

На правах рукописи



МЕДВЕЦКОВА ВАРВАРА МИХАЙЛОВНА

**ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ ДЛЯ
МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

Научная специальность:

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва, 2025 г.

Работа выполнена на кафедре 1203 «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Крит Борис Львович

Официальные оппоненты: **Капуткин Дмитрий Ефимович**,
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО
«Московский государственный технический
университет гражданской авиации», профессор

Полунин Антон Викторович
кандидат технических наук, ФГБОУ ВО
«Тольяттинский государственный университет»,
начальник лаборатории

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Защита диссертации состоится «08» июля 2025 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте
<https://mai.ru/upload/iblock/b94/xici0djjg2v8q8j83nrktzlulqvks1y9/Dissertatsiya-Medvetskova.pdf>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



С.В. Сковрцова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Среди стратегических направлений развития материалов и технологий на период до 2030 года в числе приоритетных названы разработки в области новых материалов и энергетики. Это в полной мере относится к лёгким и ультралёгким сплавам на основе магния, которые становятся всё более популярными благодаря своим уникальным свойствам. В последнее десятилетие наблюдается значительный рост интереса к этой категории материалов. Согласно данным WoS Core Collection 2023 г., за последние 20 лет информационный поток по рубрикам «Magnesium hydrogen», «Magnesium battery», «Magnesium biodegradable», «Magnesium corrosion» и «Magnesium mechanical» вырос более чем на 300%.

Несмотря на очевидные преимущества, существуют проблемы, которые необходимо решить для более широкого применения магниевых сплавов. Большинство экспертов отмечают недостаточную износостойкость и высокую подверженность коррозии как основные препятствия для внедрения продукции из магния в различные отрасли. В связи с этим, во всём мире ведутся активные работы по улучшению физико-механических характеристик, триботехнических свойств и антикоррозионной защиты магниевых сплавов, чтобы сделать их более привлекательными для использования в различных областях.

В данном контексте заслуживают внимания методы плазменно-электролитной обработки (ПЭО). В результате ПЭО возможно формирование на поверхности металлов и сплавов высокоадгезионных керамикоподобных слоёв с самоорганизующейся наноразмерной структурой, что приводит к значительному повышению износостойкости и коррозионной стойкости модифицируемых материалов. Следствием плазменно-электролитной конверсии также является приобретение поверхностью ряда дополнительных функциональных характеристик. Информационный анализ показывает сравнительно высокую степень изученности вопроса ПЭО в части улучшения триботехнических и антикоррозионных (особенно связанных с биodeградацией) показателей отдельных сплавов магния (деформируемых AZ31, MA2, MA5; литейных МЛ5, AZ91, МЛ8). При этом крайне мало сведений о плазменно-электролитном модифицировании ультралёгких сплавов (например, системы Mg-Li, легированных РЗМ), а также об исследовании ряда функциональных характеристик ПЭО-покрытий на магниевых сплавах (теплофизических, оптических, фотоактивируемых и др.).

Таким образом, тема плазменно-электролитного модифицирования поверхности лёгких и ультралёгких сплавов магния для комплексного улучшения общетехнических и специальных функциональных свойств изделий из них представляется актуальной и значимой.

Цель диссертационной работы – материаловедческое обоснование, разработка и реализация технологических принципов повышения физико-химических и специальных свойств магниевых сплавов для медицинских изделий путем формирования функциональных покрытий методом плазменно-электролитной обработки

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие основные **задачи**.

1. Разработать рациональные режимы и получить ПЭО – покрытия на магниевых сплавах различных систем легирования.
2. Оценить коррозионную стойкость, триботехнические, теплофизические и фотокаталитические характеристики модифицированных сплавов.
3. Разработать и апробировать методики оценки фотокаталитической активности сплавов с ПЭО- покрытиями.
4. Выполнить моделирование процессов, обуславливающих фотоактивирование MgO , формируемого ПЭО на поверхности магния.
5. Разработать основы технологического процесса ПЭО магниевых сплавов, сформулировать рекомендации по практическому использованию разработки.
6. Имплементировать результаты исследований применительно к объектам медицинской техники.

