отдельными элементами структуры. Отражение и рассеивание зондирующего ультразвукового пучка в объеме композитов происходит на разномасштабных структурных элементах от микрометрового, а иногда и субмикрометрового размера до протяженных границ раздела. Визуализация малоразмерных элементов осуществляется за счет приема обратно-рассеянного излучения, приходящего из объема материала, амплитуда которого зависит от типа малоразмерного рассеивателя. В свою очередь, отражение от внутренних границ раздела зависит от разницы акустических импедансов и качества сплошности границы.

Несмотря на явные различия в перечисленных объектах исследования, аналитическое описание взаимодействия сфокусированных ультразвуковых пучков с

элементами объемной микроструктуры может быть представлено как отражение/рассеяние ультразвука на трех простых разномасштабных структурных элементах: рассеяние на точечных, сферических (ноль-мерных) элементах объемной микроструктуры, размер которых меньше длины волны зондирующего излучения; рассеяние на протяженных линейных элементах по типу цилиндров с малым диаметром; отражение на двумерных плоскостях и внутренних границах раздела. Совокупность представлений о взаимодействии фокусированных ультразвуковых пучков с простыми элементами внутренней структуры определяет правильную и качественную интерпретацию ультразвуковых изображений любого из материалов.

Одним из актуальных направлений современной науки о материалах является изучение необратимых процессов трансформации внутренней микроструктуры под действием внешних механических, химических и физических факторов. Получение новых данных о механизмах зарождения, развития, роста микроструктурных неоднородностей в объеме материалов оказывается возможным только при прямой визуализации микроструктуры с разрешением, близким к размеру структурных элементов. Такая визуализация обеспечивается, в том числе, применением акустической микроскопии. В такие задачи, в частности, входит изучение микромеханики композитных материалов под действием статических и усталостных нагрузок с визуализацией процессов деформирования и разрушения в динамике. Трансформация и эволюция микроструктуры в объеме материалов напрямую влияет на его текущие свойства и несущую прочностную способность. Другая задача – исследование и визуализация процессов деформирования материалов биомедицинского назначения, где важно понимание процессов эволюции микроструктуры в объеме материалов под действием механических нагрузок в водной среде. Помимо механических нагрузок на биологические материалы существенное влияние на структуру и свойства оказывает водная среда, под действием которой происходит резорбция (деградация) биомедицинских полимерных материалов. Важным и решающим аспектом при ультразвуковых исследованиях оказывается возможность изучения упругих свойств материала и визуализации процессов трансформации микроструктуры в динамике на протяжении длительного периода на одном и том же образце.

Таким образом, развитие ультразвуковых методов исследования структуры и упругих свойств материалов со сложной пространственной микроструктурой основано на совместном решении комплекса задач, включающего как создание новых экспериментальных установок и разработку методик, так и аналитическое описание взаимодействия фокусированного пучка с объектом.

Степень разработанности темы исследования

Акустическую микроскопию в современном понимании можно разделить на два направления: изучение поверхности и субповерхностных областей материалов и объемная визуализация объектов. Особенности каждого из направлений связаны с рабочей частотой, геометрией фокуса и длительностью зондирующего импульса. Импульсный вариант акустической микроскопии возник в 80-ые годы как высокочастотная версия стандартных методов ультразвукового неразрушающего контроля и ультразвуковой диагностики. Такие системы не потеряли актуальности, и сегодня применяются для визуализации внутренней структуры изделий в электронной промышленности, как средство контроля целостности корпусов микросхем и дефектов разводки (Sonix, Sonoscan, Kramer Scientific Instruments).

С развитием техники импульсной акустической микроскопии на частотах от 50 МГц до 200 МГц стала доступна визуализация объемной микроструктуры с латеральным разрешением до 20 микрон и измерение локальных объемных упругих свойств с тем же пространственным разрешением. Малая длительность зондирующего импульса (от 20 нс до 40 нс) обеспечивает разрешение по глубине. Наряду с рентгеновской микротомографией сегодня импульсная акустическая микроскопия является одним из основных методов наблюдения объемной микроструктуры и выявления микроструктурных неоднородностей в объеме материалов.

Ультразвуковыми методами продолжается выполнение ряда актуальных исследований различными группами из Германии, Японии, США, Канады, России, Китая, Бельгии, Южной Кореи. В медико-биологической области акустомикроскопические методы используются для клеточных исследований *in vitro* при выявлении изменений упругих свойств клеток вследствие физиологических процессов (К. Miura, P.V. Zinin, К. Maslov, M.C. Kolios, P. Anastasiadis), для изучения мелких лабораторных животных и наблюдения их

микроанатомических изменений (M. Vogt, H. Ermert, S. Li, A. Honaramooz, L. Niklason, J. Yoo), выявления патологий в мягких тканях (B. Derby, H. Yu, B. Garipcan, M.B. Unlu), для изучения материалов и объектов тканевой инженерии и регенеративной медицины (Y. Tanaka, Y. Saijo, K. Gelse, N. Jong, R.C. Gessner, P.A. Dayton, R.J. Nagao, M.C. Kolios, K.P. Mercado). Развиваются методы ультразвуковой медицинской томографии (J. Wiskin), не уступающей по разрешающей способности и информативности альтернативным методам медицинской томографии.

Акустическая микроскопия используется в материаловедении для исследования физико-механических свойств материалов, включая керамику, композиты и полимеры (T. Kundu, F. Naumann, K. Yamamoto, И.И. Перепечко), а также различных границ раздела и покрытий (P.B. Nagy, A. Oosterkamp, J. Andersson, M.A. Caminero). В последние годы импульсная акустическая микроскопия оказалась незаменимой для неразрушающего обнаружения несплошностей и неоднородностей в различных материалах, и активно применяется для изучения процессов трансформации объемной микроструктуры материалов под действием физических, химических и механических факторов.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель работы заключается в разработке теоретических и экспериментальных основ ультразвуковой визуализации процессов эволюции микроструктуры и изменения упругих свойств материалов под действием внешних факторов.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие задачи:

1. Развитие методов расчета локальных упругих характеристик и картирования их распределения в материалах со сложной пространственной микроструктурой с применением фокусированных ультразвуковых пучков.
2. Аналитическое описание методики для локальных измерений упругих характеристик с применением полусферического твердотельного элемента («трансформера»), расположенного на поверхности образца и преобразующего сходящийся ультразвуковой пучок в тонкий направленный пучок продольных или поперечных волн.
3. Развитие аналитических представлений взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка с элементами микроструктуры в объеме материала для количественной оценки размеров сферических и цилиндрических

рассеивателей, отображаемых на ультразвуковых изображениях.

4. Изучение влияния акустических импедансов элементов внутренней микроструктуры материалов на формирование ультразвуковых изображений и их интерпретацию.
5. Разработка методов и подходов *in vitro* и *in vivo* ультразвуковых исследований процессов деградации объемной микроструктуры полимеров и композитов биомедицинского назначения.
6. Разработка *in situ* ультразвуковых методов высокого разрешения для изучения и визуализации процессов необратимых разрушений в объеме материалов с тонкой волокнистой структурой, в том числе армированных углепластиков и нетканых полимерных материалов, под действием механических нагрузок.

Научная новизна результатов и выводов

1. С применением развитых ультразвуковых методик впервые были получены фундаментальные данные о процессах перестройки объемной микроструктуры полимерных материалов и деградации их свойств в течение гидротермального старения, и их связь с изменением надмолекулярной структуры полимеров.
2. Разработан подход к ультразвуковым исследованиям процессов резорбции полимерных имплантатов *in vivo* в динамике. Впервые были описаны изменения локальных упругих характеристик имплантируемых образцов и сопоставлены с трансформацией объемной микроструктуры полимеров.
3. Развита методика формирования контрастных акустических изображений вертикальных сечений нативных и децеллюляризованных тканей, а также искусственных материалов для тканевой инженерии, основанная на динамическом изменении положения фокуса акустической линзы по толщине объекта. Пошаговое механическое перемещение фокальной области ультразвукового пучка вглубь образца и одновременное линейное движение линзы вдоль поверхности объекта обеспечивает формирование контрастных изображений в вертикальной секущей плоскости объекта с разрешением 20 мкм.
4. Разработаны методики ультразвуковой визуализации высокого разрешения элементов внутренней микроструктуры композитов, армированных углеродными волокнами. Впервые были визуализированы и описаны механизмы разрушения микроструктуры в объеме углепластиков при ударных и изгибных нагрузках.

5. Разработаны экспериментальные методы *in situ* ультразвуковых исследований процессов развития структурных нарушений в материалах под действием механической нагрузки. Впервые получены данные о процессах структурной перестройки, происходящих в объеме нетканых матриксов при растяжении в условиях, имитирующих физиологические процессы.
6. Впервые с применением развитого *in situ* ультразвукового метода исследований получены экспериментальные данные о фундаментальных процессах микромеханического разрушения углепластиков при растяжении.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработаны методы аналитической оценки радиусов малоразмерных сферических и цилиндрических рассеивателей, отображаемых на акустических изображениях. Количественная оценка основана на сопоставлении амплитуды выходных сигналов рассеивателей и чувствительности акустической системы, что позволяет интерпретировать ультразвуковые изображения, полученные сверх дифракционного предела.
2. Предложена методика расчета латерального разрешения ультразвукового пучка в объеме материала, учитывающая рефракционные aberrации на границе иммерсии и образца.
3. Измерения скоростей продольных и поперечных волн в материале с применением полусферического элемента, расположенного на поверхности образца, проводятся с точностью 1%, что выше точности измерения с использованием исходного сходящегося ультразвукового пучка, составляющей от 3% до 5%. Методика актуальна для исследования материалов с сильным затуханием поперечных волн, либо в материалах с высокими значениями скоростей, усиливающих рефракционные aberrации на границе иммерсии и образца без использования полусферы.
4. Развитые ультразвуковые методики исследования полимеров позволяют получать данные о фундаментальных процессах перестройки объемной микроструктуры полимерных материалов и деградации их свойств в течение гидролиза *in vitro* и сопоставлять их с изменениями надмолекулярной структуры полимеров.
5. Новый подход ультразвукового мониторинга высокого разрешения деградации полимеров *in vivo* позволяет выявлять особенности деградации полимерных

материалов в условиях живого организма. На основе исследований проводится оценка влияния факторов среды на скорость изменения упругих характеристик и эволюцию объемной микроструктуры имплантированных материалов.

6. Методики ультразвуковой визуализации с построением контрастных акустических изображений обеспечивают наблюдение элементов микроструктуры размерами 15 мкм в объеме биологических объектов на глубину до 5 мм, за счет коротких по длительности зондирующих сигналов (20 нс и 40 нс на частотах 100 МГц и 50 МГц). Зондирующий ультразвуковой пучок на частоте 200 МГц за счет высокого естественного контраста на тонких волокнах (диаметром от 3 до 6 мкм) обеспечивает визуализацию объемной микроструктуры нетканых материалов.
7. Результаты для армированных углепластиков, получаемые с применением экспериментальной установки для *in situ* ультразвуковой визуализации процессов разрушения материалов в реальном масштабе времени, применяются для подтверждения численных моделей при описании процессов микромеханического разрушения углепластиков и прогнозирования остаточного ресурса изделий при эксплуатации.
8. Результаты экспериментальных исследований и аппаратные разработки, описанные в диссертации, используются в учебном процессе магистров, обучающихся в передовой инженерной школе РНИМУ им. Н.И. Пирогова (Приложение 1), а также аспирантов первого и второго года, обучающихся в ИБХФ РАН (Приложение 2).

Методология и методы исследования

Методология состоит в использовании комплекса методов, включающих: теоретический анализ взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка с элементами внутренней микроструктуры, экспериментальное изучение механизмов акустического контраста на элементах структуры и развитие методик ультразвукового видения для изучения процессов трансформации и перестройки микроструктуры в объеме материалов под действием внешних факторов. Теоретическая часть работы основана на общепринятой мировой волновой и лучевой теории распространения ультразвука в среде, на базе которых развиты гипотезы о взаимодействии сфокусированного ультразвукового пучка с элементами внутренней микроструктуры, размером a меньше длины волны λ

зондирующего ультразвука ($a < \lambda$). Получены аналитические выражения, позволяющие рассчитать размеры элементов, отображаемых на акустических изображениях сверх дифракционного предела. Визуализация аналогична оптической визуализации темного поля, когда отображается присутствие элемента на изображении, но не отображается его реальный размер. Теоретические выводы и полученные аналитические выражения сопоставляются с результатами экспериментальных исследований модельных элементов и образцов. Экспериментальные ультразвуковые методики и аппаратные средства для исследования и визуализации объемной микроструктуры материалов разрабатывались на основе импульсных акустических микроскопов, созданных в лаборатории акустической микроскопии ИБХФ РАН. Результаты ультразвуковой визуализации сопоставлялись с данными оптической микроскопии (Leica LMDM) и результатами рентгеновской микротомографии (SKYSCAN 1074 и 1172, Бельгия), в том числе с применением синхротронного излучения (PETRA III, Гамбург, Германия). Кроме того для описания исследуемых материалов в диссертационной работе применялись следующие методы исследования: анализ плотности и пористости материалов проводился методом гидростатического взвешивания; молекулярную массу полимеров определяли методом гельпроникающей хроматографии; теплофизические свойства полимеров исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии; поверхность нетканых материалов визуализировалась сканирующей электронной микроскопией. Механические испытания материалов на растяжение, сжатие, изгиб и удар проводились согласно международным ASTM стандартам на испытательных машинах Instron разных модификаций.

