

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

На правах рукописи



Мороков Егор Степанович

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

1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва, 2024

Введение .....	6
Глава 1. Развитие акустической микроскопии как метода объемной характеристики материалов.....	18
1.1 История развития ультразвуковых методов исследования .....	18
1.2 Фокусированные системы с применением фазированных решеток.....	22
1.3 Оптико-акустические системы визуализации.....	24
1.4 Импульсная акустическая микроскопия.....	28
1.5 Выводы.....	36
Глава 2. Измерение упругих характеристик материалов с применением фокусированных ультразвуковых пучков.....	40
2.1 Анализ свойств изотропных материалов.....	41
2.2 Анизотропия упругих характеристик армированных углепластиков .....	49
2.3 Локальная анизотропия в многофазных системах .....	55
2.4 Особенности оценки упругих характеристик объектов биомедицинского назначения .....	60
2.4.1 Упругая характеристика искусственных матриц.....	62
2.4.2 Упругие свойства биологических тканей .....	65
2.5 Метод акустического трансформера для локальных упругих измерений .....	70
2.6 Выводы.....	78
Глава 3. Аналитическое представление взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка с элементами объемной микроструктуры .....	82
3.1 Вклад геометрии пучка на формирование изображений элементов структуры в объеме материалов.....	83
3.2 Эффективность приема обратно-рассеянных сигналов от точечных рассеивателей..	91
3.3 Прием ультразвуковых сигналов при взаимодействии пучка с цилиндрическими рассеивателями.....	96
3.3.1 Взаимодействие с идеальным отражателем в фокальной плоскости.....	97
3.3.2 Взаимодействие с цилиндрическим рассеивателем в фокальной плоскости.....	102

3.3 Экспериментальный анализ рассеяния на цилиндрических элементах.....	107
3.4 Выводы.....	112
Глава 4. Ультразвуковая визуализация объемной микроструктуры в материалах с малоразмерными элементами.....	115
4.1 Отображение кластерной микроструктуры в объеме нанокompозитов.....	115
4.2 Механизмы формирования акустического изображения и принципы его интерпретации в углеродных нанокompозитах.....	121
4.3 Механизмы акустического контраста при визуализации керамических материалов.....	125
4.3.1 Визуализация акустически твердых элементов (фазовое распределение) в объеме керамики.....	126
4.3.2 Визуализация акустически мягких элементов (пор и пустот) в объеме керамики.....	130
4.4 Механизмы акустического контраста в объеме полимеров .....	133
4.4.1 Аморфная и кристаллическая структуры полимеров, фазовое распределение в сополимерах.....	135
4.4.2 Особенности ультразвукового отображения внутренней микроструктуры высоконаполненных композитов.....	139
4.5 Выводы.....	141
Глава 5. Ультразвуковые подходы для изучения полимеров биомедицинского назначения.....	144
5.1 Ультразвуковая визуализация <i>in vitro</i> объемной микроструктуры при гидролизе полимеров.....	145
5.1.1 Чувствительность ультразвука к росту неоднородностей в объеме полимеров.....	146
5.1.2 Изменение кристалличности при гидролизе полимера и ее влияние на структуру и упругие свойства .....	150
5.1.3 Структура и свойства высоконаполненных композитов при длительной деградации.....	153
5.2 Ультразвуковой мониторинг <i>in vivo</i> структуры полимерных имплантатов в мелких лабораторных животных .....	160
5.2.1 Экспериментальная установка для исследований <i>in vivo</i> .....	162

5.2.2 Сопоставление экспериментальных результатов ультразвуковых исследований <i>in vitro</i> и <i>in vivo</i> .....	164
5.3 Выводы.....	170
Глава 6. Акустическая микроскопия биологических тканей и внеклеточных матриксов .	172
6.1 Особенности ультразвуковой визуализации высокого разрешения биологических объектов .....	172
6.1.1 Контрастная ультразвуковая визуализация с динамическим перемещением фокуса по глубине .....	174
6.1.2 Взаимодействие фокусированного пучка с мышечными тканями и их внеклеточным матриксом.....	179
6.1.3 Ультразвуковая характеристика высокопористых биологических тканей .....	182
6.1.4 Теневые методики анализа и визуализации микроанатомического старения биологических тканей.....	184
6.2 Акустическая микроскопия искусственных нетканых матриксов.....	186
6.3 Методы ультразвуковой визуализации процессов механического разрушения нетканых матриксов .....	189
6.3.1 Экспериментальная установка для ультразвуковой визуализации процессов микромеханического поведения нетканых матриксов. ....	190
6.3.2 Ультразвуковой анализ трансформации микроструктуры с жесткой и эластичной сеткой из волокон .....	192
6.3.3 Микромеханика гиперэластичных нетканых матриксов.....	196
6.4 Выводы.....	202
Глава 7. Ультразвуковая визуализация многослойных армированных углепластиков .....	205
7.1 Введение .....	205
7.2 Взаимодействие ультразвука с простыми структурными элементами в объеме углепластиков.....	208
7.3 Трансформация микроструктуры углепластиков под действием внешних нагрузок .....	213
7.3.1 Отображение ударных повреждений в объеме композитов.....	213
7.3.2 Повреждения углепластиков при одноосных нагружениях.....	219

7.3.3 Визуализация повреждений в объеме композитов при изгибе.....	222
7.4 <i>In situ</i> ультразвуковая визуализация процессов микромеханического разрушения углепластиков при растяжении .....	231
7.5 Выводы.....	241
Заключение.....	245
Благодарности.....	250
Список литературы.....	251
Публикации автора.....	278
Приложение А. Акт внедрения РНИМУ им Н.И. Пирогова .....	285
Приложение Б. Акт внедрения ИБХФ РАН.....	286

## Введение

### 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 МГц до нескольких ГГц) 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 дифракционному пределу.

Одним из функциональных практических применений ультразвуковых методов исследования является визуализация объемной микроструктуры широкого спектра материалов. За счет пучков малой энергии фокусированный ультразвук не вносит изменения во внутреннее строение исследуемого объекта, что особенно важно и актуально при изучении материалов и объектов биологического и медицинского назначения. В акустической микроскопии длиннофокусные пучки в частотном диапазоне 50–200 МГц и прецизионная система механического сканирования обеспечивают визуализацию элементов микроструктуры в объеме биологических тканей с разрешением в несколько десятков микрометров. В этом случае взаимодействие фокусированных пучков высокой частоты происходит с малоразмерными точечными и с протяженными

одномерными 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 медикобиологическим применением; востребованным остается анализ внутреннего строения сложноорганизованных 2-, 3-фазных композитных материалов, от керамик 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, влияние структурных неоднородностей на физико-механические свойства. Присутствие множественных межфазных границ в объеме композитов приводит к сложному взаимодействию фокусированных 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 фокусированных 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 протяженных 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 высоким пространственным разрешением. 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 подходов для 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, М.С. Kolios, Р. Anastasiadis), для изучения мелких лабораторных животных и наблюдения их микроанатомических изменений (М. Vogt, Н. Ermert, S. Li, А. Honaramooz, L. Niklason, J. Yoo), выявления патологий в мягких тканях (В. Derby, Н. Yu, В. Garipcan, М.В. Unlu), для изучения материалов и объектов тканевой инженерии и регенеративной медицины (Y. Tanaka, Y. Saijo, К. Gelse, N. Jong, R.C. Gessner, Р.А. Dayton, R.J. Nagao, М.С. Kolios, К.Р. 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 (Т. Kundu, F. Naumann, К. Yamamoto, И.И. Перепечко), а также различных границ раздела и покрытий (Р.В. Nagy, А. Oosterkamp, J. Andersson, М.А. 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 матриц 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  $\lambda$  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 гелепроникающей 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 aberrации 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 (*in vivo*) 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:

1. International congress on ultrasonics (Singapore, 2013; Metz, France, 2015; Bruges, Belgium, 2019; Beijing, China 2023),
2. International Symposium on Acoustical Imaging (Singapore, 2013),
3. International Forum on Ultrasound Applications — Industrial, Biomedical and Clinical (Kaohsiung, Taiwan, 2014),
4. Всероссийская акустическая конференция (Москва, 2014; Нижний Новгород, 2017; Санкт-Петербург, 2020),
5. 7th International Symposium on NDT in Aerospace (Bremen, Germany, 2015),
6. International Conference on “Times of Polymers and Composites” (Ischia, Italy, 2016, 2018),
7. Nanoscience and nanotechnology (Frascati, Italy, 2014, 2016),
8. International Conference on Composite Structure (Porto, Portugal 2016; 2020, 2021),
9. E-MRS Spring Meeting (Strasbourg, France, 2017),
10. International Symposium on NDT in Aerospace (Xiamen, China, 2017),
11. International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (Сочи, 2018),
12. Китайско-Российский форум инженерных технологий (Суйнин, Китай, 2018),
13. International, intelligent, innovative nondestructive testing and evaluation conference (Shanghai, China 2019),
14. Национальный Конгресс по Регенеративной Медицине (Москва, 2019),
15. Всероссийская научно-техническая конференция по неразрушающему контролю и технической диагностике (Москва, 2020, 2021),

16. Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии (Томск, 2020, 2021, 2022),
17. International Conference POLCOM (Bucharest, Romania, 2020, 2021),
18. Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы (Казань, 2021, 2022),
19. Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, 2022),
20. Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии (Новосибирск, 2023).
21. 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.

## **Глава 1. Развитие акустической микроскопии как метода объемной характеристики материалов**

### 1.1 История развития ультразвуковых методов исследования

Акустическая микроскопия представляет собой совокупность методов и средств исследования локальных свойств и внутренней структуры, основанных на взаимодействии высокочастотных ультразвуковых пучков с исследуемыми материалами и объектами. Ультразвук легко проникает в объем металлов, пластиков, композитных материалов, вглубь биологических объектов, и эффективно взаимодействует с внутренними границами раздела даже при небольших различиях акустических импедансов контактирующих сред. С использованием фокусированных ультразвуковых пучков приводится визуализация и исследование внутренней архитектуры сложноорганизованных материалов и объектов, выявляются особенности вязкоупругих свойств материалов и их распределение по образцу.

Основоположником акустической визуализации считается советский ученый Соколов Сергей Яковлевич, который в 30-е годы XX века предложил использовать плоские фронты ультразвуковых волн для обнаружения и отображения несовершенств внутренней структуры оптически непрозрачных материалов [1, 2]. Как средство индустриального неразрушающего контроля ультразвук возник в первой половине XX века. Стандартная техника ультразвукового контроля [3–7] использует относительно низкочастотный ультразвук (до 20 МГц), и позволяет выявлять в объеме материалов дефекты и элементы структуры размерами от нескольких миллиметров и более. Как правило, тот же частотный диапазон используется для выполнения ультразвуковой характеристики материала — измерения скоростей звука и упругих модулей в материалах с однородной структурой и свойствами. При ультразвуковых измерениях, как и в системах ультразвукового неразрушающего контроля, предпочтительно применяются ограниченные плоские пучки зондирующего ультразвука, хотя имеются возможности использования и другой геометрии зондирующего излучения прежде всего фокусированного ультразвука.

Применение фокусированного ультразвука позволяет сосредоточить энергию зондирующего излучения в узком и достаточно длинном столбике, ширина которого составляет несколько длин волны используемого ультразвукового излучения. Размер фокального пятна определяет пространственное разрешение системы акустической визуализации. В зависимости от рабочей частоты разрешение системы меняется от долей

миллиметра до долей микрометра. При этом длина столба, где концентрируется зондирующее излучение, может в сотни раз превосходить размер фокального пятна и достигать вполне макроскопических значений (от долей миллиметров до нескольких миллиметров). Перемещая зондирующий пучок по объекту, можно получать данные о структуре всего объекта. Сканирование зондирующего ультразвукового луча осуществляется либо механически за счет последовательного перемещения приемно-излучающей системы над поверхностью объекта, либо электронным образом с помощью системы миниатюрных ультразвуковых излучателей — т. н. фазированной решетки. С изменением фазовых сдвигов между отдельными излучателями появляется возможность управлять положением фокальной области ультразвукового пучка по глубине. Принцип формирования управляемых пучков излучения с помощью фазированных решеток находит широкое применение в медицинской диагностике для визуализации внутренней структуры органов и биологических тканей [8–13].

Развитие техники возбуждения и приема ультразвукового излучения, а также прогресс в изготовлении точной механики и компьютерной техники привело в 70–80-х годах прошлого века к существенному расширению частотного диапазона зондирующего ультразвука и созданию акустической микроскопии — метода, обеспечивающего ультразвуковую визуализацию с микрометровым и субмикрометровым разрешением [14, 15]. Первые системы высокого разрешения — акустические микроскопы; появились 50 лет назад. Эра акустической микроскопии началась в 1974 году, когда профессор Стэнфордского университета (США) Ф. Квейт и его аспирант Р. Лемонс предложили растровый принцип формирования акустических изображений с помощью фокусированного высокочастотного ультразвука и создали первый акустический микроскоп с микрометровым разрешением. В последующие 2–3 года такие приборы появились во многих исследовательских лабораториях мира; их рабочая частота была доведена до 4 ГГц, а разрешение — до 0,3–1 мкм [16–19]. Принципиальной особенностью разработанных систем было использование длинных гармонических зондирующих сигналов и широко апертурных (острофокусных) ультразвуковых фокусирующих систем с углами раскрытия  $2\theta_m \sim 100^\circ - 120^\circ$ . Такие системы позволяют получать высокие пространственные разрешения, однако в них отсутствует разрешение по глубине. Структура фокусированного излучения, проникающего в исследуемый объект, существенно нарушается за счет эффектов преломления на передней поверхности образца — в особенности, невозможно разделить длинные эхо-импульсы, отраженные на различной глубине внутри объекта. В результате такие системы можно использовать для наблюдения структур только на поверхности твердотельных объектов или внутри

ближайшего приповерхностного слоя толщиной порядка длины волны используемого ультразвука.

Интерес к острофокусным системам сохраняется до сих пор благодаря тому, что в формировании выходного сигнала микроскопа помимо излучения, отраженного непосредственно от поверхности образца, принимают участие также поверхностные акустические волны (волны Рэлея) или волноводные моды (волны Лэмба и Сезава) [20–32]. Распространяясь вдоль границы образца с окружающей иммерсионной жидкостью, такие волны переизлучаются в иммерсию (т. н. вытекающие волны) и принимаются пьезоэлектрическим преобразователем наряду с излучением, непосредственно отраженным от поверхности образца. Выходной сигнал микроскопа  $V$  формируется как суперпозиция вкладов прямого отражения и переизлучения поверхностных мод. Различие во времени прихода обоих сигналов на приемник для гармонических сигналов означает наличие фазового сдвига между гармоническими компонентами, зависящего от положения  $z$  акустического объектива относительно поверхности образца. В случае гармонических зондирующих сигналов интерференция компонент формирует специфическую осциллирующую зависимость  $V(z)$ , используемую для определения локальных значений скорости соответствующей поверхностной моды и комбинации упругих постоянных, определяющих поверхностную упругость, а также для оценки величины локального акустического затухания ( $V(z)$ -метод). Существенно более широкие возможности для упругих измерений открывает импульсная акустическая микроскопия. Применение зондирующих импульсов с большими угловыми апертурами реализует импульсный вариант  $V(z)$ -метода [33–35].

Острофокусные системы, используемые для ультразвуковых измерений, конструктивно выполняются в двух вариантах. Сферические системы используются для измерения локальных значений поверхностных упругих модулей внутри областей с размерами от нескольких сотен микрометров до нескольких микрометров. Такие системы удобны для измерений в образцах, поверхность которых является упруго изотропной. В случае заметной упругой анизотропии поверхности возникает достаточно сложная и до сих пор плохо описанная картина формирования эхо-импульсов. Поэтому для изучения поверхностной упругой анизотропии используются цилиндрические фокусирующие системы с линейным фокусом [29–32].

Классический вариант акустической микроскопии, основанный на использовании широко апертурных пучков и гармонических зондирующих сигналов, используется, в основном, для исследования поверхности, поскольку лишь незначительная часть падающего пучка проникает в объем образца, а применение длинных синусоидальных

зондирующих сигналов не позволяет различать сигналы, обусловленные взаимодействием ультразвука с элементами структуры, расположенными на разной глубине. Как альтернативная методика для реализации этих возможностей возник импульсный вариант акустической микроскопии, предназначенный для визуализации внутренней микроструктуры в объеме материалов и объектов прежде всего оптически непрозрачных.

Импульсные варианты акустической микроскопии появились в 80-е годы как относительно низкочастотные (15–30 МГц) устройства растровой визуализации, предназначенные для промышленного неразрушающего контроля и обеспечивающие разрешение порядка нескольких сотен микрометров [36, 37]. Такие системы применялись для визуализации внутренней структуры изделий в электронной промышленности как средство контроля целостности корпусов микросхем и дефектов разводки. Учитывая прикладной характер таких систем ультразвуковой визуализации, научная литература именуется их С-сканерами (Sonix, Sonoscan, Kramer Scientific Instruments).

Как и в других вариантах акустической микроскопии, в импульсном варианте в качестве зондирующего излучения используется фокусированный высокочастотный ультразвук и растровый принцип формирования изображений. Но в этом варианте применяются длиннофокусные (малоапертурные) пучки и импульсные зондирующие сигналы. Длиннофокусные пучки за счет малой угловой апертуры обеспечивают проникновение в исследуемый объем всех лучей внутри падающей угловой апертуры и минимальное искажение формы пучка в объеме образца после прохождения его границы с иммерсионной жидкостью. Импульсные сигналы позволяют использовать временную селекцию для разделения эхо-импульсов, приходящих с различной глубины в объеме образца.

Появление и интенсивное развитие импульсных систем ультразвуковой визуализации обусловлено активным развитием и прогрессом элементной базы электроники и цифровой техники — быстрых АЦП, мощных сигнальных процессоров, точных элементов механики и т. д. С прогрессом в электронике стали доступны импульсные ультразвуковые системы высокой частоты от 50 МГц и выше, что открыло доступ к визуализации объемной микроструктуры с латеральным разрешением от десятков микрометров и измерение локальных объемных упругих свойств с тем же пространственным разрешением [38–42].

Представляется, что ультразвуковые методы объемной визуализации сохраняют свое значение и в будущем, как для научных исследований, так и для разнообразных практических приложений. Сегодня, ультразвуковыми методами продолжается выполнение ряда актуальных задач. В медико-биологической области

акустомикроскопические методы используются для клеточных исследований *in vitro*, где они применялись для выявления изменений упругих (механических) свойств клеток как следствие процессов, происходящих в ней [43–47], для визуализации мелких лабораторных животных и наблюдения их микроанатомических изменений [48–54] [A1, A58], выявления патологий в мягких тканях [55–60], для изучения материалов и объектов тканевой инженерии и регенеративной медицины [61–70] [A2–A19, A59]. Развиваются методы ультразвуковой медицинской томографии [71–73], не уступающей по разрешающей способности и информативности альтернативным методам томографии. Акустическая микроскопия также широко используется в материаловедении для исследования физико-механических свойств материалов, включая керамику, композиты и полимеры [74–80] [A20–A40, A60], а также различных границ раздела и покрытий [81–85] [A41–A44]. Метод оказался незаменимым для неразрушающего обнаружения несплошностей в материалах и изделиях [86–90], и активно применяется для изучения процессов разрушения многослойных армированных композитных материалов под действием внешних нагрузок [A46–A57].

## 1.2 Фокусированные системы с применением фазированных решеток

Фазированные решетки активно применяются в системах ультразвукового видения. Электронное формирование фокусированного пучка и возможность управления им оказалось крайне привлекательным для растровой визуализации [8–13, 91–97]. Эффективность применения фазированных решеток основана на возможности быстрой перестройки диаграммы направленности излучения и ее электронное перемещение (сканирование) в пространстве. Сегодня хорошо известны принципы и особенности устройства фазированных решеток, которые нашли свое широкое применение в качестве диагностических приборов от биомедицинского назначения [92–94, 98–101] до промышленного неразрушающего контроля [96, 97, 102–107].

Электронная фокусировка ультразвуковых волн с управляемой и задаваемой областью пучности поля позволяет получать мощные локальные упругие возмущения, взаимодействующие с объектом. В частности, создание и управление мощными сфокусированными ультразвуковыми пучками применяется в медицине для терапевтического воздействия на ткани и внутренние органы человека. Ультразвуковые решетки высокой интенсивности (HIFU) применяются для локального нагрева (до 55° С) для абляции тканей при лечении опухолей и в качестве хирургического инструмента [98]. Его также применяют в качестве инструмента для доставки лекарств [99], доставки генов

[100] и тромболизиса [101]. Текущие исследования предполагают многообещающие новые применения и достижения ультразвука в медицине.

На высоких ультразвуковых частотах современный уровень технологии пока не допускает реализации электронного формирования и управления ультразвуковым пучком. Сегодня оптимальным частотным диапазоном для фазированных решеток является диапазон в 0,5–20 МГц, обеспечивающий необходимую глубину проникновения ультразвука (15–20 см) при разрешении до 0,2 мм. Сложности с изготовлением высокочастотных ультразвуковых решеток связаны с технологическими трудностями. Размер элементарного излучателя в фазированной решетке должен быть меньше длины ультразвуковой волны. Для высокочастотного ультразвука или гиперзвука эти размеры лежат в диапазоне от нескольких десятков микрометров до нескольких долей микрометра. К каждому излучающему элементу должен быть подведен коаксиальный микрокабель соответствующего размера, а все излучающие элементы должны быть развязаны как электрически, так и механически. На сегодняшний день создание такой решетки для частот выше 30–50 МГц [108–111], кажется сложно выполнимой задачей для современного технологического уровня. Подобные высокочастотные решетки были выполнены в качестве кольцевых излучателей и состояли из небольшого числа элементов. Использование этих решеток позволяет производить электронными средствами перестройку положения фокуса вдоль оси. Формирование изображений производится механическим сканированием в плоскости объекта, а не электронным путем.

Двумерные фазированные решетки, реализующие электронное сканирование не в одной плоскости (X или Y), а в двух перпендикулярных координатах (X–Y) собираются из небольших элементов и формируют излучатель круглой формы. Отображение структурных элементов проводится либо секционно на каждом отдельном излучателе, либо с учетом сигналов от соседних элементов, что обеспечивает плавное отображение изменений амплитуд сигналов при переходе от элемента к элементу с механическим перемещением решетки по поверхности объекта. Сегодня разрабатываются более сложные системы с применением двумерных фазированных решеток и линзовой системой фокусировки. Такая техника носит название многоэлементной акустической микроскопии [112–114]. В матричном однолинзовом микроскопе используется двумерная решетка ультразвуковых элементов, а излучаемые и принимаемые ими волны проходят через акустическую линзу. Путем обработки пространственно-временного сигнала решетки в такой схеме возможно производить электронную фокусировку и сканирование в продольном и поперечном направлениях в области естественного фокуса линзы. Кроме того, по выходному сигналу можно проводить оценку функции рассеяния локальной

области объекта, регулировать угловую апертуру, принимающую участие в формировании изображения, компенсировать aberrации акустической линзы и aberrации, возникающие в одноэлементном линзовом микроскопе при наблюдении внутренних областей твердотельных объектов. Ограничением метода также можно считать недоступность применения высоких частот для формирования многоэлементных компонент.

Таким образом, ультразвуковые фазированные решетки являются быстродействующими системами визуализации, обеспечивающими высокую глубину проникновения, с возможностью быстрой перестройки диаграммы направленности пучка, что позволяет регистрировать отдельные отклики от пространственно-разделенных элементов структуры. В подавляющем большинстве случаев, электронное, секционное сканирование объекта реализуется только для одномерных низкочастотных ультразвуковых фазированных решеток. Размеры элементов фазированных решеток не должны превышать длину волны ультразвука, поэтому из-за проблем технологического характера их рабочие частоты, как правило, не превышают 20 МГц. Рост частоты зондирующего ультразвука резко снижает глубину проникновения, что, возможно, является одним из ключевых ограничивающих факторов в развитии высокочастотных ультразвуковых решеток.

### 1.3 Оптико-акустические системы визуализации

Оптико-акустические или лазерно-ультразвуковые методы исследования являются гибридными методами, основанными на воздействии электромагнитных волн с последующим возбуждением механических волн. В основе таких систем объемной визуализации лежит оптико-акустический эффект — эффект возбуждения звука в среде, поглощающей переменный поток света, открытый еще в конце XIX века А. Беллом, но начавший свое активное распространение и применение только к концу XX века [115–118]. Современные оптико-акустические системы используют лазерные импульсы длительностью от десятков наносекунд до фемтосекунд с достаточно высокой пиковой мощностью. Лазерное излучение поглощается в приповерхностном слое материала, что приводит к локальному нагреву вещества с его последующим расширением и сжатием при релаксации. Периодические термоупругие деформации приводят к распространению упругих волн в материале. Распространение упругих волн происходит не только в объеме материала, но и вдоль границы раздела, формируя поверхностные волны. В качестве приемной системы могут использоваться две системы. Первая основана на применении

лазера с непрерывным или длительным периодом освещения поверхности изучаемого объекта: лазер регистрирует интерференционную картину на поверхности в результате прохождения упругой волны через материал [119]. В основе второй лежит применение пьезоэлектрического приемника, который располагается непосредственно на поверхности объекта и регистрирует ультразвуковые волны. При этом пространственное разрешение оптико-акустической системы будет определяться перекрытием оптических и ультразвуковых лучей [120–122]. При визуализации глубинных структур параметры ультразвукового преобразователя являются наиболее важными: осевое разрешение обратно пропорционально ширине полосы преобразователя, а латеральное разрешение обратно пропорционально числовой апертуре и центральной частоте преобразователя.

Особенностью лазерного ультразвука является чувствительность к присутствию хромофоров — молекулярных структур, поглощающих свет в видимом диапазоне. В частности, такие структуры, например гемоглобин, в большом количестве находятся в живых организмах, что определило широкий круг медико-биологического применения оптико-акустических методов исследования [123–127]. Многообещающим методом визуализации изменений в рамках целого организма является одноимпульсная оптико-акустическая компьютерная томография (РАСТ) [128–132], благодаря приемной фазированной решетке глубина визуализации достигает 5 см и разрешение составляет 100 мкм. В фотоакустической визуализации можно использовать различные контрастные вещества, включая экзогенные контрастные вещества и эндогенные контрастные вещества [133]. Экзогенные контрастные вещества обычно вводятся перед визуализацией и предназначены для избирательного накопления в интересующей ткани, тем самым усиливая фотоакустический сигнал. Эти агенты можно разделить на две категории: молекулярные контрастные агенты и контрастные агенты на основе наночастиц. Молекулярные контрастные вещества представляют собой небольшие молекулы, которые могут избирательно связываться с конкретными мишенями в ткани [134]. Например, некоторые молекулярные контрастные вещества могут избирательно связываться с раковыми клетками или ангиогенными кровеносными сосудами, которые обычно встречаются в опухолях. Эти агенты могут быть разработаны так, чтобы излучать фотоакустические сигналы при связывании со своими мишенями, обеспечивая высокую специфичность к интересующей ткани. Контрастные вещества на основе наночастиц представляют собой наночастицы, которые могут накапливаться в интересующей ткани, тем самым усиливая фотоакустический сигнал [135]. Эти наночастицы могут быть функционализированы специфическими лигандами или антителами для воздействия на определенные клетки или ткани. Например, наночастицы золота можно использовать в

качестве контрастных веществ при фотоакустической визуализации благодаря их сильному фотоакустическому сигналу и биосовместимости [136]. Наночастицы серебра были исследованы как потенциальный фотоакустический контрастный агент из-за их сильного оптического поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного спектра [137]. Наночастицы оксида железа — это еще один тип наночастиц, которые можно использовать в качестве контрастных веществ при фотоакустической визуализации [138]. Они обладают высокой магнитной восприимчивостью, что позволяет им генерировать сильный фотоакустический сигнал под действием магнитного поля. Наночастицы на основе углерода, такие как углеродные нанотрубки и оксид графена, также исследовались в качестве контрастных веществ для фотоакустической визуализации [139]. Они обладают сильным оптическим поглощением в ближней инфракрасной области и могут быть синтезированы в различных размерах и формах для оптимизации их фотоакустических свойств. Эндогенные контрастные вещества — это встречающиеся в природе молекулы тканей, способные генерировать фотоакустические сигналы. Эти агенты включают гемоглобин, который может генерировать сильный фотоакустический сигнал из-за его высокого оптического поглощения, и меланин, который может генерировать фотоакустический сигнал в тканях кожи [140]. Выбор контрастного вещества зависит от конкретного применения, желаемой контрастности и чувствительности при отображении элементов. Использование контрастных веществ в фотоакустической визуализации может повысить точность и специфичность метода визуализации, что делает его многообещающим инструментом для широкого спектра клинических применений.

Разрешение оптико-акустических систем ограничено дифракцией ультразвуковых волн (и, как следствие, длиной волны в биологических тканях). Преодолеть этот барьер и получить разрешение до 25 мкм удалось за счет использования гидрофобного красителя, растворенного в масле, а затем в воде. Краситель хорошо поглощает свет на длине волны 780 нм; таким образом, он производит ультразвуковые сигналы с гораздо большей амплитудой, чем гемоглобин на этой же длине волны. С помощью этих контрастных агентов методом РАСТ были визуализированы *in vivo* кортикальные кровеносные сосуды и состояние гемодинамики коры головного мозга мыши на глубине до 4 мм [141–143].

Другой возможностью повышения разрешающей способности метода является применение не одномодового лазера, а широкополосного излучения. Метод, основанный на анализе поглощения разных длин волн, получил название мультиспектральной оптоакустической томографии (MSOT), которая формирует изображения на разных длинах волн и разрешает спектральные сигнатуры в каждом вокселе изображений, что

делает его мультиспектральным методом. MSOT в основном состоит из перестраиваемого лазерного источника, который гарантирует получение изображений на нескольких длинах волн, а также массива акустических преобразователей с цилиндрической фокусировкой или портативного ультразвукового приемника. MSOT позволяет одновременно получать анатомическую, функциональную и молекулярную визуализацию. Метод активно применяется при исследованиях рака молочной железы, визуализации сосудов, кожи и лимфатических узлов человека [144, 145]. Также с его помощью проводилась функциональная визуализация липидов в печени мышей [146, 147].

Также лазерно-ультразвуковые методы визуализации применяются для изучения оптически непрозрачных материалов, таких как углеродные армированные углепластики [148–152]. Вследствие рассеяния луча на неоднородностях слоистой структуры в объеме композитов расходимость ультразвукового пучка сильно возрастает с глубиной. Абсолютный максимум и полоса частот резонансного пика зависят от общего уровня пористости, образованной преобладающим типом дефектов: либо только микроскопическими сфероидальными пустотами, захваченными слоями эпоксидной смолы, либо дополнительными протяженными межслойными расслоениями. Диапазон достижимых глубин может быть расширен до десятков миллиметров. Однако пространственное разрешение, определяемое параметрами принимающей ультразвуковой системы, будет ограничено сотнями микрометров.

Учитывая особенности возбуждения, распространения и регистрации ультразвукового импульса в оптически непрозрачных объектах и не содержащих хромофорные элементы, можно сделать заключение, что применение лазерного ультразвука для формирования изображений с микрометровым разрешением сталкивается с рядом принципиальных трудностей, преодоление которых требует фундаментально нового технического оснащения и принципов приема и обработки сигналов.

Сравнивая методы визуализации на основе классического возбуждения и приема ультразвуковых волн, применяемых в сканирующей акустической микроскопии, и на основе лазерного возбуждения за счет оптико-акустического эффекта можно заключить следующее. Безусловно, визуализация глубинных структур с высоким разрешением недоступна для техники с лазерным возбуждением ультразвуковых импульсов. Высокое затухание пико- и фемтосекундных лазерных импульсов не дает высокоамплитудного возбуждения высокочастотного ультразвукового сигнала, повышение мощности лазера приведет к абляции тканей или плавлению освещаемой поверхности объекта. С другой стороны, естественный контраст оптико-акустических методов визуализации на гемоглобине открывает широкие возможности при исследовании капиллярной и

сосудистой системы живых организмов. Латеральное разрешение, достигаемое на глубинах не более 1 мм, будет сравнимо с оптическими методами визуализации, а информативность изображений на порядок выше. Кроме того, метод может давать дополнительную информацию о коэффициенте оптического поглощения и тепловых характеристиках объекта, а также существует возможность томографического построения сосудистой системы сложноорганизованных объектов благодаря совмещению с принимающей фазированной решеткой. Таким образом, применение оптико-акустического метода визуализации ограничено глубиной фокусировки пучка и в основном сосредоточено в области медико-биологических задач.

#### 1.4 Импульсная акустическая микроскопия

Сегодняшний интерес к импульсной акустической микроскопии определяется потребностью современных технологий и научных исследований в методах и средствах изучения микроструктуры и измерения локальных свойств с микрометровым разрешением не только на поверхности, но и в объеме исследуемых объектов. Современные технологии в значительной степени ориентированы на разработку и использование материалов со сложной управляемой микроструктурой. Создание таких материалов основывается либо на идее композита с упорядоченной и задаваемой микроструктурой, либо с градиентной внутренней микроструктурой, свойства которого регулируются как отдельными структурными элементами, так и пространственной структурой, формируемой такими элементами в объеме материала. Для значительной части материалов (полимерных композитов, армированных пластиков, матричных металлов, градиентных материалов и т. д.) именно сложная внутренняя микроструктура определяет их высокие потребительские качества. Кроме того, предъявляются повышенные требования к надежности изделий и материалов — для многих ее областей сегодня оказывается недопустимым наличие в материалах и изделиях структурных микродефектов, микротрещин и закрытых трещин, отслоений, включений микрометровых или субмикрометровых размеров. Соответственно, возникает необходимость в методах и средствах визуализации подобных дефектов в объеме материала или изделия. Большинство современных методов оказываются несостоятельными при неразрушающей, а для биологических объектов неинвазивной визуализации объемной микроструктуры и измерениях локальных свойств с микрометровым и субмикрометровым разрешением. И только импульсная акустическая микроскопия обеспечивает сегодня возможности таких

исследований, включая трехмерную реконструкцию объемной микроструктуры на достаточную глубину.

Не меньшее значение имеет применение импульсной акустической микроскопии в качестве техники локальных ультразвуковых измерений. Это связано с тем, что многие материалы и наноразмерные формы существуют только в виде малых образцов; с другой стороны, значительное место в современных технологиях занимают низкоразмерные системы — тонкие пленки, фольги, волокна и т. д.; или малые включения (фазы) в многофазных системах. Вязкоупругие свойства во многих случаях являются ключевым фактором, определяющим применение этих объектов. Измерение локальных упругих характеристик структурных компонент в многофазных системах является необходимым условием процесса разработки и создания композитных материалов с задаваемой упорядоченной архитектурой элементов. Только микроакустические методы, основанные на использовании высокочастотного фокусированного ультразвука, позволяют выполнять измерения упругих характеристик в таких системах, получать локальные значения и отображать их распределения по объему образца.

Особую область образуют ультразвуковые методы высокого разрешения в современной медицинской диагностике. Интерес к ультразвуку как к средству исследования структуры биообъектов определяется двумя основными особенностями его взаимодействия с биологической средой:

- достаточно эффективным проникновением в объем большинства биологических сред;
- особыми механизмами акустического контраста, вытекающими из характера взаимодействия ультразвукового излучения со структурными элементами биологических сред.

Первая из особенностей определила широкую востребованность акустического видения в медицинской диагностике. Вторая явилась решающей для развития гистологических и цитологических применений ультразвуковых методов — ультразвук позволяет наблюдать тонкую структуру тканей и клеток в их нативном состоянии без фиксации и окрашивания [8, 153–156]. Ультразвуковые исследования клеток *in vitro* были посвящены определению изменений вязкоупругих свойств как следствие процессов, происходящих в них. Ряд исследований был посвящен наблюдению за гибелью клеток. Установлено, что повышенная интенсивность отраженных сигналов от ядер, изменение затухания и спектра обратного рассеяния напрямую коррелируют с изменениями в ядре и ядерных структурах и предшествуют апоптозу [46, 157–159]. Имеется целый ряд задач медицинской диагностики, для которых требуется визуализация с существенно большим разрешением; при этом оказывается возможным согласиться с заметным уменьшением

глубины проникновения ультразвука. Речь идет об объектах и тканях, для которых существенно знание их микроструктуры (дерматологические исследования, сосудистая диагностика, тканевая инженерия). Для решения этих диагностических задач необходимо поднять разрешение до 5–20 мкм, а частоту зондирующего ультразвукового излучения — до 100 и даже 200 МГц. Импульсная акустическая микроскопия является идеальной техникой для решения сложных, а порой междисциплинарных задач при исследовании материалов и объектов биомедицинского назначения [A2,4,6,10,11].

В современных биологических и биотехнологических приложениях интерес к технике объемной визуализации связан прежде всего с ее применением в регенеративной медицине для нужд тканевой инженерии при создании и работе с тканевыми имплантатами, первоначально изготавливаемыми на основе искусственных или натуральных биополимерных матриц (скаффолдов), с внедряемым клеточным контентом. На всех стадиях работы с тканеинженерным продуктом требуется неинвазивное наблюдение его объемной микроструктуры — для изучения реальной объемной микроструктуры скаффолдов; для будущих имплантатов и оценки их структуры (пористости, ориентации и плотности формообразующих элементов, наличия воздушных включений и т. д.); для изучения процессов клеточной пролиферации — движения фронта пролиферации, клеточного заполнения по объему матрикса; для изучения процессов деградации и биодеградации исходного матрикса и замены его собственным соединительнотканым субстратом реконструируемой ткани. Каждый этап формирования и приживления имплантата требует неинвазивного контроля его объемной микроструктуры как *in vitro*, так и *in vivo*, его состояния и процессов, идущих в его объеме, как на стадии его создания, так и на стадиях его вживления и функционирования в организме. С учетом непоражающего характера ультразвукового излучения и достаточно эффективных механизмов ультразвукового контраста при отображении микроструктуры полимерных объектов и биологических тканей импульсная акустическая микроскопия представляется идеальным инструментом для изучения материалов и объектов тканевой инженерии.

Другой фундаментальной задачей, решаемой в рамках проведения акустомикроскопических исследований, является изучение процессов структурных изменений в объеме материалов под действием внешних физических факторов. Речь идет прежде всего об изучении процессов необратимого деформирования и разрушения композитных материалов со сложной внутренней микроструктурой — армированных композитов, нанокомпозитов, биополимерных композитов и тонковолокнистых материалов для тканевой инженерии. Например, в композитных материалах процесс

разрушения под действием механических нагрузок не сводится к простому механизму хрупкого или пластического разрушения, а представляет совокупность таких процессов, развивающихся на микроуровне для отдельных структурных элементов композита. При последовательном увеличении нагрузки возникают процессы нарастания и слияния микродефектов сплошности, переход их на макроуровень, сопровождающийся перераспределением нагрузок и разрушением. Изучение процессов микромеханического разрушения материалов в объеме реализовано в том числе и с применением импульсной акустической микроскопии [А45–50]. Отличительной особенностью таких исследований является высокая эффективность обнаружения элементов структурных изменений на акустических изображениях за счет свойственных акустической микроскопии естественных механизмов контраста на разрывах сплошности материала без внедрения дополнительных контрастных агентов, как, например, это необходимо для рентгеновской томографии (без фазового контраста).

Импульсная акустическая микроскопия благодаря своей универсальности нашла применение во многих отраслях науки и прикладного материаловедения, однако за всей этой легкостью и простотой стоит долгий путь анализа и интерпретации ультразвуковых данных от принципов формирования и приема сигналов до их преобразования в конечные растровые изображения. Сегодня, при проведении исследований с помощью акустической микроскопии важно решение нескольких задач:

- анализ физических принципов формирования выходного сигнала импульсного акустического микроскопа при взаимодействии с разномасштабными структурными элементами;
- теоретическое обоснование количественных методов и средств акустической визуализации, включая визуализацию распределения вязкоупругих характеристик объектов, измерение локальных значений скорости распространения и затухания волн в материалах с использованием сферических линз и разных конструктивных элементов, трансформирующих сходящийся пучок;
- исследование природы акустического контраста объектов, различающихся по физико-химическим свойствам и строению;
- формирование акустических изображений и их интерпретация, согласно теоретическим представлениям о рассеянии и отражении фокусированных пучков на структурных элементах в объеме материалов, включая характеристику отдельных компонентов гранулированных и слоистых структур, акустические изображения внутренних плоскостей, структур, зерен, анализ тонкопленочных гетерогенных объектов;

- совершенствование экспериментального оборудования в рамках фундаментальных вопросов и прикладных задач, в различных отраслях науки и промышленности, в том числе медицине и авиакосмической индустрии.

Вопросу формирования выходного сигнала, образованного в результате взаимодействия зондирующего пучка с различными элементами, уделяется центральное место при проведении исследований. В отражательной акустической микроскопии выходной сигнал фокусирующей системы формируется в иммерсионной жидкости при взаимодействии пучка с объектами, расположенными вблизи фокальной области акустической линзы. Простой случай для описания выходного сигнала — это взаимодействие с плоской границей образца. Общее выражение для выходного сигнала приемно-излучающей акустической системы получается, если поле в иммерсионной жидкости, создаваемое системой, представить в виде набора плоских гармонических волн, каждая компонента которой создает суммарное поле взаимодействия [160]. В рамках такого представления пространственный спектр излучения рассчитывается из распределения поля для гармонической составляющей с частотой  $\omega$  в произвольной плоскости  $(x; y)$ , где поле раскладывается в двумерный интеграл Фурье с пространственными частотами  $k_x$  и  $k_y$ . В случае сходящегося пучка в качестве плоскости  $(x; y)$  выступает фокальная плоскость пучка. Частотный спектр зондирующего излучения задается спектром сигнала, возбуждаемого пьезоэлектрическим преобразователем. Поле после взаимодействия с поверхностью объекта также представляет собой совокупность наборов плоских волн с различными частотами. Для фиксированной частоты набор включает компоненты пространственного спектра с различными направлениями распространения. Суперпозиция электрических полей на электродах пьезопреобразователя, обусловленная приемом различных компонент пространственного спектра отраженного излучения, определяет выходной сигнал  $V_\omega(z)$  фокусирующей системы на частоте  $\omega$  при различных положениях  $z$  относительно фокальной плоскости ультразвуковой фокусирующей системы:

$$V_\omega(z) = B_\omega \cdot e^{2 \cdot i \cdot k \cdot R} \cdot \iint \frac{dk_x \cdot dk_y}{k \cdot k_z} \cdot f(k_x; k_y) \cdot R(k_x; k_y) \cdot e^{2 \cdot i \cdot \sqrt{k^2 - q^2} \cdot z} \quad (1)$$

Здесь  $k = \omega/c$  — волновое число в иммерсии,  $c$  — скорость звука в иммерсионной жидкости;  $\vec{q} = \{k_x, k_y\}$  — латеральная компонента волнового вектора  $\vec{k}$ ,  $q = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  и  $k_z = \sqrt{k^2 - q^2}$  — нормальная компонента волнового вектора;  $B_\omega$  — амплитуда выходного

сигнала излучателя на частоте  $\omega$ ;  $R$  — радиус кривизны сферического волнового фронта в сходящемся пучке;  $f(k_x; k_y)$  — апертурная функция излучателя;  $R(k_x; k_y)$  — коэффициент отражения на границе иммерсии и образца.

Выражение (1), исходная точка для всего комплекса применений фокусированного ультразвука к исследованию структуры и свойств материалов, впервые была получена в рамках параксиального приближения А. Аталаром [25, 161] при анализе формирования выходного сигнала сферической акустической линзы в отражательном акустическом микроскопе. В дальнейшем формирование выходного сигнала акустического микроскопа неоднократно обсуждалось в рамках различных приближений [162-171]. Авторы этих работ приходили к выражению для выходного сигнала, аналогичному выражению (1). Такой результат закономерен — интегральная зависимость (1) является следствием только линейности приемно-излучающей системы. Она не зависит от деталей устройства фокусирующей системы, как не зависит и от подходов и методов, используемых для описания приема и возбуждения зондирующего излучения. Однако описанная выше схема вычисления выходного сигнала в действительности представляет собой способ расчета из первых принципов апертурной функции  $f(k_x; k_y)$  для конкретных ультразвуковых фокусирующих систем.

Получить универсальную формулу, описывающую любой выходной сигнал ультразвуковой системы, как показывает экспериментальный опыт, на данный момент невозможно. Присутствует множество факторов, влияющих на формирование выходного сигнала. Не законченной задачей на сегодня остается решение обратной задачи, когда по принятому сигналу необходимо восстановить форму и геометрию элемента, от которого был сформирован сигнал. На это накладывается ряд ограничений при приеме сигнала, связанных взаимной ориентацией оси пучка и элемента структуры, его положения относительно фокуса, присутствие рядом стоящих элементов, вносящих интерференционную составляющую в принимаемый сигнал, глубина элемента относительно поверхности материала и многое другое. Единственное, с чем соглашаются все специалисты, это классификация элементов, встречающихся в объеме материалов, на простые формы: сферическую, цилиндрическую и плоскую поверхности. Зная формирование сигнала от элементарных структурных единиц, можно проводить интерпретацию акустических изображений, но только в том случае, когда известны структурные элементы, из которых состоит материал. Основываясь на общей теории рассеяния и отражения ультразвуковых волн на сферических, цилиндрических элементах, в работах [172-180] были описаны принципы формирования выходных сигналов. В

частности, для сигнала, сформированного отражением от сферического элемента, выходной сигнал запишется [172]:

$$V(r_s, z_s) = \frac{2V_0}{1 - \cos \alpha} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n (-1)^n \cdot A_n (2 - \delta_{0m}) \cdot I_{nm}^2(r_s, z_s), \quad (2)$$

$$V_0 = 2\pi f^2 (1 - \cos \alpha) \cdot \frac{u_0}{k} \cdot e^{i(2kf - \pi/2)}, \quad (3)$$

где,  $V_0$  — сигнал от абсолютно жесткой, плоской поверхности, расположенной в фокальной плоскости;  $r_s$  и  $z_s$  — расстояния от элемента до оси пучка в перпендикулярной плоскости, и смещение вдоль оси пучка относительно фокуса соответственно;  $u_0$  — колебательная скорость на поверхности преобразователя;  $\alpha$  — угол раскрытия фокусированного пучка,  $A_n$  — константы, получаемые из граничных условий,  $I_{nm}$  — интегральные коэффициенты, рассчитываемые как

$$I_{nm}(r_s, z_s) = (-i)^m \int_0^{\alpha} e^{-ikz_s \cos \theta} \cdot P_n^m(\cos \theta) \cdot J_m(kr_s \sin \theta) \sin \theta \cdot d\theta. \quad (4)$$

Здесь  $P_n^m(\cos \theta)$  — присоединенные полиномы Лежандра,  $J_m$  — сферические функции Бесселя.

Выражения (2)–(4) в полной мере описывают формирование сигнала, однако при экспериментальном анализе выходных импульсов и оценке размеров элементов, отображаемых на акустических изображениях, необходимо использование некоего референтного сигнала, относительно которого будет проводиться оценка сигнала рассеянного, и учитывающего вклады коэффициентов отражения и прохождения ультразвукового пучка в объем материала, затухание в иммерсии, и коэффициенты, обусловленные эффективностью преобразователя. Решение прикладных задач без учета вклада перечисленных параметров невозможно. При изменении условий эксперимента изменяются результаты ультразвуковой визуализации, информативность изображений и их интерпретация.

Решению другой фундаментальной проблемы в области ультразвуковых методов визуализации высокого разрешения, а именно: анализ взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка цилиндрическими элементами объемной микроструктуры представляет огромный практический интерес как в биомедицинской практике (изучение волокнистых материалов биомедицинского применения), так и в аэрокосмической области

(углеродные армированные композитные материалы). Тип, размер, ориентация и плотность упаковки волокон в объеме материала влияют на интенсивность рассеяния и на конечную эффективность ультразвуковой микроскопии при визуализации глубинных структур. Теоретическая оценка интенсивности рассеяния ультразвукового пучка на цилиндрических элементах проводится с середины XX века [177–180]. Лямшев в своих работах [179, 180] один из первых описал сечение рассеяния ультразвука от цилиндрических элементов, он также показал зависимость сечения рассеяния от угла наклона между осью падающего пучка и осью цилиндра. Им было предсказано и экспериментально подтверждено, что в цилиндрах может возникать сильное не зеркальное отражение при возбуждении свободных волн, распространяющихся вдоль цилиндра, за счет вклада в рассеянное излучение вытекающих поверхностных волн. Такой эффект наблюдался только для цилиндров, удовлетворяющих условию  $ka \gg 1$  ( $k$  — волновое число,  $a$  — радиус цилиндра). Описанию рассеяния на малоразмерных элементах ( $ka \ll 1$ ) было посвящено малое количество работ, что было связано с небольшим интересом к такого рода элементам. Сегодня при переходе к микромасштабным задачам, важно понимание интенсивности рассеяния и его вклад в выходной сигнал при взаимодействии сфокусированных ультразвуковых пучков с цилиндрическими включениями, диаметром много меньшим длины волны зондирующего ультразвука. Стоит отметить, что работы по теоретическому анализу рассеяния на цилиндрических элементах включали, как правило, только оценку сечения рассеяния [177, 178, 181], и не использовали выражения для выходного сигнала. Оценочные представления о сечении рассеяния при  $ka \ll 1$  использовались в приближении рэлеевского рассеяния:

$$\sigma \sim (ka)^4 \cdot L, \quad (5)$$

где  $L$  — длина цилиндра.

В конечном счете, в случае фокусированного пучка параметры отраженного или обратно-рассеянного излучения определяются взаимодействием зондирующего ультразвука с объектом в фокальной области пучка. Для фокусирующих систем выходной сигнал будет определяться амплитудой сферической волны, выходящей с угловой апертурой из точки фокуса приемника. В частности, из-за равенства нулю угловой апертуры падающего излучения нулевым будет выходной сигнал акустической линзы при падении плоской волны. Для любого точечного источника выходной сигнал приемной фокусирующей системы будет максимальным при помещении точечного излучателя в фокус системы. При перемещении такого источника внутри фокальной перетяжки вся

поверхность приемника остается в пределах первой зоны Френеля, и выходной сигнал изменяется слабо. При выходе точечного источника за пределы фокальной перетяжки поверхность приемника включает уже несколько зон Френеля; соответственно, выходной сигнал становится существенно меньше и осциллирует при изменении позиции источника. В случае малоразмерных (точечных) элементов амплитуда выходного сигнала будет зависеть от природы рассеивателя. Акустически жесткие и мягкие элементы генерируют разные по интенсивности поля рассеяния, что сказывается на величине выходного сигнала.

В случае отражения от внутренних протяженных границ раздела, когда взаимодействие происходит по всей площади фокального пятна, на выходной сигнал влияет множество изменяющихся факторов: от толщины границы раздела и коэффициента отражения до апертурной функции, которая не учитывается в случае с симметричными объектами, такими как сфера и цилиндр. Данные о принимаемом излучении используются для визуализации элементов внутренней структуры. В случае сканирующей акустической микроскопии построение изображений происходит прямым путем без сигнальной обработки. Набор эхо-импульсов (А-скан), регистрируемых в точке наблюдения, сохраняется в памяти управляющего компьютера вместе с координатами точки наблюдения. Изображения формируются растровым образом при сканировании зондирующим ультразвуковым пучком по поверхности объекта. В результате сканирования формируется многомерная база данных — 3D-акустическое изображение микроструктуры объекта. Выделение эхо-импульсов с определенным временем задержки позволяет выбирать только сигналы от элементов на данной глубине внутри объекта, и отображать их величину в градациях серого, формируя акустические изображения (С-сканы) структуры объекта на фиксированной глубине. Развертка эхо-импульсов, регистрируемых при одномерном движении акустического объектива, передает структуру образца в его поперечном сечении (В-скан). Трехмерная микроструктура объекта восстанавливается путем ее послойной визуализации С-сканов по глубине. Эти простые представления с успехом используются для описания механизмов формирования выходного сигнала акустического микроскопа и для интерпретации наблюдаемых ультразвуковых изображений.

## 1.5 Выводы

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. С использованием фокусированных ультразвуковых пучков возможно проводить визуализацию и исследования внутренней структуры сложноорганизованных материалов и объектов, выявлять особенности вязкоупругих свойств материалов и их распределение по образцу. В акустической микроскопии применяется частотный диапазон от десятков МГц до единиц ГГц, что обеспечивает пространственное разрешение от десятков микрометров до долей микрометров, на глубину внутри образца до 10 мм при частотах в несколько десятков МГц. Применение акустической микроскопии зачастую является актуальным для объектов, исследования которых требуют неразрушающей, а для биологических объектов — неинвазивной визуализации объемной микроструктуры и измерений локальных свойств с микрометровым и субмикрометровым разрешением. Особенности акустической микроскопии делают метод востребованным и незаменимым в ряде областей: медицине, биологии, промышленном материаловедении, дефектоскопии и прочих областях.

Широкое практическое применение в медицине и промышленности нашли системы фокусированного ультразвука, формируемого фазированными решетками, которые характеризуются высоким быстродействием за счет электронной перестройки диаграммы направленности ультразвукового пучка. Быстрое изменение положения фокуса системы позволяет регистрировать отдельные отклики от пространственно-разделенных элементов структуры. В подавляющем большинстве случаев, электронное, секционное сканирование объекта реализуется только для одномерных низкочастотных ультразвуковых фазированных решеток. Размеры элементов фазированных решеток не должны превышать длину волны ультразвука, поэтому из-за проблем технологического характера их рабочие частоты как правило не превышают 20 МГц. Тем не менее проводятся разработки по синергетическому применению фазированной решетки и акустической микроскопии, т. н. многоэлементной акустической микроскопии, состоящей из двумерной фазированной решетки с линзовой системой фокусировки. Путем обработки пространственно-временного сигнала решетки в такой схеме возможно производить электронную фокусировку и сканирование в продольном и поперечном направлениях в области естественного фокуса линзы. Ограничением метода также можно считать недоступность применения высоких частот для формирования многоэлементных компонент.

Альтернативным методом к классической акустической микроскопии является оптико-акустическая микроскопия, в основе которой лежит лазерное возбуждение объемных упругих волн в объекте за счет оптико-акустического эффекта. Визуализация

глубинных структур с высоким разрешением не доступна для техники с лазерным возбуждением ультразвуковых импульсов. Высокое затухание пико- и фемтосекундных лазерных импульсов не дает высокоамплитудного возбуждения высокочастотного ультразвукового сигнала, а повышение мощности лазера приведет к абляции тканей или плавлению освещаемой поверхности объекта. С другой стороны, естественный контраст оптико-акустических методов визуализации на гемоглобине открывает широкие возможности при исследовании капиллярной и сосудистой системы живых организмов. Латеральное разрешение, достигаемое на глубинах не более 1 мм, будет сравнимо с оптическими методами визуализации, а информативность изображений на порядок выше. Применение оптико-акустического метода визуализации ограничено глубиной фокусировки пучка, и в основном сосредоточено в области медико-биологических задач.

Импульсная акустическая микроскопия благодаря своей универсальности нашла применение во многих отраслях науки и прикладного материаловедения, от клеточной биологии и медицины до материалов авиационной и космической промышленности. Импульсное возбуждение сигналов позволяет регистрировать сигналы от элементов внутренней структуры, расположенных на разных глубинах, что позволяет использовать временную селекцию эхо-импульсов при построении изображений. Одновременно с этим длиннофокусные пучки за счет малой угловой апертуры обеспечивают проникновение в исследуемый объем всех лучей внутри падающей угловой апертуры и минимальное искажение формы пучка в объеме образца после прохождения его границы с иммерсионной жидкостью. Благодаря комплексности получаемых данных об объемной микроструктуре и локальных упругих характеристиках импульсная акустическая микроскопия остается одним из востребованных методов исследования материалов.

Важным аспектом при интерпретации акустических изображений 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 качества и информативности формируемых изображений объектов с помощью импульсной акустической микроскопии необходима разработка аналитических подходов 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 данные

аналитические подходы могут применяться при интерпретации акустических изображений любых исследуемых объектов от биологических до твердотельных, в структуре которых встречаются малоразмерные точечные (сферические), линейные (цилиндрические) либо протяженные (плоскости) элементы, с вариативными вязкоупругими характеристиками.

## Глава 2. Измерение упругих характеристик материалов с применением фокусированных ультразвуковых пучков

Упругие характеристики принадлежат к числу фундаментальных свойств твердых тел. Долгое время объектами упругих исследований были совершенные тела с однородной макро- и мезоструктурой — кристаллы, стекла и т. д. Сегодня наблюдается возрастающий интерес к структурно-организованным материалам и объектам, характеризующимся как градиентным распределением свойств, так и представляющим собой многофазные системы с резкими межфазными границами. Их изучение и применение требует не только знания интегральных характеристик объектов, но и данных о локальном распределении свойств по объему образца.

Существует ограниченный круг экспериментальных методик для локальных упругих измерений. Как правило, они являются ультразвуковыми, и базируются на возбуждении и приеме ультразвука и измерении времени его распространения на определенном расстоянии. Локальный характер взаимодействия зондирующего ультразвука с исследуемым объектом обеспечивается либо использованием фокусированных ультразвуковых пучков [182, 183], либо точечным возбуждением локального ультразвука, например, за счет импульсного нагрева в фокальной зоне лазерного пучка пико- и фемтосекундными лазерными импульсами [116, 184, 185].

Наиболее эффективной и доступной методикой для измерения локальных значений объемных звуковых скоростей являются импульсные измерения с использованием фокусированного ультразвука [183, 186, 187]. Пучок создается в иммерсионной жидкости фокусирующей системой (фокусирующим преобразователем, акустической линзой, фазированной решеткой излучателей) и взаимодействует с исследуемым объектом, размещенным в иммерсии вблизи фокальной области зондирующего пучка. Взаимодействие носит локальный характер, оно определяется структурой и локальными свойствами исследуемого объекта внутри фокальной области зондирующего пучка. Фокусированный импульс падает по нормали на плоскопараллельный образец. Время задержки между эхо-импульсами от передней поверхности и дна образца, распространяющимися в фокальной перетяжке, позволяет, по известной толщине образца, находить значение скорости звука внутри фокального пятна. Эхо-импульсы от дна формируются за счет распространения в образце различных типов упругих волн; соответственно, описываемая техника дает возможность одновременно измерять локальную величину скорости как продольных, так и поперечных волн.

Техника микроакустических измерений использовались для измерения локальных упругих характеристик в ряде актуальных современных объектов — в графитовых [188] и фуллеритовых [189, 190] структурах; в нанокompозитах [191–193] [A23–27], армированных композитах [194, 195], полимерах с распределенной степенью кристалличности [196] [A3,10], сплавах и керамиках для измерения локальных упругих свойств [197] [A31–33,62,63]. В каждом случае имелась своя причина для проведения локальных измерений – малые размеры образцов; принципиальная структурная и механическая неоднородность, сложность механической обработки образца и т. д. В данной главе будут рассмотрены и описаны основные методики по измерению локальных значений скоростей распространения ультразвуковых волн в материалах различной природы.

## 2.1 Анализ свойств изотропных материалов

Основным видом ультразвуковых измерительных и визуализационных систем являются системы на отражение, в которых для приема отраженного/рассеянного излучения используется тот же преобразователь, с помощью которого создавался в иммерсионной жидкости зондирующий ультразвуковой пучок. Для анализа микроструктуры и упругих характеристик применяются длиннофокусные пучки с небольшими угловыми апертурами  $2\theta_m$  и ультракороткие зондирующие импульсы. Использование пучков с небольшими углами раскрытия  $\theta_m \sim 8-11^\circ$  позволяет с невысокой разрешающей способностью фокусирующей системы (диаметр фокального пятна  $d_f \sim 3-4\lambda$ , определяемый длиной  $\lambda$  зондирующего ультразвука) проникать вглубь материала с минимальными потерями по интенсивности сигнала. Пучок проникает в объем образца, порождая импульсы от элементов внутренней микроструктуры и дна образца. В случае, когда размеры элементов внутренней микроструктуры существенно меньше длины волны ультразвукового излучения, ультразвуковые волны проходят через материал беспрепятственно, а материал считается акустически однородным. При прохождении через акустически однородные материалы эхо-импульсы формируются только при отражении ультразвуковых волн от поверхности и дна образца. Узкие зондирующие сигналы позволяют принимать отраженные сигналы от близкорасположенных границ, что определяет возможность рассчитывать скорости распространения объемных волн в тонких пленках и пластинках. Длительность сигналов и форма сигналов напрямую влияют на точность при измерении времени распространения ультразвука от поверхности до дна образца и обратно. Широкие импульсы или импульсы без резкого переднего фронта

(Рисунок 2.1а) снижают точность определения времени задержки между сигналами, а наряду с малыми толщинами образца незначительный разброс значений времени пробега даст существенную погрешность измерения скорости ультразвуковых волн. Сигналы с резким фронтом и минимальным по длительности хвостом (Рисунок 2.1б) позволяют с высокой точностью (до 2 нс при частоте АЦП 1000 МГц) определять положения эхо-импульсов и измерять временную задержку между ними.

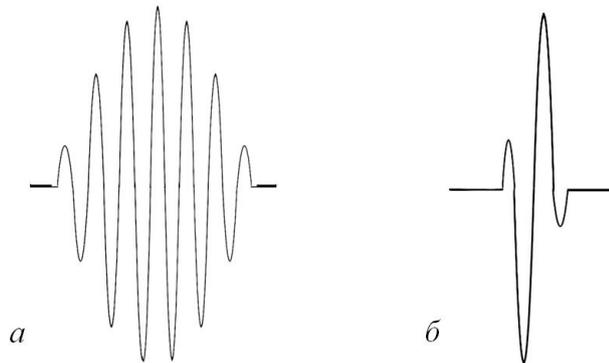


Рисунок 2.1 - Зондирующие сигналы с плавным нарастанием амплитуды (а) и резким фронтом импульса (б).

Другая систематическая ошибка в измерениях проявляется за счет трансформации формы сигналов, отраженных от границ объекта. Изменение формы эхо-импульсов вызвано смещением акустической линзы по направлению к образцу. Смещение фокуса линзы с поверхности вглубь образца необходимо для формирования четких сигналов, отраженных от дна образца. Изменения в первую очередь проявляются у сигнала от передней поверхности пластины (В-сигнал), от которого производится отчет времени пробега продольных и поперечных ультразвуковых волн по объекту. При фокусировке зондирующего пучка на поверхности образца В-сигнал соответствует форме зондирующего импульса  $V_0(t)$ :

$$V_0(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} B \cdot R \cdot e^{-i\omega t} d\omega, \quad (1)$$

$$B = A \cdot \rho \cdot c \cdot V_n \cdot r \cdot e^{ikr}, \quad (1a)$$

где  $B$  — постоянная, характеризующая фокусирующий преобразователь с радиусом кривизны  $r$ ;  $A$  — коэффициент эффективности преобразования электрического сигнала в механические колебания;  $V_n$  — нормальная компонента колебательной скорости на

поверхности излучателя;  $c$  — скорость звука в иммерсии;  $\rho$  — плотность иммерсии,  $\omega$  — частота. В остальных случаях  $B$ -сигнал имеет интегральную форму  $\int V_0(t)dt$  и состоит из двух частей — одна часть обусловлена отражением нормальных компонент углового спектра зондирующего пучка, вторая связана с участием компонент от края излучателя. С увеличением смещения акустического объектива от фокальной позиции амплитуда  $B$ -сигнала уменьшается; происходит разбегание во времени импульсов, обусловленных распространением волн от центральной и краевой зоны излучателя, вплоть до полной трансформации обоих импульсов в «интегральную» форму. С другой стороны, смещение  $z$  фокуса линзы с верхней границы образца в сторону нижней границы позволяет сформировать, при разных величинах  $z$ , максимумы сигналов продольных  $L$ - и поперечных  $T$ -волн, а также  $LT$ -сигнала, обусловленного сочетанием распространения разных мод в прямом и обратном направлении. Форма  $L$ -,  $LT$ - и  $T$ -сигналов в области фокуса определяется как:

$$V_\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V_0(\omega)}{\sqrt{\omega}} e^{-i\omega t} d\omega, \quad \alpha = L, LT, T. \quad (2)$$

Подынтегральный множитель  $\sqrt{\omega}$  отвечает за смену фазы сигналов, в результате чего  $L$ -,  $LT$ - и  $T$ -сигнал оказываются перевернутыми относительно референтного  $B$ -сигнала. Важным при точном определении времени распространения волн оказывается не только амплитуда и длительность сигнала, но и его форма, эти особенности должны учитываться при расчетах, тем самым оценивая возможную погрешность измерения.

Расчет упругих характеристик сводится к анализу А-сканов (Рисунок 2.2), по которым проводятся измерения времени задержки между сигналами от поверхности до дна образца, и, соответственно, определяются скорости распространения упругих волн в материале.

$$C_L = \frac{2d}{\tau_L}, \quad (3)$$

$$C_T = d / \left( \tau_{LT} - \frac{d}{C_L} \right), \quad (4)$$

где  $\tau_L$  и  $\tau_{LT}$  — время задержки между сигналом от поверхности и сигналом от дна образца при прохождении только продольных  $L$  и при смешанном прохождении продольных и поперечных  $T$  волн,  $d$  — толщина образца. Зондирующий ультразвуковой пучок

генерирует в объеме твердого материала продольную и поперечную упругие волны, распространяющиеся от поверхности до дна образца и обратно, поэтому на эхограммах присутствуют сигналы, сформированные разными модами. В совокупности с данными о плотности материала рассчитываются упругие модули – сдвиговый модуль  $G$ , модуль всестороннего сжатия  $K$ , модуль упругости  $E$  и коэффициент Пуассона  $\mu$  [198].

$$G = C_T^2 \cdot \rho, \quad (5)$$

$$K = C_L^2 \cdot \rho - \frac{4}{3} \cdot C_T^2 \cdot \rho, \quad (6)$$

$$E = \frac{9 \cdot K \cdot G}{3 \cdot K + G}, \quad (7)$$

$$\mu = \frac{E}{2G} - 1, \quad (8)$$

где  $C_L$  и  $C_T$  — скорости распространения продольных и поперечных звуковых волн в материале,  $\rho$  — плотность материала.

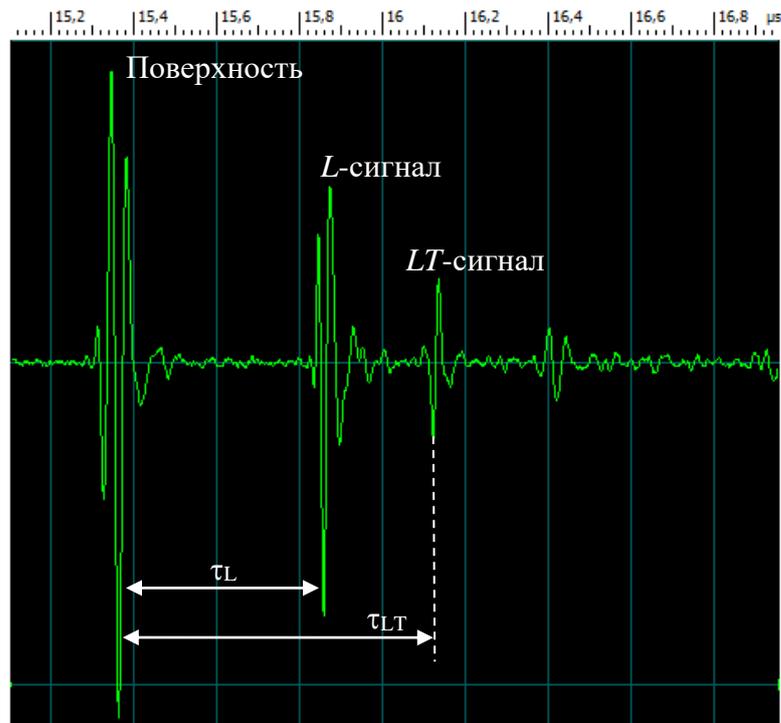


Рисунок 2.2 - Расположение сигналов на эхограмме для расчета скоростей распространения продольных и поперечных (сдвиговых) волн в образце.  $L$  — сигнал от дна образца при прохождении продольных волн,  $LT$  — сигнал, отраженный от дна образца при конверсии продольных и поперечных волн.

Особой задачей при расчете локальных значений скоростей звука стоит точное определение значения толщины образца. Погрешность при измерении размеров исследуемой плоскопараллельной пластинки с помощью классического механического микрометра составляет порядка 5 микрометров (половина цены шкалы деления). Как правило, на практике редко встречаются подготовленные пластинки с плоскопараллельными границами. С изменением формы образца и геометрии поверхности происходит рост погрешности при локальном измерении толщины. Вероятность точного попадания щупа микрометра в точку ультразвуковых изменений стремится к нулю. Для определения толщины образца в непосредственном месте получения ультразвуковых данных о временах задержки эхо-импульсов предпочтительнее всего использовать методику, получившую название «time of flight» (по времени пролета в иммерсии). Методика позволяет рассчитывать толщину образца в заданной точке по ультразвуковым данным, что значительно минимизирует погрешность при расчете упругих характеристик. Расчет толщины заключается в определении времени пролета ультразвуковых волн по объему иммерсионной жидкости от точки на поверхности образца до подложки, на которой расположен образец. На Рисунке 2.3 представлен В-скан со схемой расчета толщины образца. Из-за разницы в скоростях распространения ультразвуковых волн в воде и образце, одно и то же расстояние, равное толщине образца  $d$ , преодолевается ультразвуком за разное время  $t$ . Поскольку скорость распространения ультразвуковых волн в воде является табличной величиной ( $C_w=1490$  м/с при температуре  $23^\circ\text{C}$ ), то на основе значения  $C_w$  рассчитывается толщина образца  $d$ , как половинное произведение скорости на время.

$$d = \frac{1}{2} \cdot C_w \cdot t. \quad (9)$$

Здесь множитель  $1/2$  связан с тем, что прием сигналов происходит при отражении, следовательно, ультразвуковая волна пробегает двойное расстояние: от поверхности до дна объекта и обратно. В результате поочередной подстановки формул (3) и (4) в уравнение (9) можно получить выражения для определения скорости распространения продольных и поперечных волн:

$$C_L = \frac{C_w \cdot t}{\tau_L}, \quad (10)$$

$$C_T = \frac{C_L \cdot C_B \cdot t}{2C_L \tau_{LT} - C_B \cdot t} \quad (11)$$

Подставив в уравнение (11) выражение для продольных волн (10) получим:

$$C_T = \frac{C_B \cdot t}{2\tau_{LT} - \tau_L} \quad (12)$$

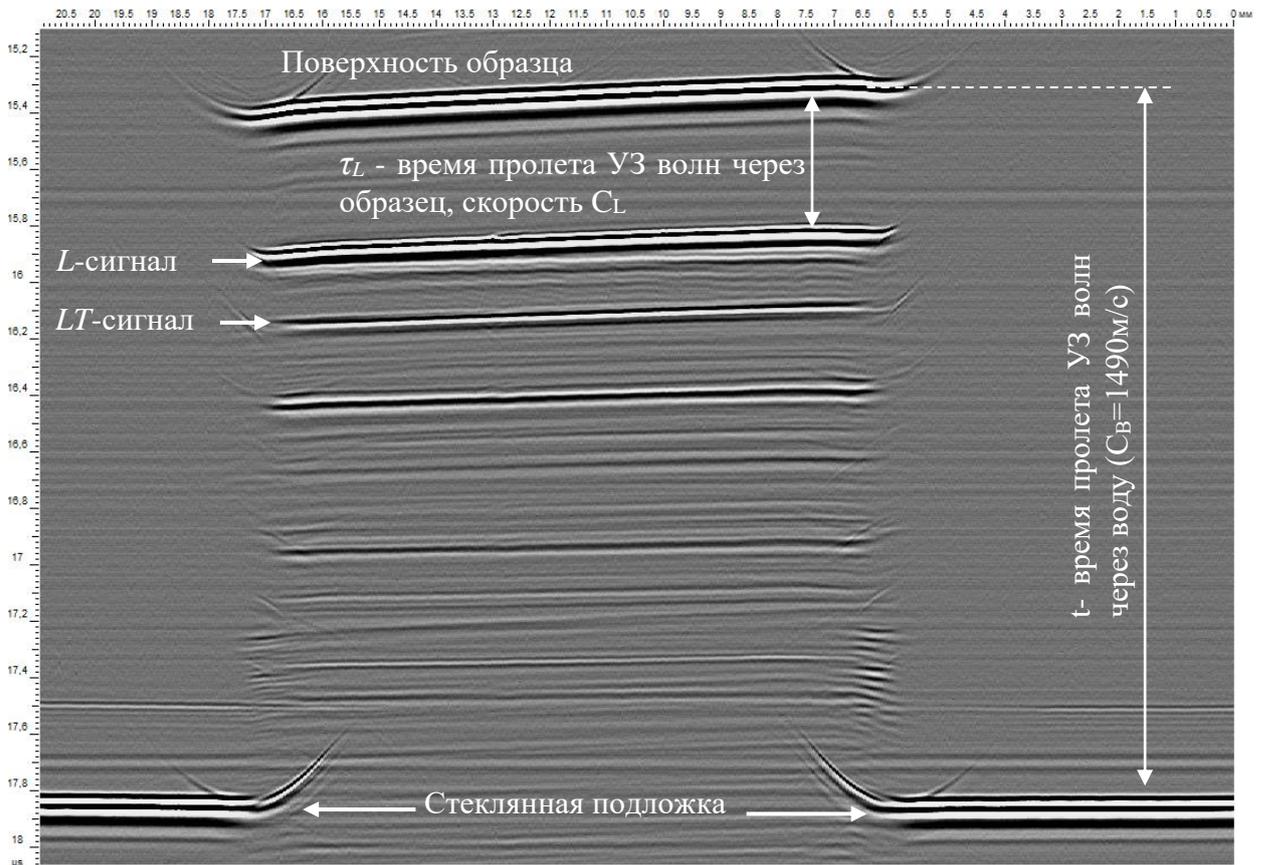


Рисунок 2.3 - В-скан керамической пластинки на стеклянной подложке для расчета локальной толщины образца.

Таким образом, выражения (10) и (12) позволяют локально рассчитывать скорости распространения ультразвуковых волн без прямого нахождения толщины образца. Ошибка при расчете скоростей звука будет определяться только точностью позиционирования эхо-импульсов и их формой.

Некоторые анизотропные материалы (например, полимерные материалы) характеризуются низкими значениями скорости объемных упругих волн. Достаточное для регистрации возбуждение продольных волн в полимерах достигается нормально падающими компонентами пучка, но прием поперечной моды сильно усложняется. Отчасти из-за того, что поперечная мода формируется только за счет наклонных

компонент сходящегося пучка, которые априори обладают меньшей ударной энергией, чем центральная часть пучка. В первую очередь в полимерах наблюдается сильное затухание поперечных волн, что связано с надмолекулярной структурой материалов, механизм передачи упругого возмущения в аморфной разряженной среде (с низкой плотностью) затруднен ввиду отсутствия прямых связей между скрученными полимерными цепочками.

Для регистрации сигналов, обусловленных отражением поперечных волн от нижней границы полимерного образца, необходимо выполнить ряд условий при проведении экспериментов. Ввиду сильного затухания необходимо уменьшить толщину исследуемого полимера. Исследование тонких образцов затруднительно с применением низкочастотных излучателей, которые обладают широким зондирующим сигналом, что может повлиять на регистрацию сигналов низкой амплитуды. В частности,  $LT$ -сигнал (сигнал смешанной моды) может попасть в хвост  $L$ -сигнала высокой амплитуды. Высокочастотные пучки, обладающие узкими сигналами, позволяют разделять сигналы с минимальным временем задержки. Еще одной составляющей при измерениях является эффективность отражения волн на нижней границе полимерного образца. Для повышения коэффициента отражения под образцом формируется воздушная камера, благодаря которой коэффициент отражения  $R \approx 1$ . Стоит учитывать, что повышение амплитуды будет наблюдаться у всех отраженных на нижней границе сигналов. Важным компонентом при регистрации сигналов низкой амплитуды является фокусировка зондирующего пучка на нужной глубине даже на тонких объектах. Ультразвук, прошедший через границу иммерсии и объекта, распространяется в виде сходящихся пучков продольных или поперечных волн. Продольная и поперечная мода характеризуются разными углами схождения и формируют на оси линзы новые фокусы, расположенные на разной глубине от поверхности объекта. Для формирования максимума сигнала, отраженного на нижней границе образца, необходимо сместить акустическую линзу так, чтобы фокальная плоскость интересующих волн попала на дно образца. Величина смещения зависит от свойств материала и иммерсионной жидкости. Для формирования максимумов сигналов  $L$ ,  $T$  и  $LT$  необходимо сместить фокус линзы с поверхности образца толщиной  $d$  на величину  $\Delta z$ , рассчитываемую как:

$$\Delta z_{L,T} = d \cdot \frac{c_{L,T}}{c}, \quad (13)$$

$$\Delta z_{LT} = \frac{d}{2} \cdot \frac{c_L}{c} + \frac{d}{2} \cdot \frac{c_T}{c}. \quad (14)$$

В данном случае для первоначального расчета величины смещения значения скоростей звука берутся прикидочные, чтобы понять порядок смещения акустического объектива в сторону поверхности образца. А ввиду наличия протяженной фокальной перетяжки у низкоапертурных пучков, максимум сигналов сохраняется в некотором диапазоне смещений по вертикали. На Рисунке 2.4 представлены экспериментальные результаты приема и визуализации сигналов продольных и поперечных волн в нанокомпозитах на основе эпоксидной смолы с графитовыми нанопластинами и терморасширенным графитом [A23]. Присутствие углеродного наполнителя существенно повышает локальное затухание ультразвука, однако на эхограммах (Рисунок 2.4а, в) видны слабые, но четкие и оформленные  $LT$ -сигналы, позволяющие проводить расчеты скорости звука. В центральной части В-скана (Рисунок 2.4б) прослеживается рост яркости линии  $L$ -сигнала, что связано с наличием воздушной области под образцом и ростом коэффициента отражения. С другой стороны, скопление крупных элементов терморасширенного графита (правая сторона В-скана, Рисунок 2. 4г) делает невозможным прием сигналов от нижней границы, сигналы от дна отсутствуют. В Таблице 2.1 приведены результаты экспериментальных расчетов некоторых полимеров и композитов на их основе.

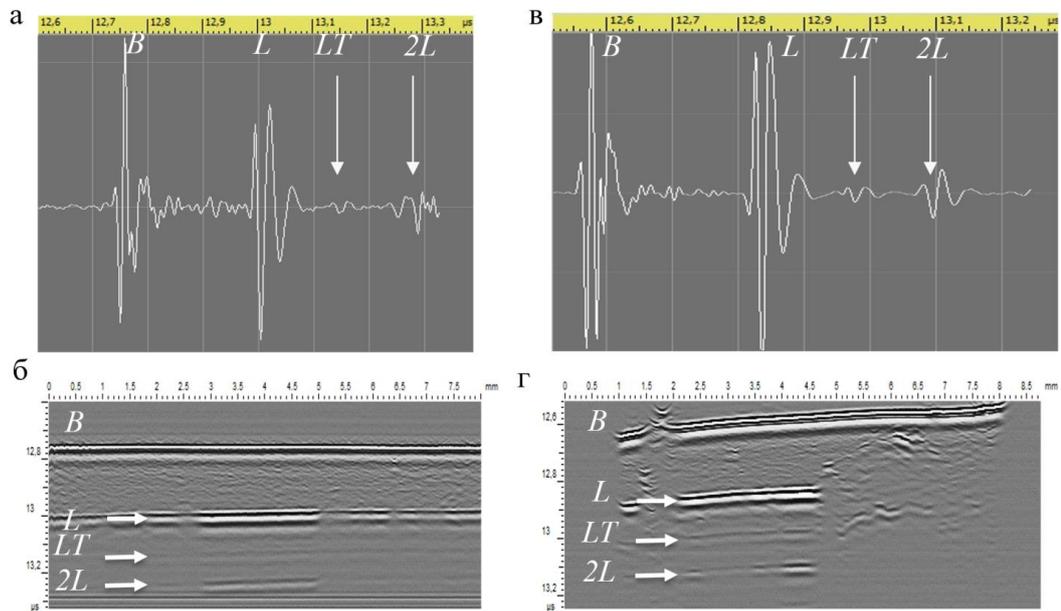


Рисунок 2.4 - Прием эхо-импульсов для расчета поперечной моды в нанокомпозитах на основе эпоксидной смолы с добавлением графитовых нанопластинок (а), (б) и терморасширенного графита (в), (г). Верхняя линия — эхограммы, полученные в центральных областях, нижняя линия — В-сканы образцов.  $B$ -сигнал от поверхности,  $L$ -сигнал от дна при прохождении продольных волн,  $LT$ -сигнал от дна при прохождении смешанной моды продольной + поперечной.  $2L$ -двойное переотражение продольных волн. Рабочая частота 100 МГц. Толщина 400 мкм. [A23]

Таблица 2.1 - Экспериментальные данные расчета скоростей для продольных и поперечных волн в полимерах и композитах на их основе [А7,14,23].

Материал	Скорость продольных волн, ± 10 м/с	Скорость поперечных волн, ± 10 м/с
Эпоксидная смола (EPOXY)	2880	1370
Композит EPOXY+GNP1% (графитовые нанопластики)	3000	1400
Композит EPOXY+EG1% (терморасширенный графит)	3070	1450
Поли(L,L-лактид) кристаллический (PLLA)	2280	1160
Композит PLLA+HA20% (гидроксиапатит)	2400	1260
Поли(D,L-лактид)	2220	1150

## 2.2 Анизотропия упругих характеристик армированных углепластиков

Композитные армированные материалы в контексте высокоэффективных материалов для конструкционных применений используются с начала 1960-х годов. Для анализа механических и прочностных свойств композитов первоначально использовались стандартные методы испытаний и исследований металлов и других однородных и изотропных строительных материалов. Однако вскоре было признано, что такие армированные материалы, ввиду своей неоднородности и анизотропности (ортотропности), требуют особого внимания при определении механических и упругих свойств.

Основным структурным элементом углепластика является однонаправленная пластинка (препрег), то есть тонкий слой, состоящий из тонких (3–6 мкм) армирующих волокон, ориентированных в одном направлении и встроенных в матрицу, такую как полимер. Другой случай – это тканые слои, когда волокна собираются в нити и пучки и переплетаются для образования слоя ткани, тонкого мата из перпендикулярно ориентированных прядей или в какой-либо подобной форме.

В процессе структурного проектирования эти отдельные препреги укладываются друг на друга и склеиваются вместе, чтобы сформировать ламинат с желаемыми

свойствами. Такой ламинат можно сделать настолько сложным, насколько это необходимо для удовлетворения заданным критериям дизайна, добавляя все больше и больше слоев необходимой ориентации, форм армирования и типов материалов. Особенностью является тот факт, что каждый слой обладает анизотропией механических и упругих свойств. Модули упругости в направлении укладки волокон существенно выше, чем в двух других перпендикулярных направлениях. Укладывая слои в разных направлениях, можно добиться высоких значений прочностных характеристик при одноосных нагрузках в плоскости композита. Нагрузка, приложенная к композиту, будет распределяться на волокна, уложенные вдоль оси механических усилий.

Присутствие анизотропии означает, что в определенных направлениях распространение упругих волн в углеродном препреге будет более быстрым, чем в других. Особенность распространения упругих волн в слое препрега напрямую связана с природой углеродного волокна, а скорости распространения волн в волокнах и слое будут описываться природой движения волн в графите.

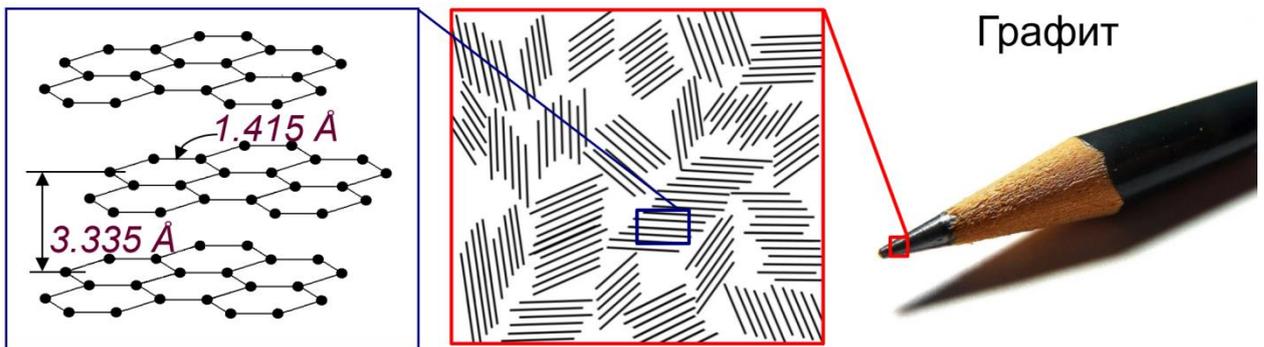


Рисунок 2.5 - Структура графита

Графит (Рисунок 2.5) характеризуется двумя постоянными решетки: расстоянием между атомами в слое 1,415 Å и расстоянием между слоями 3,335 Å, которое в два раза выше межатомного, поэтому упругое взаимодействие между атомами углерода в слое (C=C-связь) с гексагональной решеткой существенно выше, взаимодействия между графитовыми слоями. Скорость распространения упругих волн напрямую зависит от межатомного взаимодействия, экспериментально найденные значения это подтверждают. При распространении ультразвука перпендикулярно графитовым слоям скорость продольных волн составит 4000–4500 м/с и поперечных волн 1500–2500 м/с. В то время как при пропускании ультразвука вдоль графитовых слоев скорость продольных волн составит 21000 м/с, что превосходит значение скорости в алмазе 19000 м/с, однако сдвиговая компонента стремится к нулю и составляет не более 600 м/с.

Подобно графиту углеродное волокно также обладает анизотропией благодаря своей микроструктуре (Рисунок 2.6). Оказывается, волокно в своем объеме структурировано, и структура эта напоминает стопку графитовых слоев, уложенных радиально (Рисунок 2.6а) либо аксиально (Рисунок 2.6б), плоскость графитовых слоев направлена вдоль оси волокна. Такая структура волокон определяет их анизотропию; физико-механические свойства вдоль волокна на несколько порядков выше. При укладке в одном направлении несколько тысяч таких волокон формируется тонкий препреговый слой, который должен обладать схожими свойствами вдоль направления укладки. Таким образом, скорость ультразвуковых волн вдоль волокон должна быть сопоставимой со скоростью волн вдоль графитовых слоев.

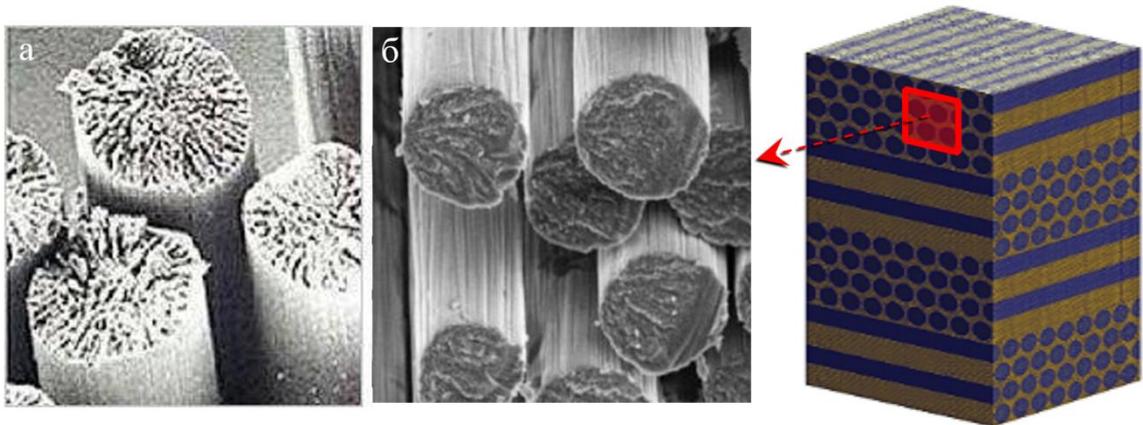


Рисунок 2.6 - Микрофотографии углеродных волокон с радиальным (а) и аксиальным (б) внутренним строением графитовых слоев.

Экспериментальное измерение скорости распространения ультразвуковых волн вдоль единичного волокна задача практически невыполнимая ввиду малости диаметра волокна (3–5 мкм), для оценки скорости продольных волн используют слой препрега, зафиксированный в полимерной матрице (эпоксидной смоле). В качестве зондирующего пучка используются узкие фокусированные пучки высокочастотного ультразвука. В таком случае узкий пучок диаметром 45–60 мкм полностью размещается в слое углеродных волокон толщиной 150–250 мкм. Ультразвук распространяется вдоль множества волокон, соединенных полимером, поэтому значение скорости продольных волн является усредненным значением по слою, а не по чистому, одиночному волокну, что наиболее приближено для практического применения при расчетах прочностных и усталостных нагрузок.

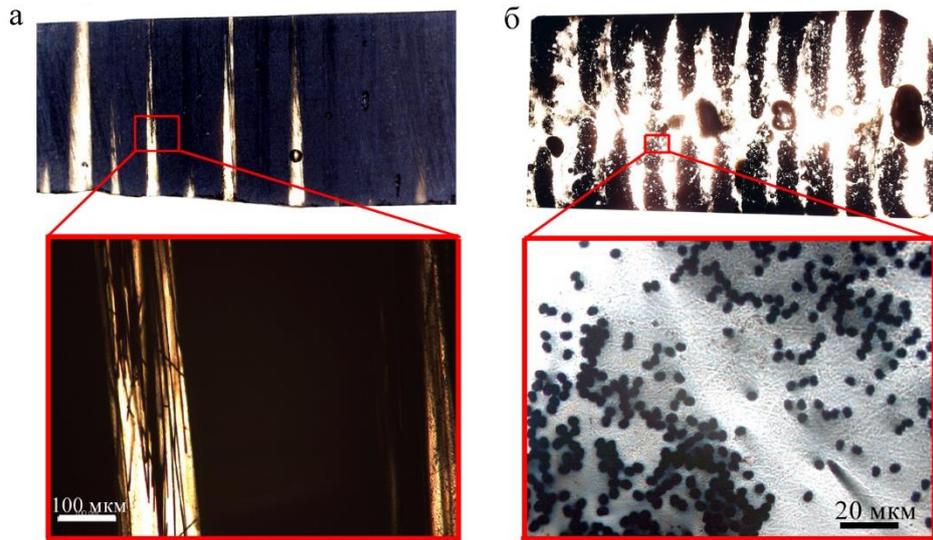


Рисунок 2.7 - Микрофотографии образцов для ультразвуковых измерений анизотропии свойств углепластиков: а) пластинка с волокнами вдоль плоскости образца, б) пластинка с вертикальными волокнами.

Для экспериментального наблюдения анизотропии в углепластиках был изготовлен образец из послойно уложенных однонаправленных препрегов, соединенных эпоксидной смолой. Толщина препрега и слой эпоксидной смолы были примерно одинаковые и составляли 250 мкм (Рисунок 2.7). Из образца вырезаны три пластинки в разных направлениях укладки волокон в плоскости пластинок, так чтобы в первой волокна были ориентированы вдоль оси зондирующего пучка, во второй — перпендикулярно оси пучка, а в третьей — плоскость пластинки совпадала с плоскостью препрега. В последних двух случаях зондирующий пучок всегда будет взаимодействовать с волокнами, расположенными перпендикулярно, и видимых различий в скорости распространения продольных волн не будет.

При сканировании периодической повторяющейся слоистой структуры: препрег-эпоксидная смола, ультразвуковой пучок будет взаимодействовать с двумя средами, обладающими различными акустическими импедансами. В случае если скорость распространения ультразвука в разных слоях одинакова, то пучок, проходя через одинаковые толщины смолы и волокон, будет регистрироваться на приемнике с близким по значению временем задержки сигнала, но разной амплитудой ввиду различий в импедансе. В противном случае время задержки сигналов при прохождении через разные слои также будет отличаться. На Рисунке 2.8 представлены ультразвуковые изображения пластинок, вырезанных в разных направлениях. Ввиду того что волокна в слоях упакованы не плотно (Рисунок 2.7), скорость продольных волн в полимерном связующем и в слое с волокнами соизмерима и составляет около 2500–2700 м/с, сигнал на В-скане,

сформированный отражением от нижней границы пластинки ступенчато меняется при переходе от слоя к слою (Рисунок 2.8а). Колебания сигнала связаны с незначительными различиями скорости звука в эпоксидной смоле и препреге.

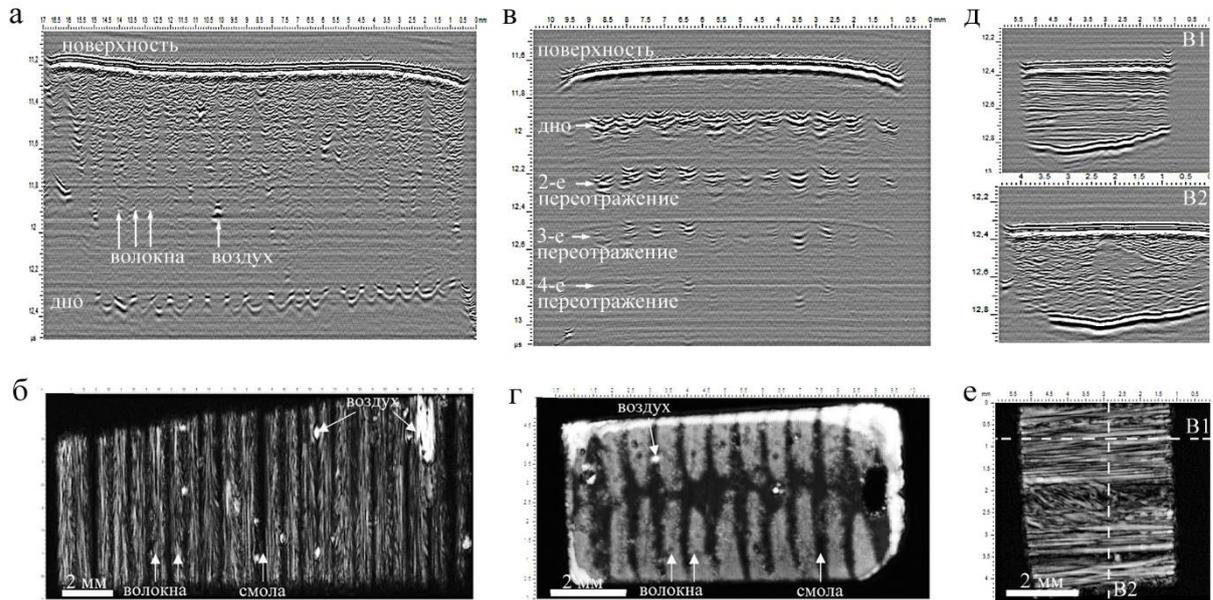


Рисунок 2.8 - Акустические изображения пластинок однонаправленного углепластика, вырезанных вдоль ориентации волокон (а) и (б) (толщина образца 1,46 мм); перпендикулярно ориентации волокон (в) и (г) (толщина образца 2,07 мм); в плоскости волокон (д) и (е) (толщина образца 0,67 мм). В-сканы верхняя линия (а), (в) и (д). С-сканы нижняя линия (б), (г) и (е). Рабочая частота линзы 100 МГц.