Научная новизна

1. На основании проведённых исследований предложен оценочный критерий – продолжительность «бездефектного» модифицирования сплавов, позволивший обоснованно разработать режимы ПЭО магниевых сплавов МА2-1, МА20, $Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0.3Y$. Критерий соответствует продолжительности синтеза материала поверхностного слоя с имманентными для ПЭО-покрытий свойствами до начала резкого спада анодного формовочного напряжения.

2. Экспериментально доказано, что ПЭО - покрытие толщиной до 65 мкм на поверхности сверхлегкого сплава Mg незначительно (менее, чем на 5%)

снижает интегральную температуропроводность, при этом интенсивность снижения температуропроводности падает с понижением температуры.

3. Предложена концепция механизма возникновения фотокаталитических (ФК) - свойств оксида-изолятора MgO за счёт фотогенерации в скин-слое его наночастиц экситонов Френкеля.

4. Предложена численная феноменологическая модель процесса фотокаталитической активации резонансных явлений в наноструктурированном MgO. Экспериментальная верификация, показавшая способность ПЭО-покрытия сверхлегкого сплава магния ускорять разложение раствора метилового оранжевого (МО) при ультрафиолетовом (УФ) и когерентном лазерном облучениях, подтвердила корректность предложенной модели и выполненных расчётов.

Теоретическая и практическая значимость

1. Разработаны рациональные режимы ПЭО магниевых сплавов МА2-1, МА20, Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0,3Y.

2. Подтверждено наличие фотокаталитических свойств магниевых сплавов с покрытиями, полученными методом ПЭО.

3. Предложены модели фотосенсибилизации оксида магния (MgO), формируемого в результате плазменно-электролитической обработки.

4. Результаты исследования опробованы в ГБУЗ «ГВВ № 2 ДЗМ» и рекомендованы для серийного производства продукции, предназначенной для социализации и реабилитации лиц с ограниченными возможностями, что подтверждено соответствующим актом.

5. На кафедре Медицинская техника «Российской медицинской академии непрерывного профессионального образования» проведены сравнительные испытания штатных и разработанных по результатам работы из ультралёгкого сплава Mg с ПЭО-покрытием криоаппликаторов для аппарата фирмы «Крион» (Россия). Испытания продемонстрировали более высокие эксплуатационные свойства инновационных деталей, которые рекомендованы для клинической практики, что подтверждено соответствующим актом.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных учёных, нормативные документы и государственные стандарты РФ.

Для решения поставленных задач в работе также были широко использованы конвенциональные современные экспериментальные и расчетные

методы исследования и сертифицированное испытательное оборудование: оптическая и электронная микроскопия, испытания на адгезионную прочность, измерение коэффициентов обратного рассеяния, численные методы моделирования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Рациональные режимы ПЭО магниевых сплавов MA2-1, MA20, Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0,3Y.
2. Оценки показателей коррозионной стойкости, триботехнических, теплофизических и фотокаталитических характеристик модифицированных сплавов.
3. Концепция механизма возникновения ФК-свойств оксида-изолятора MgO.
4. Феноменологическая модель процесса фотокаталитической активации резонансных явлений в наноструктурированном MgO.
5. Данные опробования и испытаний, рекомендации по практическому использованию результатов разработки.

Степень достоверности результатов

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями нормативной и научно-технической документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТы и ISO). Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и практических рекомендаций, полученных в диссертационной работе, обеспечивается результатами экспериментальных исследований, успешным представлением основных положений в ряде докладов на российских и международных конференциях, а также результатами натурных испытаний. Технологические рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы проведёнными исследованиями и могут служить руководством при решении практических задач.

Личный вклад автора состоит в его непосредственном и активном участии в формировании цели и задач исследования, в проведении экспериментальных исследований, анализе, обработке и систематизации полученных результатов, формулировке рекомендаций и выводов по диссертации, а также написании публикаций.

Апробация результатов

Основные научные положения, полученные результаты экспериментальных исследований и натурных испытаний, выводы и практические рекомендации, содержащиеся в диссертации, были успешно представлены в ряде докладов на российских и международных конференциях. Технологические рекомендации, сформулированные в работе, основаны на проведенных исследованиях и могут служить руководством для практического применения. Они представляют собой ценный вклад в развитие соответствующей области знаний.