Положения, выносимые на защиту

1. Погрешность менее 1% при измерении скоростей упругих волн в материале с применением полусферического твердотельного элемента, расположенного на поверхности образца, достигается за счет преобразования сходящегося ультразвукового пучка в коллимированный пучок продольных и поперечных волн, падающих по нормали к поверхности образца.
2. Сопоставление амплитуд обратнорассеянных сигналов с чувствительностью акустической системы обеспечивает количественную оценку размеров

малоразмерных ($a < \lambda$) сферических (поры и частицы) и цилиндрических (волокна) элементов, видимых на акустических изображениях.

3. В пределах угловой апертуры ультразвукового пучка выходной сигнал для цилиндрических рассеивателей задается углом наклона оси цилиндра, радиусом цилиндрического элемента и чувствительностью приемной акустической системы. Величина выходного сигнала от цилиндрического рассеивателя пропорциональна корню отношения длины волны к фокусному расстоянию $(\lambda/F)^{1/2}$.
4. Латеральное разрешение при отображении внутренних границ раздела определяется эффективной угловой апертурой пучка, глубиной положения границы и длиной волны зондирующего ультразвука в материале. Разрешение, учитывающее рефракционные аберрации на границе иммерсии и образца, пропорционально показателям дробной степени длины волны в материале и глубины визуализируемой границы в объеме образца $\lambda^{3/4} \cdot h^{1/4}$.
5. Разработанная экспериментальная методика прижизненного ультразвукового сканирования мелких лабораторных животных, за счет различий акустических импедансов между биологическими тканями, полимером и его внутренними несплошностями, обеспечивает получение данных о динамике изменений микроструктуры имплантированных полимерных материалов и окружающих его тканей, а также об изменении упругих характеристик *in vivo* с разрешением от 20 до 60 микрометров.
6. Разработанные экспериментальные методики *in situ* ультразвуковой визуализации материалов под действием растягивающих нагрузок обеспечивают раскрытое состояние повреждений (трещин и расслоений) без снятия напряжения, что позволят визуализировать элементы микроструктуры в объеме материалов с высоким контрастом, а на основе ультразвуковых изображений, полученных при разных деформациях, выявлять процессы микромеханического разрушения материалов в динамике.

Достоверность результатов диссертационной работы

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью постановки задач и использованных приближений при аналитической оценке, согласием результатов теории с результатами

экспериментов и сопоставлением с результатами, опубликованными специалистами в международных научных журналах.

Личный вклад автора

Постановка цели и задач диссертации осуществлялась непосредственно автором работы. Все результаты экспериментальных ультразвуковых исследований, представленные в работе, получены диссертантом лично. Разработка экспериментальных методик выполнялась диссертантом лично. Разработка экспериментальной установки для прижизненного исследования мелких лабораторных животных выполнена диссертантом лично. Создание экспериментальной установки для *in situ* ультразвуковых исследований проводилось в равной доле коллективом авторов в рамках проекта РНФ 15-12-00057 под руководством заведующего лабораторией акустической микроскопии ИБХФ РАН. Результаты теоретического анализа получены в равной доле в соавторстве с заведующим лабораторией акустической микроскопии ИБХФ РАН.

Апробация работы

Результаты работы были апробированы на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах:

International congress on ultrasonics (Singapore, 2013; Metz, France, 2015; Bruges, Belgium, 2019; Beijing, China 2023); International Symposium on Acoustical Imaging (Singapore, 2013); International Forum on Ultrasound Applications — Industrial, Biomedical and Clinical (Kaohsiung, Taiwan, 2014); Всероссийская акустическая конференция (Москва, 2014; Нижний Новгород, 2017; Санкт-Петербург, 2020); 7th International Symposium on NDT in Aerospace (Bremen, Germany, 2015); International Conference on “Times of Polymers and Composites” (Ischia, Italy, 2016, 2018); Nanoscience and nanotechnology (Frascati, Italy, 2014, 2016); International Conference on Composite Structure (Porto, Portugal 2016; 2020, 2021); E-MRS Spring Meeting (Strasbourg, France, 2017); International Symposium on NDT in Aerospace (Xiamen, China, 2017); International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (Сочи, 2018); Китайско-Российский форум инженерных технологий (Суйнин, Китай, 2018); International, intelligent, innovative nondestructive testing and evaluation conference (Shanghai, China 2019); Национальный Конгресс по Регенеративной Медицине (Москва, 2019); Всероссийская научно-техническая конференция по неразрушающему контролю и технической диагностике (Москва, 2020, 2021);

Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии (Томск, 2020, 2021, 2022); International Conference POLCOM (Bucharest, Romania, 2020, 2021); Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы (Казань, 2021, 2022); Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, 2022); Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии (Новосибирск, 2023); Материалы диссертации докладывались на семинаре кафедры акустики МГУ имени М.В. Ломоносова 20 марта 2024г.

Работа выполнялась в рамках госбюджетного финансирования и при поддержке грантов: «Изучение особенностей распространения коротких импульсов фокусированного ультразвука в слоистых системах для получения 3D акустических изображений и повышения точности методов локального измерения упругости (РФФИ 15-02-04994, 2015-2017); «Разработка методов и средств акустической микроскопии для экспертной диагностики дефектов, микроструктуры и физико-механических свойств углепластиков и конструкций из них, в т.ч. элементов летательных аппаратов» (РНФ 15-12-00057, 2015-2017); «Принципы и методы ультразвукового контроля высокого разрешения для материалов тканевой инженерии» (РФФИ 16-02-00855, 2016-2018); «Методы акустической микроскопии для неразрушающей характеристики объемной микроструктуры и изучения микромеханики разрушения композитов, армированных волокнами» (РФФИ 18-29-17039, 2018-2022) (в качестве исполнителя); «Разработка методов и подходов высокочастотной импульсной акустической микроскопии для изучения динамики изменения внутренней микроструктуры и упругих свойств биополимеров в течение деградации» (РНФ 19-72-00133, 2019-2021); «Механизмы разрушения объемной микроструктуры нетканых матриц под действием механических нагрузок» (РФФИ 20-33-70095, 2019-2021); «Рассеяние на цилиндрических элементах в объеме тонковолокнистых объектов при ультразвуковой визуализации микроструктуры» (Грант Президента РФ МК-4883.2021.1.2, 2021-2022); «Влияние ориентации волокон в многослойных армированных композитах на процессы микро механического разрушения при растягивающих нагрузках» (РФФИ и правительства Москвы 21-33-70028, 2021-2023); «Изучение и визуализация процессов трансформации микроструктуры в

объеме нетканых матриц при механических нагрузках в водной среде» (РНФ 22-72-00043, 2022-2024) (в роли руководителя).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 63 статьи, из них 19 работ в изданиях, включенных в перечень ВАК, 40 публикаций в изданиях, индексируемых международными базами Web of Science и Scopus (в том числе 15 статей первого и второго квартилей, определяемых по SJR Scopus).

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из Введения, 7 Глав, Заключения и двух приложений; изложена на 286 страницах и содержит 103 рисунка, 11 таблиц и 337 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы диссертации, формулируется цель работы. Дается постановка отдельных задач в рамках поставленной цели, показана научная новизна и практическая значимость результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В **Главе 1** представлен анализ ультразвуковых методов визуализации, в том числе акустической микроскопии, выполненный на основе обзора современной научно-технической литературы.

Высокочастотные ультразвуковые пучки, применяемые в акустической микроскопии, легко проникают в объем большинства материалов и эффективно взаимодействуют с элементами структуры и внутренними границами раздела даже при небольших различиях акустических импедансов контактирующих сред. При использовании фокусированных ультразвуковых пучков с импульсным возбуждением возможно проводить визуализацию и исследования внутренней структуры сложноорганизованных материалов и объектов, выявлять особенности вязкоупругих свойств материалов и их распределение по образцу. В импульсной акустической микроскопии применяется частотный диапазон от десятков мегагерц до единиц гигагерц, что обеспечивает пространственное разрешение от десятков микрометров до долей микрометров, на глубину внутри образца до 10 мм при частотах в несколько десятков мегагерц. Применение акустической микроскопии зачастую является эффективным для объектов, исследования которых требуют

неразрушающей, а для биологических объектов — неинвазивной визуализации объемной микроструктуры и измерений локальных свойств с микрометровым разрешением. Благодаря комплексности получаемых данных об объемной микроструктуре и локальных упругих характеристиках импульсная акустическая микроскопия остается одним из востребованных методов исследования материалов в ряде областей: медицине, биологии, промышленном материаловедении, дефектоскопии и других областях.

Важным аспектом при интерпретации ультразвуковых данных является анализ выходного сигнала и его преобразование в конечное растровое изображение. Вариации выходного сигнала связаны с множеством факторов: взаимной ориентацией оси пучка и элемента структуры, его положением относительно фокуса, присутствием рядом стоящих элементов, вносящих интерференционную составляющую в принимаемый сигнал, глубиной элемента относительно поверхности материала и многим другим. Для повышения информативности акустических изображений необходима разработка аналитических методик для оценки чувствительности метода к приему обратно-рассеянного излучения от малоразмерных элементов, расположенных в объеме твердого материала, а также оценка разрешающей способности при визуализации глубинных структур с учетом рефракционных аберраций на границе иммерсии и образца. В совокупности аналитические оценки применяются при интерпретации акустических изображений любых исследуемых объектов (от биологических до твердотельных), в структуре которых встречаются малоразмерные точечные (сферические), линейные (цилиндрические) либо протяженные (плоские) элементы, с вариативными вязкоупругими характеристиками.

Диссертационная работа посвящена развитию аналитических представлений о взаимодействии фокусированных пучков с разномасштабными элементами внутренней микроструктуры и разработке методов на основе импульсной акустической микроскопии для изучения и визуализации процессов микроструктурных изменений в объеме материалов под действием физических, химических и механических факторов, а также развитию методик для измерения упругих характеристик материалов.

Глава 2 посвящена методам измерения локальных упругих характеристик материалов с применением фокусированных ультразвуковых пучков. Автором

работы описаны особенности распространения фокусированных пучков через акустически однородные материалы. Представлена методика расчета скоростей продольных и поперечных волн без прямого нахождения толщины образца. В этом случае локальное измерение скорости распространения ультразвуковых волн не привязано к точности определения толщины образца. Ошибка при расчете скоростей звука будет определяться только точностью позиционирования эхо-импульсов и их формой. Для импульсной акустической микроскопии точность позиционирования сигналов составляет 2 нс.

Описаны методики оценки анизотропии свойств армированных углепластиков и сплавов металлов. Фокусированные ультразвуковые импульсы позволяют измерять локальную величину скорости распространения упругих волн в узкой фокальной зоне диаметром 25–60 мкм (для частот 200 и 50 МГц соответственно). С таким характерным разрешением можно проводить

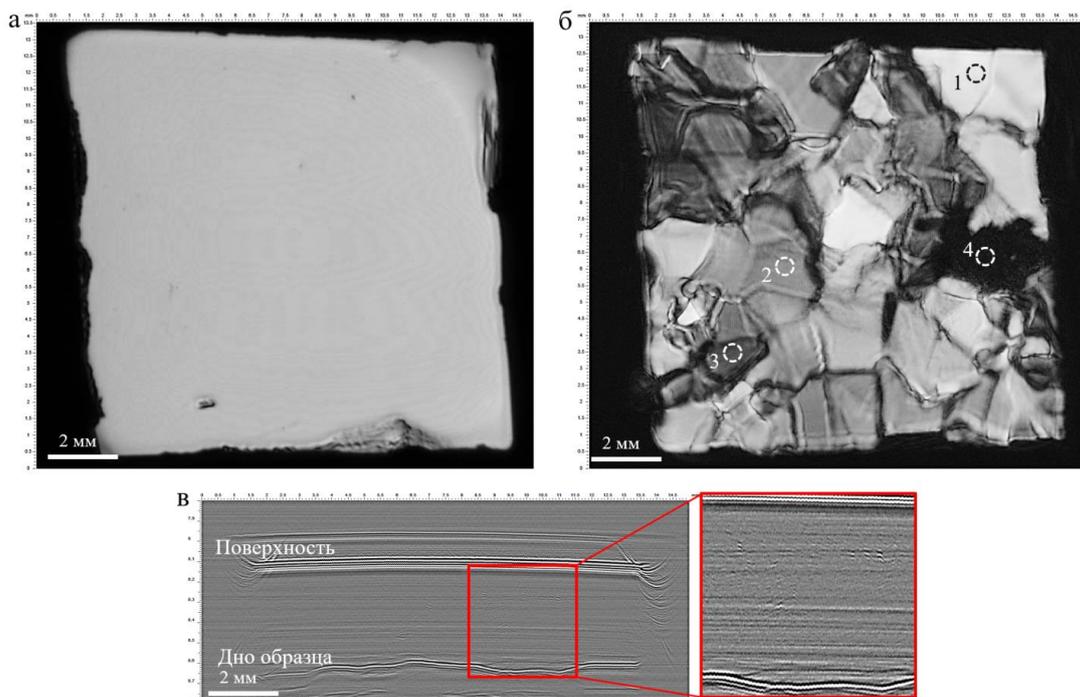


Рисунок 1 — Ультразвуковые изображения локальной анизотропии сплава Co-Cr. а) акустическое изображение поверхности пластинки. б) С-скан нижней границы пластинки, на которой отображены границы фазовых зерен и распределение упругих свойств по площади пластинки. Точки 1, 2 и 3 соответствуют областям со скоростями продольных волн 6,60; 6,02 и 5,80 км/с соответственно. в) В-скан пластинки, на котором различия в локальных скоростях звуковых волн формируют ступенчатую линию нижней границы плоскопараллельного образца. Рабочая частота 100 МГц [27]

картирование локальных упругих характеристик по площади образца (Рисунок 1). Экспериментально выявлено, что ультразвук становится чувствителен к вариациям упругих характеристик в том случае, когда латеральный размер областей с различным фазовым составом сопоставим с диаметром фокального пятна $3-5\lambda$.