На С-скане пластинки (Рисунок 2.8б) яркими полосами отображаются волокна, формирующие обратно-рассеянные сигналы, темные области соответствуют объему смолы, в которой отсутствуют отражатели. Данная особенность позволяет визуализировать отдельные углеродные нити и волокна в объеме полимерного связующего, на значительной глубине ( $h \gg \lambda$ ) в объеме образцов. Скорость волн характерная для графита при распространении звука перпендикулярно атомным слоям схожа со значением распространения ультразвука перпендикулярно плоскости образца (Рисунок 2.8д, е). Величина скорости продольных волн составляет 3500 м/с (Таблица 2.2). Распространение ультразвука в пластинке с вертикально-ориентированными волокнами существенно отличается. Поочередно меняющиеся слои с высокими и низкими значениями скоростей звука приводят к тому, что время прихода отраженных от дна сигналов будет отличаться. Линия на В-скане, соответствующая нижней границе пластинки будет прерываться (Рисунок 2.8в). Прохождение ультразвука вдоль волокон не претерпевает сильного затухания, что вызывает множественные переотражения внутри

ограниченных областей, а отсутствие границ и рассеивателей на пути распространения пучка не создает вторичных сигналов, которые могли бы отображаться на С-сканах. Здесь С-скан (Рисунок 2.8г) отображает вариации импеданса при отражении на передней границе пластинки, светлые области соответствуют препреговым слоям, расположенным вертикально. Расчет значений скоростей продольных волн для данного типа полимерной смолы и углеродных волокон представлен в Таблице 2. Значения скоростей варьируются в зависимости от типа смолы и волокон, их диаметра и плотности упаковки, однако закономерности распространения и взаимодействия ультразвуковых пучков с многослойными армированными материалами и отдельными элементами в них будут подобны.

Таблица 2.2 - Значения скоростей продольных волн в образцах с разной ориентацией углеродных волокон в слоях.

Ориентация волокон в образце	Скорость звука, $\pm 50$ м/с
Эпоксидная смола без волокон	2500
Ось пучка направлена перпендикулярно волокнам	2680
Ось пучка направлена перпендикулярно слою	3500
Ось пучка направлена вдоль волокон	12800
Плотно уложенные углепластики	3500÷4000

Переход от одного слоя препрега к многослойной системе с разнонаправленной укладкой, сводится к расчету и оценке скорости распространения только в направлении перпендикулярно плоскости препрега. Именно эта скорость продольных волн используется для расчета глубины расположения структурных элементов в объеме углепластиков, и на основе данного значения осуществляется построение ультразвуковых изображений внутренней микроструктуры [A50]. Остальные упругие характеристики носят фундаментальный характер при оценке и построении математических моделей прочности и долговечности многослойных систем под действием механических нагрузок. Важным с точки зрения ультразвуковых методов исследования остается скорость распространения ультразвука в направлении перпендикулярно слоям. Взаимодействие коротких зондирующих импульсов высокочастотного ультразвука со слоистой микроструктурой углепластика определяется их распространением через отдельные слои и отражением от межслоевых границ. Распространение ультразвука через отдельный слой определяется упругими свойствами внутри каждого слоя, однако упругие свойства слоев в

направлении, ортогональном ориентации волокон, одинаковы для всех слоев и не зависят от направления укладки волокон. Соответственно, влияние упругой анизотропии слоев на распространение импульса по многослойной системе будет минимальным за счет того, что сфокусированный пучок падает перпендикулярно границе раздела слоев. При этом сильное затухание высокочастотного ультразвука в полимерной матрице сводит к нулю возможное формирование и регистрацию поперечной волны в углепластике. Таким образом, для оценки распространения и взаимодействия ультразвуковых волн с углепластиками можно учитывать только компоненты продольных волн.

### 2.3 Локальная анизотропия в многофазных системах

Изучение свойств материалов при переходе от макроскопического к микроскопическому масштабу сталкивается с изменением некоторых ранее считавшихся фундаментальных основ. Материал становится пространственно неоднородным, а значит и физико-механические и упругие свойства материала будут изменчивы в рамках одного объекта исследований. Дискретность материала хорошо прослеживается в композитных материалах, однако свойства в таких системах рассматриваются непрерывно. Другой системой с многофазным строением принято считать сплавы металлов, которые приобретают лучшие из свойств только благодаря сочетанию элементов и стабилизации необходимой металлической фазы. Металловеды давно научились за счет механической обработки получать поликристаллические структуры с размером элементов в несколько микрометров, которые нивелируют вклад отдельных зерен и фаз. Тем не менее при повторной переплавке такая мелкозернистая поликристаллическая микроструктура переходит в макроскопический формат, что влияет на локальное распределение свойств по материалу. Задача по анализу таких переходов и перекристаллизации на свойства готового металлического изделия особо остро стоит в медицинском материаловедении, где сплавы применяются в качестве несущих конативных элементов (бюгельные протезы в стоматологии, сложные винты и пластины в восстановительной медицине, стенты для шунтирования и пр.) [А61-63].

Исследование распределения свойств по материалу возможно в первую очередь с применением фокусированных пучков высокочастотного ультразвука. Малый диаметр пучка позволяет измерить и отобразить вариации упругих характеристик на площади в несколько квадратных микрометров. С таким характерным разрешением можно проводить картирование локальных упругих характеристик по площади образца. Стандартные методы структурного анализа металлов проводятся на поверхности

материала и дают картину фазового распределения только по поверхности. По анализу фазового распределения делается вывод о локальных свойствах образца. Особенностью ультразвуковых методов исследования является отображение упругих свойств в ограниченном столбце внутри фокального пятна, т. е. отображение свойств в локальном объеме и его распределение по площади. Плавный переход от точки к точке при сканировании обеспечивает непрерывное отображение свойств материала. При исследовании металлов и сплавов стоит учитывать, что мелкозернистые структуры размером  $\ll \lambda$  не будут давать вклад в распределение упругих свойств. В таком случае будет отображаться интегральный вклад всех фаз и компонент, через которые распространяется ультразвуковой пучок. Структура и упругие свойства будут акустически однородными. Ультразвук становится чувствителен к вариациям упругих характеристик в том случае, когда латеральный размер области другого фазового состава сопоставим с диаметром фокального пятна  $3-5\lambda$ . Кроме того, необходимо чтобы его высота также была не меньше расстояния, эквивалентного ширине зондирующего сигнала. Для акустических микроскопов, разработанных в ИБХФ РАН, ширина импульса на рабочей частоте 50 МГц составляет 40 нс, а на частоте 100 МГц — 25 нс. При пересчете длительности сигнала, например в стали ( $C_L=6000$  м/с), минимальная толщина составит около 240 мкм для акустической линзы 50 МГц. В идеальном случае одна фаза или одно металлическое зерно (либо зерна одного типа) должны занимать всю толщину исследуемого образца, тогда локальное отображение границы области с идентичными свойствами будет четко определено. Прохождение ультразвука через ряд зон с разными упругими свойствами, расположенными одна под другой, даст интегральное значение скорости звука, вместе с тем значения скоростей будут зависеть от соотношения размеров зон, через которые проходил пучок. Таким образом, ультразвуковое исследование и отображение локальной анизотропии многофазных материалов возможно только на ограниченном круге сплавов.

Рассмотрим два типа сплавов: один на основе кобальта с крупнозернистым фазовым распределением, второй на основе золота с зернами сопоставимыми с диаметром фокального пятна. Данные сплавы, ASTM F75 на основе кобальта и Плагодент на основе золота, благодаря биосовместимости широко используются при ортодонтическом и ортопедическом протезировании.

В основе сплава ASTM F75 лежит двухфазная система кобальт-хром с содержанием Cr 20÷30%, что является гарантом высоких коррозионных и прочностных свойств. Прочность сплава обеспечивается переходом кобальта в альфа-фазу при добавлении хрома и последующей стабилизацией никелем и железом; чистый кобальт обладает гексагональной плотноупакованной структурой (HCP), его переход в

кубическую структуру (FCC) происходит только при нагреве до 800 °С (Рисунок 2.9). Придание сплаву высоких механических свойств достигается добавлением углерода и, соответственно, образованием карбидов ( $M_3C_2$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  и др.) на основе молибдена и вольфрама, которые располагаются на границах зерен альфа-фазы (FCC). Таким образом, в составе Co-Cr сплава должно быть однородное распределение зерен кобальта, стабилизированного в альфа-фазе, вокруг которых расположены карбиды и вторичные фазы элементов (Рисунок 2.9). Распределение таких элементов должно наблюдаться при ультразвуковых исследованиях материала.

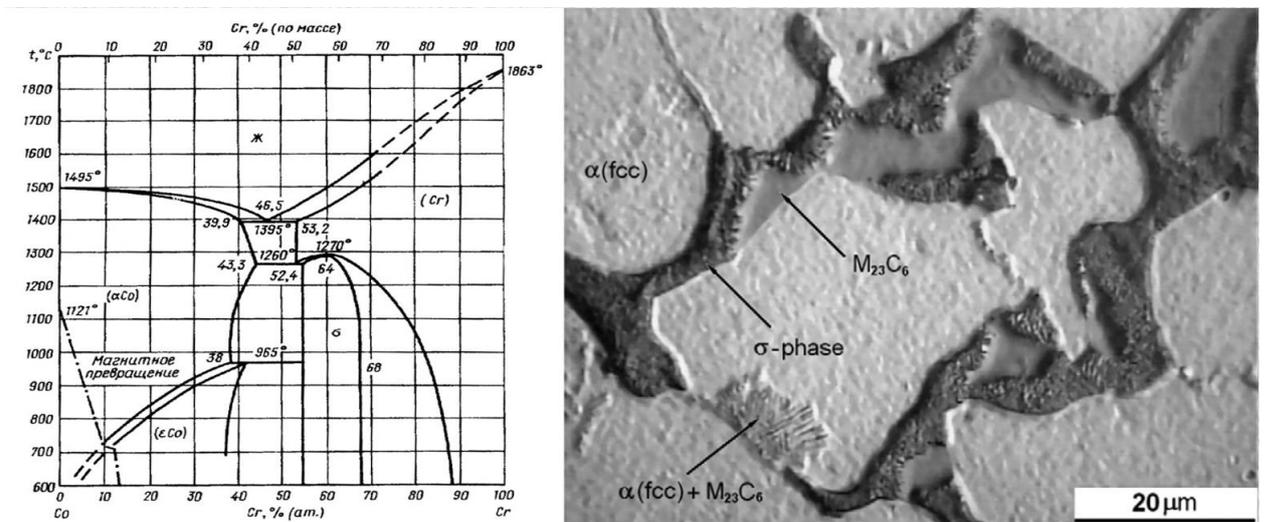


Рисунок 2.9 - Фазовая диаграмма сплава Co-Cr (слева) и оптическая микрофотография поверхности сплава после травления (справа). [199]

Ультразвуковая визуализация поверхности сплава не выявила особенностей распределения фаз и включений в материале. Акустическое изображение поверхности сплава (Рисунок 2.10а) имеет одинаковый контраст, что говорит об однородности акустического импеданса по поверхности. Существенные структурные различия наблюдаются при визуализации нижней границы образца (Рисунок 2.10б) и В-скана пластинки (Рисунок 2.10в). Ультразвуковой пучок, проходя через объем плоскопараллельной пластинки, формирует отраженные эхо-импульсы, которые регистрируются акустической линзой с разной временной задержкой и амплитудой. В результате ровная нижняя поверхность пластинки отображается на В-скане как ступенчатая линия дна образца (Рисунок 2.10в). Локальное время распространения ультразвука зависит от состава и количества границ раздела, через которые проходит пучок. Например, распространение ультразвука только через объем альфа-фазы кобальта

соответствует наименьшей временной задержке по сравнению с распространением через альтернативные фазы. Амплитуда отраженного сигнала варьируется в зависимости от состава и количества карбидных включений на границах фазовых зерен. Распределение локальных упругих свойств по пластинке отображается только при прохождении ультразвука через объем образца, когда происходит регистрация различий времени задержки отраженного сигнала и его амплитуды. На С-скане нижней границы образца отчетливо прослеживаются темные границы зерен; в местах, где накладываются две фазы и более, — границы размываются, а их контрастность уменьшается.

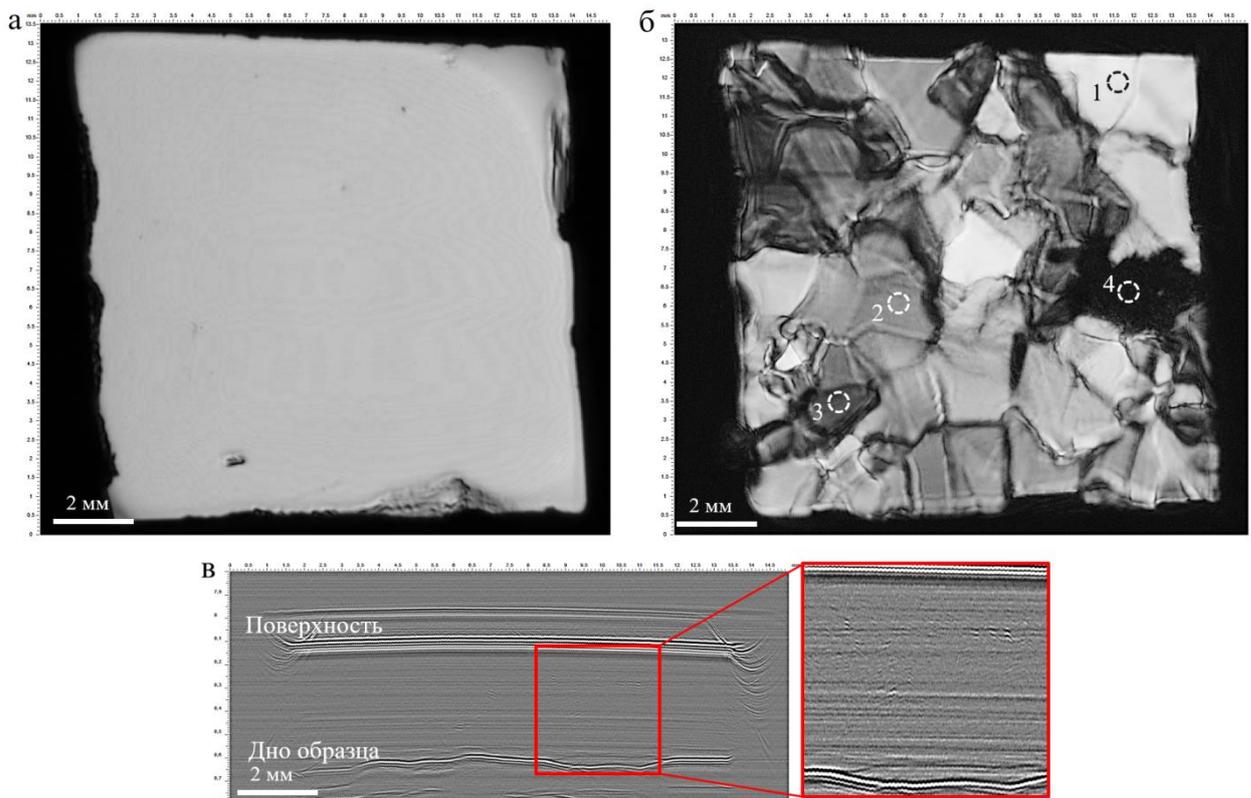


Рисунок 2.10 - Ультразвуковые изображения локальной анизотропии сплава Co-Cr. а) акустическое изображение поверхности пластинки. б) С-скан нижней границы пластинки, на которой отображены границы фазовых зерен и распределение упругих свойств по площади пластинки. Точки 1, 2 и 3 соответствуют областям со скоростями продольных волн 6600, 6020 и 5800 м/с соответственно. в) В-скан пластинки, на котором различия в локальных скоростях звуковых волн формируют ступенчатую линию нижней границы плоскопараллельного образца. Рабочая частот линзы 100 МГц, толщина образца 1 мм. [А61]

В результате анализа ультразвуковых данных отчетливо прослеживается закономерность между скоростями распространения ультразвуковых волн и яркостью

области на ультразвуковом изображении. Измерение значений скоростей продольных волн в характерных областях 1, 2 и 3 выявило величины 6600, 6020 и 5800 м/с соответственно (Рисунок 2.10б). Для зоны №4 характерно полное рассеяние сигнала в объеме пластинки в результате взаимодействия с множественными кривлинейными границами между зернами, сигнал до дна пластинки не доходит. Экспериментально было выявлено, что в данной области содержатся множественные углеродные включения с изломанной поверхностью раздела, на которой рассеивался и поглощался ультразвук. В случае взаимодействия ультразвука с одиночными карбидными включениями размером, сопоставимым с диаметром фокального пятна, происходит прием частично отраженного сигнала, при этом большая часть энергии упругой волны доходит до дна образца. На увеличенном выделенном участке В-скана, показано распределение нескольких внутренних элементов, на которых происходило частичное отражение ультразвука.

Мелкозернистые металлические сплавы на примере сплава золота, характеризуются более однородным распределением упругих свойств по объему (Рисунок 2.11). Ультразвуковой пучок, проходя через множественные области с различным фазовым составом, не обладает характерной скоростью распространения; значение скорости распространения усредняется, что сказывается на однородности свойств по пластинке. Яркость области на изображении отображает величину локальных упругих свойств. Чем выше значения упругих характеристик (в первую очередь значение скорости звуковых волн), тем ярче область на изображении (Рисунок 2.11б). Отсутствие четких границ между областями свидетельствует о наложении в объеме образца зерен с высокими и низкими упругими свойствами, что позволяет получать более однородные упругие характеристики материала в целом. Скачки линии нижней границы пластинки на В-скане минимальны (Рисунок 2.11в).

Расчет локальных значений скоростей продольных и поперечных волн выявил области с максимальными и минимальными значениями и интегральные вариации значений. Точкам 1, 2 и 3 соответствуют скорости 4120, 3890 и 4050 м/с для продольных волн и значения скоростей 2400, 2140 и 2330 м/с для поперечных волн. Сопоставляя С-сканы внутренней микроструктуры и нижней границы, можно допустить, что в местах скопления структурных элементов амплитуда отраженного от дна сигнала снижается. Множественные границы раздела фаз и вторичные фазы, образованные вокруг них, существенно поглощают зондирующий сигнал. Значительная концентрация разноориентированных границ раздела фаз приводит к полному локальному поглощению ультразвукового сигнала (Рисунок 2.11б, правый верхний угол), а области на акустических изображениях отображаются черным цветом.

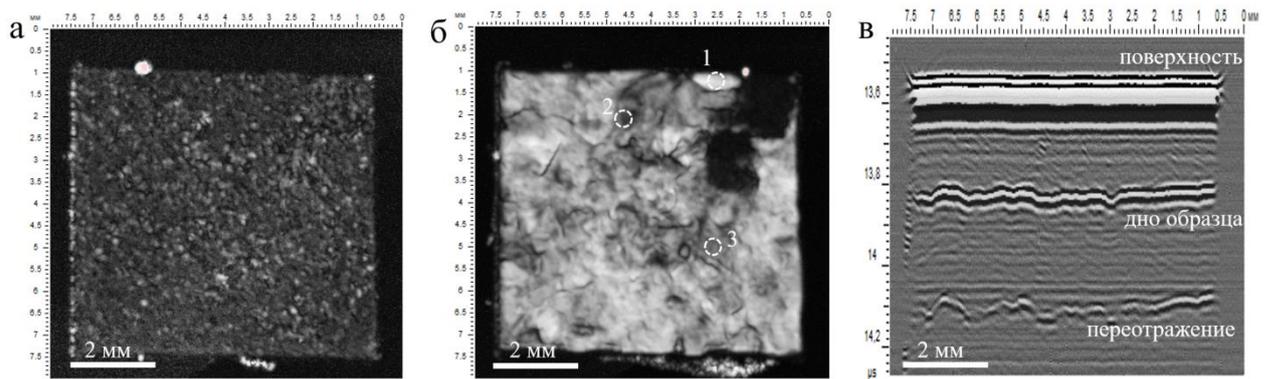


Рисунок 2.11 - Ультразвуковые изображения локальной анизотропии сплава Плагодент (Au-Pt-Pd). а) С-скан внутренней микроструктуры на глубине 350 мкм б) С-скан нижней границы пластинки. Точки 1, 2 и 3 соответствуют областям со скоростями продольных волн 4120, 3890 и 4050 м/с соответственно. в) В-скан пластинки, на котором различия в локальных скоростях звуковых волн формируют ступенчатую линию нижней границы плоскопараллельного образца. Мелкозернистая структура нивелирует различия локальных упругих свойств. Рабочая частот линзы 100 МГц, толщина образца 420 мкм.

#### 2.4 Особенности оценки упругих характеристик объектов биомедицинского назначения

Ультразвуковые методы исследования благодаря своей неинвазивности и безопасности на малых мощностях ударного давления широко применяются в медицинской диагностике [200, 201]. Классические приборы на основе фазированных решеток используются не только для визуализации анатомического строения человеческого тела, но и для выявления изменений в эластичности тканей внутренних органов и отображение патологических нарушений и новообразований, отличающихся по акустическому импедансу с тканями в норме [200, 201]. Анализ и оценка тканей, как правило, основаны на измерении скорости распространения продольных волн либо затухания ультразвука в тканях. Акустические системы на основе фокусированных пучков также активно применяются для анализа и оценки упругих характеристик биологических тканей [A11,16]. С применением акустических линз разработаны сканеры для выявления и локализации новообразований в коже [202, 203], такие устройства по разнице упругих характеристик тканей позволяют отобразить и оценить размеры пораженной области. Импульсная акустическая микроскопия, также как и дермальные сканеры, не позволяет оценивать и характеризовать ткани на значительной глубине. Частоты, применяемые в данных методах, варьируются от 30 до 200 МГц, что с малой длиной волны (50–7,5 мкм соответственно) обеспечивает высокое пространственное разрешение, но малую глубину

проникновения до 5 мм (в зависимости от типа ткани и частоты), ввиду сильного затухания высокочастотных компонент зондирующего сигнала. Несмотря на небольшие толщины проникновения, импульсная акустическая микроскопия зарекомендовала себя как метод исследования и анализа материалов и объектов для тканевой инженерии и регенеративной медицины, область медицины, где изучение и постановка научных задач идет на микроскопическом масштабе. Оценке упругих характеристик материалов биомедицинского назначения и анализу их изменений в результате внешних факторов направлены исследования с применением фокусированных пучков высокочастотного ультразвука.

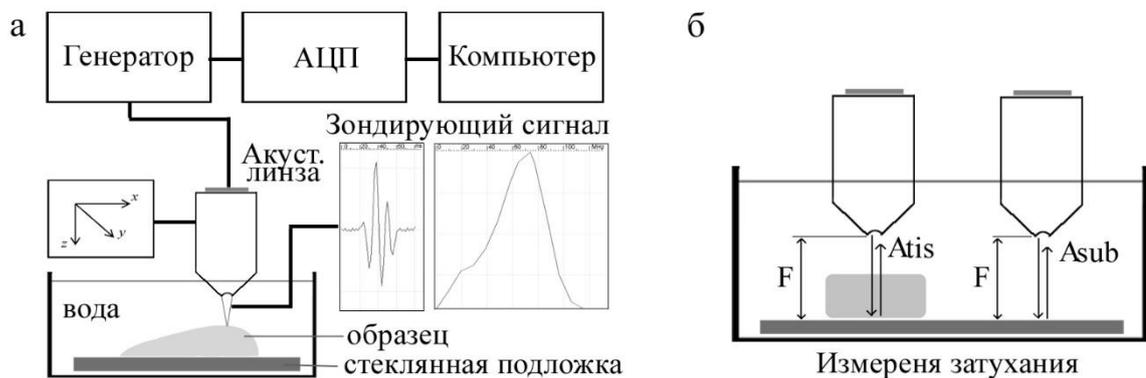


Рисунок 2.12 - Схема проведения экспериментов по измерению упругих характеристик в объектах биомедицинского назначения. [A11]

Особенностью при ультразвуковых исследованиях материалов биомедицинского назначения является средство скоростей ультразвуковых волн объекта и иммерсионной жидкости (воды или физиологического раствора). Малые различия акустических импедансов между средами, достигающиеся за счет вариаций плотности, определяют низкие амплитуды отраженных сигналов и слабый контраст при визуализации. Измерения скоростей распространения продольных волн и затухание в материале проводятся с применением опорного сигнала от подложки, на которой фиксируется объект (Рисунок 2.12). Несмотря на слабые различия в акустическом импедансе, затухание высокочастотного ультразвука в тканях и материалах затрудняет прием эхо-импульсов, прошедших через объем образца и отраженных от нижней границы объекта. Поэтому опорный сигнал служит в первую очередь как сигнал, определяющий положение дна образца. Кроме того, по изменениям в опорном сигнале рассчитываются локальные значения уровня затухания ультразвука в материале. При расчетах поглощение и затухание ультразвука в воде не учитывалось, также не учитывались коэффициенты

прохождения через границу иммерсии и образца в прямом и обратном направлении. Простой расчет затуханий в тканях и материалах рассчитывался по формуле:

$$B = 20 \cdot \frac{1}{2 \cdot d} \cdot \log \frac{A_{sub}}{A_{tis}}, \quad (15)$$

где  $A_{sub}$ ,  $A_{tis}$  — амплитуды отраженных от стеклянной подложки сигналов и прошедших только через воду и через объем образца, соответственно (Рисунок 2.126);  $d$  — локальная толщина образца в области наблюдения.

#### 2.4.1 Упругая характеристика искусственных матриц

С развитием регенеративной медицины и расширением ее практического применения встает вопрос о неинвазивной оценке процесса интеграции матриц в живой организм. Получение необходимых физико-химических свойств достигается за счет применения полимерных биосовместимых материалов и их модификации. Это может быть добавление лекарственных препаратов, антибиотиков, факторов роста, композитных частиц и т. д. в зависимости от области применения готового матрикса. Модификация матриц на этапе формирования позволяет, например, интегрировать в объем матрикса композитные частицы (гидроксиапатит, ТКФ и т. д.), капсулы с различным содержимым, изготовить многокомпонентный матрикс. Биоискусственные матрицы при одинаковом полимерном составе могут быть сформованы в виде различных структур, что позволяет применять их для замещения различных дефектов разных тканей. Одними из перспективных материалов являются матрицы, имеющие структуру гидрогелей. Такие материалы активно применяются в восстановительной медицине для регенерации кожных покровов при травмах и ожогах [204]; в офтальмологии — для восстановления стекловидного тела глаза и изготовления линз; в ортопедии — для замены и восстановления утраченной части хряща, костной ткани [205]; а также при использовании как несущей конструкции активных матриц, содержащих клетки, факторы роста, лекарственные препараты. Перспективным направлением является направленная доставка лекарств. Относительно высокая скорость деградации гидрогелевого матрикса, составляющая порядка нескольких недель [206], позволяет рассчитывать и регулировать скорость массопереноса лекарств в поврежденном органе, в зависимости от физических свойств изготовленного матрикса [207], с импрегнированным лекарственным препаратом. Гидрогелевые матрицы на основе хитозана выполняют роль пассивного матрикса при

формировании костной ткани. Композиты на их основе активно применяются для создания костных имплантатов [208]. Особый интерес представляют матриксы, имеющие открытые поры, обеспечивающие проникновение клеток в объем имплантата и неоваскуляризацию. Остеоиндуктивные свойства матрикса улучшаются добавлением факторов роста и стимуляторов биоминерализации имплантата [209]. Все эти манипуляции с матриксами приводят к модификации внутренней микроструктуры этих материалов, к изменению как интегральных, так и локальных упругих и механических свойств. Именно для характеристики микроструктуры и выявления вариаций механических свойств имплантатов, определяемых ее особенностями, применяются современные методы акустической микроскопии [210–213].

Гидрогелевые матриксы могут быть изготовлены с различной кинетикой фазового разделения, что позволяет регулировать их механические и упругие свойства и внутреннюю архитектуру, что, в свою очередь, влияет на скорость биodeградации образца матрикса. Различия в значениях скоростей продольных волн в гидрогелях будут варьироваться в пределах 3% [A9]. Величину скорости определяет длина полимерных цепочек в материале; чем выше значение молекулярной массы и плотность гидрогеля, тем больше значение скорости звука. Например, в сополимере на основе поли(L,L-лактида) и полиэтиленгликоля скорости звука составили: 1540 м/с для материала (L-ПЛА)<sub>95</sub>–ПЭГ<sub>136</sub>–(L-ПЛА)<sub>95</sub> и 1570 м/с для сополимера (L-ПЛА)<sub>361</sub>–ПЭГ<sub>136</sub>–(L-ПЛА)<sub>361</sub>. Точность измерения скоростей звука в материалах составляла  $\pm 5$  м/с. Высокая точность измерения скоростей обеспечивается малой длительностью зондирующих сигналов (25 нс) и большим временем задержки между импульсами, отраженными от верхней и нижней границ образца, для образца толщиной 1 мм время задержки между сигналами составляет более 1,3 мкс.

Более чувствительной ультразвуковой величиной при изучении материалов с низкой плотностью является затухание ультразвука. В отличие от скорости распространения, величина затухания отображает интегральную характеристику, зависящую как от упругого взаимодействия внутри объекта, так и от его микроструктуры и присутствия включений и неоднородностей. Для прямой оценки чувствительности высокочастотного ультразвука к вариациям наполнителя в гидрогелевых матриксах был смоделирован процесс биоминерализации губчатого хитозанового матрикса путем внесения разного количества минеральных компонент (трикальцийфосфат, ТКФ). На Рисунке 2.13 представлены микрофотографии образцов хитозанового гидрогеля с ориентированной ячеистой структурой. Средний размер ячеек составил 30 мкм. Видны включения наноразмерных частиц ТКФ в стенках материала.

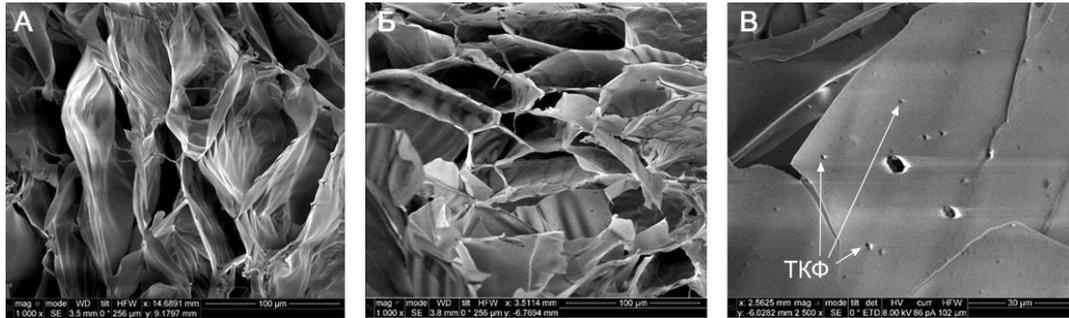


Рисунок 2.13 - Электронные микрофотографии образцов губчатых хитозановых матриц с различной степенью минерализации: а) чистый образец; б) и в) объемная доля ТКФ 25%, бар 100 мкм и 30 мкм соответственно. [A9]

Ультразвуковые исследования проводились после набухания образцов в дистиллированной воде. Образец располагался на стеклянной подложке для последующего измерения затухания (Рисунок 2.14). Ультразвуковые изображения передают внутреннюю архитектуру и направленность пористой структуры: поры протяженные, открытые, ориентированы в одном направлении, заполнены водной иммерсией. Измерения коэффициента затухания проводились согласно выражению (15), результаты измерений для гидрогелей с разной степенью минерализации представлены графически на Рисунке 2.15. Наноразмерные частицы ТКФ, распределенные по объему материала, формируют систему рассеивателей, с которыми взаимодействует фокусированный пучок. Рост величины скорости распространения ультразвука остается практически неизменной, ввиду того что большую часть объема гидрогелевого матрикса занимает иммерсионная жидкость. Именно она определяет интегральную скорость распространения продольных волн 1520–1570 м/с. Затухание ультразвука, напротив, оказывается наиболее чувствительно к наличию малоразмерных частиц. Присутствие наночастиц наполнителя на множественных внутренних стенках матрикса (Рисунок 2.13) влияет на интенсивность прошедшего через стенки ультразвука. Рассеяние тем выше, чем большее количество частиц, размещенных на границах хитозана, попадает в область фокального пятна зондирующего пучка. Интенсивность обратно-рассеянного сигнала от стенок чистого полимера и полимера с наполнителем практически не меняется, а коэффициент затухания после пересечения множества внутренних границ раздела увеличивается в 1,7 и более раза с добавлением 25% наполнителя по сравнению с матриксом без наполнителя.

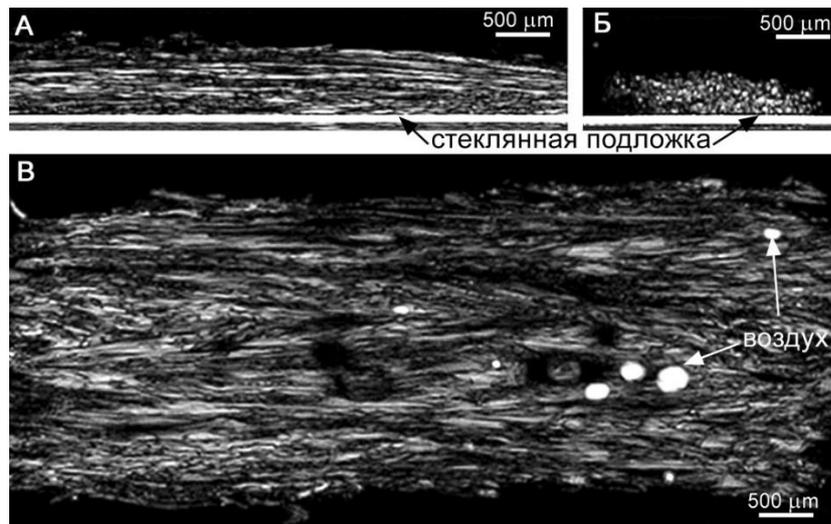


Рисунок 2.14 - Акустические изображения хитозанового гидрогеля в трех проекциях: а) и б) вертикальные проекции (В/D-сканы) вдоль и поперек образца; в) горизонтальное сечение (С-скан) в объеме образца на глубине 400 мкм. Рабочая частота линзы 50 МГц. [А9]

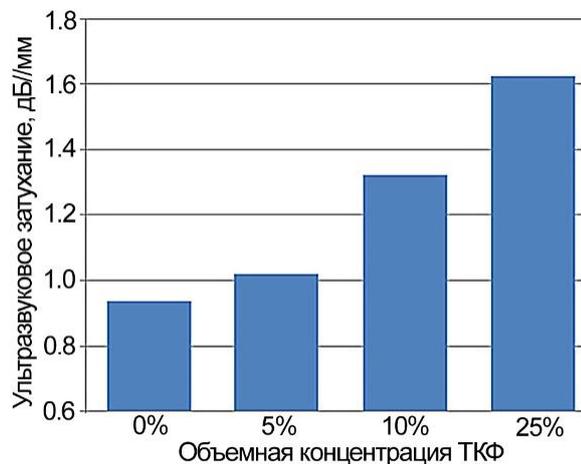


Рисунок 2.15 - Зависимость нормированного коэффициента затухания на частоте 50 МГц от объемной концентрации наполнителя.

#### 2.4.2 Упругие свойства биологических тканей

Перспективность применения высокочастотных ультразвуковых методов для визуализации биологических материалов обусловлена в первую очередь их неинвазивностью и обеспечением высокого разрешения в объеме объекта. Однако детализированность и информативность ультразвуковых изображений определяются амплитудой зарегистрированных эхо-импульсов и их количеством. Амплитуды обратнорассеянных сигналов зависят от размера элемента и его характеристик, в первую очередь

плотности. Локальное взаимодействие фокусированного пучка с биологической тканью позволяет описать распределение упругости, а в случае высокопористых объектов с малоразмерными структурными элементами распределение плотности вещества по объему. Для интегральной оценки микроструктуры и свойств биологических тканей применяется как коэффициент затухания, так и амплитуда обратно-рассеянных сигналов. Амплитуда сигналов, принимаемых из фокальной плоскости, используется для мониторинга за изменениями свойств ткани, повышение величины сигнала может свидетельствовать о росте локальной плотности либо о повышении жесткости за счет сшивки белковых соединений.

На Рисунке 2.16 представлен пример ультразвуковых измерений ультразвуковых характеристик тканей легкого крысы в нативном состоянии и после процесса децеллюляризации. Децеллюляризация – перспективная технология изготовления натурального каркаса (матрикса) будущей ткани путем очищения донорской ткани от клеточной составляющей, вызывающей иммунный ответ организма при трансплантации. Такой подход обеспечивает сохранение трехмерной структуры, архитектуры и биомеханических свойств, необходимых для дальнейшего восстановления ткани реципиента. Децеллюляризованные каркасы сохраняют свои неиммуногенные, нетоксичные свойства и биосовместимость, поддерживают рост, пролиферацию и дифференцировку клеток.

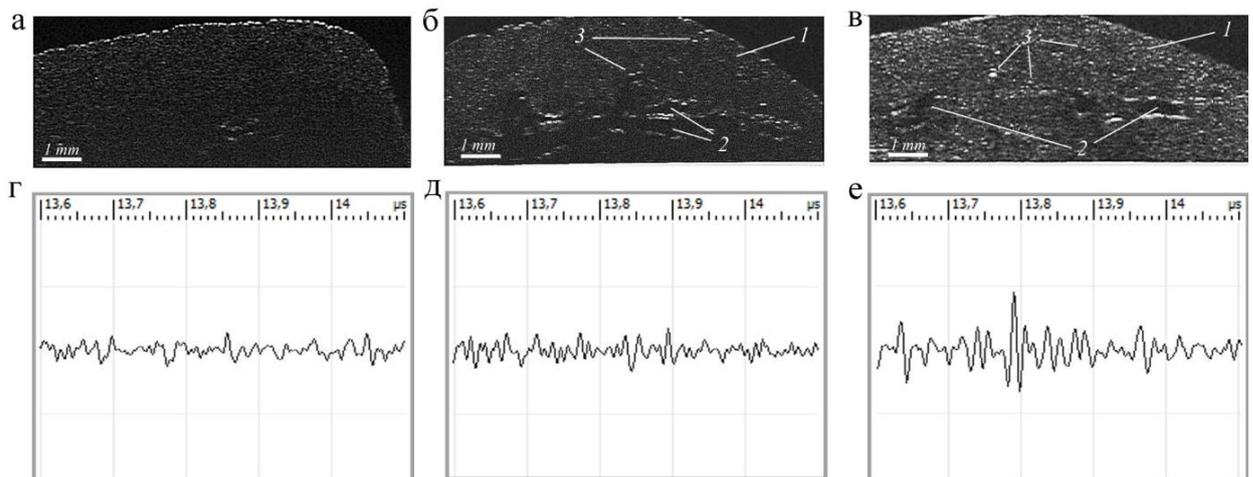


Рисунок 2.16 - Ультразвуковые изображения (верхняя строка) и эхограммы обратно-рассеянных сигналов из фокальной области +20дБ (нижняя строка) нативных образцов легкого (а) и (г); децеллюляризованных легких (б) и (д); децеллюляризованных легких, обработанных антисептиком (в) и (е). 1 — строма, 2 — бронхиолы, 3 — воздушные включения. Рабочая частота 100 МГц. Поле сканирования — 8,5x3,5 мм (600x250 DPI).

Таблица 2.3 - Ультразвуковые характеристики легочной ткани на частоте 100 МГц.

Ультразвуковая характеристика	Нативная легочная ткань	Децеллюляризованная легочная ткань	Децеллюляризованная легочная ткань + антисептик (СНХ 1:10)
Коэффициент затухания, дБ/мм	1,12	0,30	1,48
Средняя амплитуда обратно-рассеянного сигнала, отн. ед.	0,0132	0,0149	0,0186

Нативные альвеолярные ткани (ткани легкого) условно можно описать как высокопористый коллагеновый каркас с размещенными на нем клетками и сосудистой системой. Система бронхов формирует единственные плотные стенки, на которых ультразвук генерирует отраженный, а не рассеянный сигнал. Вне бронхов высокочастотный ультразвуковой пучок, проходя через объем стромы и бронхиол формирует обратно-рассеянный сигнал малой амплитуды, что связано с неразрывностью каркаса межклеточного пространства и клеточных культур, обладающих близким акустическим импедансом. Локально при разрыве сплошности на границах альвеол и бронхиол формируется низкоамплитудный обратно-рассеянный сигнал (Рисунок 2.16г, Таблица 3). В процессе децеллюляризации практически все клетки удаляются, и формируется высокопористая коллагеновая сетка — внеклеточный матрикс. Локальные вариации плотности увеличиваются. Часть коллагеновых волокон слепляется и формирует конгломерат, другая совмещается с более плотными стенками бронхиол, кроме того, формируется большое количество полостей, не занятых матриксом. В результате величина обратно-рассеянного сигнала увеличивается (Рисунок 2.16д, Таблица 3). Отсутствие клеточной составляющей и большинства массы белковой внеклеточной среды, влечет за собой существенное снижение коэффициента затухания в строме (Таблица 2.3). Известно, что при взаимодействии ультразвука с клеткой наибольшее затухание сигнала происходит при прохождении через ядро клетки, в которой длинная спутанная макромолекула из нуклеотидов (ДНК) препятствует свободному упругому распространению волны. В отсутствии клеток продольные волны распространяются без видимых затруднений, величина коэффициента падает в 3,5 раза до 0,3 дБ/мм на рабочей частоте линзы 100 МГц. При дальнейшей обработке биологических тканей и внеклеточных матриксов

антисептическими средствами для обеззараживания и длительного хранения происходит частичная сшивка белковых цепочек, что влияет на локальную жесткость и упругость ткани. Повышение жесткости влечет за собой рост акустического импеданса и повышение величины обратно-рассеянного сигнала и вместе с тем рост коэффициента затухания.

Нормирование коэффициента затухания необходимо проводить для каждого диапазона частот зондирующего ультразвука. Высокие частоты характеризуются большим коэффициентом затухания, чем низкие частоты, при этом зависимость роста коэффициента затухания не всегда линейна. Оценка затухания в диапазоне частот наиболее точно определяет свойства биологического объекта, кроме того, большинство ультразвуковых излучателей работают не в узкой частотной полосе, а в диапазоне частот, определяющимся как полуширина спектрального колокола. Зависимость коэффициента затухания от частоты строится на основе анализа двух опорных сигналов, отраженных от подложки и прошедших через иммерсии и через объем объекта. Для точного определения положения линзы, при котором фокус размещается на подложке, применяется  $V(z,t)$  сканирование (Рисунок 2.17), при котором для разных положений  $z$  фокуса линзы относительно поверхности подложки сохраняются все отраженные сигналы. Максимум сигнала  $V(z,t)$  соответствует положению фокуса на поверхности. Сканирование проводится для случая, когда ультразвуковой пучок проходит через иммерсию (Рисунок 2.17а) и биологический объект (Рисунок 2.17б). Взаимодействие ультразвука с исследуемым объектом изменяет форму и положение отраженного сигнала: наблюдается уширение импульса и его смещение в низкочастотную область (Рисунок 2.17в). На основе сигналов, приходящих из фокальной плоскости, строятся их спектры путем быстрого преобразования Фурье (Рисунок 2.17г). Разность двух спектров с нормировкой на толщину объекта даст искомую зависимость (Рисунок 2.18), однако для более верной интерпретации коэффициента затухания в биологическом объекте необходимо добавить множители, отвечающие за затухание ультразвука в воде и коэффициенты прохождения через границу иммерсии и образца в прямом и обратном направлении. Расчет локальной толщины образца возможен без расчета скорости звука в образце, вывод формулы проводится по аналогии с выражениями (10)–(12) для расчета скоростей звука без известной толщины. Выражение для нахождения толщины  $d$  примет вид:

$$d = \frac{(T + \Delta t)}{2} \cdot c_{\text{воды}}, \quad (16)$$

где  $T$  — время прохождения ультразвука от поверхности до дна образца,  $\Delta t$  — разница временами задержки сигналов от подложки при прохождении через иммерсию и образец. Значения времени задержки сигналов рассчитываются из графика  $V(z,t)$ .

Физический смысл величина коэффициента затухания имеет только в рабочем диапазоне частот зондирующего ультразвука. В данном случае линейный участок на графике (Рисунок 2.18) соответствует диапазону частот 10–40 МГц. Изучение коэффициента затухания в другом частотном диапазоне проводится с использованием других излучателей. Для импульсных акустических микроскопов, разработанных в ИБХФ РАН, измерение коэффициента затухания возможно только с излучателями на частотах свыше 10 МГц. Все сигналы меньшей частоты отсекаются приемником для подавления шумовых эффектов при исследованиях на высоких частотах.

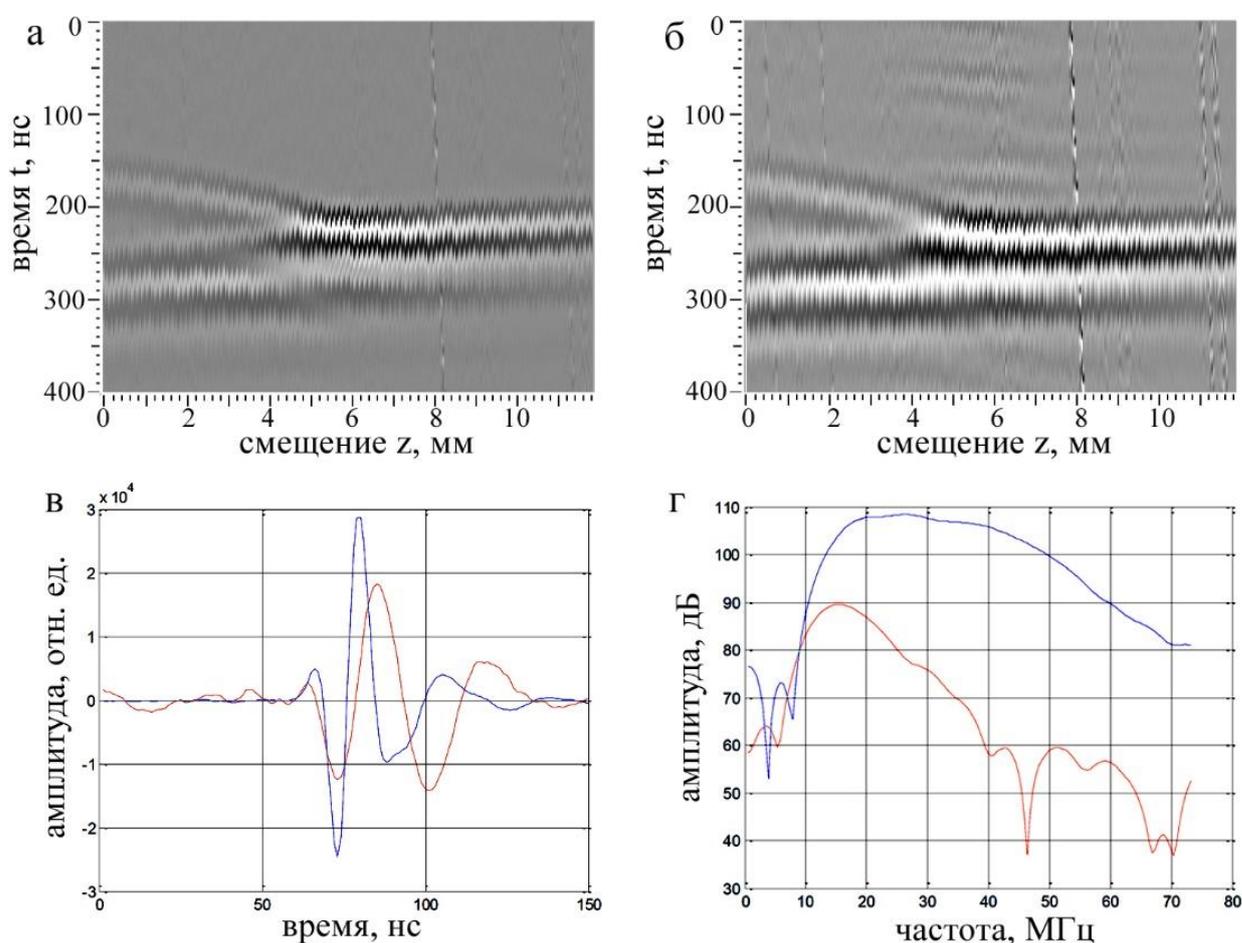


Рисунок 2.17 - Графики сигналов  $V(z,t)$ , отраженных от стеклянной подложки при прохождении через иммерсию (а) и биологический объект (б). (в) Импульсы при максимумах  $V(z,t)$  для опорного сигнала (синяя линия) и исследуемого сигнала, прошедшего через образец (красная линия). (г) спектры соответствующих импульсов: синий — опорный, красный — исследуемый образец.

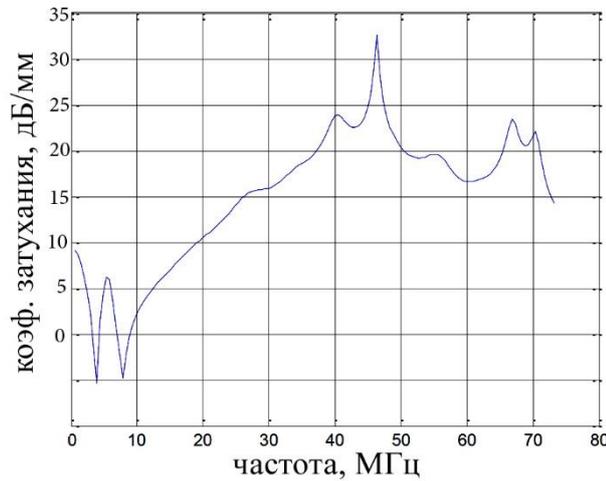


Рисунок 2.18 - График зависимости коэффициента затухания сигнала в биологическом объекте от частоты зондирующего ультразвука.

### 2.5 Метод акустического трансформера для локальных упругих измерений

Наиболее эффективной методикой для измерения локальных значений объемных звуковых скоростей являются импульсные измерения с использованием фокусированного ультразвука. Разнообразные методики, описанные в параграфах 2.1–2.4 позволяют исследовать широкий спектр материалов. Для локальных измерений используются ультразвуковые пучки с небольшими угловыми апертурами, формирующие в иммерсионной среде протяженные фокальные перетяжки. Формирование отраженных эхо-импульсов определяется рефракционными эффектами на границе иммерсии и образца – преломление увеличивает угловую апертуру входящего пучка и изменяет структуру его фокуса. Рефракционные aberrации определяют методику прямого применения фокусированного ультразвука для локальных измерений. Для образцов с высокими значениями скорости звука aberrации могут оказаться столь велики, что выполнить требования измерительных методик по фокусировке пучка на нижней границе объекта оказывается геометрически невозможно. Для проведения локальных упругих измерений в таких образцах было предложено использовать акустический трансформер [214, 215] — твердую полусферу из достаточно жесткого материала, контактирующую своей плоской поверхностью с передней поверхностью плоского образца [A20]. Когда фокус зондирующего пучка в иммерсии совпадает с центром полусферы, зондирующий пучок проходит сферическую поверхность трансформера не теряя своей пространственной структуры [214, 215]. Его преломление на плоской границе трансформера и образца сопровождается существенно меньшими рефракционными aberrациями, что обеспечивает возможность выполнения локальных упругих измерений. С использованием похожей

методики были обнаружены рекордные величины продольной скорости звука  $c_L$  в полимеризованных фазах высокого давления фуллерита  $C_{60}$  [8], и выявлено неоднородное распределение  $c_L$  в объеме образцов полимеризованного фуллерита [9]. В данном параграфе описана возможность использования полусферического трансформера для выполнения локальных упругих измерений [A20].

Пространственная структура пучка, заходящего в объем полусферы, многообразна в зависимости от положения точки схода лучей в иммерсии относительно центра сферической поверхности. В частности, при смещении фокуса за пределы полусферы какая-то часть падающих лучей может оказаться параллельной оси падающего пучка и нормальной к поверхности образца (Рисунок 2.19). Возможность получения коллинеарного зондирующего пучка малого поперечного сечения представляет особый интерес для выполнения локальных упругих измерений в твердотельных образцах. Снимаются принципиальные геометрические ограничения по толщине исследуемых образцов, определяемые необходимостью локализации парааксиального 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.

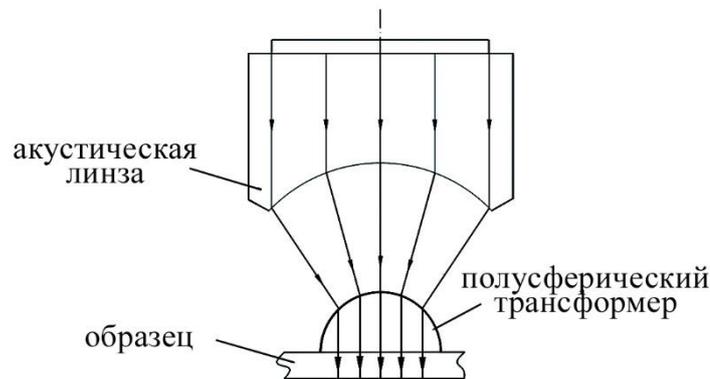


Рисунок 2.19 - Схема использования акустического трансформера.

Рассмотрим в лучевом приближении взаимодействие сходящегося ультразвукового пучка с угловой апертурой (половиной угла раскрытия)  $\theta_m$  в иммерсии с твердой полусферой радиуса  $R$ , выполненной из материала со скоростями  $c_L$  и  $c_T$  продольного и поперечного звука соответственно (Рисунок 2.20). Заранее предполагается, что скорости  $c_L$  и  $c_T$  в полусфере заметно больше скорости звука в иммерсии. Ось падающего пучка нормальна к плоской части поверхности полусферы и проходит через ее центр. Лучи падающего пучка частично отражаются от поверхности, частично заходят в нее,

преломляясь на сферической поверхности. Структура преломленного пучка в полусфере определяется позицией  $z$  фокуса падающего пучка относительно центра полусферы. В референтной позиции  $z=0$  зондирующий пучок проникает в трансформер без искажения хода лучей. При смещении фокуса  $F$  за пределы трансформера ( $z>0$ ) преломленный луч располагается дальше падающего от оси пучка (Рисунок 2.20); при соответствующем смещении  $z=z_s(\theta)$ ,  $s=L, T$ , конус лучей, идущих в падающем пучке под углом  $\theta$  к оси пучка, в результате преломления может трансформироваться в поверхность лучей, параллельных оси пучка и нормальных к границе трансформера с образцом.

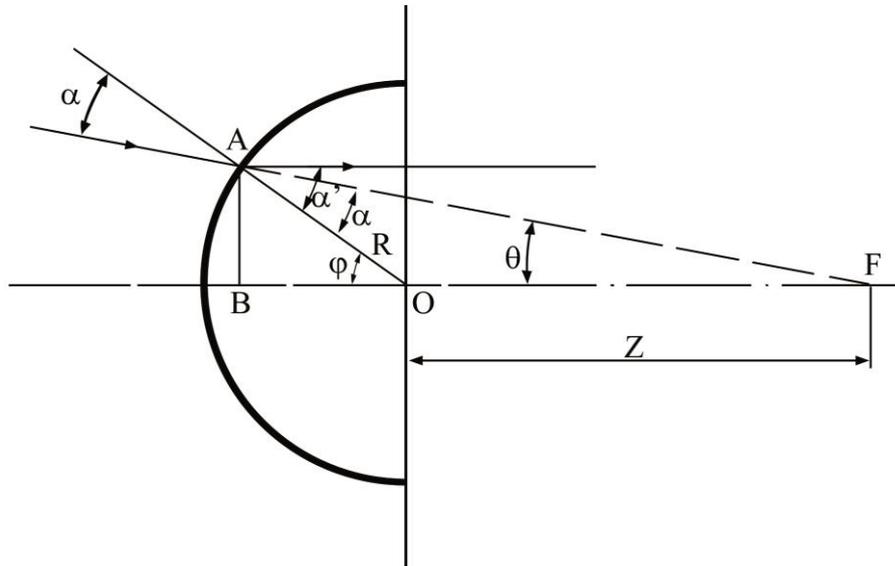


Рисунок 2.20 - Ход лучей в полусфере. [A20]

Лучи, идущие в падающем пучке под углом  $\theta \leq \theta_m$  к оси, встречают преломляющую поверхность в точке A под углом  $\alpha$  к нормали, проведенной из центра сферы в точку преломления, и входят в сферу под углом  $\alpha'$ . Позиция точки A на сфере задается углом наклона нормали  $\varphi$ . Углы  $\alpha$  и  $\varphi$  находятся из треугольника AOF через радиус сферы  $R$ , смещение фокуса  $z$  и угол наклона падающего луча  $\theta$ :

$$\varphi = \alpha + \theta ; \quad \sin \alpha = (z/R) \cdot \sin \theta ,$$

откуда:

$$\sin \varphi = \frac{z}{R} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta + \sin \theta \cdot \sqrt{1 - \frac{z^2}{R^2} \cdot \sin^2 \theta} . \quad (17)$$

В результате преломления в трансформере образуются продольные ( $L$ ) и поперечные волны ( $T$ ), направления которых задаются углами преломления  $\alpha'_s$  ( $s=L, T$ ):

$$\sin \alpha'_s = \frac{c_s}{c} \cdot \sin \alpha = \frac{c_s}{c} \cdot \frac{z}{R} \cdot \sin \theta, \quad s = L, T. \quad (18)$$

Преломленные лучи, параллельные оси пучка, формируются при выполнении условия:

$$\alpha'_s = \varphi \quad (\text{или } \sin \alpha'_s = \sin \varphi). \quad (19)$$

Сдвиг фокуса  $z_s(\theta)$ , необходимый для трансформации конуса  $\theta$  падающих лучей в поверхность преломленных лучей, продольных ( $s=L$ ) или поперечных ( $s=T$ ), параллельных оси пучка, находится из условия (19) с использованием выражений (17) и (18):

$$z_s(\theta) = \frac{R}{(c_s/c) - 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left\{ (c/c_s) / (1 - c/c_s) \right\}^2 \cdot \sin^2 \theta}}. \quad (20)$$

Для упругих измерений используются пучки с небольшими угловыми апертурами  $\theta_m$ : обычно  $\theta_m \sim 8^\circ \div 15^\circ$ , реже до  $30^\circ$ . Полусферы для трансформеров изготавливаются из материалов со скоростями звука  $c_L$  и  $c_T$ , заметно большими скорости звука в иммерсии  $c$ :  $c_L \sim 6000$  м/с,  $c_T \sim 3000 \div 4000$  м/с (сталь, плавленый кварц и др.), тогда как  $c \leq 1500$  м/с (вода, ртуть, спирт и т. д.). В этих условиях значения смещения  $z_s(\theta)$  фокуса зондирующего пучка, требуемое для формирования преломленных лучей, параллельных оси системы, оказывается близкими для всех угловых компонент зондирующих пучков. В качестве стандартного используется смещение, при котором коллинеарный преломленный пучок формируется для параксиальных лучей  $\theta \approx 0$ :

$$z_s(\theta) \approx z_s(\theta = 0) = z_{s0} = \frac{R}{(c_s/c) - 1}, \quad s = L, T. \quad (21)$$

После выбора позиции фокуса в падающем пучке остается вопрос о структуре прошедшего пучка на выходе его из трансформера. Фронт пучка на задней границе полусферы определяется величинами фазового сдвига  $\Psi(\theta)$  на ней для разных угловых

компонент  $\theta$  падающего пучка. Из геометрических соображений угловая зависимость фазы  $\Psi(\theta)$  на плоской границе полусферы имеет вид:

$$\Psi(\theta) = \Psi_0 - \frac{2\pi f}{c} \cdot R \cdot \frac{\sin \varphi(\theta)}{\sin \theta} + \frac{2\pi f}{c_s} \cdot R \cdot \frac{\cos \varphi(\theta)}{\cos[\alpha'(\theta) - \varphi(\theta)]}, \quad (22)$$

где  $\Psi_0$  — величина фазы в фокусе падающего пучка,  $f$  — частота зондирующего ультразвука,  $R$  — радиус полусферы,  $\varphi(\theta)$  и  $\alpha'(\theta)$  — углы, определяемые выражениями (17) и (18). Для выбранного смещения фокуса (21) можно показать, что при таком выборе угловая зависимость фазы  $\Psi$  имеет при  $\theta=0$  стационарную точку высокого порядка — разложение  $\Psi(\theta)$  по малой величине  $\sin \theta$  начинается с членов 4-го порядка:

$$\Psi(\theta) \approx \Psi(\theta=0) + \frac{2\pi f \cdot R}{c_s} \cdot B_s \cdot \sin^4 \theta + O(\sin^5 \theta), \quad (23)$$

где  $\Psi(x=0)$  — значение фазы на задней границе для параксиальных лучей;

$B_s = \frac{1}{4} \cdot (c/c_s)^2 \cdot \frac{1 - \frac{3}{2} \cdot c/c_s}{(1 - c/c_s)^4}$  — коэффициент, зависящий от поляризации ( $s=L, T$ )

преломленного пучка. Для используемых материалов (сталь, плавленый кварц) величины коэффициентов  $B_s$  невелики:  $B_L \approx 0,03$  для продольных волн и  $B_T \approx 0,1$  для поперечных. Максимальный фазовый сдвиг  $\Delta\Psi$  возникает между фазой  $\Psi(\theta=\theta_m)$  лучей, ограничивающих апертуру зондирующего пучка, и фазой параксиальных лучей  $\Psi(\theta=0)$ :

$$\Delta\Psi_m \equiv \Psi(\theta=\theta_m) - \Psi(\theta=0) \approx \frac{2\pi f \cdot R}{c_s} \cdot B_s \cdot \sin^4 \theta_m. \quad (24)$$

Сдвиг пропорционален радиусу полусферы  $R$ , и существенно зависит от апертуры  $\theta_m$  зондирующего пучка. Для  $R \sim (2 \div 3)$  мм и обычных апертур  $\theta_m \sim 8^\circ \div 15^\circ$  сдвиг фазы оказывается порядка  $2\pi/1000$  для продольных волн и порядка  $2\pi/100$  для поперечных. С увеличением апертуры фазовые aberrации на фронте выходящего пучка возрастают, оставаясь тем не менее приемлемыми для использования таких пучков в локальных измерениях. При таком разбросе фазы по фронту преломленного пучка на выходе из трансформера, зондирующий пучок, входящий в образец, соответствует по своим

параметрам плоским пучкам, с погрешностью измерений не превышающей 1%. 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. Это сравнение демонстрирует выигрыш в точности локальных измерений при использовании трансформера.

Таким образом, падающий пучок порождает в объеме полусферы почти коллинеарные зондирующие пучки продольных и поперечных волн с диаметрами поперечных сечений  $D_s$ , пропорциональными радиусу трансформера  $R$  и угловой апертуре падающего пучка  $\theta_m$ :

$$D_s(\theta) \approx \frac{2R}{1-(c/c_s)} \cdot \sin \theta_m, \quad s = L, T. \quad (25)$$

Телескопический ход лучей при использовании полусфер малого радиуса оказывается идеальным для локальных упругих измерений — параллельный пучок падает по нормали к поверхности образца и образует эхо-импульсы от его поверхности и дна, неискаженные фазовыми набегам, возникающими при преломлении наклонно падающих лучей. Локальность измерений определяется в первую очередь диаметрами  $D_L$  и  $D_S$  коллимированных пучков в трансформере. Квазиколлимированные зондирующие пучки продольных и поперечных волн имеют различную пространственную структуру. Лучи в пучке продольных волн при  $z=z_L$  равномерно распределены по поперечному сечению пучка, т. к. в его формировании на сферической поверхности трансформера принимают участие в равной мере все лучи падающего пучка. В центральной части пучка поперечных волн при  $z=z_T$  лучи отсутствуют, т. к. конверсии мод для приосевых лучей, падающих по нормали к сферической границе трансформера, при преломлении не происходит. Соответственно, отраженные эхо-импульсы для поперечных волн имеют меньшую амплитуду, чем для продольных.

Верификация метода выполнялась на импульсном акустическом микроскопе SIAM-2017 (ИБХФ РАН) с применением линзы на рабочей частоте 50 МГц с угловой апертурой  $\theta_m=30^\circ$  и фокусным расстоянием  $F=3,75$  мм. В качестве трансформера использовалась кварцевая полусфера диаметром 1,7 мм и высотой 0,85 мм. Скорости продольных и поперечных волн в материале трансформера равны  $c_L=5500$  м/с и  $c_T=3200$  м/с, соответственно. Методика опробовалась при измерении скорости звука в стеклянных пластинках (предметных стеклах) толщиной  $d=1,1$  мм. Характерные для

стекла скорости звука лежат в диапазонах 4000÷6000 м/с для продольных волн и 2500÷4000 м/с для поперечных. В качестве иммерсии использовалась вода ( $c=1490$  м/с).

Зондирующее излучение формировалось в виде ультракоротких (1,5÷2 колебания) импульсов фокусированного ультразвука. Положение фокуса зондирующего пучка регулировалось за счет перемещения фокусирующей системы по вертикали, описываемого координатой  $z$ . Фокусирующей системой регистрировались осциллограммы эхо-импульсов, возникающих при отражении зондирующего импульса в системе «иммерсия-полусфера-образец», для выбранного набора положений фокуса на оси системы. Эволюция структуры эхо-импульса при смещении фокуса зондирующего пучка по оси  $z$  прослеживается на  $V(z,t)$  сканах (Рисунок 2.21). На таких сканах величина регистрируемого сигнала при некотором положении  $z$  фокуса пучка в определенный момент  $t$  наблюдения отображается в виде градации серого для точки в системе координат  $(z, t)$ . Эхо-импульсы отображаются на  $V(z,t)$  сканах в виде 2÷3 чередующихся узких полос белого и черного цвета, отображающих синусоидальную форму отдельного эхо-импульса. Для удобства наблюдения за их эволюцией такие сканы строятся в координатах  $(z, t - 2(z-z_0)/c)$ , отсчет смещения  $z$  производился вверх и вниз из положения  $z_0$ , когда фокус линзы совпадал с центром сферы. Временной вычет  $2(z-z_0)/c$  для каждого эхо-импульса обеспечивает его неизменное положение на временной шкале  $V(z,t)$ -скана (Рисунок 2.21); соответственно, полосы, отвечающие импульсам, представляются в виде горизонтальных линий.

На Рисунке 2.21 представлен  $V(z, t-2(z-z_0)/c)$  скан для кварцевой полусферы радиусом  $R=0,85$  мм, а также эхограммы, полученные при разных положениях фокуса зондирующего пучка – на вершине полусферы (A1), в ее центре (A2), и, наконец, при смещениях  $z_L=0,3$  мм (A3) и  $z_T=0,6$  мм (A4), соответствующих формированию в трансформере коллимированных пучков продольных и поперечных волн соответственно. Эхо-импульс  $B$ , отраженный от вершины полусферы, формируется осевыми компонентами пучка и регистрируется вне зависимости от смещения фокуса линзы. Остальные эхо-импульсы возникают и исчезают при определенных положениях фокуса. Особенности формирования эхо-импульсов при выделенных положениях фокуса зондирующего пучка показаны на эхограммах в центральной части Рисунка 21; здесь же справа показан ход лучей в системе «трансформер-образец». Эхо-импульс  $L$ , формируемый продольными волнами при отражении от плоской границы трансформера и образца регистрируется линзой при совмещении фокуса с центром сферы. В таком положении наблюдаются переотраженные эхо-импульсы в объеме полусферы. При смещении фокуса  $L$ -сигнал, сформированный сходящимися лучами продольных волн,

плавно трансформируется в эхо-импульс, образованный отражением коллинеарного пучка продольных волн от границы трансформера и пластинки. В положении  $z_L$ , коллинеарный пучок продольных волн эффективно проникает в объем образца; его отражение от дна образца порождает эхо-импульсы  $G_L$  и  $2G_L$ , обусловленные одинарным и двойным прохождением продольных волн через толщину пластинки. Временной интервал  $\tau_{GL}$  между  $L$  и  $G_L$  (или  $G_L$  и  $2G_L$ ) представляет время пробега продольного звука туда-обратно через образец. Величина этого интервала позволяет, по известной толщине  $d$  образца, определить локальное значение скорости продольной волны в пластинке  $c_{GL}$ :  $c_{GL} = 2d/\tau_{GL}$ . В эксперименте измеренное время пробега  $\tau_{GL} = 394$  нс дает для пластинки  $d = 1,1$  мм значение  $c_{GL} = 5640$  м/с, близкое к ожидаемому.

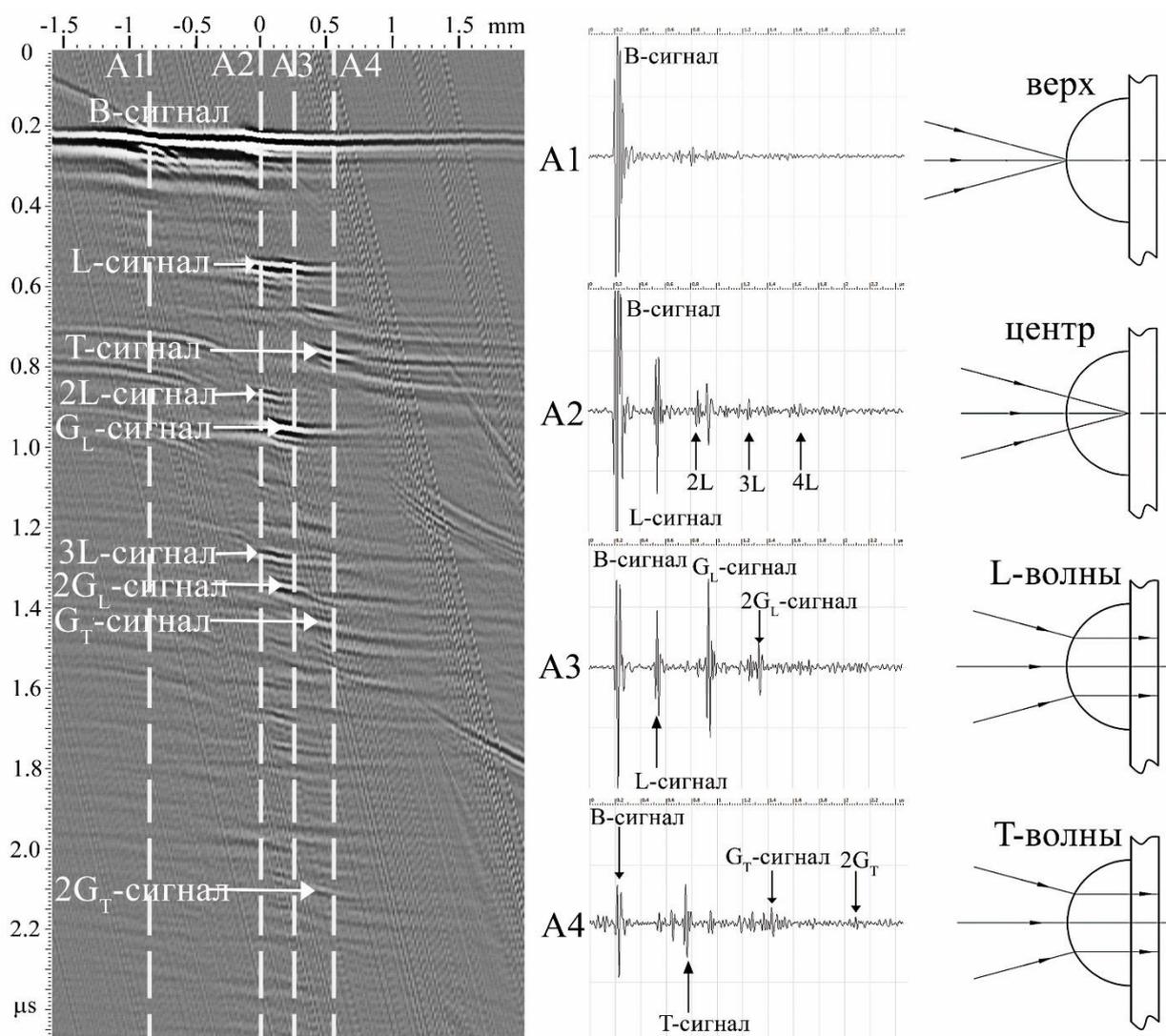


Рисунок 2.21 -  $V(z,t)$  скан для кварцевой полусферы радиусом 0,85 мм и эхограммы при разных положениях фокуса линзы: на вершухе полусферы (A1), в центре сферы (A2) и

при смещении на величины  $z_L$  (A3) и  $z_T$  (A4), когда достигается ход коллимированных пучков лучей продольных и поперечных волн соответственно. [A20]

При смещении линзы в положение  $z_T$  (случай A4 на Рисунок 2.21) в теле трансформера образуется квазиколлимированный пучок поперечных волн. Наблюдается эхо-импульс  $T$ , формируемый таким пучком при отражении на границе трансформера и пластинки, и эхо-импульсы  $G_T$  и  $2G_T$  от задней границы пластинки, обусловленные одинарным и двойным прохождением поперечных волн. Указанные сигналы используются для измерения скорости поперечного звука в образце. Временной интервал  $\tau_{GL}$  между  $T$  и  $G_T$  (или  $G_T$  и  $2G_T$ ) импульсами составляет 672 нс, что соответствует значению скорости поперечных волн  $c_{GT}=3300$  м/с.

Таким образом, экспериментально показана эффективность метода локальных упругих измерений, основанная на использовании фокусированного высокочастотного ультразвука и трансформации фокусированного зондирующего пучка на поверхности полусферического трансформера в узкие коллимированные пучки продольных и поперечных упругих волн, входящих по нормали в объем изучаемого образца.

## 2.6 Выводы

В главе рассматривались особенности распространения ультразвуковых волн через объем материалов с разной пространственной микроструктурой. Распространение фокусированных пучков через материал описывает упругое взаимодействие вещества в ограниченной области внутри фокального пятна. Считается, что возмущения среды за ее пределами не влияют на оценку упругих характеристик. Фокусированный пучок, распространяясь от акустической линзы в сторону объекта, отражается на передней и задней границах объекта; по анализу сигналов описываются локальные упругие характеристики материала. В зависимости от природы и типа материала могут наблюдаться разные последовательности отраженных ультразвуковых сигналов.

При прохождении через акустически однородные материалы эхо-импульсы формируются только при отражении ультразвуковых волн от поверхности и дна образца. Узкие зондирующие сигналы позволяют принимать отраженные сигналы от близкорасположенных границ, что определяет возможность рассчитывать скорости распространения объемных волн в тонких пленках и пластинках. Длительность сигналов и форма сигналов напрямую влияют на точность при измерении времени распространения

ультразвука от поверхности до дна образца и обратно. Широкие импульсы или импульсы без резкого переднего фронта снижают точность определения времени задержки между сигналами, а наряду с малыми толщинами образца незначительный разброс значений времени пробега даст существенную погрешность измерения скорости ультразвуковых волн.

Описана методика расчета скоростей продольных и поперечных волн без прямого нахождения толщины образца. Локальная толщина объекта учитывается из разницы времени пролета ультразвуковых волн по объему иммерсионной жидкости от точки на поверхности образца до подложки, на которой расположен образец, и временем пролета ультразвука через объект в измеряемой точке. Таким образом, 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.

Представлены результаты расчета скоростей для продольных и поперечных волн в полимерных материалах с применением высокочастотных фокусированных пучков, в том числе: в нанокompозитах и полимерах биомедицинского назначения. Сильное затухание поперечных волн в полимерах приводит к необходимости изготовления тонких пластинок, что затруднительно с применением низкочастотных излучателей, которые обладают широким зондирующим сигналом, поэтому  $LT$ -сигнал (сигнал смешанной моды) может попасть в хвост  $L$ -сигнала высокой амплитуды. Высокочастотные пучки, обладающие узкими сигналами, позволяют разделять сигналы низкой амплитуды с минимальными значениями времени задержки. Для повышения интенсивности отраженного сигнала формируется воздушный зазор на нижней границе, что увеличивает коэффициент отражения ( $R \approx 1$ ) и одновременно амплитуды  $L$  и  $LT$ -сигналов.

Описаны методы оценки анизотропии свойств армированных углепластиков. Фокусированные ультразвуковые импульсы позволяют измерять локальную величину скорости распространения упругих волн вдоль и поперек укладки волокон. Благодаря узкой фокальной зоне диаметром 35–60 мкм (для частот 100 и 50 МГц соответственно) акустическая микроскопия позволяет визуализировать локальную анизотропию свойств, вызванную структурой графитовых волокон. Применение локальных ультразвуковых измерений позволяет судить об однородности упругих свойств по объему структурированной среды. Показано, что данные о скорости звука в образце позволяют рассчитывать геометрические характеристики слоистой структуры композитного образца – глубину залегания отдельных слоев, их толщину и вариации этой толщины вдоль

направления сканирования. Показано, что данные о величине скорости упругих волн позволяют судить о плотности упаковки углеродных волокон. Скорость звука в углепластиках может меняться от ее величины в чистом связующем (2500–2700 м/с) до величины, характерной для графита при распространении звука перпендикулярно атомным слоям (4000 м/с). В эксперименте наблюдались скорости распространения около 3500 м/с, что свидетельствует о влиянии плотности упаковки волокон на величину скорости. Максимальное значение скорости распространения наблюдалось для случая распространения волн вдоль волокон, величина которой составила 12800 м/с.

Фокусированные пучки высокочастотного ультразвука определяют локальную анизотропию упругих свойств по материалу. Малый диаметр пучка позволяет измерить и отобразить вариации упругих характеристик на площади в несколько квадратных микрометров. С таким характерным разрешением можно проводить картирование локальных упругих характеристик по площади образца. При исследовании многофазных материалов, например металлов и сплавов, стоит учитывать, что мелкозернистые структуры размером меньше длины волны не будут давать вклад в распределение упругих свойств. В таком случае будет отображаться интегральный вклад всех фаз и компонент, через которые распространяется ультразвуковой пучок. Ультразвук становится чувствителен к вариациям упругих характеристик в том случае, когда латеральный размер области с другим фазовым составом сопоставим с диаметром фокального пятна 3–5 $\lambda$ . Экспериментально показано, что ультразвук, проходя через объем плоскопараллельной пластинки сплава Co-Cr с локальной анизотропией, формирует отраженные эхо-импульсы, которые регистрируются акустической линзой с разной временной задержкой и амплитудой. В результате на акустических изображениях (В- и С-сканах) отчетливо прослеживаются границы распределения областей чистых фаз, занимающих пространство от верхней и нижней границы пластинки, и областей совмещения двух и более фаз.

Анализ упругих свойств материалов и объектов биомедицинского применения с применением высокочастотных ультразвуковых пучков сводится к измерению ряда характеристик, в том числе: скорости звука, коэффициента затухания и амплитуды обратно-рассеянных сигналов. В совокупности эти данные описывают как структурные особенности биологических тканей и внеклеточных матриц, так и их эластичность, локальную упругость и жесткость структурных элементов. Экспериментально было показано, что в альвеолярных тканях отсутствие клеток приводит к падению коэффициента затухания в 3,5 раза до значения 0,3 дБ/мм на рабочей частоте линзы 100 МГц. Затухание связано в первую очередь с поглощением ультразвука на ядрах клеток. С другой стороны, показано, что при обработке биологических тканей и

внеклеточных матриц антисептическими средствами для обеззараживания и длительного хранения тканей происходит частичная сшивка белковых цепочек, что влияет на локальную жесткость и упругость ткани. Повышение локальной плотности влечет за собой рост акустического импеданса и повышение величины обратно-рассеянного сигнала, а вместе с тем и рост коэффициента затухания.

Зависимость коэффициента затухания в биологических объектах от частоты зондирующего ультразвука строится на основе анализа двух опорных сигналов, отраженных от подложки, прошедших через иммерсии и через объем объекта. Акустические линзы имеют полосу пропускания в 30 МГц на ширине спектра -6дБ. Для точного определения положения линзы, при котором фокус размещается на подложке, применяется  $V(z,t)$ -сканирование. На основе сигналов, приходящих из фокальной плоскости, строятся их спектры путем быстрого преобразования Фурье. Разность двух спектров с нормировкой на толщину объекта даст искомую зависимость.

Описаны основы применения акустических трансформеров, исследованы особенности распространения коротких фокусированных импульсов, вводимых в твердотельный образец, через полусферу-трансформер. Ось фокусированного пучка должна совпадать с осью полусферы, а материал полусферы близок по своим акустическим свойствам к материалу исследуемого образца. Показано, что характер прохождения существенно зависит от взаимного расположения фокуса сходящегося пучка в жидкости и центра кривизны полусферы. В случае совпадения фокусированный пучок проходит без aberrаций через сферическую преломляющую поверхность. В процессе микроскопических измерений такой подход позволяет существенно увеличить апертуру лучей, участвующих в формировании сигнала отраженного от дна образца. Возникает телескопический эффект, когда цилиндр лучей распространяется в трансформере по нормали к поверхности образца. Такие лучи эффективно проходят в образец и позволяют измерять скорости звука в образцах. Такой подход особенно востребован для образцов с высокой скоростью звука (8000÷15000 м/с), перетяжка фокусированного зондирующего пучка в которых разрушается без применения трансформера, из-за высокого показателя преломления при переходе через границу иммерсионной жидкости и образца.

### **Глава 3. Аналитическое представление взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка с элементами объемной микроструктуры**

В главе описаны возможности и ограничения визуализации с применением фокусированных пучков высокочастотного ультразвука при исследованиях материалов со сложной пространственной микроструктурой. При переходе от классических низкочастотных ультразвуковых методов визуализации к высокочастотному диапазону излучения, применяемого в импульсной акустической микроскопии, зондирующие пучки становятся чувствительны к вариациям плотности и упругих свойств микрометровых размеров в объеме объектов. Среда, в которой распространяются волны с малой длиной волны, становится акустически неоднородной. Вариации в объеме материала могут быть вызваны как распределением структурных элементов в материалах, таких как: частицы, зерна, волокна, межфазные границы, так и нарушениями сплошности материалов, например, порами и пустотами, микротрещинами, расслоениями и пр. Размеры таких элементов, по одной из координат могут быть сравнимы с длиной волны зондирующего ультразвука и даже много меньше длины волны. В качестве модельных элементов, с помощью которых можно описать строение материалов, используются точечные (сферические) элементы, линейные (цилиндрические) элементы и протяженные двумерные плоскости. Данная глава посвящена особенностям взаимодействия фокусированных пучков с такими элементами, расположенными в объеме материалов, а также оценке чувствительности методов акустической микроскопии к обнаружению и визуализации элементов.

Ультразвуковая визуализация структур внутри твердотельных объектов выполняется малоапертурными пучками, что обусловлено двумя причинами. Во-первых, по причине энергетических соображений: из-за значительной разницы скоростей звуковых волн в иммерсии и объекте полное отражение от поверхности исследуемого объекта возникает уже при небольших углах падения лучей в зондирующем пучке. Для отображения элементов внутренней структуры используется лишь небольшая часть энергии, переносимой широко апертурным пучком; основная ее часть отражается от поверхности объекта. Другой причиной являются аберрации, возникающие в зондирующем пучке при прохождении им границы раздела иммерсионной жидкости с образцом. Величина аберраций возрастает с увеличением угла падения лучей на границу раздела; чтобы минимизировать рефракционные аберрации выгодно использовать зондирующие пучки с малыми углами раскрытия. Но даже в этом случае аберрации наблюдаются при смещении фокуса линзы с поверхности вглубь объекта для

исследования и визуализации глубинных структур. По мере распространения вглубь образца амплитуда прошедшего пучка уменьшается за счет расходимости пучка и возникающих aberrаций. Соответственно, падает чувствительность — увеличивается предельный размер деталей, которые еще могут отображаться на акустических изображениях. Несмотря на все сложности в прохождении зондирующего пучка через границу иммерсии и объекта, отображение элементов в объеме материала на достаточно большом удалении от поверхности ( $h \gg \lambda$ ) будет организоваться за счет приема излучения от малоразмерных элементов ( $a < \lambda$ ).

### 3.1 Вклад геометрии пучка на формирование изображений элементов структуры в объеме материалов

Корректное отображение элементов объемной структуры материалов на акустических изображениях возможно только при их совмещении с фокальной плоскостью акустического объектива. Визуализация элементов на значительной глубине осуществляется при смещении фокуса линзы с поверхности образца вглубь материала. Преломление на границе раздела приводит к искажению структуры проходящего пучка. Падающий пучок разбивается на систему конусов лучей, сходящихся в разных точках на оси зондирующего луча  $z_\alpha$  (Рисунок 3.1). Расстояние  $z_\alpha$  для конусов лучей, падающих под углами  $\theta$ , при смещении линзы с поверхности образца на расстояние  $d$  будет рассчитываться как:

$$z_\alpha(\theta) = \frac{d}{c_\alpha/c} \cdot \frac{\sqrt{1 - (c_\alpha/c)^2 \cdot \sin^2 \theta}}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta}}, \quad (\alpha = L \text{ или } T). \quad (1)$$

Лучи, близкие к оси пучка, сходятся в параксиальном фокусе. Точки схождения наклонных лучей располагаются ближе к границе раздела. Чем больше угол падения  $\theta$ , тем ближе к поверхности точка схождения лучей. Это приводит к изменению геометрии пучка и образованию новой фокальной зоны в объеме материала. Элементы структуры, расположенные на разной глубине, могут взаимодействовать с различными наклонными компонентами пучка (Рисунок 3.2). В результате элементы структуры, расположенные вне фокальной области линзы, формируют дифрагированное излучение. Дифрагированное излучение уходит от мишени по разным направлениям (Рисунок 3.2а, в). Приемником регистрируется лишь та компонента, которая распространяется вдоль падающих на мишень лучей, но только в обратном направлении. Такие лучи приходят на

пьезопреобразователь по нормали к его поверхности и возбуждают эхо-импульс, который отличается по времени задержки от импульсов, приходящих из фокуса.

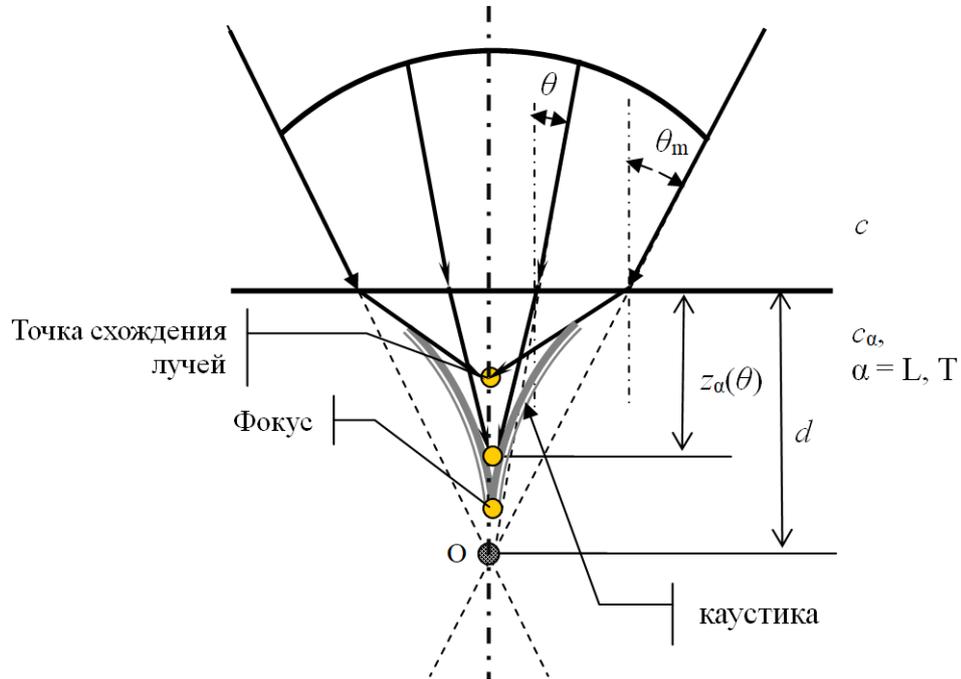


Рисунок 3.1 - Схема преломления лучей внутри угловой апертуры пучка при прохождении границы иммерсии и образца.

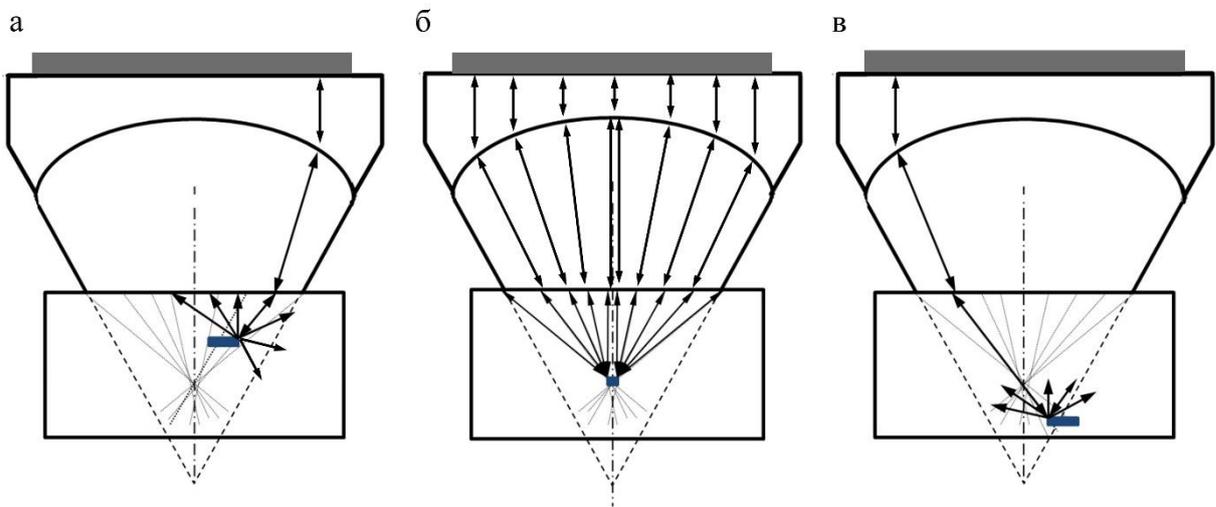


Рисунок 3.2 - Взаимодействие сходящегося пучка с элементами, расположенными выше фокуса (а), в фокусе (б) и ниже фокуса (в) внутри материала. В случае вне фокального положения объективом регистрируются лучи, дифрагированные на краях или вершинах элементов структуры.

Элементы структуры, расположенные выше и ниже плоскости параксиального фокуса, являются источниками дифрагированного излучения, поэтому при механическом

перемещении линзы элементы или границы элементов начинают взаимодействовать с наклонными компонентами пучка раньше, чем параксиальные, центральные лучи. Кроме того, время задержки наклонных компонент пучка заметно отличается от распространения параксиальных лучей. Различие во времени прихода сигналов увеличивается с ростом угла падения наклонных компонент пучка. В результате элементы структуры, расположенные вне фокальной области линзы, отображены в виде параболических линий — дефекты, расположенные выше фокуса, с загнутыми вверх ветвями параболы; дефекты ниже фокуса — с загнутыми вниз ветвями (Рисунок 3.3а). Только элементы объемной структуры, расположенные в фокальной зоне пучка, отображаются с ровными краями, что позволяет оценивать размер и их распределение на С-сканах (Рисунок 3.3б).

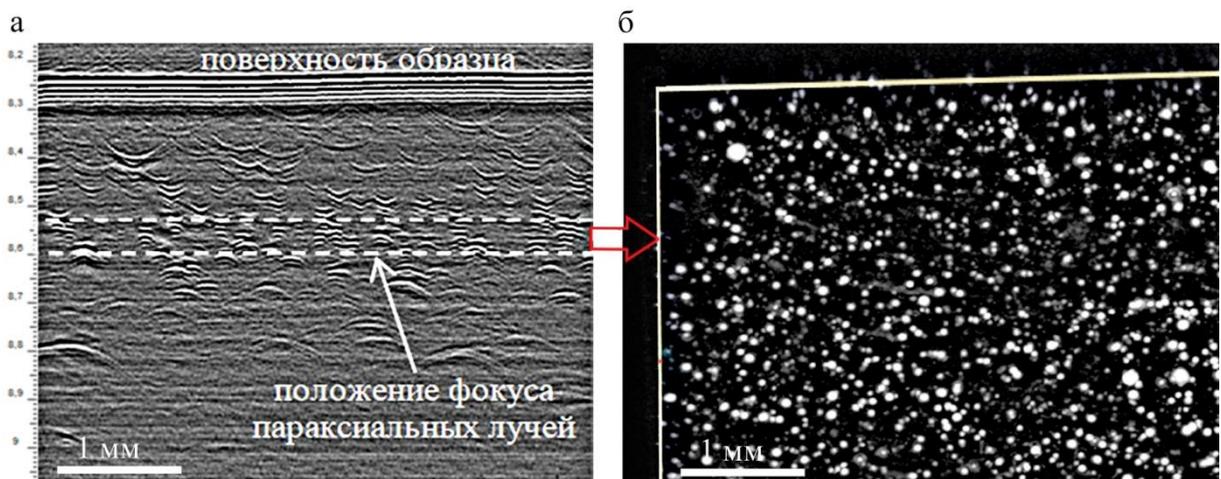


Рисунок 3.3 - Ультразвуковые изображения пор в керамике. (а) — В-скан, отображающий дифракцию на краях точечных элементов вне фокальной плоскости. Прием дифрагированного излучения приводит к формированию параболических линий контуров элементов выше и ниже фокальной зоны. (б) — С-скан микроструктуры в фокальной области. Яркие точки на изображении соответствуют порам в объеме. Рабочая частота 100 МГц.

Помимо размытия границ элементов, расположенных вне фокальной зоны, сильное преломление лучей на границе иммерсии и образца приводит к образованию новой фокальной зоны другой геометрии, отличной от первоначальной. Применение классического критерия Рэлея для оценки разрешающей способности пучка при формировании акустических изображений микроструктуры в объеме образца становится некорректным. Наряду с рэлеевским критерием необходимо использовать другую оценку разрешения, которая учитывает рефракционные aberrации, возникающие внутри исследуемого образца [А41,42]. Поле, создаваемое излучателем в некоторой точке

пространства, определяется в первую очередь фазовыми соотношениями (значениями времени распространения) волн, приходящих в эту точку из различных областей. Ультразвуковым приемником регистрируется только излучение, приходящее на приемник с достаточно близкими фазами в некоторой области его поверхности. Обычно это условие выполняется для лучей, падающих на приемник по нормали к его поверхности. Размер области на поверхности приемника, на которой формируется сигнал, определяется размером первой зоны Френеля на поверхности преобразователя, построенной из точек излучения. Поскольку рефракционные аберрации возникают даже в пределах лучевого приближения, то именно оно было применено для анализа латерального разрешения сходящихся пучков в объеме материалов.