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на 16 конференциях: «XLV- XLVIII Международных молодёжных конференциях "Гагаринские чтения"» (Москва, 2019-2022гг); «XVII, XVIII, XX, XXI Международных научно-технических конференциях "Быстрозакалённые материалы и покрытия"» (Москва, 2020-2021, 2023-2024 гг); «19-ой Международной конференции «Авиация и космонавтика» (Москва, 2020); «Всероссийской научно-методической конференции "Белкинские чтения"» (Кострома, 2023); «Третьей Международной школе-конференции молодых ученых «Кайбышевские чтения» (Уфа, 2023); XIV Плесской Международной научной конференции «Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии. Электрохимия в настоящем и будущем» (Плес, 2023); 16-ой Международной научно-технической конференции «Приборостроение — 2023» (Минск, 2023); Школы молодых ученых «Адаптивные материалы и покрытия для высокотехнологичных отраслей промышленности» (Москва, 2022-2023гг); XVIII Всероссийской молодёжной научной конференции «Мавлютовские чтения» (Уфа, 2024).

По теме диссертации опубликовано 24 научных работы, из них 8 в журналах, включённых в международные системы цитирования.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и заключения, списка используемой литературы и двух приложений. Объем диссертации составляет 156 страниц, включая 58 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 149 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования по теме диссертации, сформулированы цели и задачи, определены научная новизна, теоретическая и

практическая значимость результатов, обозначены положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены основные характеристики магния и его сплавов, а также физико-механические, физико-химические и теплофизические свойства. Сделан вывод о необходимости модифицирования поверхности с целью повышения прочностных, триботехнических и антикоррозионных характеристик сплавов Mg с сохранением теплофизических, химических и прочих характеристик. Рассмотрены различные методы модификации поверхности. Сделан вывод о рациональности применения метода плазменной-электролитной обработки магния.

Анализ литературы показал, что формирование структуры ПЭО-покрытий основывается на таких механизмах, как местный высокотемпературный прогрев материала и последующее быстрое охлаждение, что вызывает быструю кристаллизацию и формирование стабильных керамических фаз в поверхностном слое. Этот процесс не только улучшает физико-механические свойства материала, но и обеспечивает возможность получить поверхности с функциональными свойствами, в частности – обладающими способностью к фотоактивации.

На основании анализа литературных данных была сформулирована цель работы и поставлены конкретные задачи исследований.

Вторая глава посвящена описанию оборудования, объектов и методологии исследования.

В качестве изучаемых объектов использовали сплавы МА2-1, МА20, и сплав Mg-8Li-1Al-0,6Ce-0,3Y.

Были разработаны и реализованы оригинальные методики оценки фотоактивности и температуропроводности (теплопроводности) исследуемых образцов.

В процессе работы также было задействовано как стандартное, так и специально разработанное с участием автора научно-исследовательское, технологическое оборудование, контрольно-измерительная аппаратура и соответствующие им методики.

Третья глава посвящена отработке рациональных режимов формирования функциональных покрытий на магниевых сплавах МА2-1, МА20 и Mg-8Li-1Al-0,6Ce-0,3Y. В результате серии экспериментов с использованием

критерия продолжительности «бездефектного» модифицирования определены рациональные параметры ПЭО.

Для модифицирования сплава МА2-1 предложен режим с применением электролита: 6 мл/л жидкое стекло натриевое $(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$ и 4 г/л гидроксид калия КОН; анодно-катодная обработка при напряжении 375-465 В, плотности тока: 10 А/дм² и отношении токов: $I_a/I_c = 0,9$. Продолжительность обработки – 54 минут.

Для модифицирования сплава МА20 предложен режим с применением электролита: 2 мл/л жидкое стекло натриевое $(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$ и 4,5 г/л гидроксид калия КОН; анодно-катодная обработка при напряжении: 375-465 В, плотности тока: 10 А/дм² и отношении токов: $I_a/I_c = 0,9$. Продолжительность обработки – 70 минут.

Необходимый состав электролита и режим для обработки Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0.3Y подбирали с учетом результатов экспериментальных исследований, проведённых со сплавами МА2-1 и МА20. Наиболее рациональным для сплава Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0.3Y был признан электролит, состоящий из жидкого стекла, гидроксида калия (КОН) с концентрацией 1,2 г/л и алюмината натрия (NaAlO_2) с концентрацией 15 г/л. Режим обработки – анодно-катодный при напряжении 375-465 В, плотности тока 10 А/дм² и соотношении токов $I_a/I_c = 0,9$, продолжительность обработки – 25 минут.