Определены условия измерения локальных упругих характеристик образцов с применением полусферического трансформера, преобразующего сходящийся ультразвуковой пучок в тонкий направленный пучок продольных и поперечных волн, проникающий в объем образца (Рисунок 2). Возможность получения коллинеарного зондирующего пучка малого поперечного сечения представляет особый интерес для выполнения локальных упругих измерений в твердотельных образцах. Автором работы было показано [7], что с применением «трансформера» снимаются принципиальные геометрические ограничения по толщине исследуемых образцов, определяемые необходимостью локализации параксиального фокуса на задней поверхности образца; также убираются неконтролируемые систематические погрешности, возникающие за счет различия времени прохождения зондирующего импульса через образец для различных угловых компонент сходящегося пучка. Коллинеарный направленный пучок формируется

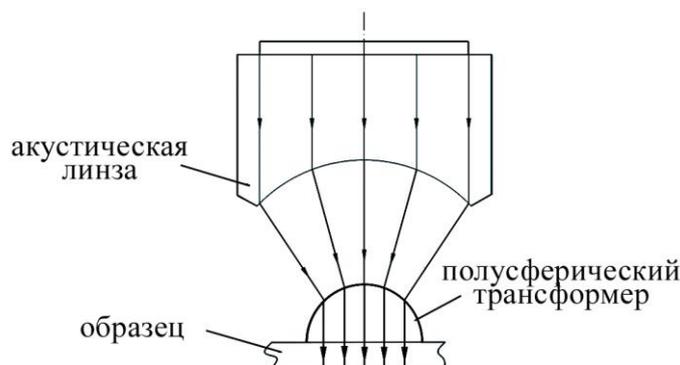


Рисунок 2 — Схема применения акустического трансформера [7]

при смещении фокуса линзы на расстояние $z_s(\theta)$:

$$z_s(\theta) = \frac{R}{(c_s/c) - 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left\{ (c/c_s) / (1 - c/c_s) \right\}^2 \cdot \sin^2 \theta_m}}; \quad s = L \text{ или } T. \quad (1)$$

Здесь R — радиус полусферы, θ_m — угловая апертура, c и c_s — скорости звука в иммерсии и полусфере для продольных L и поперечных T волн. Фронт пучка на задней границе полусферы определяется величинами фазового сдвига $\Psi(\theta)$ на ней для разных угловых компонент θ падающего пучка. Максимальный фазовый сдвиг

$\Delta\Psi$ возникает между фазой $\Psi(\theta=\theta_m)$ лучей, ограничивающих апертуру зондирующего пучка, и фазой параксиальных лучей $\Psi(\theta=0)$:

$$\Delta\Psi_m \approx \frac{\pi \cdot f \cdot R}{2 \cdot c_s} \cdot (c/c_s)^2 \cdot \frac{1 - \frac{3}{2} \cdot c/c_s}{(1 - c/c_s)^4} \cdot \sin^4 \theta_m. \quad (2)$$

где f — частота зондирующего ультразвука. Фазовый сдвиг пропорционален радиусу полусферы R , и существенно зависит от апертуры θ_m зондирующего пучка. Для $R \sim (2-3)$ мм и апертур $\theta_m \sim 8^\circ - 15^\circ$ сдвиг фазы оказывается порядка $2\pi/1000$ для продольных волн и порядка $2\pi/100$ для поперечных. При таком разбросе фазы по фронту преломленного пучка на выходе из трансформера, зондирующий пучок, входящий в образец, соответствует по своим параметрам плоским пучкам. Таким образом, автором работы показано, что падающий пучок преобразуется в объеме полусферы в почти коллинеарные зондирующие пучки продольных и поперечных волн с диаметрами поперечных сечений D_s , пропорциональными радиусу трансформера R и угловой апертуре падающего пучка θ_m :

$$D_s(\theta) \approx \frac{2R}{1 - (c/c_s)} \cdot \sin \theta_m, \quad s = L, T. \quad (3)$$

Погрешность измерений скоростей звука внутри области D_s не превышает 1%, что эквивалентно плоским пучкам. Стоит отметить, что точность измерений сходящимися пучками равна $3 \div 5\%$, которая обусловлена различием времени распространения от излучателя до мишени и обратно вдоль лучей, различающихся углом наклона к оси пучка.

В **Главе 3** даётся теоретическое описание взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка с элементами структуры в объеме материалов. В качестве модельных элементов, имитирующих неоднородности и структурные элементы большинства материалов, описано отражение и рассеяние на малоразмерных ($a < \lambda$) точечных (сферических) рассеивателях, линейных (цилиндрических) рассеивателях и протяженных плоскостях (границах раздела).

Описано влияние дифрагированного излучения на формирование изображений внутренних элементов. Излучение формируется за счет преломления сходящегося пучка на границе раздела иммерсионной жидкости и образца. Величина рефракционных aberrаций возрастает с увеличением угла падения лучей на границу раздела. Рефракционные aberrации существенно влияют на геометрию пучка и разрешающую способность при визуализации элементов в объеме мате

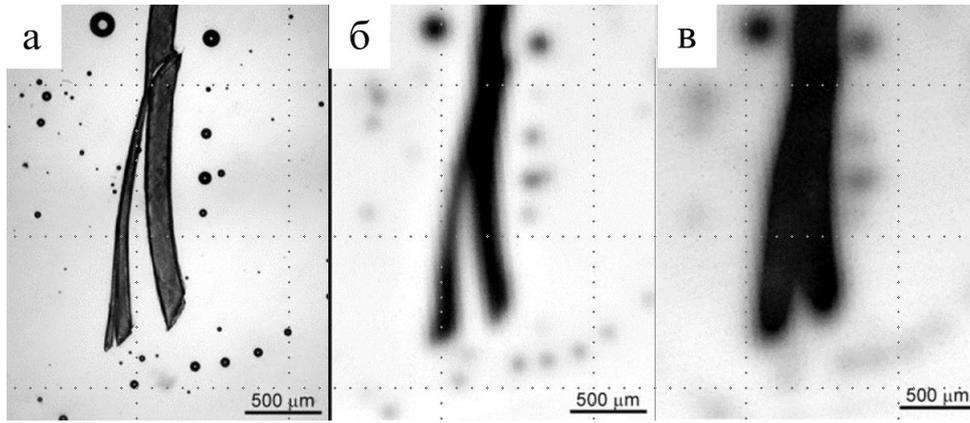


Рисунок 3 — а) Оптическая микрофотография границы клеевого соединения двух стеклянных пластинок с фторопластовыми включениями. б), в) Ультразвуковые изображения границы соединения, полученные на частоте 50 МГц, при фокусировке зондирующего пучка через толщину h равную 1,2 мм (б) и 3,6 мм (в) [14]

риалов. Показано, что изображение в объеме на глубине h формируется конусом лучей, ограниченным эффективной апертурой $\theta_{\text{эфф}}$ (лучи со сдвигом фазы $\Phi(\theta)$, не превышающим величину π), которая задает выходной сигнал. Эффективная апертура медленно сужается, а разрешение падает с ростом глубины отображаемой в объеме плоскости. Пятно радиусом r_a , сформированное компонентами пучка внутри эффективной апертуры задает пространственное разрешение. На Рисунке 3 продемонстрировано снижение разрешающей способности ультразвукового пучка при фокусировке на разной глубине. Акустические изображения отображают соединение двух стеклянных пластинок толщиной 1,2 и 3,6 мм при сканировании с разных сторон. Автором работы теоретически обосновано и экспериментально подтверждено [10, 14], что в отличие от стандартного релеевского критерия, задаваемого длиной волны зондирующего излучения, разрешение при акустической визуализации в объеме материала пропорционально дробной степени длины волны λ в материале и глубины h визуализируемой границы в объеме образца:

$$r_a \approx \frac{1}{2} h \cdot \left(\frac{c_\alpha}{c} \right)^3 \sin^3 \theta_{\text{эфф}} = \sqrt[4]{\frac{1}{2} h \cdot \lambda_\alpha^3} \cdot \quad (4)$$

$$\theta_{\text{эфф}} \approx \arcsin \left(\sqrt[4]{\frac{2 \cdot \lambda_\alpha}{h} \cdot \frac{c}{c_\alpha}} \right). \quad (5)$$

Описано взаимодействие сфокусированного пучка с элементами микроструктуры в объеме материала, размер которых меньше длины волны зондирующего ультразвука ($a < \lambda$), такими как: поры, пустоты, частицы фазовых включений. Частицы воспринимаются приемником как точечные источники (Рисунок 4); на акустических изображениях они отображаются в виде небольших ярких пятен на темном фоне. Акустические изображения дают информацию о наличии малоразмерных элементов и их распределении по объему образца. Размеры и форма частиц влияют на эффективность рассеяния и на яркость соответствующих пятен на акустических изображениях. Ранее в кандидатской диссертации автора работы были описаны выражения для выходного сигнала от жесткого $V_{sc}^{жест}$ и мягкого $V_{sc}^{мягк}$ рассеивателя. Эффективность рассеяния малых жестких включений в объеме образца на порядок ниже мягких точечных рассеивателей, для $V_{sc}^{жест}$ входит малый множитель $(ka)^2$, который существенно уменьшает амплитуду сигнала.

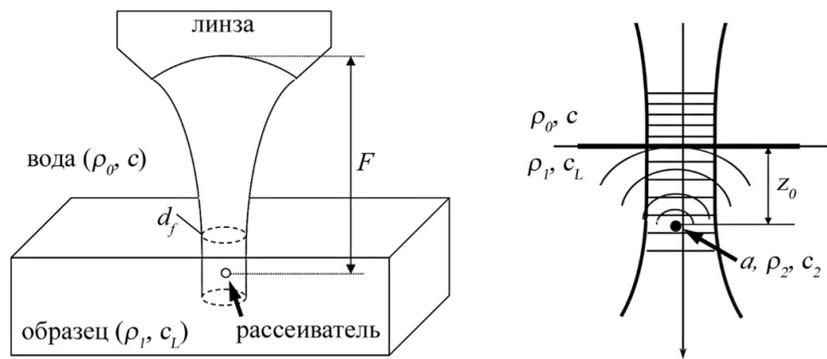


Рисунок 4 — Схематическое представление взаимодействия длиннофокусного сфокусированного пучка с рассеивателем малого размера в объеме образца

$$V_{sc}^{жест} = -\frac{5}{6} \cdot A \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot p_0 \cdot e^{i \cdot 2k_L z_0} \cdot \left(\frac{a}{z_0} \right) \cdot (k_L a)^2. \quad (6)$$

$$V_{sc}^{мягк} = -A \cdot p_0 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot e^{i \cdot 2kz} \cdot \frac{a}{z_0}. \quad (7)$$

Здесь A — константа, характеризующая эффективность преобразователя; p_0 — поле в фокальной зоне пучка; T_1, T_2 — коэффициенты прохождения через границу иммерсии и образца в прямом и обратном направлении; $k = \omega/c$ — волновое число; a — радиус сферической частицы; z_0 — глубина расположения частицы в образце. Сопоставляя сигналы от рассеивателей с нормированным сигналом от поверхности образца, рассчитываются размеры сферических малоразмерных элементов визуализированных на акустическом изображении.

В отличие от сферических элементов, для цилиндрических рассеивателей существенную роль играет угол наклона оси волокна относительно фокальной плоскости зондирующего пучка (Рисунок 5). Автором работы было выявлено, что формирование выходного сигнала от цилиндрических рассеивателей ограничивается апертурой акустической линзы, при превышении угла наклона значения угловой апертуры рассеянное излучение регистрироваться не будет. В пределах угловой апертуры пучка амплитуда сигнала зависит от угла наклона и радиуса цилиндрического элемента. Чувствительность приемной системы акустического микроскопа определяется характеристиками линзы: длиной волны зондирующего ультразвука, угловой апертурой пучка и фокальным расстоянием. Автором работы было получено выражение в интегральной форме для выходного сигнала при рассеянии от цилиндрического рассеивателя:

$$V_{sc} = \frac{V_0}{(1 - \cos \theta_m)} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (ka \cdot \cos \alpha)^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi k F \cdot \cos \alpha}} \cdot \left[\frac{3}{2} \sin^2 \theta_m - i(1 - \cos \theta_m) \right], \quad (8)$$

$$V_0 = -2\pi \cdot \omega \cdot \rho \cdot v_0 (1 - \cos \theta_m) \cdot \int_0^q Q(q) \cdot dq, \quad (9)$$

$$Q(q) = A \cdot F^4 \cdot \left[\int_0^{\theta_m} \sin \theta \cdot d\theta \cdot e^{i \cdot k_z \cdot F \cos \theta} \cdot J_0(q \cdot F \cdot \sin \theta) \right]^2, \quad (10)$$

где V_0 — сигнал от идеальной отражающей поверхности в фокальной плоскости, фазовые множители были опущены; $Q(q)$ — апертурная функция сферического преобразователя; F — фокусное расстояние; A — константа, характеризующая эффективность преобразователя; $k = \omega/c$ — волновое число; $q = k \cdot \sin \theta$ — значение латеральной (продольной) компоненты волнового вектора k ; ρ — плотность иммерсии; θ_m — угловая апертура; a — радиус цилиндра; α — угол наклона оси цилиндра относительно фокальной плоскости.