Для оценки пространственного разрешения в объеме материалов рассмотрим механизм визуализации внутренней границы соединения двух материалов, расположенной на глубине  $h$  и параллельной поверхности образца (Рисунок 3.4). Сигналы от границы раздела обеспечиваются лучами, входящими в состав прошедшего в объем материала пучка. После проникновения в образец, преломленные лучи отражаются от внутренней границы, вновь выходят в иммерсию и принимаются фокусирующей системой. Из-за различий в характере преломления на границе иммерсии и образца преломленные лучи, идущие под различными углами к оси пучка, будут отражаться в разных точках отображаемой плоскости и приходить на фокусирующий приемник с разными фазами. Опыт показывает, что максимальный эхо-импульс от внутренней границы приходит на приемную систему, когда отображаемая плоскость совпадает с плоскостью параксиального фокуса в объеме образца. При этом основной вклад в формирование эхо-импульса вносят лучи, примыкающие к оси луча и приходящие в приемник со сдвигом фазы  $\Phi(\theta)$ , не превышающим величину  $\pi$ :

$$\Phi - \Phi_0 \leq \pi, \quad (2)$$

где  $\Phi_0 = \Phi(\theta=0)$  — фаза осевого луча, приходящего по нормали к границе раздела. Такие лучи в падающем пучке образуют конус с эффективной апертурой  $\theta_{\text{эфф}}$ :  $\theta \leq \theta_{\text{эфф}}$ , а их точки отражения на отображаемой плоскости формируют на ней круг радиуса  $r_a$  с центром в параксиальном фокусе  $F_0$ . Остальные лучи падающего пучка, отражаемые вне этого пятна, будут иметь фазу, быстро меняющую знак в зависимости от угла наклона. Их участие в формировании регистрируемого эхо-импульса будет минимальным из-за взаимной компенсации их вкладов. Пятно радиуса  $r_a$  вблизи параксиального фокуса представляет собой первую зону Френеля для излучения, отраженного от внутренней

плоскости. Элементы объемной микроструктуры и внутренней границы соединения оказываются различимы, только если находятся друг от друга на расстоянии большем  $r_\alpha$ . Соответственно, размер первой зоны Френеля дает оценку пространственного разрешения акустической фокусирующей системы, связанного с рефракционными аберрациями.

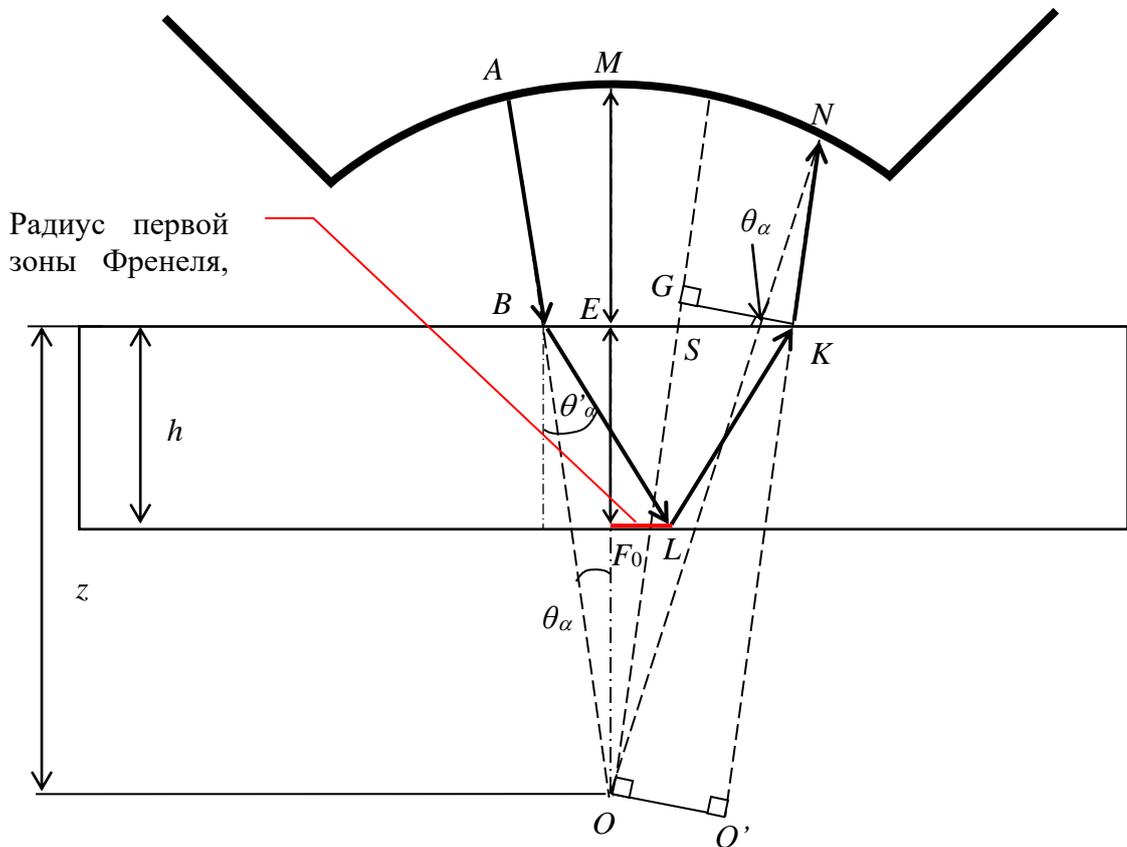


Рисунок 3.4 - Формирование первой зоны Френеля на дне пластинки лучами, падающими под произвольным углом  $\theta_\alpha$  и приходящими на сферический излучатель со сдвигом фаз  $\varphi=\pi$  относительно лучей нормальных к поверхности объекта. [A42]

Величины  $\theta_{\text{эфф}}$  и  $r_\alpha$  определяются условием (1) из геометрии хода лучей при их преломлении и отражении. Расчет времени прихода на приемник отраженных лучей в зависимости от угла их наклона  $\theta$  позволяет найти из соотношения (1) эффективную угловую апертуру и размер первой зоны Френеля на отображаемой границе раздела, и, соответственно, дать оценку пространственного разрешения при визуализации внутренних границ. Сдвиг фаз  $\Delta\Phi=\Phi_0-\Phi_\theta$  на фокусирующем приемнике между лучами, падающими и отраженными по нормали и под произвольным углом  $\theta$ , определяется временной задержкой  $\Delta t=t_1-t_2$  прихода этих лучей на приемник; здесь индекс 1 относится к осевому лучу, индекс 2 — к лучу, идущему под углом  $\theta$  к оси пучка (Рисунок 3.4). Нормальный луч распространяется по отрезку  $MEF_0$  и обратно; наклонный луч идет по

ломаной  $ABLKN$ . Времена  $t_1$  и  $t_2$  на прохождении нормальных и наклонных лучей запишутся в виде:

$$t_1 = 2 \frac{ME}{c} + \frac{2 \cdot h}{c_\alpha}, \quad (2)$$

$$t_2 = \frac{AB}{c} + 2 \frac{BL}{c_\alpha} + \frac{KN}{c}, \quad (3)$$

где  $c$ ,  $c_\alpha$  — скорости звука в иммерсии и в материале. В соответствии с условием (1), эффективная угловая апертура  $\theta_{эфф}$ , ограничивающая конус лучей, образующих при отражении от внутренней плоскости первую зону Френеля, удовлетворяет условию:

$$\omega \cdot \Delta(\theta_{эфф}) = \omega \cdot [t_1 - t_2(\theta_{эфф})] = \pi. \quad (4)$$

При нахождении временных задержек для параксиального и наклонного лучей и их подстановке в выражение (2) получим выражение для эффективной угловой апертуры:

$$\theta_{эфф} = \arcsin \left( \sqrt[4]{\frac{2 \cdot \lambda_\alpha}{h} \cdot \frac{1}{1 - (c/c_\alpha)^2} \cdot \frac{c}{c_\alpha}} \right), \quad (5)$$

где  $\lambda_\alpha$  — длина продольной звуковой волны в образце на рабочей частоте зондирующего пучка. Для достаточно жестких образцов  $c/c_\alpha \leq 1/3$  выражение для эффективной угловой апертуры принимает вид:

$$\theta_{эфф} \approx \arcsin \left( \sqrt[4]{\frac{2 \cdot \lambda_\alpha}{h} \cdot \frac{c}{c_\alpha}} \right). \quad (6)$$

Таким образом, изображение в объеме материала на глубине  $h$  формируется конусом лучей с углом раскрытия, определяемым выражением (6). Эффективная апертура зависит от отношения скоростей звуковых волн, характеризующего эффекты преломления при входе зондирующего пучка из иммерсии в образец, а также от соотношения между длиной волны  $\lambda_\alpha$  зондирующего ультразвука в образце и глубиной залегания  $h$  отображаемой границы. С увеличением глубины эффективная апертура уменьшается пропорционально  $\sqrt[4]{h}$ .

Латеральное пространственное разрешение при формировании изображения структуры на глубине  $h$  определяется размером первой зоны Френеля  $d=2 \cdot r_\alpha$ :

$$r_\alpha \approx \frac{1}{2} h \cdot \left( \frac{c_\alpha}{c} \right)^3 \sin^3 \theta_{эфф} = \sqrt[4]{\frac{1}{2} h \cdot \lambda_\alpha^3}. \quad (7)$$

В отличие от стандартного рэлеевского разрешения, задаваемого длиной волны  $\lambda_\alpha$  зондирующего излучения, разрешение при акустической визуализации в объеме пропорционально дробной степени длины волны в материале и глубины визуализируемой границы в объеме образца:

$$r_\alpha \sim \lambda_\alpha^{3/4} \cdot h^{1/4}. \quad (8)$$

Разрешение падает с ростом глубины, однако зависимость оказывается достаточно слабой, т. к.  $h$  входит в выражение для  $r_\alpha$  под знаком корня четвертой степени.

Стоит отметить, что при малых глубинах визуализации, при сохранении первоначальной геометрии зондирующего пучка, эффекты рефракционных aberrаций оказываются пренебрежимо малыми. Латеральное разрешение в этом случае определяется дифракционными эффектами и описывается критерием Рэля для зондирующего пучка в иммерсии:

$$d_f = 0.61\lambda / \sin(\theta). \quad (9)$$

Экспериментальная верификация подхода проводилась для соединения двух стеклянных пластин ( $c_L=5700$  м/с) толщиной 3,6 и 1,2 мм, склеенных эпоксидной смолой толщиной 100 мкм [А41,42]. Несколько фторполимерных элементов с градиентным поперечным размером были введены в эпоксидную смолу и использованы в качестве визуализируемых маркеров. Соединения сканировались с помощью акустической линзы частотой 50 МГц через толщины двух пластинок, результаты ультразвуковой визуализации сопоставлялись с оптическими микрофотографиями.

Выражениями (6) и (7) были рассчитаны эффективная угловая апертура пучка, участвующего в формировании изображений внутренней границы раздела, и размер фокального пятна, генерируемого этой апертурой. Фокусировка продольных волн акустической линзой частотой 50 МГц на границе стыка двух стеклянных пластинок, расположенной на глубине  $h=1,2$  и 3,6 мм, обеспечивается лучами внутри угловой

апертуры  $10^\circ$  и  $7,6^\circ$  соответственно. Размер первой зоны Френеля  $r_{\alpha} \sim 170$  мкм и 227 мкм. Диаметр этой зоны ( $\sim 340$  мкм и  $\sim 450$  мкм) характеризует разрешающую способность линзы при визуализации границы стыка тонкой и толстой стеклянных пластин. Согласно рэлеевскому критерию (9) фокальное пятно применяемой линзы в иммерсии составляет 90 мкм, а в стеклянной пластинке 340 мкм.

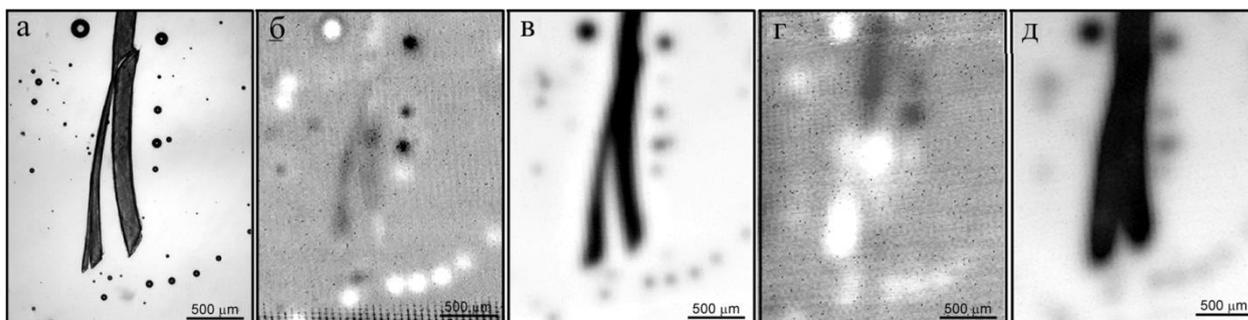


Рисунок 3.5 - Изображения внутренней границы соединения, полученные с помощью оптической микроскопии (а) и акустической микроскопии на частоте 50 МГц. Акустические изображения были получены путем фокусировки зондирующего пучка через стеклянную пластину толщиной 1,2 мм (б, в) и 3,6 мм (г, д). Изображения сформированы сигналами от верхней (б, г) и нижней (в, д) границ клеевого слоя между стеклянными пластинами. [А41]

Исследуемое соединение имеет конечную толщину эпоксидного клея 100 мкм. Зондирующий луч отражается от верхнего и нижнего клеевого интерфейса, что создает два эхо-импульса с небольшой задержкой, принимаемые акустической линзой. Малая длительность зондирующего сигнала обеспечивает возможность отдельного изображения верхней и нижней границ клеевого слоя. Акустические изображения интерфейсов формируются в виде полутонкового изображения, отображающего амплитуду принятых эхо-импульсов. На Рисунке 3.5 видно, что вокруг вертикальных элементов из фторполимера присутствует большое количество воздушных включений. По оптическому изображению минимальные элементы, видимые на акустическом изображении, составляют 50 мкм и 190 мкм, которые на изображениях верхней границы клеевого слоя отображаются яркими пятнами размером  $\sim 270$  мкм и 420 мкм (Рисунок 3.5б, г) для тонкой и толстой пластинки соответственно. Эти размеры пятен характеризуют разрешающую способность акустических изображений, формируемых при отображении амплитуды обратно-рассеянных сигналов. Другой возможностью визуализации клеевых соединений является применение теневой методики формирования изображений. Те же воздушные включения, расположенные в клеевом слое, отображаются темными пятнами на

изображении нижней границы клеевого слоя (Рисунок 3.5в, д). Минимальный размер элемента  $\sim 190$  мкм и 250 мкм; а расстояние между двумя отдельными воздушными элементами составляет 200 мкм и 400 мкм при фокусировке через тонкую и толстую стеклянную пластину соответственно.

Непосредственное отображение эхо-импульсов, полученных на воздушных элементах, расположенных на верхней границе слоя клея, обеспечили сравнение результатов теоретического расчета и эксперимента. Результаты эксперимента согласуются с предложенной оценкой латерального разрешения. Более того, было показано, что теневой эффект в некоторых случаях может обеспечить более высокое разрешение, чем непосредственное наблюдение элементов внутреннего интерфейса, расположенных на значительной глубине в объеме образца. Другим наблюдаемым явлением было отображение элементов малых размеров, а именно воздушные пузырьки микрометрового размера внутри клеевого слоя. Прием и регистрация сигналов от элементов малого размера напрямую зависит от чувствительности акустической системы. Вопросам формирования и приема рассеянного излучения на точечных и линейных элементах посвящены следующие разделы главы.

### 3.2 Эффективность приема обратно-рассеянных сигналов от точечных рассеивателей

Возможность наблюдать элементы структуры размером значительно меньше длины волны зондирующего излучения, является актуальной задачей при применении большинства методов визуализации. Взаимодействие зондирующего излучения с частицами малого размера приводит к возникновению вторичного, рассеянного излучения. Частицы воспринимаются приемником как точечные источники; на акустических изображениях они отображаются в виде небольших ярких пятен на темном фоне. Пятна, соответствующие рассеивателям малых размеров ( $a < \lambda$ ), не зависят от формы частиц — они описываются функцией рассеяния при совмещении элемента с зондирующим пучком [A26]. Изображения в этом случае дают информацию о наличии малоразмерных элементов (вторичной фазы) и их распределении по объему образца. Размеры и форма частиц влияют на эффективность рассеяния и на яркость соответствующих пятен на акустических изображениях. Эффективность рассеяния и амплитуда сигналов падают с уменьшением характерного размера частиц, а чувствительность принимающей системы задает предельный размер частиц, которые можно увидеть на изображениях. Таким образом, для оценки минимального размера элемента, отображаемого на изображениях, необходимо соотнести чувствительность

приемника с амплитудой сигнала, обратно-рассеянного на элементе внутри фокальной области зондирующего пучка.

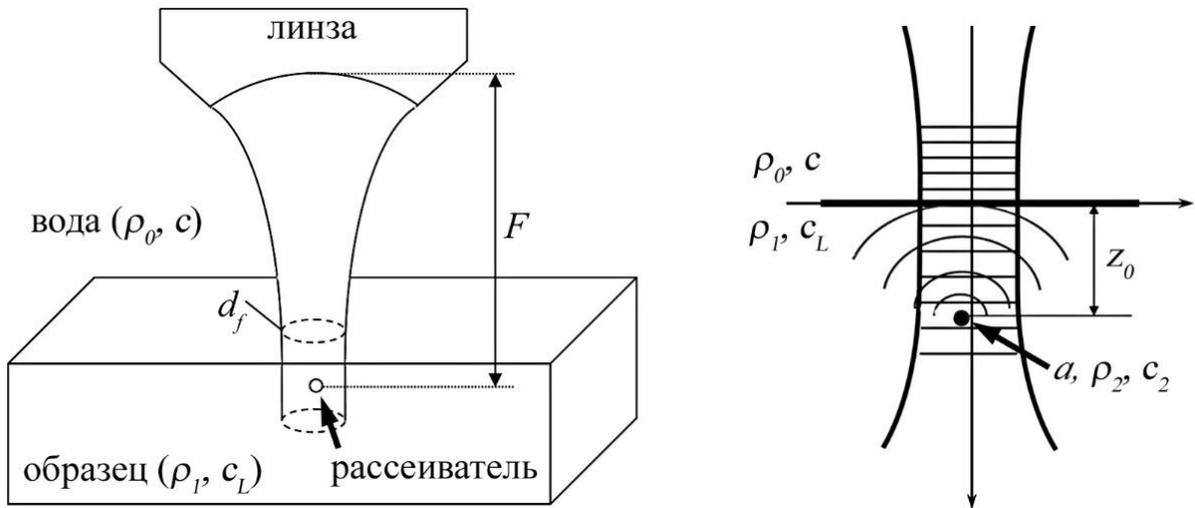


Рисунок 3.6 - Схематическое представление взаимодействия длиннофокусного фокусированного пучка с рассеивателем малого размера в объеме образца.

Пучок в фокальной области длиннофокусной линзы можно аппроксимировать на распространение плоской волны, ограниченной диаметром фокального пятна (Рисунок 3.6). При взаимодействии фокусированного пучка с образцом, помещенным в область перетяжки, формируются отраженные и проходящие в образец волны, которые также могут рассматриваться как плоские в пределах фокальной перетяжки. Обратно на поверхность фокусирующего излучателя отраженный пучок приходит как расходящаяся волна и на эхограмме формируется референтный сигнал  $V_B$ , пропорциональный амплитуде  $p_0$  в фокальной области зондирующего пучка и коэффициенту отражения  $R$  на границе иммерсионной жидкости и образца:

$$V_B = -G \cdot p_0 \cdot R, \quad (10)$$

где  $G$  — эффективность приема ультразвуковой системы. Прошедшее излучение в пределах фокального пятна, в объеме композита распространяется как плоская продольная волна давлений с амплитудой, пропорциональной коэффициенту прохождения  $T_1$ . Распространение сдвиговых волн в данных расчетах рассматриваться не будет ввиду малости их вклада в выходной сигнал продольной моды. Также здесь не учитывается рассеяние на множественных точечных элементах структуры. Предполагается, что наибольший вклад в сигнал формируется при совмещении центра

точечного малоразмерного элемента ( $ka \ll 1$ ) с осью пучка. Рассеяние на малых включениях размером  $a \ll \lambda$ , располагающихся в области перетяжки, формирует в образце сферические волны, расходящиеся из центра сферического элемента.

Излучение, рассеянное назад, приходит к границе образца, преломляется, и под различными углами выходит в иммерсию. При выходе из фокальной области ограниченная плоская волна трансформируется в расходящуюся сферическую волну. Сигнал на приемнике, создаваемый за счет такого рассеяния, аналогичен сигналу при отражении от передней поверхности образца и будет выражаться через амплитуду  $T_2 \cdot p_{\text{scat}}$  рассеянного излучения после прохождения им границы раздела с иммерсией.

Амплитуда рассеянного излучения зависит от упругих свойств рассеивающей частицы. Для оценок можно ограничиться рассмотрением двух предельных случаев — рассеянием на очень жесткой мишени, для которой практически отсутствует движение границы сферы, и случаем мягкой сферы, когда ее внутренность оказывает минимальное сопротивление движению границы сферы. Для жесткой сферы на ее границе  $r=a$  выполняются условия равенства нулю радиальной колебательной скорости (или радиальных смещений), для мягкой сферы — условия равенства нулю упругих усилий (давления). Эти граничные условия позволяют определить амплитуды сферических рассеянных волн разной симметрии, уходящих от сферического рассеивателя в окружающую среду. Нахождение амплитуд является рутинной процедурой в теории рассеяния. При использовании сферической системы координат с началом в центре сферы, падающая плоская волна давления, распространяющаяся вдоль направления  $z$ , может быть записана как сумма сферических гармоник:

$$p_T = p_0 \cdot \exp(ik_L r \cdot \cos \theta) = p_0 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot i^n \cdot j_n(k_L r) \cdot P_n(\cos \theta), \quad (11)$$

где  $r$  и  $\theta$  — сферические координаты;  $j_n(k_L r)$  — сферическая функция Бесселя  $n$ -ого порядка;  $P_n(\cos \theta)$  — полиномы Лежандра. Временной множитель  $e^{-i\omega t}$  будем опускать.

Рассеянное излучение  $p_{sc}$  может быть представлено как сумма расходящихся сферических волн, записанных через сферические функции Ханкеля первого рода  $h_n^{(1)}(k_L r)$ . Поскольку на сферу падает плоская волна вдоль направления  $\theta=0$  и поле не зависит от угла  $\varphi$ , то ее угловая зависимость также запишется через полиномы Лежандра  $P_n(\cos \theta)$ . Тогда рассеянное излучение запишется:

$$P_{sc} = p_0 \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cdot h_n^{(1)}(k_L r) \cdot P_n(\cos \theta), \quad (12)$$

где  $A_n$  — постоянные коэффициенты, которые определяются из граничных условий на поверхности сферы, с использованием разложения сферических функций и их производных. В результате нахождения коэффициентов  $A_n$  можно записать поля давлений вокруг мягкой частицы. Рассеянное на частице излучение будет сферически симметрично, и его пространственная зависимость имеет вид:

$$p_{sc}^{soft}(r) = -p_0 \cdot \frac{e^{i \cdot kr}}{r} \cdot a. \quad (13)$$

Тогда сигнал, формируемый при рассеянии зондирующего излучения малой мягкой частицей, будет пропорциональным первой степени размера частицы:

$$V_{sc}^{soft} = -G \cdot p_0 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot e^{i \cdot 2kz} \frac{a}{z}. \quad (14)$$

Для твердой частицы рассеянное излучение включает как сферически симметричную, так и дипольную компоненту:

$$p_{sc}^{stiff}(r) = -p_0 \cdot \frac{e^{i \cdot kr}}{r} \cdot a \cdot \frac{1}{3} \cdot \left\{ 1 - \frac{3}{2} \cos \theta \right\} \cdot (ka)^2. \quad (15)$$

Для обратно-рассеянного сигнала ( $\theta \approx \pi$ ) выражение выходного сигнала при рассеянии излучения на твердой частице будет пропорциональным кубу размера частицы  $a$ :

$$V_{sc}^{stiff} = -\frac{5}{6} \cdot G \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot p_0 \cdot e^{i \cdot 2k_L z_0} \cdot \left( \frac{a}{z_0} \right) \cdot (k_L a)^2. \quad (16)$$

За счет наличия малого множителя  $(ka)^2$  сигнал, обусловленный рассеянием на твердой частице, намного меньше эхо-импульса, связанного с рассеянием мягкой частицей, т. к.  $ka < 1$ . Мягкий рассеиватель оказывается намного более эффективным, чем жесткая мишень того же размера — амплитуда рассеянной волны мягкой частицей на порядок превосходит амплитуду излучения, формируемого рассеянием на малой жесткой частице.

Регистрация сигнала и его отображение возможны только в том случае, когда величина выходного сигнала выше чувствительности принимающей системы. Под чувствительностью понимается отношение уровня шума к полезному сигналу. Чувствительность  $\beta$  импульсного акустического микроскопа определяется как отношение средней величины шумов на эхограмме к величине референтного сигнала  $V_B$ , формируемого отражением от передней поверхности образца при совмещении этой поверхности с фокальной плоскостью ультразвуковой фокусирующей системы. При оценке чувствительности микроскопа усиление принимаемого аналогового сигнала выбирается таким, чтобы амплитуда аналогового референтного сигнала соответствовала максимальному напряжению, отображаемому АЦП. Определяемая таким образом чувствительность импульсного акустического микроскопа СИАМ-2011, созданного в ИБХФ РАН, составляет порядка 40 дБ ( $\beta \sim 10^{-2}$ ). Для наблюдения рассеивателей в объеме исследуемого образца необходимо, чтобы отношение эхо-импульса рассеивателя  $V_{sc}$  к референтному сигналу  $V_B$  превосходило чувствительность приемной системы микроскопа:

$$\frac{V_{sc}}{V_B} > \beta \sim 10^{-2}. \quad (17)$$

Данное граничное условие определяет минимальный размер элементов, от которых возможен прием обратно-рассеянного излучения.

Для мягкой частицы, подставляя значение (15) эхо-импульса  $V_{sc}^{soft}$  от рассеивателя и выражение (13) для референтного сигнала  $V_B$  в неравенство (17), приходим к следующему неравенству, определяющему размер минимального рассеивателя на изображениях:

$$a > a_0 = 10^{-2} \cdot \frac{R}{T_1 \cdot T_2} \cdot z_0. \quad (18)$$

Например, для углеродных нанокompозитов ( $\rho \approx \rho_0$  и  $c_L \approx 2c$ ): отношение коэффициентов прохождения и отражения  $T_1 \cdot T_2 / R = 8/3$ , и при  $z_0 = 2\lambda_L$  минимальные мягкие включения в подповерхностном слое, регистрируемые акустической системой будут равны:

$$a^{soft} > a_0 \approx 0,5 \text{ мкм.}$$

Для жестких включений в выражение (14) рассеянного сигнала входит малый множитель  $(ka)^2$ , который существенно уменьшает отношение  $V_{sc}^{stiff}/V_B$ . Минимальный размер  $a_0$

жесткого включения, еще наблюдаемого на акустическом изображении объемной структуры в образце, со сложной пространственной структурой, составит:

$$a > a_0 \approx \sqrt[3]{10^{-2} \cdot \frac{3}{10} \cdot \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{R}{T_1 \cdot T_2} \cdot \lambda_L^2 \cdot z_0}. \quad (19)$$

Для углеродных нанокompозитов минимальный размер такого включения при визуализации акустической линзой на рабочей частоте 100 МГц будет равен:

$$a^{stiff} > a_0 \approx 2,5 \text{ мкм.}$$

Таким образом, малые жесткие включения в объеме образца могут выявляться на акустических изображениях, однако эффективность их рассеяния на порядок ниже мягких точечных рассеивателей. В главе 4 подробно описаны механизмы визуализации малоразмерных акустически мягких и твердых рассеивателей в объеме материалов.

### 3.3 Прием ультразвуковых сигналов при взаимодействии пучка с цилиндрическими рассеивателями

Анализ взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка с малоразмерными ( $a < \lambda$ ) цилиндрическими элементами объемной микроструктуры тонковолокнистых материалов представляет практический интерес как в биомедицинской практике (нетканые матриксы для тканевой инженерии), так и в аэрокосмической области (углеродные армированные композитные материалы). Тип, размер, ориентация и плотность упаковки волокон в объеме материала влияют на интенсивность рассеяния и на конечную эффективность ультразвуковой микроскопии при визуализации глубинных структур с тонковолокнистой структурой. Аналитическая оценка чувствительности акустической системы при регистрации импульсов, рассеянных на малоразмерных цилиндрических элементах, проводится по аналогии с точечными элементами путем соотношения амплитуды рассеянного сигнала с уровнем полезного сигнала акустического микроскопа. В качестве референтного сигнала будем принимать отражение от плоской границы с коэффициентом отражения близким к единице. Таким образом, оценим максимум выходного сигнала в фокальной плоскости акустической линзы и сравним его с сигналом, регистрируемым при рассеянии на цилиндрическом элементе малого диаметра.

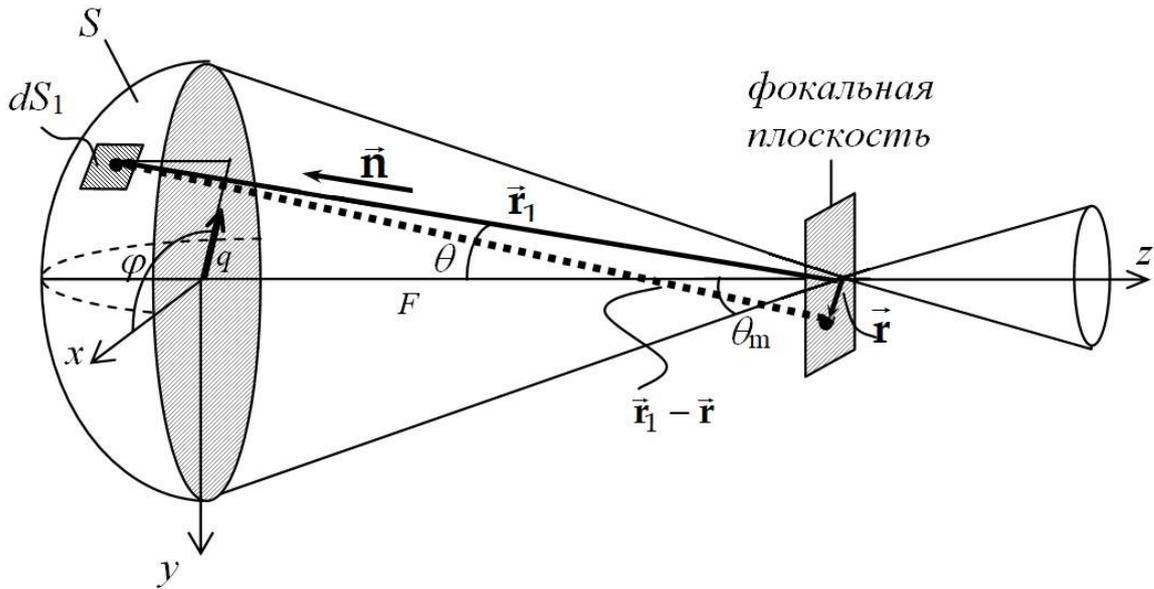


Рисунок 3.7 - Переход от сферического излучателя к его проекции на плоскую поверхность, параллельную фокальной плоскости.

### 3.3.1 Взаимодействие с идеальным отражателем в фокальной плоскости

Рассмотрим сферический излучатель, формирующий сходящийся пучок на расстоянии, равном радиусу кривизны поверхности  $F$ , с углом раскрытия  $\theta_m$ . Сферический преобразователь является как источником ультразвуковых волн, так и приемником отраженных и рассеянных волн (Рисунок 3.7). Фокус преобразователя существенно превосходит длину ультразвуковой волны ( $F \gg \lambda$ ). Выходные сигналы и спектры будем рассматривать в приближении Дебая (приближение дифракции Фраунгофера), при котором  $kF \gg 1$  может служить обоснованием смешанной волновой и лучевой интерпретации формирования выходного сигнала акустического микроскопа. Такая интерпретация широко распространена в акустической микроскопии, когда отдельные точки поверхности преобразователя рассматриваются как источники лучей, проходящих через фокус. Потенциал поля излучателя в фокальной плоскости (Рисунок 3.7) можно представить в виде интеграла Рэлея:

$$P_f(\vec{r}) = \frac{i\omega\rho \cdot v_n}{2\pi} \cdot \oint_S dS_1 \cdot \exp(-ik(\vec{r}\vec{r}_1)) / (\vec{r}\vec{r}_1), \quad (20)$$

где  $P_f(r)$  — переменное поле давления;  $\omega$  — частота ультразвука;  $k=\omega/c$  — волновое число;  $c$  — скорость звука в иммерсии;  $\vec{r}$  — координата точки наблюдения;  $\vec{r}_1$  — координата

точки интегрирования по поверхности преобразователя  $S$ ;  $S_l$  — сферический сегмент на поверхности преобразователя;  $v_n$  — нормальная компонента колебательной скорости на поверхности преобразователя. Представим поле излучения в плоскости  $xu$ , совпадающей с фокальной плоскостью сферического излучателя ( $z=0$ ):

$$P_f(x, y) = \frac{i\omega\rho \cdot v_n}{2\pi} \iint_S dS_1 \cdot \frac{e^{i \cdot k \cdot \sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + z_1^2}(x_1; y_1)}}{\sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + z_1^2}(x_1; y_1)}. \quad (21)$$

Используя прямое преобразование Фурье, поле в фокальной плоскости выразим как:

$$P_f(k_x; k_y) = \frac{i\omega\rho \cdot v_n}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot dy \cdot e^{-i \cdot k_x \cdot x - i \cdot k_y \cdot y} \iint_S dS_1 \cdot \frac{e^{i \cdot k \cdot \sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + z_1^2}(x_1; y_1)}}{\sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + z_1^2}(x_1; y_1)}. \quad (22)$$

Меняя порядок интегрирования и смещая начало координат в интеграле по  $x$  и  $y$  в точку  $(x_1; y_1)$  на излучателе с заменой  $u=(x-x_1)$  и  $v=(y-y_1)$ , преобразуем выражение (22) к виду:

$$P_f(k_x; k_y) = \frac{i\omega\rho \cdot v_n}{(2\pi)^3} \iint_S dS_1 \cdot e^{-i \cdot k_x \cdot x_1 - i \cdot k_y \cdot y_1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} du \cdot dv \cdot \frac{e^{i \cdot k \cdot \sqrt{u^2 + v^2 + z_1^2}(x_1; y_1)}}{\sqrt{u^2 + v^2 + z_1^2}(x_1; y_1)} \cdot e^{-i \cdot k_x \cdot u - i \cdot k_y \cdot v}. \quad (23)$$

Для перехода от интегрирования по  $du \cdot dv$  к интегрированию по сферической поверхности в полярных координатах сделаем замену:  $u=r \cdot \cos\varphi$ ;  $v=r \cdot \sin\varphi$ ;  $du \cdot dv = r \cdot dr \cdot d\varphi$  и  $k_x = q \cdot \cos\varphi$ ;  $k_y = q \cdot \sin\varphi$ , где  $q$  — значение латеральной (продольной) компоненты волнового вектора  $\vec{k}$ :

$$\vec{k} = -k \cdot \vec{n}, \quad (24)$$

$$\vec{n} = \vec{r}_1 / F,$$

где  $\vec{n}$  — вектор, направленный на точку излучения на поверхности сферического излучателя. Тогда внутренний интеграл запишется как:

$$I(x_1; y_1) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} du \cdot dv \cdot \frac{e^{i \cdot k \cdot \sqrt{u^2 + v^2 + z_1^2}(x_1; y_1)}}{\sqrt{u^2 + v^2 + z_1^2}(x_1; y_1)} \cdot e^{-i \cdot k_x \cdot u - i \cdot k_y \cdot v} = \int_0^{\infty} r \cdot dr \cdot \frac{e^{i \cdot k \cdot \sqrt{r^2 + z_1^2}(x_1; y_1)}}{\sqrt{r^2 + z_1^2}(x_1; y_1)} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot e^{i \cdot q \cdot r \cdot \sin\varphi}. \quad (25)$$

Используя интегральное представление функции Бесселя нулевого порядка

$J_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{ix \sin \varphi} d\varphi$  с аргументом  $(qr)$ , выражение (25) представим в виде:

$$I(x_1; y_1) = 2\pi \cdot \int_0^{\infty} r \cdot dr \frac{e^{i \cdot k \cdot \sqrt{r^2 + z_1^2}(x_1; y_1)}}{\sqrt{r^2 + z_1^2}(x_1; y_1)} \cdot J_0(qr). \quad (26)$$

Согласно теории электромагнитных волн, выражение (24) представляет собой разложение сферической волны по плоским компонентам (т. н. интеграл Зоммерфельда). Тогда внутренний интеграл  $I(x_1; y_1)$  преобразуется в:

$$I(x_1; y_1) = 2\pi \cdot i \cdot \frac{e^{i \cdot k_z \cdot z_1(x_1; y_1)}}{k_z}, \quad (25)$$

где

$$k_z = \sqrt{k^2 - q} = \sqrt{(\omega/c)^2 - (k_x^2 + k_y^2)}. \quad (26)$$

В итоге выражение (23) для спектра в фокальной плоскости запишется:

$$P_f(k_x; k_y) = -\frac{\omega \cdot \rho \cdot v_n}{(2\pi)^2} \iint_S dS_1 \cdot e^{-i \cdot k_x \cdot x_1 - i \cdot k_y \cdot y_1 + i \cdot k_z z(x_1; y_1)} / k_z. \quad (27)$$

Для выполнения интегрирования по поверхности сферического излучателя  $S$  с радиусом, равным фокальному расстоянию  $F$ , перейдем к сферическим координатам  $\theta$ ,  $\varphi$  и  $r$ :  $x_1 = F \cdot \cos \varphi \cdot \sin \theta$ ;  $y_1 = F \cdot \sin \varphi \cdot \sin \theta$ ;  $z_1 = F \cdot \cos \theta$ ;  $dS_1 = F^2 \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$ . Тогда выражение для  $P_f(k_x; k_y)$  примет вид:

$$P_f(k_x; k_y) = -\frac{\omega \cdot \rho \cdot v_n}{(2\pi)^2} \cdot \frac{F^2}{k_z} \int_0^{\theta} \sin \theta \cdot d\theta \cdot e^{i \cdot k_z \cdot F \cos \theta} \cdot \int_0^{2\pi} e^{-i \cdot q \cdot F \sin \theta \cos(\varphi - \theta)} \cdot d\varphi. \quad (28)$$

Внутренний интеграл, определенный в пределах от  $[0; 2\pi]$  вновь представляет собой функцию Бесселя с аргументом  $(q \cdot F \cdot \sin \theta)$ . Окончательное выражение для выходного

спектра сферического фокусирующего преобразователя в фокальной плоскости запишется через выражение:

$$P_f(k_x; k_y) = -\frac{\omega \cdot \rho \cdot v_n}{2\pi} \cdot \frac{F^2}{k_z} \int_0^{\theta_m} \sin \theta \cdot d\theta \cdot e^{i k_z \cdot F \cos \theta} \cdot J_0(q \cdot F \cdot \sin \theta). \quad (29)$$

В случае расположения в фокальной плоскости плоского отражателя с коэффициентом отражения  $R(k_x; k_y)$ , расположенного перпендикулярно оси пучка, пространственный спектр после отражения  $P_{ref}(k_x; k_y)$  запишется как произведение начального спектра пучка в фокальной плоскости  $P_f(k_x; k_y)$  и коэффициента отражения  $R(k_x; k_y)$ . Фазовый множитель будет равен 1. При смещении отражающей полскости из фокального положения ( $z=0$ ) для каждой компоненты пучка при распространении от фокальной плоскости в сторону приемника необходимо учитывать фазовый множитель  $\exp(2izk_z)$ , а полный пространственный спектр после отражения запишется как:

$$P_{ref}(k_x; k_y) = P_f(k_x, k_y) \cdot R(k_x, k_y) \cdot e^{2iz\sqrt{\omega^2/c^2 - k_x^2 - k_y^2}}. \quad (30)$$

В отражательной акустической микроскопии выходной сигнал от объекта, помещенного в фокальной плоскости, будет формироваться тем же сферическим преобразователем, регистрирующем падающее поле  $P(x, y, z)$  на каждом участке  $dS_1$ .

$$V = A \cdot \iint dS_1 \cdot P(x, y, z) \quad (31)$$

Падающее на преобразователь излучение  $P(x, y, z)$  будет задаваться обратным преобразованием Фурье пространственного спектра  $P_{ref}(k_x; k_y)$  после отражения пучка от объекта в фокальной плоскости, пришедшего на сферическую поверхность.

$$P(x, y, z) = \iint dk_x \cdot dk_y \cdot P_{ref}(k_x; k_y) \cdot e^{i k_x \cdot x + i k_y \cdot y - i k_z z(x; y)}. \quad (32)$$

Подставляя выражение (32) в (31) и меняя порядок интегрирования, выражения для выходного сигнала запишем как:

$$V = A \cdot \iint dk_x \cdot dk_y \cdot P_{ref}(k_x; k_y) \cdot \oint_S dS_1 \cdot e^{i k_x \cdot x + i k_y \cdot y - i k_z z(x; y)}. \quad (33)$$

Внутренний интеграл можно рассматривать как эффективность сферического приемника при регистрации плоских волновых компонент, падающих под разными углами относительно оси приемника. Вновь переходим к сферической системе координат при интегрировании по сферической поверхности, тогда по аналогии с выражением (28) внутренний интеграл запишется:

$$U(k_x, k_y) = \oint_S dS_1 \cdot e^{i k_x \cdot x + i k_y \cdot y - i k_z z(x; y)} = F^2 \int_0^{\theta_m} \sin \theta \cdot d\theta \cdot e^{i k_z \cdot F \cos \theta} \cdot \int_0^{2\pi} e^{-i q \cdot F \sin \theta \cos(\varphi - \theta)} \cdot d\varphi, \quad (34)$$

где внутренний интеграл, определенный в границах  $[0; 2\pi]$ , приводится как функция Бесселя  $J_0(q \cdot F \cdot \sin \theta)$ . Выражение для спектра на поверхности приемника имеет вид:

$$U(k_x, k_y) = 2\pi \cdot F^2 \int_0^{\theta_m} \sin \theta \cdot d\theta \cdot e^{i k_z \cdot F \cos \theta} \cdot J_0(q \cdot F \cdot \sin \theta). \quad (35)$$

Тогда, выходной сигнал акустического микроскопа  $V$  при отражении от плоской границы с коэффициентом отражения  $R(k_x; k_y)$ , расположенного в фокальной плоскости, и с учетом выражений (29), (33) и (35) будет записываться:

$$V = -A \cdot \omega \cdot \rho \cdot v_n \cdot F^4 \cdot \iint \frac{dk_x \cdot dk_y}{k_z} \cdot R(k_x; k_y) \cdot \left[ \int_0^{\theta_m} \sin \theta \cdot d\theta \cdot e^{i k_z \cdot F \cos \theta} \cdot J_0(q \cdot F \cdot \sin \theta) \right]^2 \cdot e^{2izk_z}, \quad (36)$$

где  $A$  — константа, характеризующая эффективность трансформации электрического сигнала, подаваемого на преобразователь в ультразвуковой сигнал фокусирующей системы и обратно. Выражение можно упростить, если ввести апертурную функцию  $Q(k_x; k_y)$  сферического преобразователя:

$$Q(k_x; k_y) = A \cdot F^4 \cdot \left[ \int_0^{\theta_m} \sin \theta \cdot d\theta \cdot e^{i k_z \cdot F \cos \theta} \cdot J_0(q \cdot F \cdot \sin \theta) \right]^2. \quad (37)$$

С учетом выражения (37), выходной сигнал  $V_0$  от идеального отражателя с коэффициентом  $R(k_x; k_y) \approx 1$  запишется как:

$$V_0 = -\omega \cdot \rho \cdot v_0 \cdot \iint \frac{dk_x \cdot dk_y}{k_z} \cdot Q(k_x; k_y) \cdot e^{2i \cdot z \cdot k_z}. \quad (38)$$

Двойной интеграл можно свести к одномерному в пределах интегрирования  $[0; q]$ :

$$V_0 = -2\pi \cdot \omega \cdot \rho \cdot v_0 \cdot \int_0^q \frac{q \cdot dq}{\sqrt{k^2 - q^2}} \cdot Q(q) \cdot e^{2iz\sqrt{k^2 - q^2}}. \quad (39)$$

Учитывая  $q = k \cdot \sin \theta$ , выражение (39) для идеального плоского отражателя можно выразить через интеграл по угловой апертуре  $\theta_m$ :

$$\begin{aligned} V_0 &= -2\pi \cdot \omega \cdot \rho \cdot v_0 \int_0^{\theta_m} \frac{k \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta}{k \sqrt{1 - \sin^2 \theta}} \cdot Q(q) \cdot e^{2i \cdot F \cdot k \cos \theta} = \\ &= -2\pi \cdot \omega \cdot \rho \cdot v_0 (1 - \cos \theta_m) \cdot \int Q(q) \cdot dq \cdot e^{2i \cdot F \cdot k \cos \theta} \end{aligned} \quad (40)$$

### 3.3.2 Взаимодействие с цилиндрическим рассеивателем в фокальной плоскости

Рассмотрим случай, когда в фокальной зоне пучка вместо идеального плоского отражателя присутствует цилиндрический жесткий рассеиватель радиусом  $a$  ( $a < \lambda$ ) (Рисунок 3.8). Ультразвуковой пучок распространяется вдоль оси  $z$  и взаимодействует с цилиндром, ось  $z'$  которого расположена под углом  $\alpha$  к фокальной плоскости.

Поле в фокальной зоне можно представить как падающий фронт плоской волны, ограниченной узким столбом внутри фокального пятна  $d_f$ . Для описания поля вокруг цилиндра используем цилиндрическую систему координат, где ось цилиндра  $z'$  совпадает с осью цилиндрических координат, от которой происходит начало отсчета. Тогда поле излучения вокруг рассеивателя запишется через гармоники  $\cos(m\gamma)$ :

$$\begin{aligned} P &= P_f + P_{sc} = \\ &= e^{ik \sin \alpha \cdot z'} \cdot \left( \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1) i^m \cdot J_m(k \cdot \cos \alpha \cdot r) \cdot \cos(m\gamma) + \sum_{m=0}^{\infty} B_m \cdot H_m^{(1)}(k \cos \alpha r) \cdot \cos(m\gamma) \right), \quad (41) \end{aligned}$$

где  $J_m$  — цилиндрические функции Бесселя. Через функции Ханкеля первого рода  $H_m^{(1)}$  описываются расходящиеся волны, рассеянные на цилиндре. Амплитуды гармоник  $B_m$  определяются из граничных условий на поверхности рассеивающей сферы. Именно амплитуды рассеяния будут задавать интенсивность вкладов монопольного (радиального) и изгибного излучения, регистрируемого акустической линзой.

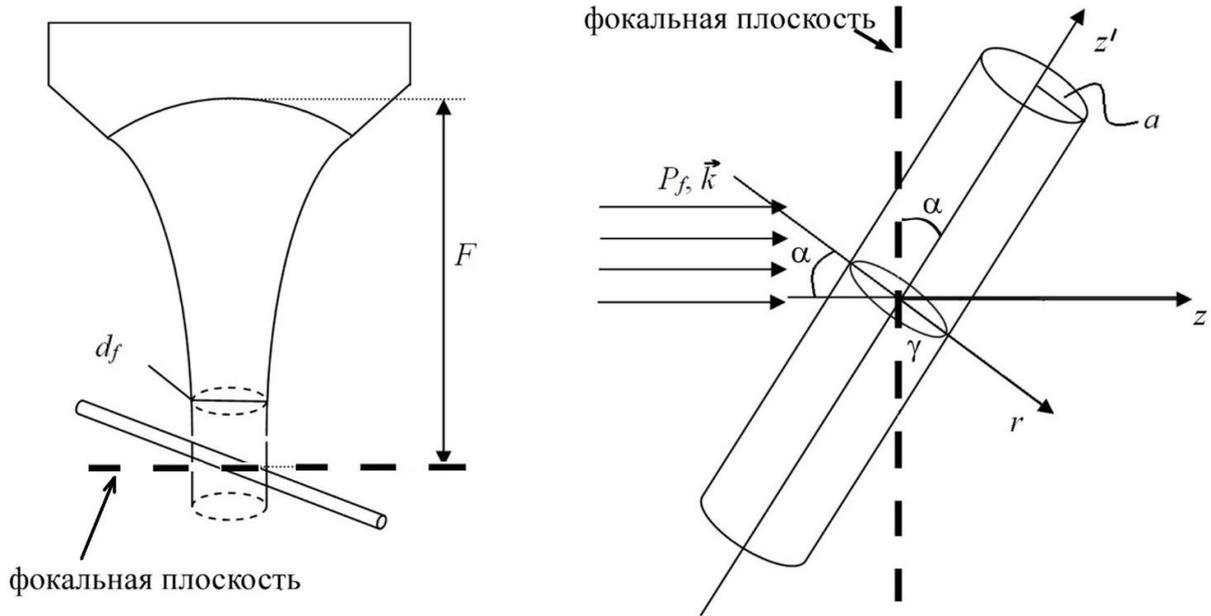


Рисунок 3.8 - Рассеяние пучка на цилиндрическом элементе.

Выходной сигнал от рассеивателя будет определяться суммарным излучением, рассеянным на поверхности цилиндра. По аналогии с выражением (36) запишем выходной сигнал для рассеивателя  $V_{sc}$ , заменив коэффициент отражения  $R(k_x; k_y)$ , описывающий свойства отражателя, на эффективность рассеяния  $\Phi(k_x; k_y)$ , которая описывает суммарный вклад компонент рассеянного поля:

$$V_{sc} = -\omega \cdot \rho \cdot v_n \cdot \iint \frac{dk_x \cdot dk_y}{k_z} \cdot \Phi(k_x; k_y) \cdot Q(k_x; k_y) \cdot e^{2i \cdot z \cdot k_z}, \quad (42)$$

$$\Phi(k_x; k_y) = \sum_{m=0}^{\infty} (-i)^m B_m \cdot H_m^{(1)}(k \cos \alpha \cdot F) \cdot \cos(m\gamma). \quad (43)$$

Амплитуды  $B_m$  для рассеивателя будут определяться из условия равенства нулю радиальной колебательной скорости (или радиальных смещений) на его границе  $r = a \cdot \cos \alpha$ :

$$v_{r|r=a} = 0; \quad (44)$$

Дифференцируя выражение (41) и учитывая условие (44), получим:

$$v_{r|r=a} = \frac{i}{\rho \cdot c} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ (2m+1) \cdot i^m \cdot J'_m(k \cos \alpha \cdot a) + B_m \cdot H_m^{(1)'}(k \cos \alpha \cdot a) \right\} \cdot e^{ik \sin \alpha \cdot z'} \cdot \cos(m\gamma) = 0. \quad (45)$$

Множители в этих суммах при сферических функциях разных степеней  $m$  при  $r=a \cdot \cos \alpha$  должны обращаться в нуль одновременно и независимо друг от друга:

$$(2m+1) \cdot i^m \cdot J'_m(ka \cdot \cos \alpha) + B_m \cdot H_m^{(1)'}(ka \cdot \cos \alpha) = 0. \quad (46)$$

Соответственно, амплитуды гармоник выражаются через отношение производных функций Бесселя и Ханкеля:

$$B_m = -(2m+1) i^m \cdot \frac{J'_m(ka \cdot \cos \alpha)}{H_m^{(1)'}(ka \cdot \cos \alpha)}. \quad (47)$$

При рассеянии на малых частицах, когда  $ka \ll 1$ , основной вклад в рассеяние дают гармоники  $m=0$  и  $m=1$  (монопольное и дипольное рассеяние), а амплитуды запишутся как:

$$B_0 = -\frac{J'_0(ka \cdot \cos \alpha)}{H_0^{(1)'}(ka \cdot \cos \alpha)} \approx -\frac{\pi i}{4} (ka \cdot \cos \alpha)^2, \quad (48)$$

$$B_1 = -3i \cdot \frac{J'_1(ka \cdot \cos \alpha)}{H_1^{(1)'}(ka \cdot \cos \alpha)} \approx -\frac{3}{4} \pi (ka \cdot \cos \alpha)^2. \quad (49)$$

Амплитуды обеих компонент — симметричного ( $m=0$ ) и колебательного ( $m=1$ ) излучения, рассеянного на тонком цилиндре, имеют одинаковый порядок малости относительно амплитуды падающего излучения. Обе величины оказываются пропорциональными квадрату отношения размера частицы  $a$  к длине волны  $\lambda=2\pi/k$  ультразвукового излучения. Используя полученные значения  $B_m$  амплитуд рассеянного излучения Эффективность рассеяния запишется:

$$\Phi(k_x; k_y) = -\frac{\pi i}{4} (ka \cos \alpha)^2 \cdot H_0^{(1)}(kF \cdot \cos \alpha) + (-i) \cdot \frac{-3\pi}{4} (ka \cos \alpha)^2 \cdot H_1^{(1)}(kF \cdot \cos \alpha) \cdot \cos \gamma \quad (50)$$

Учитывая асимптотику для функций Ханкеля первого порядка  $H_m^{(1)}$  для случая  $kF \gg 1$  выразим:

$$H_m^{(1)}(kF \cdot \cos \alpha) = \sqrt{\frac{2}{\pi kF \cdot \cos \alpha}} \cdot (-i)^m \cdot e^{i(kF \cdot \cos \alpha - \frac{\pi}{4})}. \quad (51)$$

эффективность рассеяния тонким цилиндром, расположенным вблизи фокальной плоскости под углом  $\alpha$ , представляется в виде:

$$\Phi(k_x; k_y) = \frac{\pi}{4} (ka \cos \alpha)^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi kF \cos \alpha}} \cdot e^{i(kF \cos \alpha - \frac{\pi}{4})} \cdot (3 \cos \gamma - i). \quad (52)$$

Подставляя выражения (52) в выражение (42) и опуская фазовый множитель, выходной сигнал от рассеивателя  $V_{sc}$  запишем:

$$V_{sc} = -\omega \cdot \rho \cdot v_n \cdot \frac{\pi}{4} (ka \cos \alpha)^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi kF \cos \alpha}} \cdot \iint \frac{dk_x \cdot dk_y}{k_z} \cdot (3 \cos \gamma - i) \cdot Q(k_x; k_y). \quad (53)$$

Переходя к интегрированию по  $dq$ , подинтегральное выражение запишется как:

$$\iint \frac{dk_x \cdot dk_y}{k_z} (3 \cos \gamma - i) \cdot Q(k_x; k_y) = \iint_{k \sin \theta} \frac{q \cdot dq}{\sqrt{k^2 - q^2}} (3 \cos \gamma - i) \cdot Q(q), \quad (54)$$

Для дальнейшего перехода к интегрированию по полярным координатам  $d\theta \cdot d\phi$ , необходимо провести замену угла  $\gamma$  и ограничить пределы интегрирования. На Рисунке 3.9 схематично представлено расположение цилиндра в проекциях по двух вертикальным плоскостям  $xz$  и  $yz$ , одна из которых проходит через ось цилиндра. С одной стороны, формирование выходного сигнала ограничено наклоном оси рассеивателя относительно фокальной плоскости. В случае, когда ось цилиндра отклонена от фокальной плоскости на угол превышающий апертуру пучка ( $\alpha > \theta_m$ ), акустической системой не будет регистрироваться обратно рассеянное излучение. С другой стороны,

рассеяние по компонентам  $\cos\gamma$  распространяется вдоль углов  $\theta$ , ограниченных угловой апертурой. Учитывая обратный характер распространения волн, проводим замену  $\gamma = \pi - \theta$ .

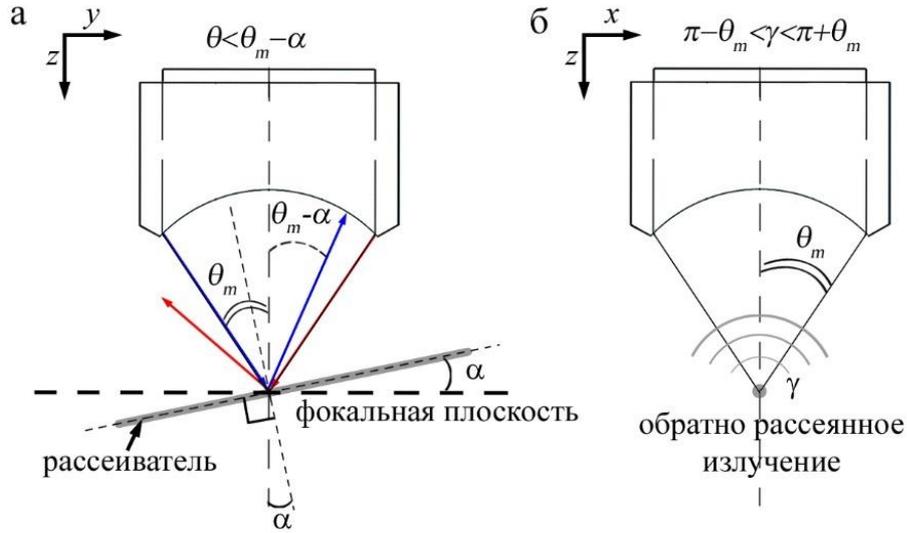


Рисунок 3.9 - Схема рассеяния от цилиндрического рассеивателя в двух плоскостях. В плоскости  $yz$  (а), когда ось пучка и ось цилиндра находятся в одной плоскости, угол будет ограничен углом наклона  $\alpha$ . В плоскости  $xz$  (б) описывается прием расходящихся в обратном направлении волн ( $\cos(m\gamma)$ ), ограниченных апертурой пучка.

Тогда выражение (54) преобразуется

$$\iint_{k \sin \theta} \frac{q \cdot dq}{\sqrt{k^2 - q^2}} (3 \cos \gamma - i) \cdot Q(q) = \int_0^{\theta_m} \sin \theta \cdot (3 \cos \theta - i) d\theta \cdot \int_0^{2\pi} \varphi \cdot \int_0^q Q(q) \cdot dq. \quad (55)$$

Интегрируя первую часть выражения по  $d\theta \cdot d\varphi$  получим:

$$\begin{aligned} 2\pi \left[ \frac{3}{4} (1 - \cos 2\theta_m) - i(1 - \cos \theta_m) \right] \cdot \int Q(q) \cdot dq = \\ = 2\pi \left[ \frac{3}{2} \sin^2 \theta_m - i(1 - \cos \theta_m) \right] \cdot \int Q(q) \cdot dq \end{aligned} \quad (56)$$

Принимая во внимание выражение (56), выходной сигнал от рассеивателя запишется

$$\begin{aligned} V_{sc} = -\omega \cdot \rho \cdot v_n \cdot \frac{\pi^2}{2} (ka \cos \alpha)^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi k F \cos \alpha}} \cdot \\ \cdot \left[ \frac{3}{2} \sin^2 \theta_m - i(1 - \cos \theta_m) \right] \cdot \int Q(q) dq \end{aligned} \quad (57)$$

В случае расположения цилиндрического элемента в фокальной плоскости (т. е. ось пучка перпендикулярна к оси цилиндра и угол  $\alpha=0^\circ$ ) выражение (57) упростится до:

$$V_{sc} = -\omega \cdot \rho \cdot v_0 \cdot \frac{\pi^2}{2} (ka)^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi k F}} \cdot \left[ \frac{3}{2} \sin^2 \theta_m - i(1 - \cos \theta_m) \right] \cdot \int Q(q) dq. \quad (58)$$

или

$$V_{sc} = \frac{V_0}{(1 - \cos \theta_m)} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (ka)^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi k F}} \cdot \left[ \frac{3}{2} \sin^2 \theta_m - i(1 - \cos \theta_m) \right], \quad (59)$$

где  $V_0$  — сигнал от идеальной отражающей поверхности в фокальной плоскости, рассчитывающийся через выражение (40); при этом фазовый множитель был опущен. Исходя из отношения 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:

$$a^2 = \frac{V_{sc}}{V_0} \cdot \left( \frac{\lambda}{\pi} \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{F}{\lambda}} \cdot \frac{1 - \cos \theta_m}{\left[ \frac{3}{2} \sin^2 \theta_m - i(1 - \cos \theta_m) \right]}. \quad (60)$$

Выражение (60) в первую очередь используется для оценки размера минимально возможного цилиндрического рассеивателя, от которого регистрируется излучение.

### 3.3 Экспериментальный анализ рассеяния на цилиндрических элементах

Для верификации аналитического подхода оценки размеров цилиндрических рассеивателей, от которых регистрируется обратно-рассеянное излучение и формируются изображения, были проведены экспериментальные исследования по визуализации тонких волокон с применением сфокусированных пучков различной геометрии. В эксперименте использовались три акустические линзы: первая на рабочей частоте 50 МГц и угловой апертурой  $11^\circ$ , вторая линза на частоте 50 МГц и апертурой  $30^\circ$  и третья — на частоте 200 МГц с угловой апертурой  $11^\circ$ . Такая вариативность линз обеспечила оценку

чувствительности принимающей системы с точки зрения вклада как длины волны излучения, так и апертуры пучка. Помимо этого, линзы формируют фокальные пятна, существенно различающиеся по диаметру, что важно при оценке элементов на акустических изображениях. Для каждой линзы экспериментально получены данные об амплитудах трех сигналов: шумовом сигнале, сигнале от идеального отражателя, помещенного в фокальной плоскости и импульсе, рассеянном на цилиндрическом элементе. Также для каждой линзы на основе выражения (60) проведен расчет минимального размера линейного рассеивателя, от которого акустической системой регистрируется излучение. В этом случае отношение  $V_{sc}/V_0$  заменяется на отношение полезного сигнала к шуму  $V_{noise}/V_0$ . Данное соотношения является общим для всех ультразвуковых систем визуализации.

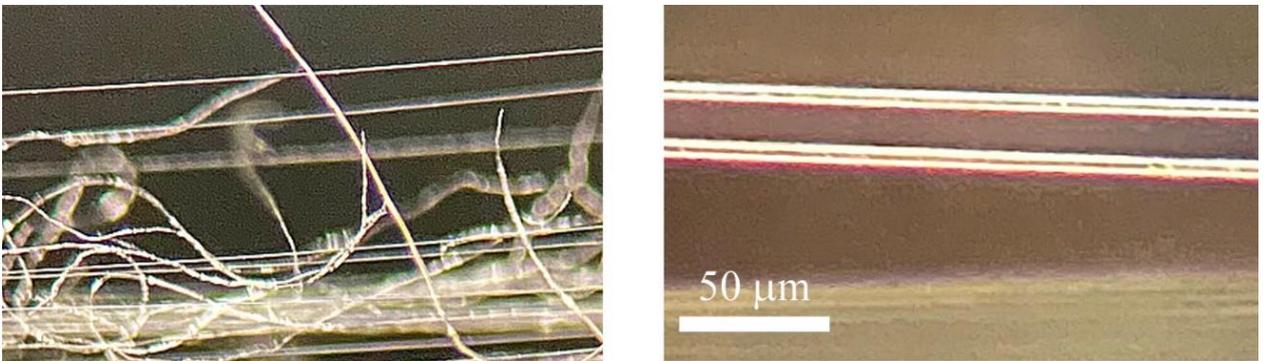


Рисунок 3.10 - Оптические изображения волокон полилактида, для которых рассчитывались амплитуды рассеяния. Средний диаметр волокна 6 мкм.

В качестве элементов для визуализации и регистрации сигналов были выбраны волокна, изготовленные из полилактида со средним диаметром 6 мкм ( $a_0 \sim 3 \text{ мкм}$ ). На Рисунке 3.10, представлены оптические изображения пучка волокон и отдельных волокон, которые в дальнейшем сканировались тремя акустическими линзами Радиус волокон меньше длины волны зондирующего ультразвука ( $a < \lambda$ ). После ультразвукового сканирования выбиралось одиночное волокно, расположенное в фокальной плоскости, перпендикулярно к оси зондирующего пучка. Для данного волокна найдены значения амплитуд рассеянных сигналов с применением трех линз. Результаты экспериментальных измерений представлены в Таблице 1. На Рисунке 3.11 представлены восстановленные участки эхограмм базового (шумового) сигнала; сигнала от рассеивателя, расположенного в фокальной плоскости пучка ( $\alpha = 0^\circ$ ), и референтного сигнала (плоская граница вода-воздух), полученного при отражении от поверхности воздушной полости, ограниченной тонкой латексной пленкой ( $h \sim 2 \text{ мкм}$ ), от которой регистрировался сигнал. На графиках

референтный сигнал отображен со сниженной амплитудой с коэффициентом  $\times 10^{-1}$ . Величины результирующих амплитуд отображены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Экспериментальные данные амплитуд сигналов, регистрируемых от эталонного отражателя ( $R \approx 1$ ), цилиндрического рассеивателя ( $ao \approx 3$  мкм) и электрических наводок (шумовой сигнал).

Линза (частота/апертура), усиление дБ	Диаметр фокального пятна, мкм	Амплитуда сигнала от эталона, $V_0$ , отн.ед.	Амплитуда сигнала от рассеивателя, $V_{sc}$ , отн.ед.	Амплитуда шумового сигнала, $V_{noise}$ , отн.ед.	Расчетный радиус волокна, мкм
50 МГц/11°, 24 дБ	90	3016	33	14	2,6
50 МГц/30°, 20 дБ	40	2793	106	14	3,2
200 МГц/11°, 34 дБ	25	1175	187	30	2,1

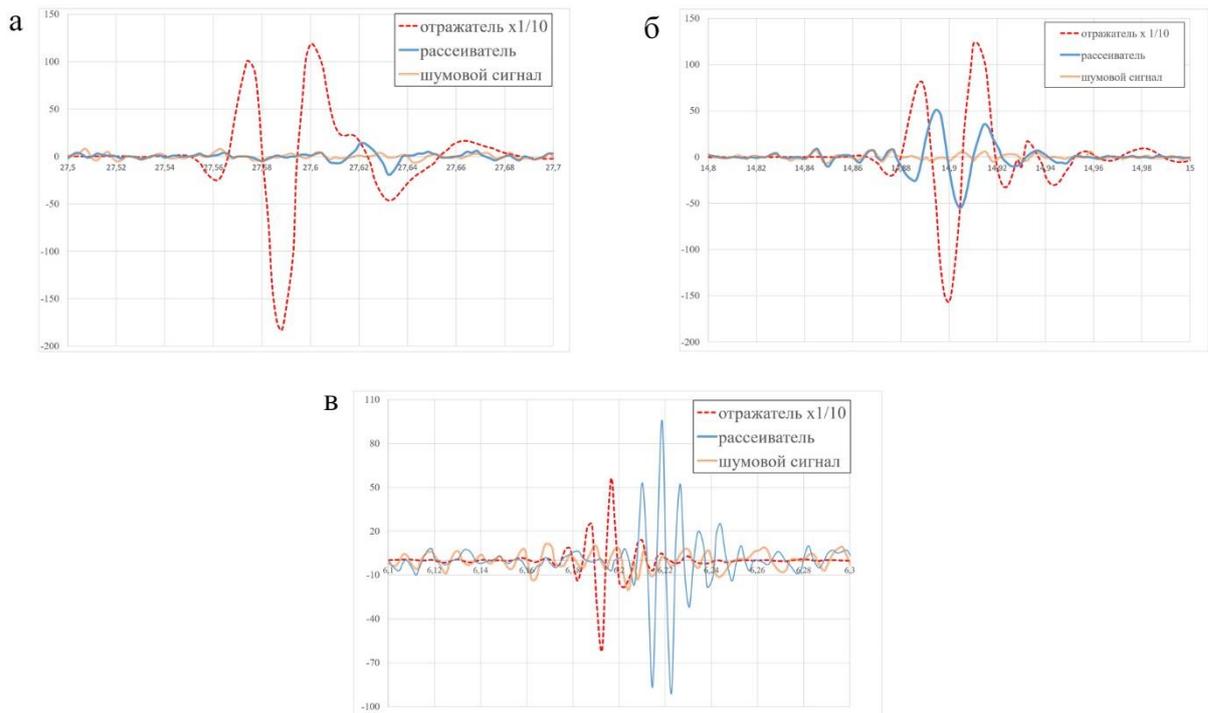


Рисунок 3.11 - Участки эхограм, соответствующие фокальному положению линз 50 МГц/11° (а), 50 МГц/30° (б) и 200 МГц/11° (в), с расположенными в фокальной плоскости эталонным отражателем и цилиндрическим рассеивателем.

Экспериментально показано, что величина обратно-рассеянного сигнала для линзы 50 МГц/11° находится на пороге чувствительности; отношение полезного сигнала к шуму

$V_{noise}/V_o=23,3$  дБ, сравнимо к отношению сигналов рассеивателя и отражателя  $V_{sc}/V_o=20$  дБ. Величина шума 14 отн. ед против 33 отн. ед. у рассеивателя. Такого же порядка чувствительность  $V_{noise}/V_o=22,9$  дБ была получена для второй акустической линзы 50 МГц/30°, однако амплитуда рассеянного сигнала в 8 раз выше уровня шумовых помех, что достигается большей угловой апертурой пучка. Для третьей линзы 200 МГц/11° из-за сложного возбуждения высокочастотных сигналов и их быстрого затухания даже в водной иммерсии, отношение сигнал/шум составляет всего  $V_{noise}/V_o \approx 16$  дБ. Тем не менее благодаря малой длине волны эффективность рассеяния возрастает. Различие между обратно-рассеянным сигналом и шумовым уровнем оказывается в 6-кратном размере (187 против 30).

Зная отношения сигналов, сформированных рассеивателем и эталонным отражателем, и используя выражение (60) для оценки размера рассеивателя, по экспериментальным данным, полученным тремя линзами, рассчитаем радиусы элементов. Фокусные расстояния составляют 13,5 мм, 3,75 мм и 1,65 мм для линз 50 МГц/11°, 50 МГц/30° и 200 МГц/11° соответственно. Тогда, при учетывании амплитуд рассеянных сигналов  $V_{sc}$  (Таблица 1), радиусы цилиндрических элементов, составят 3,6 мкм, 2,6 мкм и 2,9 мкм. С учетом среднего радиуса волокон  $a_0 \approx 3$  мкм, можно утверждать, что результаты экспериментального измерения подтверждают теоретические оценки. Наиболее приближенный результат получен для зондирующего пучка на частоте 200 МГц благодаря меньшим различиям между длиной волны и радиусом волокна. По результатам сопоставления экспериментальных данных и теоретических расчетов можно с уверенностью говорить о применимости описанного аналитического подхода для оценки размеров цилиндрических рассеивателей в акустомикроскопической практике, однако стоит учитывать необходимость корректировки амплитуд сигналов, исходя из величины запускающего зондирующего импульса, данные для которого могут задаваться отдельно (Таблица 1, столбец 1). Для данного уровня усиления размеры минимальных линейных рассеивателей, от которых будут регистрироваться сигналы ( $V_{sc} > V_{noise}$ ), составят  $a \sim 0,06 \cdot \lambda$ ,  $a \sim 0,04 \cdot \lambda$  и  $a \sim 0,11 \cdot \lambda$  для линз 50 МГц/11°; 50 МГц/30° и 200 МГц/11° соответственно. Стоит обратить внимание, что акустическая линза с наибольшей угловой апертурой обладает большей чувствительностью к обнаружению малоразмерных рассеивателей. С одной стороны, вклад связан с высоким соотношением полезного сигнала к шуму, с другой стороны, угловая апертура 30° позволяет принимать рассеянное излучение в большем диапазоне углов.

Отдельной задачей стоит интерпретация акустических изображений. Информативность изображений и четкость при визуализации волокон напрямую зависят

от типа акустической линзы и диаметра фокального пятна. На Рисунке 3.12 представлены ультразвуковые изображения волокон (С-сканы). Увеличение апертуры пучка при неизменной частоте 50 МГц существенно повышает латеральную разрешающую способность, но неизменным остается аксиальное разрешение, зависящее от длительности импульса. Радиус волокон ниже длины зондирующего ультразвука и существенно меньше диаметров фокальных пятен акустических линз, применяемых в эксперименте. Соответственно, сигналы, регистрируемые от элементов, приходят как обратно-рассеянные расходящиеся волны. Изображение элемента не передает реальный размер элемента и формируется равным диаметру фокального пятна линзы.

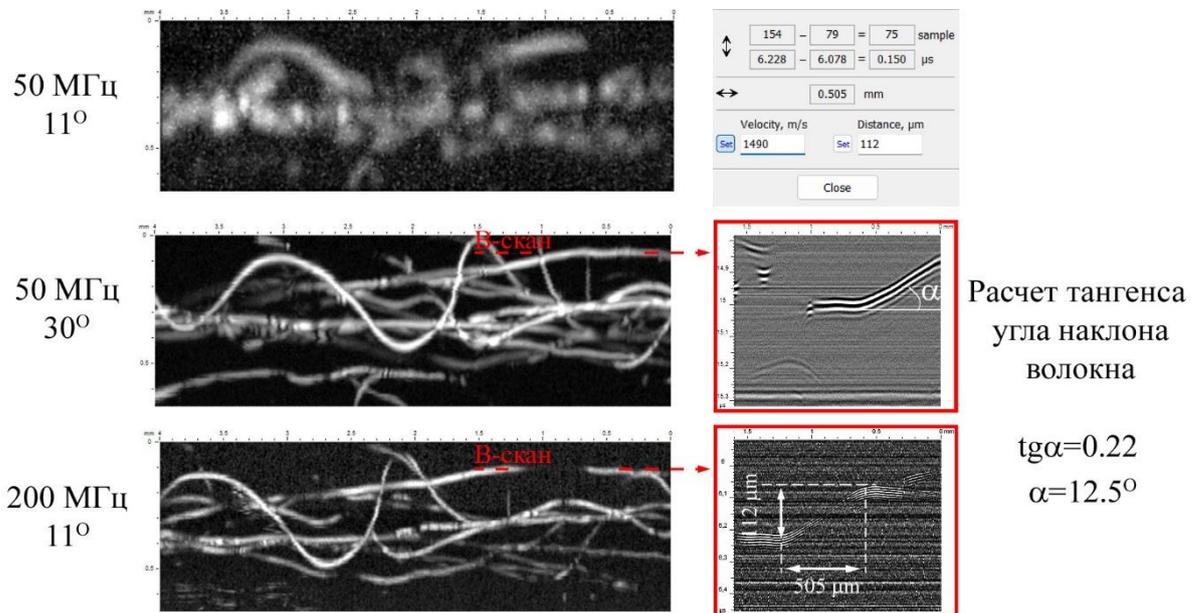


Рисунок 3.12 - Акустические изображения волокон, полученные акустическими линзами с разным диаметром пучка, и расчет угла наклона участка единичного волокна по В-сканам. Угол наклона  $\alpha > 11^\circ$  для линзы 200 МГц является критическим.

Яркость отображаемых элементов на С-сканах зависит от вариации интенсивности принимаемых сигналов, на которые влияют как размер рассеивателя, так и его ориентация. Амплитуды сигналов от рассеивателей, ориентированных под углом к фокальной плоскости линзы будут существенно ниже, чем амплитуды волокон или участков волокон, расположенных перпендикулярно оси линзы. Прием рассеянного излучения невозможен при углах наклона, превышающих апертурный угол линзы. Стоит обратить внимание, что часть элементов, видимая акустической линзой 50 МГц/30°, не отображается на С-скане, сформированном на частоте 200 МГц/11°. На В-сканах представлены сигналы от волокна, искривленного в вертикальной плоскости. Часть волокна не видна на С-скане, полученном линзой 200 МГц, данный участок наклонен под

углом около  $12^\circ$ , что превышает апертуру линзы ( $\theta_m=11^\circ$ ). С другой стороны, тот же участок волокна отчетливо прослеживается на изображениях, сформированных линзой с апертурой  $30^\circ$ . Несмотря на большую информативность изображений, сформированных акустической линзой с апертурой  $30^\circ$ , для визуализации объемной структуры материалов с тонковолокнистой структурой предпочтительнее применение линз с более высокой рабочей частотой (100 и 200 МГц), обладающих узкими зондирующими сигналами. Аксиальное разрешение пучка связано с частотой и длительностью сигнала, что для 50 МГц составляет  $\sim 40$  нс. При плотной укладке волокон рассеянные сигналы будут накладываться и интерферировать, что сказывается на информативности при построении изображений микроструктуры в объеме материала.

### 3.4 Выводы

В главе представлено аналитическое представление взаимодействия фокусированных ультразвуковых пучков высокой частоты с элементами внутренней микроструктуры материалов и внутренними границами раздела. В качестве модельных элементов, имитирующих неоднородности и структурные элементы большинства материалов, были описаны малоразмерные ( $a < \lambda$ ) точечные (сферические) рассеиватели, линейные (цилиндрические) рассеиватели и протяженные двумерные плоскости. Взаимодействие с малоразмерными элементами структуры и регистрация обратно-рассеянного сигнала основывались на оценке чувствительности принимающей системы акустического микроскопа. При описании механизмов формирования выходных сигналов была использована смешанная волновая и лучевая интерпретации взаимодействия зондирующего пучка с элементами структуры. Все описанные аналитические подходы подтверждены данными экспериментальных исследований и находятся в корреляции друг с другом.

Описан вклад дифрагированного излучения при формировании изображений внутренних элементов. Излучение формируется за счет преломления сходящегося пучка на границе раздела иммерсионной жидкости с образцом. Величина рефракционных aberrаций возрастает с увеличением угла падения лучей на границу раздела; чтобы минимизировать рефракционные aberrации выгодно использовать зондирующие пучки с малыми углами раскрытия. Но даже в этом случае aberrации наблюдаются при смещении фокуса линзы с поверхности вглубь объекта для исследования и визуализации глубинных структур. По мере распространения вглубь образца амплитуда прошедшего пучка уменьшается за счет расходимости пучка и возникающих aberrаций. Соответственно,

падает чувствительность – увеличивается предельный размер деталей, которые еще могут отображаться на акустических изображениях. Лучи, близкие к оси пучка, сходятся в параксиальном фокусе. Точки схождения наклонных лучей располагаются ближе к границе раздела. Чем больше угол падения  $\theta$ , тем ближе к поверхности точка схождения лучей. Это приводит к изменению геометрии пучка. Элементы структуры, расположенные на разной глубине, взаимодействуют с различными наклонными компонентами при разном положении акустической линзы, что приводит к размытию границ элементов, расположенных выше и ниже фокальной зоны.

Сильное преломление лучей на границе иммерсии и образца приводит к образованию новой фокальной зоны с другой геометрией, отличной от первоначальной. Применение классического критерия Рэлея для оценки разрешающей способности пучка при формировании акустических изображений микроструктуры в объеме образца становится некорректным. Аналитически описан подход, учитывающий рефракционные aberrации, возникающие внутри исследуемого образца. В отличие от стандартного рэлеевского разрешения, задаваемого длиной волны  $\lambda_\alpha$  зондирующего излучения, разрешение при акустической визуализации в объеме пропорционально дробной степени длины волны в материале и глубины визуализируемой границы в объеме образца. Разрешение падает с ростом глубины, однако зависимость оказывается достаточно слабой, т. к.  $h$  входит в выражение для  $r_\alpha$  под знаком корня четвертой степени. Экспериментально было показано, что теневой эффект в некоторых случаях может обеспечить более высокое разрешение, чем непосредственное наблюдение элементов внутренних границ раздела, расположенных на значительной глубине в объеме образца.

Взаимодействие сфокусированного пучка с элементами малого размера ( $a < \lambda$ ) приводит к возникновению вторичного, рассеянного излучения. Частицы воспринимаются приемником как точечные источники; 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. Эффективность рассеяния малых жестких включений в объеме образца на порядок ниже мягких точечных рассеивателей. Для жестких включений в выражение выходного рассеянного сигнала входит малый множитель  $(ka)^2$ , который существенно уменьшает амплитуду сигнала. Чувствительность принимающей системы (отношение полезного сигнала к уровню шума) задает предельный размер частиц, отображаемых на акустических изображениях.

Формирование выходного сигнала от цилиндрических рассеивателей ограничивается апертурой акустической линзы. В отличие от точечных элементов, для цилиндрических рассеивателей существенную роль играет угол наклона оси волокна относительно фокальной плоскости зондирующего пучка, при превышении которого выходной сигнал стремится к нулю. 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. Величина выходного сигнала от рассеивателя пропорциональна отношению длины волны к фокусному расстоянию  $(\lambda/F)^{1/2}$ .

#### Глава 4. Ультразвуковая визуализация объемной микроструктуры в материалах с малоразмерными элементами

Ультразвуковая визуализация со сверхразрешением, при которой достигается отображение частиц размером меньше длины волны зондирующего излучения, на сегодняшний день остается востребованной и актуальной задачей. Прием обратно-рассеянных сигналов от элементов, расположенных в объеме материала, позволяет анализировать однородность внутренней микроструктуры объектов и сопоставлять ее с особенностями упругих характеристик материала. В данной части работы представлены результаты экспериментальных исследований материалов, в объеме которых заключены малоразмерные элементы. В главе рассматриваются несколько типов материалов и возможных малоразмерных частиц и элементов: нанокompозиты с наполнителем из разномасштабных графитовых элементов (нанотрубки, нанопластинки, частички терморасширенного графита), чья весовая концентрация не превышает 1,5%; керамики однофазные и многофазные с вариативным размером размера зерен и степени пористости; полимеры (аморфные и кристаллические) и сополимеры медицинского применения и их высоконаполненные композиты с весовой долей от 5 до 20%. Несмотря на явные различия между типами материалов, взаимодействие фокусированного ультразвукового пучка с элементарными структурными единицами, точечными малоразмерными рассеивателями в объеме, будет подчиняться определенным закономерностям. Для каждого типа материалов описаны механизмы акустического контраста.

##### 4.1 Отображение кластерной микроструктуры в объеме нанокompозитов

Идея нанокompозита предполагает, что кардинальные изменения свойств возникают уже при минимальном содержании наполнителя — от десятых долей процента до нескольких весовых процентов. Столь малые количества наполнителя, достаточные для заметного изменения свойств материала, обуславливаются одно- или двумерной конфигурацией микроструктурных элементов, обеспечивающей большую величину поверхности соприкосновения частиц нанонаполнителя и полимерной матрицы. Высокая удельная поверхность и поверхностная активность наночастиц ведет к формированию фрактальных структур, концентрирующихся либо в отдельных областях объема полимера, либо заполняющих весь объем материала (случай непрерывного кластера).

Объемная структура наполнителя важная составляющая для большинства физических характеристик нанокompозитов [216–221]. Во многих случаях она является

решающим фактором для появления желаемых свойств у нанокompозитного материала. Оптимальным представляется формирование объемной структуры в форме непрерывного кластера, обеспечивающего уникальность электрических, электромагнитных, теплопроводящих и других характеристик нанокompозитных материалов. Обычным требованием к структуре нанонаполнителя в композите является равномерное распределение наночастиц по объему связующего на масштабах, существенно превышающих характерные размеры наночастиц. На практике эффективное взаимодействие наночастиц между собой часто приводит к их агломерации в виде фрактальных конгломератов микрометровых размеров. Появление конгломератов нарушает те структурные особенности, которые обуславливают ожидаемые физико-химические свойства — нанокompозиты переходят в разряд обычных композитов, причем из-за низкого содержания наполнителя наличие конгломератов практически не сказывается на физико-химических свойствах исходного полимера. Кроме того, конгломераты могут включать в себя воздушную или газовую фазу и образовывать аэрогелевые кластеры микрометровых размеров. Проблема объемной структуры наполнителя в нанокompозитах является ключевой для целенаправленного создания нанокompозитных материалов с заданными свойствами.

Прогресс в области нанокompозитов в значительной степени связан с возможностью характеризовать и контролировать их интегральную микроструктуру. С другой стороны, эта проблема вводит принципиально новые объекты — непрерывные многофазные твердые среды с фрактальной структурой одной из фаз. С такими объектами появляются многочисленные фундаментальные вопросы — какие типы фрактальных структур могут образовываться теми или иными нанообъектами, как свойства этих нанообъектов проявляются в свойствах нанокompозитов при той или иной морфологии фрактальной структуры, сказывается ли присутствие наночастиц, их пространственное распределение в композите и наличие фрактальной структуры, составленной из них, на характеристиках окружающего их полимерного связующего, и т. д.

Необходимость контроля интегральной микроструктуры в объеме нанокompозитного материала недооценивается до сих пор. С одной стороны, предполагается, что технологические приемы, используемые при изготовлении нанокompозитов, достаточны для реализации однородного распределения частиц нанонаполнителя в композите. С другой стороны, изучать глобальную структуру материала на больших масштабах и в объеме образца не позволяют используемые методы исследования. Тем не менее на фоне интенсивного потока публикаций на тему будущих возможностей нанокompозитов [216–220] появился ряд работ [222, 223], указавших на

закономерное возникновение в объеме кластерной структуры из-за взаимодействия частиц наполнителя между собой на различных этапах изготовления нанокompозита. Наличие сложной, объемной структуры нанокompозитов выявлено при их исследовании методами малоуглового рассеяния [217]. Определяемые в этих экспериментах фрактальные размерности структур в объеме нанокompозита, дают возможность судить о пространственном распределении нанонаполнителя по объему материала. Эксперименты продемонстрировали неоднородный и многоуровневый характер распределения наночастиц в виде фрактальных структур и конгломератов. Методы малоуглового рассеяния дали косвенную характеристику интегральной микроструктуры нанокompозита — фрактальную размерность этой структуры. Прямое наблюдение и исследование распределения нанонаполнителя по объему композита сегодня осуществляется методами рентгеновской микроскопии [224–227] и методами импульсной акустической микроскопии [A21–29].

С исследованием феномена кластерообразования в нанополимерах тесно связана проблема целенаправленного формирования в них кластерных структур нанонаполнителя для реализации специальных, наперед заданных конфигураций распределения свойств по объему нанокompозита. Физико-химические свойства формируемых нанокompозитов зависят от состава, размеров и свойств наночастиц, образующих дисперсную фазу. Для получения требуемых свойств во многих случаях, особенно для получения распределенной конфигурации свойств, необходимо использовать выделенную фракцию наночастиц, однородную по размерам магнитным или диэлектрическим свойствам.

Рассмотрим основные виды графитовых наночастиц, и их возможное распределение по объему полимерной матрицы (Рисунок 4.1).

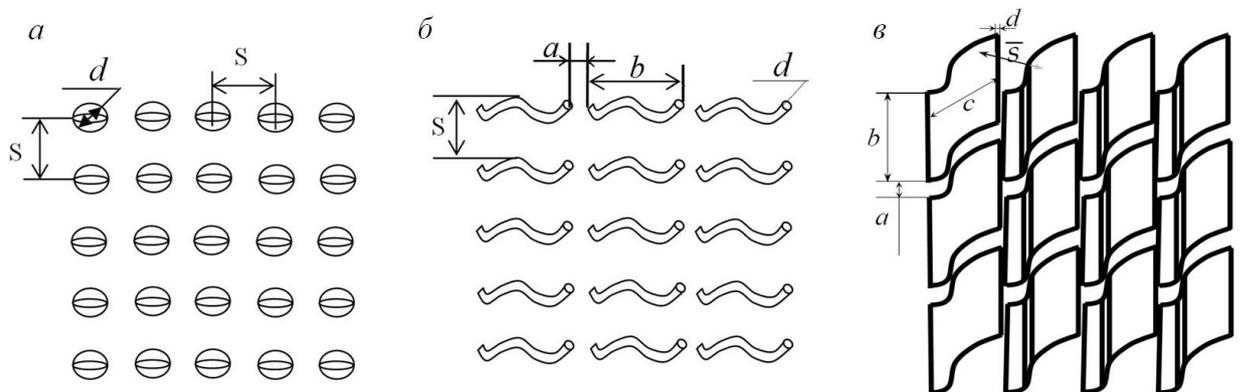


Рисунок 4.1 - Разновидности наночастиц по размерному признаку. а — точечные, сферические включения; б — линейные элементы, в — плоскостные двумерные элементы.

Среднее расстояние  $S$  между наночастицами при условии их равномерного распределения по объему нанокомпозита можно определить через объемное содержание наполнителя  $\beta$  и характерные размеры наночастиц. Объемное содержание наполнителя:

$$\beta = V_f / V \quad (1)$$

рассчитывается как отношение парциального объема  $V_f$ , занимаемого наночастицами наполнителя, к общему объему  $V$  образца нанокомпозита. Оба объемных значения могут быть получены через размеры наночастиц, расстояния между соседними частицами и количество частиц в объеме образца.

В случае точечных сферических частиц нанографита с размерами  $d$  вдоль произвольного направления внутри частицы и расстояниями между центрами соседних частиц  $S$  по всем трем направлениям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , объемы образца и наполнителя запишутся через количество частиц  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$  в каждом из трех направлений:

$$V \approx S^3 \cdot N_x \cdot N_y \cdot N_z, \quad (2)$$

$$V_f \approx d^3 \cdot N_x \cdot N_y \cdot N_z. \quad (3)$$

Соответственно, объемное содержание нанонаполнителя  $\beta$  равно кубическому отношению характерного размера частиц  $d$  и расстояния между частицами  $S$ :

$$\beta \sim (d/S)^3. \quad (4)$$

Отсюда среднее расстояние между наночастицами пропорционально среднему размеру наночастиц и обратно пропорционально корню кубическому из содержания наночастиц:

$$\bar{s} \approx d / \sqrt[3]{\beta}. \quad (5)$$

Для нанотрубок диаметром  $d$  и длиной  $b$  расстояние между частицами по нормали к направлению трубки (направлениям  $y$  и  $z$ ) равно  $S$ , но расстояние вдоль направления трубки  $x$  намного меньше, чем средняя длина трубки  $b$ :  $a \ll b$ . Общий объем образца составляет:

$$V \approx S^2 \cdot (b + a) \cdot N_x \cdot N_y \cdot N_z \approx S^2 \cdot b \cdot N_x \cdot N_y \cdot N_z; \quad (6)$$

весь объем, занимаемый нанотрубками, можно оценить как:

$$V_f \approx d^2 \cdot b \cdot N_x \cdot N_y \cdot N_z. \quad (7)$$

Таким образом, объемное содержание наполнителя углеродных нанотрубок можно представить как отношение квадрата диаметра нанотрубки  $d$  к расстоянию между трубками  $S$ :

$$\beta \sim (d/S)^2. \quad (8)$$

Соответственно, межтрубочное расстояние  $S$  в композитах углеродных нанотрубок будет пропорционально диаметру нанотрубки  $d$  и обратно пропорционально корню квадратному из объемного содержания нанотрубки  $\beta$ :

$$S \approx d/\sqrt[2]{\beta}. \quad (9)$$

Третий тип наноуглеродного наполнителя — графеновые пластинки: их толщина составляет один-три атомных слоя, но они имеют микрометровые размеры в поперечном направлении. Как и в предыдущих случаях, поперечное расстояние  $a$  между пластинками намного меньше поперечных размеров чешуек  $b$  и  $c$ , поэтому общее объемное значение можно записать в виде:

$$V \approx (b+a) \cdot (c+a) \cdot \bar{s} \cdot N_x \cdot N_y \cdot N_z \approx b \cdot c \cdot \bar{s} \cdot N_x \cdot N_y \cdot N_z. \quad (10)$$

Объемную часть, занимаемую углеродными нанопластинками, можно оценить как:

$$V_f \approx d \cdot b \cdot c \cdot N_x \cdot N_y \cdot N_z; \quad (11)$$

содержание наполнителя  $\beta$  линейно зависит от соотношения:

$$\beta = d/S. \quad (12)$$

Для композитов с нанопластинками среднее расстояние между наночастицами обратно пропорционально содержанию наполнителя:

$$S = d/\beta. \quad (13)$$

Таким образом, среднее расстояние между частицами во всех типах нанокompозитов можно описать одной формулой:

$$S = d/\sqrt[3-n]{\beta}, \quad (14)$$

где  $n$  — размерность используемых наночастиц. Необходимо отметить, что  $S$  это максимальное расстояние между наночастицами. Это единственное характеристическое расстояние для композитов с 3D-частицами, но для композитов, состоящих из 2D-частиц (чешуйки) и 1D-частиц (нанотрубки), это расстояние нормально к направлениям протяженности отдельных частиц. Расстояния предположительно должны быть много меньше размеров. По-видимому, нет возможности оценить значения латерального расстояния между 1D- и 2D-наночастицами в композитах — содержание нанонаполнителя определяет только максимальное расстояние, направленное нормально к поверхности низкоразмерных частиц. Расстояния между частицами пропорциональны наименьшему размеру частиц — их толщине  $d$ . Для 3D-нанонаполнителя — нанопластинок графита (GNP) и терморасширенного графена (TG) толщина  $d$  составляет несколько десятков нанометров; содержание нанонаполнителя около 1% ( $\beta \sim 10^{-2}$ ).

Таким образом, среднее расстояние между частицами в 3D-композитах с углеродным нанонаполнителем составит:

$$S \sim \sqrt[3]{100} \cdot d \sim (4 \div 5)d \sim (100 \div 200) \text{ nm}.$$

Представленные оценочные расстояния, как и размеры самих наноразмерных графитовых частиц заведомо ниже и диаметра фокального пятна, и длины волны зондирующего ультразвука (в диапазоне 50÷200 МГц, длина волны 30÷7,5 мкм). Это означает, что однородно распределенные по объему элементы не должны восприниматься ультразвуком, а материал должен быть акустически однородным. Однако высокочастотный ультразвук оказался эффективным инструментом для анализа микроструктуры в объеме нанокompозитов.

#### 4.2 Механизмы формирования акустического изображения и принципы его интерпретации в углеродных нанокompозитах

Возможность видеть на акустических изображениях отдельные структурные элементы определяется двумя факторами: во-первых, взаимосвязью их характерных размеров с длиной волны зондирующего излучения и, во-вторых, эффективностью взаимодействия ультразвука с препятствиями внутри объема материала. Эффективность определяется разностью акустических импедансов эпоксидной матрицы и частиц графита: чем больше разница импедансов, тем эффективнее взаимодействие ультразвуков с препятствиями.

Возможны три варианта взаимодействия высокочастотного ультразвука с частицами графита, диспергированными в полимерном связующем.

Первый вариант реализуется в эпоксидных нанокompозитах на основе эксфолированного графита (ЭГ). Размеры частиц ЭГ (100÷500 мкм) сравнимы с длиной волны (30 мкм) ультразвукового зондирующего излучения или значительно превышают ее. Частицы ЭГ обладают трехмерной ячеистой микроструктурой с множеством полостей микрометрового размера. Такие препятствия являются отличными отражателями или рассеивателями ультразвукового излучения. На акустических изображениях — С-сканах — (Рисунок 4.2) частицы ЭГ выглядят как яркие пятна конечного размера; на В-сканах они видны как короткие яркие линии, иногда изогнутые. При интерпретации акустических изображений достаточно крупных препятствий неправильной формы необходимо учитывать особенности ультразвуковой визуализации непланарных объектов. Специфика приема отраженного луча, обусловленная взаимодействием сходящегося луча с искривленной поверхностью, ограничивает области, которые можно отобразить на акустических изображениях, зонами, где ось зондирующего луча близка к нормали к поверхности объекта. Лучи, отраженные от других частей границы раздела частиц ЭГ, выходят за пределы углового отверстия фокусирующей системы; такие лучи не могли участвовать в формировании акустического изображения. Таким образом, на В- и С-сканах отображаются только верхние области плавно изогнутых препятствий. Соответственно, размеры элементов акустических изображений (С-сканов), возникающих в результате взаимодействия сфокусированного пучка с крупными частицами ЭГ в объеме композитов, могут быть существенно меньше реальных размеров их прототипов. В большинстве случаев удается лишь констатировать наличие крупных включений, но не восстановить реальные размеры таких конечных препятствий.