При таких режимах наблюдаются наиболее продолжительные периоды малодефектной плазменно-электролитной обработки, формируются достаточно плотные покрытия, повышающие общетехнические свойства исследуемых сплавов магния и расширяющие спектр их функциональных характеристик. Дальнейшие исследования проводились на ультралегком сплаве Mg-8Li-1Al-0,6Ce-0,3Y.

Четвертая глава содержит результаты исследований модифицированного ультралегкого сплава Mg-8Li-1Al-0,6Ce-0,3Y.

EDAX – исследования (рис. 1) свидетельствуют о наличии в составе покрытия алюмосиликатной шпинели на основе оксида магния, а электронно-микроскопические снимки поверхности и поперечного шлифа модифицированного сплава (рис. 2) убедительно демонстрируют квазиупорядоченную морфологию покрытия, состоящую из фрагментов (кластеров) субмикронной размерности (от 10 до 200 нм). Средняя толщина ПЭО-покрытия, определённая как металлографически, так и инструментально,

составила 23 ± 1 мкм. Средние значения параметров шероховатости покрытия составляют $Ra=2,5$ мкм и $Rz = 12,5$ мкм.

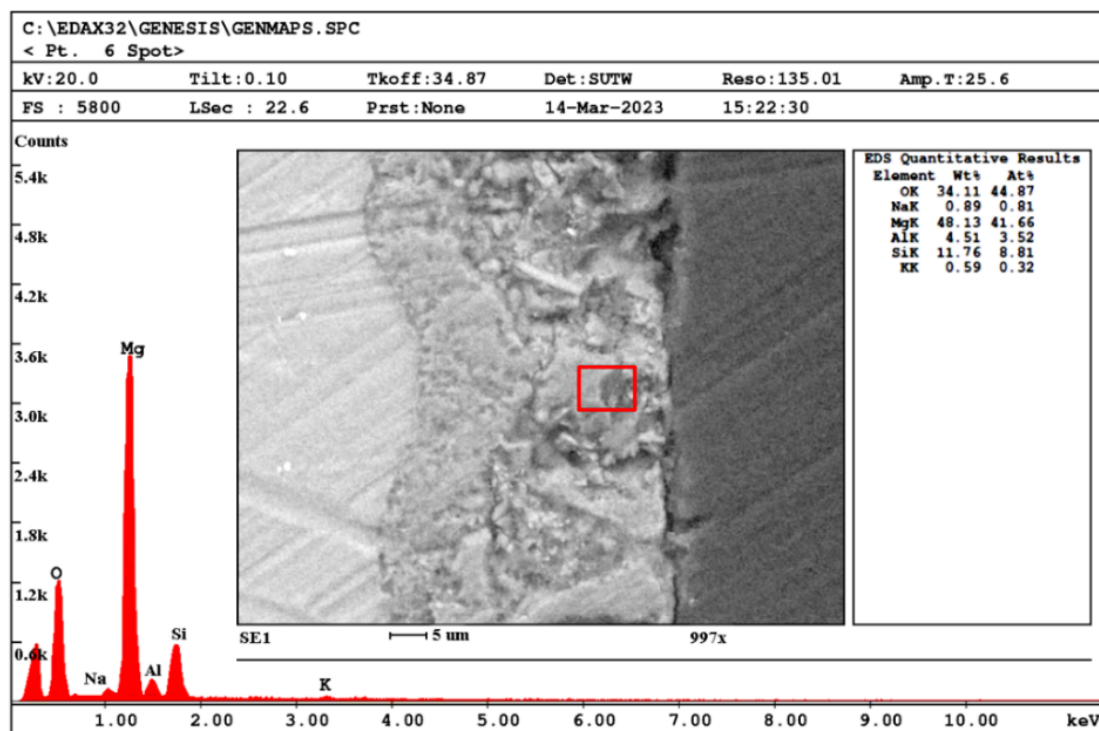
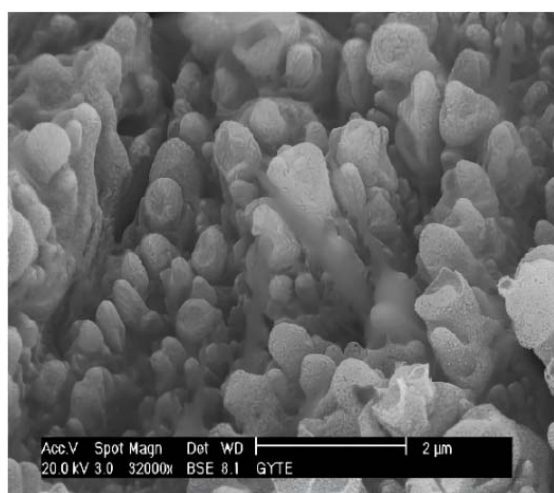
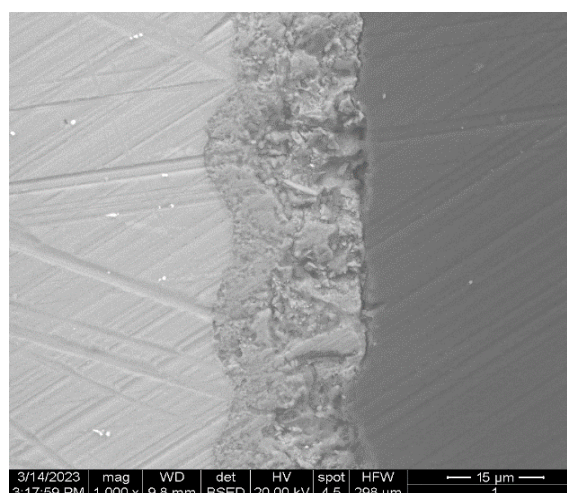