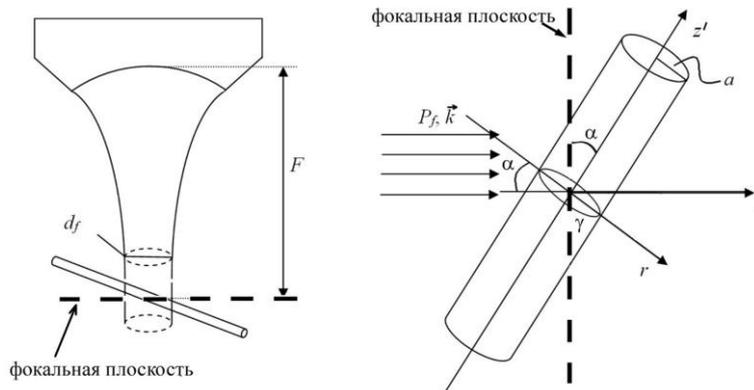


Рисунок 5 — Рассеяние фокусированного пучка на цилиндрическом элементе

Исходя из экспериментальных данных об отношении амплитуд импульсов, принятых от рассеивателя и идеального отражателя V_{sc}/V_0 и характеристик акустического излучателя (частоты ультразвука, фокального расстояния и угловой апертуры), можно рассчитать размер a цилиндрического элемента, который отображается на акустическом изображении. Для частного случая, когда рассеиватель лежит в фокальной плоскости ($\alpha = 0$), получаем

$$a^2 = \frac{V_{sc}}{V_0} \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{F}{\lambda}} \cdot \frac{1 - \cos \theta_m}{\left[\frac{3}{2} \sin^2 \theta_m - i(1 - \cos \theta_m)\right]}. \quad (11)$$

Анализ взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка с мало-размерными ($a < \lambda$) цилиндрическими элементами объемной микроструктуры тонковолокнистых материалов представляет практический интерес как в биомедицинской практике (нетканые матрицы для тканевой инженерии), так и в аэрокосмической области (углеродные армированные композитные материалы). Экспериментальное подтверждение аналитических выражений проводилось при визуализации тонких полимерных волокон (Рисунок 6).



Рисунок 6 — Результаты ультразвуковой визуализации полимерных волокон диаметром 6 мкм с применением акустических линз с разной частотой (50 МГц и 200 МГц), и с разной угловой апертурой (11° и 30°)

Глава 4 посвящена экспериментальным результатам взаимодействия фокусированного пучка высокочастотного ультразвука с малоразмерными элементами в объеме твердых материалов. На основании интенсивности сигналов, их фазы и амплитуды проводится интерпретация акустических изображений внутренней

микроструктуры. Материалы со сложноорганизованной структурой, в состав которых входит несколько разнородных фаз, формируют при взаимодействии с ультразвуковым пучком серию импульсов, разделенных по времени прихода на линзу. Каждый сигнал соответствует отражению или рассеянию ультразвука на границе фаз. В зависимости от природы частиц в составе основного материала матрицы, обратно-рассеянное излучение будет различаться как по интенсивности, так и по форме сигнала. Полученные автором работы результаты описывают объемную микроструктуру углеродных нанокомпозитов (Рисунок 7) [1,14-16], одно- и многофазные керамик [24-26], полимеров и высоконаполненных композитов [2,9,21].

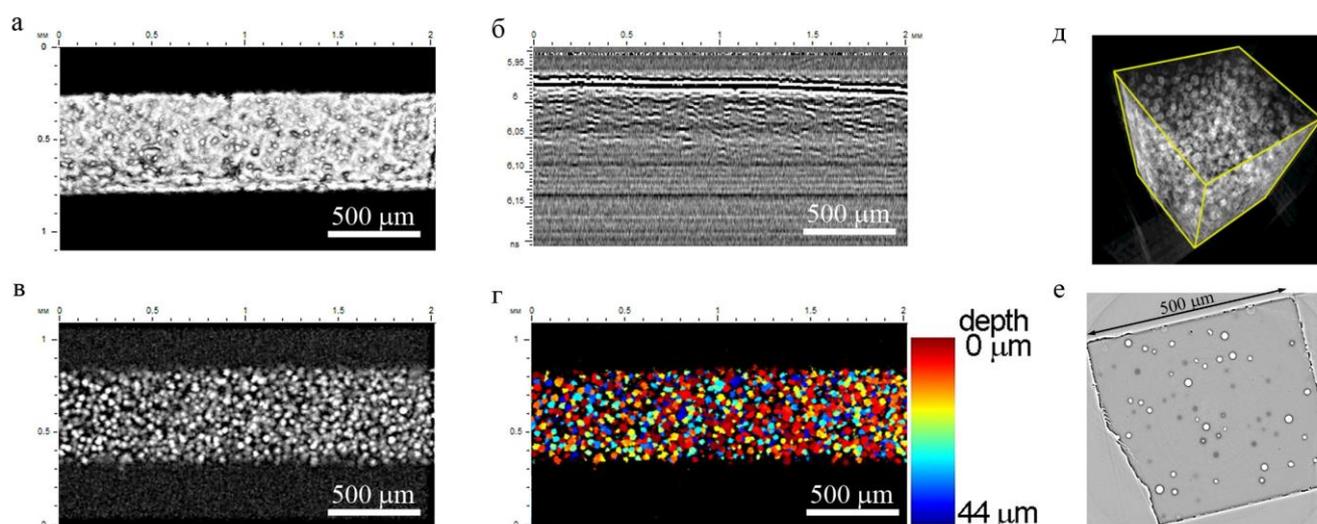


Рисунок 7 — Микроструктура нанокомпозита с нанотрубками 0,1 мас.%.

Акустические изображения поверхности (а), В-скан в центральной части (б); С-скан на глубине 40 мкм и толщиной 44 мкм, представленный в виде градации серого цвета (в) и в виде цветового распределения рассеивателей по глубине (г). Рабочая частота 200 МГц, поле 1х2 мм (шаг 5 мкм). (д) и (е) томографические изображения образца, полученные на синхротроне PETRA III, и подтверждающие фрактальные агломераты наночастиц, заключенные в воздушную оболочку [1]

В главе 5 Автором работы описываются экспериментальные принципы акустической визуализации малоразмерных элементов внутренней микроструктуры полимерных материалов биомедицинского назначения (Рисунок 8). Описаны механизмы акустического контраста при переходе от точечных элементов структуры к протяженным элементов на примере трансформации микроструктуры полимерных материалов под действием внешних

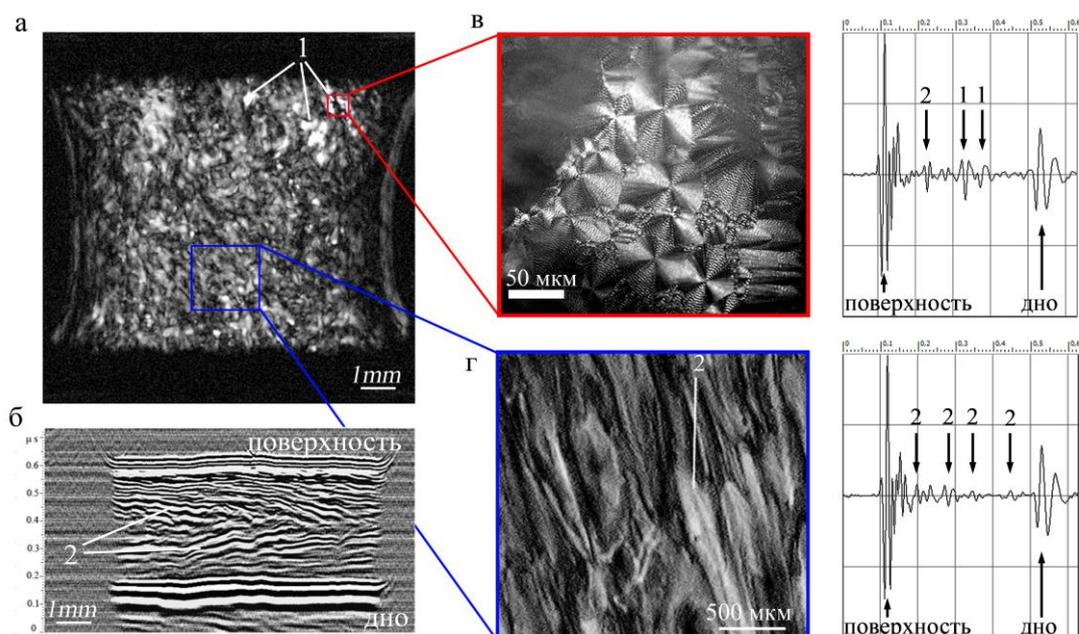


Рисунок 8 — Ультразвуковые изображения внутренней микроструктуры сополимера поли(L-лактид, – ε-капролактон). С-скан (а) получен на глубине 200 мкм (частота 100 МГц), на скане отображены границы фазового распределения и сферолиты поли(L-лактида) (1), подтвержденные оптической микрофотографией (в). Границы межфазового распределения (2) отображены на В-скане (б) и увеличенном С-скане (г) на частоте 200 МГц [9]

факторов среды. На основе принципов отражения и рассеяния ультразвука автором работы разработаны оригинальные методики для получения фундаментальных данных о динамике изменений микроструктуры и упругих свойств биорезорбируемых полимеров в модельных условиях *in vitro* (гидротермальное старение при $T=37^{\circ}\text{C}$). Получены данные о процессах деградации микроструктуры и упругих свойств полимеров на протяжении 1.5 лет в динамике. Изучение механизмов зарождения и развития микроструктурных нарушений полимерного материала, их взаимосвязь с исходными характеристиками полимера, а также сопоставление ультразвуковых результатов деградации *in vitro* и *in vivo*, впервые реализованы с применением акустической микроскопии высокого разрешения.

В полимерных материалах локальные изменения макромолекулярного упорядочения заметно влияют на упругое взаимодействие макромолекулярной системы и приводят к локальным изменениям плотности материала. Упорядочение структур в полимерах (рост кристалличности) приводит к росту скоростей упругих волн (Рисунок 9). С другой стороны, деградация микроструктуры, образование

полостей, трещин (Рисунок 10) и снижение плотности приводят к уменьшению модулей упругости и значений скорости звука в материале. Жесткость и эластичность полимерных каркасов влияют на адгезию, рост и пролиферацию клеточной культуры. Знания об эластичности полимера в течение периода гидролиза позволят найти подходящее время для культивирования клеток в процессе формирования тканеинженерных конструкций.



Рисунок 9 — График зависимости скорости продольных звуковых волн от кристалличности образца PLCL в течение 8 недель гидротермической выдержки [9]

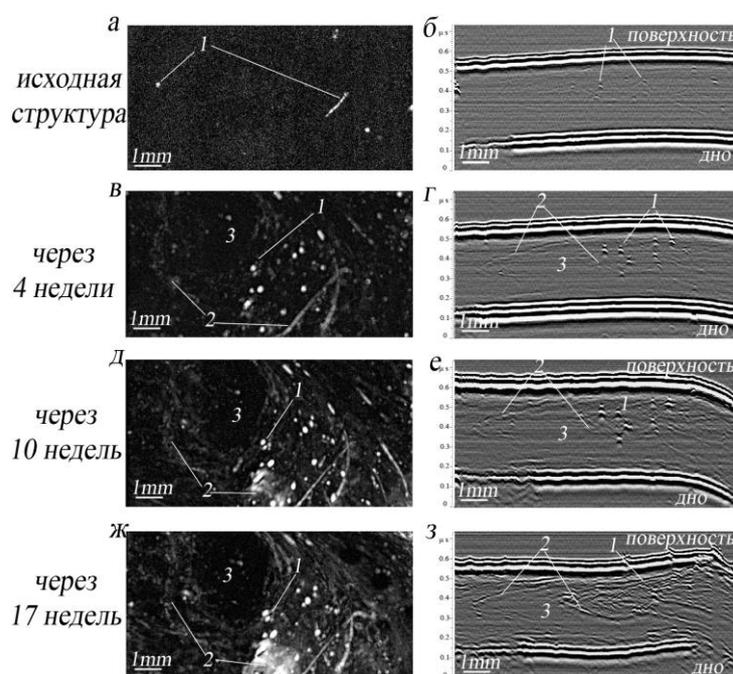


Рисунок 10 — Акустические изображения внутренней микроструктуры образца PDLA на различных стадиях деградации. В левой колонке: С-сканы, полученные на глубине 200 мкм; в правой колонке: В-сканы. 1 — пустоты; 2 — протяженные внутренние полости; 3 — область с минимальными изменениями в структуре.

Рабочая частота 100 МГц. Поле сканирования 5x10 мм [9]

Автором работы описывается разработанная специализированная экспериментальная установка, основанная на высокочастотной акустической микроскопии, для наблюдения за процессами резорбции полимеров *in vivo* в динамике [2]. Акустический микроскоп СИАМ-2017 был модифицирован для неинвазивного прижизненного сканирования мелких лабораторных животных (Рисунок 11). Экспериментальная установка была верифицирована при исследованиях быстро разлагаемых полимеров PLGA, на которых проводился сравнительный анализ разложения *in vitro* и *in vivo*. В результате экспериментальных исследований было выявлено формирование, рост и трансформация пор и полостей в объеме образцов в динамике (Рисунок 12). Фиброзная капсула, дерма и мышцы мышей поддерживали геометрию образцов и ограничивали набухание полимера. Деградация *in vivo* происходила одновременно во всем объеме имплантированных полимеров без градиента от поверхности к центру. Сравнение молекулярной массы полимеров после 6-недельного старения показало однонедельный сдвиг значений, полученных при деградации *in vitro* и *in vivo*. Аналогичные данные, характеризующие временную задержку деградации упругих свойств полимера, были обнаружены в значениях скорости продольных волн в полимерах.