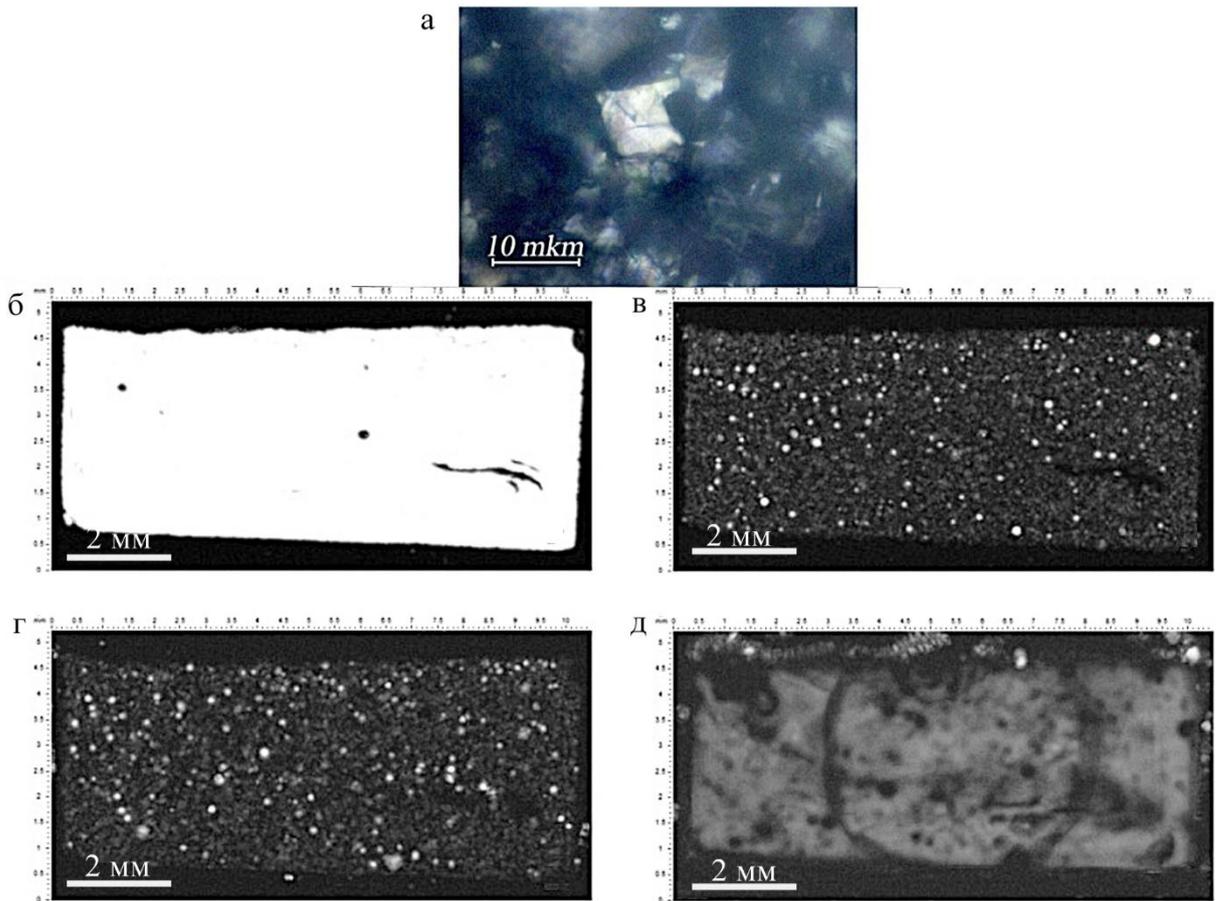


Рисунок 4.2 - Структура нанокompозита с 1,5 мас.% эксфолиированного графита. (а) — оптическое изображение верхней поверхности образца. Ультразвуковые изображения поверхности (б), внутренней микроструктуры (в), (г) и дна (д) образца, полученные на рабочей частоте 100 МГц; площадь сканирования — 10x5 мм. [A26]

Иная картина взаимодействия ультразвука с частицами имеет место в нанокompозитах с наполнителем из нанотрубок и графитовых нанопластинок, которые слишком тонкие, чтобы быть эффективными отдельными рассеивателями ультразвукового излучения. Их наноразмер  $d$  на несколько порядков меньше длины волны зондирующего ультразвука. Возможны два сценария взаимодействия ультразвука с такими структурами.

В случае равномерного распределения нанонаполнителя композитные материалы воспринимаются ультразвуком как однородные структурированные среды. Наличие наполнителя вызывает лишь изменение модулей упругости и значений скорости звука среды. Применяя импульсные зондирующие пучки, на эхограммах будут формироваться только импульсы, отраженные от передней и задней поверхностей плоскопараллельного образца; регистрации эхо-импульсов, соответствующих рассеянию и отражению на структурных элементах, не будет. Соответственно, на акустических изображениях (С-

сканах) объема образца будут отсутствовать какие-либо детали — изображения выглядят равномерно темными.

Другой сценарий характерен для нанокompозитов с агломерацией частиц. Конгломераты содержат воздух в пространстве между графитовыми нанопластинами или внутри клубков из нанотрубок; поэтому они являются отличными трехмерными рассеивателями ультразвукового излучения на высоких частотах. Визуализация конгломератов нанонаполнителей осуществляется за счет приема обратно-рассеянных сигналов. Размеры конгломератов должны быть сравнимы с длиной волны зондирующего ультразвука или незначительно меньше ее. Конгломераты генерируют рассеянное излучение аналогично точечным акустически жестким источникам. Ультразвуковой сфокусированный пучок способен воспринимать рассеянное излучение только находясь непосредственно над рассеивателем. За его пределами приемник не ощущает никакого рассеянного излучения — его выходной сигнал определяется только шумами электронной системы. Таким образом, результаты агломерации нанонаполнителя в объеме нанокompозита проявляются на акустических изображениях в виде распределения мелких светлых пятен или точек на темном фоне (Рисунок 4.3а-в).

Такие ультразвуковые изображения, как и оптические изображения в темнопольной световой микроскопии, демонстрируют только наличие мелких частиц и дают их распределение по объему образца; они не отображают реальные размеры и форму частиц. Основным механизмом акустического контраста на изображениях являются вариации локальной плотности нанотрубок. Даже в структуре изображения поверхности (Рисунок 4.3а) присутствуют мелкомасштабные контрастные вариации; их контраст обусловлен флуктуациями сигнала на фоне высокого уровня фонового сигнала, обусловленного усредненным отражением на границе раздела водной иммерсии и твердого нанокompозитного объекта при существенной разнице акустических импедансов контактирующих сред. При смещении глубже в объем нанокompозита, фоновый сигнал исчезает, и пространственные флуктуации мощности отражения становятся решающим фактором в акустическом изображении внутренней части композитов (Рисунок 4.3б, в). Возможной причиной вариаций мощности отражения могут быть вариации плотности распределения углеродных нанотрубок по объему материала. Многостенные нанотрубки представляют собой обширные полые трубчатые элементы, значительная часть объема которых полая или заполненная воздухом. Изменения плотности упаковки нанотрубок вызывают изменения мощности отражения ультразвука.

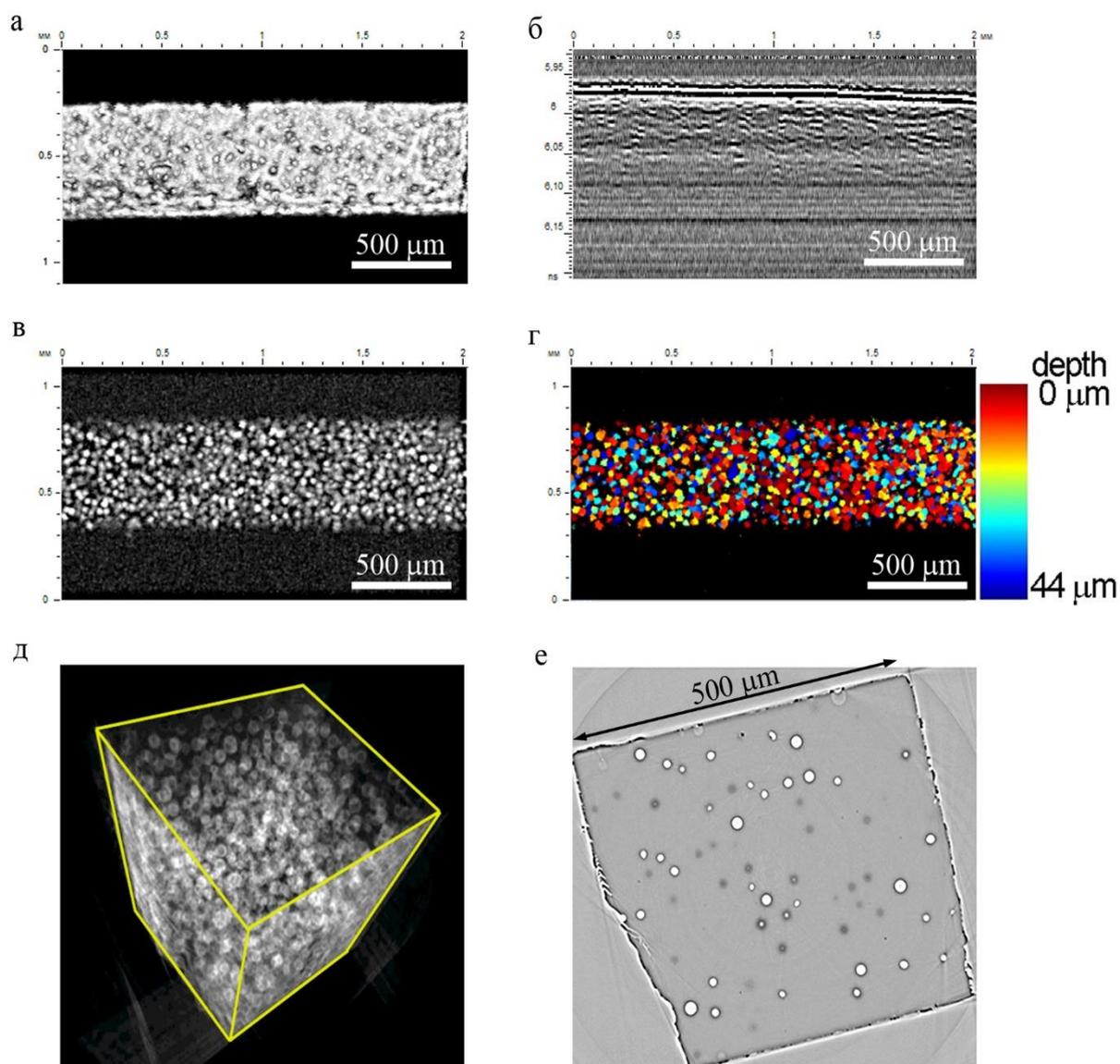


Рисунок 4.3 - Внутренняя микроструктура нанокompозита с нанотрубками 0,1 мас.%. Акустические изображения отображают структуру поверхности (а), В-скан в центральной части (б); С-скан на глубине 40 мкм и толщиной 44 мкм, представленный в виде классической градации серого цвета (в) и в виде цветового распределения рассеивателей по глубине (г). Рабочая частота линзы 200 МГц, поле сканирования 1x2 мм (шаг 5 мкм). (д) и (е) томографические изображения образца, полученные на синхротроне PETRA III, и подтверждающие фрактальные агломераты наночастиц, заключенные в воздушную оболочку. [A22]

Неоднородность распределения нанотрубок подтверждается томографическими исследованиями, полученными на синхротроне в г. Гренобле. Рентгеновский контраст подтверждает фрактальную агломерацию наночастиц, заключенных в воздушную оболочку. Электронная микрофотография структуры поверхности композита (Рисунок 4.4) также подтверждает механизм ультразвукового контраста в нанокompозитах. Видно, что островки плотной упаковки нанотрубок отделены друг от друга почти пустыми пространствами; связи между островками осуществляются отдельными нанотрубками.

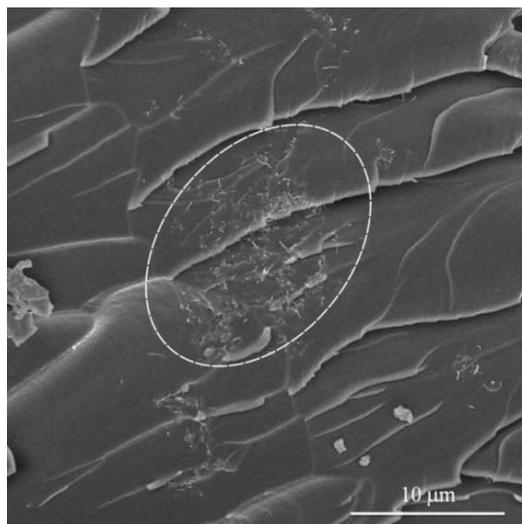


Рисунок 4.4 - Электронная микрофотография конгломерации нанотрубок в объеме нанокompозита с 0,1 вес.% наполнителя. [A26]

#### 4.3 Механизмы акустического контраста при визуализации керамических материалов

Керамики, наряду с металлами, сплавами, полимерными и композитными материалами являются основой механических конструкций в широком спектре современного производства. За последние десятилетия технология керамических материалов добилась существенного прогресса — сохранив твердость, современные керамики стали существенно более прочными и стойкими к динамическим нагрузкам. Высокие прочностные свойства керамик связаны прежде всего с изменением их микроструктуры. Современные керамики формируются в виде структур с наноразмерными кристаллическими зернами (200÷500 нм) и минимальными межзеренными промежутками. Особенности структуры, размер зерен, характер и плотность их упаковки в значительной мере задают механические и прочностные характеристики керамик. Однако в объеме керамических материалов присутствует большое количество пор и включений, а также межзеренные границы и границы

двойникования с размерами от нескольких микрометров до десятков и даже сотен микрометров, т. е. с характерными размерами, существенно превосходящими размеры зерен. Присутствие дефектов не означает, что должно происходить существенное уменьшение прочностных или упругих свойств материала. В механике хорошо известны облегченные макроскопические конструкции. В современном материаловедении значительное внимание уделяется цеолитным и кластерным структурам, реализующим такие облегченные конструкции на нано- и микроуровне. Керамический материал при определенном распределении пор и включений способен сохранять высокие прочностные и упругие свойства.

Разнообразие микроструктур в объеме керамики реализуется благодаря различным неоднородностям структуры от точечных дефектов атомной структуры — вакансий, дислокаций; двумерных элементов — границ двойникования, межзеренных границ; до объемных дефектов — пор и микротрещин. В большинстве случаев точечные дефекты образуются в объеме зерен и со временем мигрируют к межфазным или межзеренным границам, соединяясь с межзеренными пустотами, при этом зерна становятся практически бездефектными, но формируются поры, соизмеримые с размером зерен. Зерна по своей сути являются монокристаллами, поэтому наибольший интерес, с точки зрения механизмов контраста при ультразвуковой визуализации объемной микроструктуры, представляют межфазные, межзеренные границы и полости, сформированные вблизи зерен.

#### 4.3.1 Визуализация акустически твердых элементов (фазовое распределение) в объеме керамики

В классическом представлении керамики должны обладать наименьшим размером зерен для однородного распределения свойств по объему материала и снижения пористости. Значительный рост зерен при спекании рассматривается как нежелательный процесс. Однако встречаются работы [228–230], где экспериментально и теоретически описана связь пористости и размер зерен, а также показана обратная зависимость пористости  $\varepsilon$  от среднего размера зерна  $G$  в керамике [231]:

$$\varepsilon \sim \frac{1}{G^2}. \quad (15)$$

Увеличение размера зерен приводит к уплотнению материала, уменьшению количества межзеренных границ и уменьшению энергии свободной поверхности зерен на единицу

объема. Рост керамических зерен скажется на распространении ультразвуковых волн. В Таблице 4.1 приведены результаты экспериментальных измерений скоростей звука в корундовой керамике с разным средним размером зерен. Выявлено, что рост зерен при спекании приводит к уплотнению керамики за счет спада внутренней пористости, а также значительному увеличению скоростей продольных и поперечных волн.

Таблица 4.1 - Значения скоростей распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн в керамиках  $Al_2O_3$  в зависимости от размера зерен.

Средний размер зерен, мкм	$\rho, \pm 0,005 \text{ г/см}^3$	$c_L, \pm 10 \text{ м/с}$	$c_T, \pm 5 \text{ м/с}$
0,1	3,62	10330	5940
0,2	3,74	10420	6210
0,3	3,86	10960	6570
0,5	3,87	11090	6470
1	3,88	11260	6610
7	3,92	11020	6370
12	3,95	11280	6640
20	3,97	11450	6560

Один из механизмов контраста при ультразвуковой визуализации керамических материалов связан с рассеянием, отражением ультразвука с межзеренными границами. При размере зерен намного меньше длины волны зондирующего излучения и диаметра фокального пятна, ультразвук будет невосприимчив к неоднородностям микроструктуры (акустически твердым неоднородностям). Зондирующий пучок беспрепятственно будет распространяться через объем материала без формирования обратно-рассеянных и отраженных сигналов. Рост зерен и увеличение протяженности границы раздела между зернами до размеров эквивалентных диаметру фокального пятна приведет к эффективному отражению ультразвука на межфазных границах. Коэффициент отражения на стыке двух зерен в объеме однофазного материала не может принимать высокие значения, поэтому зондирующим пучком регистрируются сигналы низкой амплитуды от границ раздела, на которые пучок приходит по нормали. Контраст на изображениях

определяется двумя факторами: размером отражательного элемента и углом наклона границы раздела.

На Рисунке 4.5 представлены изображения оптически прозрачной керамики иттриево-алюминиевого граната. Ультразвуковая визуализация микроструктуры в объеме материала проводилась акустической линзой на рабочей частоте 100 МГц, которой соответствует длина волны 60 мкм в объеме материала, диаметр фокального пятна около 100 микрометров, средний размер зерен в керамике составляет 150 мкм. Формирование ультразвуковых изображений происходит за счет приема эхо-импульсов, отраженных на межзеренных границах, плоскости которых ориентированы нормально к оси зондирующего пучка или с незначительными угловыми отклонениями.

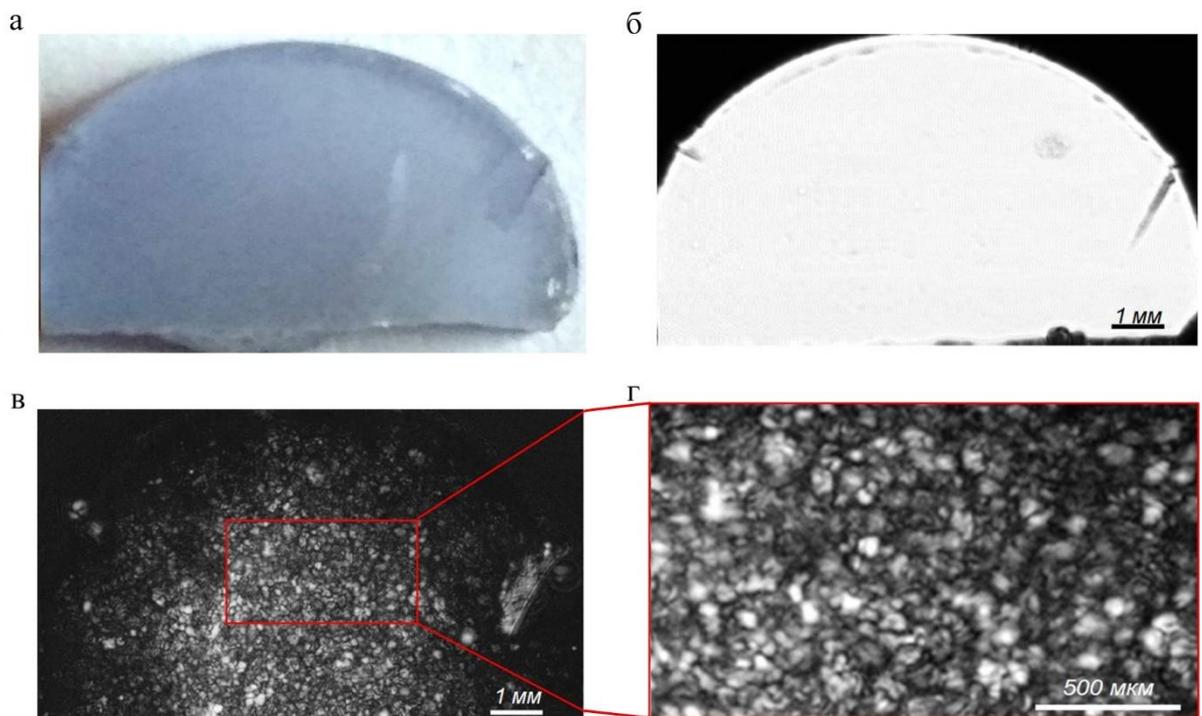


Рисунок 4.5 - Изображения оптически прозрачной керамики иттриево-алюминиевого граната. Оптическое изображение образца (а); ультразвуковое изображение поверхности (б) и микроструктуры на глубине 200 мкм (в) и (г). Рабочая частота акустической линзы 100 МГц. Поле сканирования 6x10 мм.

Привлекательными с точки зрения функциональности и свойств являются гибридные материалы. В частности, в стоматологическом протезировании применяются двухфазные материалы керамика-полимер, которые обладают плотностью, близкой к полимерам, и упругими свойствами, приближенными к керамикам. Гибридная керамика на 86% состоит из полевошпатовой керамики, остальную долю составляет полимерный компонент. Структура данного материала представляет собой взаимопроникающие

керамическую и полимерную решетки с характерным размером в несколько десятков микрометров. При ультразвуковых исследованиях гибридных материалов распространение ультразвука происходит через множество межфазных границ (Рисунок 4.6), которые формируют систему отраженных эхо-импульсов (Рисунок 4.6а), на разной глубине (Рисунок 4.6б). На достаточно большом удалении ( $h \gg \lambda$ ) от поверхности материала отраженные и рассеянные сигналы формируют на С-скане хаотичную последовательность светлых и темных участков на изображении. Различие между акустическими импедансами керамики и полимера определяет коэффициент отражения ультразвукового пучка, а эффективность рассеяния/отражения тем выше, чем обширнее площадь границы фаз. Эхо-импульсы от малоразмерных (по протяженности) зон керамика-полимер, расположенных в глубине образца не регистрируются акустической линзой, поэтому глубинный С-скан не может отобразить сеточную микроструктуру гибридной керамики. На эхограмме отчетливо прослеживается равномерность амплитуд сигналов от элементов, расположенных в фокальной плоскости акустического объектива, что говорит о равномерности размеров отражателей и отсутствии акустически мягких рассеивателей (пор и пустот), характеризующихся большей эффективностью рассеяния/отражения. Равенство величин сигналов определяет одинаковый акустический контраст элементов на С-скане (Рисунок 4.6в).

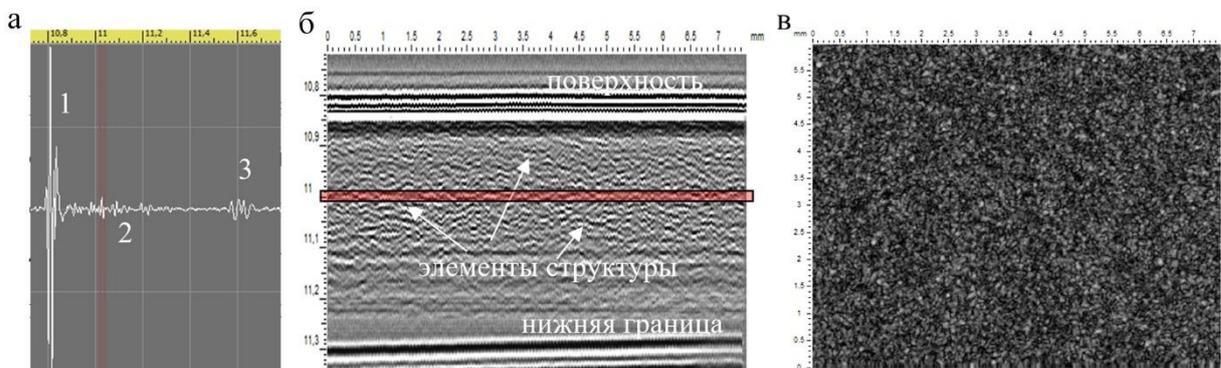


Рисунок 4.6 - Ультразвуковые данные при исследовании гибридной керамики. А-скан (а) 1— сигнал, отраженный от поверхности образца, 2 — сигналы от элементов внутренней структуры, 3 — сигнал от нижней границы образца; В-скан (б); С-скан (в) на глубине 450 мкм, толщина отображаемого слоя 40 мкм, положение и толщина С-скана отображены на А и В-скане. Рабочая частота 100 МГц. [А34]

Наблюдение структуры «сетка в сетке» в объеме гибридной керамики возможно при фокусировке высокочастотного пучка на приповерхностном слое материала, когда не возникают рефракционных aberrаций пучка, а также искажений и затуханий сигналов

(Рисунок 4.7). При такой постановке эксперимента изображение формируется сигналами от элементов, расположенных в тонком слое на глубине в несколько длин волн ( $3-5 \lambda$ ), что исключает рефракционные искажения на границе иммерсии и образца. Одиночные сигналы от межфазовых границ регистрируются акустическим объективом.

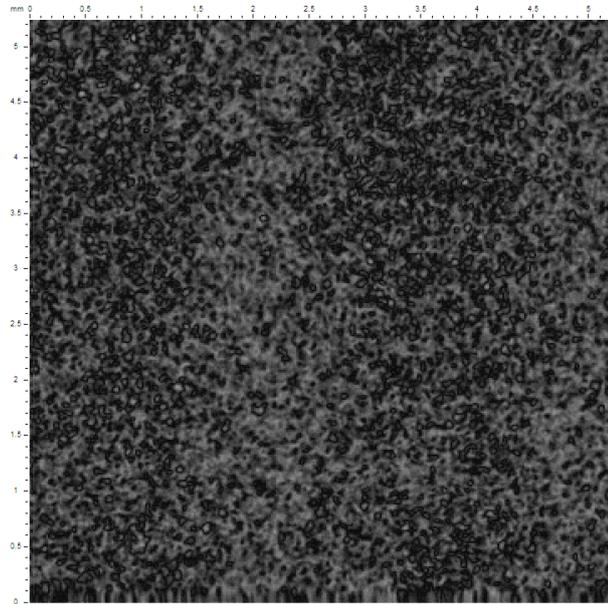


Рисунок 4.7 - Ультразвуковое изображение (С-скан) микроструктуры в объеме гибридной керамики на глубине 80 мкм. Наблюдается распределение керамической и полимерной фазы по образцу. Рабочая частота 100 МГц. Поле сканирования 5x5 мм. [A32]

#### 4.3.2 Визуализация акустически мягких элементов (пор и пустот) в объеме керамики

При ультразвуковой визуализации твердотельных объектов в объеме могут встречаться поры, полости и пустоты. Такие элементы характеризуются высокой эффективностью рассеяния, что определяет высокий контраст элементов на изображениях. В частности, при биомедицинской визуализации используются микропузырьки в качестве контрастного агента при исследованиях внутренних органов человека. Поры и пустоты в твердотельных образцах могут образовываться в двух случаях. При формовании и изготовлении керамических и композитных материалов в объеме остается некоторое количество пустот для снятия внутренних напряжений, часть закрытых внутренних пор не имеют возможности выхода на поверхность материала. В другом случае полости и пустоты могут формироваться в результате внешнего механического, физического или химического воздействия на материал, в результате чего может происходить разрыв на межфазных границах. Вне зависимости от природы

возникновения пустот в объеме материалов механизмы отражения и рассеяния на таких элементах будут описываться схожим путем.

Воздушные включения в объеме материалов могут быть подразделены на три подгруппы. Первая: точечные рассеиватели — поры и полости, латеральный размер  $a$  которых будет меньше длины волны зондирующего излучения  $\lambda$  ( $a < \lambda$ ); вторая: протяженные линейные микротрещины; и третья: внутренние границы расслоения.

Наиболее ярким примером ультразвуковой визуализации мягких рассеивателей является микропористость в объеме керамических материалов. Стоит отметить, что чувствительность при визуализации воздушных включений зависит от нескольких факторов, и в первую очередь от частоты зондирующего ультразвука. При исследованиях мелкозернистой керамики с применением низкочастотных пучков, ультразвуковые волны, проходя через объем материала, не будут эффективно формировать обратно-отраженное и рассеянное на воздушных элементах излучение; материал в этом случае будет акустически однородным. Зондирующий пучок будет отражаться только от верхней и нижней границы образца. Применение акустических объективов на частотах, при которых длина волны уже будет сопоставима с размерами воздушных включений (согласно теоретическим оценкам  $a \sim 0,1 \cdot \lambda$ ), ультразвук будет рассеиваться на точечных элементах, эффективность рассеяния тем выше, чем больше латеральный размер отражателя. Амплитуда сигнала, рассеянного на одиночном элементе прямо пропорциональна эффективности обратно-рассеянного излучения. Рассеянное на порах излучение регистрируется акустическим объективом и отображается на акустическом изображении в виде светящейся точки либо скопления таких точек (Рисунок 4.8). Изображение не передает реальные размеры и форму таких малоразмерных рассеивателей. Элементы, размер которых меньше диаметра фокального пятна, отображаются на изображениях в виде точек диаметром, равным фокальному пятну. Яркость точки на акустическом изображении будет тем выше, чем выше амплитуда регистрируемого сигнала. Таким образом, акустические изображения материалов с пористой структурой будут включать точечные элементы различной яркости, отображающие распределение включений разного диаметра.

На Рисунке 4.8 представлены акустические изображения поверхности и внутренней микроструктуры керамики. На поверхности видны элементы открытой пористости, размер точечных полостей достигает 150 мкм. Полости малого размера плохо различимы на поверхности ввиду низкого контраста и минимальным перепадам отраженного от поверхности эхо-импульса. На С-скане объемной структуры видны поры и пустоты, размер которых варьируется от нескольких десятков микрометров (размер фокального

пятна) до 200–250 микрометров (максимальный размер дефектов). Элементы минимального размера различаются по яркости, на изображении отображаются элементы, формирующие обратно-рассеянные сигналы амплитудой выше шумового. С ростом латерального размера включений интенсивность рассеяния и отражения увеличивается.

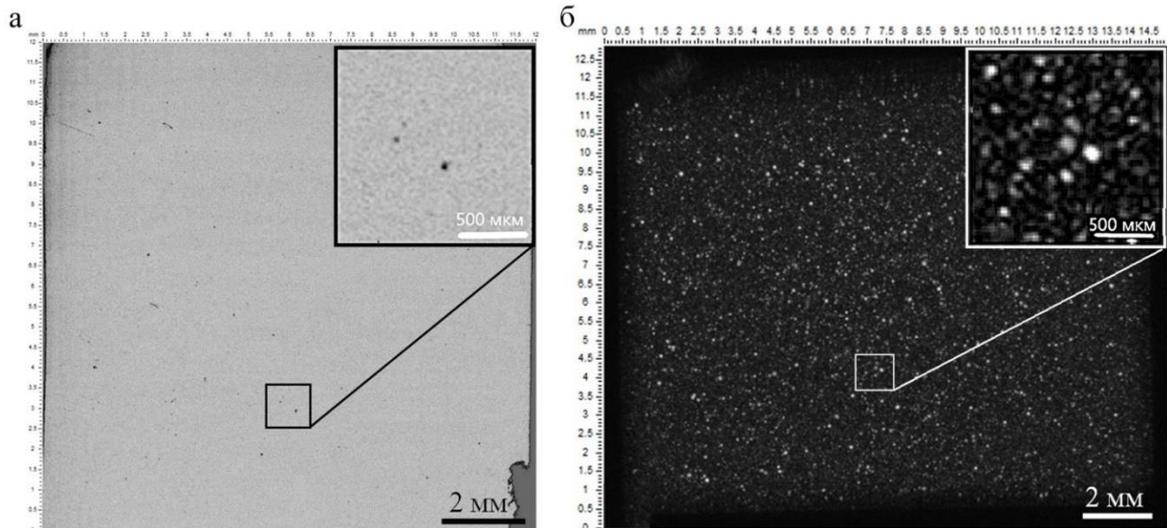


Рисунок 4.8 - Акустические изображения поверхности (а) и внутренней микроструктуры на глубине 750 мкм (б) полевошпатовой керамики. Рабочая частота 100 МГц.

Визуализация глубинных структур в объеме керамики сильно зависит от различий акустического импеданса исследуемого материала и импеданса иммерсионной жидкости. При прохождении ультразвуковым пучком границы раздела иммерсии и образца большая часть энергии пучка отражается от передней поверхности, снижение амплитуды эхо-импульса приводит к снижению чувствительности принимаемого системой рассеянного излучения. Тем не менее параксиальные пучки оказываются чувствительными к точечным элементам структуры, расположенным в фокальной области линзы на значительной глубине ( $h \gg \lambda$ ), при этом будет приниматься отраженное излучение от частиц соизмеримых с длиной волны зондирующего излучения ( $a \sim \lambda$ ).

На Рисунке 4.9 представлены А-, В- и С-скан образца композита кубического карбида бора с фуллеренами (с-BN/C<sub>60</sub>) при фокусировке пучка на глубину 2 мм акустической линзой на частоте 50 МГц (длина волны в иммерсии 30 мкм). С-скан отображает распределение воздушных включений диаметром от нескольких десятков микрометров. Полость размером 500 мкм формирует максимально возможный отраженный сигнал, значительно превышающий шумовой сигнал (Рисунок 4.9а). Стоит отметить, что неоднородность объемной микроструктуры материала сказывается на локальном прохождении ультразвука по толщине. Зоны с максимальной концентрацией

пустот в образце препятствуют прохождению зондирующего пучка до дна образца. Сигнал от нижней границы не регистрируется системой и не отображается на акустических изображениях. На В-скане образца (Рисунок 4.9б) видна прерывистая нижняя линия границы образца, что говорит о сильной неоднородности микроструктуры над участками отсутствия сигнала.

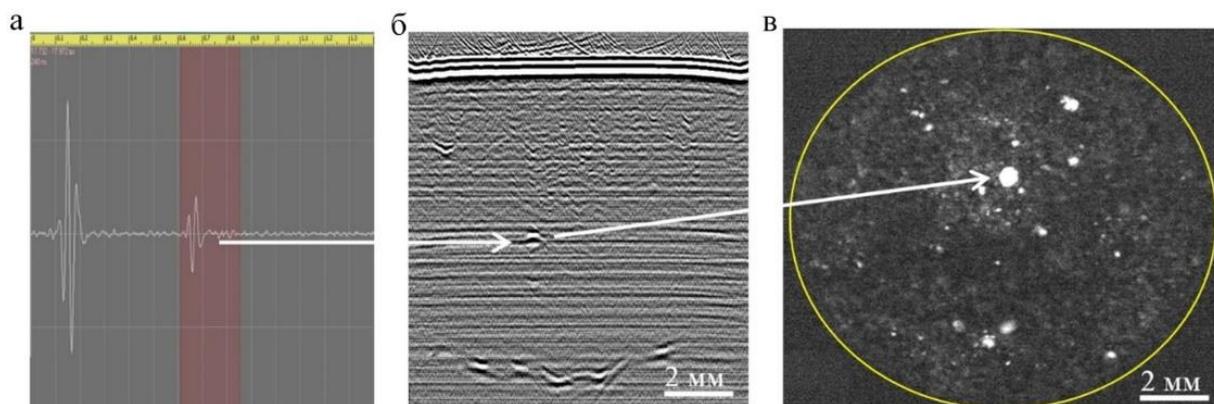


Рисунок 4.9 - А-скан (а), В-скан (б) и С-скан (в) образца кубического карбида бора (с-BN/C<sub>60</sub>) при фокусировке пучка на глубине 2 мм. Рабочая частота линзы 50 МГц. [A21]

#### 4.4 Механизмы акустического контраста в объеме полимеров

Ультразвуковые методы являются мощными методами характеристики полимеров путем количественной оценки (измерения скорости звука, затухания, амплитуды сигналов обратного рассеяния и т. д.) и качественной оценки (акустическая визуализация внутренней структуры) образцов. Количественная оценка применялась для изучения температуры стеклования, механических и вязкоупругих свойств полимера и их влияния на релаксационные процессы, надмолекулярную структуру (кристалличность, ориентацию) и молекулярную подвижность [232–238]. Качественная ультразвуковая оценка основана на визуализации элементов микроструктуры в объеме полимера, в том числе: аморфных и кристаллических областей, внутренних несовершенств, вариаций плотности упаковки, воздушных пор и полостей. Визуализацию таких малогабаритных элементов с высоким разрешением можно реализовать только с помощью сфокусированного пучка высокочастотного ультразвука.

На базе импульсного акустического микроскопа разработаны оригинальные методики исследования и визуализации объемной микроструктуры полимеров. Особенность полимеров заключается в их молекулярном и надмолекулярном строении, и соответственно, в упругом взаимодействии между цепочками полимера при прохождении ультразвуковых волн по объему образца. Взаимодействие молекул и их цепей значительно

отличается от классической модели твердого тела с атомарным строением. Прохождение упругой волны через объем полимера может быть описано взаимодействием молекул за счет осцилляций внутри потенциальных ям в форме коллективных движений или ориентационной подвижностью отдельных структурных единиц макромолекул либо за счет ориентационных движений в макромолекулах. Особенности упругого взаимодействия для каждого типа полимера индивидуальны, что определяет эффективность применения ультразвуковых пучков для характеристики полимерных образцов. Однако малые размеры структурных элементов в объеме полимеров (вариации плотности упаковки, ориентации, зоны кристалличности, внутренние напряжения) заведомо ограничивают низкочастотные ультразвуковые методы для исследования внутренней микроструктуры объекта. Для визуализации и характеристики полимеров были предложены фокусированные ультразвуковые излучатели (далее акустические линзы) на рабочих частотах 100 и 200 МГц, которым соответствуют длины волн 15 и 7,5 мкм. Для визуализации объемной микроструктуры образцов были использованы акустические линзы с угловой апертурой  $10 \div 11^\circ$ , что обеспечило сохранение геометрии фокусированного пучка по всей глубине полимера. В большинстве полимеров высокочастотная часть спектра ультразвукового излучения сильно затухает, именно поэтому при исследовании полимеров изготавливаются образцы толщиной не более 1 мм.

При исследовании материалов с заведомо низкими амплитудами отраженных и рассеянных сигналов важно максимально подавить шумовые сигналы, образованные электрическими наводками системы и переотражениями в теле линзы. Соотношение сигнал-шум (т. е. полезный сигнал к сигналам различных шумовых наводок) определяет чувствительность акустической системы к регистрации сигналов от рассеивателей. Для уменьшения уровня шумовых сигналов использовалась фильтрация низкочастотных сигналов до 10 МГц, а также применялось 8-кратное усреднение сигналов в каждой точке при сканировании образца. В результате было достигнуто соотношение в 34 дБ (соотношение амплитуд сигнал/шум, равное 50/1). Основываясь на аналитических представлениях о приеме обратно-рассеянных сигналов от малоразмерных элементов (Глава 3), можно сделать заключение, что в объеме полимеров могут быть визуализированы элементы размером не менее  $3 \div 4$  мкм при рабочей частоте зондирующего ультразвука 100 МГц. Полимерные образцы, состоящие из элементов размером не превышающем 4 мкм, будут акустически однородны, в остальных случаях акустический микроскоп будет принимать отраженное/рассеянное излучение и формировать на основе принятых сигналов растровые ультразвуковые изображения объемной микроструктуры.

#### 4.4.1 Аморфная и кристаллическая структуры полимеров, фазовое распределение в сополимерах

Ультразвуковая визуализация малоразмерных элементов внутри полимеров имеет существенное отличие, ввиду слабого возбуждения поперечных волн и невысоких амплитуд сигналов, сформированных поперечными волнами — зондирующий ультразвук генерирует только обратно-рассеянное излучение, и классические (стандартные) артефакты, вызванные переотражением пучка между разными границами и элементами, не возникают. Верхняя и нижняя поверхности образца полимера могут вызывать переотражение между границами, однако данный сигнал будет располагаться за пределами интересующих значений времени задержки.

Ультразвуковая высокочастотная визуализация позволяет отобразить ряд особенностей микроструктуры в объеме полимеров, а именно: распределение кристаллических областей, пустот и воздушных включений, полосы сброса, границы роста кристаллических областей и фаз [А3,7,10]. Акустические изображения формируются в виде полутоновых изображений, которые демонстрируют наличие и распределение любых неоднородностей объема образца. Отсутствие отраженных и рассеянных сигналов является признаком однородной объемной структуры. Например, при взаимодействии ультразвука с пластинкой аморфного полилактида (PLLAa) приемником регистрируются только сигналы от поверхностей, объем акустически однороден, на ультразвуковых изображениях демонстрируется однородная микроструктура с точечными воздушными включениями микрометрового размера (Рисунок 4.10а, б).

В отличие от аморфного полилактида кристаллический образец характеризуется насыщенной внутренней микроструктурой, отображаемой на акустических изображениях (Рисунок 4.10в, г). При прохождении через объем кристаллического образца сфокусированный пучок отражается и рассеивается от областей с локальными различиями в плотности и упругости, таких как кристаллические или частично кристаллические области и наклонные полосы сброса. Эти элементы, а также искривление поверхностей, вызванное усадкой образца во время отжига, отчетливо видны на В-скане. Кристаллическая фаза полимера формируется в виде сферолитов, радиально уложенных ламелей из длинных полимерных цепочек, размер сферолитов может варьироваться от долей микрометра до нескольких десятком микрометров. Структурированные и выстроенные кристаллические области обладают большей плотностью, а упорядоченная

структура способствует более быстрому распространению ультразвука. Таким образом, в объеме полилактида образуются вариации аморфной фазы и сферолитов, и именно на границах раздела происходит рассеяние высокочастотного ультразвука. Внутренняя перестройка полимерных цепочек с образованием кристаллической фазы приводит к формированию внутренних напряжений. Эти напряжения перераспределяются в объеме полимера и образуют полосы сброса — протяженные границы с локальным снижением плотности; формирование полос сброса приводит к искривлению пластинки после кристаллизации. Импульсы, рассеянные на точечных кристаллических включениях и отраженных на протяженных полосах сброса, имеют близкую, но различную по фазе амплитуду (Рисунок 4.10, справа). Сигналы от полос сброса перевернуты относительно опорного сигнала поверхности, что связано с отражением на границе при переходе из области с большим акустическим импедансом в область с меньшим импедансом.

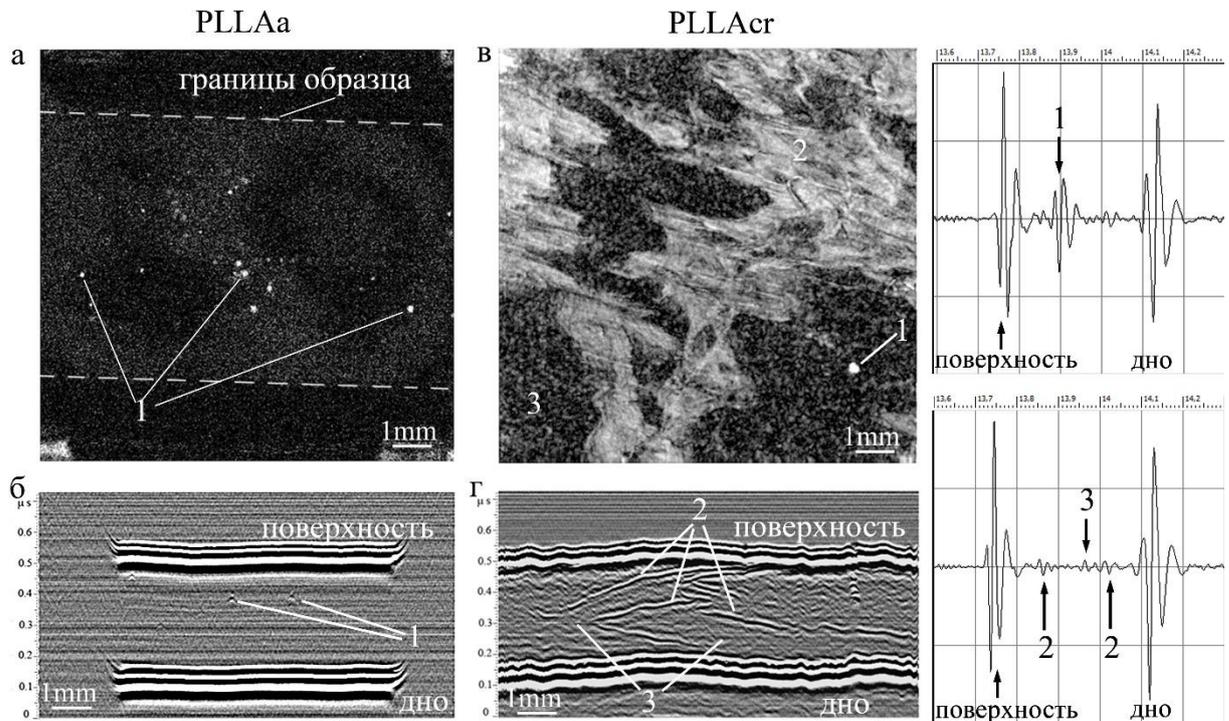


Рисунок 4.10 - Ультразвуковые изображения образцов полилактида в аморфной фазе PLLAa (а), (б) и частично кристаллической фазе PLLAc (в), (г). С-сканы (а), (в) получены на глубине 200 мкм от поверхности, общая толщина пластинок 400 мкм. (б), (г) — В-сканы образцов. Справа эхограммы образца PLLAc, отображающие эхо-импульсы от структурных элементов. 1 — воздушные поры, 2 — полосы сброса, 3 — сферолиты. Рабочая частота линзы 100 МГц. [A10]

Другим примером формирования полос сброса является процесс полимеризации поликапролактона (PCL). Данный полимер характеризуется высокой кристалличностью (в нашем случае 50%) и однородной микроструктурой. Ультразвуковые пучки, проходя через объем полимерной пластинки, отражаются только от крупных протяженных границ, образованных в процессе застывания и микроструктурных перераспределений внутренних напряжений (Рисунок 4.11). Амплитуды отраженных сигналов находятся на пограничном уровне регистрации. При анализе отдельных эхограмм импульс от внутренней границы едва различим на фоне шумового сигнала (Рисунок 4.11а). Однако уже при линейном сканировании на В-скане формируются линии, отчетливо различимые на шумовом фоне (Рисунок 4.11б). Подобные макромасштабные внутренние интерфейсы выглядят как крупные ячейки, распределенные в объеме полимера, но не вносят в вариации локальных упругих характеристик полимера. Границы полимерной пластинки однородны и без скачков.

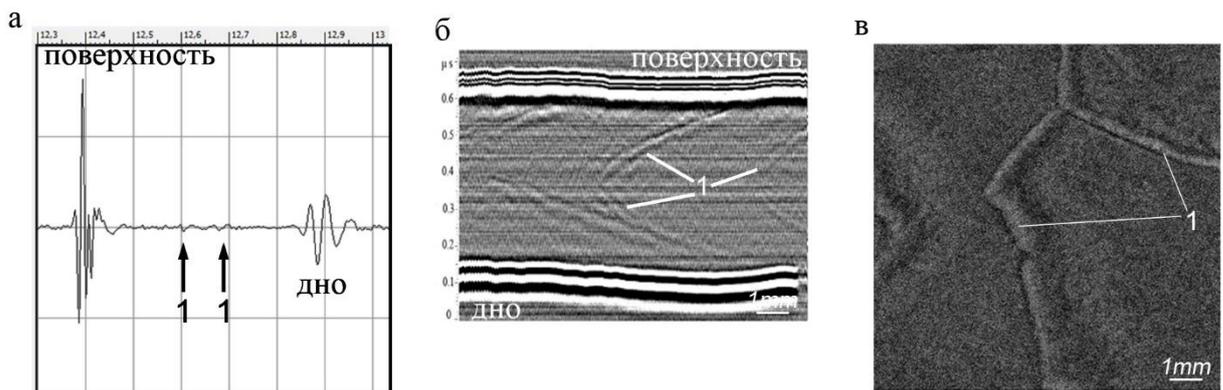


Рисунок 4.11 - Эхограмма (а), В-скан (б) и С-скан (в) пластинки поликапролактона толщиной 480 мкм. 1 — импульсы, отраженные от внутренних полос сброса. С-скан получен на глубине 200 мкм. Рабочая частота линзы 100 МГц. [А10]

Другие структурные элементы могут наблюдаться в объемах двойных и тройных полимерных систем. Механизм отображения границ в полимерных смесях будет подобен контрасту при взаимодействии пучка с элементами гибридных керамик (параграф 4.3.1). Сополимеры в отличие от полимерных смесей, в которых происходит механическое смешение одной фазы с другой, формируют длинные блоки полимерных цепочек с определенным чередующимся порядком расположения каждого из соединений. В результате процесса полимеризации в сополимерах может наблюдаться микрофазовое разделение — вариации количества цепей одного полимера в разных областях объема, при этом полимерный образец будет выглядеть целостно, обладать однородными

интегральными физико-химическими свойствами, а микроструктура — оптически однородно. Фокусированный ультразвук позволяет выявлять возможное микрофазовое распределение. В частности, акустические изображения оптически прозрачного сополимера полилактид-капролактон (PLCL) представляют хаотическую внутреннюю микроструктуру (Рисунок 4.12).

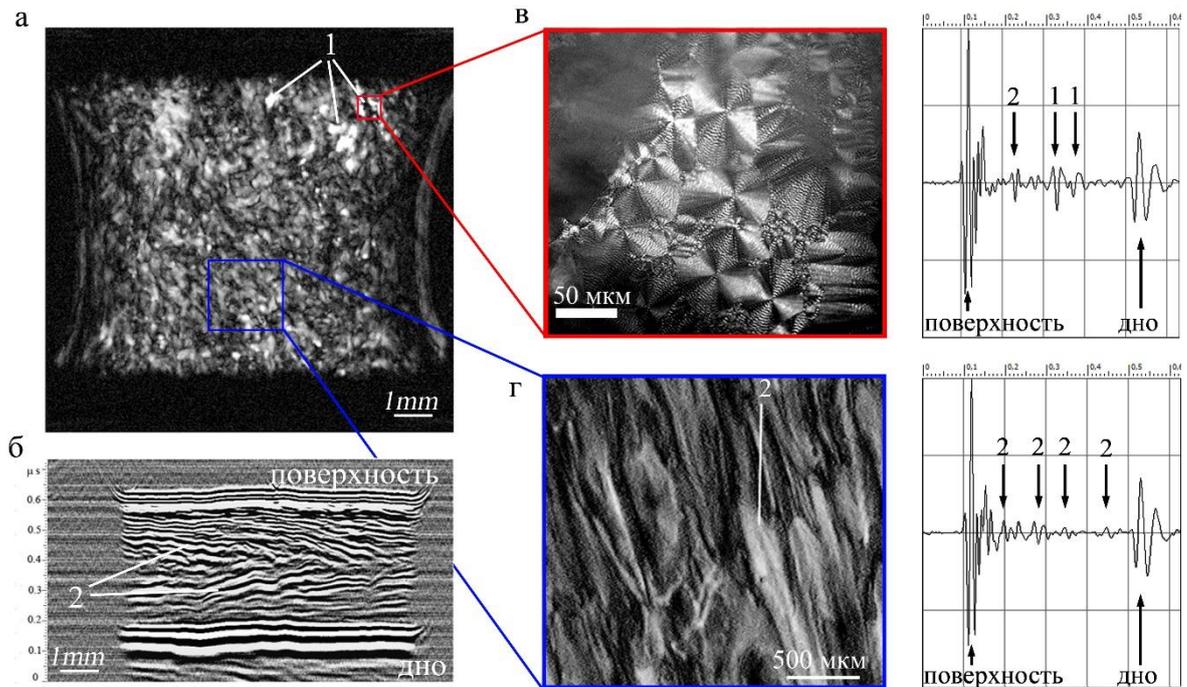


Рисунок 4.12 - Ультразвуковые изображения внутренней микроструктуры сополимера полилактид-капролактон (PLCL). С-скан (а) получен на глубине 200 мкм от поверхности (рабочая частота 100 МГц), на скане отображены границы фазового распределения и сферолиты полилактида (1), которые подтверждены оптической микрофотографией (в). Границы межфазового распределения (2) отображены на В-скане (б) и увеличенном С-скане (г), полученном на частоте 200 МГц. [A10]

Элементы на изображении были сформированы ультразвуковым отражением на многих внутренних границах, которые соответствуют микрофазовому разделению поли(L-лактидной) фазы и фазы, обогащенной капролактоном. На ультразвуковых изображениях прослеживается ориентация внутренних границ, которые направлены от верхней и нижней поверхности к центру образца (Рисунок 4.12б). Более точная форма и размер границ микрофазового разделения выявлялись акустической линзой на частоте 200 МГц (Рисунок 4.12г), с помощью которой прослеживаются игольчатые структуры длиной  $1 \div 2$  мм и диаметром  $100 \div 200$  мкм. Помимо межфазовых границ в объеме полимера отчетливо регистрируются сигналы, отраженные от чистой кристаллической фазы

полилактида, сохранившейся, по всей видимости, в результате недостаточного перемешивания. Сферолиты размером около 50 мкм (Рисунок 4.12в), объединенные в конгломераты, формируют эхо-импульсы амплитудой на 6÷8 дБ выше импульсов, отраженных от межфазных границ. За счет конгломерации кристаллической фазы и короткого зондирующего импульса ультразвуковой пучок формирует сигналы, отраженные от верхней и нижней границ области кристалличности. Высокая амплитуда достигается явными различиями акустических импедансов в сополимере PLCL и кристаллическом полилактиде, значения которых составляют 2570 и 2940 м/с соответственно, а скорости продольных волн 2110 и 2280 м/с. Сигналы от кристаллитов и межфазных границ имеют одинаковую фазу.

#### 4.4.2 Особенности ультразвукового отображения внутренней микроструктуры высоконаполненных композитов

Композитные материалы, описываемые в данном параграфе, относятся к числу материалов медицинского применения, изготовленных на основе биосовместимого полилактида (PLLA). PLLA является нетоксичным материалом и может разлагаться до простых метаболитов путем гидролиза сложноэфирных связей с последующим разложением на воду и углекислый газ. Перспективным подходом является добавление в PLLA наполнителей из фосфата кальция, что значительно обогащает физико-механические свойства материала и добавляет биоактивные свойства [239–243]. Кроме того, фосфаты кальция действуют как буфер, предотвращая образование кислой среды и способствуя регенерации кости [28]. Основной проблемой при изготовлении композиционных материалов является плохая межфазная адгезия между гидрофобным полилактидом и гидрофильным фосфатом кальция, поэтому важной задачей является анализ распределения и однородности высоконаполненных композитов (более 5%). В отличие от нанокомпозитов, где происходит локальное взаимодействие фокусированного пучка с точечными рассеивателями, в данных композитах ультразвуковой пучок отражается и рассеивается на плотно расположенных частицах размерами как меньше длины волны, так и много ее превышающих ( $<\lambda$ ).

Взаимодействие фокусированного пучка с единичной частицей фосфата кальция (ТКФ) может рассматриваться как рассеяние на акустически жестком рассеивателе, для которого амплитуда обратно-рассеянного сигнала будет пропорциональна  $(ka)^4$  (Рассеяние Рэлея). С увеличением размера частицы или с ростом доли площади, занимаемой несколькими частицами внутри фокального пятна, характер импульсов изменится, вместо

низкоамплитудных обратно-рассеянных сигналов будут формироваться отраженные сигналы, обладающие большей амплитудой. С другой стороны, недостаточная смачиваемость кальций-фосфатных соединений полимером будет приводить к остаточной воздушной фазе в композитах, что будет вносить свой вклад в амплитуды регистрируемых сигналов.

На Рисунке 4.13 представлены эхограммы композитного образца PLLA+20% гидроксиапатита при отражении зондирующего пучка на частицах наполнителя и на воздушном включении. Амплитуда отраженного сигнала в фокальной зоне пучка от воздушного включения на 8 дБ выше по сравнению с частицей гидроксиапатита. Форма сигналов — противоположная. Воздушная полость могла образоваться в результате конгломерации малых частиц наполнителя с формированием внутри комка частиц полости, которая отражает ультразвук.

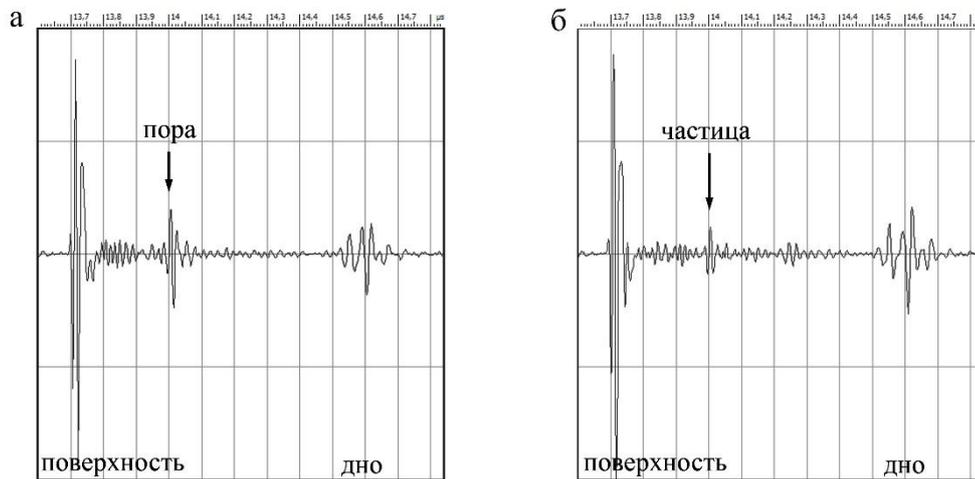


Рисунок 4.13 - Эхограммы, соответствующие взаимодействию фокусированного пучка с воздушным включением (а) и с частицей наполнителя (б), близкого размера, расположенных на одинаковой глубине в объеме композита. Рабочая частота линзы 100 МГц.

Регистрируемые сигналы от множественных рассеивателей разной природы при сканировании формируют на ультразвуковых изображениях сетку из плотно уложенных элементов. (Рисунок 4.14). Сигналы регистрируются со всей толщины образца (800 мкм), что обусловлено длинной фокальной перетяжкой используемой линзы. Размеры элементов, от которых принимаются эхо-импульсы, увеличиваются с глубиной их расположения (Рисунок 4.14г). С одной стороны, наличие множественных рассеивателей внутри фокального пятна положительно влияет на амплитуду обратно-рассеянного импульса, но с другой стороны, при движении пучка в сторону приемника упругая волна

претерпевает рассеяние и поглощение на элементах, расположенных ближе к поверхности пластинки. В результате слабые сигналы от низкорасположенных рассеивателей приемником не регистрируются. Сигналы, отраженные от дна образца чистого полимера и композита, имеют высокую амплитуду, что позволяет с уверенностью рассчитывать значения распространения продольных и поперечных волн в материалах.

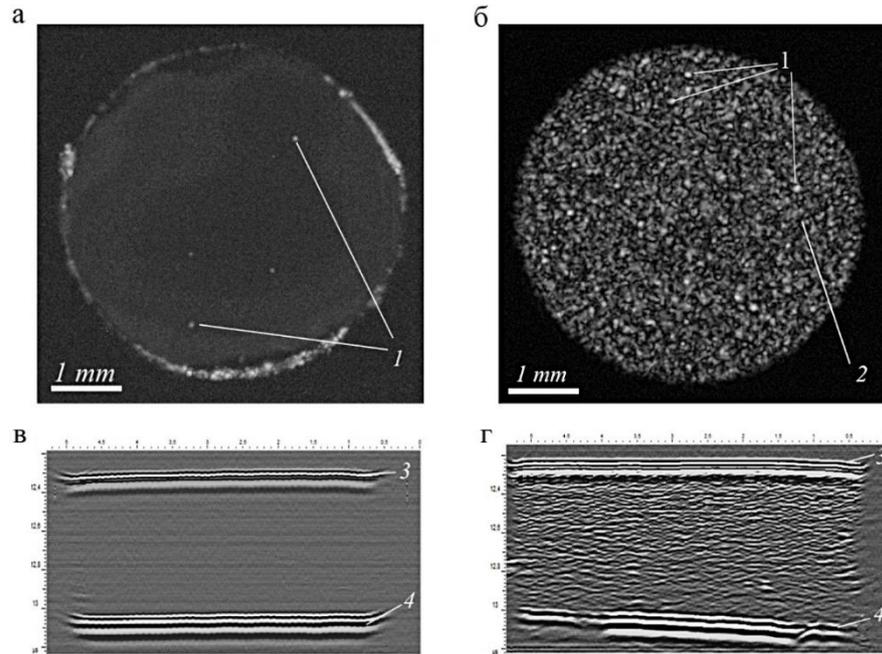


Рисунок 4.14 - Акустические изображения образца PLLA (а), (в) и композита PLLA +20% гидроксиапатита (б), (г). Верхняя линия — С-сканы образцов на глубине 400 мкм. Нижняя линия — В-сканы образцов, соответствующие вертикальному сечению в центральном положении образца. 1 — воздушные включения; 2 — частицы гидроксиапатита; 3 — сигнал от поверхности образца; 4 — сигнал от дна образца. Рабочая частота 100 МГц. [A14]

#### 4.5 Выводы

В главе экспериментально рассмотрено взаимодействие 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.

Наибольшей интенсивностью обладают воздушные включения и поры, которые встречаются в большинстве материалов. Однородное распределение воздушных включений вносит минимальный вклад в распространение ультразвука: его скорость и затухание, а с ростом степени пористости в керамиках на основе оксида циркония наблюдается снижение скорости распространения продольных и поперечных волн. Присутствие воздушных включений в материалах играет роль контрастных агентов. Объединяясь с плохо смачиваемыми частицами фазы включения в материале, они могут отображать распределение веществ по объему. В любом случае амплитуды сигналов, принятых от таких рассеивателей, будут существенно выше сигналов от чистой фазы включения.

Чистая фаза малоразмерного наполнителя, например в композитных материалах, также формирует рассеянное излучение. Эффективность рассеяния на частицах размером, меньшим длины ультразвуковой волны, ниже рассеяния на воздушных частицах; по экспериментальным данным различия в среднем составляют  $5\div 6$  дБ. При взаимодействии ультразвукового пучка с элементами, сравнимыми с диаметром фокальной перетяжки, по форме сигнала также можно выявить природу включения. Фазы сигналов от акустически жестких и мягких элементов будут противоположными. Анализ фазы сигнала играет важную роль при интерпретации акустических изображений высоконаполненных композитных материалов.

Распределение «фаза в фазе» также при взаимодействии с ультразвуковым пучком формирует серию импульсов, образованных при рассеянии на границах раздела фаз. Интерпретация акустических изображений усложняется, поскольку при распространении ультразвука через образец нет идентификации, какая фаза — включение, а какая — матрица; рассеяние и отражение в случае крупных элементов происходит на любой границе раздела фаз. В результате при отображении микроструктуры на значительной глубине ( $h \gg \lambda$ ) на акустическом изображении (С-скане) нет четкого деления между отображением одной и другой фазы. В результате многократного прохождения межфазных границ, число которых изменяется от области к области, различить границу, от которой регистрируется импульс, не представляется возможным. Яркие элементы на изображениях будут соответствовать интегральному распределению межфазных границ в материале.

Рассеянное излучение в объеме твердотельных материалов может формироваться от локальных вариаций плотности материала. Изменение плотности вызвано, как правило,

локальной перестройкой атомной или молекулярной структуры. Изменение упорядочения вещества с одной стороны меняет плотность материала. Одновременно с этим меняется упругое взаимодействие между атомами и молекулами, что влечет за собой изменение скорости упругих волн. В качестве точечных рассеивателей могут быть области кристаллической фазы в аморфном полимере, формируемые низкоамплитудные обратно-рассеянные импульсы. Интерес также вызывает взаимодействие с протяженными областями. Локальное изменение плотности и скорости звука формирует области отражения. Размеры таких областей в плоскости нормальной оси зондирующего пучка могут быть в диапазоне от нескольких микрометров до протяженных макромасштабных плоскостей, а толщина таких элементов составляет не более нескольких единиц микрометров. Речь идет о границах зерен и границах двойникования в керамиках, где раздел фаз представляет собой локальное уплотнение материала, и границы полос сброса в полимерах, по которым происходит минимизация внутренних напряжений. В результате происходит локальное снижение плотности полимера по границам. В обоих случаях латеральные размеры таких элементов много больше размеров аксиальных, но именно различие в импедансе вдоль оси пучка обеспечивает формирование обратно-рассеянного и отраженного излучения малой амплитуды. На границе твердых рассеивателей размером меньше длины волны зондирующего ультразвука пучок не претерпевает рефракции и конверсии мод.

Таким образом, на основе представлений о взаимодействии фокусированного ультразвукового пучка на частотах 100÷200 МГц с точечными элементами микроструктуры в объеме твердотельных материалов были визуализированы и описаны структуры ряда материалов: нанокompозиты с графитовыми частицами, керамические материалы разной пористости и размером зерен, и керамические гибриды (керамика + полимер), полимеры, сополимеры и высоконаполненные композиты на их основе. На базе представлений о внутреннем строении материалов и их сопоставлении с результатами измерений упругих характеристик и физико-химических свойств материалов выявлены соответствующие закономерности.

## Глава 5. Ультразвуковые подходы для изучения полимеров биомедицинского назначения

В данной главе развиваются экспериментальные принципы акустической визуализации малоразмерных точечных элементов внутренней микроструктуры. Описаны механизмы акустического контраста при переходе от точечного элемента структуры к протяженному элементу на примере трансформации микроструктуры полимерных материалов под действием внешних факторов среды. На базе основополагающих принципов отражения и рассеяния ультразвука созданы оригинальные подходы для получения фундаментальных данных о динамике изменений микроструктуры и упругих свойств биорезорбируемых полимеров как в модельных условиях *in vitro* (гидротермальное старение), так и в живом организме *in vivo* (подкожная имплантация на мышцах). Определение скорости деградации полимера в модельных средах и живом организме является одним из критериев, определяющих возможное применения материала для реконструкции тех или иных тканей и органов. 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.

Биосовместимые полимеры являются перспективными материалами для регенеративной медицины, которые могут быть использованы для изготовления имплантатов, матриц и различных тканеинженерных конструкций. Полимеры, предназначенные для медицинского применения, должны быть биосовместимы, биоразлагаемы и сохранять стабильность структуры и свойств до формирования новой ткани [244, 245]. Для разработки любого материала крайне важно изучить его деградацию как в модельной среде, так и в биологической. В живом организме полимеры подвергаются физиологическим воздействиям (гидролизу, температуре, ферментам, нагрузкам), что приводит к изменениям микроструктуры, снижению молекулярной массы, снижению модулей упругости и прочности [246–249]. Изучение этих параметров на протяжении всего периода деградации является важной задачей, которую можно решить, применяя методы неинвазивного исследования. Одним из таких методов является высокочастотная импульсная акустическая микроскопия.

## 5.1 Ультразвуковая визуализация *in vitro* объемной микроструктуры при гидролизе полимеров

Выявление механизмов деградации полимеров в модельной среде *in vitro*, предусматривает использование комплекса методик и экспериментального оборудования — в первую очередь применение высокочастотной импульсной акустической микроскопии. Эксперименты проводились с использованием импульсного акустического микроскопа СИАМ-2011, разработанного и изготовленного в лаборатории акустической микроскопии Института биохимической физики РАН. Экспериментальная установка микроскопа представлена на Рисунке 5.1.



Рисунок 5.1. - Акустический микроскоп СИАМ-2011, применяемый для исследования полимеров. [A10]

Аналоговый электронный блок микроскопа генерирует отдельные ультразвуковые импульсы  $1.5 \div 2$  колебания с шириной  $20 \div 40$  нс (в зависимости от частоты ультразвука) каждые 200 мкс. Такая задержка между ударными импульсами устраняет прием возможных паразитных сигналов при переотражении в иммерсионной жидкости между акустической линзой и образцом. Импульсы, принимаемые акустической линзой, оцифровываются 12-битным АЦП (анало-цифровым преобразователем) с частотой дискретизации 500 МГц. Полученные сигналы подвергаются 8-кратному усреднению в каждой точке при сканировании образца. Механическое сканирование образцов акустической линзой выполняется с помощью прецизионной системы шаговых двигателей с шагом сканирования 15 мкм (воспроизводимость положения линзы

составляет 5 мкм). В эксперименте были использованы две акустические линзы с рабочей частотой 100 и 200 МГц с угловой апертурой  $\theta_m$  11°. Геометрия фокальной зоны (фокальное пятно и высота перетяжки) определяется классическим дифракционным пределом (диаметра пятна 25÷45 мкм), а вертикальное разрешение в объеме материала определяется шириной зондирующего импульса. Применение фокусированных пучков высокочастотного ультразвука обеспечивает изучение объемной микроструктуры полимеров и композитов на их основе с высоким разрешением за счет эффективного проникновения ультразвука в объем материала как в первоначальном виде, так и в процессе его деградации. Импульсная акустическая микроскопия обеспечивает отслеживание динамики трансформации объемной микроструктуры и одновременно с этим сопоставление данных изменения со значениями локальных упругих характеристик полимеров.

Ультразвуковые результаты описывают изменения полимеров на основе поли(L,L-лактида) (PLLA), поли(D,L-лактида) (PDLA) и поли( $\epsilon$ -капролактона) (PCL) в течение 6 месяцев деградации в водной среде при температуре 37 °С. Эффекты длительной деградации *in vitro* на протяжении 1,5 лет рассмотрены на примере композитов на основе полилактида (полилактид + гидроксиапатит); показано влияние концентрации наполнителя на скорость развития неоднородностей объема материала.

#### 5.1.1 Чувствительность ультразвука к росту неоднородностей в объеме полимеров

Исследования процессов гидролитической деградации биосовместимых полимеров проводились с использованием комплекса методов по анализу микроструктуры, упругих и механических свойств, молекулярного веса, степени кристалличности, плотности. Исследования проводились параллельно на каждом временном интервале. Шаг между экспериментальными работами составлял 2 недели. Мониторинг полимеров на одном и том же образце позволил выявить закономерности перестройки объемной микроструктуры полимеров и сопоставить микроструктурную трансформацию с другими параметрами полимера (Рисунок 5.2).

Для ультразвуковых исследований были выбраны полимеры с различной скоростью деградации и микроструктурой. Аморфная и кристаллическая фазы, внутренние несовершенства, изменение плотности упаковки и другие особенности микроструктуры влияют на упругую характеристику и механизм акустического контраста в изображениях. Рядом таких особенностей микроструктуры обладает PLLA.

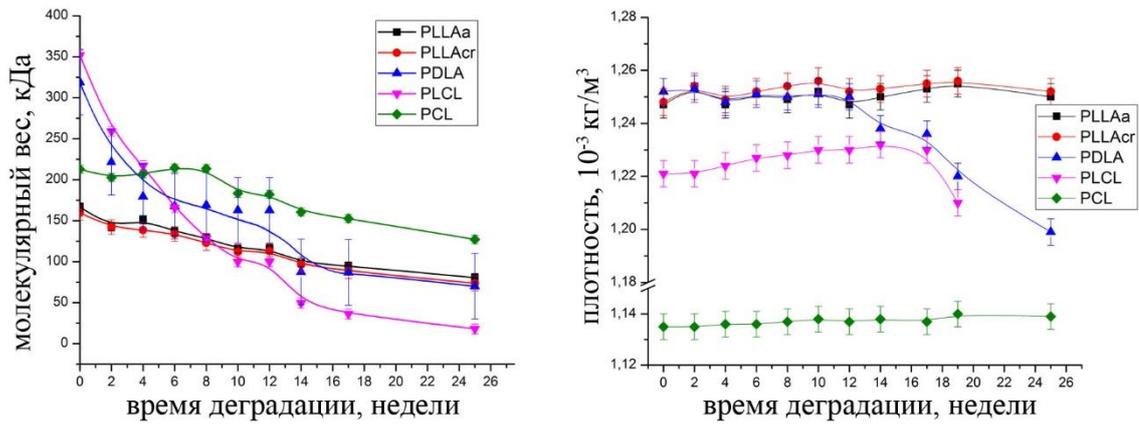


Рисунок 5.2 - Графики изменения величин молекулярного веса (слева) и плотности (справа) полимеров при деградации in vitro. [A10]

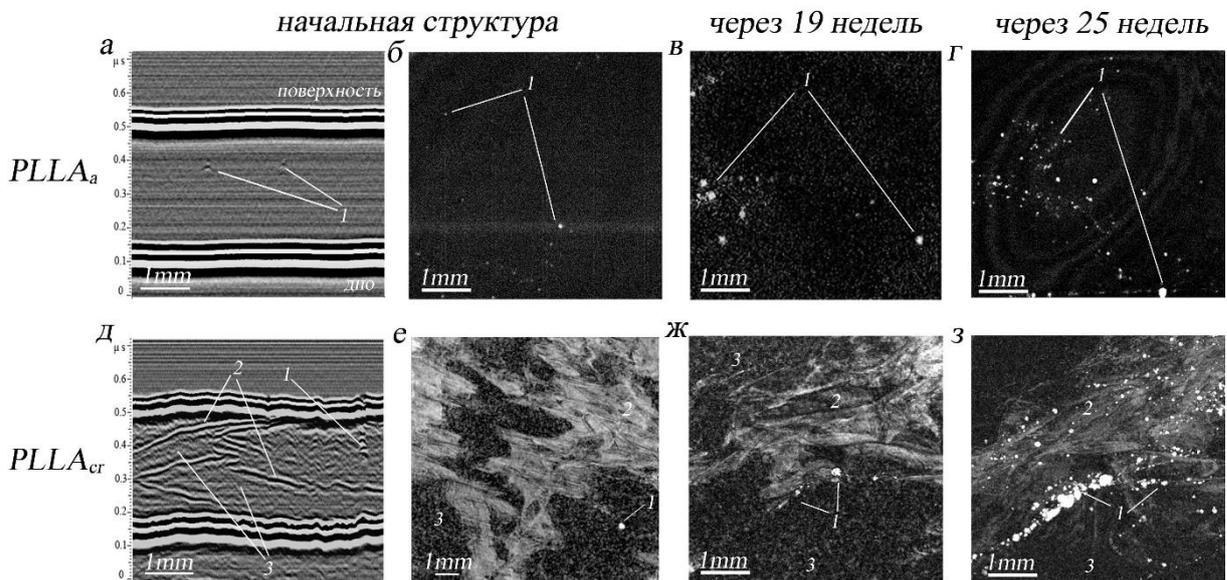


Рисунок 5.3 - Акустические изображения внутренней микроструктуры образца аморфного полилактида PLLAa (верхняя линия) и образца кристаллического полилактида PLLAcr (нижняя линия). В столбце слева направо: (а), (д) — вертикальное сечение в исходном состоянии; (б), (е) — горизонтальное сечение в начальной стадии; (в), (ж) — С-скан образцов на 19-й неделе и (г), (з) — С-сканы на 25-й неделе гидролиза. С-сканы были получены в средней части образца на глубине 220 мкм. 1 — пустоты; 2 — полосы сброса; 3 — кристаллические области. Рабочая частота 200 МГц. Поле сканирования 5x5 мм. [A10]

Для исследований были выбраны аморфная и частично кристаллическая фазы полимера. Необратимые изменения обоих образцов PLLA происходят в течение длительного времени гидролиза (более 5 месяцев). На акустических изображениях образца аморфного PLLA объемная микроструктура отображается в виде однородного

фона с несколькими пустотами микрометрового масштаба внутри (Рисунок 5.3, верхняя линия). Было выявлено, что структура сохранялась в течение 19 недель деградации, пока количество пустот в объеме образца не стало увеличиваться. Рост размера и количества внутренних пустот и полостей наблюдалось после 25 недель эксперимента.

Полилактид кристаллический характеризуется значительным количеством элементов внутренней структуры — кристаллические или полукристаллические области и наклонные полосы сдвига (Рисунок 5.3, нижняя линия). Полукристаллические области (степень кристалличности PLLAcg составляла 40%) могут достигать размера нескольких микрометров. В результате при взаимодействии сфокусированного ультразвукового пучка с такими элементами возникает рассеянное ими вторичное излучение. Амплитуды эхo-импульсов от кристаллических конгломератов имеют небольшие значения. Эти области отображаются в виде небольших серых точек, размер которых определяется диаметром фокального пятна ( $15 \div 45$  мкм). Акустические изображения предоставляют информацию о наличии и распределении кристаллических областей по объему образца, но не об их реальном размере. В результате ультразвуковых исследований было выявлено, что полосы сдвига уменьшаются в размере в течение гидролиза. Акустические изображения демонстрируют, что объемная микроструктура кристаллического образца (так же, как и аморфного) не меняется в течение 5 месяцев эксперимента. После чего наблюдается появление пустот в объеме образца. Следует отметить, что после 6 месяцев деградации появляется несколько микрополостей вблизи мест полос сдвига. Такие изменения в микроструктуре могут быть потенциальным индикатором будущего снижения упругих свойств и прочности полимера. Ранее 6 месяцев изменений в упругих характеристиках не обнаружено (Таблица 5.1).

В отличие от PLLA, характеризующегося долгим временем деградации, образцы PDLA имеют высокую скорость гидролиза. Поскольку структура PDLA аморфная, исходная микроструктура на акустических изображениях схожа по информативности с изображениями образца PLLAa. Акустические изображения включают несколько ярких точек на темном фоне, соответствующих порам в объеме (Рисунок 5.4а, б). Высокая скорость деградации PDLA приводит к быстрому снижению молекулярного веса и появлению пустот в объеме. Зарождение и рост внутренних неоднородностей наблюдались через 4 недели (Рисунок 5.4в, г), что сопровождалось уменьшением молекулярного веса на 125 кДа (Рисунок 5.2) и снижением значений скорости звука (Таблица 1). Значительное снижение значений скорости продольных волн  $C_L$  с 2200 м/с до 2140 м/с и поперечных волн  $C_T$  с 1140 до 1100 м/с произошло в течение 10–14 недель,

когда на акустических изображениях наблюдался интенсивный рост внутренних пустот и полостей (Рисунок 5.4д, е).

Таблица 5.1 - Значения скоростей распространения продольных и поперечных волн в образцах на разных этапах деградации. Погрешность при измерениях скоростей  $\pm 10$  м/с.

недели	<i>PLLAa</i>		<i>PLLAcr</i>		<i>PDLA</i>		<i>PLCL</i>	<i>PCL</i>
	<i>C<sub>L</sub></i> , м/с	<i>C<sub>T</sub></i> , м/с	<i>C<sub>L</sub></i> , м/с	<i>C<sub>T</sub></i> , м/с	<i>C<sub>L</sub></i> , м/с	<i>C<sub>T</sub></i> , м/с	<i>C<sub>L</sub></i> , м/с	<i>C<sub>L</sub></i> , м/с
0	2280	1190	2280	1190	2220	1150	2110	1900
2					2220	1150	2110	1900
4					2210	1150	2140	1910
6					2210	1140	2150	1920
8					2200	1140	2170	1980
10					2200	1140	2170	2000
12					2190	1140	2160- 2170	2010
14					2140	1100	2160- 2170	2020
17					2110	1070	2150- 2170	2030
19					2090	1050	2150- 2170	2030
25					2050	1020	2000- 2170	2030

Формирование пустот может быть связано вымыванием низкомолекулярных продуктов разложения, что было замечено по снижению молекулярного веса до 80 кДа (Рисунок 5.2). Также образование замкнутых микропор внутри образца привело к снижению плотности полимера. Было обнаружено, что разложение в образце PDLA в течение длительного гидролиза распространяется по объему неравномерно. Обнаружены области с минимальными изменениями в структуре и свойствах. Акустические изображения на 17-й неделе (Рисунок 5.4ж, з) демонстрируют области с минимальными изменениями, которые отображаются в виде темных областей на С-скане, окруженных деградировавшими областями с множеством ярких элементов (пустот и пор). Локальное

замедление деградации в полимере приводит к сохранению микроструктуры и свойств, аналогичных исходному состоянию полимера ( $C_L$  составляет 2200 м/с, а  $C_T$  — 1400 м/с). В то же время другая часть образца характеризуется меньшей эластичностью и меньшим значением скорости распространения звука  $C_L$  составляет 2110 м/с, а  $C_T$  — 1170 м/с. Распределение участков с разной степенью деградации по толщине отчетливо прослеживается на В-скане (Рисунок 5.4з).

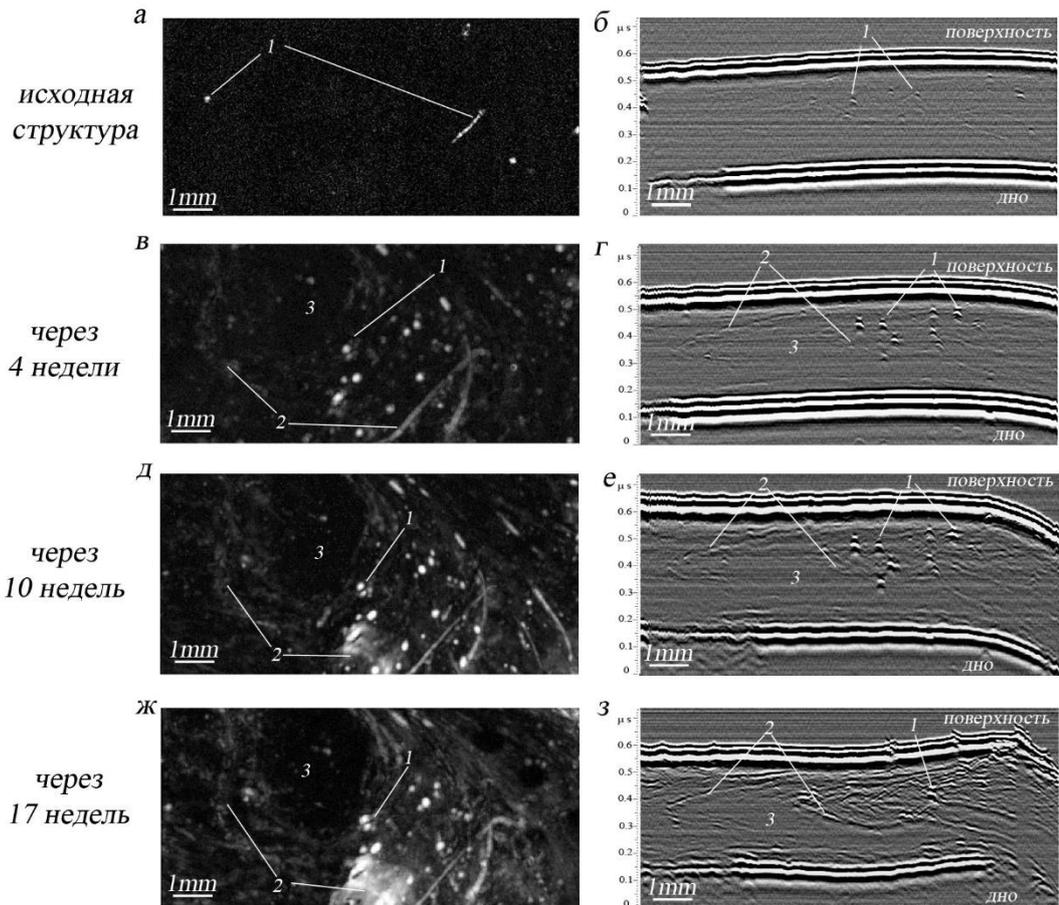


Рисунок 5.4 - Акустические изображения внутренней микроструктуры образца PDLA на различных стадиях деградации. В левой колонке представлены С-сканы, полученные на глубине 200 мкм; в правой колонке — В-сканы. 1 — пустоты; 2 — протяженные внутренние полости; 3 — область с минимальными изменениями в структуре. Рабочая частота линзы 100 МГц. Поле сканирования 5x10 мм. [A10]

### 5.1.2 Изменение кристалличности при гидролизе полимера и ее влияние на структуру и упругие свойства

Зависимость скорости звуковых волн в полимере от изменения степени кристалличности при гидротермическом старении была выявлена у сополимера поли(L-

лактид, – ε-капролактон) (PLCL). В результате экспериментальных работ было определено изменение упругих свойств полимера, а именно увеличение скорости продольных волн с 2110 до 2170 м/с (Таблица 1) с исходного момента до 10 недели гидролиза. Данный рост упругости связан с увеличением кристалличности полилактидных сегментов в сополимере из-за низкотемпературной перекристаллизации во время инкубации при 37 °С (Рисунок 5.5). Температура стеклования  $T_g=41$  °С может быть снижена на 10–15 °С после поглощения полимером воды, которая действует как пластификатор для лактидных полимеров. Это является причиной медленной кристаллизации поли(L-лактид, капролактона) при 37 °С. Рост кристалличности до 50% и 54% был подтвержден с применением методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурным анализом (Рисунок 5.6). После 10-й недели рост скорости звука прекратился. Дальнейший период деградации PLCL был связан с локальным снижением скорости звука до 2000 м/с, что коррелировало со значительным падением молекулярного веса полимера (Рисунок 5.2). Кроме того, акустическая микроскопия выявила появление внутренних полостей в объеме образца, что привело к снижению плотности. Значительные изменения микроструктуры проявились на 19-й неделе и стали явными на 25-й неделе гидролиза, когда количество внутренних межфазных границ раздела уменьшилось и появились множественные полости в объеме полимера.

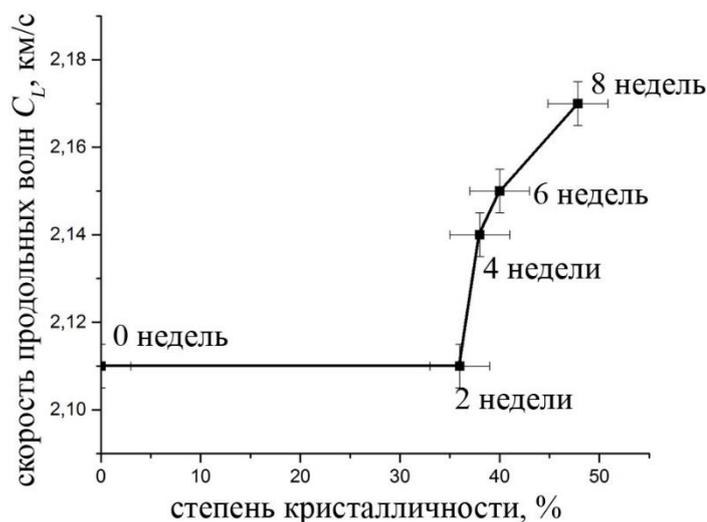


Рисунок 5.5 - График зависимости скорости продольных звуковых волн от кристалличности образца PLCL в течение 8 недель гидротермической выдержки. [A10]

Изменения скоростей звука при гидротермальном старении также были обнаружены у поликапролактона (PCL). В ходе эксперимента был выявлен непрерывный рост значений скорости звука от 1900 до 2030 м/с, что может быть результатом улучшения

микроструктуры кристаллитов. Интенсивное увеличение скорости звука было определено после 8 недель выдержки. Пик упругих свойств был достигнут на 17-й неделе эксперимента (Таблица 1). Перекристаллизация и рост кристалличности в полимере в процессе гидротермического старения подтверждались с помощью ДСК и рентгеноструктурного анализа (Рисунок 5.6).

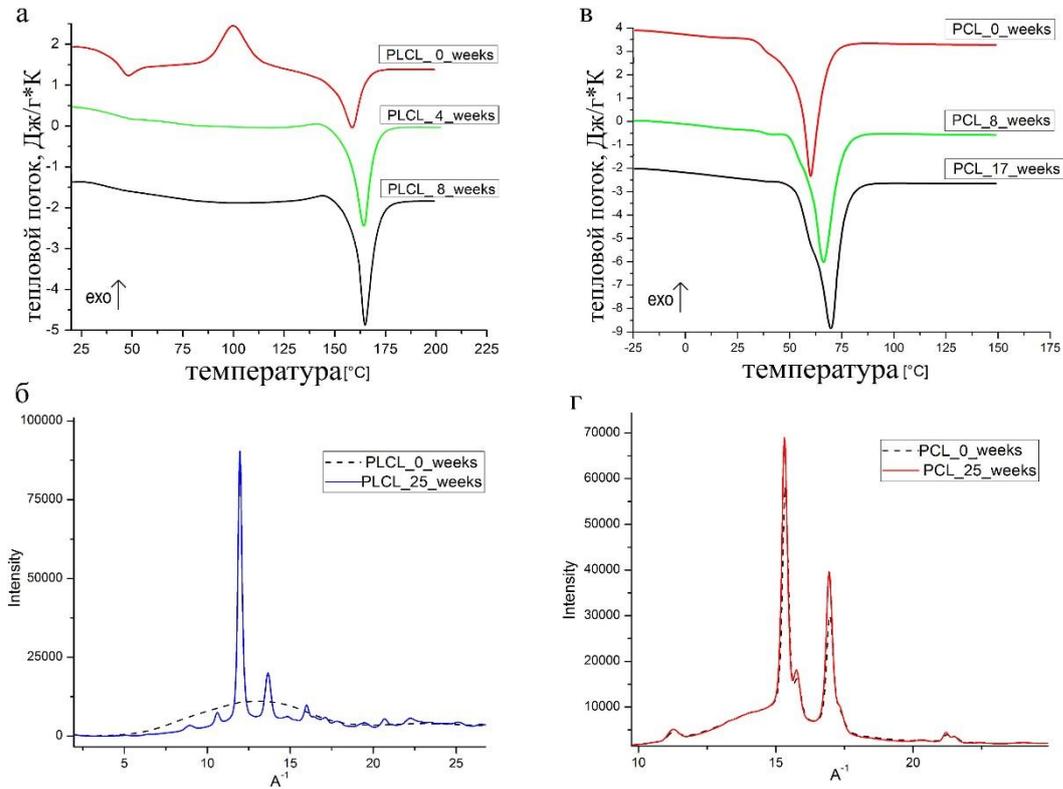


Рисунок 5.6 - Диаграммы ДСК (верхняя линия) и рентгенограммы (нижняя линия) образца PLCL (а), (б) и образца PCL (в), (г) на разных стадиях деградации. [A10]

Ультразвуковые исследования динамики трансформации микроструктуры в объеме полимеров показали, что поведение каждого полимера во время гидротермального старения по характеру индивидуально. Тем не менее были обнаружены некоторые общие закономерности и механизмы процессов деградации. Для PLLA и PDLA первой стадией деградации является формирование пустот в объеме, которое распространяется по объему полимера неоднородно. Наличие пустот в объеме в начальном состоянии приводит к ускорению локальной деградации и образованию поблизости новых полостей. Как правило, образование пустот в аморфных областях сопровождалось падением молекулярного веса. Увеличение числа внутренних полостей и их рост может происходить не только из-за вымывания низкомолекулярных олигомеров из объема пластинок на более поздних стадиях процесса деградации, но также из-за влияния

структурных перегруппировок на более ранних стадиях, что было обнаружено на ультразвуковых изображениях PDLA. Кроме того, снижение молекулярного веса и разрушение объемной микроструктуры в процессе деградации приводит к снижению упругих свойств полимеров и падению значений скоростей звуковых волн. С помощью акустической микроскопии было выявлено, что деградация происходит на любой свободной границе раздела, а именно на поверхностях образца, внутренних пустотах и дефектах, полосах сброса. Такие границы раздела являются многочисленными центрами (зародышами) деградации, которые могут привести к неравномерному разложению полимеров, распределению упругих и механических свойств по образцу и уменьшению локальных значений скорости звука.

Важной проблемой является мониторинг упругих свойств полимера. 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. Было выявлено, что инкубация в водной среде при температуре 37 °С может привести к улучшению упругих свойств полимера. Обнаружено, что для образцов PCL и PLCL увеличение скорости звука происходит в результате изменений кристаллической фазы: совершенство кристаллитов (перекристаллизация) или увеличение степени кристалличности в образцах. Было показано, что рост упругости имеет лишь временный характер и дальнейшее гидротермальное воздействие на полимеры приводит к снижению скоростей звука и деградации объемной микроструктуры.

### 5.1.3 Структура и свойства высоконаполненных композитов при длительной деградации

Композитные материалы медицинского применения изготовлены на основе биосовместимого полилактида (PLLA). В качестве наполнителя были выбраны частицы гидроксиапатита (ГА) в концентрации 5, 10, 15 и 20 вес.% (5ГА, 10ГА, 15ГА и 20ГА соответственно). В качестве контрольных образцов применялись пластинки чистого полилактида в аморфной и кристаллической фазах. Подобные композиты активно внедряются в восстановительную медицину для заживления костной ткани. Основной проблемой при длительной деградации таких материалов является сорбирование жидкости, при этом кальций-фосфатные соединения начинают набухать и изменять физико-механические свойства материала. Поэтому при формировании изделий для восстановительной медицины из биорезорбируемых полимеров и композитов на их основе важно учитывать механические и упругие свойства и структуру материалов не

только в первоначальном состоянии, но и в процессе их длительного пребывания в живом организме (модельной среде). Результаты, представленные в данном параграфе, включают данные ультразвуковых исследований в динамике на протяжении 1,5 лет (76 недель). Шаг измерений варьировался в зависимости от наблюдаемой динамики изменений во внутренней микроструктуре или упругих характеристик. Изменение упругих характеристик контролировалось измерением локальных значений скоростей продольных волн, а на их основе рассчитывались значения продольных модулей упругости. Параллельно с ультразвуковыми данными регистрировались изменения массы и плотности образцов. Образцы композитов были изготовлены литьевым методом в форме пластинок толщиной 1 мм.