Рис.1. Микрорентгеноспектральный анализ ПЭО-покрытия



а)



б)

Рис.2. СЭМ-изображения внешней поверхности (а) и поперечного шлифа (б) сплава Mg с ПЭО-покрытием

Оценка теплофизических характеристик показала, что сформированное покрытие незначительно (менее, чем на 5%) снижает общую теплопроводность модифицированного сверхлегкого сплава Mg, при этом ухудшение теплопроводности нивелируется с понижением температуры (рис. 3).

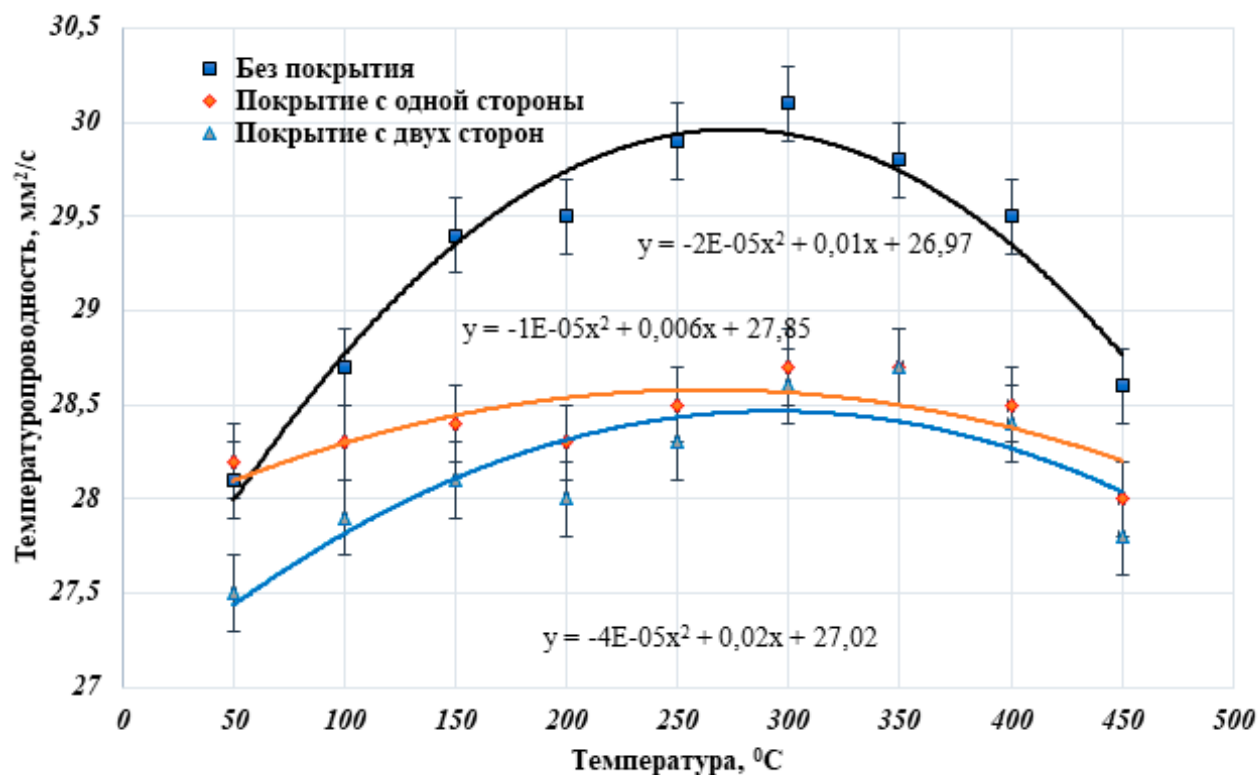


Рис.3. Результаты теплофизических исследований

Потенциодинамические поляризационные зависимости, снятые в 3 %-ном растворе NaCl, показали, что плотность тока коррозии сплава магния после ПЭО снижается на 2 порядка в сравнении с немодифицированной поверхностью. Натурные испытания в камере соляного тумана также показали существенное повышение коррозионной стойкости модифицированного сплава.

Исследование трибологических характеристик на трибометре обратного скольжения по схеме «шарик – диск» при комнатных температуре и влажности продемонстрировало кратное (3-5 раз) повышение износостойкости, снижение и стабилизацию коэффициента трения ПЭО-модифицированной поверхности сплава магния.

На данный момент точный механизм фотосенсибилизации наночастиц MgO доподлинно не установлен. Однако известно, что переход практически любого вещества в нанодисперсное состояние влечёт кардинальное изменение физических, химических и биологических