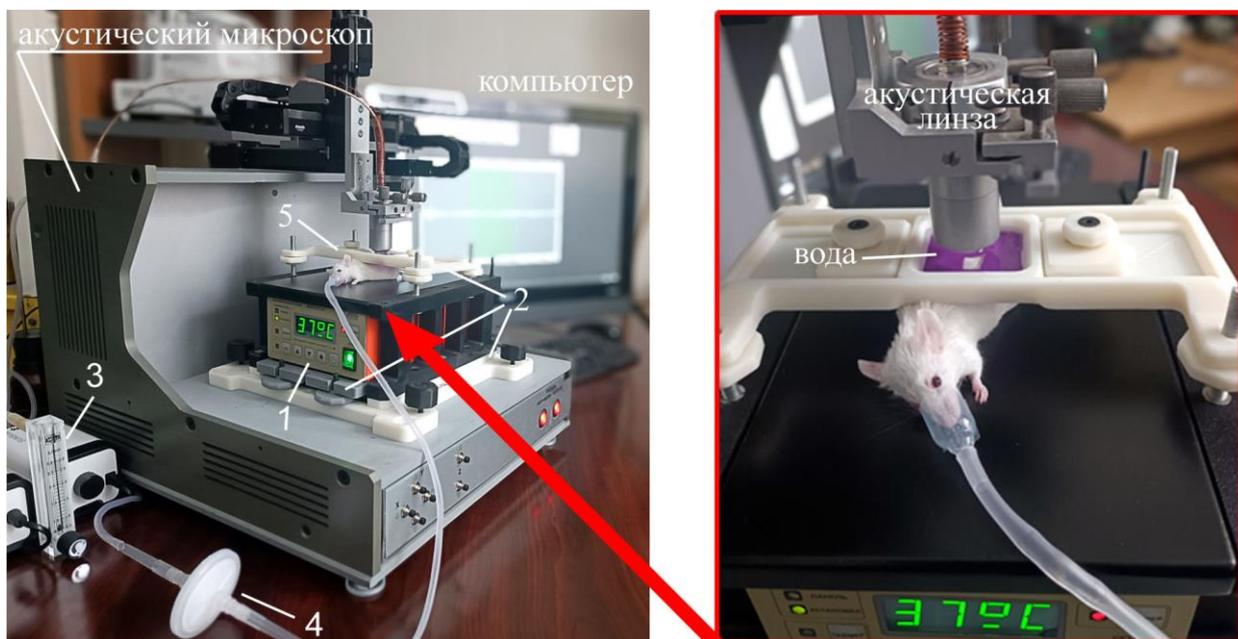


Рисунок 11 — Экспериментальная установка для ультразвукового мониторинга *in vivo*. Акустический микроскоп СИАМ-2017 дополнен нагревательным столиком (1), расположенном на юстировочной подставке (2), системой воздушной анестезии (3) с фильтром (4) и миниатюрной ванной для сканирования (5) [2]

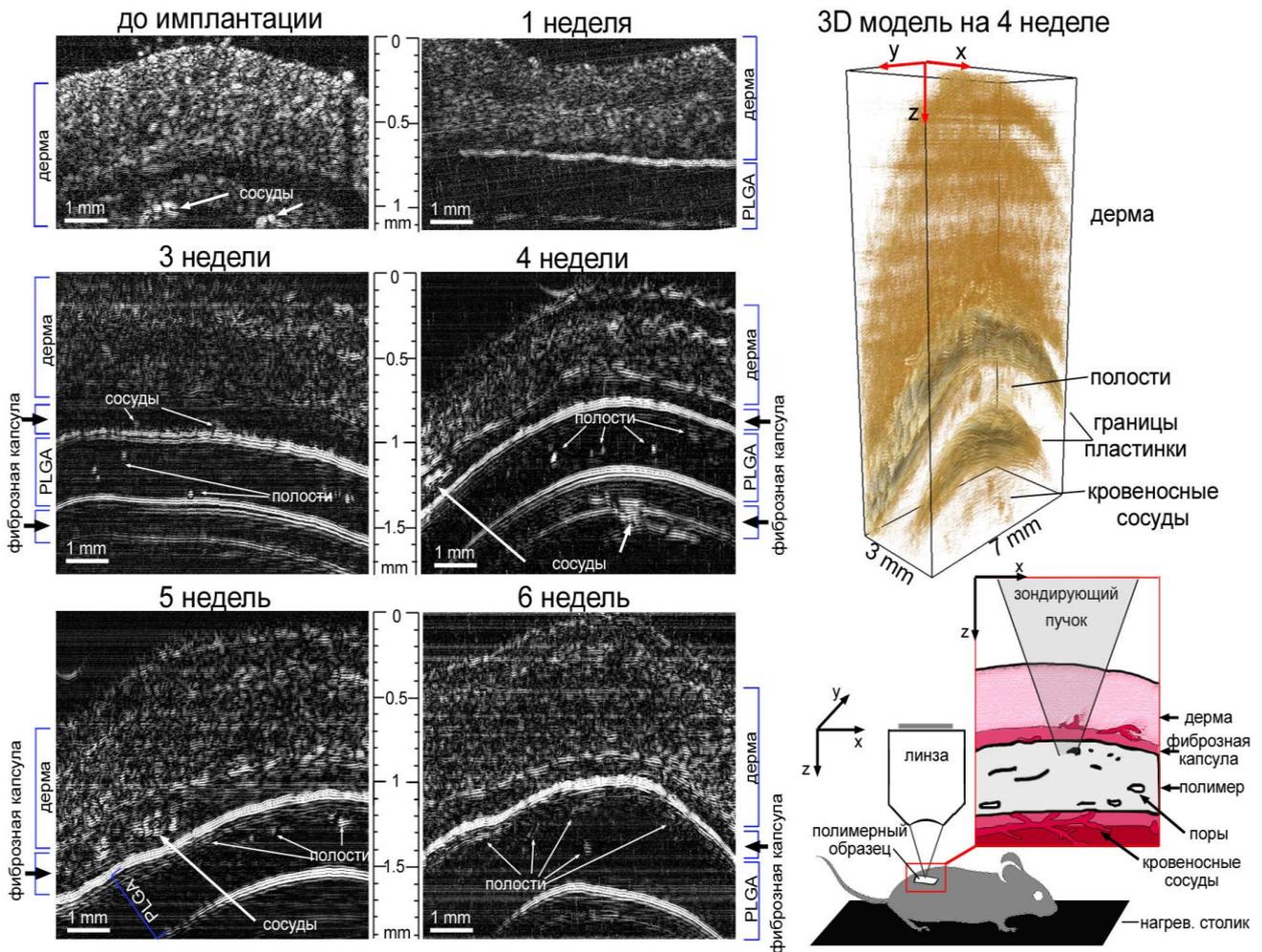


Рисунок 12 — Ультразвуковые изображения (B/D-сканы) образца PLGA на различных стадиях деградации *in vivo*. Кровеносные сосу́ды вокруг образца и полости в объеме полимера визуализировались через 3 недели после имплантации. 3D-изображение отображает область внутри мышцы через 4 недели после имплантации. B/D-сканы формируются с учетом изменения скорости звука в тканях и полимере. Акустическая линза 50 МГц, апертура 30° [2]

В главе 6 приведены авторские методики ультразвуковой визуализации высокого разрешения для исследований и неинвазивной оценки объемной микроструктуры материалов и объектов для тканевой инженерии и регенеративной медицины [12,13]. Методики основаны на анализе взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка с малоразмерными сферическими и цилиндрическими структурными элементами в объеме исследуемых объектов. Как правило, размеры структурных элементов матриц составляют единицы микрометров, что существенно ниже длин волн зондирующих ультразвуковых пучков.

Описаны развитые автором работы ультразвуковые методики отображения и характеристики объемной микроструктуры натуральных нативных и децеллюляризованных тканей [12]. Методы основаны на получении акустических изображений вертикальных сечений образца при динамическом изменении положения фокуса внутри объекта. Формирование контрастных изображений с высоким разрешением обеспечивается за счет пошагового механического перемещения фокальной области ультразвукового пучка вглубь образца и одновременном линейном движении линзы вдоль поверхности объекта. Высокая чувствительность фокусированного ультразвукового пучка к вариациям плотности в объеме биологических объектов позволяет наблюдать элементы микроструктуры размерами 15 мкм на глубине до 5 мм (Рисунок 13).

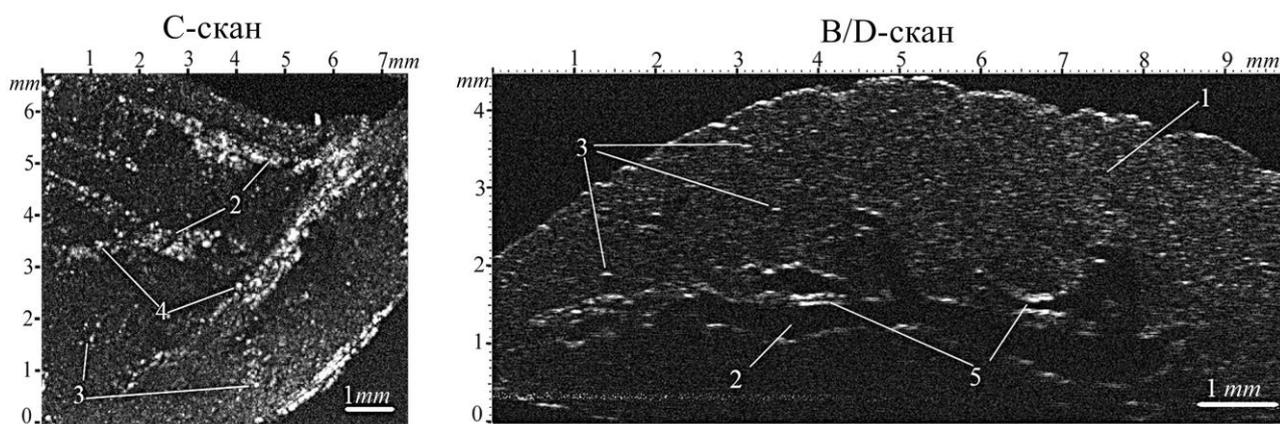


Рисунок 13 — Акустические изображения децеллюляризованных легочных тканей крысы. 1 — ретикулярная строма, 2 — бронхиолы, 3 — воздушные включения стромы, 4 — пузырьки воздуха на стенках бронхиол, 5 — уплотнения тканей. Рабочая частота 100 МГц [12]

Описывается авторская экспериментальная методика для ультразвуковой визуализации микроструктуры в объеме биологических объектов под действием механической нагрузки в условиях водной среды [4,6,22,23]. Такая методика открывает широкий диапазон принципиальных возможностей для изучения микромеханического поведения материалов в условиях, имитирующих естественные процессы в живом организме. Особенностью методики является возможность полного погружения образца в иммерсионную жидкость во время механического нагружения. В результате экспериментальных исследований выявлены особенности микромеханического растяжения отдельных волокон и

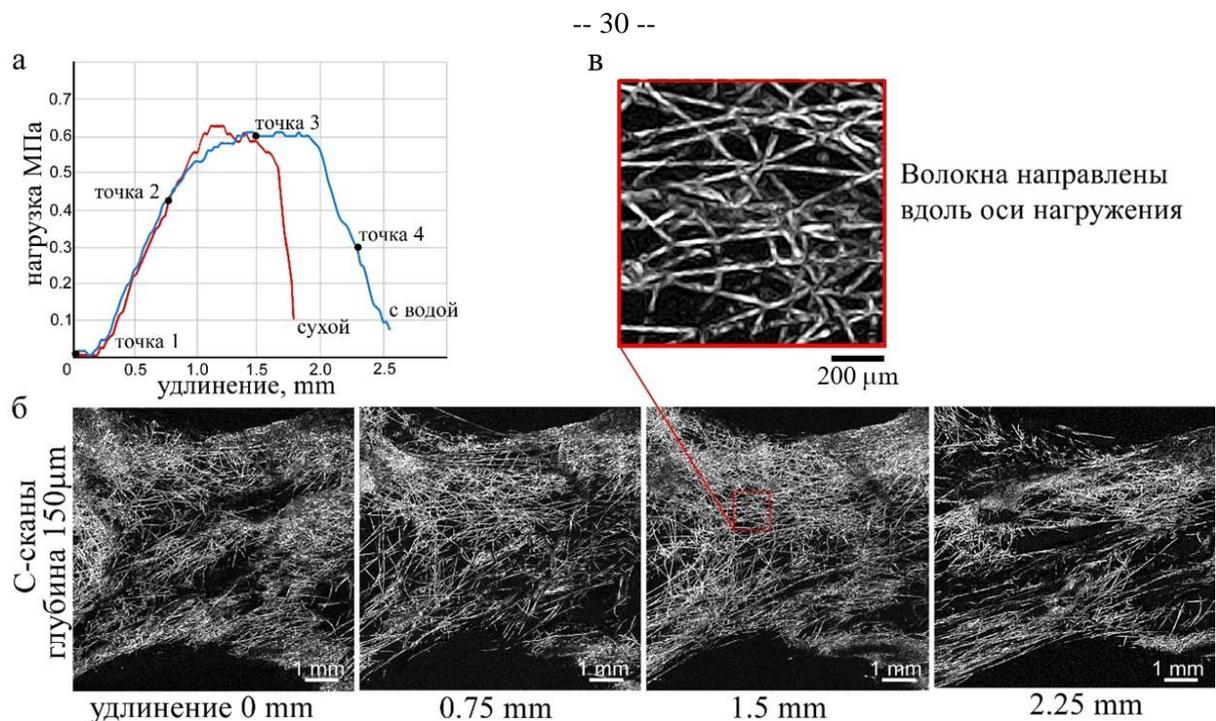


Рисунок 14 — Трансформации микроструктуры нетканого материала при растяжении. На диаграмме нагружения (а) отмечены деформации, при которых проводилась ультразвуковая визуализация (б). С-сканы отображают микроструктуру в объеме образца на глубине 150 мкм от поверхности. Увеличенный С-скан (в) отображает ориентацию волокон вдоль оси нагружения.