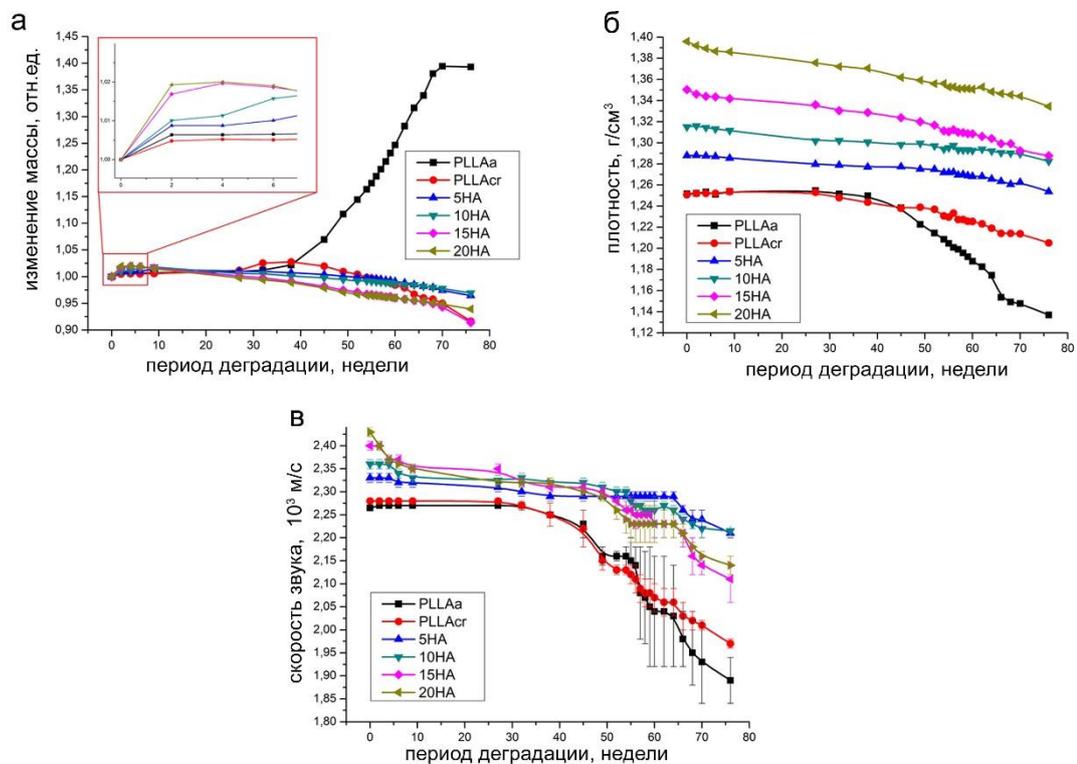


Рисунок 5.7 - Графики изменений массы (а), плотности (б) и скорости продольных волн (в) в чистом полилактиде и композитах с разной концентрацией гидроксиапатита на протяжении 1,5 лет деградации.

На Рисунке 5.7 представлены графики изменений относительной массы, плотности и скорости продольных ультразвуковых волн в полимерах на протяжении гидротермального старения. Первая стадия изменений значений связана с сорбированием воды полимерными образцами. Рост массы на 2% сопровождается набуханием композитов, что приводит к падению плотности. Темп набора массы увеличивается с ростом концентрации наполнителя в композите. Рост массы 5% композита протекает

постепенно в течение 2 месяцев, в то время как композит 20ГА максимально набрал вес уже после 2 недель. Все композиты после сорбции воды имели линейный характер падения массы. Диффузия воды в чистых полимерах PLLA аморфного и кристаллического составила 0,05%. Активное изменение массы наблюдается после 7 месяцев гидролиза, когда происходят существенные нарушения в объемной микроструктуре. PLLAcg имеет два перегиба на кривой массы из-за первоначального растрескивания образца на 32-й неделе и заполнения микротрещин водой, а после 40 недель наблюдается плавный спад массы ввиду гидролиза аморфной фазы полимера. Аморфный полилактид стремительно набирает массу за счет активного гидролиза полимера после 40 недель и образования внутренних полостей, заполняемых водой. Кривые плотности чистых полимеров вторят кривым массы.

#### *Динамика упругих свойств.*

Упругие характеристики полимерных образцов без добавок остаются неизменными в течение 6 месяцев деградации. Падение значений скоростей распространения продольных волн (Рисунок 5.7в) и продольного модуля упругости (Рисунок 5.8) в аморфном и кристаллическом образцах становится заметным на 38-й неделе эксперимента параллельно с изменениями в плотности и объемной микроструктуры. В следующие 4 месяца (до 1 года деградации) упругие модули аморфного и кристаллического полилактида изменялись синхронно, что связано с равномерным гидролизом аморфной фазы в обоих образцах. После года выдержки полимеров, когда аморфная составляющая в кристаллическом образце значительно уменьшилась, спад значений скоростей продольных волн, плотности и модулей в аморфном образце стал существенно выше, чем в кристаллическом. Наблюдался разброс значений упругих характеристик по объему аморфного образца. Для кристаллического полилактида разброс значений локальных упругих характеристик минимален.

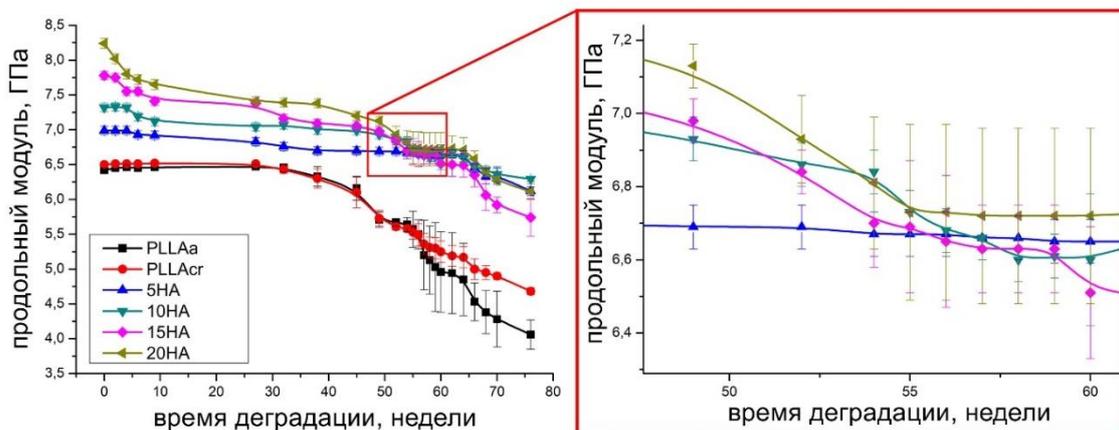


Рисунок 5.8 - График изменения продольного модуля упругости в полимерных образцах в течение гидротермального старения.

У композитов абсорбция воды на первых месяцах эксперимента приводит к снижению модулей и скоростей объемных упругих волн в полимерах. Наиболее резкий спад наблюдался у высоконаполненных композитов  $\Delta E \sim 0,5$  ГПа за 1 месяц, что соответствовало падению скорости звука с 2430 до 2360 м/с. Для композита 5ГА модуль упругости и скорость ультразвуковых волн изменяются незначительно, и только после 15 месяцев деградации наблюдается спад на 0,5 ГПа. Для остальных композитов снижение упругих характеристик наблюдается на временном отрезке вблизи 1 года эксперимента (Рисунок 5.8, справа). В этот момент наблюдаются примерно равнозначные величины локальных упругих модулей во всех материалах. Разброс значений модулей и скоростей звука связан с неравномерной деградацией образцов по объему и образованием областей с разными упругими характеристиками. После 1,5 лет гидротермального старения наименьшее снижение локальных модулей упругости наблюдается у образцов с концентрацией наполнителя 5% и 10%, которое равно 0,8 и 1,0 ГПа соответственно. Важно учитывать, что упругие свойства и механическая прочность материала имеют существенное различие. На последнюю сильно влияет внутренняя микро- и макроструктура нагружаемого объекта. Образование микротрещин, пор и полостей при деградации и старении материала влияет на конечную прочность изделия. Поэтому важной составляющей при оценке деградации материалов служит мониторинг изменений объемной микроструктуры, который обеспечивался ультразвуковой визуализацией высокого разрешения.

#### *Эволюция микроструктуры в объеме полимеров.*

В течение эксперимента проводились наблюдения за изменениями объемной микроструктуры полимерных образцов. Результаты представлены в виде ультразвуковых изображений горизонтальной (С-скан) и вертикальной (В-скан) секущей плоскости, проходящей через центр образцов. В объеме аморфного образца (Рисунок 5.9) наблюдается несколько единичных пор вблизи верхней и нижней поверхностей пластинки, размер пор и их количество начинает увеличиваться после 32 недель. На 45-й неделе наблюдается массовое скопление полостей на глубину до 250 мкм с обеих поверхностей пластинки, образец искривился, но не потерял своей целостности. Было замечено, что рост и образование новых пор и пустот происходит с поверхностей к центру пластинки, при этом наблюдается неоднородная деградация структуры по объему,

приводящая к вариациям локальных упругих свойств полимера, существенный разброс которых наблюдается после 54 недель деградации (Рисунок 5.7).

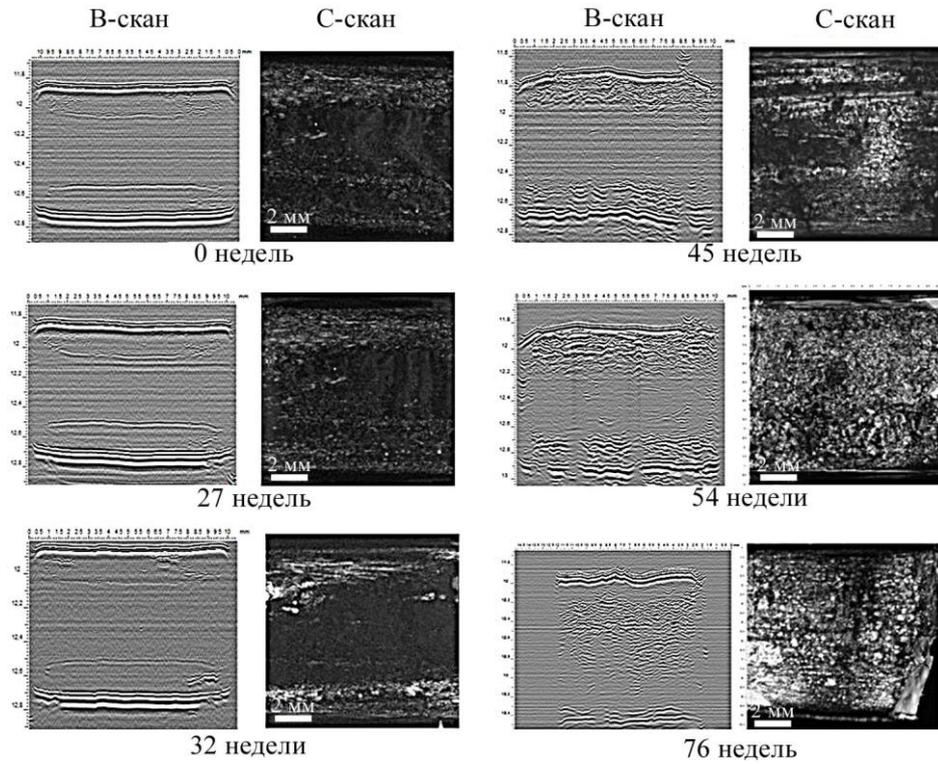


Рисунок 5.9 - Ультразвуковые изображения микроструктуры в объеме аморфного полилактида в разные периоды деградации. Светлые области соответствуют порам и пустотам, заполненным водой. Рабочая частота линзы 100 МГц.

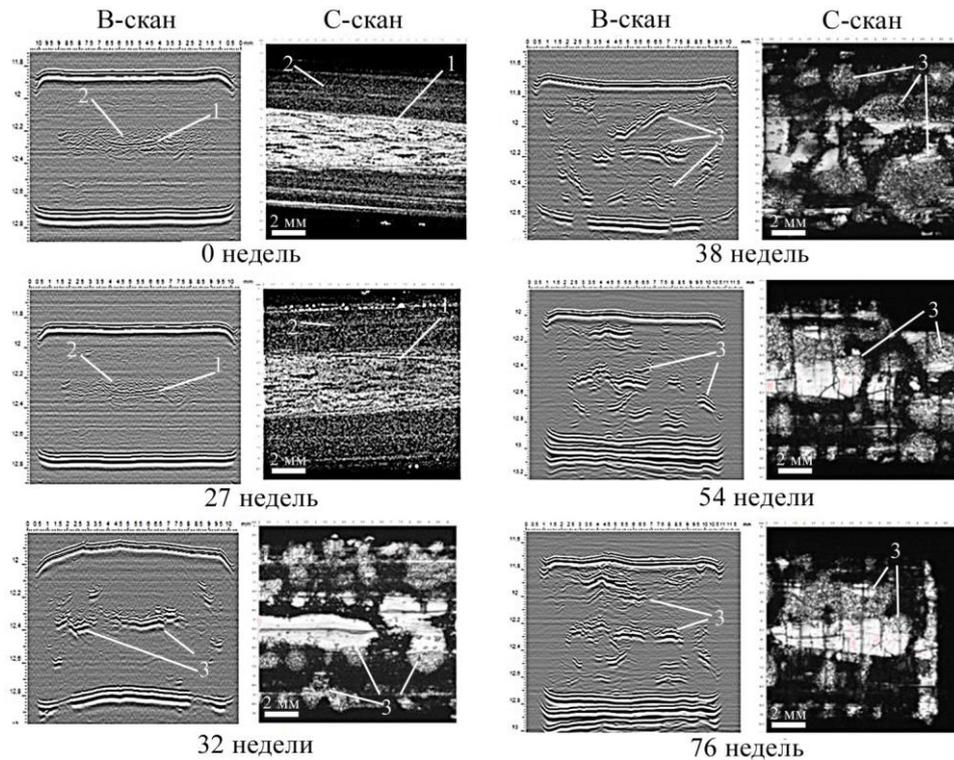


Рисунок 5.10 - Ультразвуковые изображения микроструктуры в объеме кристаллического полилактида на разных стадиях деградации. 1 — полосы сброса, 2 — сферолиты, 3 — новообразованные полости, заполненные водой. Рабочая частота линзы 100 МГц.

Кристаллизация полилактидной пластинки (до 40% кристаллизации) приводит к усадке образца и образованию в объеме полимера полос сброса, отчетливо видимых на ультразвуковых изображениях до 27 недель деградации (Рисунок 5.10). Гидролиз аморфной фазы в объеме полимера привел к формированию вдоль полос сброса (области пониженной плотности полимера) смежных с ними областей множественных микротрещин. Формирование пор и пустот вблизи полос сброса после 6 месяцев гидротермального старения ранее обсуждалось в параграфе 5.1.1. Образование микротрещин в объеме кристаллического полилактида привело к набору массы. Дальнейшее изменение микроструктуры связано с гидролизом аморфной фазы, что сопровождается формированием новых полостей и микротрещин. В отличие от аморфного образца, где деградация шла с двух свободных поверхностей, в кристаллическом образце деструкция протекала по всему объему образца одновременно, из-за множественных внутренних границ раздела. Растрескивание кристаллического образца на 38-й неделе привело к его частичной фрагментации уже на 45-й неделе (Рисунок 5.10). На С-сканах тени от вертикальных микротрещин видны как тонкие черные линии на фоне светлых областей — границ внутренних протяженных полостей, заполненных водой. Локальные упругие характеристики связаны в первую очередь с молекулярным строением полимера и в меньшей степени зависят от макроразмерных дефектов. Несмотря на множественные микротрещины, после года деградации кристаллический полилактид обладает более высокими локальными упругими свойствами, чем аморфный образец (Рисунок 5.7в и 8). Наличие обширных микротрещин в объеме кристаллического полилактида сказалось в первую очередь на прочностных характеристиках пластинки.

В композитах динамика изменения объемной структуры зависит от содержания наполнителя. Во всех композитах изменения видны уже на 4-й неделе выдержки, но изменения эти характеризуются разным масштабом. Для композита 5ГА это формирование полостей размером 200÷300 мкм (Рисунок 5.5), в объеме образца 10ГА — это полости размером до 500 мкм (Рисунок 5.11). В объеме высоконаполненных полимеров образуются обширные полости вдоль всей длины образцов в их центральных областях (Рисунок 5.12). При ультразвуковой визуализации композитов контраст на отдельных частичках гидроксиапатита падает вместе с абсорбцией воды. В объеме сухих композитов (0 недель) отчетливо прослеживается однородность заполнения и распределения наполнителя по полимеру. Частичная конгломерация частиц

гидроксиапатита и захват воздуха ими являются хорошими рассеивателями ультразвука, однако диффузия воды в микро- и наноразмерные поры приводит к снижению амплитуды рассеяния и яркости отдельных частиц гидроксиапатита на изображениях.

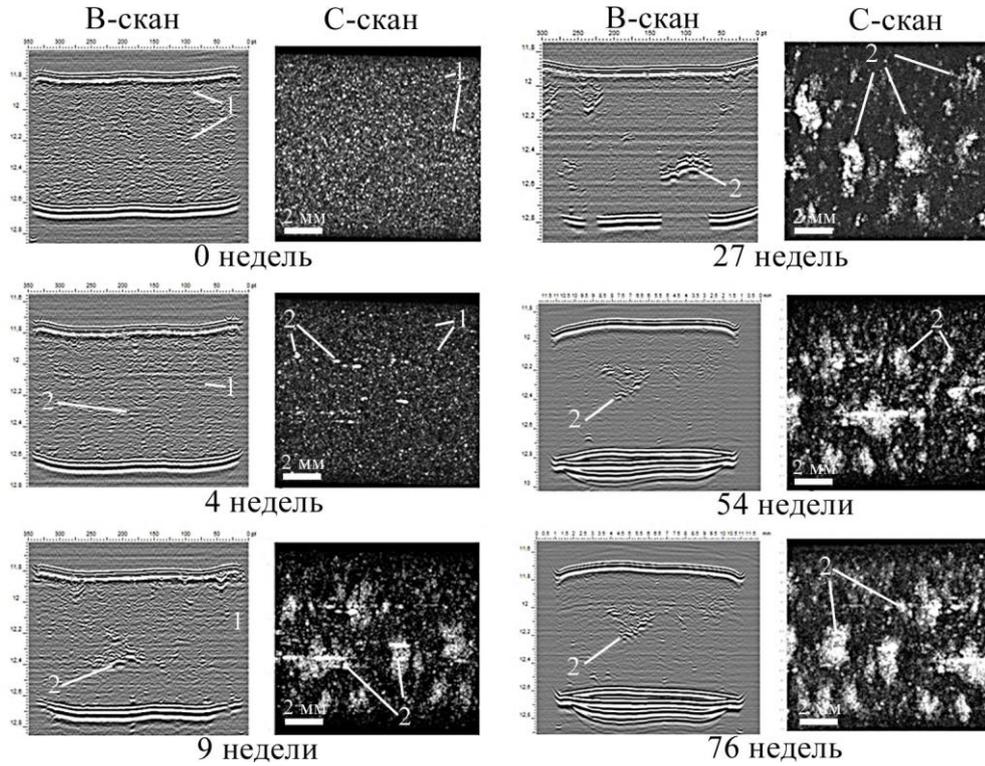


Рисунок 5.11 - Ультразвуковые изображения микроструктуры в объеме композита PLLA+10ГА на разных стадиях деградации. 1 — частицы наполнителя, 2 — новообразованные полости, заполненные водой. Рабочая частота линзы 100 МГц.

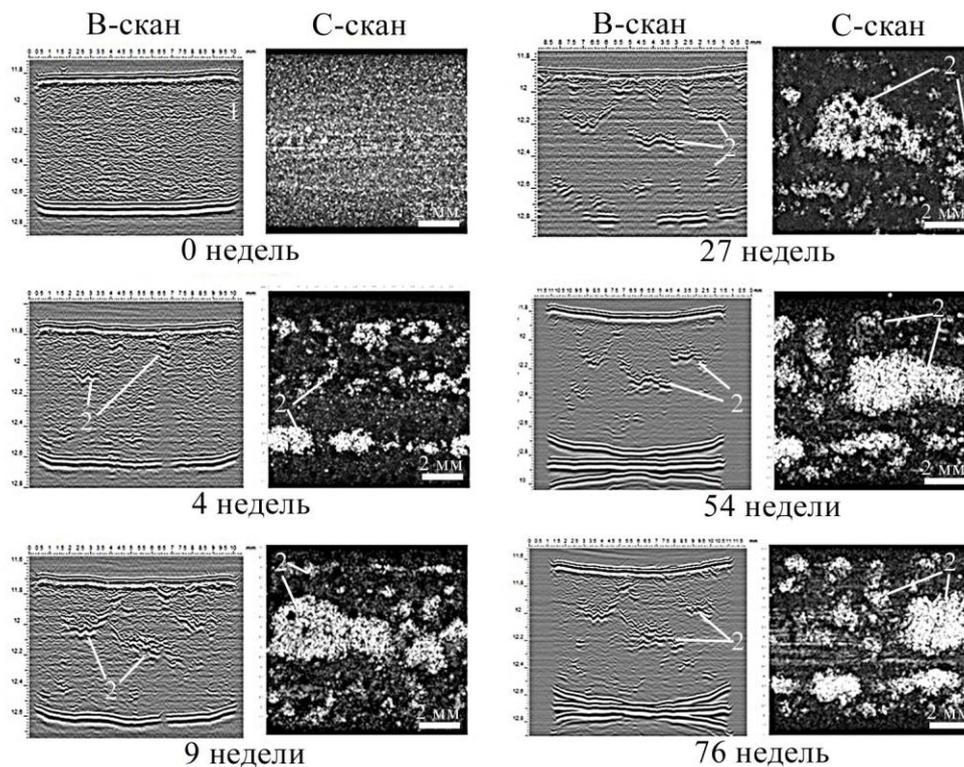


Рисунок 5.12 - Ультразвуковые изображения микроструктуры в объеме композита PLLA+20ГА на разных стадиях деградации. 1 — частицы наполнителя, 2 — новообразованные полости, заполненные водой. Рабочая частота линзы 100 МГц.

Уменьшение расстояния между частицами с ростом концентрации гидроксиапатита в совокупности с недостаточной адгезией между частицами гидроксиапатита и полилактидом (из-за плохой смачиваемости) при выдержке в водной среде приводит к формированию полостей, которые со временем заполняются водой. На 27-й неделе эксперимента в объеме композита 10% (Рисунок 5.11) и 20% (Рисунок 5.12) было зафиксировано формирование полостей, которые оставались незаполненными. Данное локальное расслоение полностью отражает зондирующий ультразвуковой пучок и формирует на ультразвуковом изображении (В-скане) теневую область. В дальнейшем данная полость также заполнялась водой. Толщина первоначально формируемых расслоений минимальна и не превышает единицы микрометров, чему свидетельствует отсутствие вариаций значений скоростей звука при прохождении через участки образцов с внутренними полостями и без них. Отчетливо прослеживается образование неоднородностей вдоль длины полимерных пластинок, что связано с литьевыми эффектами при изготовлении образцов. После 1 года деградации темп роста полостей замедляется. Согласно наблюдениям, дальнейшее образование микротрещин связано с гидролизом полимера и вымыванием частиц гидроксиапатита. После 1,5 лет деградации наибольшее количество структурных повреждений наблюдается у высоконаполненных композитов 15% и 20%. Наибольшие изменения были зафиксированы у композита 15ГА, у которого формирование открытых микротрещин привело к активному вымыванию гидроксиапатита, падению массы и плотности. Более равномерная деградация микроструктуры в объеме наблюдается у композита с минимальной концентрацией наполнителя.

## 5.2 Ультразвуковой мониторинг *in vivo* структуры полимерных имплантатов в мелких лабораторных животных

Процессы деградации полимеров биомедицинского назначения, включающие в себя гидролиз макромолекул, разрушение микроструктуры и изменение физико-механических свойств, необходимо изучать в условиях, приближенных к условиям пребывания материала в живом организме. Исследования *in vitro* в модельной среде не могут описать все факторы, влияющие на скорость и механизмы деградации полимеров. Известно, что деградация полимерных матриц связана с гидролизом сложноэфирных

связей полимерных цепей, кинетика которого зависит от многих факторов [250]. Скорость гидролиза зависит от условий внешней среды и катализаторов (в том числе биологических), а также от химического и энантиомерного состава полимеров. Разработка и применение биоматериалов требует технологий, позволяющих характеризовать и контролировать свойства и микроструктуру полимерных материалов *in vivo*. Перспективным представляется исследование процессов резорбции биоматериалов *in vivo* в динамике. В идеале метод исследования должен быть неинвазивным и позволять количественно определять как упругие свойства и внутреннюю микроструктуру матриц, так и оценивать их взаимодействие с окружающими тканями.

Наблюдение и мониторинг деградации полимеров *in vivo* могут быть реализованы с использованием ограниченного числа методов [251,252], а именно: магниторезонансной томографией [253], рентгеновской компьютерной томографией [254], ультразвуковыми методами [255-257], фотоакустическими методами [258] и термографией [259]. Каждый метод может предоставлять изображения и данные на основе своих свойств и механизмов контраста и, следовательно, имеет свою область применения. Ультразвуковые методы являются мощным подходом к характеристике полимеров *in vivo* посредством количественной оценки (измерения скорости звука, затухания, амплитуды сигналов обратного рассеяния и т. д.) и качественной оценки (акустическая визуализация внутренней структуры) образцов.

Преимуществом применения ультразвукового зондирующего луча является одновременная неинвазивная количественная оценка упругих свойств и качественная оценка внутренней микроструктуры. Первые работы по ультразвуковым исследованиям деградации биоматериалов *in vivo* были выполнены в Мичиганском университете [260]; они продемонстрировали применимость эластографии для оценки деградации упругих свойств полимерных каркасов. Позже [69] Yu и соавторы применили ультразвуковую визуализацию с помощью эластографии для характеристики *in vivo* пористых биоразлагаемых полиуретановых каркасов в течение 12 недель после имплантации в брюшную полость крысы. Электрографические приборы имеют одну отрицательную особенность: они имеют низкое разрешение изображения (150–250 мкм) из-за низкочастотного диапазона зондирующих лучей. Для улучшения качества визуализации были предложены оптико-акустические методы исследования [261–265]. Эти методы основаны на лазерном возбуждении упругих волн в биологическом образце. Прием отраженных волн после их взаимодействия с объектом осуществлялся классическим пьезоприемником. Все оптико-акустические исследования основаны на гемоглобиновом контрасте [123], поэтому оптико-акустические методы позволяют получить изображение

процессов васкуляризации искусственных матриц при их имплантации. В последние десятилетия несколько исследовательских групп изучали гидрогелевые каркасы *in vivo* с помощью многоспектральной оптико-акустической томографии [129, 266–267], которая неинвазивно предоставляет трехмерные количественные данные о материале. Несмотря на высокое разрешение при визуализации процесса васкуляризации, применение метода ограничено его использованием только на мягких гидрогелевых матрицах. Изучение деградации твердых матриц *in vivo* с высоким разрешением до сих пор оставалось нерешенной задачей. Применение высокочастотных сфокусированных ультразвуковых пучков для мониторинга структурных изменений и локальных упругих свойств имплантированных полимерных каркасов *in vivo* впервые представлено автором работы.

В данном разделе предложен новый подход для ультразвукового мониторинга высокого разрешения деградации полимера *in vivo* [A2]. Метод основан на использовании коротких импульсов высокочастотного сфокусированного ультразвукового пучка, что обеспечивает объемную визуализацию микроструктуры имплантированных полимерных матриц и измерение изменений локальных упругих свойств в динамике. Описанный метод был проверен на быстро деградируемом полимере поли(D,L-лактид-со-гликолид) (PLGA), который обычно используется для доставки лекарств [268, 269]. Время резорбции полимеров может существенно различаться в разных условиях, прежде всего *in vitro* и *in vivo*. Поэтому результаты ультразвуковых исследований совместно с данными молекулярной массы полимеров на разных стадиях деградации *in vivo* сопоставлялись с результатами *in vitro*.

Гидролитическая деградация *in vitro* образцов PLGA осуществлялась в буфере PBS (pH=7,5) при 37 °C в течение 6 недель. Ультразвуковой контроль деградации объемной микроструктуры и изменения упругих свойств и измерения молекулярной массы проводили на одних и тех же образцах один раз в неделю, начиная с начальной стадии.

### 5.2.1 Экспериментальная установка для исследований *in vivo*

Для исследований имплантированных полимеров *in vivo* была разработана и сконструирована специализированная экспериментальная установка (Рисунок 5.13), в основе которой был акустический микроскоп СИАМ-2017, созданный в лаборатории акустической микроскопии ИБХФ РАН [A2]. Акустический микроскоп дополнительно оснащался элементами, поддерживающими жизнеспособность мелких лабораторных животных при ультразвуковых исследованиях. Экспериментальная установка выполняла несколько важных функций: иммобилизация животного во время сканирования,

поддерживание температуры тела и воздушное анестезирование изофлураном в концентрации 3,5% (индукционная) и 1,5–2% (поддерживающая). Нагревательный стол был оснащен регулировочными винтами, позволяющими наклонять столик с размещенным на нем животным на углы до  $15^\circ$  в плоскости X-Y, тем самым выставляя горизонт плоскости сканирования. Мыши укладывались животом на нагревательный поверхность с температурой  $37^\circ\text{C}$  — таким образом, был доступ к свободной области спины, на которой подкожно были имплантированы полимерные пластинки PLGA. Сверху на интересующую область опускалась миниатюрная ванна с эластичным дном и отверстием для сканирования в центральной области (Рисунок 5.13, увеличенное изображение). В ванну наливалась вода и погружалась акустическая линза. Таким образом проводилось сканирование интересующей области на спинке мыши. Кожные покровы мышей были депилированы (крем для удаления волос Veet, Reckitt Benckiser), чтобы свести к минимуму рассеяние и поглощение ультразвука шерстяным покровом и волосяными фолликулами. Сканирование каждого образца полимера занимает около 7–10 мин; затем удаляют акустическую линзу, миниатюрный резервуар для воды и анестезию, мыши возвращаются в виварий.

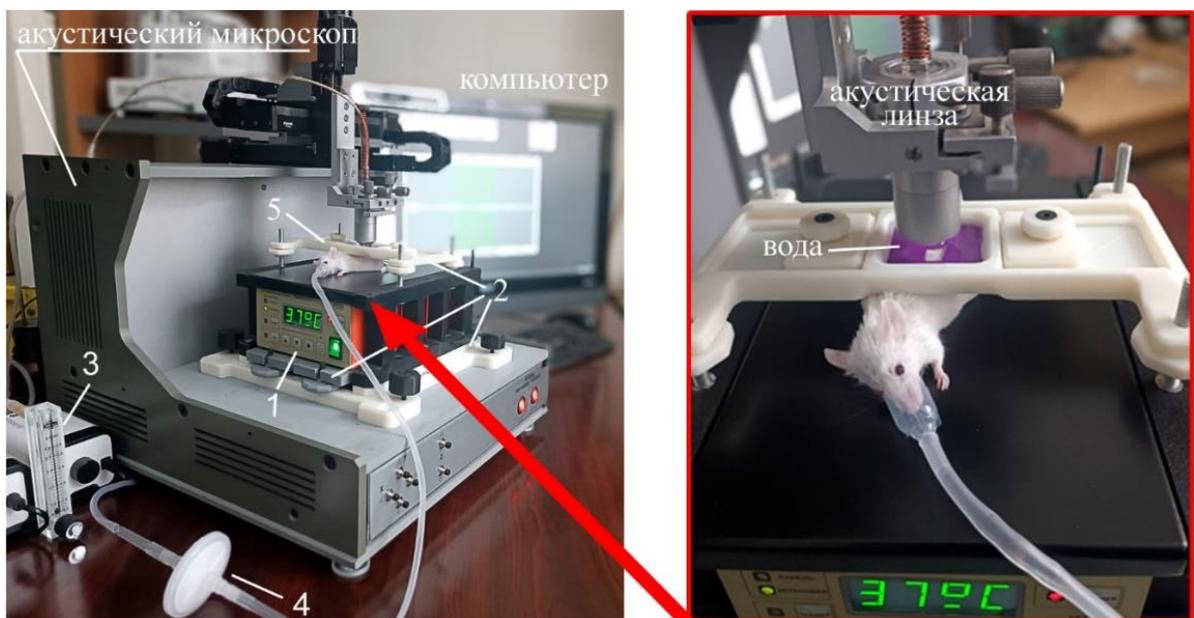


Рисунок 5.13 - Экспериментальная установка для ультразвукового мониторинга *in vivo*. Акустический микроскоп СИАМ-2017 дополнен нагревательным столиком (1), расположенном на юстировочной подставке (2), системой воздушной анестезии (3) с фильтром (4) и миниатюрной ванной для сканирования (5). [A2]

Для исследований биологических объектов с помощью импульсного акустического микроскопа используется линза с рабочей частотой 50 МГц и апертурой  $30^\circ$ . Данная линза

имеет лучшее разрешение по глубине по сравнению с линзами высокочастотного диапазона за счет меньшего затухания и рефракционных аберраций на границе иммерсии с кожей мыши. В данных исследованиях для достижения необходимых скоростей сканирования зондирующий импульс шириной 40 нс генерировался электронным блоком с периодом 100 мкс (стандартный период 200 мкс). Акустическая линза перемещалась над поверхностью мыши с шагом сканирования 5 мкм. При сканировании объекта ультразвуковой пучок проходил через водную иммерсию, отражался от кожи, элементов дермы, от границ имплантированной полимерной пленки и ее структурных неоднородностях и регистрировался той же акустической линзой. Принятые сигналы оцифровывались 12-разрядным АЦП с частотой дискретизации 1 ГГц (2x500 МГц) и усреднялись до 8 раз в каждой точке наблюдения. Сигналы сохранялись одновременно с координатами сканирования (координаты X-Y или X-Z).

Для сканирования живого организма с минимальными искажениями сигнала, вызванными дыханием и движениями тела, подбирались скорость движения линзы, длина прохода, и временная задержка (пауза) между каждой линией прохода линзы над объектом. Минимизация скачков сигналов при дыхании мышей выполнялась за счет совмещения времени цикла вдох-выдох мыши со временем, затрачиваемым на обратный ход акустической линзы при сканировании и небольшую паузу. Линейный пробег акустической линзы в прямом направлении с регистрацией отраженных эхо-импульсов проходит в короткий временной отрезок — пауза между циклами дыхания, момент после выдоха, когда грудная клетка находилась в нижнем положении. Несмотря на подбор оптимального режима сканирования в начальный момент времени, дыхание мыши могло изменяться, что приводило к приему нескольких искаженных эхо-импульсов, выбивающихся из общего массива данных. По возможности такие группы эхо-импульсов математически выравнивались и анализировались совместно с другими данными. Результаты ультразвуковых исследований представлены в виде В/D- и С-сканов, демонстрирующих изменения как структуры полимера, в виде изображений локального микроанатомического строения мыши с имплантированным полимером.

### 5.2.2 Сопоставление экспериментальных результатов ультразвуковых исследований *in vitro* и *in vivo*

#### *Деградация in vitro.*

Классическая гидролитическая дегградация полиэфиров протекает путем сорбции воды в течение нескольких дней и гидролизе полимерных цепей во всем объеме

одновременно. На Рисунке 5.14 представлены графики динамики изменений молекулярного веса и скорости продольных волн в полимере. На второй неделе эксперимента наблюдалась 50-процентная потеря молекулярного веса; значение составило 34 кДа. После шести недель гидротермического старения значение молекулярного веса составило всего 5,5 кДа.

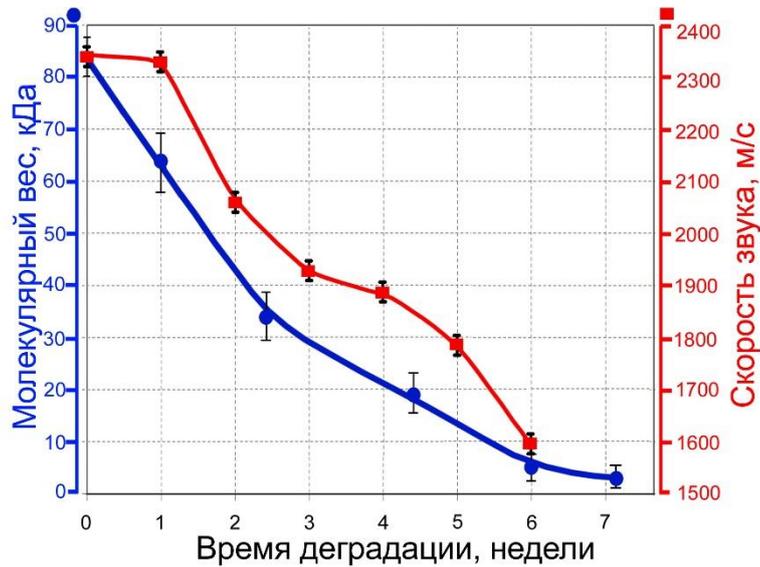


Рисунок 5.14 - Данные по молекулярной массе (а) и скорости звуковых изменений (б) PLGA при деградации *in vitro*. [A2]

Таблица 5.2 - Плотность и скорость звука в PLGA при деградации *in vitro* и *in vivo*.

Время, недели	0	1	2	3	4	5	6
Плотность <i>in vitro</i> , $\pm 0,005$ г/см <sup>3</sup>	1,29	1,28	1,21	1,20	1,15	1,15	1,14
Скорость звука <i>in vitro</i> , $\pm 15$ м/с	2340	2330	2060	1930	1890	1790	1600
Скорость звука <i>in vivo</i> , $\pm 15$ м/с	2340	2330	2300	2230	2030	1940	1800

Аналогичная динамика наблюдается для упругих характеристик полимера. Локальные изменения упорядочения макромолекул в результате деградации заметно влияют на упругое взаимодействие внутри макромолекулярной системы и влияют на плотность материала. Деградация микроструктуры с образованием полостей и спадом значений плотности приводит к снижению модулей упругости и значений скорости звука

в материале. Падение значений скорости звука наблюдалось через 2 недели деградации *in vitro*, когда в объеме PLGA образовались множественные полости и неоднородности (Рисунок 5.15). Затем уменьшение скорости звука было более плавным. Минимальная скорость звука в полимере, которая может быть достигнута, составляет около 1500 м/с, что эквивалентно скорости звука в воде. Скорость звука в полимере на 6-й неделе эксперимента уменьшилась до величины 1600 м/с. Значение скорости стало сопоставимо с иммерсионной жидкостью и мягкими биологическими тканями. Помимо скорости звука контролировалось изменение плотности полимера. Полные данные об измеренных скоростях звука и плотности представлены в Таблице 5.2.

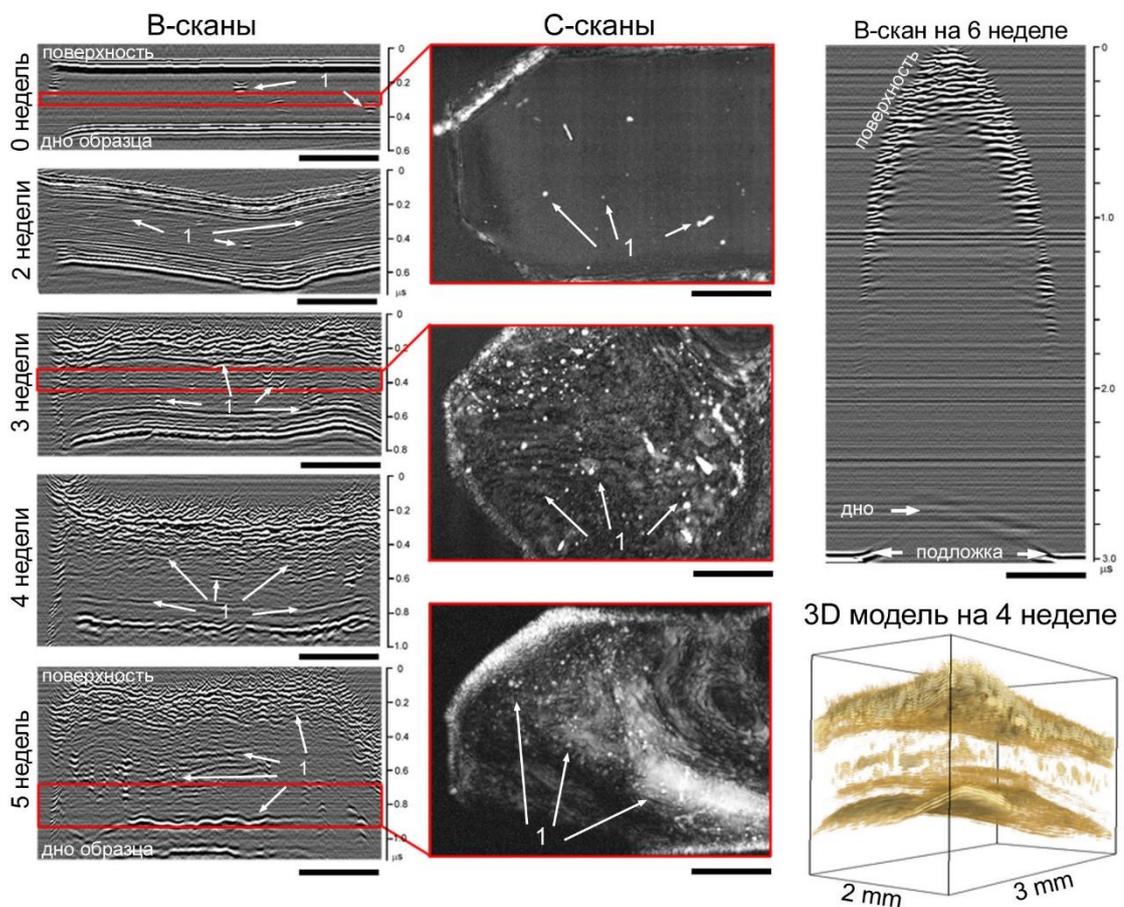


Рисунок 5.15 - Ультразвуковые изображения микроструктуры в объеме образца PLGA на различных стадиях деградации *in vitro*. В-сканы изображают структуру в вертикальном поперечном сечении полимерной пленки, а С-сканы показывают распределение пустот и полостей в горизонтальной секущей плоскости. Красные рамки на В-сканах указывают глубину сечения С-скана. 3D-изображение демонстрирует небольшую область объемной структуры полимера на 4-й неделе деградации; между шероховатыми, пористыми поверхностями видны множественные пустоты. Масштабная линейка 1 мм. [A2]

На ультразвуковых изображениях (Рисунок 5.15) прослеживается набухание полимера и деградация его микроструктуры. В- и С-сканы отображают микроструктуру в объеме одного и того же образца на разных стадиях деградации. Исходная структура полимерной пленки содержала несколько мелких пор, размер которых сохранялся в течение первой недели эксперимента. Активная деградация микроструктуры началась после 2-й недели: на В-сканах прослеживалось искажение поверхностей и появление пустот. Выявлена более быстрая деградация поверхности по сравнению с внутренним объемом; подповерхностные участки стали губчатыми через 3 недели гидротермического старения. Количество полостей увеличивалось каждую неделю до полной деградации полимера, когда фрагментация в объеме была значительной и различия между мелкими участками полимера с низкой молекулярной массой и полостями, заполненными водой, практически не фиксировались ультразвуковым пучком. На В-скане через 6 недель деградации видны набухшие от воды полимеры с округлой поверхностью. Акустической линзой регистрируются только импульсы, отраженные от верхней и нижней поверхности образца и стеклянной подложки.

#### *Деградация in vivo.*

Ультразвуковые исследования *in vivo* проводились параллельно с мониторингом *in vitro*; эксперимент *in vivo* был остановлен ввиду полной деградации полимера в модельной среде. Несмотря на одинаковое время инкубации полимера, стадии деградации микроструктуры и свойств оказались существенно разными. На Рисунке 5.16 представлены результаты ультразвукового сканирования мышей с подкожно имплантированной пластинкой PLGA. В/D-сканирование показывает вертикальное поперечное сечение (плоскость X-Z) дермы, образца полимера и окружающей его фиброзной капсулы. На ультразвуковых изображениях видно, что дерма теряет эластичность и остается в таком состоянии на протяжении 1 недели после имплантации. Первые изменения в объемной микроструктуре полимера выявлены только на 3-й неделе. Отчетливо видны многочисленные полости, образовавшиеся по всей толщине пластинки, а также фиброзная капсула с немногочисленными мелкими кровеносными сосудами вокруг пластинки PLGA. В последующие недели эксперимента наблюдалось увеличение количества кровеносных сосудов внутри фиброзной капсулы, одновременно с тем существенного увеличения полостей и неоднородностей в объеме полимера обнаружено не было. Через 6 недель эксперимента наблюдалась искривленная и утолщенная структура полимера, однако толщина пластинки примерно в 4 раза меньше в сравнении с деградацией *in vitro*.

Измерения скорости звука в имплантированном полимере показали, что существует явное несоответствие между значениями в полимерах, деградировавших *in vitro* и *in vivo*. (Рисунок 5.17). Имплантированные полимеры характеризуются плавным снижением значений скорости звука на протяжении 3 недель эксперимента; падение составило около 5%, что соответствует 110 м/с (Таблица 2). Последующее снижение скорости звука (на 4-й неделе) сопровождалось структурными изменениями пластинок (Рисунок 5.16), тем не менее значение скорости было выше, чем у полимера, деградировавшего *in vitro*. Сопоставляя данные можно заметить, что одна и та же величина скорости соответствует деградации полимеров в течение 2 недель и 4 недель для *in vitro* и *in vivo* соответственно (Рисунок 5.17). Таким образом, происходит запаздывание деградации свойств полимера при его имплантации. На 6-й неделе эксперимента скорость продольных волн в имплантированном полимере составила 1800 м/с, что эквивалентно 5 неделям деградации полимера *in vitro*.

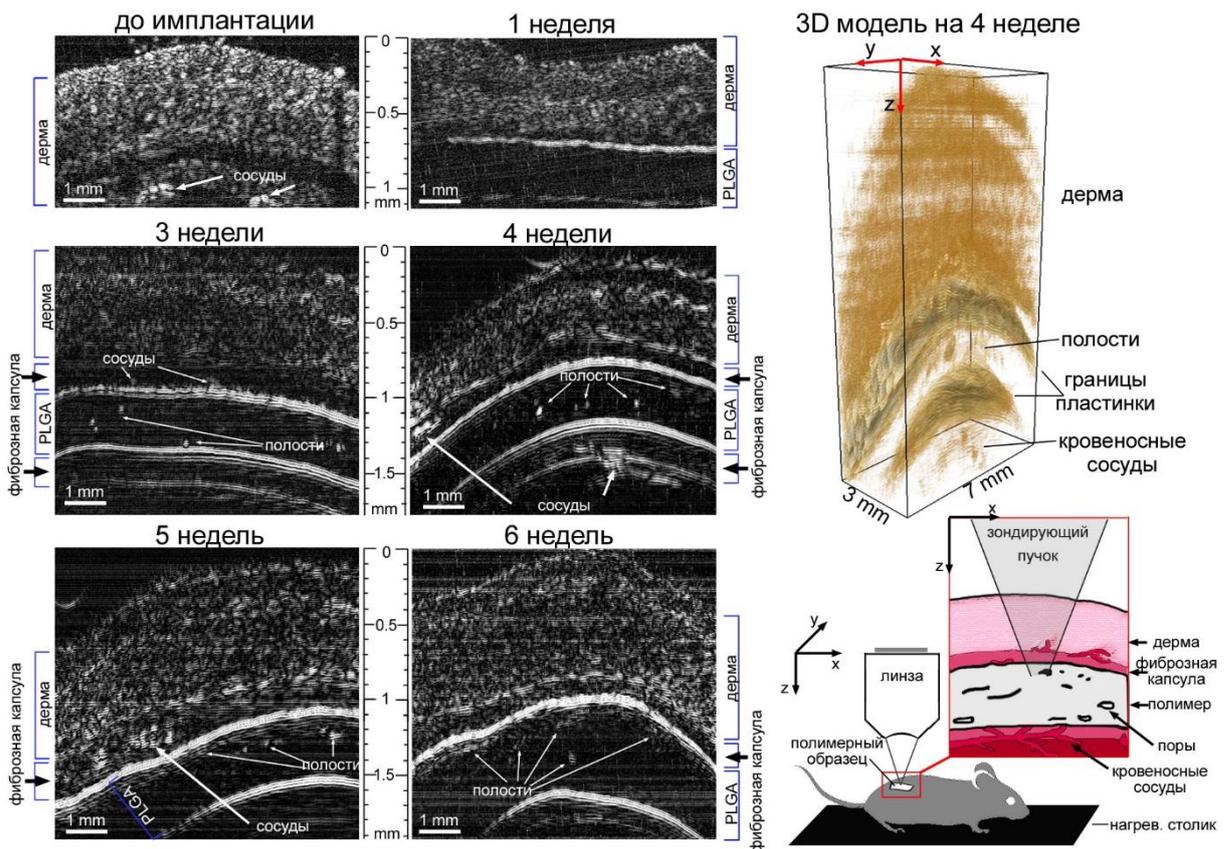


Рисунок 5.16 - Ультразвуковые изображения (B/D-сканы) образца PLGA на различных стадиях деградации *in vivo*. XZ-сканирование изображает структуру в вертикальном поперечном сечении дермы, имплантированной полимерной пластинки и окружающей фиброзной капсулы. Кровеносные сосуды вокруг образца и полости в объеме полимера визуализировались через 3 недели после имплантации. 3D-изображение отображает

область внутри мышцы через 4-й недели после имплантации. Из-за различий в скорости звука в дерме и полимере кожа мышцы кажется толще. В/D-сканы формируются с учетом изменения скорости звука. [A2]

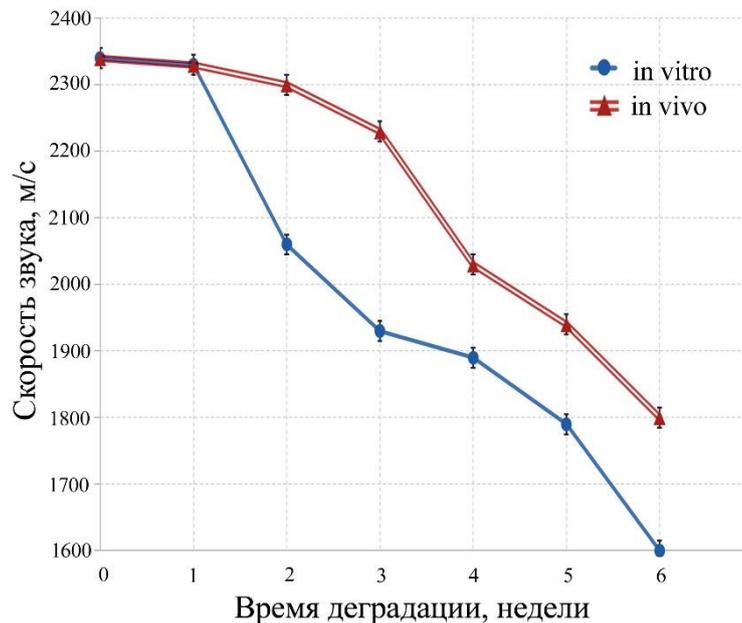


Рисунок 5.17 - Скорость звука в PLGA во время деградации *in vitro* и *in vivo*. [A2]

Факторы, влияющие на гидролитическую деструкцию продуктов PLGA *in vitro*, и деструкцию в живом организме *in vivo* могут приводить к разному протеканию процессов разложения. В частности, с применением ультразвуковой микроскопии для *in vivo* исследований была обнаружена асинхронность изменения объемной микроструктуры и упругих свойств полимера при деградации в модельной среде и живом организме. Гидролиз имплантированных образцов замедлялся на 2 недели. Количественная оценка полимерных пластинок показала, что снижение значений скорости звука, измеренных *in vitro* и *in vivo*, происходило на 1-й и 3-й неделе соответственно (Рисунок 5.17). Скорость гидролиза напрямую связана с количеством жидкости, поглощенной полимером. В модельной среде образцы полимеров находились в прямом контакте с водой, а имплантированные полимеры имели ограниченный доступ к жидкости. Кроме того, фиброзная капсула, образовавшаяся вокруг образцов, могла препятствовать адсорбции воды. Двухнедельный временной сдвиг деградации сохранялся до конца эксперимента. Деградация микроструктуры в объеме образцов также отличалась. Поры и полости образовывались в полимерах после 2 и 3 недель деградации *in vitro* и *in vivo* соответственно. Быстрый рост неоднородностей привел к снижению плотности и эластичности полимера в модельной среде (Таблица 2). Ускорение процесса гидролиза

*in vitro* можно объяснить быстрым разрыхлением поверхностей. При этом имплантированные полимерные пленки сохраняли свою геометрию и гладкую поверхность на протяжении всего эксперимента. Фиброзная капсула, дерма и мышцы мышей поддерживали геометрию образцов и ограничивали набухание полимера. Деградация *in vivo* происходила одновременно во всем объеме имплантированных пленок без градиента от поверхности к центру. Сравнение молекулярной массы полимеров после 6-недельного старения показало 1-недельный сдвиг значений, полученных при разложении *in vitro* и *in vivo*. Аналогичные данные, характеризующие временную задержку деградации упругих свойств полимера, были обнаружены в значениях скорости продольных волн в полимерах.

### 5.3 Выводы

Исследования деградации полимеров биомедицинского назначения требуют оценки как надмолекулярной структуры и молекулярной массы полимера, так и изменения объемной микроструктуры и изменения вязкоупругих свойств прежде всего в условиях, близких к живому организму. Контроль объемной структуры и свойств полимерных изделий (микросфер, штифтов, пластин, каркасов различной формы) более важен для прогнозирования долговечности и суммарной прочности элементов. В данной главе представлены результаты разработок и применения импульсной акустической микроскопии для изучения процессов деградации полимеров биомедицинского назначения в условиях *in vitro* и *in vivo*.

На базе импульсного акустического микроскопа были разработаны оригинальные методики исследования и визуализации объемной микроструктуры полимеров. Особенность заключается в строении полимерных образцов и упругом взаимодействии между цепочками полимера при прохождении ультразвуковых волн по объему образца. Взаимодействие молекул и их цепей значительно отличается от классической модели твердого тела с атомарным строением. Прохождение упругой волны через объем полимера может быть описано взаимодействием молекул за счет осцилляций внутри потенциальных ям в форме коллективных движений или ориентационной подвижностью отдельных структурных единиц макромолекул, либо за счет ориентационных движений в макромолекулах. Особенности упругого взаимодействия для каждого типа полимера индивидуальны, что определяет эффективность применения фокусированных ультразвуковых пучков для характеристики полимеров и их структурных элементов. Малые размеры структурных элементов в объеме полимеров, такие как: вариации

плотности, сферолиты и зоны частичной кристалличности, внутренние напряжения, заведомо ограничивают низкочастотные ультразвуковые методы для исследования внутренней микроструктуры объекта. Для визуализации и характеристики полимеров были предложены подходы с применением акустических линз на рабочих частотах 100 и 200 МГц, которым соответствуют длины волн 15 и 7,5 мкм.

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. С другой стороны, деградация микроструктуры, образование полостей и снижение плотности приводят к уменьшению модулей упругости и значений скорости звука в материале. На основе описанных особенностей взаимодействия ультразвуковых пучков с элементами внутренней микроструктуры были развиты подходы для интерпретации акустических изображений внутренней микроструктуры полимеров, а также процессов изменения микроструктуры в течение деградации полимеров и композитов на их основе.

В разделе представлены результаты нового авторского подхода, основанного на применении высокочастотной акустической микроскопии для наблюдения за процессом резорбции полимеров *in vivo* в динамике. Экспериментальная установка на базе акустического микроскопа была создана для неинвазивного прижизненного сканирования мелких лабораторных животных. Акустический микроскоп в дополнении с воздушной анестезией, нагревательным столиком и механической системой позиционирования мышей под акустической линзой, генерирующей сфокусированный пучок низкоэнергетического ультразвука, позволяет исследовать и визуализировать объемную микроанатомическую структуру имплантируемого полимера и окружающих тканей с разрешением в несколько десятков микрометров. Экспериментальная установка была верифицирована при исследованиях быстро разлагаемых полимеров PLGA, на которых проводился сравнительный анализ разложения *in vitro* и *in vivo*. Для характеристики образцов использовались ультразвуковые изображения одних и тех же полимерных пленок с разными временными задержками. Изображения отображают появление, рост и трансформацию пор и полостей в объеме образцов в динамике. Свойства полимера оценивались путем измерения скорости упругой волны в полимере. Падение значений было связано со снижением локальных упругих свойств материала.

## **Глава 6. Акустическая микроскопия биологических тканей и внеклеточных матриц**

Глава посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия фокусированных пучков высокочастотного ультразвука с биологическими тканями и объектами. Особенностью взаимодействия высокочастотных пучков является неотъемлемое отражение и рассеяние на структурных элементах тканей, в первую очередь на вытянутых и протяженных волокнистых структурах. Большинство мягких тканей состоит из коллагенового волокнистого каркаса, вокруг которого упорядоченно располагаются клеточные культуры и белковые соединения. Внеклеточный каркас — это структура с направленными и ориентированными в нужном направлении волокнами, которые аналитически могут быть представлены как цилиндрические элементы малого диаметра. Именно на принципах взаимодействия ультразвука с цилиндрическими рассеивателями происходит построение и интерпретация ультразвуковых данных, представленных в главе. Немаловажным аспектом при формировании ультразвуковых изображений высокого разрешения биологических объектов стоит анализ приема данных из фокальной области. Несмотря на сродство значений скоростей звука в иммерсии и объекте, при визуализации глубинных структур необходимо учитывать изменение геометрии фокальной зоны и смещение за счет разницы скоростей.

### **6.1 Особенности ультразвуковой визуализации высокого разрешения биологических объектов**

Формирование акустических изображений биологических объектов с высоким разрешением и высоким контрастом является важной задачей особенно применительно к медицинскому материаловедению. Перспективность применения высокочастотных ультразвуковых методов для визуализации биологических материалов обусловлена в первую очередь их неинвазивностью и высоким разрешением. Особенностью таких материалов является сродство акустического импеданса к значению импеданса воды. Благодаря чему, интенсивность сигналов, отраженных от поверхности объекта невысока, но одновременно с этим низкими являются и импульсы от элементов внутренней структуры.

Применение высокочастотных ультразвуковых пучков (50–200 МГц) для изучения биологических объектов основано на использовании акустических линз с фиксированным положением фокальной плоскости. Интенсивность рассеяния от малоразмерных

элементов в фокальной плоскости существенно выше импульсов, приходящих из областей выше и ниже фокуса. При формировании вертикальных и горизонтальных ультразвуковых изображений важно контролировать положение фокальной плоскости в толще объекта.

На сегодняшний день существует большое разнообразие режимов ультразвуковой визуализации. Стандартными режимами в акустической микроскопии являются одномерные (В-скан), двумерные (С-скан) акустические изображения и вертикальные изображения с динамической фокусировкой по глубине (В/D-скан).

В-скан отображает вертикальное сечение, формируемое при линейном перемещении линзы вдоль поверхности образца с пространственно-временной координатной разверткой на изображении. Прием эхо-импульсов от элементов объемной микроструктуры происходит только внутри фокальной перетяжки  $L$  зондирующего пучка, которая задается угловой апертурой  $\theta_m$  (половина угла раскрытия) пучка и длиной волны  $\lambda$  зондирующего излучения:

$$L = \frac{2 \cdot \lambda}{1 - \cos \theta} . \quad (1)$$

Эффективность приема импульсов от элементов, расположенных выше и ниже перетяжки, падает. Регистрация и визуализация эхо-импульсов от элементов внутренней структуры, расположенных за пределами фокальной перетяжки, обеспечивается смещением фокальной области линзы по оси  $Z$  (вертикальная ось). В-сканы образцов, толщина которых превышает величину фокальной перетяжки, будут отображать элементы внутренней структуры только в ограниченном объеме объекта (Рисунок 6.1, слева).

Послойное отображение объемной структуры объекта (С-скан) обеспечивается сохранением эхограмм в каждой точке объекта при двумерном XY-сканировании. Визуализация элементов структуры происходит внутри выбранного временного интервала так называемых «электронных ворот». Изменение положения «электронных ворот» относительно эхо-импульса, отраженного от поверхности образца, задает глубину расположения горизонтальной секущей плоскости в объеме объекта (Рисунок 6.1, центр). Получение С-сканов внутренней микроструктуры всего объема образца обеспечивается поочередным смещением фокуса акустической линзы по глубине  $Z$ - и XY-сканированием.

Существует альтернативный режим ультразвуковой визуализации биологических объектов в вертикальной плоскости — В/D-сканирование (brightness/depth). Основным отличием от В-скана является пространственная развертка изображения как по

горизонтали, так и по вертикали, которая достигается механическим перемещением фокуса линзы по двум координатам X-Z или Y-Z (Рисунок 6.1, справа).

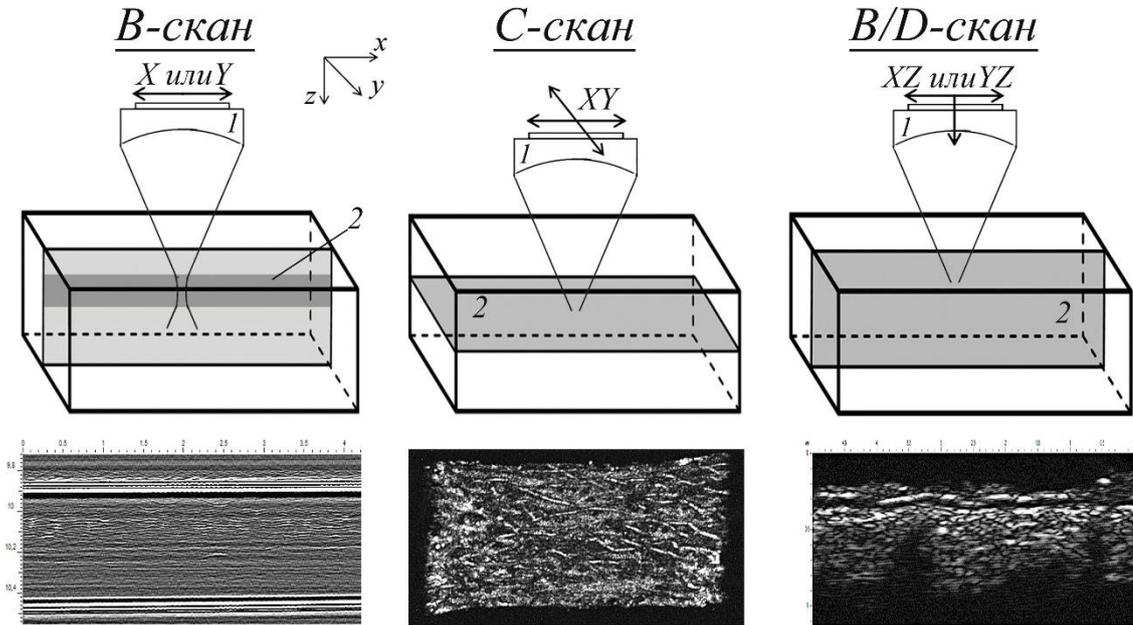


Рисунок 6.1 - Режимы отображения элементов внутренней структуры в объеме. В-скан — отображение элементов в вертикальном сечении, но только внутри фокальной перетяжки; С-скан — отображение элементов в горизонтальной плоскости, совмещенной с фокальной; В/D-скан — вертикальное сечение при динамическом перемещении фокуса по толщине. 1 — акустическая линза, 2 — положение фокальной зоны в объеме объекта.

### 6.1.1 Контрастная ультразвуковая визуализация с динамическим перемещением фокуса по глубине

Формирование контрастных В/D-изображений с высоким разрешением обеспечивается за счет пошагового механического перемещения фокальной области ультразвукового пучка вглубь образца и одновременном линейном движении линзы вдоль поверхности объекта. Важным условием для применения В/D-режима сканирования является сохранение геометрии зондирующего пучка (фокального расстояния  $z_0$ ), при его смещении с поверхности вглубь объекта (Рисунок 6.2). Проникновение фокусированного пучка через границу иммерсии и образца приводит к изменению геометрии сходящегося пучка. Таким образом, формируется новая фокальная зона в объеме материала, смещенная ближе к поверхности образца. Механизм распространения лучей ультразвукового пучка при прохождении границы иммерсии и образца описывается законом Снеллиуса:

$$\frac{\sin \theta_0}{c_0} = \frac{\sin \theta_1}{c_1}, \quad (2)$$

где  $c_{0,1}$  — скорость продольных волн в иммерсии и объекте, а  $\theta_{0,1}$  — угол падения и преломления на границе иммерсии и образца соответственно. Смещение фокуса линзы с поверхности вглубь образца на величину  $z$  приводит к перемещению фокуса параксиальных лучей на глубину  $h$  (Рисунок 6.2в):

$$h = z \cdot \frac{c_0}{c_1}. \quad (3)$$

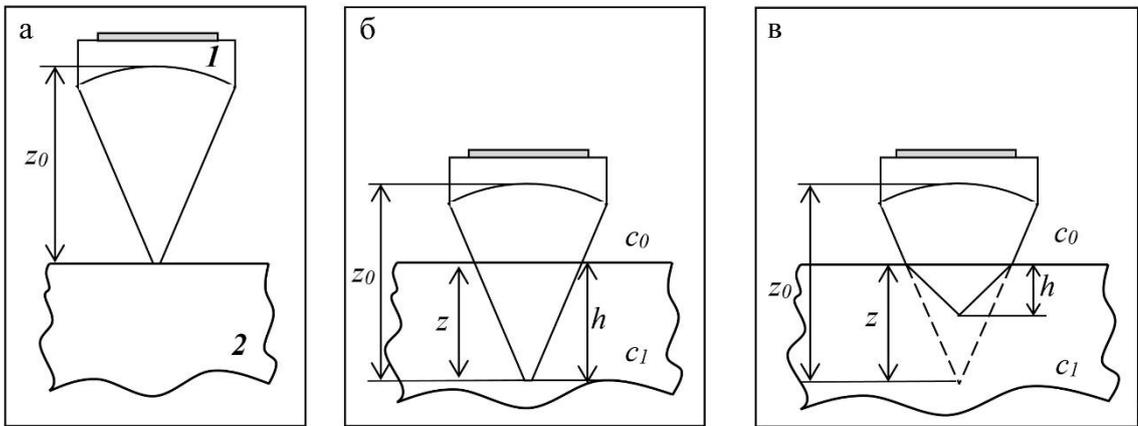


Рисунок 6.2 - Положение фокальной области зондирующего пучка на поверхности образца (а) и после смещения акустической линзы (1) на величину  $z$  по направлению к поверхности образца (2), для которого выполняется условие  $c_1 \approx c_0$  для биологических объектов (б) или  $c_1/c_0 \gg 1$  для твердых образцов (в);  $h$  — положение фокальной области в объеме. [A11]

В большинстве материалов за счет высокого отношения  $c_1/c_0$  ( $\gg 1$ ) фактическое смещение фокуса в объеме материала много меньше физического перемещения акустической линзы. Это означает, что на временной шкале эхограммы интервал, соответствующий положению фокальной области, сдвинется из положения:

$$t_0 = 2 \cdot z_0 / c_0 \quad (4)$$

в положение:

$$t' = \frac{2 \cdot (z_0 - z)}{c_0} + \frac{2 \cdot h}{c_1} = \frac{2 \cdot z_0}{c_0} - \frac{2 \cdot z}{c_0} \left( 1 - \left( \frac{c_0}{c_1} \right)^2 \right). \quad (5)$$

Таблица 6.1 - Значения скоростей распространения продольных звуковых волн в биологических тканях. [270]

Объект исследования	Скорость звука, м/с	Объект исследования	Скорость звука, м/с
Костная ткань	2500–4300	Печень	1550–1605
Легкие нативные	400–1100	Почки	1560–1570
Кожа	1500–1725	Сухожилия	1750
Селезенка	1510–1590	Хрящи	1660
Мышечная ткань	1560–1630	Хрусталик	1610–1660
Мозг	1510–1570	Жировая ткань	1350–1525

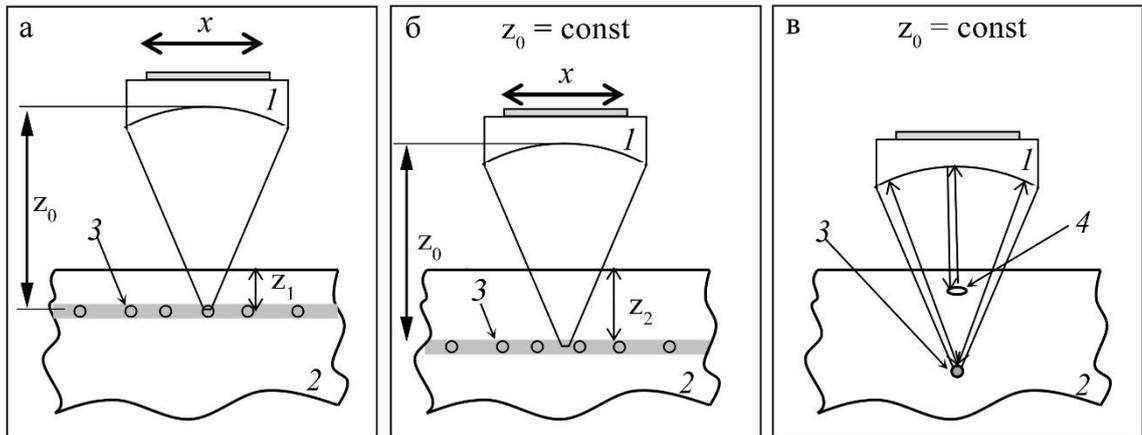


Рисунок 6.3 - Прием импульсов от элементов структуры при линейном сканировании линзы (1) вдоль направления  $x$  и пошаговом смещении  $z_1$  (а) и  $z_2$  (б) фокальной плоскости (3) в образце (2). в) Регистрация эхо-импульса, рассеянного/отраженного на частице в фокальной области пучка, за счет приема наклонных лучей внутри апертуры пучка; параксиальные лучи частично перекрыты вышерасположенным отражателем (4). [A11]

Формирование акустических изображений в В/D-режиме сканирования возможно только при условии  $t' \approx t_0$ , что выполняется для случая  $c_1/c_0 \approx 1$ . Высокая степень сродства скоростей звука в иммерсии (воде) и в мягких биологических тканях (Таблица 6.1) обеспечивает минимальное изменение геометрии пучка при пересечении границы иммерсии и объекта. Сохранение геометрии зондирующего пучка при пошаговом вертикальном перемещении линзы и линейном сканировании по координате  $X$  или  $Y$  (Рисунок 6.3) позволяет принимать импульсы от отражателей, расположенных на разной глубине в ограниченном временном интервале ( $t' \approx t_0$ ). На основе амплитуд

регистрируемых эхо-импульсов строится изображение вертикального сечения (B/D–скан). Для повышения чувствительности к локальным изменениям плотности в объеме биологических объектов и улучшения разрешения по высоте было предложено использовать при формировании и анализе ультразвуковых данных небольшие временные интервалы в пределах  $15 \div 20$  нс.

Минимальные потери излучения при отражении на поверхности биологических объектов ( $R < 1$ ) позволяют рассматривать взаимодействие фокусированного пучка с элементами внутренней микроструктуры как с частицами, подвешенными в иммерсии. Амплитуды эхо-импульсов от таких элементов также будут иметь небольшие величины. Источником принимаемого сигнала может служить как отраженное, так и рассеянное излучение. Рассеянное излучение возбуждается на элементах внутренней микроструктуры, размеры которых могут быть заметно меньше длины волны зондирующего ультразвука. Визуализация малоразмерных элементов на изображении будет определяться разрешением акустической линзы — диаметром фокального пятна зондирующего излучения:

$$d_F \approx 0.61 \cdot \frac{\lambda}{\sin \theta_m}. \quad (6)$$

Увеличение размера рассеивателя относительно фокального пятна приводит к росту амплитуды принимаемого эхо-импульса. Оконтуривание элемента внутренней микроструктуры происходит только в случае, когда его размер превышает размер фокального пятна и дискретности механического перемещения линзы (шага сканирования).

Низкая амплитуда отражения ультразвука от элементов внутренней микроструктуры биологических объектов означает, что любые инородные включения, отличающиеся в первую очередь по плотности (воздушные пузырьки, уплотнения тканей и т. д.) будут давать значительное увеличение регистрируемого отраженного/рассеянного излучения. Воздушные включения размером  $\sim d_F$ , как правило, создающие в твердых объектах акустические тени, в биологических объектах аналогичной картины не формируют. Неизменная геометрия фокусированного пучка позволяет фиксировать эхо-импульсы от нижерасположенных элементов за счет вклада наклонных лучей внутри апертуры, в то время как параксиальные лучи будут перекрыты отражателем (Рисунок 6.3в). Большая часть ультразвуковой энергии, распространяющейся вдоль оси пучка, будет отражена, поэтому величина амплитуды сигнала от рассеивателя в фокусе будет

меньшей, но достаточной для выделения его на фоне шумовых сигналов. Эффективность приема таких сигналов сильно зависит от коэффициента затухания в объекте, размера отражателя выше фокуса и от типа рассеивателя в фокальной плоскости. Кроме того, присутствие многочисленных воздушных рассеивателей ( $a < \lambda$ ) в верхней части объекта приведет к падению глубины проникающей способности зондирующего ультразвука.

Важным вопросом при построении В/D-сканов стоит точность вертикального позиционирования элементов внутренней структуры при формировании изображений. Особо актуально этот вопрос стоит для определения положения границы клеточной миграции и пролиферации при формировании искусственной ткани или определения точных геометрических размеров отделов глаза при офтальмологических исследованиях. Несмотря на близкие величины скоростей звука в иммерсии и тканях, при исследовании массивных биологических объектов (более 2 мм) реальная глубина элемента, отображаемого из фокальной плоскости, в объеме объекта будет отличаться от значения физического, механического перемещения  $z$  фокуса линзы по вертикальной оси на величину:

$$\Delta h = z \cdot \left( \frac{c_1}{c_0} - 1 \right). \quad (7)$$

В частности, при визуализации элементов, расположенных на глубине в несколько миллиметров, различие может составить несколько сотен микрометров. Данную корректировку необходимо учитывать при перестройке шкалы на изображении, либо при интерпретации акустических изображений биологических тканей, скорость звука в которых заметно отличается от воды (Таблица 1).

Помимо ошибки позиционирования  $\Delta h$ , вызванной различиями в значениях скоростей звука в иммерсии и объекте, следует учитывать приборную погрешность  $\varepsilon$ . Данная величина связана с точностью перемещения механической системы, шагом сканирования по вертикальной оси  $\Delta z$  и дискретизацией регистрируемых эхограмм  $\Delta t$ , определяемой производительностью АЦП (аналого-цифровой преобразователь). Для Импульсного акустического микроскопа СИАМ-2017, разработанного в ИБХФ РАН, с шагом сканирования  $\Delta z = 5$  мкм и АЦП мощностью 2x500 МГц ( $\Delta t = 2$  нс) погрешность при позиционировании  $\varepsilon$  будет рассчитываться как:

$$\varepsilon = \frac{\Delta z}{2} + \frac{\Delta t \cdot c_1}{2} \approx 4 \mu m. \quad (8)$$

В качестве модельных образцов, на которых проводилась оценка чувствительности фокусированных ультразвуковых пучков к вариациям плотности и типу мягких тканей, были выбраны ткани легких и диафрагмы крысы. Нативные и децеллюляризированные ткани позволяют рассмотреть и описать взаимодействие фокусированных ультразвуковых пучков с тремя типами мягких тканей: мышечной, сухожильной и пористой легочной тканью, содержащей тонкие альвеолярные перегородки, стенки сосудов и бронхиол. Экспериментальные различия, обнаруженные между амплитудами отраженных и рассеянных импульсов из объема нативной ткани и внеклеточного матрикса (ВКМ), были использованы для оценки чувствительности высокочастотного ультразвука для оценки глубины клеточной пролиферации при повторном заселении матрикса клетками. Трансформацию «внеклеточный матрикс — новая ткань» проводили на модельных диафрагмах с различной степенью одностороннего заполнения объема ВКМ коллагеном.

#### 6.1.2 Взаимодействие фокусированного пучка с мышечными тканями и их внеклеточным матриксом

Поперечнополосатые мышечные ткани составляют основу скелетных мышц и некоторых мышц в составе органов тела человека и представляют собой упорядоченную белковую структуру. Данный раздел посвящен взаимодействию сфокусированного пучка высокочастотного ультразвука с такими направленными тканями и построению их изображений. Экспериментальные результаты описываются на примере тканей диафрагмы крысы. Интерпретация акустических изображений проводилась с помощью гистологических срезов тканей (Рисунок 6.4), отображающих поперечнополосатую нативную мышечную ткань и ориентированную волокнистую структуру внеклеточного матрикса без клеточного содержимого после очистки (децеллюляризации). [A11]

Высокочастотные ультразвуковые пучки оказываются чувствительны к вариациям плотности мышечных волокон в объеме ткани и их ориентации. Акустические изображения нативной диафрагмы отображают плотную волокнистую структуру (Рисунок 6.5а, б). Отчетливо прослеживается преобладающая направленность волокон и их равномерное распределение по объему; также на поверхности видна фасция. Сохранение интегральной архитектуры ВКМ после децеллюляризации отчетливо прослеживается при ультразвуковой визуализации (Рисунок 6.5в, г). Распределение и ориентация волокон по всему объему образца, а также сохранность фасций на поверхности отображаются на В/D-сканах. Длина волокон на С-сканах заметно короче, чем у нативных тканей, что связано с частичным обрывом волокон при очистке от белковых компонент, структура более

разряжена. Меньший контраст волокон на изображении связан в первую очередь с уменьшением диаметра волокон, что определяет эффективность обратного рассеяния ультразвука и амплитуду принимаемого сигнала. В Таблице 2 представлены результаты экспериментального измерения средних значений амплитуд обратно-рассеянных эхо-импульсов.

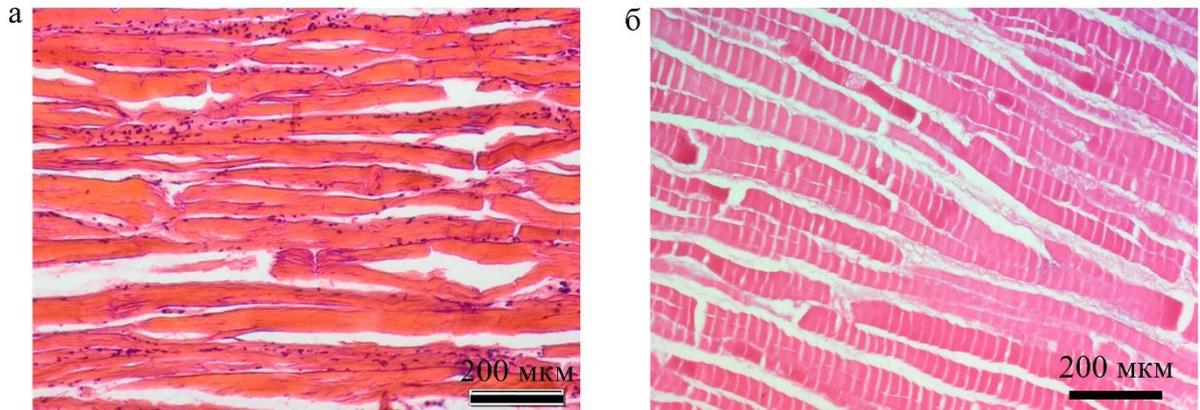


Рисунок 6.4 - Гистологические микрофотографии нативной ткани диафрагмы (а) и децеллюляризированной ткани (б). [A11]

В качестве модельного процесса, имитирующего пролиферацию клеток при формировании новой ткани взамен внеклеточного матрикса, был использован процесс коллагенизации матриксов диафрагмы. Миграция клеток по объему ВКМ приводит к образованию новых связей между мышечными волокнами и их утолщению, что должно увеличивать амплитуду отраженных сигналов. Аналогичный механизм имеет и процесс коллагенизации, когда происходит соединение отдельных элементов волокон, что в свою очередь увеличивает локальную плотность матрикса. Изменение локальной плотности и размера волокон влияет на амплитуду отраженного ультразвукового излучения. Согласно полученным экспериментальным данным (Таблица 6.2) прослеживается сходство величин сигналов, приходящих от элементов нативной ткани диафрагмы, и импульсов от коллагенизированной диафрагмы. На акустических изображениях распределение и проникновение коллагенового наполнителя отображается в виде светлого фронта, распространяющегося с поверхности вглубь диафрагмы. (Рисунок 6.5д). Увеличение концентрации коллагена приводит к заполнению всего объема матрицы и появлению ярких элементов по всей толщине образца (Рисунок 6.5ж). Коллагеновый наполнитель осаждался на тонкие волокна матрикса, что увеличивало размеры отдельных элементов, а в некоторых случаях происходило соединение и слипание соседних волокон, что приводило к росту амплитуды обратно-рассеянного сигнала.

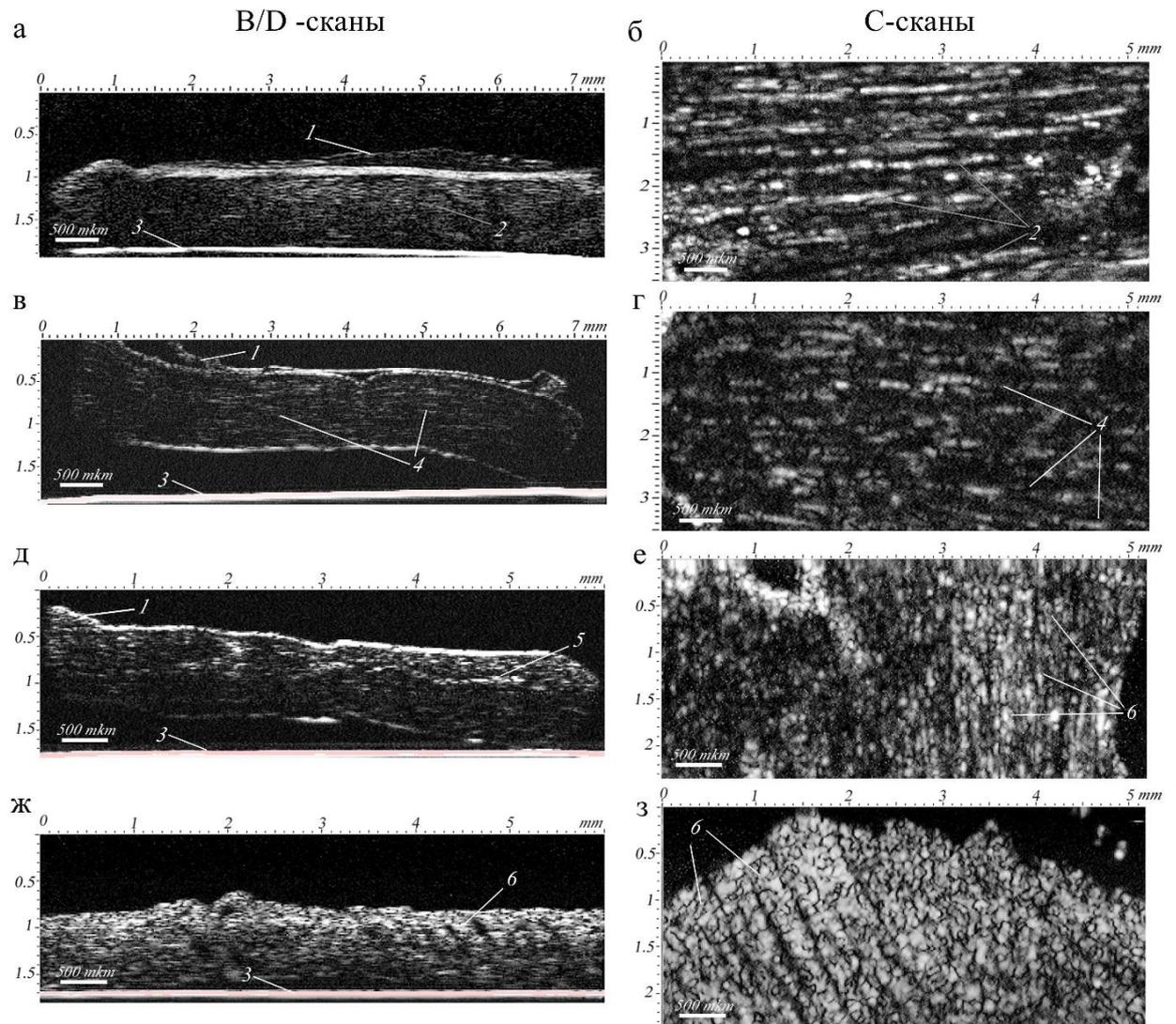


Рисунок 6.5 - Акустические изображения нативной (а), (б), децеллюляризованной (в), (г) и коллагенизированного матрикса (д)-(з) диафрагмы крысы. Левая колонка — изображения вертикального сечения (В/D-сканы). Правая колонка — акустические изображения (С-сканы) горизонтального сечения на глубине 300 мкм, бар — 500 мкм. 1 — фасция, 2 — отдельные мышечные волокна, 3 — стеклянная подложка, 4 — волокна матрикса диафрагмы, 5 — фронт проникновения коллагенового наполнителя, 6 — волокна + коллагеновый наполнитель. Рабочая частота линзы 100 МГц. [А11]

Таблица 6.2. Ультразвуковые характеристики тканей на рабочей частоте 100 МГц.

Объект	Ср. амплитуда обратно-рассеянного сигнала., отн.ед.
Нативная диафрагма	0,153 ±0,0005
Очищенная диафрагма	0,046±0,0005
Коллагенизированная диафрагма	0,136 ±0,0005
Нативные легкие	0,013±0,0005
Очищенные легкие	0,015±0,0005

### 6.1.3 Ультразвуковая характеристика высокопористых биологических тканей

Легкие имеют сложную внутреннюю микрососудистую структуру с элементами небольшого размера: базальные мембраны дыхательных путей, альвеолярно-капиллярная сеть, стенки бронхов и т. д. Процесс очистки тканей от клеточных культур для получения высокопористого внеклеточного матрикса усугубляет истончение стенок внутри стромы. (Рисунок 6.6). Результаты исследований получены на легочных тканях лабораторных крыс.

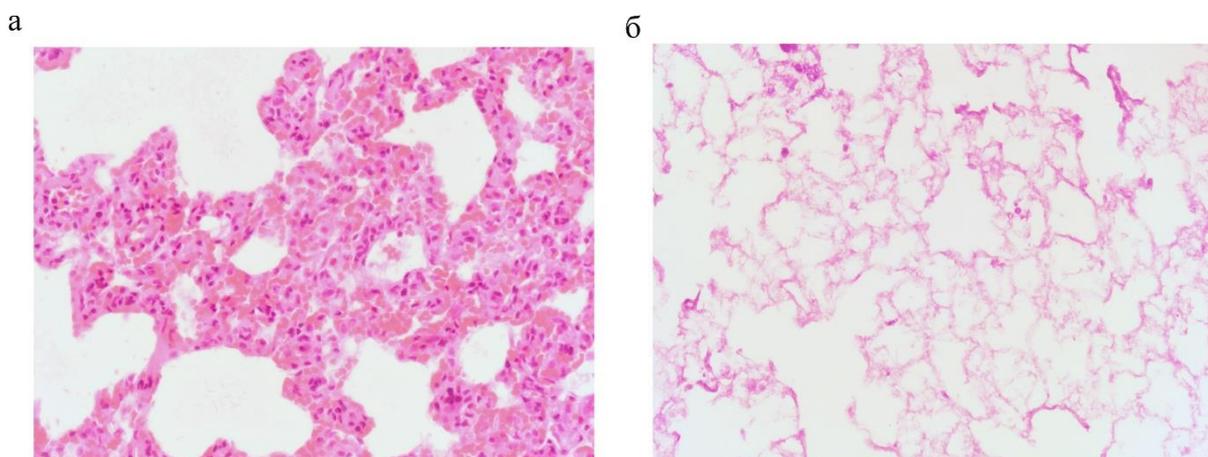


Рисунок 6.6 - Микрофотографии гистологических препаратов нативной (а) и децеллюляризованной (б) ткани легкого крысы. Увеличение X40. [A11]

Трудность объемной ультразвуковой визуализации альвеолярной ткани заключается в регистрации сигналов малой амплитуды или регистрации незначительных различий в сигналах, принимаемых из соседних точек. Эффективность рассеяния ультразвука на элементах малого размера зависит от соотношения акустических

импедансов между иммерсионной жидкостью и рассеивателем. Нативная высокопористая микроструктура легких характеризуется большим коэффициентом затухания, по сравнению с децеллюляризованной тканью (параграф 2.4.2), что снижает интенсивность сигналов, распространяющихся от глубинных элементов. Децеллюляризованные ткани легкого обладают более высокими амплитудами обратно-рассеянных сигналов, чем нативные ткани (Таблица 2), за счет увеличения локальных вариаций плотности. Часть коллагеновых волокон матрикса слепляется и формирует конгломераты, другая совмещается с более плотными стенками бронхиол, а кроме того, формируется большое количество полостей, не занятых внеклеточным матриксом. В результате величина обратно-рассеянного сигнала увеличивается. Данный механизм контраста в очищенных легких противоположен анализу сигналов от элементов внеклеточного матрикса мышечной ткани, где происходил спад амплитуды за счет утоньшения волокон. Несмотря на малые значения амплитуд эхо-импульсов от элементов легочной ткани, методика с динамическим перемещением фокуса линзы по толщине обеспечивает регистрацию и визуализацию сигналов от различных малоразмерных элементов на разной глубине. При ультразвуковых исследованиях легочной ткани образцы заполнялись буферным водным раствором.

Ультразвуковые изображения, представленные на Рисунке 6.7, демонстрируют внутреннюю микроструктуру малой доли нативного легкого крысы. За счет большей плотности стенок бронхиол по сравнению с плотностью ретикулярной стромы и иммерсионной среды в просветах бронхиол, амплитуда сигналов, отраженных на границах тканей выше, чем от альвеолярных элементов. Границы бронхиол выглядят на фоне стромы ярче (Рисунок 6.7а). На В/D-скане (Рисунок 6.7б) отображаются элементы стромы и просветы бронхиол. Клеточная и белковая составляющие нативной ткани минимизируют вариации локального акустического импеданса, что сказывается на интенсивности рассеянных сигналов; строма легкого имеет однородную микроструктуру на акустических изображениях.

Акустические изображения децеллюляризованных легких крысы представлены на Рисунке 6.7в, г. Стенки бронхиол хорошо видны на С-скане (Рисунок 6.7в) из-за их большей плотности по сравнению с ретикулярной стромой. На В/D-скане (Рисунок 6.7г) виден весь объем легкого, его передняя и задняя границы, элементы стромы и стенки бронхиол. Разреженная микроструктура внеклеточного матрикса легочной ткани формирует множество обратно-рассеянных сигналов от коллагеновых элементов, формирующих и поддерживающих объем ретикулярной стромы. Просветы бронхиол заполнены иммерсионной жидкостью, внутри бронхиол ультразвук беспрепятственно

проходит от границы к границе и не формирует рассеянные сигналы. На ультразвуковых изображениях отмечены мелкие пузырьки воздуха, которые видны как в объеме стромы, так и на поверхности бронхиол.

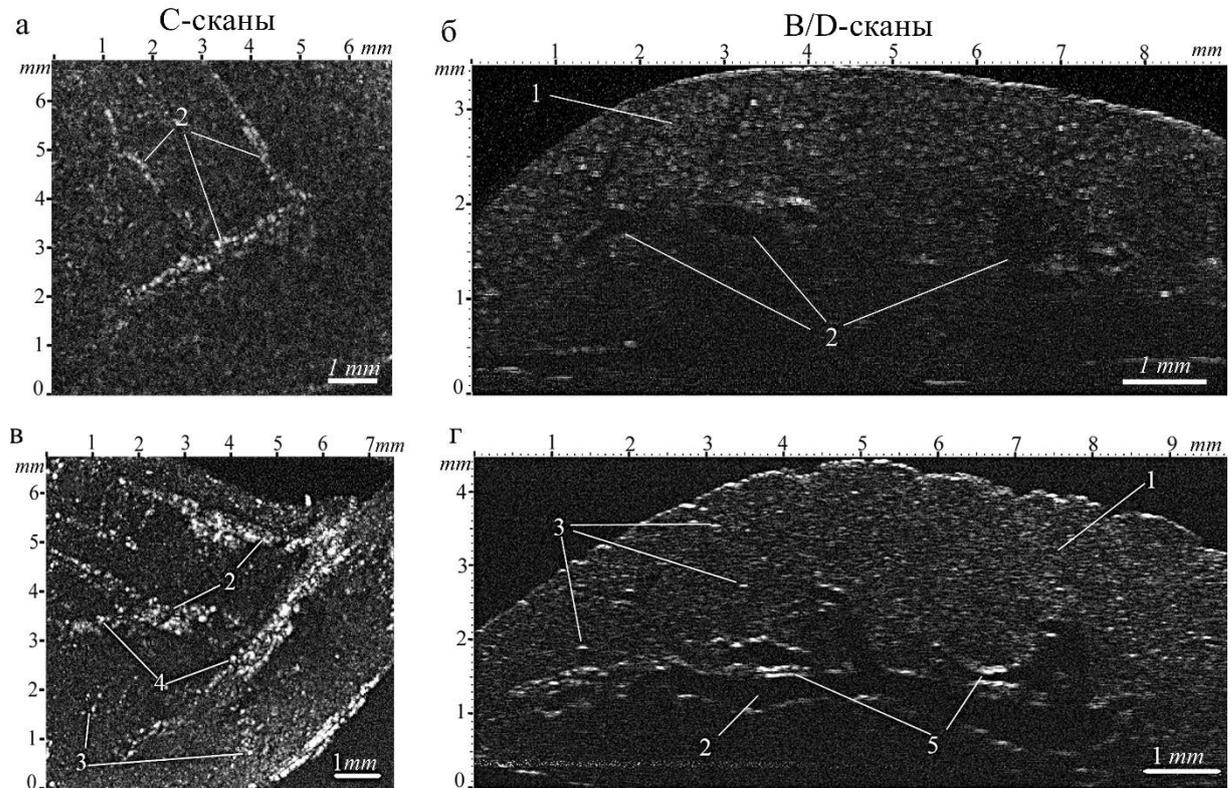


Рисунок 6.7 - Акустические изображения нативных (а), (б) и децеллюляризованных (в), (г) легочных тканей крысы. Левый столбец — С-сканы, полученные на глубине 2 мм (а) и 3,5 мм (в). Правый столбец В/D-скане (б) и (г). 1 — ретикулярная строма, 2 — бронхиолы, 3 — воздушные включения стромы, 4 — пузырьки воздуха на стенках бронхиол, 5 — уплотнения тканей. Рабочая частота линзы 100 МГц. [А11]

#### 6.1.4 Теневые методики анализа и визуализации микроанатомического старения биологических тканей

Затухание ультразвуковых сигналов при прохождении через объект может использоваться не только для количественной оценки материала, но и для качественной интегральной оценки биологического объекта. Локальная вариация затухания сигнала может происходить в результате прохождения ультразвукового пучка через разные ткани, и границы раздела, либо в результате взаимодействия с большим количеством рассеивателей. В качестве опорного сигнала, вариации которого можно использовать для растрового построения изображения, используется сигнал от поверхности подложки, где

расположен объект. Максимальная амплитуда сигнала будет регистрироваться при отражении пучка на свободной поверхности подложки, присутствие биологического объекта приведет к снижению амплитуды; отсутствие сигнала от подложки, как правило, свидетельствует полному отражению импульса от воздушной полости внутри объекта. Пузырьки воздуха являются негативным элементом в любых биологических тканях, а их присутствие губительно сказывается на обеззараживании внеклеточных матриксов.