свойств. Помимо этого, регулярно чередующиеся кластерные частицы со средним размером $\sim 10^2$ нм могут быть отнесены к категории структурных систем, которые называются многократно рассеивающими случайно-неоднородными низкоразмерными. Следствием этого является то, что наночастицы по сравнению с макроскопическими объектами

имеют ряд особенностей рассеяния и поглощения света, наиболее отчетливо проявляющихся в экспериментах с большим количеством частиц. Предложена следующая концепция фотоактивации.

Истинный фотокатализ, характерный для полупроводниковых оксидов, возникает из-за процесса генерации электронно-дырочных пар, называемых слабосвязанными экситонами Ванье-Мотта. Схематически механизм явления показан на рисунке 4 (а). Под воздействием внешнего источника электромагнитного излучения ($h\nu$) электроны преодолевают запрещенную зону E_g и переходят в полосу проводимости, обеспечивая катализ различных физико-химических процессов.

Однако из-за значительной ширины запрещённой зоны E_g оксида магния (7,2 эВ) традиционный механизм фотокатализа, характерный для полупроводниковых оксидов, не может быть применён к диэлектрическому MgO . При этом экспериментальные данные многих исследователей указывают на наличие у оксида магния фотокаталитических свойств. Вероятной причиной этого может являться механизм *индуцированного* фотокатализа, связанный с фотогенерацией активных каталитических центров.