Рабочая частота 200 МГц [6]

групп волокон в нетканых материалах, имитирующих внеклеточный матрикс тканей. Ультразвуковые изображения микроструктуры в объеме нетканого матрикса могут включать в себя элементы разной яркости, соответствующие волокнам с разным диаметром, либо с локальным утоньшением волокон. Каждое волокно формирует только один эхо-импульс, что позволяет отображать внутреннюю структуру нетканых материалов в любой горизонтальной секущей плоскости (Рисунок 14, Рисунок 15). Описаны процессы перестройки волокнистой структуры в материалах при растяжении. Показано, что тип полимера, диаметр волокна, степень пористости, плотность упаковки и ориентация существенно влияют на процессы перестройки и ориентации волокон. Механизмы разрушения сильно зависят от количества связей между

В Главе 7 представлены оригинальные авторские методики и аппаратные средства импульсной акустической микроскопии для исследования объемной микроструктуры углепластиков и её нарушений, а также результаты

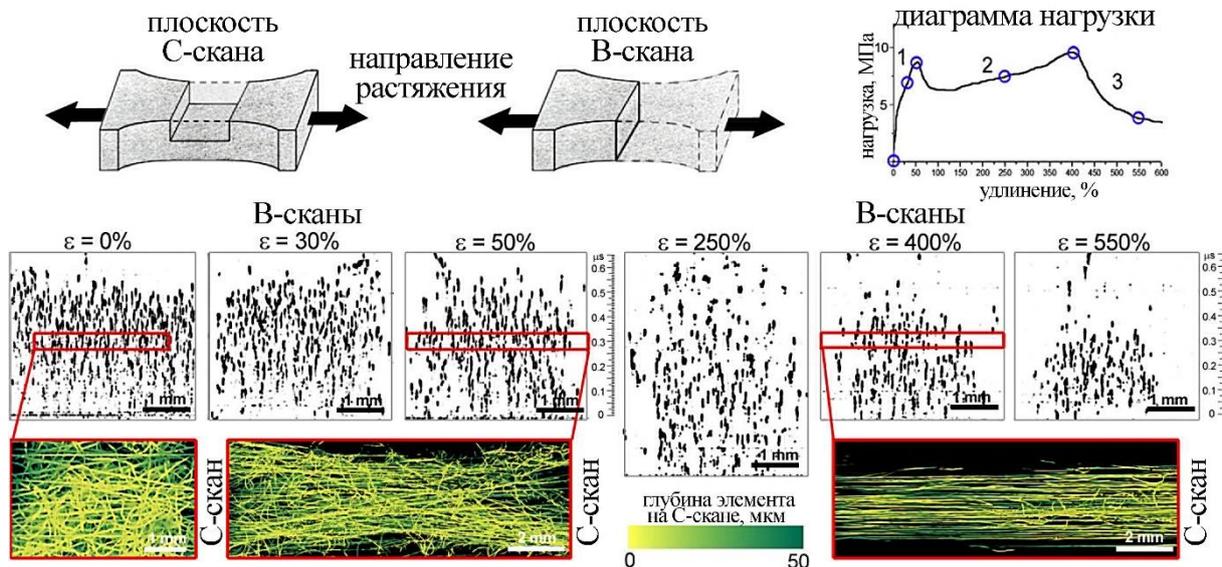


Рисунок 15 — Ультразвуковые изображения плотности упаковки волокон на разных стадиях деформации ϵ . В-сканы получены в центральных областях нетканого образца. Для отображения вертикальных сечений (В-сканов) амплитуды сигналов брались по модулю. Цветные С-сканы изображают распределение волокон по толщине 50 мкм на средней глубине каркаса под нагрузкой, соответствующей двум пиковым точкам при удлинении 50 и 400%.

Рабочая частота линзы 200 МГц. [6]

экспериментальных исследований [3,5,8,16-20], описывающие взаимодействие фокусированного пучка высокочастотного ультразвука с точечными линейными и протяженными элементами внутренней микроструктуры углепластиков. Отображение элементов регулярной структуры углепластика — отдельных слоев, армирующих пучков и отдельных волокон, происходит за счет неравномерности плотности укладки волокон в полимерном связующем. Заметное возрастание толщины слоя связующего приводит к значительному росту коэффициента отражения и амплитуды отраженного сигнала, что позволяет выявлять складки и карманы связующего при укладке композитных слоев. Высоким акустическим контрастом обладают нарушения целостности материала — пустоты и поры в объеме углепластика (в т. ч. микроскопические), межслоевые расслоения, отслоения связующего от углеродных нитей, микротрещины (Рисунок 16). Следует подчеркнуть, что нарушения целостности — расслоения и отслоения, остаются высококонтрастными даже при наноразмерной ширине раскрытия; определяющую роль для наблюдения таких дефектов на акустических изображениях играют их латеральные размеры, их протяженность должна быть больше размера

фокального пятна пучка. Короткие зондирующие ультразвуковые импульсы позволяют отобразить структуру углепластика в виде послойных изображений, где будет отображаться изменение геометрии расслоения на каждой границе между слоями. На Рисунке 17 показаны послойные С-сканы поврежденных участков образца. Межслоевые расслоения отображаются в виде светлых участков на темном фоне, на котором наблюдается ориентация волокон в соседних слоях. На основе развитых диссертантом методик впервые были экспериментально подтверждены некоторые механизмы и процессы развития необратимых нарушений структуры углепластиков под действием растягивающих [3], сжимающих, изгибных [5] и ударных нагрузок [8].

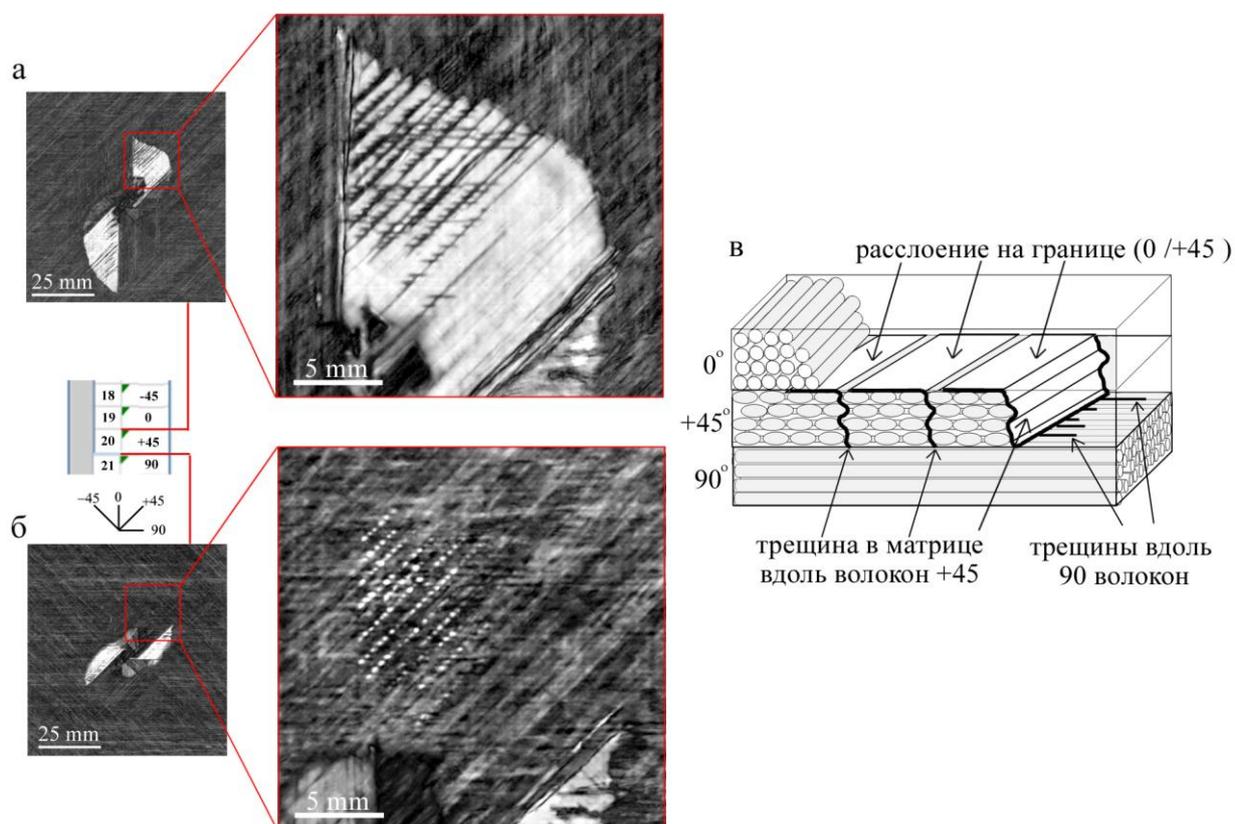


Рисунок 16 — С-сканы микроструктуры углепластика на границе раздела 19–20-й слой (а), 20–21-й слой (б) (глубина 2.2 мм) и их увеличенные изображения.

Справа (в) представлена схема образования микротрещин на границе слоев [8]

В лаборатории акустической микроскопии ИБХФ РАН при непосредственном участии автора работы была разработана новаторская экспериментальная установка исследования динамики структурных нарушений в реальном масштабе времени с применением высокочастотного акустического

микроскопа, совмещенного с горизонтальной растягивающей машиной (Рисунок 18). Диссертантом разработаны оригинальные методики для визуализации и анализа микроструктурных изменений при прикладываемых нагрузках [3,17,18]. Проведенные на испытательном стенде исследования показали эффективность разработанных автором работы ультразвуковых методов для *in situ* изучения процессов разрушения в углепластике. В таком режиме исследований трещины и отслоения, образовавшиеся в ходе нагружения, остаются в раскрытом состоянии, что увеличивает их акустический контраст и позволяет изучать динамику развития повреждений в разных слоях углепластика (Рисунок 19 и Рисунок 20).

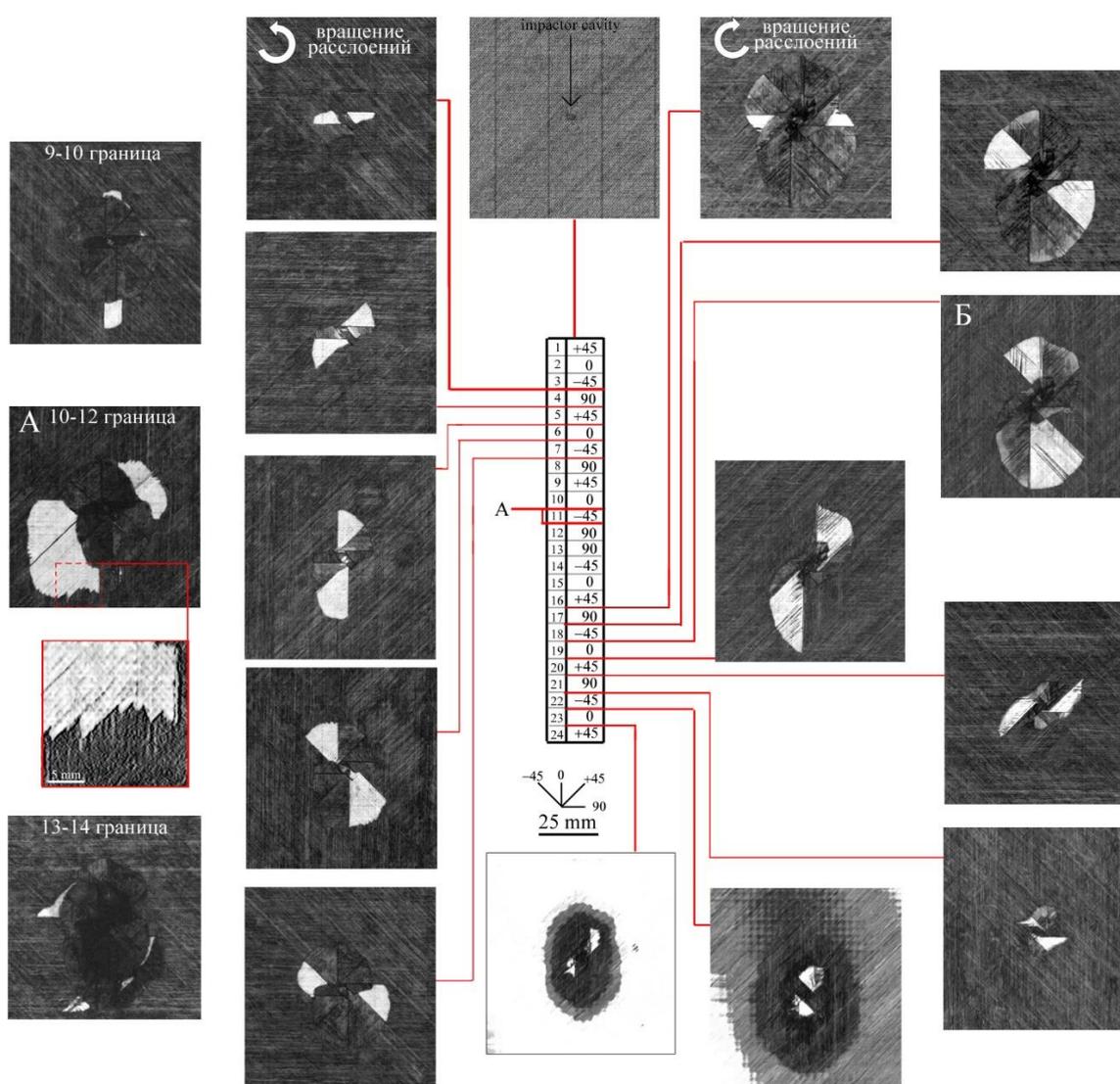


Рисунок 17 — Послойные С-сканы углепластика с 24 слоями. Повреждения в объеме имеют два максимума на границе слоев 10–11 (А) и 18–19 (Б). Расслоения имеют центрально-симметричную форму в виде двойной спирали треугольников.