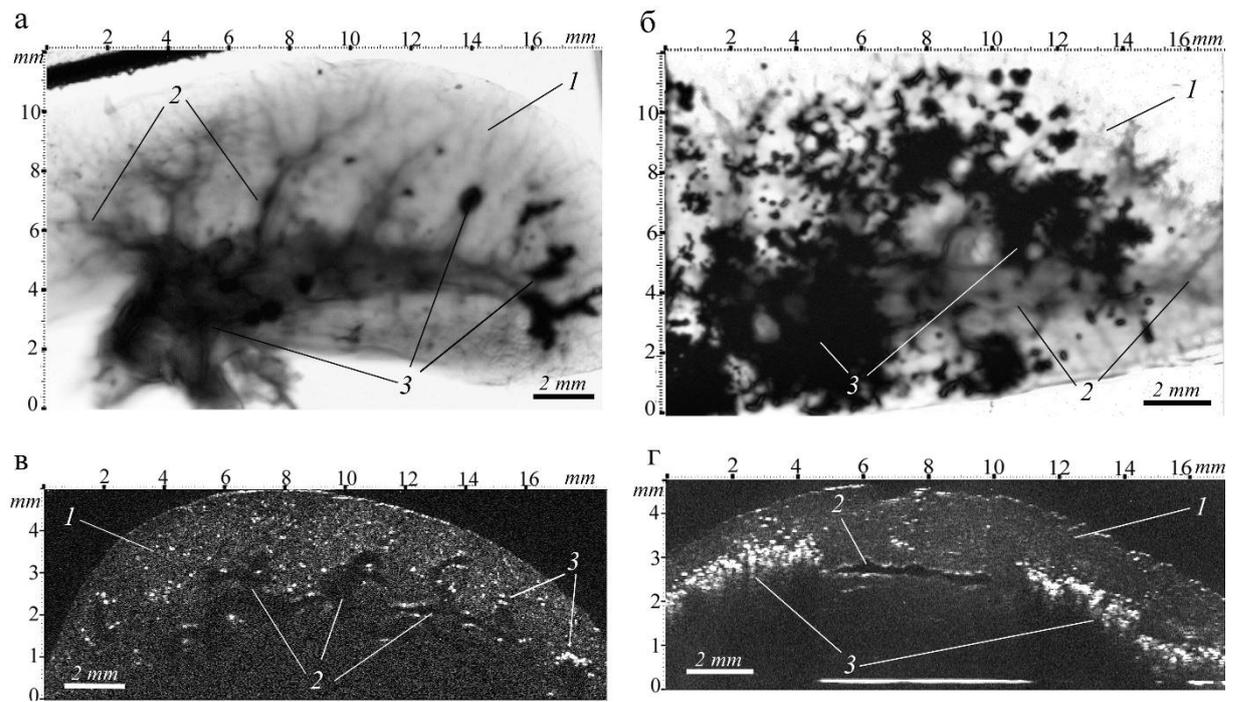


Рисунок 6.8 - С-сканы (верхняя линия) интегральной структуры децеллюляризованных тканей легкого крысы, отображающих локальное затухание ультразвука при прохождении через объект. В/D-сканы (нижняя линия) соответствуют тем же образцам, представленных на вышерасположенных С-сканах. Образец 1 (а), (в) и образец 2 (б), (г). 1 — ретикулярная строма; 2 — бронхиола; 3 — воздушные включения. [A11]

Интегральное изображение, на котором отображается объект в виде локальных вариаций затухания ультразвукового сигнала, формируется при совмещении фокальной плоскости акустической линзы с поверхностью подложки. Сигнал, регистрируемый линзой, не должен выходить за пределы шкалы измерения, иначе отображение вариаций амплитуды импульсов будет неполным. На Рисунке 6.8 представлены С-сканы, отображающие картирование сигнала от стеклянной подложки. Вариации затухания ультразвука в разных отделах легочной ткани позволяют проследить микроанатомическое строение внеклеточного матрикса ткани. Белый цвет представляет собой свободную стеклянную подложку; серый — строма; плотные бронхиолы отображаются

более темными областями. Мелкие точки и большие участки черного цвета соответствуют теням от пузырьков воздуха и их скоплений внутри легких. Отчетливо видно положение бронхиол в легком и распределение воздушного содержимого по бронхиальному дереву и в его терминальной части (Рисунок 6.8а). Скопление пузырьков воздуха в результате нарушения технологического процесса прокачки антисептика приводит к полному отражению ультразвука в верхних частях стромы легкого, что препятствует ультразвуковому анализу глубинных структур данного объекта. На С-скане (Рисунок 6.8б) области затеняются, что помогает оценить локализацию воздушных включений по внеклеточному матриксу легочной ткани.

## 6.2 Акустическая микроскопия искусственных нетканых матриц

Нетканые материалы используются во многих областях, в том числе: медицине, фильтрации жидкостей, аэрокосмической промышленности и др. Одним из перспективных направлений применения нетканых материалов в медицине является их использование в качестве искусственных внеклеточных матриц. Независимо от области применения нетканых материалов, необходимо понимание взаимосвязи между составом материала, его микроструктурой и микро-/макромеханическими свойствами. При ультразвуковой визуализации нетканых материалов остается вопрос об интерпретации изображений микроструктуры. Малоразмерные элементы внутренней микроструктуры с формой близкой к цилиндру с диаметром ( $3 \div 6$  мкм) много меньше, чем длина волны зондирующего ультразвука ( $7.5 \div 30$  мкм). Аналогично точечным, цилиндрические элементы формируют рассеянное излучение. Эффективность рассеяния зависит от многих факторов (размер и тип протяженного элемента, его ориентации в поле падающего излучения, окружающего пространства и т. д.), что, в свою очередь, сказывается на построении ультразвуковых изображений и их интерпретации. Одним из факторов, существенно влияющих на эффективность рассеяния, и в конечном итоге на информативность акустических изображений, является смачиваемость нетканого материала иммерсионной жидкостью (Рисунок 6.9). Гидрофобные волокна, например, из хитозана, не впитывают воду, что сохраняет различия между акустическими импедансами иммерсии и волокна. Гидрофильные волокна, например, из диацетата целлюлозы, пропитываясь водой, снижают различия на границе иммерсии и волокна. В результате волокна равного диаметра, но изготовленные из разных материалов будут обладать разной интенсивностью обратного рассеяния. Гидрофобные волокна, формирующие импульсы большей амплитуды, имеют высокий контраст на изображениях. С другой стороны,

плотная упаковка из гидрофобных волокон не позволяет регистрировать отдельные сигналы от волокон, расположенных на глубине. В последующих экспериментах рассматривались только нетканые материалы, изготовленные из гидрофобных полимеров, либо полимеров, медленно взаимодействующих с водой. [А4–6,8,15,17]

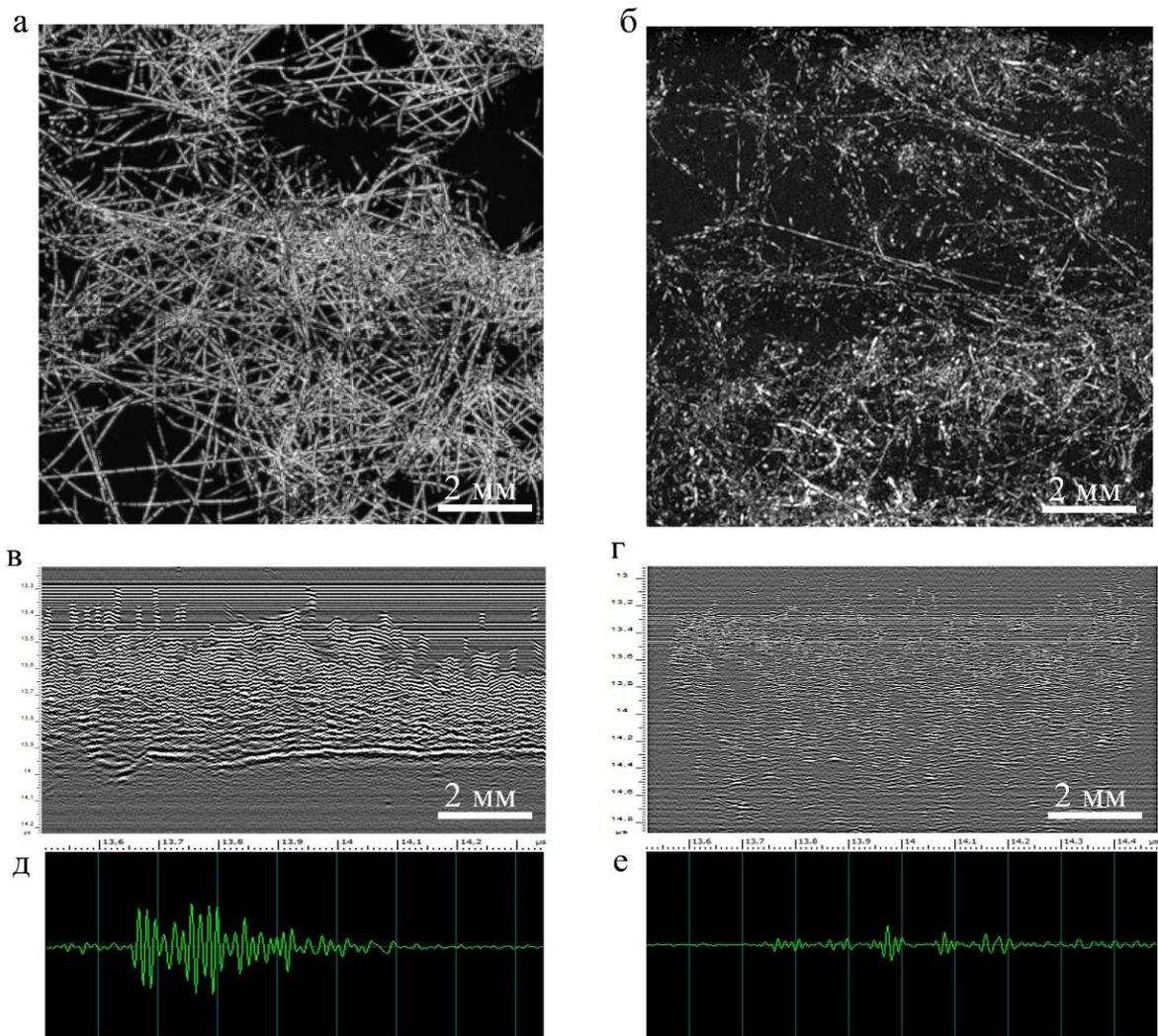


Рисунок 6.9 - Ультразвуковые изображения гидрофобного (слева) и гидрофильного (справа) нетканого материала. Волокна 4–6 мкм формируют разную интенсивность обратно-рассеянного сигнала. Рабочая частота линзы 100 МГц. [А15]

Особенности механизмов ультразвукового контраста экспериментально исследовались на одиночных волокнах и группах волокон, состоящих из  $5 \div 10$  волокон в прядке. В качестве модельных элементов были взяты волокна из полилактида (PLLA) диаметром 6 мкм. Оптическая микрофотография демонстрирует наличие на волокне нескольких перешейков (утопления волокна), образованных при небольшом растяжении для выравнивания волокна; в результате — двукратное уменьшение диаметра волокна в местах утоньшения (Рисунок 6.10а).

Ультразвуковые сканы формируются в виде растровых полутоновых изображений, где яркость пикселя определяется амплитудой сигнала, отраженного/рассеянного на каждом волокне. Диаметр волокон значительно меньше фокального пятна зондирующего ультразвукового пучка ( $25\div 40$  мкм), поэтому волокна, видимые на изображениях (С-сканах), отображаются в виде элементов с диаметрами, равными фокальному пятну, но с разной яркостью. Из-за уменьшения диаметра волокна в местах утоньшения снижается амплитуда обратно-рассеянных ультразвуковых сигналов, что приводит к падению яркости отображаемых волокон или локальных участков на волокнах. Амплитуда обратно-рассеянного сигнала на участках волокна с меньшим диаметром снижается на 8 дБ (Рисунок 6.10б). Таким образом, ультразвуковые изображения микроструктуры в объеме нетканого матрикса могут включать в себя элементы разной яркости, соответствующие волокнам с разным диаметром, либо с локальным утоньшением волокон. Помимо этого, волокна как единичные элементы формируют только один эхо-импульс, что позволяет восстанавливать внутреннюю структуру нетканых материалов в любой горизонтальной секущей плоскости, а при низкой плотности укладки волокон количество импульсов будет соответствовать числу волокон в вертикальном сечении.

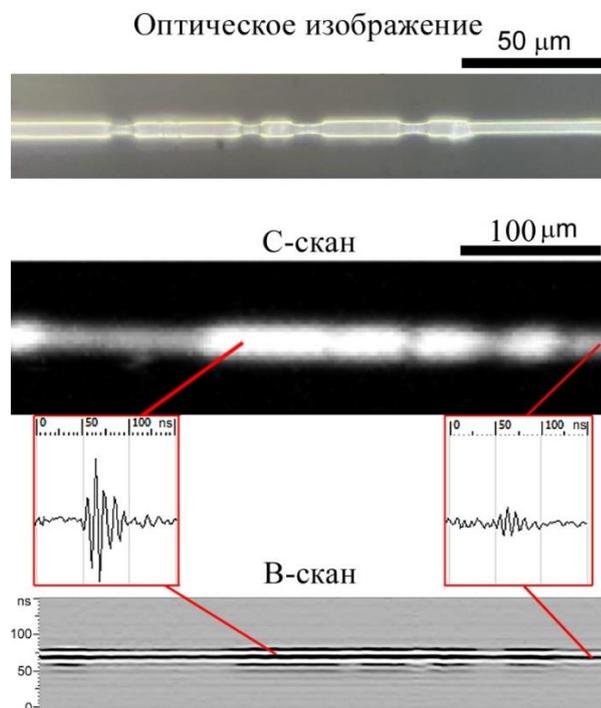


Рисунок 6.10 - Оптическая микрофотография одиночного волокна (а) и акустические изображения того же волокна. Амплитуды сигналов в местах утоньшения ниже на 8 дБ по сравнению с волокном исходного диаметра. Рабочая частота линзы 200 МГц. [А4]

Нетканые материалы, описанные в данном разделе, являются лишь одним из объектов в широком спектре волокнистых материалов биомедицинского применения. Описанные механизмы контраста и принципы интерпретации акустических изображений будут экстраполироваться и на остальные материалы со схожей сложноорганизованной внутренней микроструктурой.

### 6.3 Методы ультразвуковой визуализации процессов механического разрушения нетканых матриц

Механическое поведение нетканых матриц под нагрузкой, имитирующих естественные процессы в живом организме, является одним из важных параметров при формировании и подборе искусственных имплантатов. Искусственные нетканые материалы с высокой удельной поверхностью и высокой пористостью, обеспечивающие эффективное прикрепление клеток и доставку питательных веществ, обладают большими возможностями для регенерации соединительнотканной части внутренних органов, кожи, сосудов и костей [271–275]. Различные ткани существенно различаются по морфологии, составу матрикса, плотности укладки волокон и т. д. [276]. Различается несколько основных параметров нетканых материалов: тип полимера, диаметр волокна, степень пористости, плотность упаковки и ориентация, которые существенно влияют как на механические свойства [277–281], так и на процессы имплантации матрикса в будущем [282–289].

Нетканые матрицы, имитирующие внеклеточный матрикс в тканях, должны обеспечивать механическую функцию на трех иерархических уровнях, а именно: на макроскопическом уровне (цельный нетканый мат), на микроскопическом уровне взаимодействия групп волокон, а также молекулярной структуры отдельных волокон [290]. Механическое поведение матриц оказывает существенное влияние на процесс прежде всего постимплантационного ответа на материал *in vivo* [287, 291, 292]. Поэтому необходимо оценивать вклад геометрии и свойств как отдельных волокон [293, 294], так и их случайной [288, 295–298] и ориентированной сетки [285, 299–301]. Способность клеток мигрировать в глубину матрикса напрямую зависит от пространственных характеристик материала [282, 284, 286]. Существует другая особенность взаимодействия клеток с неткаными материалами, основанная на изменении микроструктуры нетканого каркаса с течением времени. В частности, при натяжении волокна клетка воспринимает это волокно как более жесткое, что изменяет адгезию к поверхности [282, 286, 294].

Изучение механического поведения электроформованных материалов под нагрузкой до сих пор остается актуальным из-за отсутствия экспериментальных данных, в первую очередь данных об эволюции микроструктуры в объеме. Изучение механического поведения — сложная задача, требующая эффективных экспериментальных подходов к наблюдению за микромеханическими изменениями в динамике. В мировой практике применяется несколько экспериментальных подходов [277, 279, 290, 302–306] для мониторинга *in situ* процессов разрушения нетканых материалов. Каждый из методов имеет свои ограничения, основанные на механизме контраста, определяющем область применения. При исследовании волокнистых объектов биомедицинского назначения важно оценивать механическое поведение в условиях, близких к естественным в живом организме, прежде всего в водной среде. Механические свойства нетканых материалов на воздухе и в воде могут значительно различаться [307–309]. Оптимальным методом исследования объектов в водной среде является ультразвуковая микроскопия, для которой обязательным условием проведения эксперимента является погружение в воду. Кроме того, ультразвуковые методы на частотах 100 МГц и 200 МГц имеют высокий естественный контраст на волокнах. Основываясь на особенностях высокочастотных ультразвуковых методов визуализации, возникла идея о создании специализированной установки для наблюдения процессов эволюции микроструктуры в объеме нетканых материалов под действием внешних механических нагрузок.

### 6.3.1 Экспериментальная установка для ультразвуковой визуализации процессов микромеханического поведения нетканых матриц.

Реализация испытательной установки состояла в объединении сканирующего импульсного акустического микроскопа СИАМ-2017 с горизонтальной машиной механического нагружения [Аб]. Собранный экспериментальная установка дает возможность наблюдать за изменением объемной микроструктуры водонаполненных нетканых материалов биомедицинского назначения при растяжении в режиме реального времени. Акустический микроскоп и испытательная машина управляются с одного компьютера, что упрощает и ускоряет манипуляции с переменным переключением между задачами (Рисунок 6.11). Ультразвуковая визуализация проводилась линзой с рабочей частотой 200 МГц и угловой апертурой  $11^\circ$ , диаметр фокального пятна составлял 24 мкм. Шаг сканирования 5 мкм. В качестве иммерсии используется дистиллированная вода. До погружения образцов в воду нетканые материалы закреплялись на алюминиевых пластинках (держателях) цианоакрилатным клеем. Держатели, проходящие сквозь

эластичные стенки-кюветы (манжеты), вставлялись в зажимы нагрузочной машины (Рисунок 6.11в, г). Эластичные манжеты обеспечивали гидроизоляцию во время испытаний на растяжение. Нагрузка и деформация растянутого образца поддерживались во время сканирования и пошагово увеличивались на заданную величину.

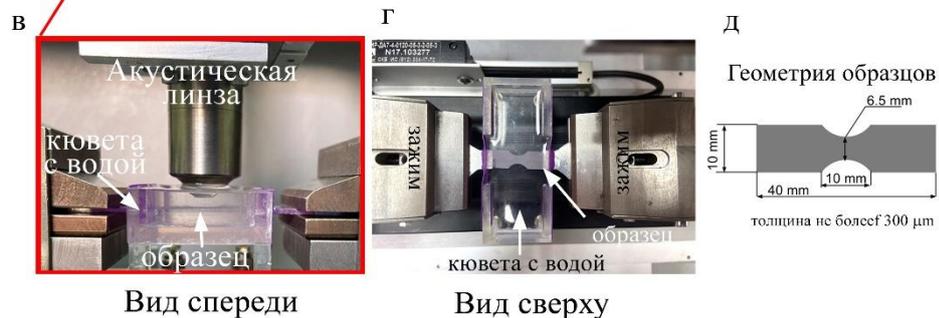
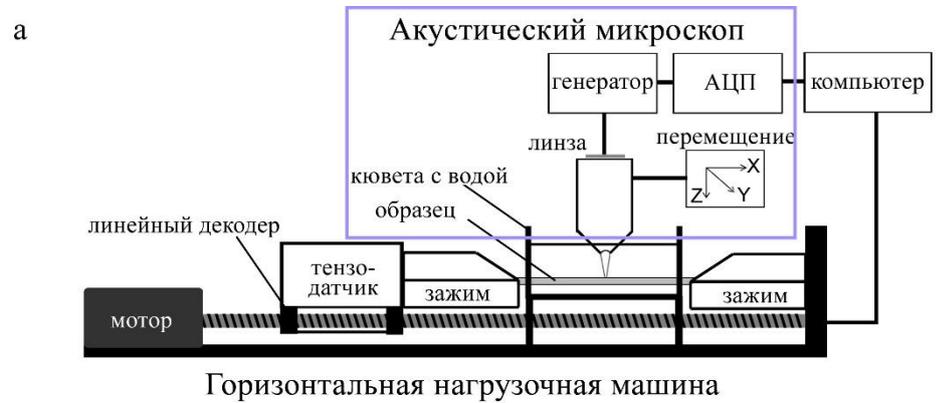


Рисунок 6.11 - Схема (а) и фотография (б) экспериментальной установки — акустический микроскоп в сочетании с горизонтальной машиной нагружения. Вид спереди (в) и вид сверху (г) отображают принцип крепления образца и расположения образца в кювете с водой. (д) — пример формы вырубания нетканых материалов для локализации места разрыва. [А6]

Поле сканирования также не меняло своего положения, что позволяло наблюдать за трансформацией определенных волокон в объеме. Для локализации места деформации и разрушения часть образцов (например, изготовленных из полимеров на основе полигидроксibuтирата) были обрезаны до формы с симметричными круглыми концентраторами в центральной части (Рисунок 6.11д).

Экспериментальная методика по изучению процессов трансформации микроструктуры основана на классической пошаговой методологии исследований, которая представляет собой поочередное получение ультразвуковых данных о строении нетканого матрикса на разных этапах его нагружения. Первоначально, до ультразвуковых исследований получают экспериментальные данные механического нагружения материала. Далее по анализу кривых «деформация-нагрузка», выбираются участки деформации, при которой наблюдается изменение характера поведения материала. Это могут быть точки экстремума или длинные линейные участки, а также деформации вблизи разрушения. При таких деформациях должны наблюдаться перестройки микроструктуры. Выбранные удлинения пошагово от меньшего к большему задаются на тестовых образцах с помощью горизонтальной испытательной машины и удерживаются во время ультразвукового сканирования. Таким образом, для каждого образца получается набор ультразвуковых томографических данных об объемной микроструктуре в каждой выбранной точке деформации. Далее выбирается секущая плоскость в объеме вдоль которой будет проводиться анализ последовательности трансформации волокнистой структуры от начальной структуры до полного ее разрыва. Параллельно с ультразвуковыми исследованиями микроструктуры в объеме, проводятся контрольные исследования микроструктуры с поверхности нетканого материала с помощью оптического микроскопа Leica DMLM (Германия) и цифровой камеры Nikon.

### 6.3.2 Ультразвуковой анализ трансформации микроструктуры с жесткой и эластичной сеткой из волокон

Для выявления особенностей ультразвуковой визуализации нетканых материалов с жесткой и податливой сеткой из полимерных волокон были изготовлены две группы нетканых материалов на основе поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) (Таблица 6.3). Оба типа матриксов имеют беспорядочно ориентированные волокна. Плотные матриксы имеют множественные связи между волокнами, что обеспечивает жесткость микроструктуры. Пористые матриксы наоборот имеют минимальное количество соединений волоконно-волокну, что обеспечивает эластичность при растяжении. Структура и механические

характеристики представлены на Рисунке 6.12. Удлинение пористых матриксов в два раза выше, чем у плотных матриксов; деформация составляет 7% и 3,8% соответственно. Напротив, высокая плотность упаковки обеспечивает высокую прочность на разрыв 1,0 МПа для плотных образцов по сравнению с 0,6 МПа для пористых образцов.

Таблица 6.3 - Характеристики нетканых матриксов из ПГБ.

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Диаметр волокон, μm	Размер пор, μm	Пористость, %
Пористый матрикс	0,16	8,2±0,8	150±20	87
Жесткий матрикс	0,28	6,2±1,2	70±20	77

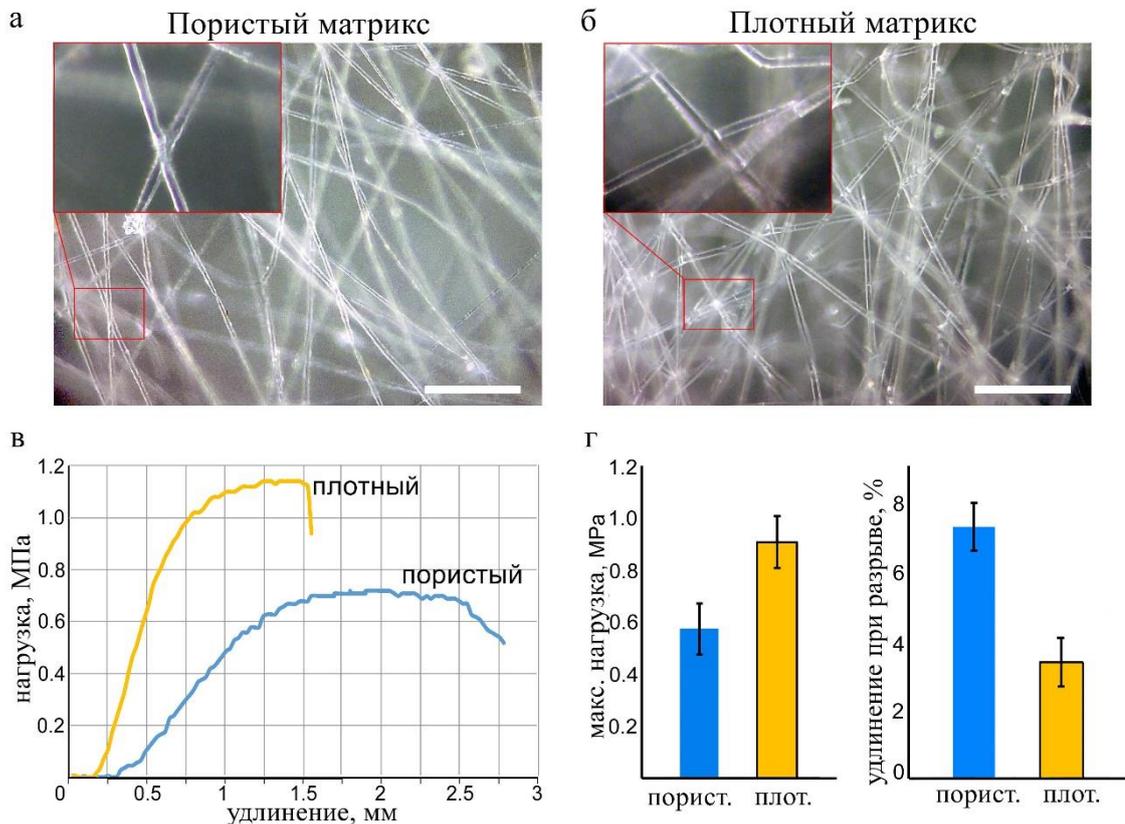


Рисунок 6.12 - Оптические изображения пористых матриксов (а) и плотных матриксов (б), масштабная линейка — 100 мкм. Увеличенные изображения показывают отсутствие или наличие связи между волокнами. Кривые нагружения (в) и усредненные данные о прочности и удлинении (г) получены согласно международному стандарту испытаний ASTM D5035-11. [A6]

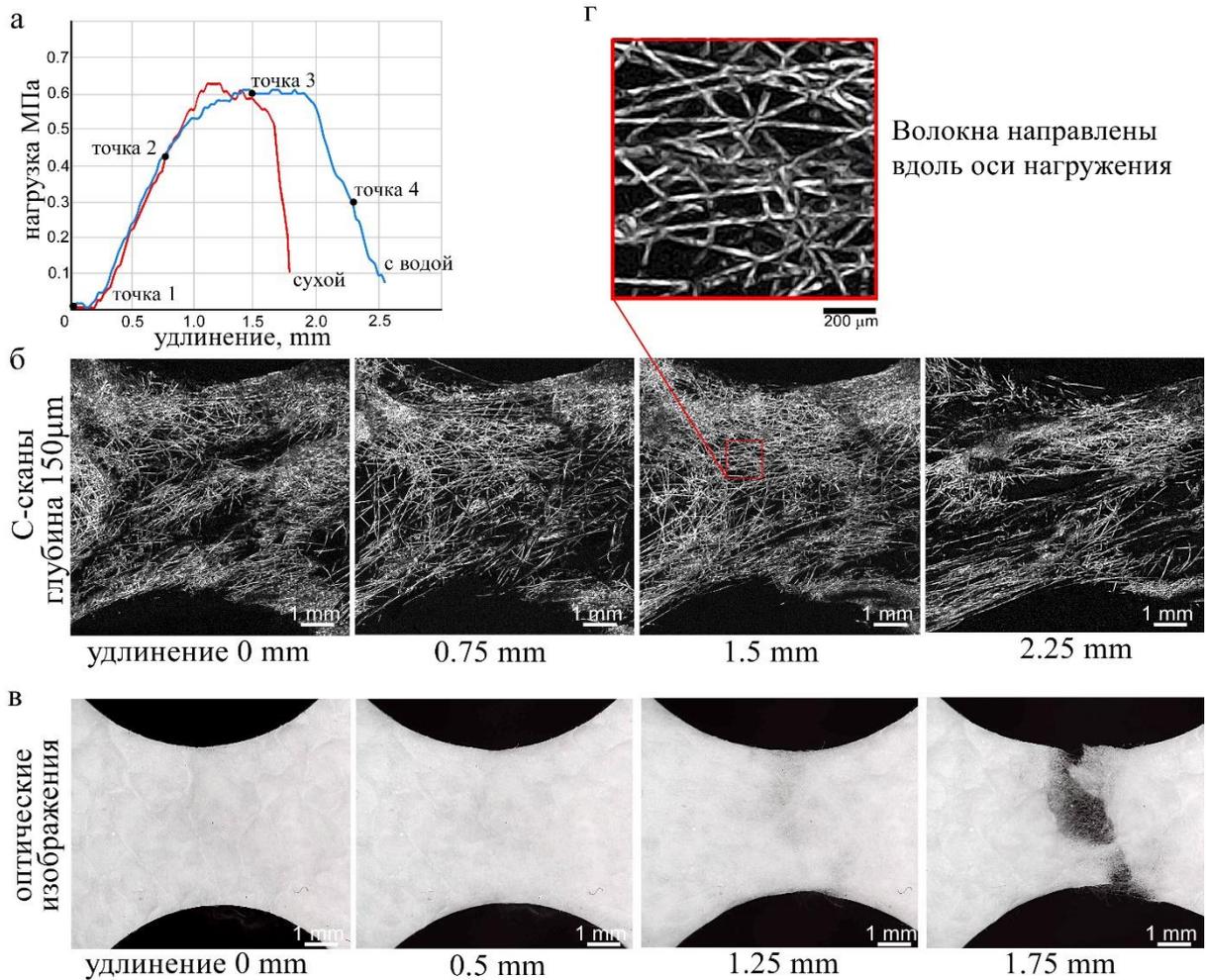


Рисунок 6.13 - Наблюдение трансформации микроструктуры пористого нетканого материала при растяжении. На диаграмме нагружения (а) отмечены деформации, при которых проводилась ультразвуковая визуализация (б). С-сканы отображают микроструктуру в объеме образца на глубине 150 мкм от поверхности. Оптические изображения (в), (увеличение X30) получены одновременно с нагружением сухого образца. Увеличенный С-скан (г) отображает ориентацию волокон вдоль оси нагружения. Рабочая частота линзы 200 МГц. [А6]

Для плотных электропряденных матов разрешение при ультразвуковой визуализации снижается с увеличением глубины визуализации, поскольку сигналы, поступающие от близко расположенных рассеивателей в объеме, искажают друг друга, в результате на приемник поступают импульсы от нескольких волокон одновременно. При линейном сканировании акустической линзой регистрируются сигналы от разных групп волокон, что препятствует выделению сигналов от отдельных элементов. Таким образом, объемная визуализация отдельных волокон в плотных нетканых матриксах (пористость менее 70%) ограничена. Результаты ультразвуковой визуализации эволюции микроструктуры в объеме пористых и плотных матриксов дополняются оптическими

изображениями при разных деформациях и кривыми нагружения (Рисунок 6.13 и 14). Кривые нагрузки были получены в сухих и влажных (заполненных водой) матриксах. Ультразвуковая визуализация проводилась на глубине 150 мкм от поверхности материалов (общая толщина 300 мкм). Изображения соответствуют точкам деформации, отмеченным на диаграмме нагружения.

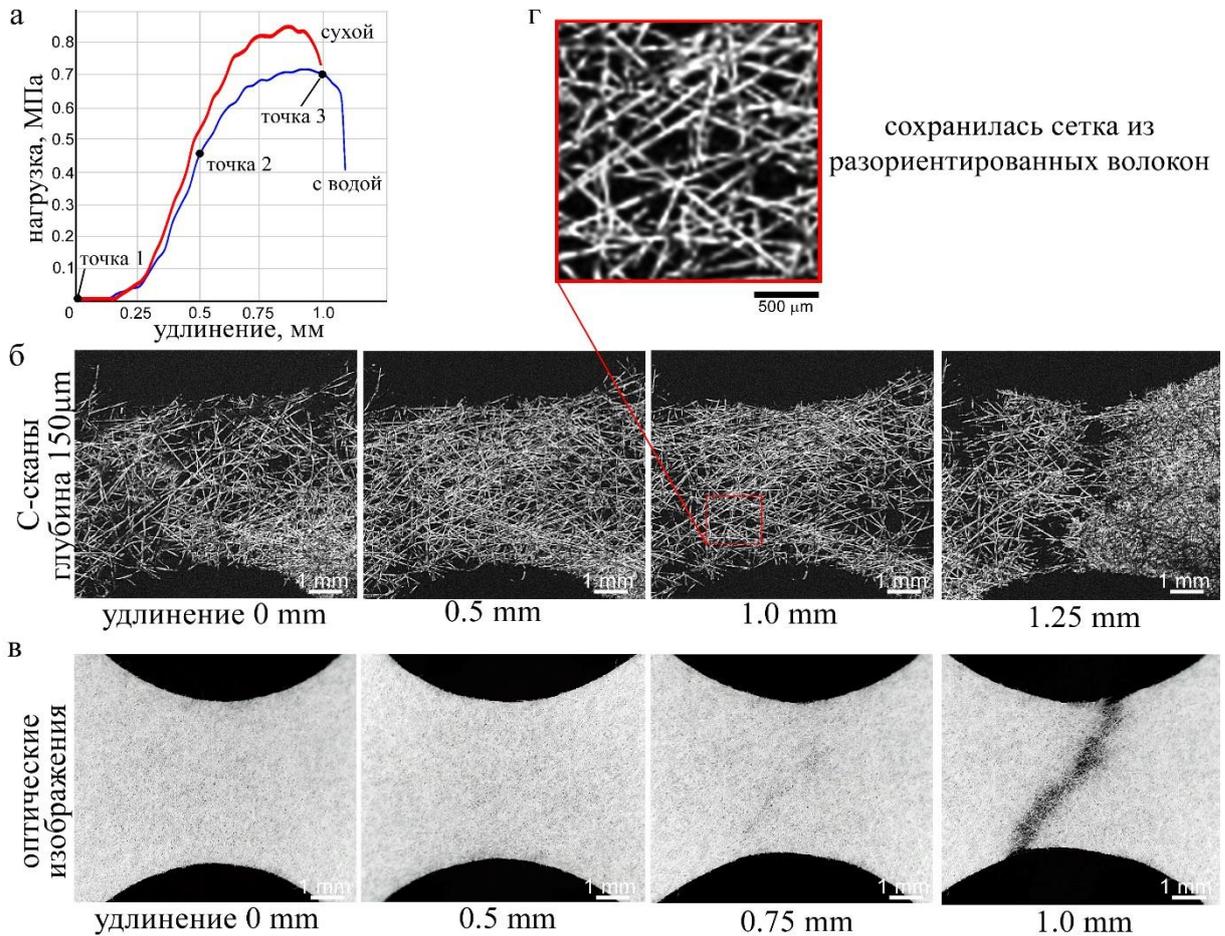


Рисунок 6.14 - Наблюдение трансформации микроструктуры плотного нетканого материала при растяжении. На диаграмме нагружения (а) отмечены деформации, при которых проводилась ультразвуковая визуализация (б). С-сканы отображают микроструктуру в объеме образца на глубине 150 мкм от поверхности. Оптические изображения (в), (увеличение X30) получены одновременно с нагружением сухого образца. Увеличенный С-скан (г) отображает сохранение разориентированной структуры волокон вплоть до разрушения. Рабочая частота линзы 200 МГц. [А6]

Анализируя результаты ультразвукового контроля, можно сделать вывод, что несмотря на существенные различия между размером волокон и диаметром фокусного пятна, импульсная акустическая микроскопия позволяет формировать информативные

изображения внутренней микроструктуры высокопористых нетканых матриксов. Положение и ориентация отдельных волокон и их изменение при растяжении хорошо прослеживаются в объеме материала при его растяжении (Рисунок 6.13б и 14б). Минимальное количество связей волокно-волокно в пористом матриксе позволяет переориентироваться волокнам вдоль направления нагрузки и их небольшому удлинению. На последнем шаге деформации матрикса (удлинение 2,25 мм) множественные разрывы волокон образуют макроскопические полости.

Рост числа связей волокно-волокно с увеличением прочности уменьшает его эластичность. При нагружении сухого и пропитанного водой матрикса (Рисунок 6.14а) различия практически не наблюдаются. При анализе ультразвуковых результатов выявлена стабильность разориентированной сетки из волокон на протяжении всего периода нагружения. Жесткая структура не давала переориентироваться волокнам вдоль оси нагружения, разрыв матрикса был мгновенным без формирования перетяжки, на последнем шаге нагружения (деформация 1,25 мм) наблюдается всего несколько волокон, первоначально ориентированных вдоль оси нагружения.

Несмотря на то что отдельные волокна ПГБ имеют хрупкий характер разрушения, нетканые материалы демонстрируют два различных режима разрушения: плавная перестройка ориентации волокон в объеме с последующим разрушением и мгновенный разрыв с сохранением первоначальной сетчатой структуры из волокон. Механизмы зависят от количества связей между волокнами.

### 6.3.3 Микромеханика гиперэластичных нетканых матриксов

В данном параграфе приводятся экспериментальные данные ультразвуковой визуализации процессов механического поведения нетканых матриксов из разноориентированных волокон PLLA. Полилактидные волокна благодаря своей молекулярной структуре обладают свойствами гиперэластичности, удлинение при разрыве может достигать 400–600% деформации. На Рисунке 6.15 представлено изображение микроструктуры нетканых материалов из PLLA и диаграмма нагружения. Кривые нагружения показывают наличие трех классических областей механического поведения случайной упаковки волокон: (1) начальная область (упругая зона), (2) линейная область и (3) область разрушения (Рисунок 6.15б). Видно, что точки экстремума — точки перехода из одной области в другую, возникают на диаграмме нагружения при одинаковых деформациях для всех образцов. Конец участка упругой деформации возникает при деформации 50%, когда наблюдалась первая точка экстремума.

Пластическая деформация показала значительное удлинение материала; максимум нагрузки (область 2-го пика) возникает при деформации около 400%.

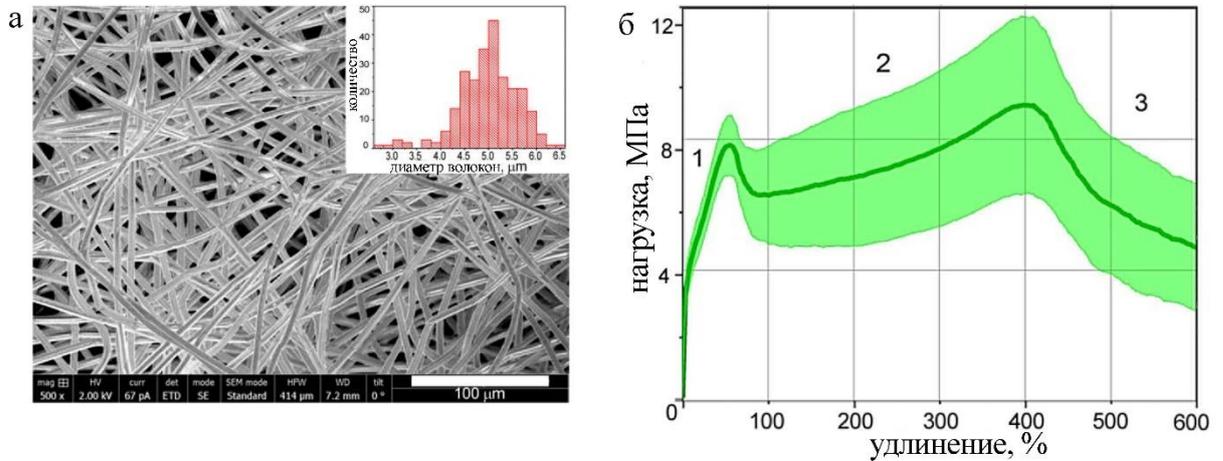


Рисунок 6.15 - Электронная микрофотография (а) с гистограммой разброса волокон по диаметру и усредненные кривые нагрузка-деформация со статистическим разбросом (б).

Для исследования процесса трансформации микроструктуры выбирались 6 деформаций на диаграмме нагружения, при которых тестируемый образец нетканого материала сканировался и изучался (Рисунок 6.16). В качестве контрольной глубины позиционирования С-сканов была выбрана срединная часть (150 мкм от поверхности). Толщина объема, отображаемого на ультразвуковых изображениях, составляла 50 мкм, что позволяло наблюдать за отдельными волокнами и оценивать изменения их диаметров и ориентации. Ультразвуковые данные дополняются оптическими микрофотографиями поверхности матрикса, полученными при тех же деформациях.

Волокна PLLA благодаря гидрофобности формируют интенсивное рассеянное излучение, что совместно с высокой степенью пористости позволяет беспрепятственно взаимодействовать фокусированному ультразвуковому пучку с отдельными волокнами и отображать их на акустических изображениях. На сканах первоначальной структуры нетканого матрикса отображены как выровненные, так и изогнутые волокна (Рисунок 6.16а). Изображения отображают сетку из разориентированных волокон.

На первом этапе нагружения, в упругой области диаграммы, скрученные и изогнутые волокна выпрямляются и ориентируются вдоль оси растяжения (Рисунок 6.16б, деформация  $\epsilon=30\%$ ). При такой деформации на изображениях видны участки первоначальной микроструктуры, соединенные распрявленными волокнами. Несколько пучков волокон ориентированы вдоль оси натяжения. В первой точке экстремума большая

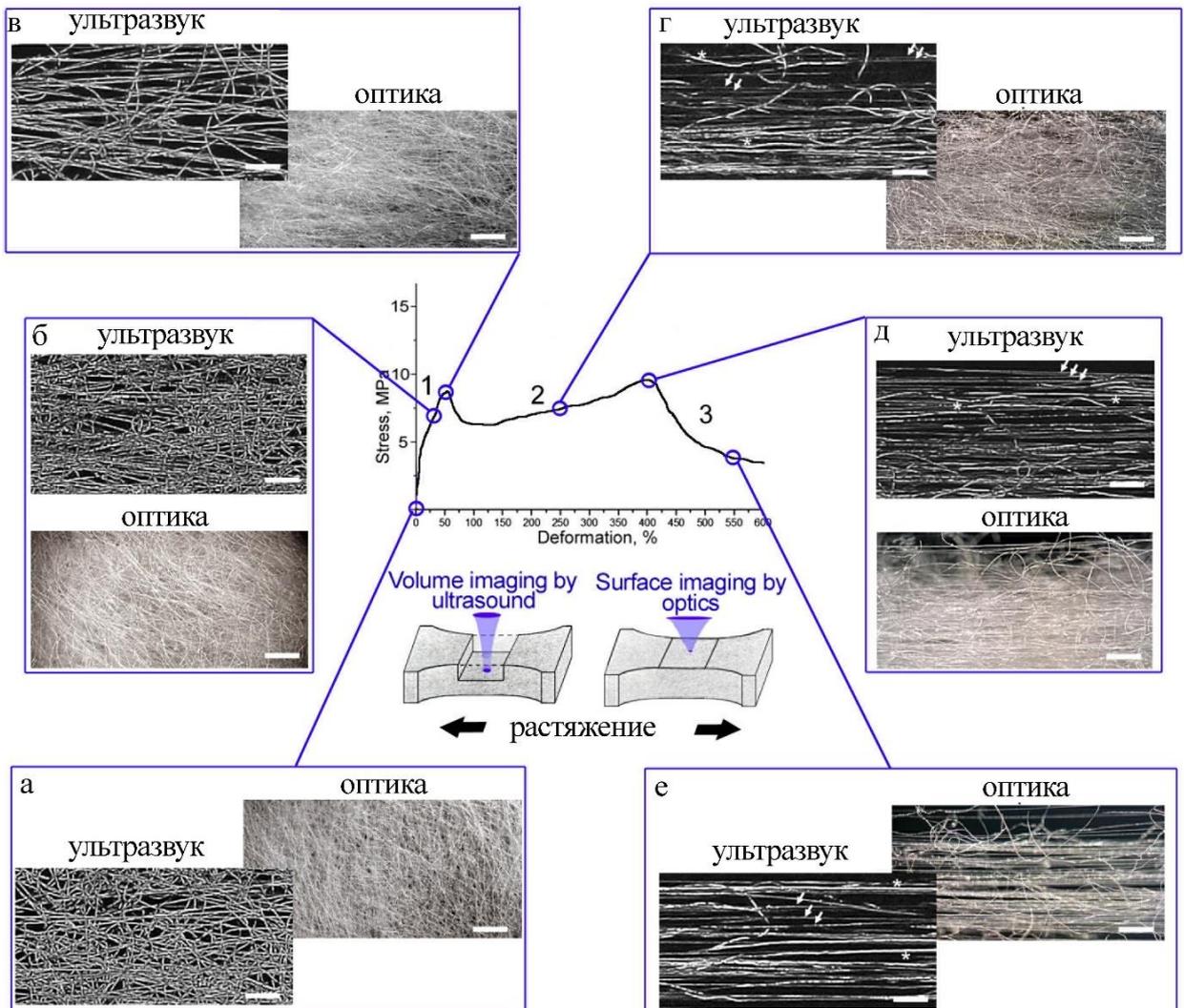


Рисунок 6.16 - Ультразвуковые и оптические изображения образца PLLA на разных этапах нагружения при деформациях 0% (а), 30% (б), 50% (в), 250% (г), 400% (д) и 550% (е). Оптические микрофотографии получены при увеличении X50. Ультразвуковые изображения (С-сканы) получены в центральной части на глубине 150 мкм. С-сканы отображают только волокна, входящие в узкий срез толщиной 50 мкм. (а)–(в) на ультразвуковых изображениях отображаются волокна исходного диаметра. На С-сканах (г)–(е) стрелками показаны истонченные волокна, образованные в результате удлинения и формирования перешейков, звездочками отмечены волокна исходного диаметра. Масштабная линейка 500 мкм. Рабочая частота линзы 200 МГц. [А4]

часть волокон ориентирована вдоль оси, именно по этим волокнам распределяется приложенное напряжение (Рисунок 6.16в,  $\varepsilon=50\%$ ). На С-сканах все волокна имеют одинаковую яркость, что свидетельствует о сохранности исходного диаметра волокон. Плотность упаковки волокон стала меньше, что видно на ультразвуковых изображениях.

Небольшая релаксация напряжения сразу после первой точки экстремума при деформации  $\varepsilon=50\%$  может свидетельствовать об образовании множественных перешейков в волокнах. Ультразвуковые изображения демонстрируют множественные распрямленные волокна разной яркости. Утоньшение волокон приводит к снижению эффективности рассеяния и падению амплитуд регистрируемых сигналов; волокна или участки волокон отображаются с меньшей яркостью (Рисунок 6.16г). Линейный участок диаграммы нагружения (Этап 2) соответствует непрерывному удлинению большинства волокон в объеме (деформация  $\varepsilon=250\%$ ). На оптических изображениях все еще присутствует множество скрученных волокон. По мере увеличения нагрузки деформированные тонкие волокна все чаще наблюдаются на ультразвуковых изображениях, пока большинство истонченных волокон не достигнет своего предела удлинения. Эта точка соответствует второму экстремуму и значению максимального напряжения при деформации  $\varepsilon=400\%$ . На С-скане (Рисунок 6.16д) наблюдаются ориентированные волокна малого диаметра. Упаковка волокон становится более плотной, а количество видимых волокон увеличивается по сравнению с микроструктурой материала, наблюдаемой при деформации  $\varepsilon=250\%$  (Рисунок 6.16г). После достижения предела удлинения тонкие волокна начинают разрываться, и общее количество волокон резко снижается. В начальной области 3 этапа на нагрузочной кривой оставшиеся волокна удерживают нагрузку и сохраняют целостность образца. Однако по мере дальнейшего увеличения нагрузки, волокна одно за другим удлиняются и рвутся. На последнем этапе нагружения при растяжении на  $550\%$  как на оптическом, так и на ультразвуковом изображении наблюдалась прореженная микроструктура (Рисунок 6.16е).

#### *Оценка количества волокон в вертикальном сечении при различных деформациях*

Фокусированный пучок при взаимодействии с одиночным волокном регистрирует только один обратно-рассеянный сигнал; переотражений внутри волокна, как и в промежутке между соседними вертикально расположенными волокнами, не формируется. При линейном сканировании волокон в направлении, перпендикулярном ориентации, на приемник будут приходить серии импульсов, каждый из которых будет соответствовать отдельному волокну. На основании данной особенности для высокопористых нетканых материалов были сделаны расчеты объемной доли волокон при различных удлинениях.

Количество волокон и плотность их упаковки подсчитывались на основе количества сигналов. При оценке учитывались формы и фазы сигналов. Количество волокон оценивали в ограниченном квадрате  $0,1 \times 1$  мм в вертикальном сечении образца, ортогональном оси растяжения. Данные расчета представлены в Таблице 6.4. Для наглядного отображения изменения плотности каркаса все изображения вертикальных срезов (В-сканы) были переведены в черно-белую цветовую схему. (Рисунок 6.17). Амплитуды эхо-импульсов брались по модулю, что обеспечивало наилучший контраст, но при этом терялись фазовые преобразования сигналов, применяемые для анализа числа волокон в сечении.

Таблица 6.4. Средняя плотность упаковки волокон в нетканом матриксе при разных деформациях.

Деформация, %	0	30	50	250	400	550
Количество волокон в центральной части на площади $0,1 \text{ мм}^2$ , $\pm 10$ шт	145	94	67	40	54	40
Средняя толщина матрикса, мкм	380	350	320	450	250	140
Средняя ширина матрикса, мм	5	3,7	3,3	3,3	3	2,4

Вертикальные сечения нетканых материалов при растяжении от 0 до 50% отображают плотную упаковку, количество волокон на площади  $0,1 \text{ мм}^2$  уменьшается до 70 волокон. Начальное удлинение каркасов, соответствующее упругому участку кривой напряжение-деформация, сохраняет первоначальные диаметры и структуру волокон, однако ориентация закрученных и скрученных волокон меняется (Рисунок 6.17, С-сканы). Геометрия образца деформируется, ширина в центральной части становится меньше, как и общая толщина (Рисунок 6.17,  $\varepsilon=0, 30$  и  $50\%$ ). Диагональные волокна видны на С-скане, полученном при деформации 50%. Напряжение после точки первого экстремума релаксирует за счет образования множественных локальных перешейков в объеме образца. В вертикальном сечении при деформации 250% обнаружено увеличение расстояния между волокнами и снижение плотности упаковки исследуемого образца до 40 волокон на  $0,1 \text{ мм}^2$ . При этом средняя толщина матрикса увеличивается до 450 мкм. Вблизи точки второго экстремума волокна в объеме реорганизовались в плотный пучок, выровненный вдоль оси нагружения. На пике прочности при деформации 400% объемная доля волокон увеличилась по сравнению с предыдущей точкой деформации (250%) и составила 54 волокна на  $0,1 \text{ мм}^2$ , но образец стал тоньше (Рисунок 6.17,  $\varepsilon=250$  и  $400\%$ ).

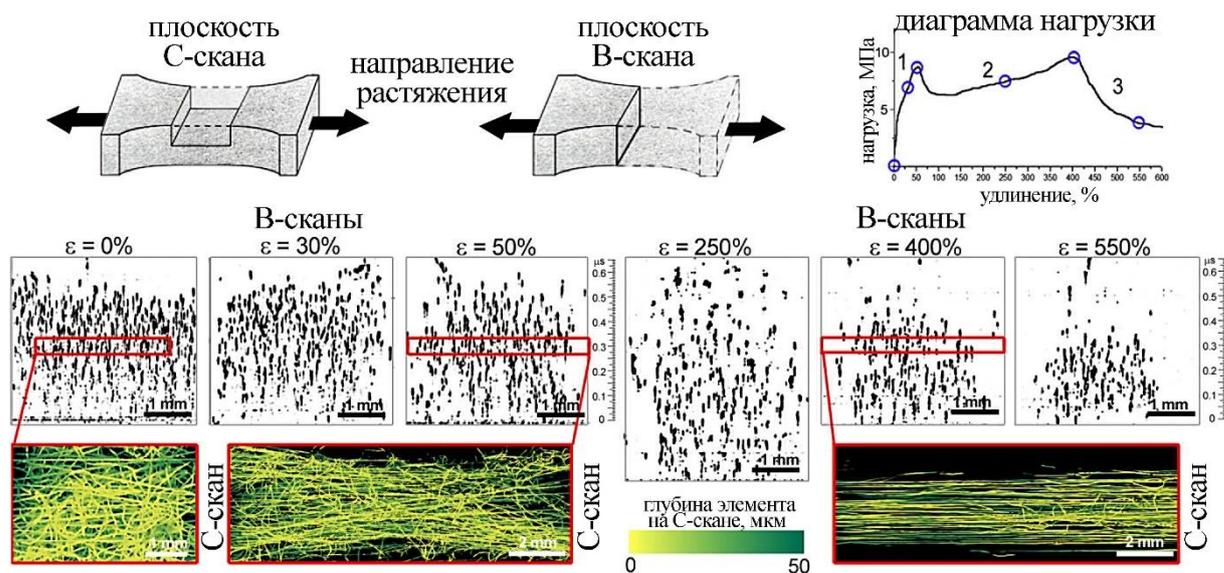


Рисунок 6.17 - Ультразвуковые изображения плотности упаковки волокон на разных стадиях деформации  $\epsilon$ . В-сканы получены в центральных областях нетканого образца. Для отображения вертикальных сечений (В-сканов) амплитуды сигналов брались по модулю. Цветные С-сканы изображают распределение волокон по толщине 50 мкм на средней глубине каркаса под нагрузкой, соответствующей двум пиковым точкам при удлинении 50 и 400%. Рабочая частота линзы 200 МГц. [А4]

В ходе ультразвуковых исследований впервые были описаны процессы механического поведения нетканых матриц из PLLA при упругих и пластических деформациях. Основные закономерности можно сформулировать следующим образом:

- при упругих деформациях волокна, сохраняя первоначальный диаметр и структуру, ориентируются вдоль оси растяжения.
- когда большая часть растянутых волокон исходного диаметра вытягивается, нетканый материал характеризуется первым максимумом на диаграмме нагружения и область упругих деформаций заканчивается.
- удлинение матриц начинается с падения напряжения за счет образования многочисленных перетяжек в волокнах. Нетканый материал становится разреженным, уменьшается диаметр волокна, увеличивается расстояние между волокнами.
- максимальная нагрузка (второй максимум) на матрицах возникает, когда большинство утоньшенных волокон ориентировано вдоль направления нагружения. Волокна испытывают нагрузку, близкую к пределу прочности. Образец теряет свою стабильность после разрывов многочисленных тонких волокон.

- последняя стадия нагружения соответствует удлинению и разрыву волокон, наиболее искривленных изначально. Они поддерживают прикладываемую нагрузку и поочередно разрываются.

Последовательность процессов при упругой деформации и удлинении матрикса играет важную роль в тканевой инженерии прежде всего для прогнозирования поведения клеток в условиях внешних нагрузок. Изменение жесткости, пористости, ориентации волокон или образования утоньшений на волокнах может существенно повлиять на адгезию, миграцию и дифференцировку клеток на поверхности и в объеме матрикса. Понимание свойств каркасов и их поведения приоткрывает завесу к знаниям о регулировке дифференцировки клеток посредством механотрансдукции.

#### 6.4 Выводы

В Главе приведены результаты разработок методов и подходов ультразвуковой визуализации высокого разрешения для исследований и неинвазивной оценки объемной микроструктуры материалов и объектов для тканевой инженерии и регенеративной медицины. Методики основаны на анализе взаимодействия высокочастотного ультразвукового пучка с малоразмерными сферическими и цилиндрическими элементами в объеме материалов. Диаметры таких структурных элементов составляют единицы микрометров, что меньше по сравнению с длинами волн зондирующего ультразвука. Визуализация протяженных элементов (волокон) в объеме объектов обеспечивается с применением двух типов линз: первая линза на рабочей частоте 200 МГц и угловой апертурой  $11^\circ$ , вторая — на частоте 50 МГц, но с угловой апертурой  $30^\circ$ . Два типа линз обеспечивают анализ структуры в зависимости от плотности волокон в исследуемом объекте. В обоих случаях формирование ультразвуковых изображений идет за счет регистрации обратно-рассеянных сигналов от цилиндрических элементов. Прием рассеянного излучения зависит от геометрии сходящегося пучка и от длины волны зондирующего излучения, а также от диаметра и угла наклона волокон по отношению к оси пучка. Аксиальное разрешение 40 и 25 мкм, определяемое временной шириной ультракоротких зондирующих импульсов (50 и 200 МГц соответственно), позволяет регистрировать отдельно эхо-импульсы от элементов, расположенных на разной глубине в объеме биологических объектов, и строить на их основе послойные акустические изображения. Экспериментально выявлено, что фокусированные ультразвуковые пучки позволяют визуализировать единичные элементы размером  $3\div 5$  мкм.

Развиты ультразвуковые методики отображения и характеристики объемной микроструктуры нативных и децеллюрезированных тканей — диафрагмы, легких, кожных покровов, основанные на получении акустических изображений горизонтальных сечений (С-сканов), а также вертикальных сечений образца (В/D-скан), получаемых при динамическом изменении положения фокуса внутри объекта и последующего полутонного отображения элементов структуры. Формирование контрастных В/D-изображений с высоким разрешением обеспечивается за счет пошагового механического перемещения фокальной области ультразвукового пучка вглубь образца и одновременном линейном движении линзы вдоль поверхности объекта. Важным условием для применения В/D-режима сканирования является сохранение геометрии зондирующего пучка при его смещении с поверхности вглубь объекта. При регистрации эхо-импульсов от элементов структуры, расположенных на разной глубине образца, формируется изображение среза объекта с вертикальной разверткой в микрометрах по глубине. Полученные результаты акустомикроскопических исследований показали высокую чувствительность используемого метода не только при обнаружении микроскопических пузырьков и воздушных включений, но и локальных вариаций плотностей тканей в объеме объектов. Высокая чувствительность фокусированного ультразвукового пучка к вариациям плотности в объеме биологических объектов позволяет наблюдать элементы микроструктуры размерами 15 мкм на глубине до 5 мм.

Теневые методики анализа и визуализации микроанатомического строения биологических тканей основаны на анализе затухания ультразвуковых сигналов при прохождении через объект. Локальные вариации затухания сигнала происходят в результате распространения ультразвукового пучка через разные ткани и границы раздела, либо в результате взаимодействия с конгломератами рассеивателей. В качестве опорного сигнала используется сигнал от поверхности подложки, где расположен объект. При сканировании поверхности подложки в фокальной плоскости линзы формируется растровое изображение объекта, отображающее локальные вариации опорного сигнала. Полученное изображение передает интегральное строение биологического объекта.

Разработана и развита методика по ультразвуковой визуализации микроструктуры в объеме материалов под действием механической нагрузки в условиях водной среды. Такой подход открывает широкий диапазон принципиальных возможностей для изучения микромеханического поведения материалов и биологических объектов в условиях, имитирующих естественные процессы в живом организме. Подход реализуется за счет совмещения импульсного акустического микроскопа с горизонтальной машиной механического нагружения. Особенностью такого комплексного подхода является

возможность полного погружения образца в иммерсионную жидкость во время механического нагружения. В результате экспериментальных исследований выявлены особенности микромеханического растяжения отдельных волокон и 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 восстанавливать внутреннюю структуру нетканых материалов в любой горизонтальной секущей плоскости. 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 волокнами.

## Глава 7. Ультразвуковая визуализация многослойных армированных углепластиков

Армированные композиты вошли в число основных видов конструкционных материалов, применяемых в современных технологиях. Проблема их прочности и надежности остается актуальной как для фундаментальных исследований в области материаловедения и механики композитов, так и для их практического применения, в первую очередь в авиационных и аэрокосмических технологиях. Понимание процессов трансформации и эволюции микроструктурных повреждений под действием статических и усталостных нагрузок является задачей актуальной и до конца нерешенной. Получение новых данных о механике армированных композитов под нагрузкой оказывается возможным только при детальном изучении процессов разрушения в объеме углепластиков, осуществляемом при прямой визуализации их объемной микроструктуры с достаточным пространственным разрешением. Такая визуализация обеспечивается применением методов ультразвукового видения высокого разрешения. Подобная техника позволяет наблюдать зарождение и развитие структурных дефектов в объеме углепластика, дает возможность оценивать влияние ранее сформировавшихся повреждений на зарождение и развитие новых структурных нарушений при возрастании нагрузки и, наконец, оценивать остаточную прочность (ресурс) материала в целом.

В главе описаны авторские методики ультразвукового видения высокого разрешения и их применение для изучения процессов структурных изменений в объеме армированных композитов под действием механических нагрузок [А45–61]. В работе отражено применение двух методик исследования. Первая — поэтапная с циклами нагрузки-разгрузки и ультразвуковым сканированием образца ненагруженного образца на разных этапах испытаний. Вторая — наблюдение механизмов зарождения, роста и развития повреждений в образцах в динамике без снятия прикладываемой нагрузки. Такая методика реализуется при исследовании тонких образцов за счет сопряжения миниатюрной системы нагружения (до 700 кг) с акустическим микроскопом.

### 7.1 Введение

Исследования по изучению механизмов разрушения армированных композитов активно ведутся на протяжении нескольких десятилетий. Предполагается, что необратимая деформация и разрушение армированных композитов при механических нагрузках не сводится к единичному акту хрупкого или пластического разрушения, что свойственно макроскопически однородным материалам [310–312]. Разнообразие

элементов в армированных композитах, существенная разница в механических свойствах волокон и связующего материала; огромная поверхностная площадь сопряжения волокна и матрицы — все эти факторы определяют многоуровневый характер разрушения армированных композитов. Опыт показывает, что процесс разрушения в углепластике обычно разделяется на множественные элементарные акты нарушения сплошности в разных областях объема образца [310–312]. При поступательном росте приложенной нагрузки образцы проходят несколько стадий структурных изменений [310, 311]. Начиная от микроразмерных и заканчивая повреждениями макроуровня, вплоть до полного выхода из строя композита. Каждый вид механической нагрузки вносит свои особенности в процесс разрушения композитов.

При квазистатическом нагружении процесс разрушения углепластиков можно рассматривать как последовательность состояний с нарастающим уровнем деформации образца по мере увеличения приложенной нагрузки. Процесс разрушения можно было бы остановить на любой стадии нагружения с сохранением достигнутой дефектной структуры. Считается, что перерывы в нагружении оказывают минимальное влияние на процесс разрушения — динамика образования повреждений будет одинаковой в случаях нагружения с паузами и без них. Структура повреждений, достигаемая в момент остановки, может быть исследована двумя способами — *in situ*, когда образец находится под постоянной нагрузкой, равной ее величине в момент остановки, или в ненагруженном образце после снятия нагрузки. Первый подход предусматривает изучение «замороженной» топологии индуцированных структурных нарушений в предположении, что явления ползучести не важны. Второй позволяет иметь дело с той же структурой дефектов, но потенциально менее выраженной из-за возможного уменьшения расстояний между краями трещин и расслоений после снятия нагрузки.

Способ последовательного, пошагового нагружения композитов для исследований структурных изменений является основным для получения информации об их динамике. Эти данные важны для двух актуальных целей: 1) выяснение механизмов необратимой деформации и разрушения в композитах; 2) установление вклада исходных (производственных) структурных дефектов в развитие процессов разрушения армированных композитов.

Образование нарушений целостности и их развитие обычно распознают по появлению ступенек и нелинейных участков на кривой растяжение-напряжение, а также по регистрации сигналов акустической эмиссии из объема образца в процессе нагружения [313–316]. Данные, полученные таким образом (акустической эмиссией), указывают только на наличие процессов нарушения непрерывности. Для получения информации о

типах возникших несплошностей, их расположении в образце, геометрии и размерах следует применять методы визуализации. Визуализационный метод должен иметь достаточное пространственное разрешение, с одной стороны, и позволять наблюдать трехмерную микроструктуру на различных глубинах внутри объема образца, с другой стороны. Традиционные методы визуализации — оптические, электронные, зондовые — обладают высоким разрешением, что позволяет отображать на изображениях как отдельные армирующие элементы, так и большинство дефектов сплошности, но только с поверхности образца. Тем не менее большая часть наших нынешних знаний о структурных изменениях в процессе нагружения была получена благодаря использованию этих микроскопических методик — путем наблюдения за динамикой структурных изменений на поверхности образца или путем визуализации срезов или расщепленных граней образцов. Однако такие методы не могли быть применены для наблюдения за динамикой процессов разрушения в объеме армированных композитов — зарождения микроскопических дефектов, их роста и накопления, трансформации в мезо- и макроскопические протяженные разрушения.

В связи с этим разработка и применение неразрушающих методов исследования объемной микроструктуры в армированных композитах в режиме реального времени является актуальной для науки о композитах. Для исследования процесса механического разрушения композитов перспективно использовать метод прямого контроля механического нагружения образца в сочетании с методами визуализации. Метод должен обладать высоким разрешением для выявления единичных актов структурных изменений. Среди существующих микроскопических методов только высокоразрешающая компьютерная микротомография [317–320] и методы высокочастотного ультразвукового видения [195, 321–324] обладают необходимым пространственным разрешением и глубиной проникновения для изучения объемной микроструктуры и выявления дефектов внутри армированных композиционных материалов и изделий.

Ультразвук традиционно используется как инструмент для изучения и оценки структуры армированных композитов — на низких частотах 3–10 МГц в качестве промышленного средства неразрушающего контроля; на более высоких частотах 12–20 МГц в качестве метода исследования и оценки интегральной структуры в объеме композита. С этой целью изучаются особенности распространения ультразвука через образцы по всему интервалу углов падения (измерение анизотропии скорости звука в армированных композитах [325, 327] и метод полярных диаграмм [326]), изучается распространение лэмбовских волн вдоль слоев углепластикового ламината [327] и др. Импульсная акустическая микроскопия на частотах 50–200 МГц представляет собой

эффективный и доступный способ наблюдать микроструктуру объектов со сложной пространственной организацией на достаточной глубине в объеме материала. Амплитуды отраженных или рассеянных эхо-импульсов критически зависят от разности акустических импедансов сопряженных сред; в частности, воздушные границы, пустоты и другие повреждения в углепластике являются эффективными отражателями и рассеивателями ультразвука [А48,50]. Естественный контраст для ультразвукового контроля ограничен только затуханием сигнала в объеме образца. Кроме того, устройства импульсной акустической микроскопии могут быть совмещены с испытательной машиной в единый комплекс для прямого наблюдения в реальном масштабе времени процессов структурных изменений в объеме образцов в ходе их механического нагружения [А46,47,49].

## 7.2 Взаимодействие ультразвука с простыми структурными элементами в объеме углепластиков

Адаптация приборной базы к материалам и объектам определенной категории и разработка методологических подходов является немаловажной частью при проведении фундаментальных исследований в науке и технике. Для развития подходов необходимо аналитическое представление взаимодействия ультразвуковых фокусированных пучков с простыми элементами, расположенными в объеме материала. Понимание принципов и механизмов отражения и рассеяния высокочастотных ультразвуковых пучков, а также анализ эффективности приема обратно распространяющихся ультразвуковых сигналов являются основой при получении и интерпретации экспериментальных данных.

Армированные углепластики можно разделить на несколько простых компонентов, а именно: углеродные волокна, полимерная матрица и воздушные включения или пустоты. Вариации и сочетание отдельных элементов в композите позволяет визуализировать внутреннюю микроструктуру с помощью сфокусированного ультразвукового пучка. Отдельные волокна, диаметр которых значительно меньше диаметра фокального пятна и длины волны зондирующего ультразвука, не могут генерировать достаточно отраженного или рассеянного излучения. Однако волокна в объеме слоя расположены хаотично, они склеены эпоксидной смолой и имеют неравномерное распределение, что можно рассматривать как локальные вариации плотности упаковки волокон. Конгломераты волокон, ориентированные в одном направлении, генерируют обратно-рассеянное излучение, которое регистрируется акустической линзой. С другой стороны, плохое смачивание волокон полимерным связующим приводит к появлению пустот вдоль волокон, которые также являются

эффективными рассеивателями зондирующего ультразвукового пучка. Все эхо-импульсы, приходящие из объема единичного слоя, имеют низкие амплитуды, но достаточные для визуализации.

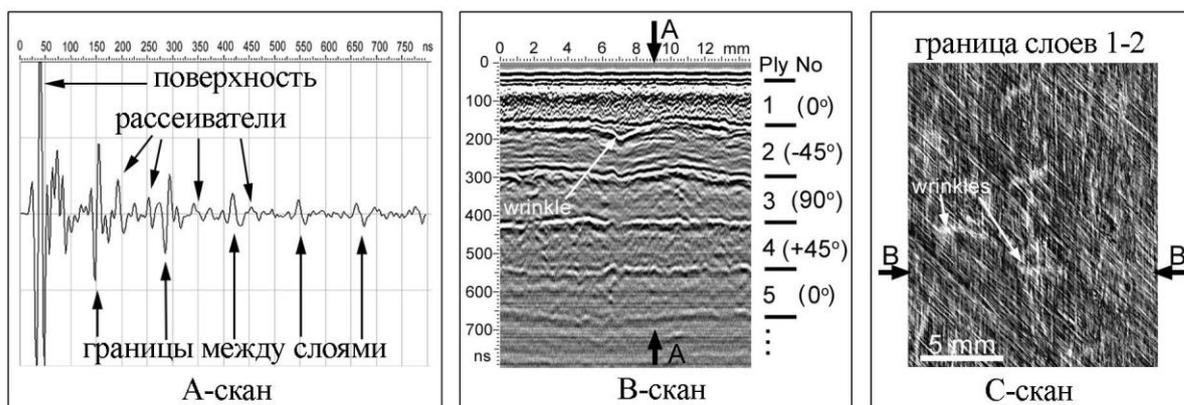


Рисунок 7.1 - Эхограмма (А-скан), В-скан и С-скан углепластика, полученные с помощью акустической линзы на рабочей 100 МГц. Толщина слоя 185 мкм. АА — позиция А-скана, ВВ — позиция В-скана. [А46]

Основными элементами слоистой структуры углепластиковых ламинатов, отображаемые на эхограммах и В-сканах, являются границы слоев. Несмотря на одинаковый акустический импеданс слоев, фокусированные импульсы эффективно отражаются на границах благодаря тонкой прослойке эпоксидной смолы между слоями. Из-за равных толщин слоев эхо-импульсы от их границ образуют эквидистантную систему эхо-импульсов (Рисунок 7.1, А-скан). Соответственно, на В-сканах возникает ряд параллельных черно-белых линий, отображающих слоистую структуру ламината и геометрию упаковки слоев (Рисунок 7.1, В-скан). Зондирующий импульс длительностью  $1,5 \div 2$  колебания ( $\sim 40$  нс) после отражения представляется в виде групп из 3–4 белых/черных линий. Белые и черные линии на В-сканах изображают положительную и отрицательную составляющие зондирующего сигнала. На эхограмме и В-скане видно, что внутри каждого слоя между сигналами от его границ имеются эхо-импульсы, обусловленные структурными элементами или внутрислойными дефектами. Основными элементами, формирующими эхо-импульсы внутри слоя, являются группы волокон. Слои формируются двумя способами — либо плотной параллельной укладкой волокон в слой препрега, либо переплетением волокон для формирования листов углеродной ткани. В обоих случаях рельеф слоевых заготовок оказывается не планарным, и при формировании ламината неровности рельефа заполняются полимерным связующим. В случае препрега связующее образует узкие (шириной, сравнимой с диаметром нити) протяженные полосы,

лежащие между соседними нитями и параллельные им. По существу, слой в ламинате можно рассматривать как слой связующего с одномерным периодическим распределением волокон в его сечении — их плотной упаковкой в местах первоначального расположения нитей и разряженной — в промежутках между нитями. Поперечный размер такой периодичности, определяемый диаметром углеродной нити, сравним с размером фокального пятна зондирующего пучка. Различие в свойствах полос с разной плотностью армирующих волокон определяет возможность отображения упаковки углеродных нитей в слое. С-скан, представленный на Рисунке 7.1, отображает структуру границы раздела первого и второго слоев ламината с различной ориентацией армирующих волокон —  $0^\circ$  и  $+45^\circ$ . На изображении хорошо видна ориентация армирующих волокон в обоих граничащих слоях. Светлые полосы, возникающие вдоль направления волокон связаны с неравномерным распределением связующего в промежутках между нитями. Более яркие линии вдоль волокон могут возникать в результате возникновения зон потери адгезии между углеродной нитью и связующим, в том числе и в результате формирования множественных дефектов адгезии между связующим и углеродными волокнами в составе нити.

Еще одним элементом, обычно наблюдаемым на акустических изображениях объемной микроструктуры углепластиков, являются складки слоев. В благоприятных случаях непараллельности укладки заполняются связующим — образуются карманы связующего, характеризующиеся повышенным отражением ультразвука от таких областей. На С-скане складки на границе раздела слоев отображаются как светлые пятна на структуре ориентированных нитей; на В-скане складка изображается как расщепление линии, отображающей границу раздела (Рисунок 7.1). Отражение на границах слоев обеспечивается тонкими пограничными слоями полимерного связующего на границе между слоями. Эффективность отражения существенно зависит от толщины этого промежуточного слоя; она характеризуется абсолютной величиной коэффициента отражения  $R$  от слоя:

$$R = \frac{1 - (\rho_e c_e / \rho_{gr} c_{gr})^2}{1 + (\rho_e c_e / \rho_{gr} c_{gr})^2 + 2i \cdot (\rho_e c_e / \rho_{gr} c_{gr}) \cdot \text{ctg} \{2\pi (f/c_e) \cdot h\}}. \quad (1)$$

Для расчета акустического импеданса  $\rho_{gr} c_{gr}$  в углеродном преграде используется величина  $c_{gr} \approx 3900$  м/с скорости продольного звука поперек направления укладки армирующих углеродных волокон и величина теоретической плотности для графита:

$\rho_{gr}=2,2 \text{ г/см}^3$ . Акустические параметры эпоксидной смолы:  $\rho_e \approx 1,0 \text{ г/см}^3$ ,  $c_e \approx 2700 \text{ м/с}$ ; используются для оценки акустического импеданса  $\rho_e c_e$  полимерной матрицы. Результаты расчета (Рисунок 7.2) показывают, что с возрастанием толщины связующего слоя растет доля излучения, отраженного от границы слоя и, соответственно, яркость этой границы на акустических изображениях прежде всего на горизонтальных сечениях (С-сканах). Следует отметить, что величина эхо-импульса приобретает заметную величину уже при толщинах промежуточного слоя, сравнимых с характерными размерами армирующих единиц — нитей и волокон. Соответственно, такая зависимость является одним из основных механизмов акустического контраста при отображении внутренней микроструктуры в объеме углепластика. В тканых углепластиках изгиб нитей при их переплетении приводит к формированию регулярной 3D-системы карманов связующего, ясно отображаемой на последовательности акустических изображений — С- и В-сканах (Рисунок 7.3). На С-сканах тканых композитов наблюдается регулярная структура ярких пятен с повышенной отражательной способностью, обусловленная повторяющейся пространственной структурой карманов связующего, образуемых топологией наложения нитей в ткани.

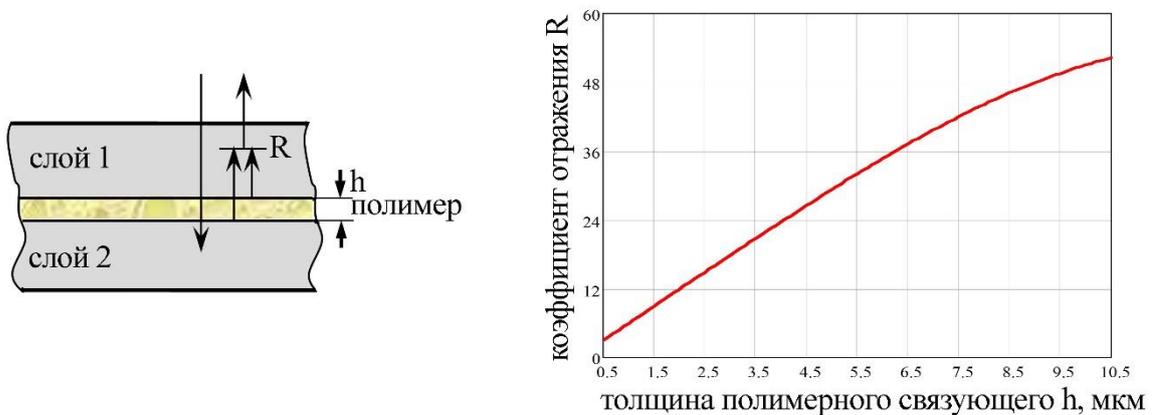


Рисунок 7.2 - Зависимость абсолютной величины коэффициента отражения R (на рабочей частоте 50 МГц) от толщины слоя h полимерного связующего между двумя слоями. [А56]

Перечисленные механизмы формирования изображений внутренней микроструктуры углепластиков отвечают за визуализацию объемной микроструктуры в отсутствии дефектов сплошности. Дефекты сплошности играют ведущую роль в оценке состояния композитного материала, т. к. именно через них проявляются необратимые структурные изменения под действием внешних нагрузок и протекают процессы разрушения в композитах. Дефекты сплошности могут возникать в виде микропор, пустот, газовых включений. Как правило, пористость является структурным

технологическим дефектом, формируемым на стадии изготовления материала или изделия. Пустоты и пузыри являются идеальными отражателями и рассеивателями, их присутствие легко обнаруживается на акустических изображениях. Однако существует проблема адекватной передачи формы и размеров для пор, пустот и включений, поскольку при отражении от наклонной или искривленной поверхности отраженное излучение может не попадать в угловую апертуру фокусирующей системы при его приеме. В виде ярких пятен обычно отображаются верхние части дефектов, либо в виде темных пятен (теней) контуры пустот на границах слоев.

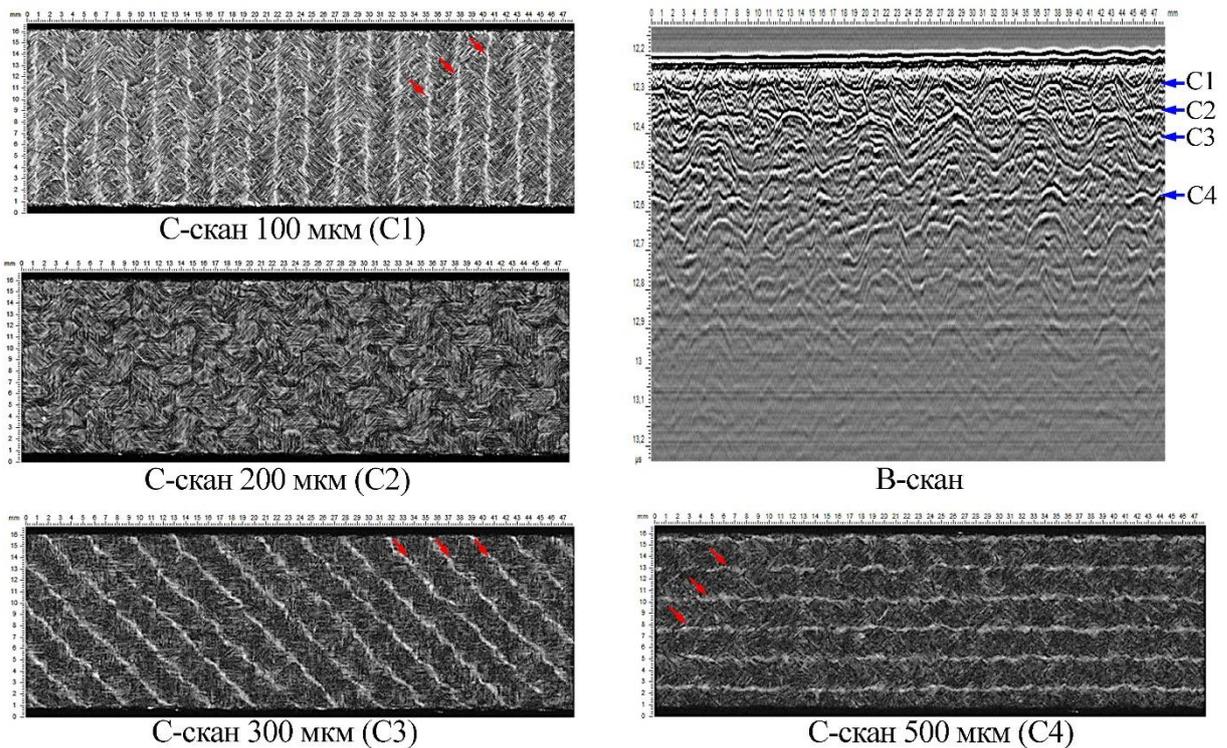


Рисунок 7.3 - Последовательные С-сканы углепластика, изготовленного из углеродной ткани. Стрелками обозначены карманы связующего между слоями. Рабочая частота линзы 100 МГц.

Важнейшим элементом дефектной микроструктуры в армированных композитах, отображаемым только с использованием ультразвуковых методов высокого разрешения, являются области потери адгезии между волокном и полимерным связующим, наблюдаемые вдоль углеродных нитей. Как показывают эксперименты, расслоения на границах раздела оказываются вытянутыми вдоль армирующих элементов. Они могут носить характер технологических дефектов, но часто возникают при внешнем нагружении различного характера — при растяжении и изгибе такие отслоения оказываются начальным этапом процесса необратимых структурных нарушений. При этом главным

фактором оказывается протяженность отслоения; толщина отслоения значения не имеет — берега отслоения могут расходиться на субмикрометровые расстояния. При любых таких расстояниях передача смещения атомов из стационарных позиций через протяженный дефект отсутствует. Максимальный коэффициент отражения на протяженных неоднородностях структуры близок к единице ( $R \approx 1$ ), поэтому импульсы от расслоений имеют большую амплитуду, что облегчает визуализацию проецируемых поврежденных участков ламината. С другой стороны, повышенная амплитуда от расслоений может использоваться в качестве опорного сигнала для выявления микромасштабных повреждений, возникающих в верхнем слое. Внутрислойные повреждения (растрескивание матрицы и разрывы волокон) приводят к локальному ослаблению принимаемого эхо-импульса, что проявляется в виде эффектов теней на фоне ярких расслоений. Эти принципы лежат в основе всех ультразвуковых устройств; однако только использование высокочастотных ультразвуковых пучков с малой длительностью зондирующих импульсов обеспечит обнаружение вариации принимаемых эхо-импульсов с микрометровым разрешением. Используя вариации таких сигналов, можно проводить визуализацию микроструктуры углепластиков по глубине с высоким разрешением. [A45-60]

### 7.3 Трансформация микроструктуры углепластиков под действием внешних нагрузок

#### 7.3.1 Отображение ударных повреждений в объеме композитов

В этом исследовании акустическая микроскопия на частоте 50 МГц была применена для рассмотрения различных типов толстых ламинатов с укладкой  $[+45^\circ/0^\circ/90^\circ/-45^\circ]_{NS}$  и толщиной 4,5 мм. Возможности 3D-ультразвуковой визуализации с высоким разрешением были использованы для выявления всего спектра структурных нарушений, вызванных низкоскоростным ударом с энергией 30 Дж [A50]. Применение импульсной акустической микроскопии обеспечило наблюдение развития межслоевого расслоения вдоль направления укладки, начиная от слабо выраженных повреждений поверхностных слоев до протяженных расслоений в средней части укладки слоев ламината. В отличие от ранее использованных низкочастотных вариантов систем акустической визуализации, высокочастотный способ позволяет наблюдать за эволюцией расслоения на всех границах каждого слоя и выявлять возникновение трещин в матрице, отслоений на границах волокна и связующего, разрывов пучков волокон внутри слоев.

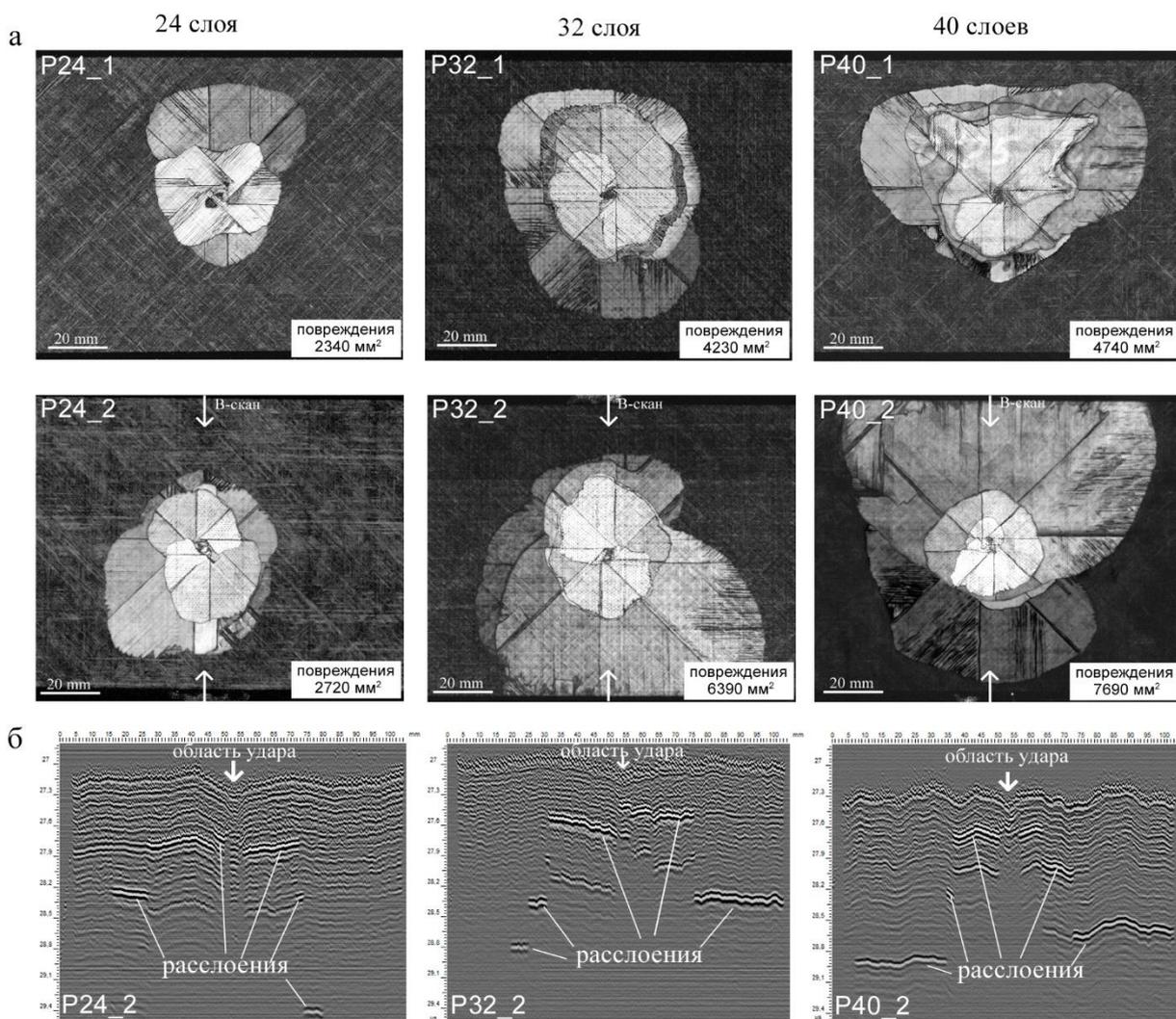


Рисунок 7.4 - С-сканы (а) интегральных повреждений в углепластиках с разным количеством слоев. Яркость областей на С-сканах соответствует расположению отслоения по глубине образца. В-сканы (б) образцов, прошедших через точку удара, отображают границы раздела слоев и положения отслоений. Рабочая частота линзы 50 МГц. [А50]

Классическая ультразвуковая оценка ударных повреждений в объеме образцов проводилась путем визуализации проецируемых поврежденных участков ламината. На Рисунке 7.4а представлены изображения интегральных поврежденных участков ламинатов. Яркость поврежденных участков на изображениях уменьшается с увеличением глубины поврежденного интерфейса. Темные линии на ярком поврежденном участке соответствуют контурам каждого межслоевого расслоения, а также теням изломов волокон и теням растрескивания матрицы вдоль ориентации волокон. Как показано на С-сканах, проецируемые поврежденные области уменьшаются за счет уменьшения количества слоев, кроме того, толстослойные ламинаты (левый столбец) имеют меньшее количество теней растрескивания матрицы. Следует отметить, что интегральный С-скан отображает максимальную поврежденную область, но местоположение каждого

отслоения определить не удалось. Распределение повреждений можно обнаружить послойной визуализацией с обеих сторон. Положение и распределение повреждений по толщине также представлены на В-сканах.

На В-сканах образцов (Рисунок 7.4б), прошедших через точку удара, показаны границы слоев и положения расслоений по глубине. Верхняя поверхность экземпляров шероховатая. Короткий зондирующий импульс чувствителен к шероховатости поверхности образца, что является причиной сильной волнистой структуры на В-сканах. Проходящий через воду зондирующий луч (скорость звука при погружении в воду  $c_w$  составляет 1500 м/с) отражается от поверхности образца и возвращается к акустической линзе. Сигналы, полученные в каждой точке от шероховатой поверхности, имеют разное время прибытия, которое фиксируется на изображении. Например, на В-скане образца P40 (правая колонка) отклонение сигнала  $\Delta t$  в 200 нс соответствует шероховатости поверхности  $d$ , равной:

$$d = \frac{1}{2} \cdot c_{water} \cdot \Delta t = \frac{1}{2} \cdot 1.5 \cdot 200 = 150 \mu m .$$

Эти отклонения постоянны по толщине ламината, а сигналы, отраженные на внутренних поверхностях раздела, повторяют профиль волнистости поверхности, поскольку слои параллельны друг другу.

#### *Послойная томографическая ультразвуковая визуализация*

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 7.5 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. Изображения были получены путем поочередного сканирования передней и задней поверхностей ламинатов, что обеспечивает визуализацию участков повреждения с минимальными теневыми эффектами от протяженных отслоений, расположенных в центральной части образцов. Последовательности укладки в слоистых материалах обеспечивают форму расслоения между слоями, близкую к треугольникам, образованным ориентацией волокон в верхнем и нижнем слоях на границе раздела; внутренний угол приблизительно равен  $45^\circ$  в сочетании ( $\pm 45^\circ$  и  $0^\circ/90^\circ$ ) слоев. Обычно ламинаты имеют отслоения в форме двойного треугольника, симметричные точке удара (Рисунок 7.5). Распространение повреждений по

глубине происходит за счет вращения поврежденных участков при переходах с одной границы раздела на другую до максимума поврежденной области вблизи центральной плоскости симметрии, после чего направление вращения изменяется из-за изменения последовательности укладки.

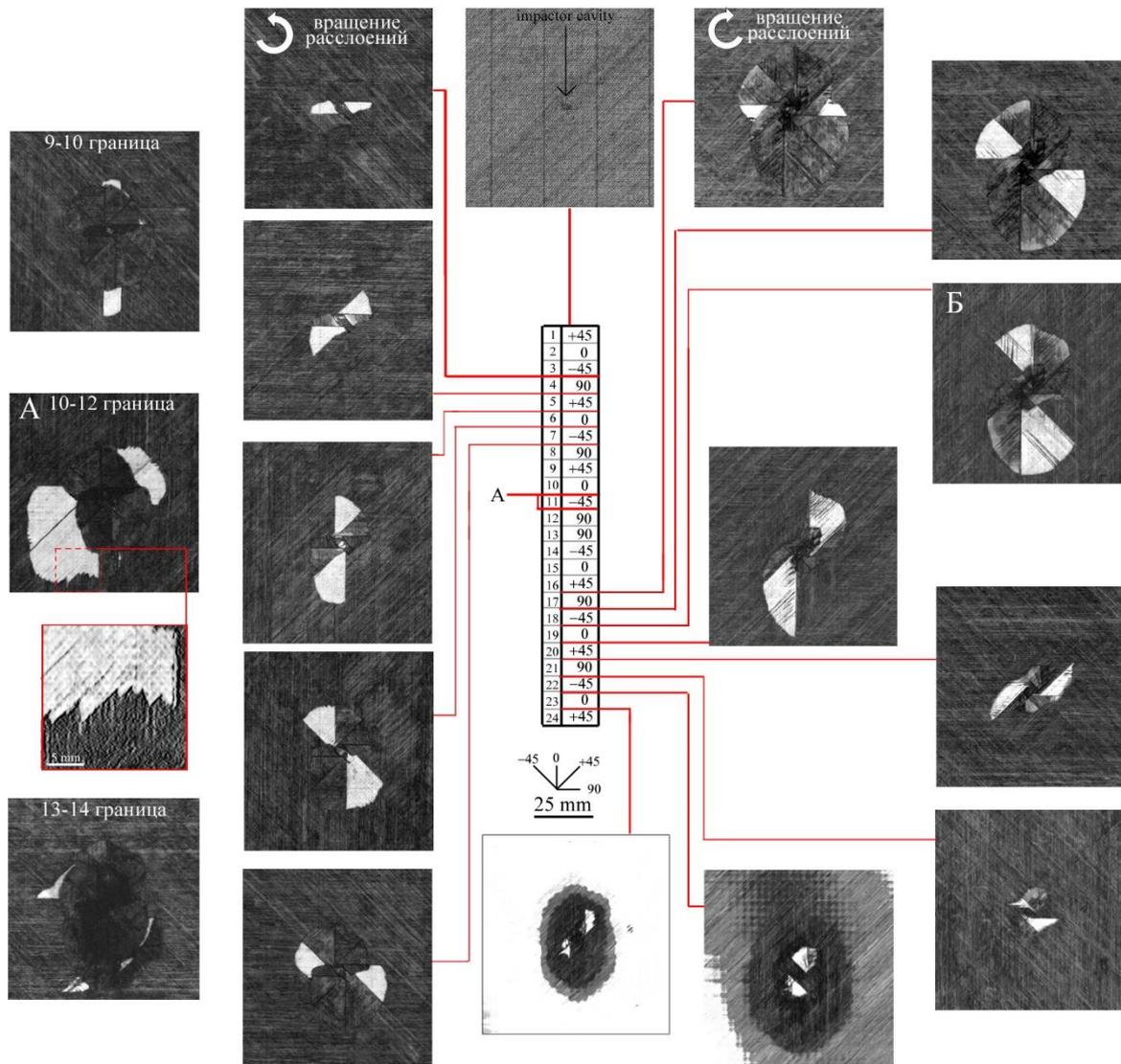


Рисунок 7.5 - Послойные С-сканы углепластика с 24 слоями. Повреждения в объеме имеют два максимума на границе слоев 10–11 (А) и 18–19 (Б). Расслоения имеют центрально-симметричную форму в виде двойной спирали треугольников. Рабочая частота линзы 50 МГц. [A50]

Теневые эффекты обеспечивают визуализацию внутрислойных повреждений: растрескивания матрицы и изломов волокон. Трещины матрицы, распространяющиеся вдоль ориентации волокон в верхнем слое на границе раздела, образуют тени линий на ярком участке отслоения (Рисунок 7.6). Как видно на проекциях поврежденных участков,

уменьшение количества внутренних поверхностей раздела приводит к увеличению количества теней в результате растрескивания матрицы. Трещины матрицы наблюдались по толщине каждого типа ламината. Вершины трещин внутрислойной матрицы в верхнем слое на границе раздела образуют зубчатый край межслойного отслоения. Такие пилообразные фронты расслоений отчетливо наблюдаются в ламинатах с минимальным количеством слоев (Рисунок 7.6). Сглаживание фронта происходит с ростом плотности укладки волокон в слоях (Рисунок 7.7а), где также наблюдается пилообразный фронт, но с меньшим шагом между вершинами трещин. Схематично механизм формирования трещин в слоях и их выход на границу раздела с последующим объединением в межслойное расслоение представлен на Рисунке 7.6в.