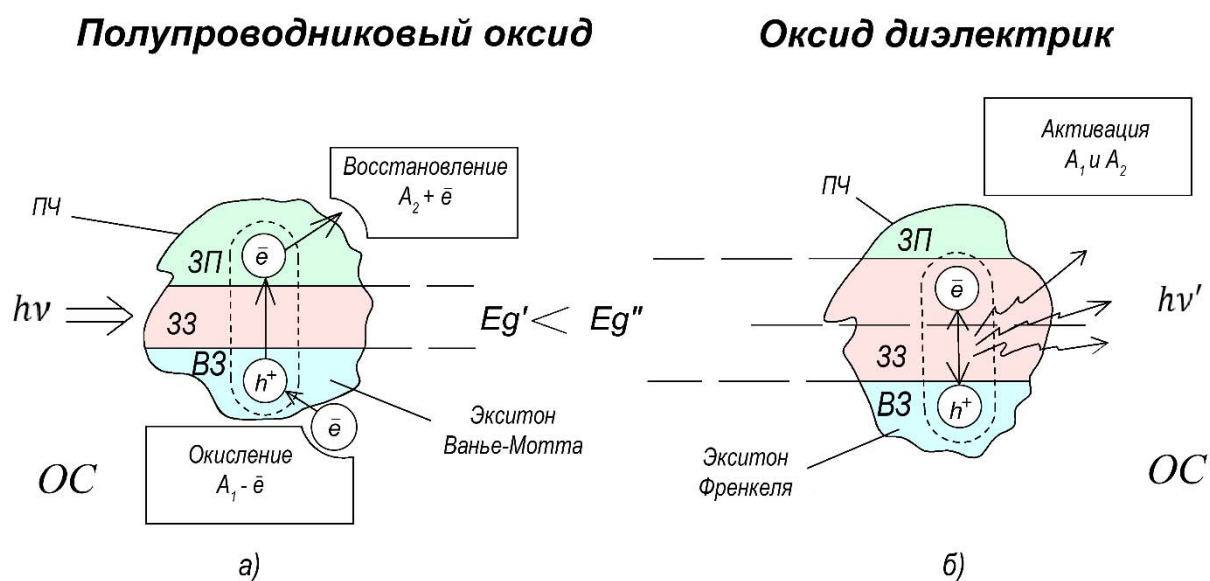


Рис.4. Схема возникновения истинного (а) и индуцированного (б) фотокатализа с участием оксидных наночастиц под действием светового излучения с энергией $h\nu$. ПЧ – поверхность частицы; ОС – окружающая среда; A_1, A_2 – атомы (молекулы) веществ окружающей среды; e^- – электрон; h^+ – дырка; ЗП – зона проводимости; ЗЗ – запрещённая зона; ВЗ – валентная зона

Согласно представленной схеме (см. рис. 4 (б)), принцип действия механизма индуцированного ФК отчасти напоминает процесс «накачки»

активной среды лазера: накопление энергии приводит к формированию экситонов Френкеля, а высвобождение энергии происходит за счёт колебаний этих электронно-дырочных квазичастиц и периодических изменений в распределении электронной плотности (аналогично осцилляциям поверхностных плазмонов). В результате генерируется вторичное излучение ($\hbar\nu'$), способное инициировать различные физико-химические процессы в окружающем пространстве (ОС), и что создает условия для проявления эффекта ФК.

На основании представленных выше рассуждений, была разработана феноменологическая модель, которая описывает механизм фотосенсибилизации с учётом поверхностного плазмонного (ППР) и экситонного (ЭР) резонансов, а также выполнены соответствующие расчеты в среде simulation software COMSOL Multiphysics.

Модель построена в двумерном приближении. В качестве окружающей среды твердой подложки с дискретным покрытием предполагали тестовый раствор МО.

Показатель преломления для модельных сред взят из Optical Materials Database, а сама модель позволяет рассчитывать сечения рассеяния, поглощения, экстинкции и распределение поля для наночастиц на подложке.

Известно, как для экситонных, так и для плазмон-поляритонных явлений наблюдается резонанс Ми, соответствующий колебаниям электронного облака. В классическом электромагнетизме резонанс Ми вычисляют в дипольном или квазистатическом приближении. Это означает, что изменениями электрического поля в зависимости от размеров наночастицы можно пренебречь, при этом приняв условие $R \ll \lambda$, где λ - длина волны света, а R – размер наночастицы. В рамках этого приближения отклик на оптическую волну, вне зависимости от типа резонанса, можно получить исходя из значения диэлектрической проницаемости, справедливой для модели Друде-Лоренца. Тогда отклик на оптическую длину волны ω можно получить из формулы для диэлектрической проницаемости скин-слоя на границах материалов:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (1)$$

где $\varepsilon_r(\omega)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость скин-слоя; ε_1 – действительная, а ε_2 – мнимая части диэлектрической проницаемости.

Задача решалась в приближении электронной оболочечной структуры, для которой толщина оболочки δ соответствовала толщине скин-слоя:

$$\delta = \frac{1}{\operatorname{Re} \sqrt{-k_0^2 \varepsilon_r}} \varepsilon \quad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость ядра ($R - \delta$) наночастицы; k_0 – волновой вектор падающей волны в свободном пространстве.