Рабочая частота линзы 50 МГц. [8]

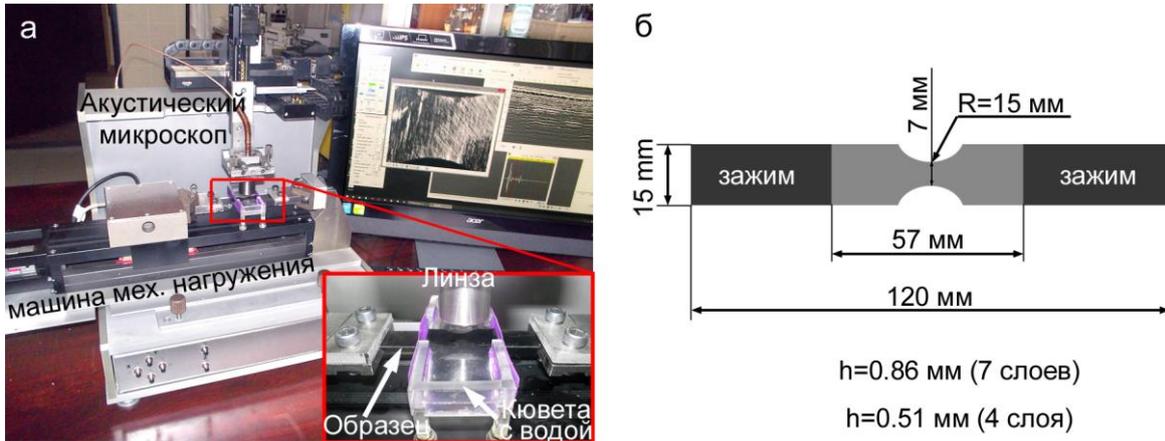


Рисунок 18 — Экспериментальная установка (а) и геометрия образцов (б) [3]

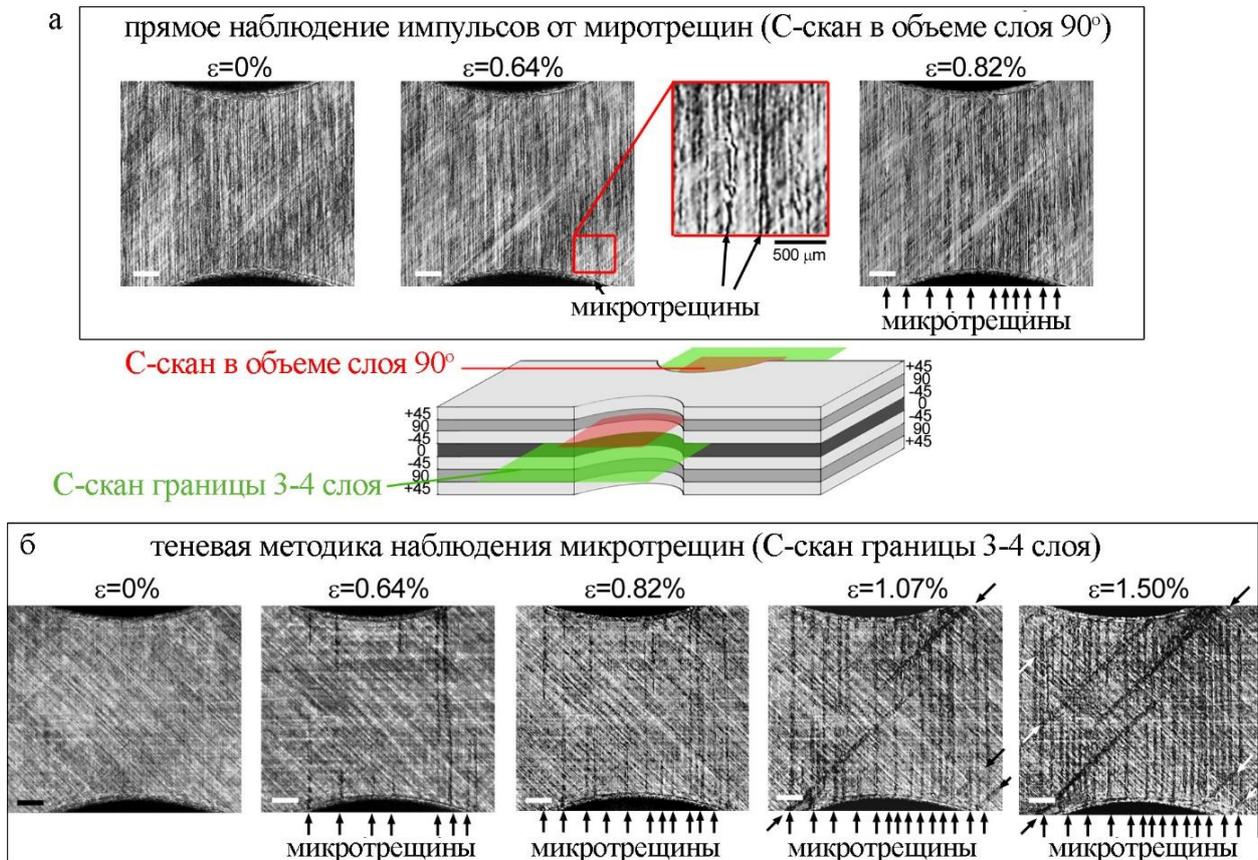


Рисунок 19 — Развитие матричных трещин при растяжении в ламинате с укладкой $[45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ/45^\circ]$. Ультразвуковые изображения получены в объеме 90° слоя (а) и на границе между 3 и 4 слоями $-45^\circ/0^\circ$ (б). Изображения трещин получены с использованием различных механизмов контраста: прямое наблюдение обратного рассеянных сигналов (а) и теневые эффекты (б). Рабочая частота 100 МГц. Масштаб 1 мм [3]

Выявлено [3], что первые повреждения возникают в виде растрескивания матрицы вдоль волокон ортогональным к прикладываемой нагрузке. Впервые автором работы экспериментально было подтверждено, что одиночные трещины

формируются в диапазоне деформаций образцов от 0,48% до 0,67% и быстро растут при деформациях свыше 1% (Рисунок 19). Расслоения формируются в диапазоне деформаций от 0,75% до 0,84% вблизи концентраторов напряжений, которыми выступают ранее образованные трещины (Рисунок 20). Быстрый рост повреждений приводит к неравномерному распределению напряжений в углепластике. Наличие огромного количества границ раздела и значительное различие упругих и прочностных свойств полимерной матрицы и армирующих волокон приводят к многостадийному процессу разрушения с ростом приложенной нагрузки. Результаты полученных ультразвуковых исследований используются при подтверждении ряда численных моделей для описания процессов разрушения углепластиков и прогнозирования остаточного ресурса изделий.

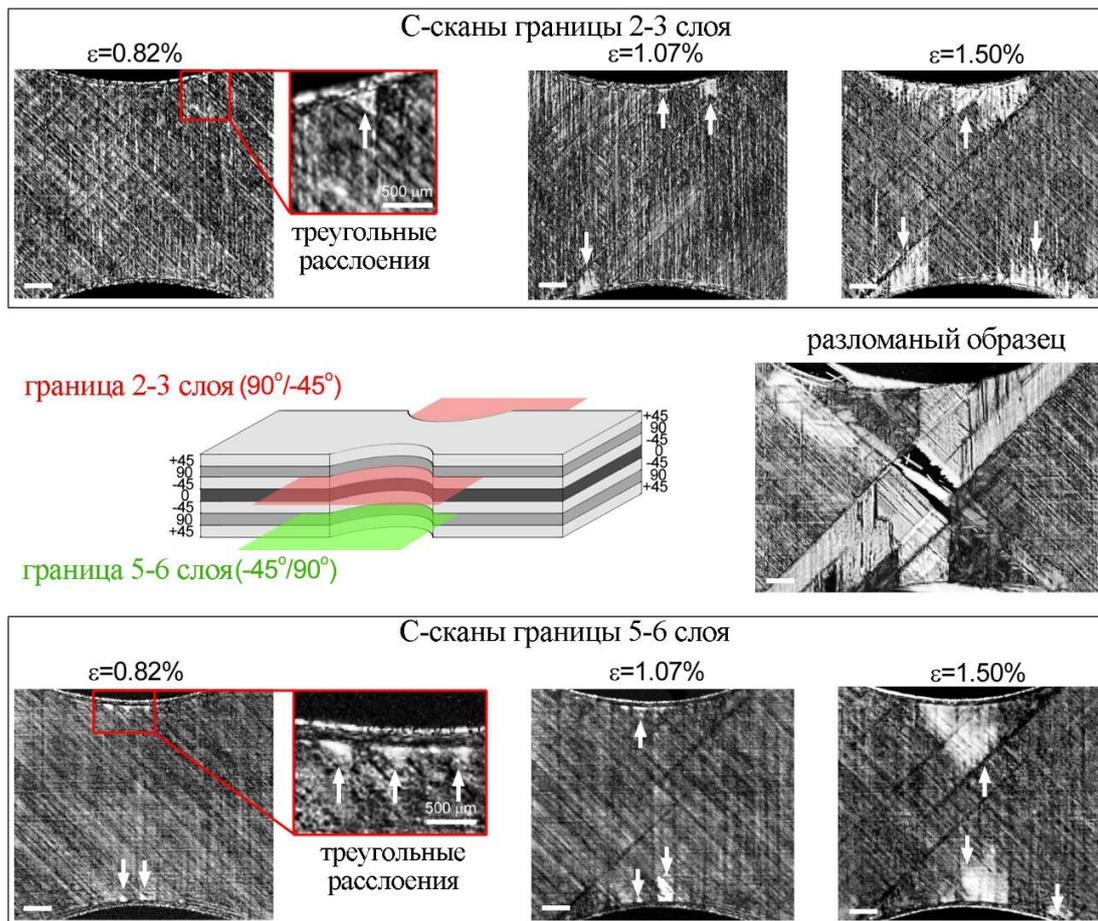


Рисунок 20 — Ультразвуковые изображения демонстрируют возникновение и рост расслоений в ламинате $[45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ]$ при растяжении. С-скан сломанного образца отображает интегральные межслоевые расслоения (светлые области) по объему образца, а темные линии соответствуют местам разрывов волокон. Масштабная линейка 1 мм и 500 мкм (увеличенные изображения) [3]

В заключении сформулированы обобщенные выводы и результаты исследований, а также сформулированы рекомендации по применению развитых ультразвуковых методик объемной визуализации.

В приложениях представлены копии актов использования результатов диссертационной работы.

Основные выводы по работе

1. Разработанные экспериментальные методики и аппаратные средства ультразвуковой визуализации высокого разрешения, основанные на теоретическом анализе взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка со структурными элементами различного масштаба в объеме материалов и механизмах акустического контраста, легли в основу нового научного направления акустической микроскопии в исследовании эволюции микроструктуры и свойств материалов под действием физических, химических и механических факторов.

2. Установлены закономерности формирования акустических изображений элементов внутренней микроструктуры, размер которых меньше длины ультразвуковой волны зондирующего пучка. Получены выражения для количественной оценки размеров элементов структуры, основанные на сопоставлении амплитуд выходных сигналов от обратно рассеянного на элементах микроструктуры ультразвука и величины чувствительности принимающей системы. Установлены особенности формирования выходного сигнала при рассеянии на цилиндрических элементах, которые в связаны с углом наклона относительно оси ультразвукового пучка и радиусом цилиндрического элемента. Чувствительность приемной системы акустического микроскопа задается акустическим объективом: рабочей частотой, угловой апертурой пучка и фокальным расстоянием. Величина регистрируемого выходного сигнала пропорциональна множителю, описывающему отношение длины волны к фокусному расстоянию $(\lambda/F)^{1/2}$.

3. Установлен предел разрешающей способности фокусированных ультразвуковых пучков при визуализации элементов, расположенных в объеме материалов. Выявлено, что ультразвуковые изображения элементов структуры на глубине h в объеме объекта формируются эффективной апертурой зондирующего пучка, задающей выходной сигнал акустической системы и определяющей лате-

ральное разрешение. С увеличением глубины отображаемой плоскости эффективная апертура уменьшается пропорционально $\sqrt[4]{h}$, а разрешение снижается. Латеральное разрешение, учитывая рефракционные aberrации, будет пропорционально дробной степени длины волны в материале и глубины визуализируемой границы в объеме образца $r_a \sim \lambda_\alpha^{3/4} \cdot h^{1/4}$.