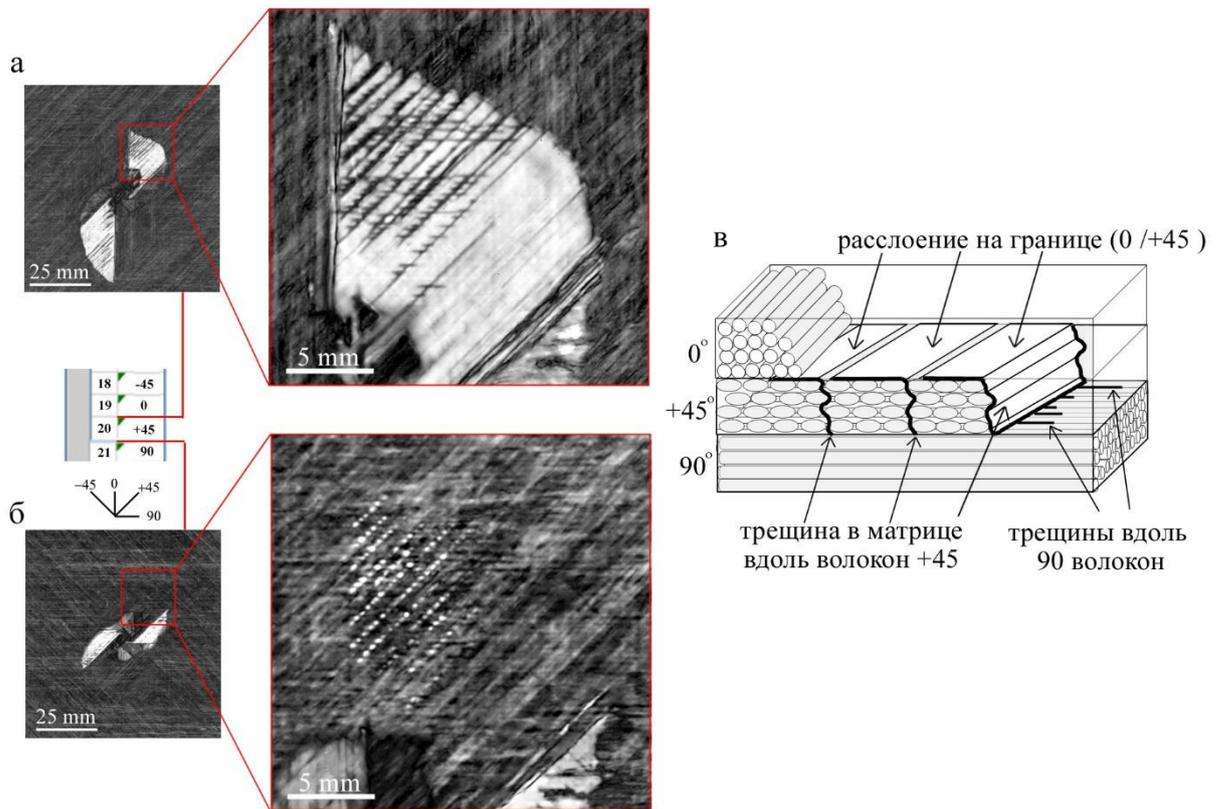


Рисунок 7.6 - С-сканы микроструктуры углепластика на границе раздела 19–20-й слой (а), 20–21-й слой (б) и их увеличенные изображения. Справа (в) представлена схема образования микротрещин на границе слоев. [А50]

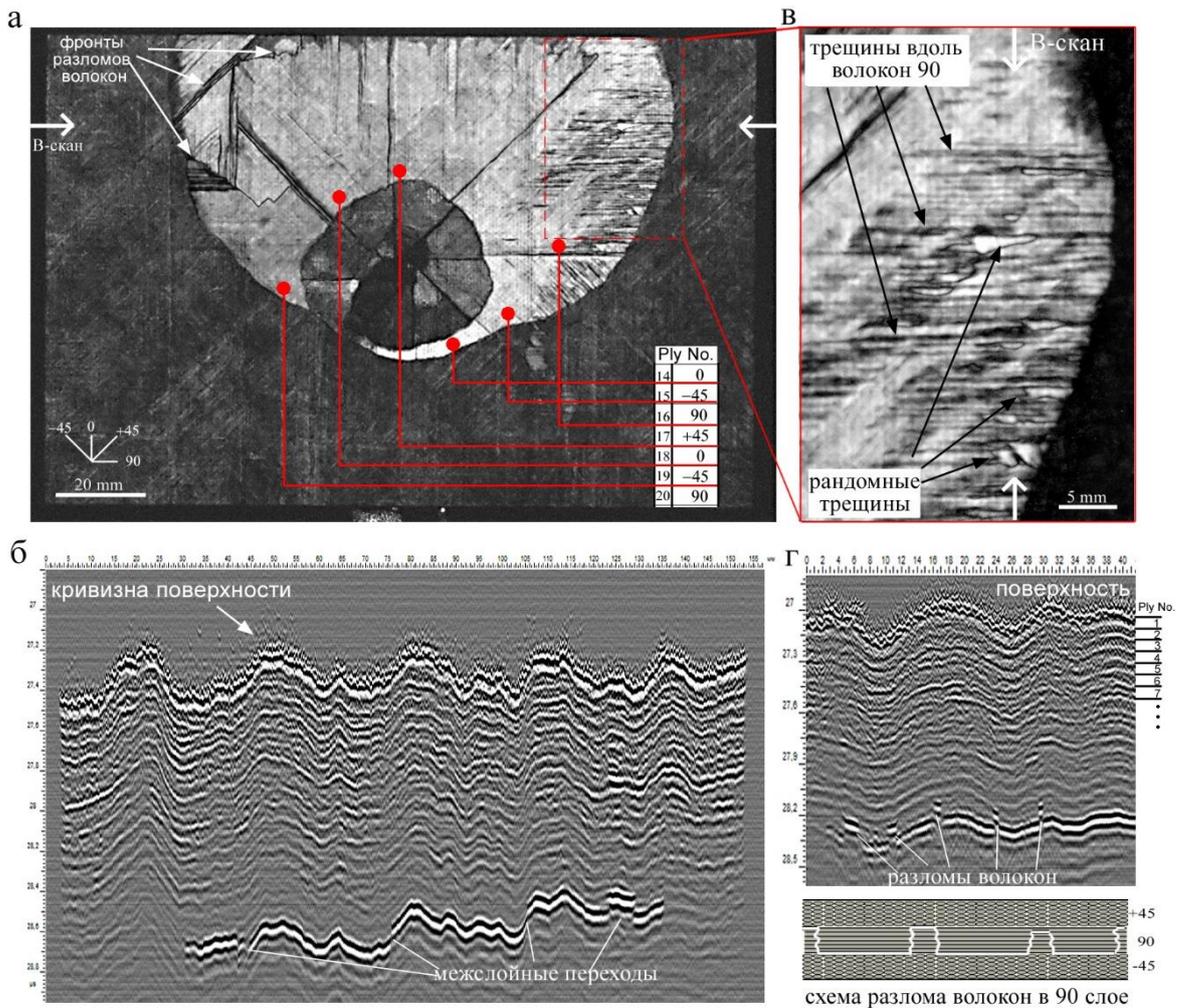


Рисунок 7.7 - Акустические изображения ударных повреждений углепластика с 40 слоями. С-скан (а) интегральных повреждений на границах с 14-го по 20-й слой и его увеличенное изображение границы между 16-м и 17-м слоями (слои  $90^\circ/+45^\circ$ ). Трещины в матрице отображаются в виде темных линий поперек ориентации волокон на фоне яркого расслоения. Фронты разрыва волокон формируются линиями теней, перпендикулярными волокнам, или тенями произвольной ориентации. На В-сканах видны межслойные скачки расслоения по толщине (б) и локальные разломанные волокон в 16-м слое с ориентацией  $90^\circ$  (в). Рабочая частота линзы 50 МГц. [A50]

На Рисунке 7.7 представлены акустические изображения интегральных повреждений на границах раздела с 14-го по 20-й слой в образце с 40 слоями. На С-скане (Рисунок 7.7а) тени, соответствующие переходу от слоя к слою, разделили светлую область на сектора с внутренним углом  $45^\circ$ ; каждый сектор представляет собой одно межслойное расслоение. Глубина поврежденных участков отображена на В-скане (Рисунок 7.7б), волнистость внутренних границ раздела обусловлена шероховатостью поверхности. Разнонаправленные тени на границах 18–19-го и 19–20-го слоев

соответствуют трещинам, распространяющимся перпендикулярно ориентации волокон в слоях, и указывают на фронты разрывов волокон. Пути локальных разломов волокон показаны на увеличенном С-скане, отображающем границу между 16-м и 17-м слоями. На изображении присутствуют два типа теней, которые соответствуют трещинам матрицы вдоль волокон  $90^\circ$  и локальным трещинам случайной ориентации. Беспорядочные трещины могут возникать только из-за разрывов волокон в верхнем слое на границе раздела. Эти случайные трещины очерчивают на С-скане небольшие светлые области, которые отображают локальные расслоения в верхней границе раздела (15–16-го слоев). На В-скане (Рисунок 7.7в) эти небольшие области видны как скачки сигнала вверх и вниз к границе раздела. Именно такие изменения сигнала указывают на локальные переломы волокон, расположенные в верхнем слое. Размер фокального пятна не позволяет выявлять отдельные или одиночные разломы волокон, пучок чувствителен только к локальным множественным разрывам волокон.

### 7.3.2 Повреждения углепластиков при одноостных нагрузках

Целью работы было исследование закономерностей возникновения структурных повреждений внутренней структуры углепластика при растяжении [A55, A57]. На Рисунке 7.8 представлены акустические изображения внутренней микроструктуры углепластика в исходном состоянии и после деформации  $\varepsilon=1,11\%$ . На С-сканах наблюдается ориентация укладки волокон в слоях. Акустический контраст формируется благодаря вариациям плотности упаковки углеродных волокон в слоях и варьированию толщины связующего между слоями в композите.

После растяжения исследуемого слоистого углепластика были выявлены повреждения как в слоях с укладкой волокон  $90^\circ$  (перпендикулярных направлению приложенной нагрузки), так и с укладкой  $0^\circ$  (ориентированных вдоль действия нагрузки). В слоях с ориентацией волокон  $0^\circ$  выявлены повреждения в виде потери адгезии на границе волокна и матрицы. Такие повреждения выявляются за счет отражения звука на границе с воздухом, что приводит к существенному росту амплитуды эхо-импульса и максимальной яркости на изображениях. Поврежденные участки наблюдаются как прерывистые светлые линии, вытянутые вдоль укладки волокон. В слоях с укладкой волокон  $90^\circ$  также наблюдаются изменения микроструктуры. На изображениях (Рисунок 7.8, С-сканы, граница слоев  $90^\circ/0^\circ$ ) многочисленные нарушения структуры отображены в теневом режиме. Тени сформированы вертикальными микротрещинами в полимерной матрице, распространяющимися перпендикулярно волокнам в слое  $90^\circ$ .

Такие трещины не позволяют сформировать значительное отраженное/рассеянное излучение, как в случае с повреждениями в слое  $0^\circ$ , но препятствуют прохождению ультразвука, формируя за собой акустические тени. Сравнение акустических изображений разных участков образца свидетельствует об увеличении плотности трещин в слоях  $[90^\circ]$  при удалении от центральной части к захватам. Галтель перехода к захватной части является нерегулярной геометрической зоной, изменяющей распределение напряжений в материале, что могло послужить одной из причин, приведших к разрушению образца в одной из таких зон.

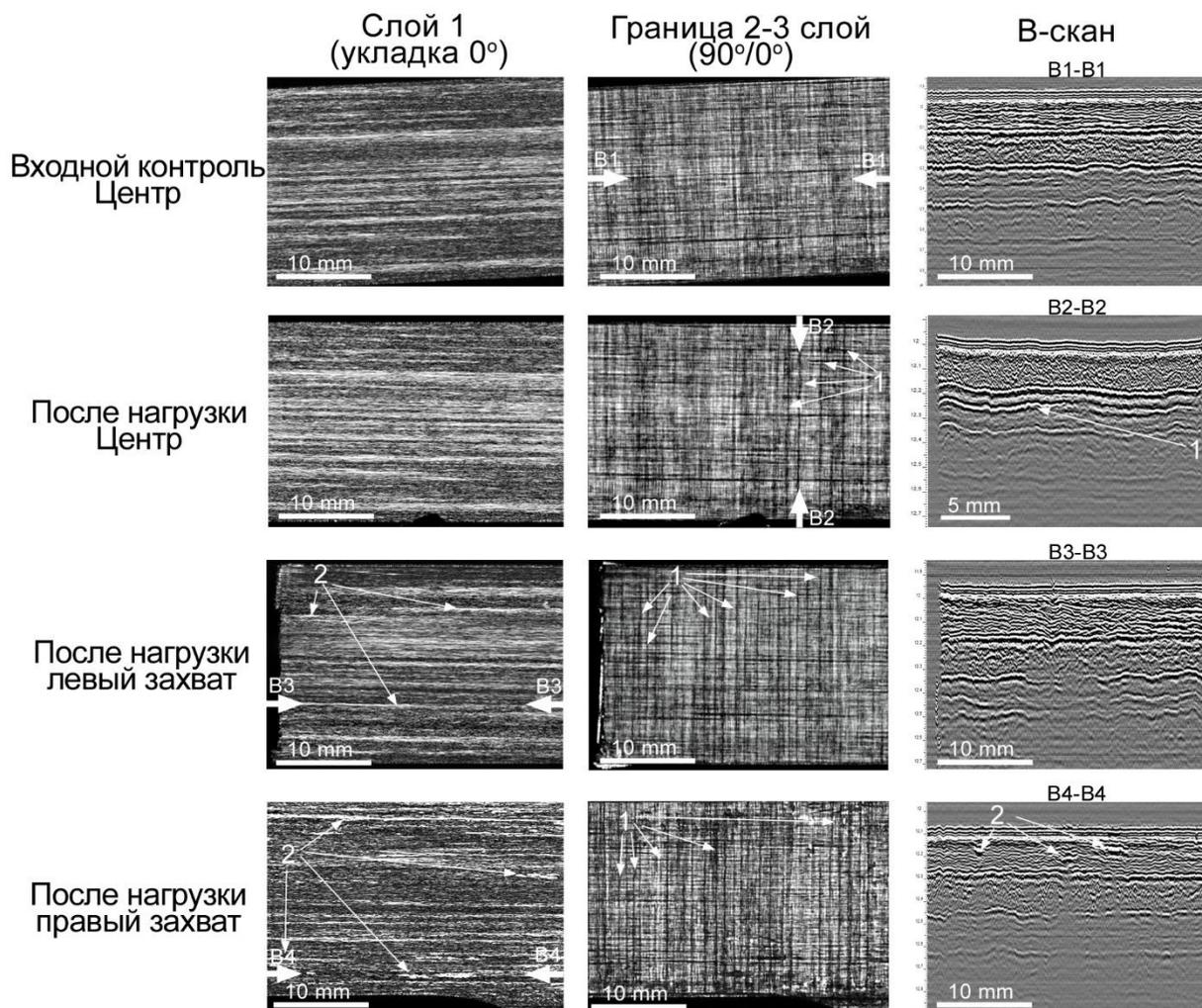


Рисунок 7.8 - Акустические изображения внутренней структуры верхних слоев образца  $[0^\circ/90^\circ]_8$  до и после растяжения ( $\epsilon=1,11\%$ ): 1 — трещины в матрице вдоль укладки волокон, перпендикулярной направлению нагрузки; 2 — нарушение адгезии по границе волокна и матрицы вдоль направления нагрузки. Положения В-сканов отмечены стрелками В-В. Рабочая частота 100 МГц, поле сканирования 33x21 мм. [A56]

Результаты ультразвуковых исследований развития повреждений при пошаговом увеличении нагрузки представлены на Рисунке 7.9. Развитие повреждений в

однонаправленных углепластиках было зафиксировано в области соединения двух перпендикулярных однонаправленных элементов. Зарождение повреждений обнаружено вдоль волокон, направленных по оси нагружения, их размер и количество увеличилось по мере роста нагружения. Концентрация повреждений выше в области пересечения, где также наблюдается формирование межслоевых расслоений.

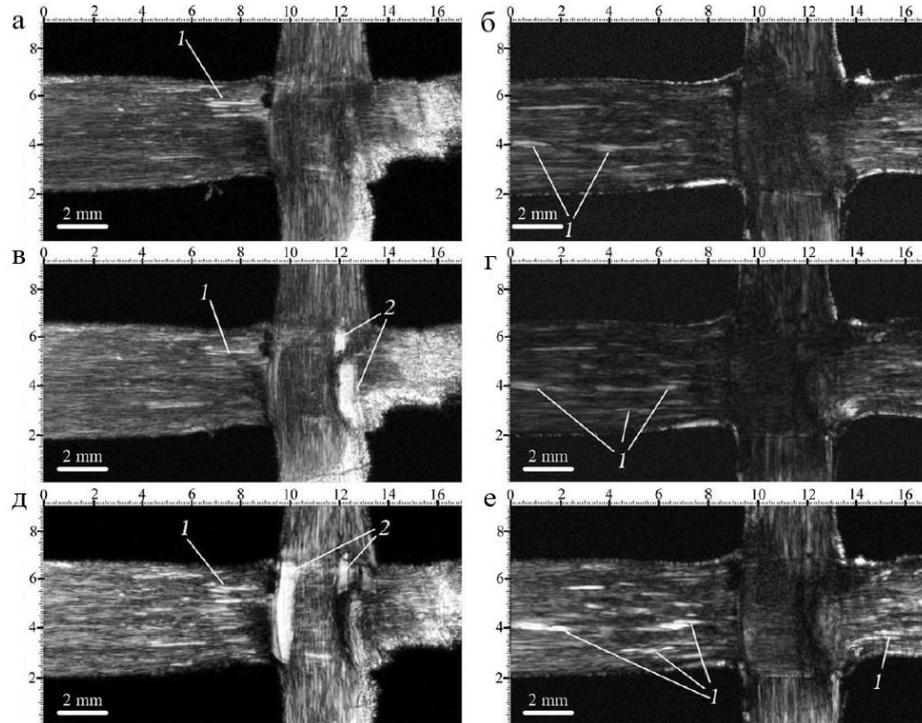


Рисунок 7.9 - Акустические изображения динамики роста внутренних дефектов в композитном соединении под действием растягивающей нагрузки. С-сканы отображают микроструктуру на глубине 200 мкм (слева) и 700 мкм (справа): (а, б) исходное состояние; (в, г) после нагрузки 50 кН; (д, е) после нагрузки 65 кН; 1: отслоения матрицы от волокна; 2: межслоевое расслоение между скрещенными слоями. Рабочая частота 100 МГц; поле зрения 17 мм x 9 мм (560 x 300 DPI). [A55]

Важными факторами, влияющими на эксплуатационные характеристики углепластиков, являются одновременное действие климатических изменений и механических нагрузок: влажность, температура, цикл «замораживание-оттаивание» и механическая нагрузка (растяжение). При исследовании с применением акустической микроскопии было выявлено, что цикл «замораживание-оттаивание» при влагонасыщении снижает пороговые значения деформаций, при которых происходит развитие повреждений в объеме углепластиков. На Рисунке 7.10 представлены акустические изображения зарождения расслоений в углепластиках при климатическом и механическом воздействии. Образование новых расслоений под воздействием комбинации внешних факторов и

механикой происходит при нагрузках в 2,5 раза меньших, чем при статических нагружениях, что вызвано расширением трещин при замерзании воды в микротрещинах и расслоениях.

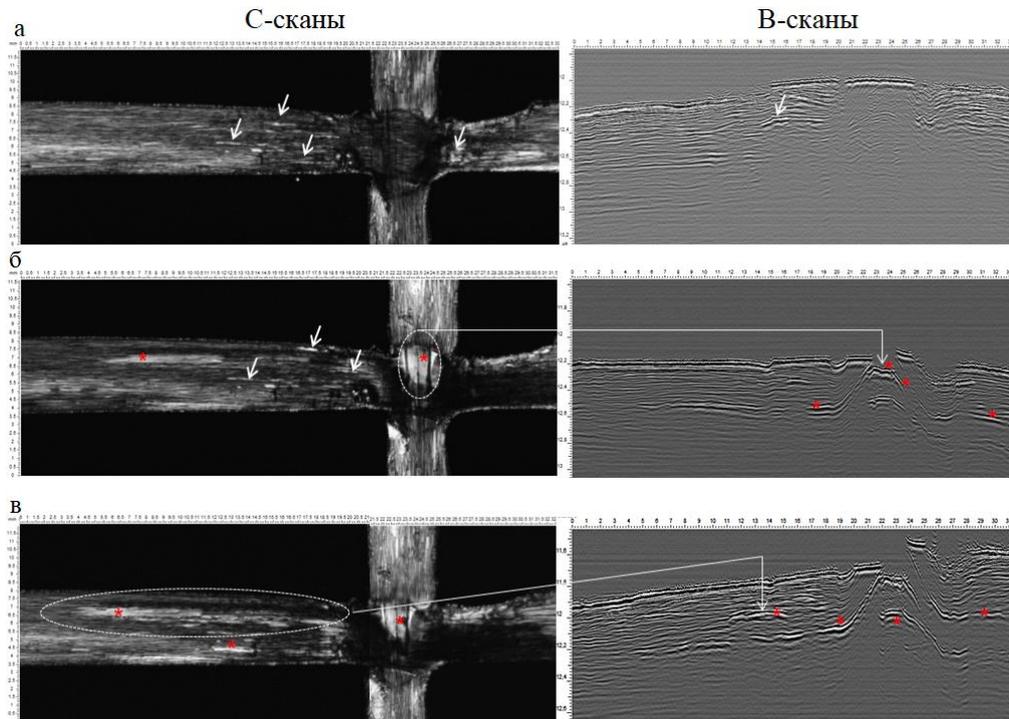


Рисунок 7.10 - Акустические изображения элемента сетчатой конструкции из углепластика в исходном состоянии (а); и после комбинации 7 циклов «замораживание-оттаивание» и 4200 циклов растяжения до 20 кН (б); и после дополнительных 10 циклов «замораживание-оттаивание» с 6000 циклов растяжения до 20кН (в). Стрелками показаны отслоения матрицы от волокон, звездами отмечены положения расслоений. Рабочая частота 100 МГц. [A55]

### 7.3.3 Визуализация повреждений в объеме композитов при изгибе

Изгиб представляет собой сложную нагрузку с различными типами напряжений, действующими в различных частях объема образца. Растягивающие и сжимающие напряжения получают свои пиковые значения на передней и задней поверхностях образца; поперечные напряжения сдвига имеют максимум в средней области поперечного сечения образца. Соответственно, в различных частях нагруженной балки реализуются различные механизмы структурных нарушений. В данной работе впервые была систематически применена импульсная акустическая микроскопия для изучения динамики процессов разрушения в армированных углепластиковых композитах при изгибе. [A48]

Выполнялось комплексное исследование процессов, идущих в углепластиках при их изгибной деформации. Исследование проводилось несколькими методами на каждом этапе нагружения — снятием кривой нагружения и регистрацией сигналов акустической эмиссии (АЭ) во время нагружения, а также визуализацией объемной микроструктуры образца методами акустической микроскопии после нагружения. Для исследований использовались углепластиковые ламинаты с общим числом слоев 16 и последовательностью слоев  $[0^\circ/90^\circ]_4s$  (толщина препрегового слоя 270  $\mu\text{m}$ ). Общая толщина формируемой панели 4,32 мм. Для обнаружения повреждений при различных деформациях цикл нагрузки с последующей разгрузкой повторялся 3 раза на каждом этапе нагружения (Рисунок 7.11) для каждого образца. Загрузка образца осуществлялась пошагово и контролировалась по величине прогиба. При появлении данных, свидетельствующих о возникновении повреждения, таких как рост параметров АЭ (Рисунок 7.12) и падение нагрузки, образцы разгружались, для исследования изменений объемной микроструктуры с помощью импульсной акустической микроскопии. Затем цикл нагружения повторялся; всего выполнялось 3 цикла нагружения.

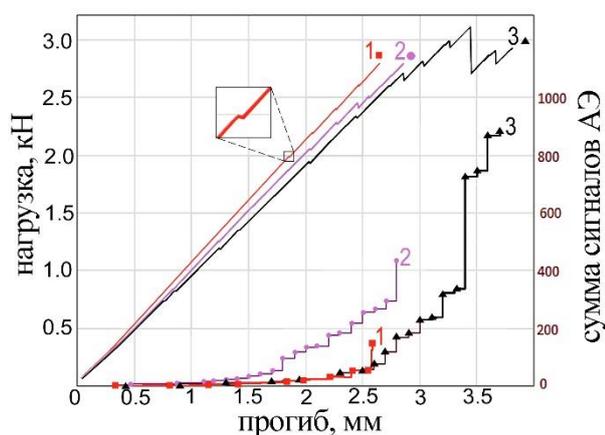


Рисунок 7.11 - Кривые нагружения и суммарная АЭ-активность (сумма АЭ-событий в ходе возрастающего нагружения) для трех последовательных этапов изгибного нагружения. [А48]

При начальном нагружении (Рисунок 7.11, кривая 1; Рисунок 7.12а) первое отклонение от линейности нагрузочной кривой наблюдается при прогибе  $\approx 1,8$  мм (нагрузка  $\sim 2$  кН). При таком прогибе наблюдаются АЭ-сигналы, но их энергия невелика. Эта АЭ-активность связана с образованием микротрещин в связующем [328, 329]. АЭ-активность и энергия акустической эмиссии возрастает при прогибе  $\approx 2,6$  мм (нагрузка  $\sim 2,8$  кН). Наличие таких АЭ-сигналов может свидетельствовать о межслоевых расслоениях, и даже о возможном растрескивании с разрушением волокон [330].

При втором нагружении образец демонстрирует уменьшенное сопротивление изгибу из-за нарушенной микроструктуры в ходе первого нагружения. Заметная АЭ-активность возникает уже при существенно меньших прогибах  $\sim 1,2$  мм (Рисунок 7.12б). Она связана с дальнейшим распространением уже образовавшихся при первом нагружении трещин в связующем и на границах слоев. Высокоэнергетическая АЭ-активность, наблюдаемая при нагрузках  $\geq 2,5$  кН (прогибы  $\sim 2,45$  мм), связана с развитием межслойных нарушений и с дальнейшим разрушением волокон.

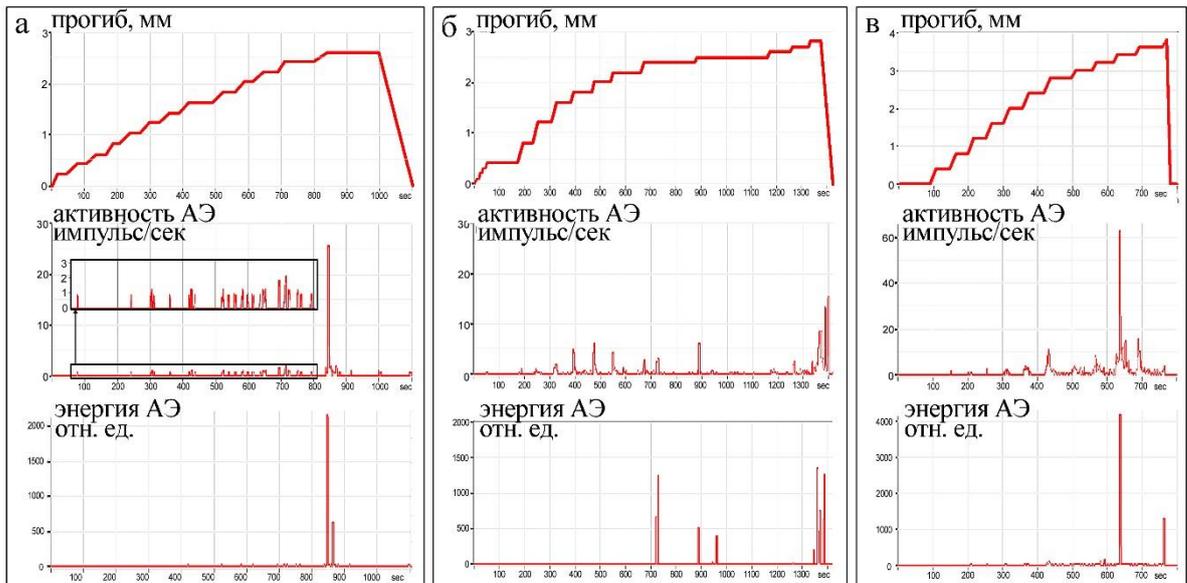


Рисунок 7.12 - Прогиб образца и данные акустической эмиссии (АЭ-активность и АЭ-энергия) как функции от времени, полученные в течение 1 (а), 2 (б) и 3 (в) изгибного нагружения. [А48]

При третьем нагружении уменьшение сопротивления изгибу значительно более выражено, чем при втором нагружении, хотя АЭ-активность слабо выражена вплоть до прогиба  $\sim 2,8$  мм. Вблизи этой величины происходило значительное нарастание АЭ-активности и энергии АЭ-событий (кривые АЭ-активности и энергии на Рисунке 7.12в). Одновременно происходило заметное уменьшение сопротивления образца изгибной нагрузке — тот же изгиб, ранее получаемый при 3,1 кН, возникал уже при изгибной нагрузке, равной 2,7 кН.

Возобновление процесса нагружения показывало потерю устойчивости — рост прогиба осуществлялся без увеличения нагрузки. Испытание завершено при нагрузке 2,9 кН и прогибе 3,8 мм. Образец не сломался, но сохранил небольшой остаточный прогиб (Рисунок 7.13). На оптической микрофотографии боковой грани образца представлены все основные виды структурных повреждений, вызванных изгибом и распределенных по

боковой поверхности. Однако оптические методы не могут обеспечить информацией о структурных и микроструктурных нарушениях по объему образца.

Для наблюдения формирования структурных дефектов в объеме образца под действием изгибных нагрузок использовались методы объемной визуализации, основанные на применении ультракоротких зондирующих сигналов фокусированного высокочастотного ультразвука на рабочей частоте 100 МГц.

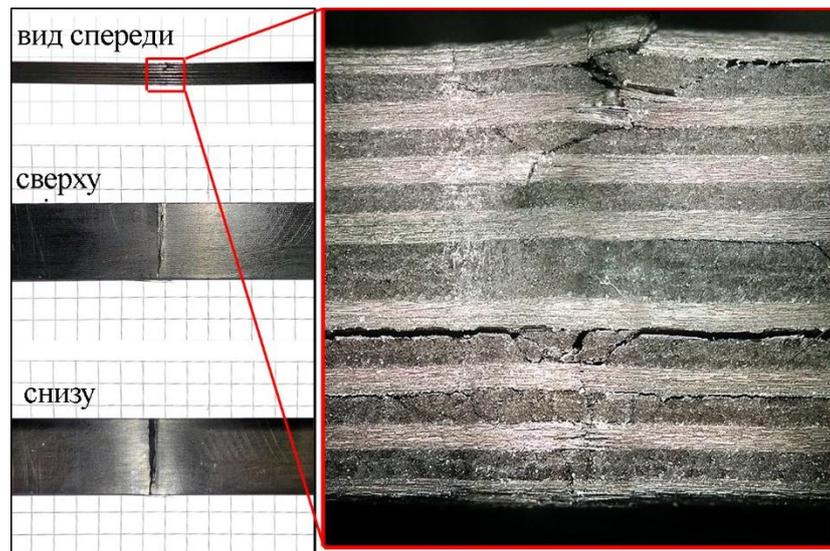


Рисунок 7.13 - Оптические изображения структурных нарушений на различных гранях пластинки углепластика  $[0^\circ/90^\circ]_4S$ . Слева — фотографии боковой, верхней и нижней поверхностей образца в окрестности нагружающей головки испытательной машины; справа — микрофотография боковой поверхности после завершающего третьего нагружения. [А48]

Методы импульсной акустической микроскопии отображают трехмерную (3D) микроструктуру образца на глубину до  $2\div 3$  мм, лежащую под областью сканирования пучка по верхней поверхности образца. Для получения 3D-изображений образец извлекался из испытательной машины после каждого этапа нагружения и сканировался зондирующим ультразвуковым пучком по верхней и нижней поверхности пластинки. Полученные базы данных отображали объемную микроструктуру зоны сжатия (верхняя половина объема пластинчатого образца) и зоны растяжения (нижняя половина объема образца). Структура латеральных слоев и поперечных сечений отображалась либо в виде набора последовательных С-сканов для отображения микроструктуры слоев на различной глубине, либо в виде В-сканов, отображающих структуру поперечных сечений. Для интерпретации полученных изображений использовались также эхограммы отраженных

сигналов (А-сканы) в различных точках области сканирования. Нумерация композитных слоев на ультразвуковых изображениях производилась с области сжатия.

Ультразвуковые изображения формируются в виде раstra, где яркость точки определяется амплитудой принятого сигнала. Эхо-импульсы, образующиеся при отражении или рассеянии зондирующего импульса. Акустические изображения при прямом построении амплитуд сигналов отображают вариации упаковки волокон, их ориентацию в слоях препрега или углеродной ткани, границы раздела слоев, неравномерность распределения связующего, различные типы микроструктурных потерь сплошности — трещины в полимерном связующем, зоны потери адгезии вдоль нитей и пучков волокон, межслоевые трещины на границах слоев, зоны разрушенных волокон и другие нарушения микроструктуры.

Другим способом наблюдать дефекты является теневой метод; он эффективен, когда взаимодействие зондирующего импульса со структурными элементами не приводит к формированию отраженного или рассеянного излучения, попадающего в апертуру приемника. В рассматриваемом случае теневой метод оказывается эффективным для наблюдения вертикальных трещин в слоях с 90-градусной ориентацией волокон. Такие трещины образуются в результате множественного отрыва полимерного связующего от индивидуальных волокон. Множественные разрывы обеспечивают эффективное рассеяние падающего излучения в широком интервале углов; однако лишь незначительная величина этого излучения попадает в апертуру приемника. Соответственно, на приемнике не возникает сигнала, обусловленного наличием дефекта сплошности. В то же время множественное рассеяние обеспечивает локальное непропускание зондирующего сигнала и формирование теней таких трещин на изображениях нижерасположенных слоев.

Рассмотрим динамику структурных изменений в объеме армированного композита при повторных воздействиях значительных изгибных нагрузок. Различные слои в стопке ламината испытывают различные типы нагрузок — в области вблизи индентора возникает область сжатия, слои на противоположной границе пластинки испытывают растягивающие усилия. Наконец в центральной по толщине зоне образца при трехточечном изгибе действуют сдвиговые перерезывающие усилия. Соответственно, в зонах сжатия и растяжения возникают различные картины динамики структурных нарушений и их распределения по слоям ламината. Динамика микроструктурных изменений в этих зонах при повторяющемся приложении изгибной нагрузки представлена на Рисунках 14 и 15.

На Рисунке 7.14 представлена пошаговая эволюция внутренней микроструктуры в области сжатия в сравнении с исходным состоянием образца. Входной контроль выявил

дефект, вызванный резкой образца; расщепление расположено на границе раздела 2-го и 3-го слоев, ширина дефекта составляла 1,5 мм. При первом нагружении образуется магистральная трещина, формируемая сминанием волокон непосредственно под индентором. Возможной причиной возникновения трещины может быть производственный дефект расщепления части боковой кромки образца.

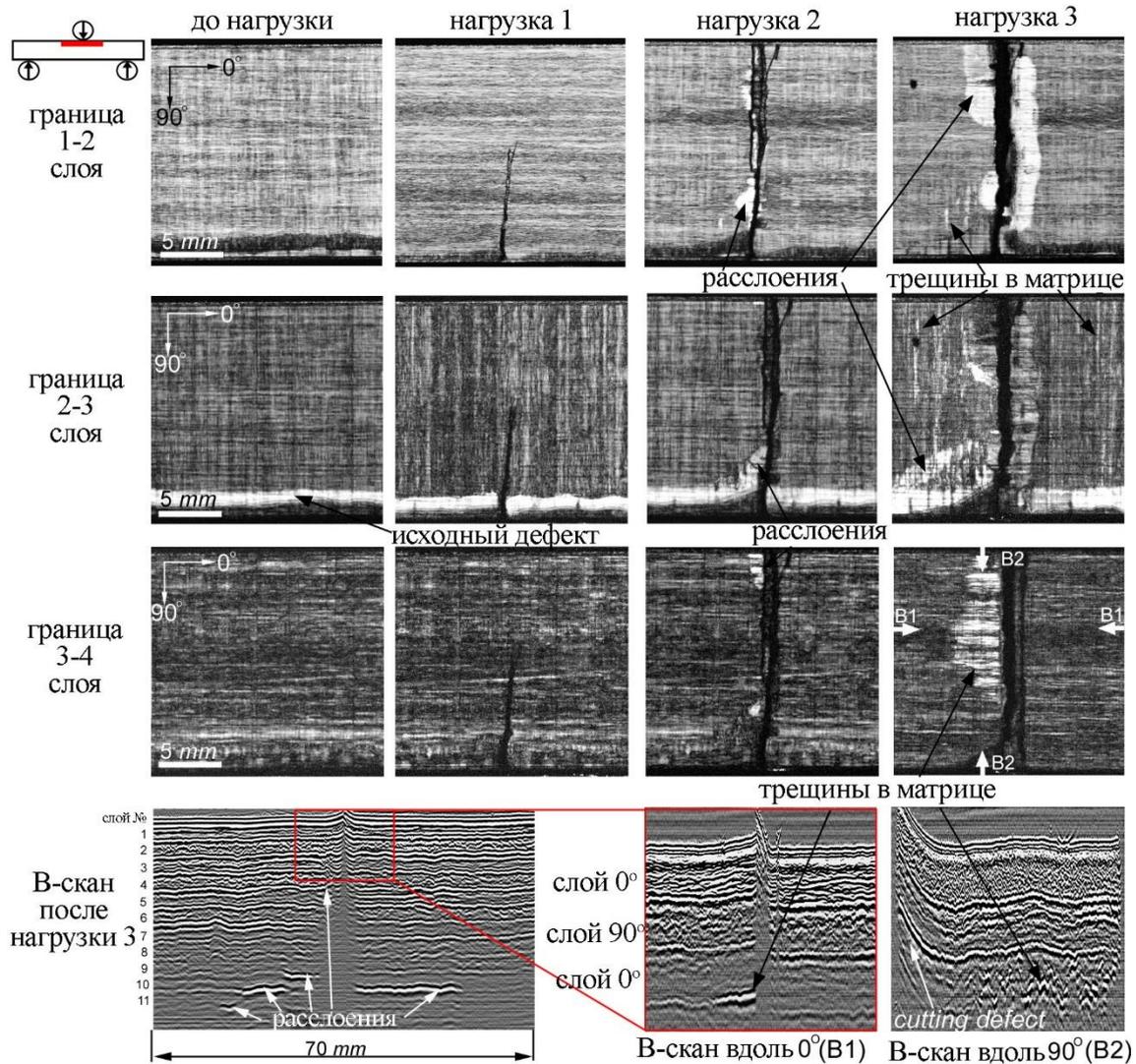


Рисунок 7.14 - Послойные акустические изображения развития разрушений в зоне сжатия в ходе трехкратного нагружения образца при трехточечном изгибе (нагружения 1, 2 и 3). Рабочая частота линзы 100 МГц. [А48]

При последующем нагружении трещина распространяется на всю ширину образца, а вокруг трещины в верхних слоях ламината образуются протяженные отслоения. Отслоения возникают ниже слоев с ориентацией волокон  $0^\circ$  (первый и третий слой). Незначительный рост первоначального дефекта (граница раздела в 2–3 слоя) происходил по пути разрушения волокон от края к центру ламината. Появилось предположение, что

данный дефект не влияет на развитие повреждений в целом, поскольку волокна в первом и втором слоях были раздавлены под индентором на первых этапах нагружения. После нагрузки 3 наблюдались растрескивание и расслоение матрицы в слоях  $90^\circ$ . Эти повреждения отображались отдельными яркими линиями вдоль волокон под углом  $90^\circ$  на изображениях границы раздела 1–2-го и 2–3-го слоев. В объеме третьего слоя было обнаружено множественное нарушение сцепления «волокно-матрица» (B2, B-скан вдоль  $90^\circ$ ), которые в совокупности отображаются как протяженная поврежденная область на С-скане.

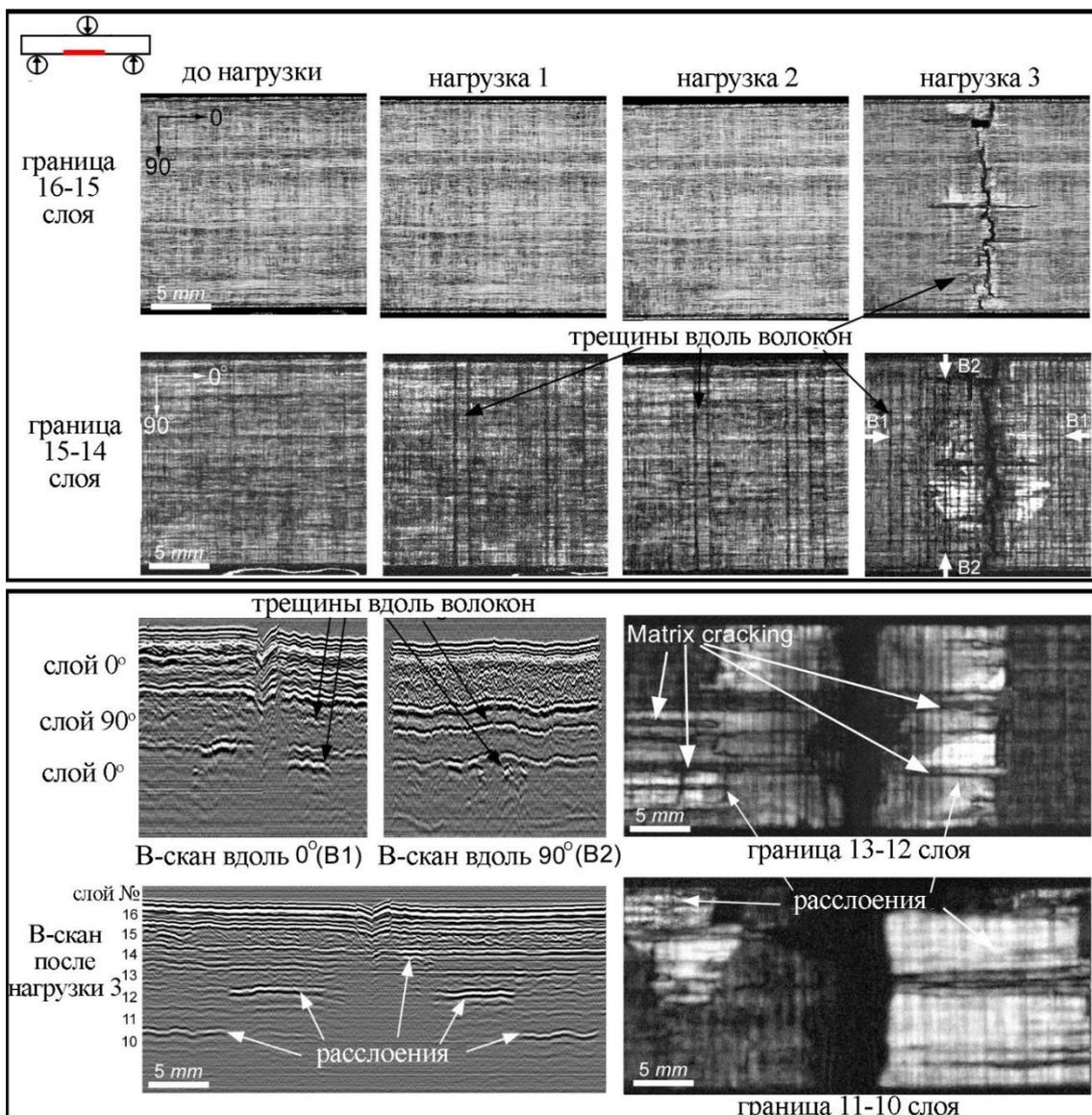


Рисунок 7.15 - Акустические изображения, демонстрирующие развитие микроскопических разрушений при трехточечном изгибе в области растяжения при последовательном увеличении нагрузки. Сверху — С-сканы с последовательным образованием дефектов в нижних слоях ламината; снизу — В- и С-сканы после нагрузки 3, отображающие формирование протяженных межслоевых трещин в центральной области образца. Рабочая частота 100 МГц. [A48]

В сопоставлении с данными АЭ были проанализированы ультразвуковые результаты и выявлены начальные процессы зарождения повреждений. На акустических изображениях (С-сканах) в области растягивающих напряжений (нижние слои ламината) наблюдается образование многочисленных зон отрыва связующего от волокон в слоях с 90-градусной ориентацией волокон, что приводит в конце серии нагружений к разрыву волокон в слоях с их нулевой ориентацией и образованию магистральной трещины, видимой на акустических изображениях (Рисунок 7.15, правый столбец), сделанных после третьего — финального нагружения образца. Образование магистральной трещины сопровождалось формированием значительных расслоений вокруг нее (протяженные светлые области, окружающие трещину). В- и С-сканы демонстрируют также образование обширных отслоений в срединной части образца, начиная с 12–13-го слоев, которые прослеживаются с обеих сторон углепластика. Формирование протяженных расслоений является индикатором потери несущей способности материала; при дальнейшей нагрузке ламинат разломится.

Существенную роль в деструкции и разрушении армированных композитов играют межслоевые трещины (расслоения). Именно расслоения становятся доминирующим фактором, приводящим к разрушению ламинатов на финальной стадии их нагружения [331–333]. Основным явлением, возникающим при механическом нагружении образцов с расслоениями, является движение фронта трещины и увеличение площади расслоения. Важнейшей характеристикой трещиностойкости является вязкость разрушения (удельная работа расслоения)  $G$ , представляющая собой предел отношения изменения энергии упругой деформации, накопленной в образце при его нагружении, к приращению площади межслоевой трещины в момент начала ее движения (страгивания):

$$G = dU/dS . \quad (2)$$

Здесь  $U$  — упругая энергия, накопленная при деформации образца к моменту страгивания трещины,  $S$  — площадь трещины в этот момент.

Вязкость разрушения различна для разных мод нагружения и их комбинаций. Экспериментально она определяется при нагружении образцов армированного композита, в котором созданы искусственные дефекты — трещины и расслоения [334, 335]. Эффективным подходом к измерению величин  $G$  как для чистых, так и для смешанных мод разрушения является использование расщепленной с торца пластины для различных схем нагружения. При изгибных нагрузках распространение межслоевых трещин

обуславливается поперечным сдвигом на фронте трещины, и характеризуется вязкостью разрушения по моде II — величиной  $G_{IIc}$ .

По существующим в настоящее время — ASTM D 7905 / D 7905M и ГОСТ 33685–2015 [336, 337]: измерение вязкости сдвигового разрушения  $G_{IIc}$  выполняется на образцах с межслоевой трещиной в середине одного из торцов с нагружением такого образца по схеме трехточечного изгиба. Процесс включает измерение изгибной нагрузки, при которой происходит страгивание трещины, параметров упругой податливости расщепленной балки на изгибную нагрузку и определение формы и положения трещины в образце. Традиционно положение трещины определяется визуально по положению ее концов на боковых торцах балки, либо с помощью сканирования датчиком стандартного ультразвукового дефектоскопа с рабочими частотами в диапазоне 3–10 МГц. Пространственное разрешение этих методов невелико, оно не позволяет наблюдать с достаточной точностью реальную форму и положение трещины при ее движении при нагружении.

Техника импульсной акустической микроскопии использовалась для нахождения позиции трещины и ее формы с микрометровой точностью. Исследования проводились на образцах, изготовленных из 34 слоев перекрестно-армированного углепластика и представлявших собой параллелепипеды длиной 170 мм, шириной 20 мм и толщиной 6,3 мм. Трещина была сформирована механическим воздействием (расклиниванием) с торца образца между 16-м и 17-м слоями, укладка армирующих волокон в которых была параллельна длине образца. Визуализировалась форма первоначальной трещины, полученной расклиниванием, и ее трансформация в результате перемещения трещины под действием сдвиговой нагрузки.

Акустические изображения структуры среднего слоя (границы 16-го и 17-го слоев ламината) представлены на Рисунке 7.16 для трех образцов — слева даются изображения трещины в ее первоначальном состоянии, справа — после ее перемещения в результате приложения сдвиговой нагрузки. На С-сканах обозначены границы образцов и фронты трещин; отсчет длины трещины ведется от правого расщепленного края образца. Положение фронта трещины на глубине 3–3,5 мм определялось с точностью ~100 мкм. Линия фронта трещин в первоначальном состоянии после растрескивания выглядит гладкой, без изломов (левый ряд изображений на Рисунке 7.16). После смещения трещины при изгибе образца фронт трещины заметно искажается — наклоняется или принимает зубчатую форму. Появление зубцов, предположительно, связано с наличием заполненных отвержденным связующим промежутком между армирующими лентами в слоях ПКМ. На

C-сканах эти промежутки выглядят как темные полосы, протянувшиеся параллельно боковым сторонам образца.

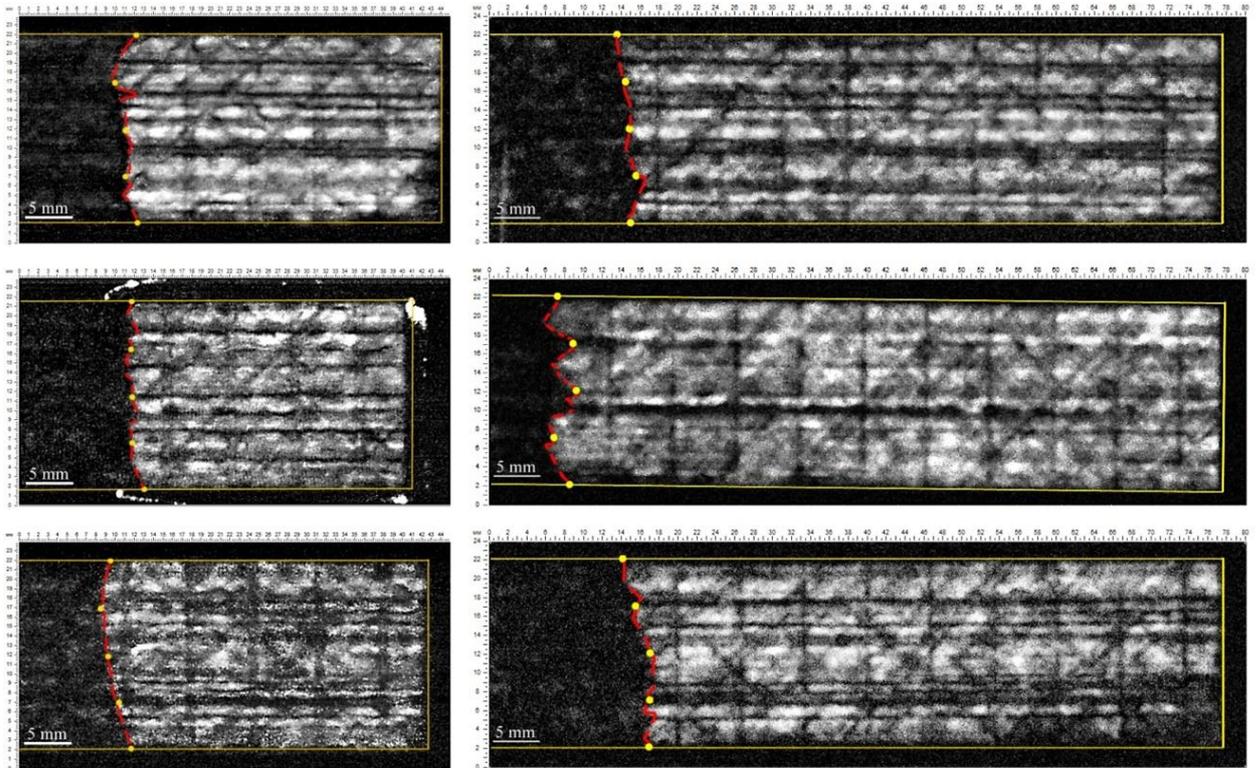


Рисунок 7.16 - Акустические изображения трещины (С-сканы) в трех образцах углепластикового ламината — в первоначальном состоянии (слева) и после ее перемещения под действием сдвиговой нагрузки (справа). Рабочая частота линзы 50 МГц. [A52]

#### 7.4 *In situ* ультразвуковая визуализация процессов микромеханического разрушения углепластиков при растяжении

Разработка и применение методов изучения процессов разрушения армированных композитов в режиме реального времени является актуальной проблемой. Возникновение повреждений материалов при интересующих нагрузках можно исследовать двумя способами — 1) *in situ*, когда образец остается под постоянной нагрузкой и сканируется в паузах между этапами нагружения, и 2) пошаговым подходом, когда визуализацию проводят после снятия текущей нагрузки с образца и повторного закрепления и нагружения образца до следующего значения увеличенной нагрузки. Оба метода обеспечивают изучение динамики развития повреждения, но первый дает распределение реальных дефектов конструкции по приложенной нагрузке, а второй отображает картину

остаточных деформаций и разрушения конструкции, характерную для данного уровня нагрузки.

Для ультразвукового наблюдения за развитием в динамике повреждений в ламинате углепластика предлагалась экспериментальная установка (Рисунок 7.17а), обеспечивавшая наблюдение микроструктурных изменений в ходе растягивающего нагружения [А46,49]. Акустический микроскоп с длиннофокусными линзами на рабочей частоте 50 и 100 МГц был объединен с механической испытательной мини-машиной. Такое сочетание обеспечивает визуализацию в динамике процессов возникновения, роста и трансформации микроструктурных повреждений в объеме образца. Метод апробирован в экспериментах на растягивающую нагрузку на четырех- и семислойных образцах с симметричными круглыми надрезами (Рисунок 7.17б). Кроме того, для оценки локальных деформации в области, наблюдаемой на ультразвуковых изображениях, использовались алгоритмы корреляции цифровых изображений. Для исследования были взяты несколько типов образцов, сформированных из листов препрега (M21/35%/268/T700GC, Hexcel) методом термопрессования. Толщина препрега составляла 110–120 мкм. Для локализации области разрушения образцы были выпилены по форме с симметричными полукруглыми вырезами. Четырехслойные образцы имели укладку  $[90^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ]$  и  $[0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/0^\circ]$ ; укладка в семислойных образцах имела последовательности  $[45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ/45^\circ]$ ,  $[45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ]$ . Набор образцов позволял наблюдать процессы разрушения как в отдельных слоях различной ориентации, так и в различных сочетаниях межслоевых границ. [А46]

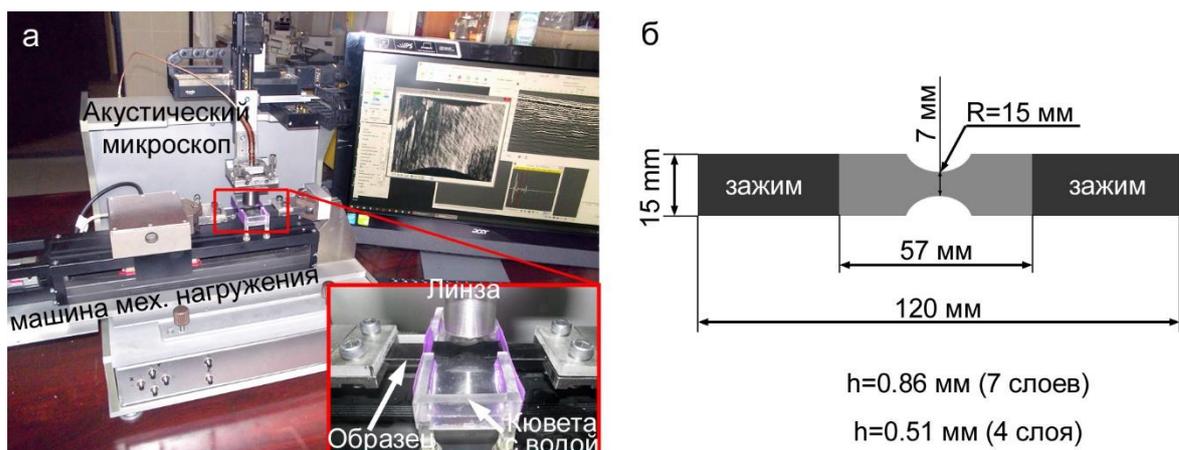


Рисунок 7.17 - Экспериментальная установка (а) и геометрия исследуемых образцов (б). [А46]

Для отображения процессов зарождения, роста и эволюции повреждений в объеме ламината от микро- до макроуровня были выбраны малые шаги деформации, при которых

должны возникать и развиваться повреждения. Согласно численным моделям повреждения появлялись при деформации около 0,5%. Ультразвуковое сканирование исследуемого образца проводилось при деформациях: с 0,4% и до разрушения образца. Из-за разной последовательности укладки и общей толщины ламинатов этапы удлинения были разными. Результаты натурного мониторинга включали диаграммы нагрузки с соответствующими С-сканами, выявляющими повреждения в различных частях объема ламината. Перед ультразвуковым исследованием были получены данные о характеристиках процесса разрушения калибровочных образцов в ходе предварительных механических испытаний, совмещенных с оптическим контролем верхней поверхности ламината. На основании калибровочных данных были определены значения растягивающей нагрузки, необходимые для выбранной деформации образцов.

Данные механических испытаний, полученные в ходе натуральных исследований, были дополнены анализом деформаций, рассчитанных методом корреляции цифровых изображений. Преимуществом метода является расчет локальной деформации непосредственно в зоне концентрации напряжений, наблюдаемой на ультразвуковых изображениях. Диаграммы нагрузки, полученные для эталонного и испытуемого ламината, демонстрируют величину полного удлинения образцов относительно длины между зажимами (57 мм). Локальная деформация (в области длиной 10 мм внутри зоны перетяжки между вырезами) под нагрузкой оценивалась с помощью корреляционной функции цифровых изображений (DIC), которая отображает разницу микроструктуры в области интереса (ROI) в ламинатах [A46,53]. Данные DIC были получены для каждого скана. Из-за особой формы образцов с симметричными круглыми надрезами деформация ламинатов в различных областях (вблизи зажимов или в центральной зоне с концентраторами напряжений) была различной. Математическая оценка локального удлинения образца обеспечивала более корректную информацию об уровне деформации в области интереса, что позволяло более четко описать развитие повреждения под нагрузкой в целом. Значения локальной деформации, рассчитанные с помощью функции DIC, представлены вместе с диаграммами нагрузки образцов при ультразвуковом исследовании на месте.

*Результаты для четырехслойных образцов с укладкой  $[90^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ]$*

Ультразвуковые исследования испытуемого ламината с укладкой  $[90^\circ/+45^\circ/45^\circ/90^\circ]$  проводились при деформациях 0,14, 0,40, 0,56, 0,80, 1,04% и после разрушения образца (Рисунок 7.18). В паузах для ультразвуковой визуализации внутреннее напряжение релаксировало, что отображено на кривой в виде небольшого

падения на каждом шаге деформации. С помощью DIC были оценены локальные деформации образца в области, видимой на ультразвуковых изображениях. Из оценок следует, что деформация в области максимального нагружения между вырезами при значительных нагрузках заметно выше, чем деформация всего испытываемого образца в целом. Таким образом, при нагрузках, близких к критическим, удлинение центральной зоны с повреждениями происходит быстрее, чем деформация остальных участков образца.

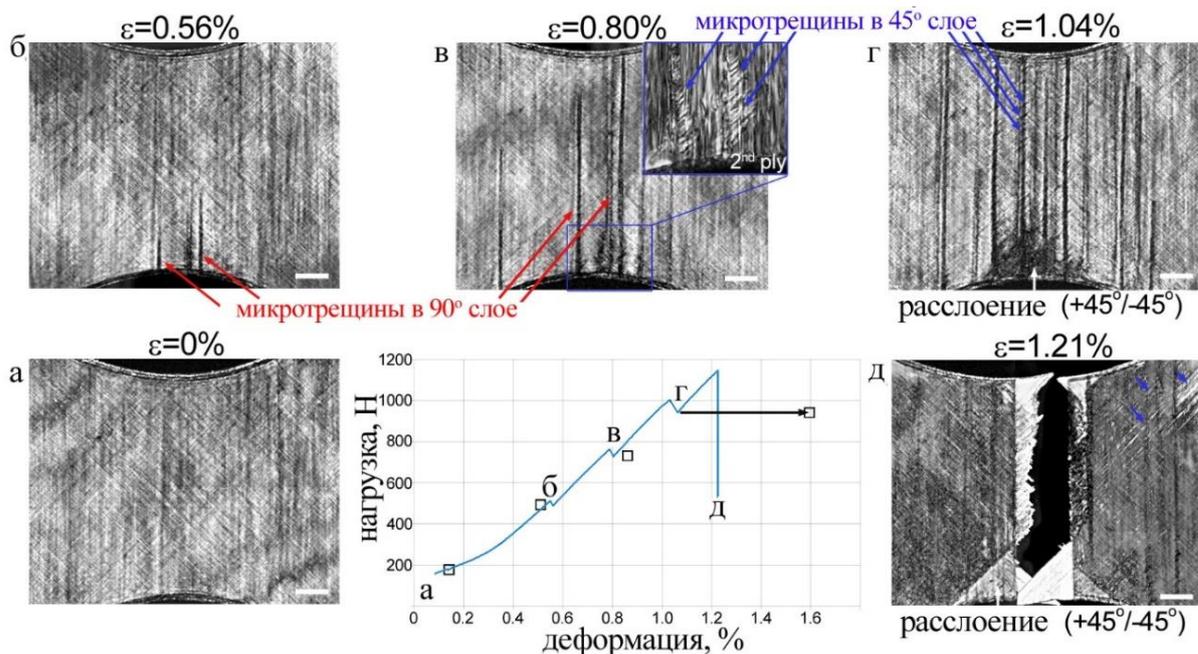


Рисунок 7.18 - *In situ* ультразвуковая визуализация микроструктурных изменений в образце  $[90^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ]$ . С-сканы дна образца демонстрируют тени суммарных повреждений по объему. Первые повреждения (растрескивание матрицы) обнаружены при деформации 0,56%. Расслоения образуются при деформации 1,04%. Результаты расчетов DIC показаны квадратами на диаграмме нагружения. Видно, что при значительной деформации величина полной деформации образца меньше деформации внутри области с концентраторами. Масштаб 1 мм. [A46]

Первые повреждения в образце наблюдались при деформации образца 0,56% (локальная деформация в области между вырезами равна 0,51%); С-скан (Рисунок 7.18б) показывает появление одиночных трещин в матрице внутри слоя с 90-градусной упаковкой волокон. Трещины появляются от края образца по направлению к его центру (Рисунок 7.18в); по мере увеличения нагрузки они распространяются по ширине образца, пока не доходят до его противоположного края (Рисунок 7.18г). Небольшая ширина трещин приводит к некогерентному рассеянию волн на них и не позволяет формировать

достаточно интенсивные сигналы, идущие назад к фокусирующему приемнику. Однако наличие множественных трещин-рассеивателей препятствует дальнейшему проникновению зондирующего пучка в объем образца и приводит к формированию теневых зон в областях, расположенных ниже таких повреждений. На акустических изображениях дна такие теневые зоны от параллельного растрескивания в 90-градусных слоях видны как интенсивные темные вертикальные линии; их количество увеличивается с увеличением растягивающей нагрузки (Рисунок 7.18б-г).

Также наблюдается появление коротких микротрещин, идущих во внутреннем слое вдоль волокон, ориентированных под углом  $+45^\circ$ . При деформации образца 1,04% (деформация в зоне перетяжки 1,6%) наблюдается образование множественных микротрещин в 45-градусных слоях. Такие наклонные трещины возникают прежде всего вблизи вертикальных нарушений сплошности в соседних 90-градусных слоях (Рисунок 7.19г). На границе  $+45^\circ$  и  $-45^\circ$  образуется треугольное межслоевое отслоение, тень которого также видна на акустическом изображении дна образца (Рисунок 7.19г). На С-скане сломанного образца (при нагрузке 1112 Н) протяженные повреждения видны в виде яркой области; расслоение в форме треугольника образовано ориентацией волокон  $+45^\circ$  и  $-45^\circ$ . Несмотря на паузы для сканирования, максимальная прочность и удлинение при разрыве имеют примерно такие же значения, как у калибровочного образца.

*Результаты для семислойных образцов с укладкой  $[+45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ/+45^\circ]$*

С применением ультразвуковых методов *in situ* изучались процессы микроструктурных изменений в объеме образца, сопоставленные с его диаграммой нагружения и дополненные данными о величине деформации в области перетяжки, полученные методом цифрового сравнения изображений (DIC). На С-сканах (Рисунок 7.19) представлены изображения дна образца, отображающие теневым образом интегральные повреждения в объеме углепластика. Детальное изображение развития микротрещин матрицы и межслоевого расслоения представлено в виде послойных С-сканов на Рисунках 20 и 21. Первые повреждения наблюдались при деформации образца 0,67% (соответствующая деформация в области концентратора 0,64%); такие повреждения представляют собой одиночные поперечные трещины в центральной части  $90^\circ$  слоя (Рисунок 7.19).

С ростом нагрузки растет число трещин в 90-градусных слоях (Рисунок 7.19в), далее появляются трещины в слоях с наклонной ориентацией волокон (Рисунок 7.19г). Одновременно с вертикальным растрескиванием начинают образовываться мелкие межслоевые расслоения и впервые возникает заметная разница в растяжении образца в

целом и в области перетяжки. Последующие этапы нагружения приводят к резкому увеличению величины этого различия. При деформации образца 0,91% (в области перетяжки 1,07%) возникают диагональные расслоения между первым и вторым слоями ( $45^\circ/90^\circ$ ) и трещины вдоль  $45^\circ$  волокон. При деформации образца 1,09% (соответственно, 1,5% в зоне концентратора напряжений), близкой к максимальному удлинению образца, общая площадь повреждения внутри ламината составила половину наблюдаемой зоны. Большинство из них представляли собой межслоевые расслоения.

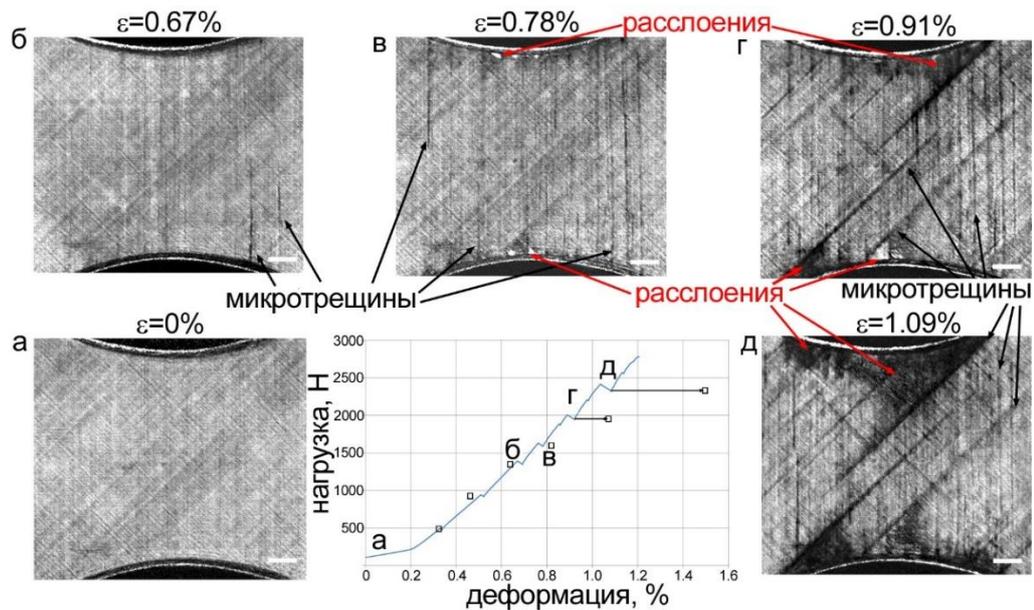


Рисунок 7.19 - *In situ* ультразвуковое изображение образца с последовательностью слоев  $[+45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ/+45^\circ]$ , полученное теньвым методом. С-сканы дна образца демонстрируют основные повреждения в объеме. Растрескивание матрицы обнаружено при деформации 0,67%, а первые расслоения у краев образца визуализировались при общей деформации 0,78%. Данные DIC показаны на диаграмме нагружения квадратами. При деформации образца выше 0,8% локальная деформация области интереса, рассчитанная по DIC, выше, чем деформация всего образца. Масштаб 1 мм. [A46]

Для отслеживания основной стадии разрушения ламината проводилось послойное наблюдение за трансформацией повреждений (Рисунок 7.20 и 21). На изображениях значения деформации являются локальными, они рассчитаны в зоне концентрации напряжений с применением корреляционной функции (DIC). Для визуализации повреждений в объеме применялись два подхода к отображению элементов внутренней микроструктуры — прямое отображение отраженных и обратно-рассеянных сигналов от повреждений, или теньвое наблюдение, когда элементы образуют за собой тень.

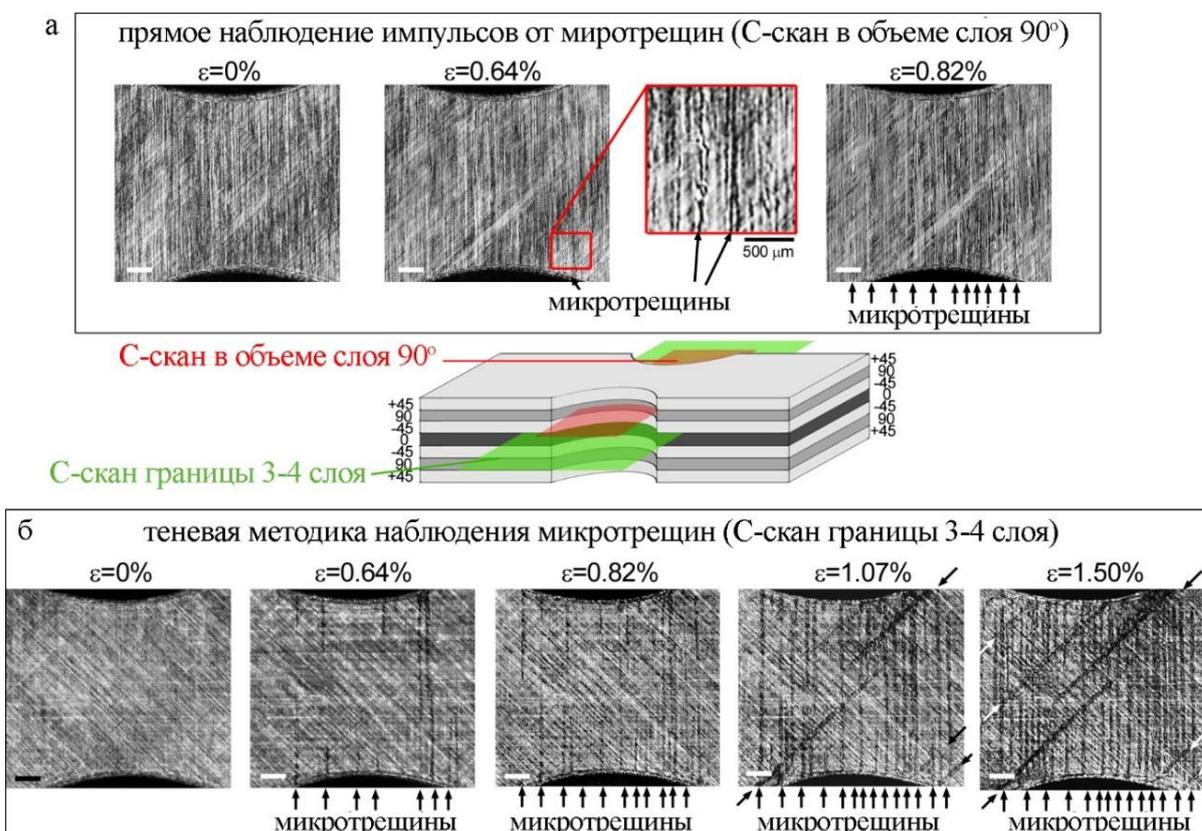


Рисунок 7.20 - Развитие матричных трещин в ламинате  $[45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ/45^\circ]$  при растяжении. Ультразвуковые изображения получены в объеме слоя  $90^\circ$  (а) и в промежутке между третьим и четвертым слоями  $-45^\circ/0^\circ$  (б). Изображения трещин получены с использованием различных механизмов контраста: прямое наблюдение обратнорассеянных сигналов (а) и тенивые эффекты (б). Последний механизм более информативен в случае частой сетки растрескивания матрицы. Масштаб 1 мм. [A46]

Из-за небольшого раскрытия трещин (несколько микрометров) интенсивность рассеянного сигнала от единичной трещины мала, его прямая регистрация возможна лишь в редких случаях (Рисунок 7.20а, деформация  $\varepsilon=0,64\%$ ). Использование теневых методов визуализации более эффективно, множество локальных трещин в зоне повреждения обеспечивает контрастное изображение распределения таких линейных несплошностей (Рисунок 7.20б). Трещины распространяются от краев образца к его центру. На следующем этапе растягивающего нагружения число трещин матрицы вдоль волокон увеличивается (Рисунок 7.20б,  $\varepsilon=0,82\%$ ). Обнаруживается также появление небольших расслоений между слоями  $90^\circ$  и  $45^\circ$  (границы 2–3-го и 5–6-го слоев); треугольные расслоения обнаруживаются вблизи границ ламината в зоне концентрации напряжений с обеих сторон образца (Рисунок 7.21). Анализ ультразвуковых изображений показывает, что расслоения образуются в областях повышенной концентрации

поперечных трещин — возникает объединение микротрещин внутри соседних слоев  $+45^\circ/90^\circ$  и  $90^\circ/-45^\circ$ , приводящее к формированию межслоевых расслоений на границах раздела между этими слоями. Более частая сетка из трещин, выходящих на границу между слоями, обеспечивает более быстрое возникновение расслоения. Изображение разрушенного образца (Рисунок 7.21) демонстрирует протяженное расслоение между слоями с  $\pm 45^\circ$  и  $90^\circ$  ориентацией волокон. Основная диагональная трещина образует фронт разрыва пучка волокон в центральном  $0^\circ$  слое.

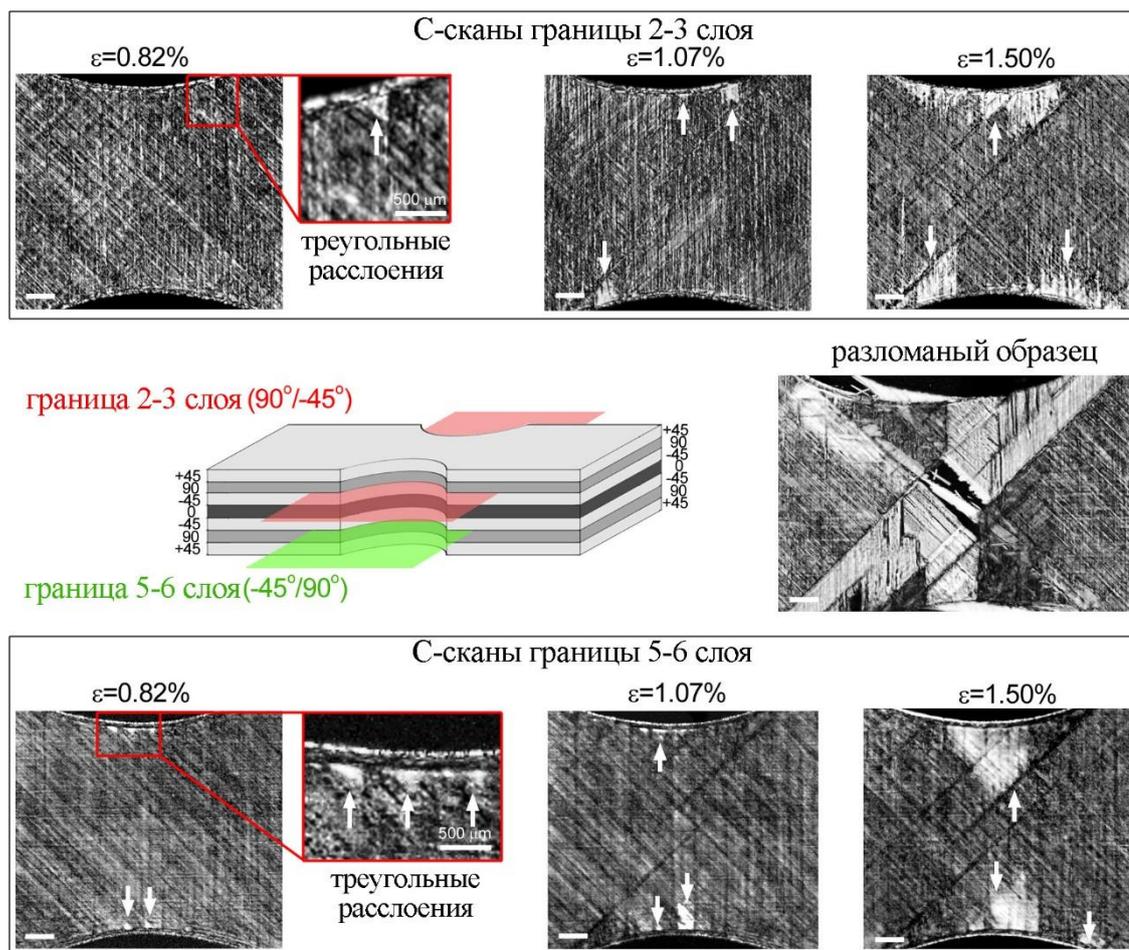


Рисунок 7.21 - Возникновение и рост расслоений в ламинате  $[45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ]$  при растяжении. Ультразвуковые изображения демонстрируют границу между вторым и третьим слоями (верхняя линия) и границу между пятым и шестым слоями (нижняя линия). Расслоения видны как светлые области. Начало расслаивания было обнаружено на краях образца при деформации 0,82%. Расслоения представляют небольшие треугольные повреждения, окаймленные ориентацией волокон в соседних слоях. Размер увеличивался медленно до деформации 1% и резко увеличивался при удлинении 1,5%. С-скан сломанного образца отображает интегральные межслоевые расслоения (светлые области) по объему образца, а темные линии соответствуют местам разрывов волокон. Масштаб 1 мм. [A46]

Результаты для семислойных образцов с укладкой  $[+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/+45^\circ]$

Образцы с двумя слоями  $0^\circ$  испытывают разрушение при высокой критической нагрузке. Результаты ультразвуковых исследований развития повреждений в объеме ламината представлены на Рисунке 7.22. Первые изменения микроструктуры наблюдались при деформации 0,48% по краям среднего  $90^\circ$ -градусного слоя (граница слоев 3–4 на Рисунке 7.22). Предположительно, возникновение повреждений обусловлено микроразмерными дефектами, возникшими на полукруглых концентраторах.

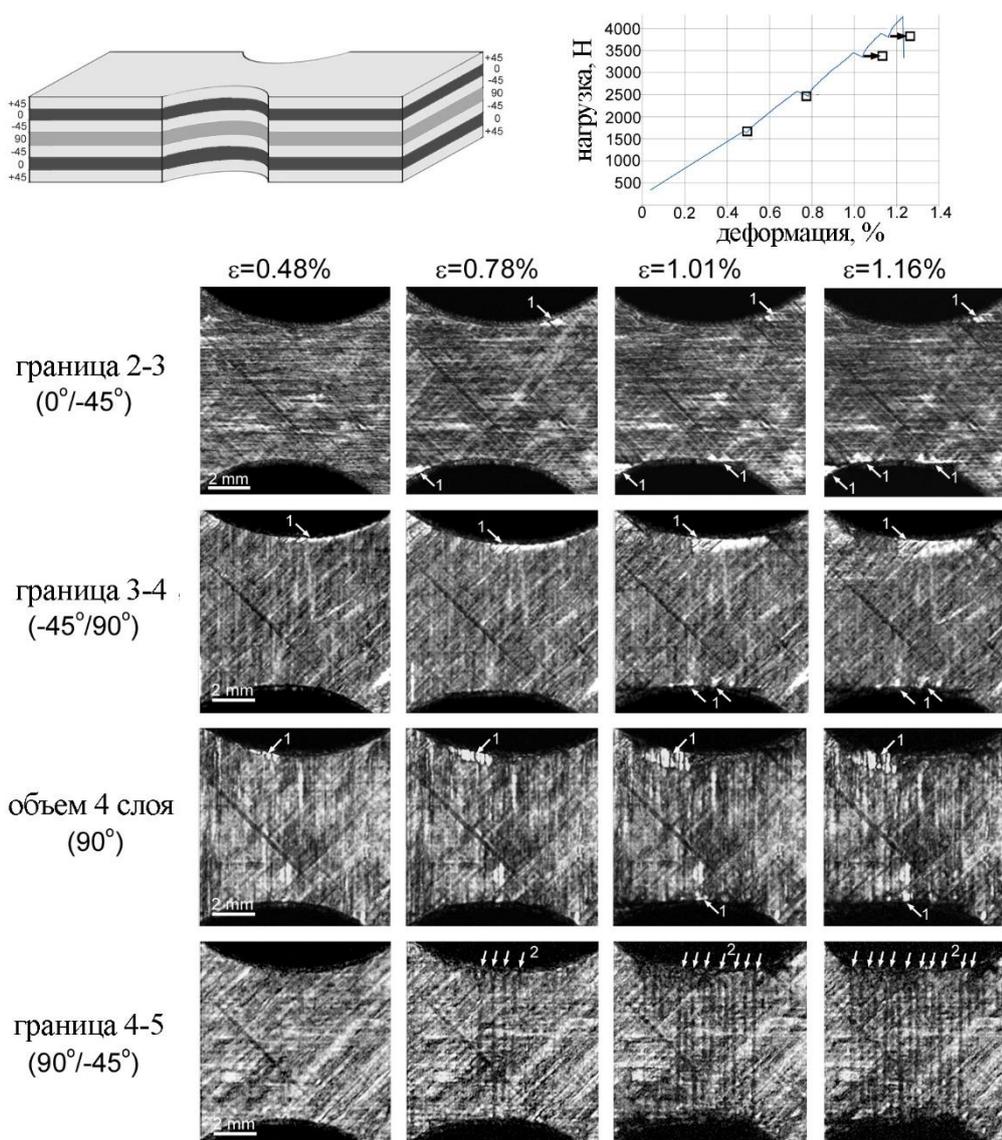


Рисунок 7.22 - Ультразвуковая визуализация *in situ* развития повреждений в ламинате с последовательностью укладки  $[45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ]$ . С-сканы отображают микроструктуру на разной глубине при разных стадиях деформации образца. Значения деформации, соответствующие ультразвуковым изображениям, отмечены на диаграмме нагрузки. На С-сканах: 1 — расслоения, 2 — трещины матрицы. Масштабная линейка 2 мм. [А46]

Увеличение нагрузки (Рисунок 7.22) приводило к появлению поперечных трещин в наиболее слабых слоях  $90^\circ$  (вертикальные тени на С-сканах) и к росту повреждений на границах их сопряжения со слоями  $45^\circ$ . При деформации 0,78% наблюдалось увеличение расслоения на границе третьего и четвертого слоев и множественное растрескивание матрицы в среднем слое  $90^\circ$ . Также образовывались трещины вдоль волокон в слое  $0^\circ$  и расслоения между слоями  $0^\circ/-45^\circ$ . На последующих стадиях нагружения при деформации 1,01% и 1,16% обнаружено увеличение количества трещин и площади расслоений. На границах раздела слоев  $0^\circ/-45^\circ$  и  $+45^\circ/90^\circ$  образовывались мелкие треугольные расслоения.

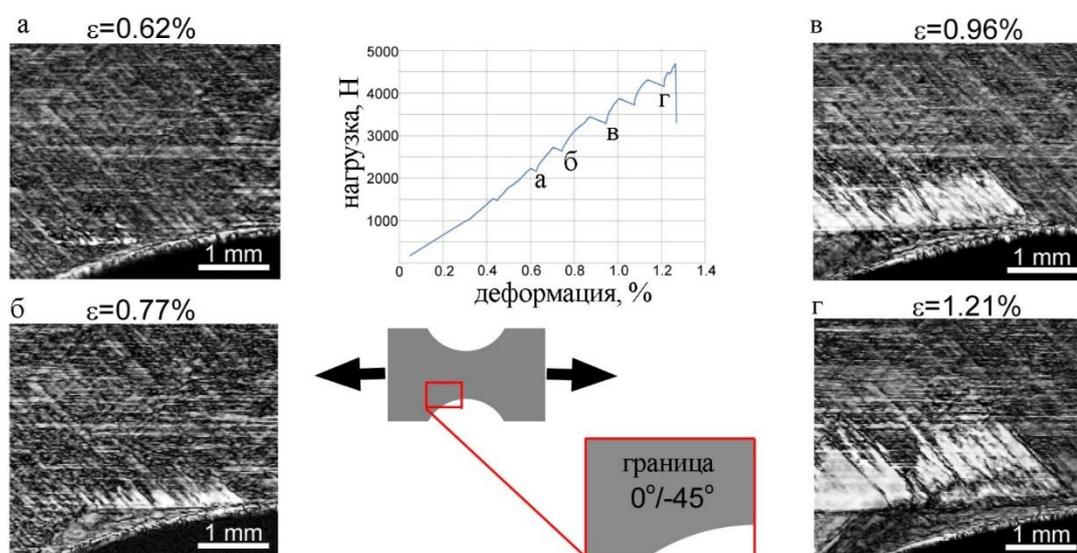


Рисунок 7.23 - *In situ* ультразвуковая визуализация развития повреждения вблизи волокон  $0^\circ$  в углепластике  $[45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ]$ . С-сканы показывают образование и рост расслоения на границе второго и третьего слоев ( $0^\circ/-45^\circ$ ). Повреждение инициировано трещиной вдоль волокон  $0^\circ$ . [A46]

При сканировании с малым шагом (10 мкм) и постепенным увеличением нагрузки, были визуализированы процессы зарождения и роста продольных трещин (расщеплений) вдоль волокон слоя  $0^\circ$  (Рисунок 7.23). Оказалось, что трещины вдоль волокон  $0^\circ$  являются концентраторами напряжений, от которых формируются новые повреждения; в первую очередь это трещины матрицы в соседних слоях  $\pm 45^\circ$  (Рисунок 7.23). Сжимающая ортогональная сила, возникающая при растяжении образца, направлена от краев к центру ламината (эффект Пуассона). Из-за того, что растрескивание матрицы возникает вдоль ориентации волокон, перпендикулярно направленную силу легче компенсировать растрескиванием волокон под углом  $45^\circ$ , чем слоя под углом  $0^\circ$ . В

результате с ростом деформации повреждения матрицы сливались в межслоевые расслоения, а вершины трещин образовывали фронт расслоения, направленный под углом  $45^\circ$  (Рисунок 7.23).

Ультразвуковая визуализация изменений объемной микроструктуры армированных углепластиков в процессе их нагружения с возрастающей растягивающей нагрузкой дает основание говорить о нескольких механизмах возникновения и развития структурных повреждений при растяжении. Основные процессы структурных нарушений включают: растрескивание матрицы, отслоение волокон от матрицы, расслоение и образование зазоров на границах слоев, разрыв волокон. 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. Представленные в разделе результаты ультразвуковых исследований демонстрируют сильную зависимость динамики разрушения и механизмов разрушения от количества и последовательности слоев с различной ориентацией волокон.

## 7.5 Выводы

В главе представлены экспериментальные результаты, описывающие взаимодействие фокусированного пучка высокочастотного ультразвука с точечными линейными и протяженными элементами внутренней микроструктуры армированных углепластиков. Представлены оригинальные методики и аппаратные средства импульсной акустической микроскопии для исследования армированных композитных материалов.

Методы импульсной акустической микроскопии позволяют отобразить на акустических изображениях (В- и С-сканах) стандартные элементы микроструктуры углепластиков, как границы слоев, так и структуру каждого слоя углепластикового композита — направление упаковки волокон, границы отдельных нитей, дефекты упаковки нитей внутри отдельного слоя, структуру межслоевой границы.

Особенности отображения дефектов микроструктуры в углепластиках определяются взаимодействием зондирующего ультразвукового пучка со структурными нарушениями в теле углепластика. Дано описание механизмов акустического контраста при наблюдении структурных дефектов объемной микроструктуры углепластиков. Наличие между армирующими элементами областей, заполненных полимерным связующим, также является источником контраста при формировании акустических

изображений. Неравномерности в толщине переходных слоев определяет отображение элементов регулярной структуры углепластика — отдельных слоев, нитей и отдельных волокон. Заметное возрастание толщины слоя связующего приводит к значительному росту коэффициента отражения и амплитуды отраженного сигнала, что позволяет выявлять складки связующего при укладке композитных слоев, карманы связующего при формировании углепластиковых конструктивных элементов по технологии намотки и т. д. Показано, что 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. 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.

Особенности формирования эхо-импульсов при взаимодействии зондирующего ультразвука с элементами объемной микроструктуры углепластиков и ее дефектами лежат в основе интерпретации акустических изображений микроструктуры в объеме этих материалов. Была обнаружена возможность отображения на акустических изображениях элементов микроструктуры и дефектов, которые заметно меньше длины волны зондирующего излучения. Такими структурными элементами являются индивидуальные углеродные волокна, мелкомасштабные разломы пучков волокон, трещины в связующем с малой величиной раскрытия. Для высокочастотной ультразвуковой визуализации существует механизм, обеспечивающий отображение элементов с размерами меньше длины волны зондирующего ультразвука. Размер и свойства отображаемых элементов при этом определяют яркость пятна, соответствующего рассеивателю на акустическом изображении. Рэлеевское рассеяние имеет различную эффективность для акустически жестких и акустически мягких (прежде всего воздушные полости и зазоры) включений.

Развиты принципы отображения трехмерной микроструктуры армированных углепластиков, основанные на послойной визуализации. В отличие от реконструктивной томографии, наблюдение трехмерной структуры осуществляется прямым методом, при этом существенную роль играют теневые эффекты. В процессе изучения 3D-микроструктуры материала крупные дефекты, такие как протяженные межслоевые отслоения и полости, являются абсолютными отражателями для ультразвука и структуры под ними не отображаются. Микроскопические отслоения связующего от отдельных нитей в структуре армированного пластика также хорошо видны как тени на акустических изображениях последующих слоев. Суммарная теневая картина дефектов отображается

при визуализации дна образца и позволяет оценивать степень дефектности материала. Показана возможность метода контрастной послойной визуализации протяженных межслоевых границ по толщине ламината и мелких внутрислойных повреждений — растрескивания матрицы и разломов волокон. Описаны механизмы акустической визуализации малогабаритных элементов (вершины трещин, пустот) за счет генерации как обратно-рассеянного излучения, так и теневых эффектов. По результатам акустико-микроскопической визуализации выявлен механизм формирования резкого пилообразного фронта расслоений, образованных вершинами трещин матрицы в верхнем и нижнем контактирующем слое.

Разработаны оригинальные методики для ультразвуковой визуализации высокого разрешения элементов внутренней микроструктуры углепластиков и ее нарушений, расположенных на значительной глубине (более 3 мм от поверхности) в объеме образца. Прием и регистрация эхо-импульсов от элементов затруднена ввиду больших потерь сходящихся пучков при их прохождении через систему множественных слоев углеродных волокон с различной ориентацией. Экспериментально показано, что использование линз с уменьшенной угловой апертурой, для которых эффекты преломления снижаются, позволило увеличить доступную глубину визуализации. Предложенный вариант был с успехом использован при визуализации структурных нарушений в объеме толстых образцов под действием ударных нагрузок и при испытаниях образцов на трещиностойкость. С применением развитой ультразвуковой методики был верифицирован подход для оценки трещиностойкости углепластиков.

Разработана новаторская экспериментальная установка исследования динамики структурных нарушений в реальном масштабе времени с применением высокочастотного акустического микроскопа, совмещенного с горизонтальной растягивающей машиной. Проведенные на испытательном стенде исследования показали эффективность ультразвуковых методов для *in situ* изучения процессов разрушения в углепластиках. В таком режиме исследований трещины и отслоения, образовавшиеся в ходе нагружения, остаются в раскрытом состоянии, что увеличивает их контраст и позволяет изучать динамику развития повреждений. Важным преимуществом методов *in situ* является необходимость лишь однократной установки образца в зажимах. Снятие и повторная его установка может привести к перераспределению напряжений в объеме материала, что влияет на описание процессов микромеханического разрушения. Стоит отметить, что существуют подобные экспериментальные подходы, но с применением рентгеновской компьютерной томографии, однако размеры исследуемых углепластиков на несколько порядков меньше, что вносит вклад краевых эффектов при разрушении материалов. В

результате применения авторского ультразвукового подхода были подтверждены и описаны процессы микромеханического разрушения, протекающие в объеме многослойных углепластиков. Результаты ультразвуковых исследований использовались ведущими мировыми группами, занятыми в области теоретического моделирования, при подтверждении ряда численных моделей для описания процессов разрушения углепластиков и прогнозирования остаточного ресурса изделий.

Полученные в ходе экспериментальных работ результаты показали эффективность разработанных методик и подходов ультразвукового видения высокого разрешения и перспективность их дальнейшего применения для изучения углепластиков.

## Заключение

В диссертации проведен комплекс теоретических и экспериментальных работ, на базе которого созданы основы акустической микроскопии процессов эволюции микроструктуры и изменения упругих свойств материалов под действием внешних факторов. Представленный теоретический анализ взаимодействия фокусированного ультразвукового пучка со структурными элементами различного масштаба в объеме материалов, в том числе: точными элементами (поры, фазовые включения), цилиндрическими элементами (волокна, углеродные нити, трещины), позволяет на основе найденных аналитических выражений проводить количественную оценку размеров элементов, размер которых много меньше длины волны зондирующего ультразвука. Экспериментальное подтверждение теоретических представлений проводилось при исследовании материалов от биологических тканей, полимеров и нанокompозитов до керамик, углепластиков и сплавов металлов. Сформулированы ограничения разрешающей способности, учитывающие рефракционные аберрации фокусированных ультразвуковых пучков на границе иммерсии и образца при визуализации микроструктуры в объеме материалов. Изложены теоретические основы применения полусферического твердотельного элемента, закрепленного на поверхности образца, для трансформации сводящихся пучков в узкие, направленные пучки продольных и поперечных волн, с помощью которых можно проводить измерения локальных упругих характеристик. Представлены экспериментальные методики ультразвуковой визуализации процессов трансформации микроструктуры биорезорбируемых полимеров и количественной оценки изменений упругих свойств при гидротермальном старении *in vitro*. Разработанный экспериментальный подход для прижизненного ультразвукового исследования мелких лабораторных животных позволяет исследовать и визуализировать эволюцию микроструктуры и упругих свойств имплантированных полимерных материалов в условиях *in vivo*. С применением развитых *in situ* ультразвуковых методик наблюдения за процессами разрушения материалов под действием внешних механических нагрузок проводится визуализация формирования структурных повреждений в динамике. Активное применение методики связано с необходимостью описания фундаментальных процессов перестройки микроструктуры как в объеме армированных композитов, так и в объеме волокнистых материалов биомедицинского применения.

Таким образом, в диссертационной работе на основе теоретических и экспериментальных исследований развито новое научное направление акустической микроскопии в исследовании эволюции микроструктуры и свойств материалов под

действием физических, химических и механических факторов. Развитые экспериментальные методики позволяют описывать структуру и вязкоупругие свойства материалов не только в первоначальном состоянии, но и в процессе их изменения под влиянием разных факторов. Перспективы развития импульсной акустической микроскопии заключаются в разработке комплексных междисциплинарных подходов для решения фундаментальных проблем, находящихся на стыке нескольких отраслей науки, а также совершенствование приборной базы и программного обеспечения для решения актуальных прикладных задач.

Основные выводы по работе заключаются в следующем:

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, учитывающий рефракционные aberrации 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 латеральное 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  $r_a \sim \lambda_a^{3/4} \cdot h^{1/4}$ .

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 ( $3\div 6$  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 оригинальная методика 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 ( $100 \lambda$ ) 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, образовавшихся 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  $0,48 \div 0,67\%$ , 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. Лебедеко, 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 литературы

1. Соколо С.Я. Ультразвуковые колебания и их применения / С.Я. Соколов // ЖТФ. — 1935. — Т. 2. — С. 522–534.
2. Соколов С.Я. Ультразвуковой микроскоп / С.Я. Соколов // ДАН СССР. — 1949. — Т. 64. — Вып. 3. — С. 333–335.
3. Schmerr L., Song Jung-Sin. Ultrasonic Nondestructive Evaluation Systems. Models and measurements. Springer. 2007. 602 p.
4. Vijaya Kumar R.L., Bhat M.R., Murthy C.R.L. Evaluation of kissing bond in composite adhesive lap joints // Int. J. Adhesion & Adhesives. 2013. № 42. P. 60-68.
5. Scruby C.B., and Drain L.E. Laser-ultrasonics: techniques and applications. CRC Press. 1990. 462p.
6. Pugalendhi P., Veerarju D. Use of phased array ultrasonic testing (paut) & time of flight diffraction (tofd) in lieu of radiography testing on asme u stamp pressure vessel fabrication projects. // Proc. of Singapore Intern. NDT Conf. & Exhib. 2013.
7. Ghaffari, B., Dekam, J., Haddix, K., Lazarz, Titov S., Maev R. Nondestructive evaluation of adhesively-joined aluminum alloy sheets using an ultrasonic array. // SAE Technical. 2015. 2015-01-0702.
8. Hildebrand J.A., Rugar D., Johnston R.N., Quate C.F. Acoustic microscopy of living cells. // Proc. NatL. Acad. Sci. USA. Biophysics. 1981. Vol. 78(3). pp.1656-1660.
9. Kolosov O.V., Levin V.M., Mayev R.G., Senjushkina T.A. The use of acoustic microscopy for biological tissue characterization. // Ultrasound in medicine and biology. 1987. V. 13(8). P. 477–483.
10. Kundu T., Bereiter-Hahn J., Karl I. Cell property determination from the acoustic microscope generated voltage versus frequency curves. // Biophysical Journal. 2000. V. 78.P. 2270–2279.
11. Bumrerraj S., Katz J.L. Scanning Acoustic Microscopy Study of Human Cortical and Trabecular Bone. // Annals of Biomedical Engineering. 2001. V. 29(12). P. 1034-1042.
12. Tanaka Y., Saijo Y., Fujihara Y. Evaluation of the implant type tissue-engineered cartilage by scanning acoustic microscopy. // Journal of Bioscience and Bioengineering. 2012. V. 113. P. 252–257.
13. Kolodziejczyk E., Saurel J.M., Bagno J., Attal J., Fernandez-Graf M.R., Saied A. Transmission acoustic microscopy of tissue section (1GHz). //Histochemistry. 1988. V. 88. P.165-169.

14. Lemons R.A. A scanning acoustic microscope / R.A. Lemons, C.F. Quate // 1973 IEEE Ultra-son. Symp. Proc., 5-7 Nov. 1973, Monterey, Calif., USA. — N.Y.: IEEE, 1973. — P. 18–21.
15. Lemons R.A. Acoustic microscope – scanning version / R.A. Lemons, C.F. Quate // Appl. Phys. Lett. — 1974. — V. 24. — No. 2. — P. 163–165.
16. Куэйт К.Ф. Акустическая микроскопия с механическим сканированием: Обзор / К.Ф. Куэйт А. Алталар Х.К. Викрамасингхе // ТИИЭР. — 1979. — Т.67. — № 8. С. 5–31.
17. Lemons R.A. Acoustic microscopy / R.A. Lemons, C.F. Quate // Physical Acoustics, Eds. W.P. Mason, R.N. Thurston. — New York: Academic, 1979. — V. XIV. — P. 1–92.
18. Jipson, V.B. Acoustic microscopy at optical wavelengths/ V.B. Jipson, C.F. Quate // Appl. Phys. Lett.—1978. —V. 32. — P. 789–791.
19. Hadimioglu B. Water acoustic microscopy at suboptical wavelength / B. Hadimioglu, C.F. Quate // Appl. Phys. Lett. — 1983. — V.43. — No. 11. — P. 1006–1007.
20. Weglein, R.D. Characteristic material signature by acoustic microscopy / R.D. Weglein, R.G. Wilson // Electron. Lett. — 1978. — V. 14. — P. 352–354.
21. Atalar, A. Phase imaging in reflection with acoustic microscope / A. Atalar, C.F. Quate, H.K. Wickramasinghe // Appl. Phys. Lett. — 1977. — V. 31. — No. 12. — P.791-793.
22. Кулаков, М.А. Особенности измерения скорости поверхностных акустических волн акустическим микроскопом / М.А. Кулаков, А.И. Морозов // Акустич. ж. — 1985. — Т. 31. — № 6. — С. 817–820.
23. Kundu, T. Calculation of the acoustic material signature of a layered solid / T. Kundu, A.K. Mal, R.D. Weglein // J. Acoust. Soc. Amer. — 1985. — V. 77. — P. 353–361.
24. Kundu, T. Acoustic material signature of a layered plate / T. Kundu, A.K. Mal // Int. J. Eng. Sci. — V. 24. — P. 1819–1829.
25. Atalar, A. An angular-spectrum approach to contrast in reflection acoustic microscopy / A. Atalar // J. Appl. Phys. — 1978. — V. 49. — P. 5130–5139.
26. Somekh, M.G. The effect of elastic anisotropy on contrast in the scanning acoustic microscope / M.G. Somekh, G.A.D. Briggs, C. Ilett // Phil. Mag. A. — 1984. — V. 49. — P. 179–204.
27. Kushibiki, J. Cut-off characteristic of leaky Sezawa and pseudo-Sezawa wave modes for thin-film characterization / J. Kushibiki, T. Ishikawa, N. Chubachi // Appl. Phys. Lett. — 1990. — V. 57. — P. 1967–1969.
28. Chan, K.H. Ray representation of longitudinal lateral waves in acoustic microscopy / K.H. Chan, H.L. Bertoni // IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr. — 1991. — V. 38. — P. 27–34.

29. Lee, Y. Measuring Lamb dispersion curves of a bi-layered plate and its application on material characterization of coating / Y. Lee, S. Cheng // *IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr.* — 2001. — V.48. — No. 5. — P. 830–837.
30. Kushibiki, J. Material characterization by line-focus-beam acoustic microscope / J. Kushibiki, N. Chubachi // *IEEE Trans. Sonic. and Ultrason.* — 1985. — V. SU-32. — No. 2. — P. 189–212.
31. Ono, Y. Experimental study of construction mechanism of  $V(z)$  curves obtained by line-focus-beam acoustic microscopy / Y. Ono, J. Kushibiki // *IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr.* — 2000. — V. 47. — No. 7. — P. 1042–1050.
32. Kushibiki, J. Development of the line-focus-beam ultrasonic material characterization system / J. Kushibiki, Y. Ono, Y. Ohashi, M. Arakawa // *IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr.* — 2002. — V. 49. — No. 1. — P. 99–113.
33. Yamanaka, K. Surface acoustic wave measurement using an impulsive converging beam / K. Yamanaka // *J. Appl. Phys.* — 1983. — V.54. — P. 4323–4329.
34. Li, W. Determination of elastic constants by time-resolved line-focus acoustic microscopy / W. Li, J.D. Achenbach // *IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr.* — 1997. — V. 44. — P. 681–687.
35. Levin, V.M. Elastic properties of solid C60: measurements and relationship with nanostructure / V.M. Levin, V.D. Blank, V.M. Prokhorov, J.M. Soifer, N.P. Kobelev // *J. Physics and Chemistry of Solids.* — 2000. — V. 61. — No. 7. — P. 1017–1024.
36. Gilmore R.S., Tam K.C., Young J.D., Howard D.R. Acoustic microscopy from 10 to 100 MHz for industrial applications // *Phil. Trans. Royal Soc. Lond.* 1986. V. 320. P. 215–235
37. I.R. Smith, R.A. Harvey, D.J. Fathers, An acoustic microscope for industrial applications. *IEEE Trans. Sonics Ultrason*, 1985, SU-32(2), 274–288.
38. Briggs, G.A.D. *Acoustic microscopy* / G.A.D. Briggs. — New York: Oxford university press, 1992. — 315 p.
39. *Advances in acoustic microscopy* / Ed. A. Briggs and W. Arnold. — New York: Plenum press, 1996. — V. 2. — 264 p.
40. Gilmore, R.S. *Industrial ultrasonic imaging/microscopy* / R.S. Gilmore // *Ultrasonic instruments and devices*, ed. E.P. Papadakis. — San Diego, Calif. USA: Academic press, 1999. — P. 703–774.
41. R.G. Maev. *Acoustic Microscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008.

42. Zinin P.V., Arnold W., Weise W. Berezina S. Ultrasonic and Electromagnetic NDE for Structure and Material Characterization. Theory and Applications of Scanning Acoustic Microscopy and Scanning Near-Field Acoustic Imaging. CRC press. 2012. P. 611-688.
43. Miura K, Fukushi Y. Scanning acoustic microscopy imaging of cellular structural and mechanical alterations from external stimuli. // *Heliyon*. 2021 Vol. 7(8). P. 07847.
44. Miura K. Application of scanning acoustic microscopy to pathological diagnosis, in: S.G. Stanciu (Ed.), *Microscopy and Analysis*, Intech, 2016, pp. 381–403.
45. Anastasiadis P., Zinin P.V. High-frequency time-resolved scanning acoustic microscopy for biomedical applications. // *Open Neuroimaging J*. 2019. Vol. 12. P. 69–85.
46. Vlad R.M., Kolios M.C., Moseley J.L., Czarnota G.J., Brock K.K. Evaluating the extent of cell death in 3D high frequency ultrasound by registration with whole-mount tumor histopathology. // *Med Phys*. 2010. Vol. 37. P. 4288-4297.
47. Strohm, E.M. Quantitative measurements of apoptotic cell properties using acoustic microscopy / E.M. Strohm, G.J. Czarnota, M.C. Kolios // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. —2010. — V. 57. — No. 10. —P. 2293–2304.
48. Li S, Yu D, Ji H, Zhao B, Ji L, Leng X. In vivo degradation and neovascularization of silk fibroin implants monitored by multiple modes ultrasound for surgical applications. // *BioMed Eng OnLine* 2018. Vol. 17 P. 87.
49. Demirkan, I. Acoustic diagnosis of elastic properties of human tooth by 320 MHz scanning acoustic microscopy after radiotherapy treatment for head and neck cancer / I. Demirkan, G. Yaprak, C. Ceylan, et al. // *Radiat. Oncol.* – 2020 – V. 15(1). – 38.
50. Fayaz, M. A., Awang-Junaidi, A. H., Singh, J., & Honaramooz, A. Validation of ultrasound biomicroscopy for the assessment of xenogeneic testis tissue grafts and cell implants in recipient mice. // *Andrology*. 2020. Vol. 8. P. 1332–1346.
51. Fayaz, M. A., Awang-Junaidi, A. H., Singh, J., & Honaramooz, A. Long-Term Monitoring of Donor Xenogeneic Testis Tissue Grafts and Cell Implants in Recipient Mice Using Ultrasound Biomicroscopy. // *Ultrasound in medicine & biology*/ 2020. Vol. 46. P. 3088–3103.
52. Quint, C., Arief, M., Muto, A., Dardik, A., & Niklason, L. E. Allogeneic human tissue-engineered blood vessel. // *Journal of vascular surgery*. 2012. 55. P. 790–798.
53. Tillman, B. W., Yazdani, S. K., Neff, L. P., Corriere, M. A., Christ, G. J., Soker, S., Atala, A., Geary, R. L., & Yoo, J. J. Bioengineered vascular access maintains structural integrity in response to arteriovenous flow and repeated needle puncture. // *Journal of vascular surgery*/ 2012. Vol 56. P. 783–793.

54. Opretzka, J. A high-frequency ultrasound imaging system combining limited-angle spatial com-pounding and model-based synthetic aperture focusing / J. Opretzka, M. Vogt, H. Ermert // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* — 2011. — V. 58. — No. 7. — P. 1355–1365.
55. Zhao, X. Multi-layer phase analysis: quantifying the elastic properties of soft tissues and live cells with ultra-high-frequency scanning acoustic microscopy / X.Zhao, R. Akhtar, N. Nijenhuis, S.J. Wilkinson, L. Murphy, C. Ballestrem, M.J. Sherratt, R. Watson, B. Derby // *IEEE Trans. Ul-trason. Ferroelectr. Freq. Contr.* — 2012. — V. 59. — No. 4. — P. 610–620.
56. Yu, H. Scanning acoustic microscopy for material evaluation / H. Yu // *Appl. Microsc.* – 2020. – V. 50(1). – 25.
57. Bertocci, F. Scanning acoustic microscopy (SAM): a robust method for defect detection during the manufacturing process of ultrasound probes for medical imaging / F. Bertocci, A. Grandoni, T. Djuric-Rissner // *Sensors (Basel).* – 2019. V. 19(22). – 4868.
58. Altun, B. Acoustic impedance measurement of tissue mimicking materials by using scanning acoustic microscopy / B. Altun, I. Demirkan, E.O. Isik, O. Kocaturk, M.B. Unlu, B. Garipcan // *Ultrasonics.*– 2021. – V. 110. – 106274.
59. Demirkan, I. Acoustic diagnosis of elastic properties of human tooth by 320 MHz scanning acoustic microscopy after radiotherapy treatment for head and neck cancer / I. Demirkan, G. Yaprak, C. Ceylan, et al. // *Radiat. Oncol.* – 2020 – V. 15(1). – 38.
60. Bilen, B. Scanning acoustic microscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy for charac-terization of atherosclerotic plaques / B. Bilen, B. Gokbulut, U. Kafa, et al. // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8(1). – 14378.
61. Gelse K, Olk A, Eichhorn S, Swoboda B, Schoene M, Raum K. Quantitative ultrasound biomicroscopy for the analysis of healthy and repair cartilage tissue. // *Eur Cell Mater.* 2010. Vol. 19. P. 58-71.
62. Averkiou, M.A., Bruce, M.F., Powers, J.E., Sheeran, P.S., Burns, P.N. Imaging Methods for Ultrasound Contrast Agents. // *Ultrasound in medicine & biology.* 2020. Vol. 46. P. 498–517.
63. Bushnell, G.G., Hong, X., Hartfield, R.M. et al. High Frequency Spectral Ultrasound Imaging to Detect Metastasis in Implanted Biomaterial Scaffolds. // *Ann Biomed Eng.* 2020. Vol. 48. P. 477–489.
64. Gessner R.C., Hanson A.D., Feingold S., Cashion A.T., Corcimar A., Wu B.T., Mullins C.R., Aylward S.R., Reid L.M., Dayton P.A. Functional ultrasound imaging for assessment

- of extracellular matrix scaffolds used for liver organoid formation. // *Biomaterials*. 2013. Vol. 34. P. 9341-9351.
65. Nagao R.J., Ouyang Y., Keller R., Nam S.Y., Malik G.R., Emelianov S.Y., Suggs L.J., Schmidt C.E. Ultrasound-guided photoacoustic imaging-directed re-endothelialization of acellular vasculature leads to improved vascular performance. // *Acta Biomater*. 2016. Vol. 32. P. 35-45.
66. Wirtzfeld L.A., Berndl E.S.L., Kolios M.C. Ultrasonic Characterization of Extra-Cellular Matrix in Decellularized Murine Kidney and Liver. // *IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings*. 2015. P. 3-6.
67. Mercado K.P., Helguera M., Hocking D.C., Dalecki D. Estimating cell concentration in three-dimensional engineered tissues using high frequency quantitative ultrasound. // *Ann Biomed Eng*. 2014. Vol. 42. P. 1292-1304.
68. Zhang Y., Cai X., Choi S.W., Kim C., Wang L.V., Xia Y. Chronic label-free volumetric photoacoustic microscopy of melanoma cells in three-dimensional porous scaffolds. // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31. P. 8651-8658.
69. Yu J., Takanari K., Hong Y., Lee K.W., Amoroso N.J., Wang Y., Kim K. Non-invasive characterization of polyurethane-based tissue constructs in a rat abdominal repair model using high frequency ultrasound elasticity imaging. // *Biomaterials*. 2013. Vol. 34. P. 2701–2709.
70. Tanaka Y., Saijo Y., Fujihara Y., Yamaoka H., Nishizawa S., Nagata S., Ogasawara T., Asawa Y., Takato T., Hoshi K. Evaluation of the implant type tissue-engineered cartilage by scanning acoustic microscopy. // *J. Bioscience and Bioengineering*. 2012. Vol. 113. P. 252-257.
71. Wiskin J.W., Borup D.T., Iuanow E., Klock J., Lenox M.W. 3-D Nonlinear Acoustic Inverse Scattering: Algorithm and Quantitative Results. // *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*. 2017. Vol. 64. P. 1161-1174.
72. Wiskin J., Malik B., Borup D., Pirshafiey N., Klock J. Full wave 3D inverse scattering transmission ultrasound tomography in the presence of high contrast. // *Sci Rep*. 2020. Vol. 10. P. 20166.
73. Wiskin J., Malik B., Klock J. Low frequency 3D transmission ultrasound tomography: technical details and clinical implications. // *Z Med Phys*. 2023. Vol. 33. P. 427-433.
74. Naumann, F. Advanced characterization of glass frit bonded micro-chevron-test samples based on scanning acoustic microscopy / F. Naumann, S. Brand, M. Bernasch, S. Tismer, P. Czurratis, D. Wunsch, M. Petzold // *Microsystem Technologies*. — 2013. — V. 19. — No. 5. — P. 689–695.

75. Habib, A. Mechanical characterization of sintered piezo-electric ceramic material using scanning acoustic microscope / A. Habib, A. Shelke, M. Vogel, U. Pietsch, X. Jiang, T. Kundu // *Ultrasonics*. — 2012. — V. 52. — P. 989–995.
76. Yamamoto, K. Visualization of phase conjugate ultrasound waves passed through inhomogeneous layer / K. Yamamoto, P. Pernod, V. Preobrazhensky // *Ultrasonics*. — 2004. — V. 42. — P. 1049–1052.
77. Prokhorov V., Pivovarov G. Detection of internal cracks and ultrasound characterization of nanostructured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based thermoelectrics via acoustic microscopy. // *Ultrasonics*. 2011. Vol. 51. P. 715.
78. Nikoonahad, M. Subsurface broadband acoustic microscopy using aperture lenses / M. Nikoonahad, Y. Guangqi, E.A. Ash // *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, 1982, San Diego, Calif., USA. — V. 2B. — P. 1611–1623.
79. Перепечко. И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.:«Химия», 1973. 296с.
80. Blank V., Buga S., Dubitsky G., Serebryanaya N., Prokhorov V., Mavrin B.N., Denisov V., Chernozatonskii L., Slabeyciusova-Berezina S., Levin V., Synthesis of Superhard and Ultrahard Materials by 3D-polymerization of C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> Fullerenes Under High Pressure (15 GPa) and Temperatures up to 1820 K. // *Zeitschrift für Naturforschung*. 2014. Vol. 61. P. 1547-1554.
81. Nagy P.B. Ultrasonic detection of kissing bonds at adhesive interfaces.// *J. Adh. Sci. Technol.* 1991. V. 5. P. 619-630.
82. Margetan F.G., Thompson R.B., Rose J.H., Gray T.A. The interaction of ultrasound with imperfect interfaces: experimental studies of model structures//*J.NDE*. 1992.№11. P.109-126.
83. Oosterkamp A., Oosterkamp L.D., Nordeide A. ‘Kissing Bond’ Phenomena in Solid-State Welds of Aluminum Alloys. // *Welding Journal*. 2004. Vol. 8. P. 225-231.
84. Marty P.N., Desai N., Andersson J.. NDT of kissing bond in aeronautical structures. Proceeding of 16th World Conference on NDT. // *Aerospace*. 2004. Vol. 193. P.1-8.
85. Palmer D.D., Rehbein D.K., Smith J.F., Buck O. Nondestructive characterization of the mechanical strength of diffusion bonds. I. Experimental results. // *J. Nondestr. Eval.* 1988. Vol. 7. P. 153.
86. Caminero M.A., García-Moreno I., Rodríguez G.P. Damage resistance of carbon fibre reinforced epoxy laminates subjected to low velocity impact: effects of laminate thickness and ply-stacking sequence. // *Polym Test*. 2017. Vol. 63. P. 530–541.

87. Gao S.L., Kim J.K. Scanning acoustic microscopy as a tool for quantitative characterisation of damage in CFRPs. // *Compos Sci Technol*. 1999. Vol. 59. P. 345–354.
88. Mozurkewich, G. Spatially resolved ultrasonic attenuation in resistance spot welds: Implications for nondestructive testing / G. Mozurkewich, B. Ghaffari, T.J. Potter // *Ultrasonics*. — 2008. — V. 48. — No. 8. — P. 343–350.
89. Maev, R. Ultrasonic evaluation of anticorrosive copper cold spray coating of steel nuclear waste containers / R. Maev, S. Titov, D. Doyle, D. Hatton // *Proc. of the 52th Annual Conference of The British Institute of Non-Destructive Testing NDT 2013*, 10-12 September 2013, Telford, UK. — 6 p.
90. Maev, R.Gr. Ultrasonic evaluation of adhesive coverage in bonded joints using a 2D array technique / R.Gr. Maev, S. Titov, A. Bogachenkov, B. Ghaffari, K. Lazarz, D. Ondrus, L. Barsanti // *Materials Evaluation*. — 2013. — V. 71. — No. 7. — P. 875–882.
91. Steinberg, B.D. Principles of aperture and array System: including random and adaptive arrays / B.D. Steinberg. — New York: Wiley, 1976. — 350 p.
92. Szabo, T.L. Diagnostic ultrasonic imaging: inside out / T.L. Szabo. — Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2004. — P. 171–212.
93. Shung, K.K. Diagnostic ultrasound: imaging and blood flow measurements / K.K. Shung. — Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2006. — P. 68–76.
94. Azhari, H. Basic of biomedical ultrasound for engineers / H. Azhari. — Hoboken, New Jersey, USA: John Willey & Sons, 2010. — P.173–190.
95. Fenster, A. 3-D Ultrasound imaging / A. Fenster, Z. Wei, D. Downey // *Advances in diagnostic and therapeutic ultrasound imaging* / Eds. J.S. Suri, C. Kathuria, R.-F. Chang et al. — Norwood, MA, USA: Artech house, 2004. — P. 3–36.
96. Introduction to phased array technology application: R/D Tech guideline / Ed. N. Dube. — Quebec, Canada: R/D Tech Inc., 2004. — P. 7–17.
97. Drinkwater, B.W. Ultrasonic array for non-destructive evaluation: A review / B.W. Drinkwater, P.D. Wilcox // *NDT&E International*. — 2006. — V. 39. — P. 525–541.
98. *Advances in Experimental Medicine and Biology: Therapeutic Ultrasound* / Ed. J.M. Escoffre, A. Bouakaz. — Heidelberg New York Dordrecht London: Springer Cham. 2016. — 465 p.
99. Escoffre J.M., Zeghimi A., Novell A., Bouakaz A. In-vivo gene delivery by sonoporation: Recent progress and prospects. *Curr Gene Ther*. 2013. 13. 2–14.
100. Panje C.M., Wang D.S., Willmann J.K. Ultrasound and microbubblemediated gene delivery in cancer: Progress and perspectives. // *Invest Radiol*. 2013. Vol. 48. P. 755–769.

101. Kandadai M.A., Meunier J.M., Hart K., Holland C.K., Shaw G.J. Plasminloaded echogenic liposomes for ultrasound-mediated thrombolysis. // *Transl Stroke Res.* 2015. Vol. 6. P. 78–87.
102. Шевалдыкин, В.Г. Цифровая фокусировка апертуры при зондировании объекта контроля всеми элементами антенной решетки в одном цикле излучение-прием / В.Г. Шевалдыкин, А.А. Самокрутов // *Дефектоскопия.* – 2022. – № 2. – С. 13-27.
103. Базулин, А.Е. Восстановление изображения отражателей на границе основного металла и сварного соединения с использованием ультразвуковых антенных решеток / А.Е. Базулин, Е.Г. Базулин, А.Х. Вовилкин., Д.С.Тихонов // *Дефектоскопия.* – 2021. – № 9. – С. 3-17.
104. Caminero M.A., García-Moreno I., Rodríguez G.P., Chacón J.M. Internal damage evaluation of composite structures using phased array ultrasonic technique: Impact damage assessment in CFRP and 3D printed reinforced composites. // *Composites Part B: Eng.* 2019. Vol. 165. P. 131-142.
105. MacLeod C., Javadi Y. Advanced nondestructive evaluation for welded joints. In *Welding of Metallic Materials.* ed: F. Khoshnaw. — Elsevier, 2023. — 431-461 p.
106. Giurgiutiu V. Structural health monitoring (SHM) of aerospace composites. // *Polymer Composites in the Aerospace Industry.* Ed.:P. Irving, C. Soutis. Woodhead Publishing/ 2020. — 491-558 p.
107. Morozov M., Jackson W., Pierce S. G. Capacitive imaging of impact damage in composite material. // *Composites Part B: Engineering.* 2017. Vol. 113. P. 65–71.
108. Ketterling, J.A. Operational verification of a 40-MHz annular array transducer / J.A. Ketterling, S. Ramachandran, O. Aristizabal // *IEEE Trans. on Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.* —2006. — V. 53. — No. 3. — P. 623–630.
109. Brown J.A. Fabrication and performance of a 40-MHz linear array based on a 1-3 composite with geometric elevation focusing / J.A. Brown, F.S. Foster, A. Needles, E. Cherin, G. R. Lock-wood // *IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr.* — 2007. — V. 54. — No. 9. — P. 1888–1894.
110. Zhang L. A high-frequency, high frame rate duplex ultrasound linear array imaging system for small animal imaging / L. Zhang, X. Xu, C. Hu, L. Sun, J.T. Yen, J.M. Cannata, K.K. Shung // *IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr.* — 2010. — V. 57. — No. 7. — P. 1548-1557.
111. Liu, C. Micromachined high frequency PMN-PT/epoxy 1–3 composite ultrasonic annular array / C. Liu, F. Djuth, X. Li, R. Chen, Q. Zhou, K.K. Shung // *Ultrasonics.* —2012. — V. 52. — P. 497–502.

112. Titov, S.A. Ultrasonic imaging system based on two-dimensional array of ultrawavelength transducers / S.A. Titov, R.G. Maev, A.N. Bogatchenkov // Proc. of 2012 IEEE International Ultrasonics Symp., October 7-10, 2012, Dresden, Germany. — P. 2446 – 2449.
113. Titov, S.A. Portable Ultrasonic Imaging Devices / S.A. Titov, R.G. Maev, F.M. Severin // Advances in acoustic microscopy and high resolution imaging: from principles to applications / Ed.: Maev R. Gr. — Berlin: Wiley-VCH, 2013. — P. 71–92.
114. Титов, С.А. Система акустической визуализации с матричным ультразвуковым датчиком / С.А. Титов, Р.Г. Маев, А.Н. Богаченков // Датчики и системы. — 2010. — № 7. — С. 18–21.
115. Жаров, В.П. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия / В.П. Жаров, В.С. Летохов, А.М. Бонч-Бруевич. — М.: Наука, 1984. — 319 с.
116. Гусев, В.Э. Лазерная оптоакустика / В.Э. Гусев, А.А. Карабутов. — М.: Наука, 1991. — 303 с.
117. Scruby, C.V. Laser ultrasonics: techniques and applications / C.V. Scruby, L.E. Drain. — New York: Adam Hilger Press, 1990. — 433 p.
118. Лямшев, Л.М. Радиационная акустика / Л.М. Лямшев. — М.: Наука. Физматлит, 1996. — 304 с.
119. Spytek J., Ambrozinski L., Pelivanov I. Non-contact detection of ultrasound with light – Review of recent progress. Photoacoustics. 2023. 29.100440.
120. Wang, L. Multiscale photoacoustic microscopy and computed tomography. Nat. Photonics — 2009 — 3 — С. 503–509.
121. Oraevsky A., Karabutov A. Optoacoustic tomography. In Biomedical Photonics Handbook /ed Vo-Dinh, T. — CRC Press 2003 — 31–34.
122. Oraevsky A.A., Esenaliev R.O., Jacques S.L., Thomsen S.L., Tittel F.K. Lateral and z-axial resolution in laser optoacoustic imaging with ultrasonic transducers. Proc. SPIE. 1995. – 2389, 198–208.
123. Maslov K., Zhang H.F., Wang L.V. Effects of wavelength-dependent fluence attenuation on the noninvasive photoacoustic imaging of hemoglobin oxygen saturation in subcutaneous vasculature in vivo. Inverse Problems. 2007. 23. 113–122.
124. Beard, P. Biomedical photoacoustic imaging / P. Beard // Interface Focus. — 2011. — V. 1. — P. 602–631.
125. Esenaliev R.O., Karabutov A.A., Oraevsky A.A. “Sensitivity of laser opto-acoustic imaging in detection of small deeply embedded tumors,” // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 1999. Vol. 5. P. 981–988.

126. Wang X., Pang Y., Ku G. Noninvasive laser-induced photoacoustic tomography for structural and functional in vivo imaging of the brain. // *Nat. Biotechnol.* 2003. Vol. 21. P. 803.
127. Wang X., Chamberland D.L., Jamadar D.A. Noninvasive photoacoustic tomography of human peripheral joints toward diagnosis of inflammatory arthritis. // *Opt. Lett.* 2007. Vol. 32. P. 3002-3004.
128. Upputuri P.K., Pramanik M. Recent advances toward preclinical and clinical translation of photoacoustic tomography: a review. // *Journal of Biomedical Optics.* 2016. Vol. 22. P. 041006.
129. Dea'n-Ben X.L., Gottschalk S., Mc Larney B., Shoham S., Razansky D. Advanced optoacoustic methods for multiscale imaging of in vivo dynamics. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 2158.
130. Li L., Zhu L., Ma C., Lin L., Yao J., Wang L., Maslov K., Zhang R., Chen W., Shi J., Wang L.V. Imaging small animal whole-body dynamics by single-impulse panoramic photoacoustic computed tomography. // *Proc. SPIE 10064, Photons Plus Ultrasound: Imaging and Sensing.* 2017. P. 100640.
131. Cai X., Zhang Y., Li L., Choi S. W., MacEwan M. R., Yao J., Kim C., Xia Y., Wang L. V. Investigation of neovascularization in three-dimensional porous scaffolds in vivo by a combination of multiscale photoacoustic microscopy and optical coherence tomography. // *Tissue engineering. Part C, Methods.* 2013. Vol. 19. P. 196–204.
132. Shrestha B., Stojkova K., Yi R., Anastasio M.A., Yong Ye J., Brey E.M. Gold nanorods enable noninvasive longitudinal monitoring of hydrogels in vivo with photoacoustic tomography. // *Acta Biomaterialia.* 2020. Vol. 117. P. 374-383.
133. James S, Neuhaus K, Murphy M, et al. Contrast agents for photoacoustic imaging: a review of stem cell tracking. // *Stem Cell Research & Therapy.* 2021. Vol. 12. P. 511.
134. Weber J., Beard P.C., Bohndiek S.E. Contrast agents for molecular photoacoustic imaging. // *Nature methods.* 2016. Vol. 13. P. 639-50.
135. Lemaster J.E., Jokerst J.V. What is new in nanoparticle-based photoacoustic imaging? // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology.* 2017. Vol. 9. P. 1404.
136. Cheheltani R., Ezzibdeh R.M., Chhour P. Tunable, biodegradable gold nanoparticles as contrast agents for computed tomography and photoacoustic imaging. // *Biomaterials.* 2016. Vol. 102. P. 87-97.

137. Mondal S., Montaña-Priede J.L., Nguyen V.T. Computational analysis of drug free silver triangular nanoprism theranostic probe plasmonic behavior for in-situ tumor imaging and photothermal therapy. // *Journal of Advanced Research*. 2022. Vol. 41. P. 23-38.
138. Xi L., Grobmyer S.R., Zhou G. Molecular photoacoustic tomography of breast cancer using receptor targeted magnetic iron oxide nanoparticles as contrast agents. // *Wiley Online Library*. 2014. P. 401-409.
139. Fu Q., Zhu R., Song J. Photoacoustic imaging: contrast agents and their biomedical applications. // *Advanced Materials*. 2019. Vol. 31(6). P. 1805875
140. Upputuri P.K., Pramanik M. Recent advances in photoacoustic contrast agents for in vivo imaging. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2020. Vol. 12(4). P.1618.
141. Zhang P., Li L., Lin L., Shi J., Wang L. In vivo superresolution photoacoustic computed tomography by localization of single dyed droplets. // *Light: Science & Applications*. 2019. Vol. 8. P. 36.
142. Deán-Ben X.L., Weidenfeld I., Degtyaruk O., Ntziachristos V., Stiel A.C., Razansky D. Deep tissue volumetric optoacoustic tracking of individual circulating tumor cells in an intracardially perfused mouse model. // *Neoplasia*. 2020. Vol. 22. P. 441–446.
143. Deán-Ben X.L., Robin J., Nozdriukhin D., Ni R., Zhao J., Glück C., Droux J., Sendón-Lago J., Chen Z., Zhou Q., Weber B., Wegener S., Vidal A., Arand M., El Amki M., Razansky D. Deep optoacoustic localization microangiography of ischemic stroke in mice. // *Nat Commun*. 2023. Vol. 14. P. 3584.
144. Liu Y., Wang Y., Yuan Z. Dual-modality imaging of the human finger joint systems by using combined multispectral photoacoustic computed tomography and ultrasound computed tomography. // *Biomed Res Int*. 2016. P. 1453272.
145. Liapis E., Karlas A., Klemm U., Ntziachristos V. Chemotherapeutic effects on breast tumor hemodynamics revealed by eigenspectra multispectral optoacoustic tomography (eMSOT). // *Theranostics*. 2021. Vol. 11. P. 7813-7828.
146. Huang S., Blutke A., Feuchtinger A. Functional multispectral optoacoustic tomography imaging of hepatic steatosis development in mice. // *EMBO Mol Med*. 2021. Vol. 13. P. 13490.
147. Vagenknecht P., Luzgin A., Ono M., Non-invasive imaging of tau-targeted probe uptake by whole brain multi-spectral optoacoustic tomography. // *Eur J Nucl Med Mol Imaging*. 2022. Vol. 49. P. 2137-2152.

148. Podymova N.B., Karabutov A.A., Kobeleva L.I., Chernyshova T.A. Laser optoacoustic method for measuring local porosity of dispersion strengthened metal-matrix composite materials. // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2018. Vol. 4. P. 481-486.
149. Pelivanov I., Ambroziński Ł., Khomenko A., Koricho E.G., Cloud G.L., Haq M., O'Donnell M. High resolution imaging of impacted CFRP composites with a fiber-optic laser-ultrasound scanner. // *Photoacoustics*. 2016. Vol. 4. P. 55-64.
150. Pelivanov I., Buma T., Xia J., C-W Wei, O'Donnell M. A new fiber-optic non-contact compact laser-ultrasound scanner for fast non-destructive testing and evaluation of aircraft composites. // *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 115. P. 113105.
151. Pelivanov I., Buma T., Xia J., C-W Wei, O'Donnell M. NDT of fiber-reinforced composites with a new fiber-optic pump-probe laser-ultrasound system. // *Photoacoustics*. 2014. Vol. 2. P. 63-74.
152. Karabutov A.A., Podymova N.B. Quantitative analysis of the influence of voids and delaminations on acoustic attenuation in CFRP composites by the laser-ultrasonic spectroscopy method. // *Compos B* 2014. Vol. 56. P. 238–244.
153. Lemons, R.A., Quate, C.F. Acoustic microscopy: Biomedical applications. // *Science*. 1975. Vol.188 (4191). P. 905-911.
154. Bereiter-Hahn, J., Blasé, C. Ultrasonic characterization of biological cells. // *Ultrasonic Nondestructive Evaluation: Engineering and Biological Material Characterization*. 2003. P. 725-760.
155. Wang, J., Gundle, R., Briggs, G.A.D. The measurement of acoustic properties of living human cells. // *Trans. Roy. Microsc. Soc.* 1990. Vol. 1. P. 91-94.
156. Zinin P.V., Allen J.S., Levin V.M. Mechanical resonances of bacteria cells. // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 2005. Vol. 72. P. 061907
157. Czarnota G.J., Kolios M.C., Abraham J., Portnoy M., Ottensmeyer F.P., Hunt J.W., Sherar M.D. Ultrasound imaging of apoptosis: high-resolution non-invasive monitoring of programmed cell death in vitro, in situ and in vivo. // *British journal of cancer*. 1999. Vol. 81. P. 520–527.
158. Kolios M., Czarnota G.J., Lee M., Hunt J.W., Sherar M.D. Ultrasonic spectral parameter characterization of apoptosis. // *Ultrasound med Boil*. 2002. Vol. 28. P. 589–597.
159. Brand S. Weiss E, Lemor R, Kolios M. High Frequency Ultrasound Tissue Characterization and Acoustic Microscopy of Intracellular Changes. // *Ultrasound med. Boil*. 2008. Vol. 34. P. 1396-1407.
160. Weil H. Ausbreitung elektromagnetischer Wellen über einem ebenen Leiter // *Ann.Phys.*, 1919, v.60, pp.481-495.

161. Atalar A., A physical model for acoustic signatures // *J. Appl.Phys.*, 1979, v.50, №12, pp.8237-8239.
162. Hildebrand J.A., Liang K., Bennett S.D., Fourier transform approach to material characterization with the acoustic microscope // *J.Appl.Phys.*, 1983, v.54, №12, pp.7016-7019.
163. Liang K., Kino G.S., Khuri-Yahub B.T., material characterization of the inversion of  $V(z)$  // *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* 1985. V. 32. № 2. P. 213-223.
164. Sugawara Y., Kushibiki J., Chubachi N. Theoretical analysis on acoustic fields formed by focusing devices in acoustic microscopy // *Proc. IEEE Ultrasonics Symp. Williamsbyrg*, 1986. V.2. P.783-788.
165. Bertoni H.L. Rayleigh waves in scanning acoustic microscopy // “Rayleigh-Wave Theory and Applications”, E.A. Ash, E.G.S. Paige, eds, Springer, N.Y. 1985, pp.274-290.
166. Chou Ch.H., Kino G.S. The evaluation of  $V(z)$  in a type II reflection acoustic microscope // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.* 1987. V. UFFC-34. P.341-345.
167. Bertoni H.L., Ray-optical evaluation of  $V(z)$  in the reflection acoustic microscope // *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* 1984. V.31. P. 105-116.
168. Bertoni H.L., Somekh M.G. Ray optical analysis of spherical focusing transducers for acoustic microscopy // *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.* 1985. P. 715-719.
169. Winkler J.R., Davis J.B. Accurate field analysis of the propagation of elastic wave through an acoustic microscope. Parts 1 & 2 // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.* 1986. Vol. 33. P. 644-668.
170. Achenbach J.D., Ahn V.S., Harries J.G. Wave analysis of the acoustic material signature for the line focus microscope // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.* 1991. Vol. 38, P. 380-387.
171. Levin, V.M., Petronyuk, Y.S., Ponevazh, I.V. Interaction of Short Pulses of Focused Ultrasound with Interfaces and Plane-Parallel Objects. // *Acoustical Imaging.* 2004. Vol. 27. P. 69-76.
172. Зинин П.В., Лобкис О.И. Формирование изображений сферических объектов в акустической микроскопии // *Акуст. журн.* 1991. Том. 37. С. 702—708.
173. Lobkis O, Kundu T, Zinin P. A theoretical analysis of acoustic microscopy of spherical cavities. // *Wave Motion* 1995. Vol. 21. P. 183-201.
174. Анненкова Е.А., Цысарь С.А., Сапожников О.А. Построение ультразвуковых изображений мягких сферических рассеивателей // *Акуст. журн.* 2016. том 62. № 2, С. 167–177.

175. Faran J.J. Sound Scattering by Solid Cylinders and Spheres. // *J. Acoust. Soc. Am.* 1951. Vol. 23. P. 405—418.
176. Levin V, Petrunyuk Yu. Ultra resolution in acoustic imaging of bulk microstructure in solids. *Physics Procedia*. 2015. Vol. 70. P.631-635.
177. Андреева И.Б., Самовольный Б.Г. Рассеяние звука упругими цилиндрами конечной длины. // *Акуст. журн.* 1976. Том. 22(5) С. 637—643.
178. Stanton T.K. Sound scattering by cylinders of finite length. II. Elastic cylinders. // *J. Acoust. Soc. Am.* 1988. Vol. 83(1) P. 64—67.
179. Лямшев Л.М. К теории рассеяния звука тонким стержнем. // *Акуст. журн.* 1956. Том. 2. С. 358—365.
180. Лямшев Л.М. Рассеяние звука упругими цилиндрами. // *Акуст. журн.* 1959. Том. 5(1) С. 58—63.
181. Rokhlin S.I., Huang W., Chu Y.C. Ultrasonic scattering and velocity methods for characterization of fibre-matrix interphases. // *Ultrasonics*. 1995. Vol. 33. P. 351—364.
182. Briggs G.A.D., Kolosov O.V. *Acoustic Microscopy*, Oxford University Press, 2010.
183. Zakutailov K.V., Levin V.M., Petronyuk Yu.S. High-resolution ultrasound methods: Microstructure visualization and diagnostics of elastic properties of modern materials (Review). // *Inorganic Materials*. 2010. Vol. 46. P. 1635.
184. Lomonosov A., Mayer A.P., Hess P. Laser-based surface acoustic waves in materials science. // *Modern Acoustical Techniques for the Measurement of Mechanical Properties*, M. Levy, H.E. Bass, R. Stern, eds, Academic Press, Boston. 2001. pp. 65–134
185. Matsuda O., Larciprete M.C., Voti R.L., Wright O.B. Fundamentals of picosecond laser ultrasonics. // *Ultrasonics*. 2015. Vol. 56. P.3-15.
186. Soifer Ya.M, Kobelev N.P., Levin V. Internal friction and elastic properties of the high pressure-induced phases of solid C60. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. Vol. 310. P. 292-299.
187. Goryunov A.A., Levin V.M., Petronyuk Yu.S., Zakutailov K.V. Local elastic measurements with focused impulse ultrasound. // *Acoustical Imaging*. 2012. Vol. 31. P. 230-235.
188. Petronyuk Yu.S., Levin V.M. Observation of anisotropy in optically isotropic pyrolytic nanocarbons by microacoustical methods. // *Crystallography Reports*. 2005. Vol. 50. P. 690.
189. Бланк В.Д., Левин В.М., Прохоров В.М., Буга С.Г., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Упругие свойства ультратвердых фуллеритов. // *ЖЭТФ*. 1998. Том. 114. С. 1365.

190. Berezina S., Blank V., Levin V., Prokhorov V., Observation of ultrasound velocity gradient in fullerene ceramics by acoustic microscopy. // *Ultrasonics*. 2000. Vol. 38. P. 327.
191. Bellucci S., Micciulla F., Levin V.M., Petronyuk Yu.S., Chernozatonskii L.A., Kuzhir P.P., Paddubskaya A.G., Macutkevic J., Pletnev M.A., Fierro V. and Celzard A.L.A., Microstructure, elastic and electromagnetic properties of epoxy-graphite composites. // *AIP Advances*. 2015. Vol. 5. P. 067137.
192. Matsumoto N., Nakajima H., Morimoto T., Yamada T., Okazaki T., Kokubo K. Visualization of deformation-induced changes in carbon nanotube networks in rubber composites using lock-in thermography. // *RSC Adv*. 2023. Vol. 13. P. 11884–11888.
193. Lu X., Detrez F., Yvonnet J., Bai J. Identification of elastic properties of interphase and interface in graphene-polymer nanocomposites by atomistic simulations. // *Comp. Sci. Tech*. 2021. Vol. 213. P. 08943.
194. Wang L. Determination of elastic constants of composites by time-resolved acoustic microscopy. // *Ultrasonics*. 1999. Vol. 37. P. 283.
195. Petronyuk Yu.S., Levin V.M., Liu S., Qianlin Z. Measuring elastic properties and anisotropy of microstructural units of laminate composite materials by microacoustical technique. // *J Materials Science & Engg.-A*. 2005. Vol. 412. P. 93.
196. Parker N.G., Mather M.L., Morgan S.P., Povey M.J.W. Longitudinal acoustic properties of poly(lactic acid) and poly(lactic-co-glycolic acid). // *Biomed. Mater*. 2010. Vol. 5. P. 055004.
197. Иванов С.Н., Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Михайлова И.С., Гропянов В.М., Абрамович А.А. Характер межзеренных границ и упругие свойства керметов, полученных на основе оксида алюминия и нержавеющей стали. // *ФТТ*. 2001. Том. 43. С. 639-643.
198. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Theory of Elasticity*, Pergamon Press, 1970.
199. Giacchi J.V., Fornaro O., Palacio H. Microstructural characterisation of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys. // *Materials characterization*. 2011. Vol. 62. P. 53-61.
200. Wells P.N.T., Liang H.-D. Medical ultrasound: imaging of soft tissue strain and elasticity. // *J. R. Soc. Interface*. 2011. Vol. 8. P. 0054.
201. *Quantitative Ultrasound in Soft Tissues*. Ed. Mamou J and Oelze ML. Springer Science+Business Media Dordrecht 2013. 444 p.
202. Passmann C, Ermert H. 150 MHz in vivo ultrasound of the skin: Imaging techniques and signal processing procedures targeting homogeneous resolution. // *IEEE Ultrason. Symp. Proc*. 1994. Vol. 3. P. 1661-1664.

203. Gammal S.E., Gammal C.E., Kaspar K., Pieck C., Altmeyer P., Vogt M., Ermert H. Sonography of the Skin at 100 MHz Enables In Vivo Visualization of Stratum Corneum and Viable Epidermis in Palmar Skin and Psoriatic Plaques. // *Journal of Investigative Dermatology*. 1999. Vol. 113. P.821–829.
204. Gumenyuk A., Ushmarov D., Gumenyuk S., Gayvoronskaya T., Sotnichenko A., Melkonyan K., Manuylov A., Antipova K., Lukanina K., Grigoriev T., Domenyuk D., Potential use of chitozan-based multilayer wound covering in dental practice. // *Archiv Euromedica*. 2019. Vol. 9(3). P. 76-80.
205. Grigoriev T.E., Zagoskin Y.D., Belousov S.I. Influence of molecular characteristics of chitosan on properties of in situ formed scaffolds. // *BioNanoSci*. 2017. Vol. 7. P. 492–495.
206. Li S., Molina I., Martinez M.B., Vert M. Hydrolytic and enzymatic degradations of physically crosslinked hydrogels prepared from PLA/PEO/PLA triblock copolymers, // *J. Mater. Sci. Mater. Med*. 2022. Vol. 13(1). P. 81.
207. Загоскин Ю.Д., Пористые и гидрогелевые системы на основе полилактида и его блок-сополимеров с этиленгликолем - структура и свойства, Дисс. на соискание учен. степени канд. хим. наук по спец. 02.00.06, М., 2019.
208. Vasilyev A.V., Kuznetsova V.S., Bukharova T.B., Grigoriev T.E., Zagoskin Y., Korolenkova M.V., Zorina O.A., Chvalun S.N., Goldshtein D.V., Kulakov, A.A. Development prospects of curable osteoplastic materials in dentistry and maxillofacial surgery. // *Heliyon*. 2020. Vol. 6(8). P. 04686.
209. Vasilyev A.V., Kuznetsova V.S., Bukharova T.B., Grigoriev T.E., Zagoskin Y.D., Nedorubova I.A., Babichenko I.I., Chvalun S.N., Goldstein D.V., Kulakov A.A., Influence of the degree of deacetylation of chitosan and BMP-2 concentration on biocompatibility and osteogenic properties of BMP-2/PLA granule-loaded chitosan/ $\beta$ -glycerophosphate hydrogels. // *Molecules*. 2021. Vol. 26(2). P. 261
210. Ruland A., Chen X., Khansari A., Fay C.D., Gambhir S., Yue Z., Wallace G.G., A contactless approach for monitoring the mechanical properties of swollen hydrogels. // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14(35). P. 7228–7236.
211. Gudur M., Rao R.R., Hsiao Y.S., Peterson A.W., Deng C.X., Stegemann J. P., Noninvasive, quantitative, spatiotemporal characterization of mineralization in three-dimensional collagen hydrogels using high-resolution spectral ultrasound imaging. // *Tissue engineering*. 2012. Vol. 18(12). P. 935–946.
212. Sharikova, N., Antipova, K., Lukanina, K., Stolyarova, D., Vdovichenko, A., Malakhov, S., Krashennnikov, S., Kulikova, O. R., Khramtsova, E., Chvalun, S., Grigoriev, T.,

- Chitosan-Based Porous Composites for Bone Tissue Engineering. // *Macromol. Symp.* 2022. Vol. 404. 2100398.
213. Petronyuk, Y.S., Trofimova, N.N., Zak, P.P., Khramtsova E. A., Andryukhina O. M., Andryukhina A. S., Ryabtseva A. A., Guryeva T. S., Mednikova E. I., Titov S. A., Levin V. M. Study of Eye Pathologies in the Japanese Quail Biomodel *Coturnix japonica*. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. Vol. 16. P. 97–102.
214. Berezina S., Turek I. On possibility to improve acoustic microscope resolution by a spherical transformer. // *Acta physica slovacica.* 1996. Vol. 46(6). P. 677.
215. Maslov K.I., Zinin P.V., Lobkis I., Kundu T. V(Z) curve formation of solid spherical microparticles in scanning acoustic microscopy,. // *J. Microscopy.* 1995. Vol. 178(2). P. 125.
216. Schadler L.S., Brinson L.C., Sawyer W.G., Polymer Nanocomposites. A Small Part of the Story. // *JOM.* 2007. Vol. 1. P.50-58.
217. Paul D.R., Robeson L.M., Polymer nanotechnology. Nanocomposites. // *Polymer.* 2008. Vol. 49(15). P. 3187-3204.
218. Kim H., Abdala A.A., Macosko Ch.W., Graphene-Polymer Nanocomposites. // *Macromolecules.* 2010. Vol. 43. 6515-6530.
219. Kumar S.K., Krishnamoorti R., Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties. // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2010.Vol. 1. P. 37–58.
220. Optimization of polymer nanocomposite properties, V. Mittal, ed., Wiley-VCH, 2012.
221. Jancar J., Douglas J.F., Starr F.W., Kumar S.K., Cassagnau P., Lesser A.J., Sternstein S.S., Buehler M.J. Current issues in research on structure - property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer.* 2010. Vol. 51. P. 3321-43.
222. Schaefer D.W., Th. Rieker. Multilevel structure of reinforcing silica and carbon. // *J. Appl. Cryst.* 2000. Vol. 33. P. 587-591.
223. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites. // *Macromolecules.* 2007. Vol. 40. P. 8501 –8517.
224. Baruchel J., Buffière J.-Y., Maire E., Merle P., Peix G., X-Ray Tomography in Material Sciences. Hermès Science, Paris, 2000.
225. Beckmann F., Grupp R., Haibel A., Huppmann M., Nothe M., Pyzalla A., Reimers W., Schreyer, A., Zettler R., In situ synchrotron X-ray microtomography studies of microstructure and damage evolution in engineering materials. // *Adv. Eng. Mat.* 2007. Vol. 9(11). P. 939-950.
226. Salvo L., Suéry M., Marmottant A., Limodin N., Bernard D., 3D imaging in material science. // *Application of X-ray tomography, C. R. Physique/* 2010. Vol. 11. P. 641-649.

227. Maire E. X-Ray Tomography Applied to the Characterization of Highly Porous Materials. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2012. Vol. 42. P. 163–178.
228. Pabst W., Gregorová E. Effective elastic moduli of alumina, Zirconia and alumina-zirconia Composite ceramics. In: *Ceramics and Composite Materials: New Research* Editor: B.M. Caruta. P. 31-100.
229. Phani K.K., Niyogi S.K. Elastic modulus±porosity relationship for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. // *J. Mater. Sci. Let.* 1987. Vol. 6. P. 5110515.
230. Phani K.K., Niyogi S.K. Elastic modulus±porosity relationships in polycrystalline rare-earth oxides. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. Vol. 70. P. 362-366.
231. Bruch C.A. Sintering kinetics for the high density alumina process. // *Ceram. Bull.* 1962. Vol. 41. P. 799-806.
232. Perepechko I.I. Acoustic methods of investigating polymers. Mir. Moscow. 1975.
233. Tatibouet J., Piché L. Ultrasonic investigation of semicrystalline polymers: study of poly(ethylene terephthalate). // *Polymer.* 1991. Vol. 32. P. 3147–3151.
234. Wu H.C., Shen F.W., Hong X., Chang W.V., Winet H. Monitoring the degradation process of biopolymers by ultrasonic longitudinal wave pulse-echo technique. // *Biomaterials.* 2003. Vol. 24. P. 3871–3876.
235. Parker N.G., Mather M.L., Morgan S.P., Povey M.J.W. A preliminary study of acoustic propagation in thick foam tissue scaffolds composed of poly(lactic-co-glycolic acid). // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. P. 269-277.
236. Huynh N.T., Parker N.G., He D., Ruan H., Hayes-Gill B.R., Mather M.L., Crowe J.A., Rose F., Povey M.J.W., Morgan S.P. Characterization of tissue scaffolds using optics and ultrasound. // *SOC PHOTO-OPT INS XXII.* 2011. Vol. 7897. P. 1-10.
237. Osswald T.A., Menges G. Acoustic Properties of Polymers. // T.A. Osswald, G. Menges (Eds.) *Materials Science of Polymers for Engineers* (Third ed.). Hanser. 2012. P. 549–553.
238. Kariem H., Pastrama M.I., Roohani-Esfahani S.I., Pivonka P., Zreiqat H., Hellmich C. Micro-poro-elasticity of baghdadite-based bone tissue engineering scaffolds: A unifying approach based on ultrasonics, nanoindentation, and homogenization theory. // *Mat. Sci. Eng. C.* 2015. Vol. 46. P. 553–564.
239. Wei G., Ma P.X. Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering. // *Biomaterials.* 2004. Vol. 25 (19). P. 4749–4757.
240. Thomas V. Nanostructured biocomposite scaffolds based on collagen coelectrospun with nanohydroxyapatite. // *Biomacromolecules.* 2007. Vol. 8. P. 631–637.

241. Loher S. Improved degradation and bioactivity of amorphous aerosol derived tricalcium phosphate nanoparticles in poly ( lactide-co-glycolide ). // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17. P. 2054–2061.
242. Sarvestani A.S., He X., Jabbari E. Osteonectin-derived peptide increases the modulus of a bone-mimetic nanocomposite. // *Eur. Biophys. J.* 2008. Vol. 37. P. 229–234.
243. Allo B.A., Costa D.O., Dixon S.J., Mequanint K., Rizkalla A.S. Bioactive and biodegradable nanocomposites and hybrid biomaterials for bone regeneration. // *J. Funct. Biomater.* 2012. Vol.3 P. 432–463.
244. Benatti A.C.B., Pattaro A.F., Rodrigues A.A., Xavier M.V., Kaasi A., Barbosa M.I.R., Jardim A.L., Filho R.M., Kharmandayan P. Bioreabsorbable polymers for tissue engineering: PLA, PGA, and their copolymers. // A.M. Holban, A.M. Grumezescu (Eds.), *Materials for Biomedical Engineering*, Elsevier. 2019. P. 83-116.
245. Zhang Z., Ortiz O., Goyal R., Kohn J. Biodegradable Polymers. // K. Modjarrad, S. Ebnesajjad (Eds.), *Handbook of polymer applications in medicine and medical devices*, Elsevier. 2014. P. 303-335.
246. Chu C.C. Hydrolytic Degradation of Polyglycolic Acid: Tensile Strength and Crystallinity Study. // *Journal of Applied Polymer Science*. 1981. Vol. 26. P. 1727-1734.
247. Oyama H.T., Tanishima D., Maekawa S. Poly(malic acid-co-L-lactide) as a superb degradation accelerator for Poly(L-lactic acid) at physiological conditions. // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. Vol. 134. P. 265–271.
248. Choong G.Y.H., De Focatiis D.S.A. A method for the determination and correction of the effect of thermal degradation on the viscoelastic properties of degradable polymers. // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. Vol. 130. P. 182–188.
249. Farah S., Anderson D.G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. // *Adv. Drug. Deliver. Rev.* 2016. Vol. 107. P. 367–392.
250. Trofimchuk E.S., Moskvina M.A., Nikonorova N.I., Efimov A.V., Garina E.S., Grokhovskaya T.E., Ivanova O.A., Bakirov A.V., Sedush N.G., Chvalun S.N. Hydrolytic degradation of polylactide films deformed by the environmental crazing mechanism. // *Eur. Polym. J.* 2020. Vol. 139. P. 110000.
251. Zbinden A., Hinderer S., Layland S.L., Schenke-Layland K. Real-Time Analysis of Biomaterials Function. // *Compr. Biomater. II*, Elsevier. 2017. P. 85–100.
252. Kagadis G.C., Loudos G., Katsanos K., Langer S.G., Nikiforidis G.C. In vivo small animal imaging: Current status and future prospects. // *Med. Phys.* 2010. Vol. 37. P. 6421–6442.

253. Kłodowski K., Kamiński J., Nowicka K., Tarasiuk J., Wroński S., Świątek M., Błazewicz M., Figiel H., Turek K., Szponder T. Micro-imaging of implanted scaffolds using combined MRI and micro-CT. // *Comput. Med. Imaging Graph.* 2014. Vol. 38. P. 458–468.
254. Gargiulo S., Greco A., Gramanzini M., Petretta M.P., Ferro A., Larobina M., Panico M., Brunetti A., Cuocolo A. PET/CT imaging in mouse models of myocardial ischemia. // *J. Biomed. Biotechnol.* 2012. P. 541872.
255. Christensen-Jeffries K., Couture O., Dayton P.A., Eldar Y.C., Hynynen K., Kiessling F., O'Reilly M., Pinton G.F., Schmitz G., Tang M.-X., Tanter M., van Sloun R.J.G. Super-resolution Ultrasound Imaging. // *Ultrasound Med. Biol.* 2020. Vol. 46. P. 865–891.
256. Cloutier G., Destrempes F., Yu F., Tang A. Quantitative ultrasound imaging of soft biological tissues: a primer for radiologists and medical physicists. // *Insights Imaging.* 2021. Vol. 12. P. 127.
257. He W., Cao G., Gan X., Fan Y., Pei B., Li X. Evaluation methods for mechanical biocompatibility of hernia repair meshes: respective characteristics, application scope and future perspectives. // *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Vol. 13. P. 1826–1840.
258. Gottschalk S., Degtyaruk O., Mc Larney B., Rebling J., Hutter M.A., Deán-Ben X.L., Shoham S., Razansky D. Rapid volumetric optoacoustic imaging of neural dynamics across the mouse brain. // *Nat. Biomed. Eng.* 2019. Vol. 3. P. 392–401.
259. Yang L., Zhang C., Liu J., Huang F., Zhang Y., Liang X., Liu J. ICG-Conjugated and 125 I-Labeled Polymeric Micelles with High Biosafety for Multimodality Imaging-Guided Photothermal Therapy of Tumors. // *Adv. Healthc. Mater.* 2020. Vol. 9. P. 1901616.
260. Kim K., Jeong C.G., Hollister S.J. Non-invasive monitoring of tissue scaffold degradation using ultrasound elasticity imaging. // *Acta Biomater.* 2008. Vol. 4. P. 783–790.
261. Nam S.Y., Mallidi S., Zhang G., Suggs L.J., Emelianov S. Ultrasound and photoacoustic imaging to monitor vascular growth in tissue engineered constructs. // *Proc. SPIE 7179, Optics in Tissue Engineering and Regenerative Medicine III.* 2009. P. 71790G.
262. Kang K.-T., Allen P., Bischoff J. Bioengineered human vascular networks transplanted into secondary mice reconnect with the host vasculature and re-establish perfusion. // *Blood.* 2011. Vol. 118. P. 6718–6721.
263. Park D.W., Ye S.-H., Bin Jiang H., Dutta D., Nonaka K., Wagner W.R., Kim K. In vivo monitoring of structural and mechanical changes of tissue scaffolds by multi-modality imaging. // *Biomaterials.* 2014. Vol. 35. P. 7851–7859.

264. Karlas A., Fasoula N.-A., Paul-Yuan K., Reber J., Kallmayer M., Bozhko D., Seeger M., Eckstein H.-H., Wildgruber M., Ntziachristos V. Cardiovascular optoacoustics: From mice to men – A review. // *Photoacoustics*. 2019. Vol. 14. P. 19–30.
265. Demeulenaere O., Bertolo A., Pezet S., Ialy-Radio N., Osmanski B., Papadacci C., Tanter M., Deffieux T., Pernot M. In vivo whole brain microvascular imaging in mice using transcranial 3D Ultrasound Localization Microscopy. // *EBioMedicine*. 2022. Vol. 79. P. 103995.
266. Cong Z., Yang F., Cao L., Wen H., Fu T., Ma S., Liu C., Quan L., Liao Y. Multispectral optoacoustic tomography (MSOT) for imaging the particle size-dependent intratumoral distribution of polymeric micelles. // *Int. J. Nanomedicine*. 2018. Vol. 13. P. 8549–8560.
267. Shrestha B., Stojkova K., Yi R., Anastasio M.A., Ye J.Y., Brey E.M. Gold nanorods enable noninvasive longitudinal monitoring of hydrogels in vivo with photoacoustic tomography. // *Acta Biomater*. 2020. Vol. 117. P. 374–383.
268. Su Y., Zhang B., Sun R., Liu W., Zhu Q., Zhang X., Wang R., Chen C. PLGA-based biodegradable microspheres in drug delivery: recent advances in research and application. // *Drug Deliv*. 2021. Vol. 28. P. 1397–1418.
269. Mollaeva M.R., Yabbarov N., Sokol M., Chirkina M., Mollaev M.D., Zabolotskii A., Seregina I., Bolshov M., Kaplun A., Nikolskaya E. Optimization, characterization and pharmacokinetic study of meso-tetraphenylporphyrin metal complex-loaded plga nanoparticles. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. Vol. 22. P. 12261.
270. Хилл К. под ред. Применение ультразвука в медицине. Физические основы. Москва, Мир. 1989. 568 с.
271. Liu W., Thomopoulos S., Xia Y. Electrospun Nanofibers for Regenerative Medicine. // In *Soft Fibrillar Materials*. eds X.Y. Liu, J.-L. Li. 2012. P. 10–25.
272. Ding J., Zhang J., Li J., Li D., Xiao C., Xiao H., Yang H., Zhuang X., Chen X., Electrospun polymer biomaterials. // *Prog. Polym. Sci*. 2019. Vol. 90. P. 1–34.
273. Trevisol T.C., Langbehn R.K., Battiston S., Immich A.P.S. Nonwoven membranes for tissue engineering: an overview of cartilage, epithelium, and bone regeneration. // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed*. 2019. Vol. 30. P. 1026–1049.
274. Rickel A.P., Deng X., Engebretson D., Hong Z. Electrospun nanofiber scaffold for vascular tissue engineering. // *Mater. Sci. Eng. C*. 2012. Vol. 129. P. 112373.
275. Dadashzadeh A., Moghassemi S., Shavandi A., Amorim C.A. A review on biomaterials for ovarian tissue engineering. // *Acta Biomater*. 2012. Vol. 135. P. 48–63.
276. Agmon G., Christman K.L. Controlling stem cell behavior with decellularized extracellular matrix scaffolds. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*. 2016. Vol. 20. P. 193–201.

277. Kim H.S., Pourdeyhimi B. The Role of Structure on Mechanical Properties of Nonwoven Fabrics. // *Int. Nonwovens J.* 2001. P. 1558925001OS–01.
278. Rizvi M.S., Kumar P., Katti D.S., Pal A. Mathematical model of mechanical behavior of micro/nanofibrous materials designed for extracellular matrix substitutes. // *Acta Biomater.* 2012. Vol. 8. P. 4111–4122.
279. Kumar P., Vasita R. Understanding the relation between structural and mechanical properties of electrospun fiber mesh through uniaxial tensile testing. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. Vol. 134. P. 1–11.
280. Chavoshnejad P., Razavi M.J. Effect of the Interfiber Bonding on the Mechanical Behavior of Electrospun Fibrous Mats. // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10. P. 1–10.
281. Rebrov I.E., Lukanina K.I., Grigoriev T.E., Bakirov A.V., Krashennnikov S.V., Dmitryakov P.V., Kamyshinsky R.A., Antipova C.G., Chvalun S.N., Khomich V.Y. Enhanced electrospinning: Multi-level fiber alignment by control of electrohydrodynamic jet motion for tissue engineering. // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 418. P. 126561.
282. Lange J.R., Fabry B. Cell and tissue mechanics in cell migration. // *Exp. Cell Res.* 2013. Vol. 319. P. 2418–2423.
283. Ahmed M., Ramos T., Wieringa P., Van Blitterswijk C., De Boer J., Moroni L. Geometric constraints of endothelial cell migration on electrospun fibres. // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. P. 1–10.
284. Metwally S., Karbowniczek J.E., Szewczyk P.K., Marzec M.M., Gruszczyński A., Bernasik A., Stachewicz U. Single-Step Approach to Tailor Surface Chemistry and Potential on Electrospun PCL Fibers for Tissue Engineering Application. // *Adv. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 6. P. 1–12.
285. Chew S.Y., Mi R., Hoke A., Leong K.W. The effect of the alignment of electrospun fibrous scaffolds on Schwann cell maturation. // *Biomaterials.* 2008. Vol. 29. P. 653–661.
286. Doyle A.D., Yamada K.M. Mechanosensing via cell-matrix adhesions in 3D microenvironments. // *Exp. Cell Res.* 2016. Vol. 343. P. 60–66.
287. Kang Y., Wang C., Qiao Y., Gu J., Zhang H., Peijs T., Kong J., Zhang G., Shi X. Tissue-Engineered Trachea Consisting of Electrospun Patterned sc-PLA/GO- g-IL Fibrous Membranes with Antibacterial Property and 3D-Printed Skeletons with Elasticity. // *Biomacromolecules.* 2019. Vol. 20. P. 1765–1776.
288. Wang X., Ding B., Li B. Biomimetic electrospun nanofibrous structures for tissue engineering. // *Mater. Today.* 2013. Vol. 16. P. 229–241.

289. Qin S., Clark R.A.F., Rafailovich M.H. Establishing correlations in the en-mass migration of dermal fibroblasts on oriented fibrillar scaffolds. // *Acta Biomater.* 2015. Vol. 25. P. 230–239.
290. Koh C.T., Strange D.G.T., Tonsomboon K., Oyen M.L. Failure mechanisms in fibrous scaffolds. // *Acta Biomater.* 2013. Vol. 9. P. 7326–7334.
291. Hartmann-Fritsch F., Biedermann T. Murine models for in vivo evaluation of new biomaterials for skin scaffolds. Elsevier Ltd. 2019.
292. Hodge J., Quint C. Tissue engineered vessel from a biodegradable electrospun scaffold stimulated with mechanical stretch. // *Biomed. Mater.* 2020. Vol. 15. P. 055006.
293. Tan E.P.S., Ng S.Y., Lim C.T. Tensile testing of a single ultrafine polymeric fiber. // *Biomaterials.* 2005. Vol. 26. P. 1453–1456.
294. Kennedy K.M., Bhaw-Luximon A., Jhurry D. Cell-matrix mechanical interaction in electrospun polymeric scaffolds for tissue engineering: Implications for scaffold design and performance. // *Acta Biomater.* 2017. Vol. 50. P. 41–55.
295. Stachewicz U., Szewczyk P.K., Kruk A., Barber A.H., Czyrska-Filemonowicz A. Pore shape and size dependence on cell growth into electrospun fiber scaffolds for tissue engineering: 2D and 3D analyses using SEM and FIB-SEM tomography. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. Vol. 95. P. 397–408.
296. Romanova O.A., Grigor'ev T.E., Goncharov M.E., Rudyak S.G., Solov'yova E. V., Krasheninnikov S.T., Saprykin V.P., Sytina E. V., Chvalun S.N., Pal'tsev M.A., Pantelev A.A. Chitosan as a Modifying Component of Artificial Scaffold for Human Skin Tissue Engineering. // *Bull. Exp. Biol. Med.* 2015. Vol. 159. P. 557–566.
297. Kumbar S.G., Nukavarapu S.P., James R., Nair L.S., Laurencin C.T. Electrospun poly(lactic acid-co-glycolic acid) scaffolds for skin tissue engineering. // *Biomaterials.* 2008. Vol. 29. P. 4100–4107.
298. Sytina E.V., Tenchurin T. Kh., Rudyak S.G., Saprykin V.P., Romanova O. A., Orekhov A.S., Vasilyev A.L., Alekseev A.A., Chvalun S.N., Paltsev M.A., Pantelev A.A. comparative biocompatibility of nonwoven polymer scaffolds obtained by electrospinning and their use for development of 3d dermal equivalents. // *Molekulynaya meditsina.* 2014. Vol. 6. P. 38-47.
299. Baker B.M., Gee A.O., Metter R.B., Nathan A.S., Marklein R.A., Burdick J.A., Mauck R.L. The potential to improve cell infiltration in composite fiber-aligned electrospun scaffolds by the selective removal of sacrificial fibers. // *Biomaterials.* 2008. Vol. 29. P. 2348–2358.

300. Gaharwar A.K., Nikkhah M., Sant S., Khademhosseini A. Anisotropic poly (glycerol sebacate)-poly (-caprolactone) electrospun fibers promote endothelial cell guidance. // *Biofabrication*. 2015. Vol. 7. P. 15001.
301. Yin Z., Chen X., Lin J., Liang W., Minh T., Nguyen H., Gao L., Wei H. Biomaterials The regulation of tendon stem cell differentiation by the alignment of nanofibers. // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31. P. 2163–2175.
302. Yano T., Higaki Y., Tao D., Murakami D., Kobayashi M., Ohta N., Koike J.I., M. Horigome, Masunaga H., Ogawa H., Ikemoto Y., Moriwaki T., Takahara A. Orientation of poly(vinyl alcohol) nanofiber and crystallites in non-woven electrospun nanofiber mats under uniaxial stretching. // *Polymer (Guildf)*. 2012. Vol. 53. P. 4702–4708.
303. Martínez-Hergueta F., Ridruejo A., González C., Llorca J. Deformation and energy dissipation mechanisms of needle-punched nonwoven fabrics: A multiscale experimental analysis. // *Int. J. Solids Struct.* 2015. Vol. 64. P. 120–131.
304. Chen N., Koker M.K.A., Uzun S., Silberstein M.N. In-situ X-ray study of the deformation mechanisms of non-woven polypropylene. // *Int. J. Solids Struct.* 2016. Vol. 97-98. P. 200–208.
305. Jeon S.Y., Na W.J., Choi Y.O., Lee M.G., Kim H.E., Yu W.R. In situ monitoring of structural changes in nonwoven mats under tensile loading using X-ray computer tomography. // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2014. Vol. 63. P. 1–9.
306. Maksimcuka J., Obata A., Sampson W.W., Blanc R., Gao C., Withers P.J., Tsigkou O., Kasuga T., Lee P.D., Poologasundarampillai G. X-ray tomographic imaging of tensile deformation modes of electrospun biodegradable polyester fibers. // *Front. Mater.* 2017. Vol. 4. P. 1–11.
307. Dos Santos D.M., Leite I.S., de L. Bukzem A., de Oliveira Santos R.P., Frollini E., Inada N.M., Campana-Filho S.P. Nanostructured electrospun nonwovens of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/quaternized chitosan for potential biomedical applications. // *Carbohydr. Polym.* 2018. Vol. 186. P. 110–121.
308. Gharibi R., Yeganeh H., Gholami H., Hassan Z.M. Aniline tetramer embedded polyurethane/siloxane membranes and their corresponding nanosilver composites as intelligent wound dressing materials. // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 62046–62060.
309. Gao X., Wen M., Liu Y., Hou T., An M. Mechanical performance and cyocompatibility of PU/PLCL nanofibrous electrospun scaffolds for skin regeneration. // *Eng. Regen.* 2022. P. 1–24.
310. Talreja R., Singh C.V. *Damage and failure of composite materials*. Cambridge Univ. Press. 2012.

311. Talreja R., Varna J., Eds. Modeling damage, fatigue and failure of composite materials. Elsevier, Woodhead Publishing. 2016.
312. Beaumont P.W.R., Soutis C. Eds, The structural integrity of carbon fiber composites. Springer. 2017.
313. Abusrea M.R., Han S.-W., Arakawa K., Choi N.-S. Bending strength of CFRP laminated adhesive joints fabricated by vacuum assisted resin transfer molding. // Composites B. 2019. Vol. 156. P. 8–16.
314. Marec, A., Thomas, J.-H., El Guerjouma, R. Damage characterization of polymer-based composite materials: Multivariable analysis and wavelet transform for clustering acoustic emission data. // Mech. Syst. Signal Processing. 2008. Vol. 22. P. 1441–1464.
315. Saeedifar M., Zarouchas D. Damage characterization of laminated composites using acoustic emission: A review. // Composites B. 2020. Vol. 195. P. 108039.
316. Barile Cl., Casavola C., Pappalettera G., Kannan V.P. Application of different acoustic emission descriptors in damage assessment of fiber reinforced plastics: A comprehensive review. // Engineering Fracture Mech. 2020. Vol. 235. P. 107083.
317. Schilling P., Karedla Bh., Tatiparthi A.K., Verges M.A., Herrington P.D. X-ray computed microtomography of internal damage in fiber reinforced polymer matrix composites. // Compos. Sci. Technol. 2005. Vol. 65. P. 2071–2078.
318. Garcea S.C., Sinclair I., Spearing S.M., Withers P.J. Mapping fibre failure in situ in carbon fibre reinforced polymers by fast synchrotron X-ray computed tomography. // Compos. Sci. Technol. 2017. Vol. 149. P. 81–89.
319. Garcea S.C., Wang Y., Withers P.J. X-ray computed tomography of polymer composites. // Compos. Sci. Technol. 2018. Vol. 156. P. 305–319.
320. Emerson M.J., Wang Y., Withers P.J., Conradsen K., Dahl A.B., Dahl V.A. Quantifying fibre reorientation during axial compression of a composite through time-lapse X-ray imaging and individual fibre tracking. // Compos. Sci. Technol. 2018. Vol. 168. P. 47–54.
321. Aymerich F., Meili S. Ultrasonic evaluation of matrix damage in impacted composite laminates. // Composites B. 2000. Vol. 31. P. 1–6.
322. Liu S., Guo E., Levin V., Liu F., Petronyuk Yu.S., Zhang Qi. Application of pulse acoustic microscopy technique for 3D imaging bulk microstructure of carbon fiber-reinforced composites. // Ultrasonics. 2006. Vol. 44. P.1037-1044.
323. Kinra V.K., Ganpatye A.S., Maslov K.J. Ultrasonic ply-by-ply detection of matrix cracks in laminated composites. // J. Nondestructive Evaluation. 2006. Vol. 25. P. 37-49.

324. Karabutov A.A., Podymova N.B. Nondestructive porosity assessment of CFRP composites with spectral analysis of backscattered laser-induced ultrasonic pulses. // *J. Nondestructive Evaluation*. 2013. Vol. 32. P. 315-324.
325. Meyendorf N., Nagy P., Rokhlin S. Eds *Nondestructive materials characterization, with applications to aerospace materials*. Springer. 2004.
326. Rokhlin S., Chimenti D., Nagy P. *Physical Ultrasonics of Composites*, Oxford University Press. 2011.
327. Degrieck J., Declercq N.F., Leroy O. Ultrasonic polar scans as a possible means of nondestructive testing and characterization of composite plates, *Insight*. // *Journal of the British Institute of Non-Destructive Testing*. 2003. Vol. 45. P. 196–201.
328. Abusrea M.R., Han S.W., Arakawa K., Choi N.S. Bending strength of CFRP laminated adhesive joints fabricated by vacuum assisted resin transfer molding. // *Composites B*. 2019. Vol. 156. P. 8–16.
329. Berthelot J.M., Rhazi J. Acoustic emission in carbon fibre composites. // *Compos. Sci. Technol*. 1990. Vol. 37. P. 411-428.
330. Djabali A., Toubal L., Zitoune R., Rechak S. Fatigue damage evolution in thick composite laminates. Combination of X-ray tomography, acoustic emission and digital image correlation. // *Compos. Sci. Technol*. 2019. Vol. 183. P. 107815.
331. Pettit D.E., Lauraitis K.N., Cox J.M. Advanced residual strength degradation rate modeling for advanced composite structures. // *AFWAL-TR-79-3095*. 1979. Vol. 1 – Task 1.
332. Loss of Rudder in Flight Air Transat Airbus A310-308 C-GPAT, Miami, Florida, 90 nm S, 6 March 2005, Transportation Safety Board of Canada, Report Number A05F0047; 2005.
333. Schoen J., Nyman T., Blom A., Ansell H. A numerical and experimental investigation of delamination behavior in the DCB specimen. // *Composite Science and Technology*. 2000. Vol. 60. P.173-184.
334. Яковлев Н.О., Гуляев А.И., Лашов О.А. Трещиностойкость слоистых полимерных композиционных материалов. // *Труды ВИАМ*. 2016. Том. 40. № 4. С.106-114.
335. Крылов В.Д., Яковлев Н.О., Курганова Ю.А., Лашов А. Межслоевая трещиностойкость конструкционных полимерных композиционных материалов. // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. Том. 40. № 1. С. 79-85.
336. ASTM Standards, D7905/D7905M – 14. Standard test method for determination of the mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites, ASTM International, 2014 doi: 10.1520/D7905\_D7905M-14.
337. ГОСТ Р 33685 – 2015, Композиты полимерные, Метод определения удельной работы расслоения в условиях сдвига  $G_{Ic}$ , М., Стандартинформ, 2016.

1. Khramtsova E., Morokov E., Grigoriev T., Levin V. Acoustic Microscopy for the Study of Microanatomy of Japanese Quail Embryos (*Coturnix coturnix japonica dom.*) at Different Stages of Development. // *BioNanoScience*. – 2020. – Vol. 10. – P. 455–462.
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. Tertyshnaya Yu.V., Lobanov A.V., Morokov E.S., Buzanov G.A., Abushakhmanova Z.R. Polylactide - meso-Substituted Arylporphyrin Composites: Structure, Properties and Antibacterial Activity. // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – P. 1027.
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. – P. 3526.
5. Zykova A., Morokov E., Tyubaeva P. Influence of processing methods on the mechanical behavior of poly-3-hydroxybutyrate nonwoven scaffolds // *Macromolecular Symposia*. – 2022. – Vol. 404. – P. 2100322.
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. 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.
8. 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.
9. Куликова О.Р., Храмцова Е.А., Антипова К.Г., Пацаев Т.Д., Мороков Е.С., Луканина К.И., Левин В.М., Григорьев Т.Е. Ультразвуковая оценка распределения ТКФ наполнителя по объему набухших пористых матриц на основе хитозана для биомедицинского применения. // *Биомедицина*. 2021. – Том. 17. – С. 42-47.
10. 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  $\epsilon$ -caprolactone polymers. // *Acta Biomaterialia*. – 2020. – Vol. 109. – P. 61-72.
11. 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.
  12. Камышинский Р.А., Антипова К.Г., Куевда Е.В., Кузнецова Д.М., Пацаев Т.Д., Мороков Е.С., Храмова Е.А., Алейник Д.Я., Егорихина М.Н., Григорьев Т.Е., Губарева Е.А., Васильев А.Л. Определение структуры децеллюляризированных дермальных матриксов. // *Российские нанотехнологии*. – 2019. – Том 14. – С. 51–56.
  13. Храмова Е.А., Мороков Е.С., Григорьев Т.Е., Левин В.М. Методы неинвазивной ультразвуковой визуализации высокого разрешения для оценки качества получаемых матриксов и анализа процессов их биоразложения. // *Гены и Клетки*. – 2019. – Том. 14. – С. 248.
  14. Morokov E.S., Demina V.A., Sedush N.G., Khramtsova E.A., Zykova A.K., Grigoriev T.E., Petronyuk Y.S., Chvalun S.N., Levin V.M. Structural and mechanical properties of PLA-hydroxyapatite composites studied by the scanning impulse acoustic microscopy. // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – Vol. 1981. – P. 020138.
  15. 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.
  16. Храмова Е.А., Мороков Е.С., Григорьев Т.Е., Губарева Е.А., Сотниченко А.С., Куевда Е.В., Левин В.М., Петронюк Ю.С. Импульсная ультразвуковая микроскопия материалов и объектов тканевой инженерии. // *Ученые записки физического факультета Московского университета*. – 2017. – Том. 5. – С. 1750710.
  17. Khramtsova E.A., Morokov E.S., Petronyuk Y.S., Levin V.M., Lukanina K.I., Grigoriev T.E. Ultrasound - a new approach for non-woven scaffolds investigation. // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1736. –P. 4949669.
  18. Исследование физико-механических свойств и структуры ультратонких волокон на основе биополимеров для медицины / Тюбаева П.М., Ольхов А.А., Зыкова А.К., Мороков Е.С., Попов А.А. // *Актуальная биотехнология*. – 2020. – № 3(34). – С. 321-322.

19. Morokov E., Tubaeva P., Zykova A. Ultrasonic visualization of destruction processes in nonwoven polymeric matrix for regenerative medicine. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2024, 2822 012030.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Levin V., Petronyuk Y., Morokov E., Chernozatonskii L., Kuzhir P., Fierro V., Celzard A., Bellucci S., Bistarelli S., Mastrucci M., Tabacchioni I. Bulk microstructure and local elastic properties of carbon nanocomposites studied by impulse acoustic microscopy technique. // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1736. – P. 4949631.
24. 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. – P. 697-702.
25. Cataldo A., Morokov E.S., Levin V.M. Impulse Acoustic Microscopy for visualization of bulk microstructure of GNP-samples prepared at different pressure // *Биохимическая физика ИБХФ РАН-ВУЗы*. Москва: Российский университет дружбы народов (РУДН), 2018. – P. 92.
26. Bellucci S., Levin V., Morokov E., Petronyuk Y., Shubin A. Application of acoustic microscopy technique for the bulk visualization and elasticity measurement of nanocomposites. // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 443. – 012005.
27. Levin V.M., Petronyuk Y.S., Morokov E.S., Celzard A., Bellucci S., Kuzhir P.P. What does see the impulse acoustic microscopy inside nanocomposites? // *Physics Procedia*. – 2015. – Vol. 70. – P. 703-706.
28. Prokhorov V.M., Ovsyannikov D., Levin V.M., Morokov E. Acoustic microscopy characterization of nanostructured carbon-ceramic composites. // *Testing and Measurement: Techniques and Applications*, CRC Press/Balkema. – 2015. – Vol. 1. – P. 65-68.

29. Prokhorov V.M., Pivivarov G.I., Levin V.M., Morokov E.S. Internal cracks distribution in hot-pressed and spark plasma sintered nanostructured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based thermoelectrics: acoustic microscopy versus optical microscopy. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2012. – Vol. 42. – P. 012003.
30. Васюта Е.А., Мороков Е.С. Оценка прочностных характеристик образцов зубопротезной керамики на основе диоксида циркония неразрушающим методом // Стоматология - наука и практика, перспективы развития – Волгоград: Волгоградский государственный медицинский университет. – 2022. – С. 29-30
31. Ненашева Е.А., Мороков Е.С., Быкова М.В. Сравнительная оценка прочностных характеристик образцов многослойной диоксид циркониевой керамики неразрушающим методом (метод акустической микроскопии) // Актуальные вопросы стоматологии: Сборник научных трудов– Казань: Казанский государственный медицинский университет. – 2023. – С. 488-493
32. 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.
33. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И., Аладьев Н.А., Баикин А.С., Коновалов А.А., Мороков Е.С. Дисперсное упрочнение композитов системы оксида алюминия и тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами церия. // Стекло и керамика. – 2017. – Том. 6. – С. 16-20.
34. Горяинова К.Э., Мороков Е.С., Ретинская М.В., Лебеденко И.Ю. Упругость и пористость стоматологических заготовок из керамических материалов для изготовления коронок с применением cad/cam технологий "у кресла пациента". // Стоматология. – 2017. – Том. 96. – С. 55-58.
35. 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.
36. Анисимова С.В., Лебеденко И.Ю., Левин В.М., Макарычев Ю.Б., Подзорова Л.И., Хван В.И., Мороков Е.С. Изучение зоны контакта и прочности сцепления наноструктурированной керамики на основе диоксида циркония с облицовочным материалом в цельнокерамических зубных протезах. // Российский стоматологический журнал. – 2014. – Том. 2. – С. 4-8.

37. Мороков Е.С., Левин В.М., Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Березина С.И. Применение импульсной акустической микроскопии для исследования плотных керамик на основе  $ZrO_2$ . // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2014. – Том. 5. – С. 145336.
38. Лебедеенко И.Ю., Левин В.М., Анисимова С.В., Мороков Е.С., Хван В.И., Подзорова Л.И., Михайлина Н.А. Упругие свойства и микроструктура наноструктурированных материалов на основе диоксида циркония для цельнокерамических зубных протезов. // Dental Forum. – 2013. – Том. 1. – С. 19-21.
39. Лебедеенко И.Ю., Левин В.М., Анисимова С.В., Мороков Е.С., Хван В.И., Подзорова Л.И., Михайлина Н.А. Микроструктура отечественной наноструктурированной керамики на основе диоксида циркония. // Dental Forum. – 2012. – Том. 5. – С. 81.
40. Тertyшная Ю.В., Мороков Е.С., Жданова К.А., Захаров М.С. Физико-механические и упругие характеристики композиционных материалов полилактид-5,10,15,20-тетракис(4-н-гексилоксифенил)порфирин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2024. – № 3. – С. 17-23.
41. 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.
42. Мороков Е.С., Левин В.М. Пространственное разрешение акустической микроскопии при визуализации границ раздела в объеме твердого материала. // Акустический журнал. – 2019. – Том. 65. – С. 190-196.
43. Morokov E.S., Levin V.M., Petronyuk Y.S., Podzorova L.I., Ilcheva A.A., Lebedenko I.Y., Anisimova S.V. Acoustic microscopy for visualization and evaluation of ceramic-ceramic contact zone. // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 70. – P. 652-655.
44. Левин В.М., Мороков Е.С., Петронюк Ю.С. Ультразвуковая микроскопия контактных соединений. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2017. – Том. 81. – С. 1053-1058.
45. Morokov E., Levin V. High-resolution ultrasonic visualization of processes of destruction and transformation of microstructure in the volume of optically opaque materials under mechanical loads // International Aeronautics Congress. Moscow: Central Aerohydrodynamic Institute named after prof. N.E. Zhukovsky (TsAGI), 2023. – P. 375-377.
46. 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. – 2022. – Vol. 247. – P. 110360.

47. Morokov E.S., Levin V.M. High-resolution ultrasonic visualization of the micromechanical behavior of reinforced composites with fine fiber microstructure. // *Macromol. Symp.* – 2022. – Vol. 404. – P. 2100278.
48. 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.
49. 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.
50. 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.
51. Шершак П.В., Левин В.М., Косарев В.А., Мороков Е.С., Петронюк Ю.С. Исследование процесса разрушения образцов углепластика с диагностированием микроструктурных повреждений средствами акустической микроскопии. // *Materials Physics and Mechanics.* – 2021. – Том. 47. – № 3. – С. 514-526.
52. 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.
53. Titov S.A., Levin V.M., Petronuk Yu.S., Morokov E.S. Measurement of composite material strain using correlation of ultrasonic images. // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2020. – Vol. 1636. – P. 012025.
54. Мороков Е.С., Левин В.М. In situ ультразвуковая визуализация процессов микромеханического разрушения материалов с тонковолокнистой структурой // *Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии.* Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2021. – С. 49. – DOI: 10.17223/978-5-907442-03-0-2021-027.
55. Ryzhova T., Shanygin A., Scherbakov V., Petronyuk Y., Levin V., Morokov E. Study of external factor combinations effect on cfrp structure utilizing ultrasonic microscopy. // *31st Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences, ICAS 2018 – 2018.*

56. Рыжова Т.Б., Петронюк Ю.С., Мороков Е.С. Левин В.М., Шаныгин А.Н. Применение высокочастотного сфокусированного ультразвука для визуализации внутренней структуры полимерных композиционных материалов // Дополнение к материалам КИМИЛА-2020: Дополнение к материалам IV Отраслевой конференции по измерительной технике и метрологии КИМИЛА-2020, ЦАГИ – 2021. – С. 153-168.
57. 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. – 1981. – 020040.
58. Мороков Е.С. Разработка специализированной приставки для *in vivo* ультразвуковых исследований высокого разрешения мелких лабораторных животных // Современные технологии научного приборостроения и информационно-измерительных систем. Москва: Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН – 2023. – С. 30.
59. Мороков Е.С. Ультразвуковая визуализация процессов микромеханического разрушения в объеме нетканых материалов, применяемых в регенеративной медицине // Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии. Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет. – 2023. – С. 141-142.
60. Мороков Е.С., Храмцова Е.А., Левин В.М., Демина В.А., Седуш Н.Г. *In situ* визуализация и характеристика деградации полилактида методами импульсной акустической микроскопии. // Биохимическая физика. труды XVII Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы. Издательство: Российский университет дружбы народов (РУДН) (Москва). – 2018. – С. 190-192
61. Мороков Е.С., Левин В.М. Возможность фазового анализа сплавов Со-Сг методами акустической микроскопии // Биохимическая физика: ИБХФ РАН – ВУЗы, Москва: Российский университет дружбы народов, 2014. – С. 144-147.
62. Парунов В.А., Быков Д.О., Быкова М.В., Муслов С.А., Мороков Е.С. Физико-механическое обоснование требований к изготовлению бюгельных протезов с кламмерной системой фиксации из сплавов на основе титана. // Cathedra-Кафедра. Стоматологическое образование. – 2014. – Том. 49. – С. 38-42.
63. Парунов В.А., Колесов П.А., Быкова М.В., Мороков Е.С. Исследование упругих свойств сплавов "плагодент" и "плагодент-плюс" методом сканирующей импульсной акустической микроскопии (СИАМ). // Cathedra-Кафедра. Стоматологическое образование. – 2014. – Том. 49. – С. 45-48.

**Приложение А. Акт внедрения РНИМУ им Н.И. Пирогова**

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.И. ПИРОГОВА»  
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГАОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России (Пироговский Университет)

ул. Островитянова, д. 1, стр. 6. г. Москва, 117513  
ИНН 7728095113 | КПП 772801001 | ОГРН 1027739054420  
Тел./факс: +7 495 434 0329, +7 495 434 6129 | E-mail: rsmu@rsmu.ru

**Акт****внедрения результатов диссертационной работы  
Морокова Егора Степановича**

Результаты диссертационной работы Морокова Егора Степановича «Методы акустической микроскопии в исследовании эволюции микроструктуры материалов под действием физических, химических и механических факторов», представленный на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2. – приборы и методы экспериментальной физики, используются в учебном процессе подготовки обучающихся по образовательной программе магистратуры Передовой инженерной школы (ПИШ) «Школа медицинской инженерии» 12.04.04 «Биотехнические системы и технологии» (профиль «Медицинское приборостроение») ФГАОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России (Пироговский Университет) в лекционных и практических занятиях по дисциплинам «Медицинская акустика» и «Медицинское материаловедение».

Заместитель декана  
медико-биологического факультета  
Начальник методического отдела  
Передовой инженерной школы



Богуш Н.В.

26 «сентября» 2024 года

## Приложение Б. Акт внедрения ИБХФ РАН

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
**Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук  
(ИБХФ РАН)**

Косыгина ул., д. 4, Москва, 119334,  
Тел.: (499) 137-64-20, факс: (499) 137-41-01  
E-mail: [ibcp@sky.chph.ras.ru](mailto:ibcp@sky.chph.ras.ru)

ОКПО 40241274, ОГРН 1037739274308

ИНН/КПП 7736043895/773601001

26.08.2024 № 12113-6218/453

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Акт

внедрения результатов диссертационной работы

Морокова Егора Степановича

Результаты диссертационной работы Морокова Егора Степановича «Методы акустической микроскопии в исследовании эволюции микроструктуры материалов под действием физических, химических и механических факторов», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2. – приборы и методы экспериментальной физики, используются в учебном процессе подготовки аспирантов первого и второго года обучения ИБХФ РАН в лекционных и практических занятиях по дисциплине «Современные методы микроскопии».

Директор ИБХФ РАН

д.х.н., проф.

И.Н. Курочкин

Ученый секретарь Института

к.б.н.

С.И. Скалацкая

Начальник отдела по подготовке научных кадров

Л.В. Недоспасова



000489