4. Определены условия измерения локальных упругих характеристик образцов с применением полусферического трансформера, преобразующего сходящийся ультразвуковой пучок в тонкий направленный пучок продольных и поперечных волн, проникающий в объем образца, при которых погрешность измерений скоростей звука не превысит 1%. Выявлено, что применение полусферического элемента позволяет снизить вклад рефракционных aberrаций на границе иммерсии и образца и стабилизировать форму сигналов, отраженных от передней и задней поверхности образца.

5. Установлено, что сфокусированный ультразвуковой пучок становится чувствителен к вариациям локальных упругих характеристик в том случае, когда размер областей с отличающимися свойствами сопоставим с диаметром фокального пятна от 25 мкм до 90 мкм (для частот от 200 МГц до 50 МГц). Выявлено, что с таким же пространственным разрешением будет осуществляться картирование распределения локальных упругих характеристик сплавов металлов и материалов с градиентными свойствами.

6. Разработанная методика ультразвуковой визуализации высокого разрешения для неинвазивной оценки объемной микроструктуры материалов тканевой инженерии и регенеративной медицины, основанная на формировании контрастных акустических изображений образца в вертикальной плоскости сканирования, получаемых при последовательном смещении положения фокуса акустической линзы по толщине объекта, обеспечивает высокий контраст и разрешение акустических изображений при ультразвуковых исследованиях *in vitro* и *in vivo*. Показано, что чувствительность сфокусированного ультразвукового пучка к вариациям плотности тканей в объеме биологических объектов и короткие по длительности зондирующие сигналы (от 20 нс до 40 нс) способствуют визуализации элементов микроструктуры с разрешением от 15 мкм на глубину до 5 мм.

7. Разработан и реализован новый ультразвуковой подход для *in vivo* исследований процессов резорбции (деградации) полимерных имплантатов. Определены методики исследования и интерпретации ультразвуковых данных, получаемые при неинвазивном прижизненном ультразвуковом сканировании мелких лабораторных животных, которым были имплантированы полимерные образцы. Выявлено, что факторы, влияющие на гидролитическую деструкцию полимеров *in vitro*, и деструкцию в живом организме (*in vivo*), приводят к разному протеканию процессов резорбции. Обнаружена асинхронность деградации полимера Poly(lactic-co-glycolic acid) в модельной среде и живом организме, выраженная в разной скорости деградации объемной микроструктуры и снижения упругих свойств полимера.

8. Разработана и развита новая методика для ультразвуковой визуализации микроструктуры в объеме материалов под действием механической нагрузки в условиях, имитирующих естественные процессы в живом организме, достигающиеся за счет нагружения и ультразвукового сканирования образца при его полном погружении в водную среду. Показано, что использование акустической линзы на частоте 200 МГц одновременно обеспечивает высокий контраст при рассеянии на тонких полимерных волокнах (3-6 мкм) и достаточную для нетканых материалов глубину визуализации (400 мкм), что превосходит по информативности рентгеновские методы при визуализации нетканых материалов. Выявлены и описаны механизмы микромеханического разрушения нетканых материалов, имитирующих внеклеточный каркас, под действием растягивающих нагрузок.

9. Развита оригинальные методики для ультразвуковой визуализации высокого разрешения элементов внутренней микроструктуры композитов, армированных углеродными волокнами, и ее нарушений в результате внешнего воздействия. Механизмы контраста основаны на взаимодействии зондирующего пучка с тремя основными элементами: точечными рассеивателями (поры и пустоты), цилиндрическими рассеивателями (армирующие волокна, нити и микротрещины) и протяженными границами раздела (межслоевые границы и расслоения). Экспериментально показано, что использование линз с уменьшенной угловой апертурой, для которых рефракционные aberrации снижаются, позволяет увеличить глубину визуализации до 3 мм (100λ) с сохранением информативности акустических изображений.

10. Разработаны авторские методики для *in situ* ультразвуковых исследований и визуализации динамики развития структурных нарушений в объеме углепластиков под действием одноосных механических нагрузок в реальном масштабе времени. Установлено, что повышение акустического контраста обусловлено сохранением раскрытого состояния трещин и расслоений, образовавшиеся в ходе нагружения углепластика, что увеличивает величину коэффициента отражения и амплитуду обратно рассеянного сигнала. Показана эффективность методики для получения экспериментальных данных о фундаментальных процессах микромеханического разрушения углепластиков при растяжении. Выявлено, что начальные повреждения формируются в виде растрескивания матрицы в диапазоне деформаций образцов от 0,48% до 0,67%, которые активно увеличиваются в размерах при деформациях свыше 1%, образуя межслоевые расслоения. Результаты *in situ* ультразвуковых исследований легли в основу численных моделей, описывающих развитие процессов разрушения углепластиков и прогнозирование остаточного ресурса изделий летательных аппаратов.

Благодарности

Автор выражает свою глубокую признательность заведующему лабораторией к.ф.-м.н. В.М. Левину за неоценимую помощь на протяжении долгих лет совместной работы и ценные замечания при написании диссертации; коллегам, без которых данная работа не могла состояться: чл. корр., д.х.н. С.Н. Чвалуну, проф., д.м.н. И.Ю. Лебедеенко, к.ф.-м.н. Т.Е. Григорьеву, к.ф.-м.н. Н.Г. Судушу, к.х.н. Л.И. Подзоровой, к.т.н. Т.Б. Рыжовой, к.б.н. Е.А. Храмцовой, к.ф.-м.н. Ю.С. Петронюк, к.т.н. А.Ю. Малыхину, доц., к.т.н. А.Н. Богаченкову, д.т.н. С.А. Титову, к.х.н. Н.Г. Яббарову, С. Меланж, а также руководству Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН за всестороннюю поддержку.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включенных в международные базы цитирования Web of Science и Scopus и/или в перечень ВАК

1. Artyukov I., Bellucci S., Kolesov V., Levin V., Morokov E., Polikarpov M., Petronyuk Yu. Studies of fractal microstructure in nanocarbon polymer composites // *Polymers*. – 2024. – 16. – 1354.

2. Morokov E., Yabbarov N., Sedush N., Bogachenkov A., Malykhin A., Demina V., Azarkevich P., Nikolskaya E., Chirkina M., Sokol M.. Observation of discrepancy between the degradation of polymer scaffolds *in vitro* and *in vivo* according to high-resolution ultrasound technique // European Polymer Journal. – 2023. – Vol. 195. – P. 112248.
3. Morokov E., Titov S., Levin V. In situ high-resolution ultrasonic visualization of damage evolution in the volume of quasi-isotropic CFRP laminates under tension. // Composites Part B: Engineering. – 2022. – Vol. 247. – P.110360.
4. Khramtsova E., Morokov E., Antipova C., Krashennnikov S., Lukanina K., Grigoriev T. How the Nonwoven Polymer Volume Microstructure Is Transformed under Tension in an Aqueous Environment. // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 17. – P. 1-13.
5. Morokov E., Levin V., Ryzhova T., Dubovikov E., Petronyuk Yu., Gulevsky I. Bending damage evolution from micro to macro level in CFRP laminates studied by high-frequency acoustic microscopy and acoustic. // Composite Structures. – 2022. – Vol. 288. – P.115427.
6. Morokov E., Zykova A., Tyubaeva P. Non-woven scaffolds under tension: in situ high-resolution ultrasound observation of microstructure evolution in the volume. // Advanced Engineering Materials. – 2021. – Vol. 23. – № 5. – P. 2001373
7. Levin V.M., Morokov E.S., Valuev K.A. Local Elastic Measurements in Solids Using the Acoustic Transformer Technique. // JETP Letters. – 2021. – Vol. 113. – № 1. – P. 61-66.
8. Morokov E., Levin V., Chernov A., Shanygin A. High resolution ply-by-ply ultrasound imaging of impact damage in thick CFRP laminates by high-frequency acoustic microscopy. // Composite Structures. – 2021. – Vol. 256. – P. 113102.
9. Morokov E.S., Demina V.A., Sedush N.G., Kalinin K.T., Khramtsova E.A., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Grigoriev T.E., Levin V.M., Chvalun S.N. Noninvasive high-frequency acoustic microscopy for 3D visualization of microstructure and estimation of elastic properties during hydrolytic degradation of lactide and ϵ -caprolactone polymers. // Acta Biomaterialia. – 2020. – Vol. 109. – P. 61-72.
10. Morokov E. Levin V. Spatial Resolution of Acoustic Microscopy in the Visualization of Interfaces inside a Solid. // Acoustical Physics. – 2019. – Vol. 65. – № 2. – P. 165-170.

11. Morokov E., Levin V. Lateral resolution of acoustic microscopy in the visualization of interfaces inside solid materials. // *Proceedings of Meetings on Acoustics*. – 2019. – Vol. 38. – P. 045002.
12. Morokov E., Khramtsova E., Levin V., Kuevda E., Gubareva E., Grigoriev T., Lukanina K. Noninvasive ultrasound imaging for assessment of intact microstructure of extracellular matrix in tissue engineering. // *Artificial Organs*. – 2019. – Vol. 43. – № 11. – P. 1104-1110.
13. Khramtsova E., Morokov E., Petronyuk Y., Levin V., Lukanina K., Grigoriev T., Shepelev A., Chvalun S., Gubareva E., Kuevda E. Impulse acoustic microscopy: a new approach for investigation of polymer and natural scaffolds. // *Polymer Engineering and Science*. – 2017. – Vol. 57. – № 7. – P. 709-715.
14. Levin V., Morokov E., Petronyuk Y., Cataldo A., Bistarelli S., Micciulla F., Bellucci S. Cluster microstructure and local elasticity of carbon-epoxy nanocomposites studied by impulse acoustic microscopy. // *Polymer Engineering and Science*. – 2017. – Vol. 57. – № 7. – P. 697-702.
15. Prokhorov V.M., Morokov E.S., Ovsyannikov D.A. Opto-acoustic and acoustic microscopy studies of microstructure, elasticity and defects in B4C/C60 and c-BN/C60 nanocomposites. // *Journal of Siberian Federal University - Mathematics and Physics*. – 2019. – Vol. 12. – № 1. – P. 85-93.
16. Levin V., Petronyuk Y., Morokov E., Yuan Q., Wanxia H., Ding J. Bulk microstructure of modern composites studied jointly by impulse acoustic microscopy and x-ray microtomography techniques. // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – Vol. 1981. – P. 020040.
17. Morokov E.S., Levin V.M. High-resolution ultrasonic visualization of the micromechanical behavior of reinforced composites with fine fiber microstructure. // *Macromolecular Symposia*. – 2022. – Vol. 404. – P. 2100278.
18. Morokov E.S., Levin V.M. In Situ Ultrasound Visualization of Processes of Micromechanical Destruction in the Volume of Reinforced Composites. // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – Vol. 2509. – P. 020135.
19. Шершак П.В., Левин В.М., Косарев В.А., Морокков Е.С., Петронюк Ю.С. Исследование процесса разрушения образцов углепластика с диагностированием микроструктурных повреждений средствами акустической микроскопии. // *Materials Physics and Mechanics*. – 2021. – Vol. 47. – P. 514-526.

20. Панков А.В., Токарь В.Л., Петронюк Ю.С., Левин В.М., Мороков Е.С., Рыжова Т.Б., Гулевский И.В. Определение характеристик трещиностойкости слоистых углепластиков на образцах без инициатора трещины с применением метода акустической микроскопии. Заводская лаборатория. // Диагностика материалов. – 2020. – Том. 86. – С. 58-65.
21. Morokov E., Demina V., Sedush N., Kalinin K., Dmitryakov P., Krashennnikov S., Khramtsova E., Grigoriev T., Chvalun S., Levin V. Structural and elastic characterization of biopolymers hydrolysis by acoustic microscopy. // Macromolecular Symposia. – 2021. – Vol. 395. – P. 2000223.
22. Morokov E., Zykova A., Tyubaeva P. The influence of microstructure in PHB non-woven materials on mechanical behavior under tension// Macromolecular Symposia. – 2021. – Vol. 396. – P. 2000245.
23. Morokov E., Tertyshnaya Yu., Buzanov G. Impact of hydrothermal aging on microstructure transformation in Poly(L-lactide) nonwovens under tension in condition close to a living organism. // J. Appl. Polym. Sci. – 2024. – e56482. <https://doi.org/10.1002/app.56482>.
24. Подзорова Л.И., Титов С.А., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И., Левин В.М., Мороков Е.С. Эффект гидротермального воздействия на свойства и микроструктуру биоинертной керамики YB-TZP. // Материаловедение. – 2015. – Том. 7. – С. 52-56.
25. Prokhorov V.M., Pivivarov G.I., Levin V.M., Morokov E.S. Internal cracks distribution in hot-pressed and spark plasma sintered nanostructured Bi₂Te₃-based thermoelectrics: acoustic microscopy versus optical microscopy. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2012. – Vol. 42. – P. 012003.
26. Goryainova, K.E., Morokov, E.S., Retinskaja, M.V., Rusanov, F.S., Apresyan, S.V., Lebedenko, I.Y. The micromorphological research of the internal structure of chairside CAD/CAM materials by the method of scanning impulse acoustic microscopy (SIAM). // Open Dentistry Journal. – 2018. – Vol. 12. – P. 125-132.
27. Мороков Е.С., Левин В.М. Возможность фазового анализа сплавов Co-Cr методами акустической микроскопии // Биохимическая физика: ИБХФ РАН – ВУЗы, Москва: Российский университет дружбы народов, 2014. – С. 144-147.