Комплексные компоненты диэлектрической проницаемости ε_1 и ε_2 определяли, как:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega^3}, \quad (4)$$

где ω_p – частота объемных плазмонных пульсаций; Γ – постоянная затухания в скин-слое.

В рамках модели Дрude-Лоренца коэффициент преломления связан с диэлектрической проницаемостью в скин-слое следующим образом:

$$\varepsilon_r = (n - ik)^2 \quad (5)$$

где n – действительный коэффициент преломления, а k – его мнимая часть.

Частота колебаний поверхностного плазмона определяется значениями диэлектрической проницаемости частицы и подложки. При наличии металлических включений действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, что может приводить к возникновению резонансного поглощения:

$$\alpha(\omega) = f \varepsilon_r^{\frac{3}{2}} \frac{\omega}{c} 9(-\operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{2\varepsilon_r + \varepsilon} \right\}) \quad (6)$$

где c – скорость света,

Как и в случае плазмонов, частота колебаний экситона также определяется значениями диэлектрических проницаемостей частицы и матрицы. В случае отрицательных значений действительной части диэлектрической проницаемости также возможно возникновение эффектов резонансного поглощения.

Моделирование процессов, определяющих возникновение экситонного резонанса, также производили на модели вида «ядро-оболочка». При расчете диэлектрической проницаемости диэлектрика для экситонного резонанса были учтены особенности распределения поля для наночастиц MgO. Для любой заряженной диэлектрической наночастицы радиусом R , освещенной светом, экстинкция зависит от сродства частицы к электрону χ . Для частиц с $\chi < 0$ (таких,

как частицы MgO), переносимые избыточные заряды ограничены оболочкой атомного масштаба, поэтому оптические свойства заряженных диэлектрических наночастиц вполне укладываются в рамки модели «ядро-оболочка» для частиц с $\chi < 0$. Соответствующие размерные параметры ядра составят $R - \delta_l$ ($\delta_l < \delta$), при этом распределение электронной плотности будет сосредоточено в оболочке толщиной δ_l . При расчете экситонной люминесценции мы полагали, что экситоны работают как квантовые точки, поэтому вокруг оксидных наночастиц будет возникать люминесцентное излучение с конфигурированным энергетическим полем. При моделировании экситонной люминесценции мы рассматривали связанный экситон Френкеля.

Поскольку экситон – это двухчастичная квазисистема, состоящая из электрона и дырки, связанных кулоновским взаимодействием, его осцилляцию в локализованном пространстве можно рассматривать как распространение дипольной волны (аналогично плазмонному резонансу) с соответствующей угловой частотой.

В итоге условие как для плазмонного, так и для экситонного резонансов может быть записано следующим образом:

$$\text{Re}(\epsilon_l(\omega) + 2\epsilon_{rs}) = 0 \quad (7)$$

где ϵ_{rs} равно ϵ_r для плазмонного и ϵ_s для экситонного резонанса.

По предложенной модели в среде simulation software COMSOL были выполнены численные расчёты интегрального распределения интенсивности поля, возникающего в результате люминесценции при плазмонном и экситонном резонансах, с входными параметрами для раствора МО с концентрацией 0,1 г на 100 мл дистиллированной воды, основы Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0.3Y и поверхностными частицами MgO (для частиц с размерами от 10 нм до 100 нм) при облучении светом с длинами волн в диапазоне от 450 нм до 830 нм. На рисунках 5 и 6 представлены распределение нормированной напряженности поля излучения, рассеянного на MgO, для длины волны лазера $\lambda=532$ нм, диаметра частиц $d = 10$ нм и 2D интерпретация расчётных данных, соответственно. Для сравнения на рисунке 6 дополнительно приведено распределение рассеянного лазерного излучения вокруг частиц без учета эффектов плазмонной и экситонной резонансной люминесценции.

Из рисунка 5 видно, что вокруг наночастицы возникает поле, которое свидетельствует о выполнении условий (уравнение 7), необходимых для инициации люминесценции вследствие резонансного поглощения внешнего

излучения и возникновения только ППР, что подтверждается сравнительно невысокой интенсивностью напряжённости.

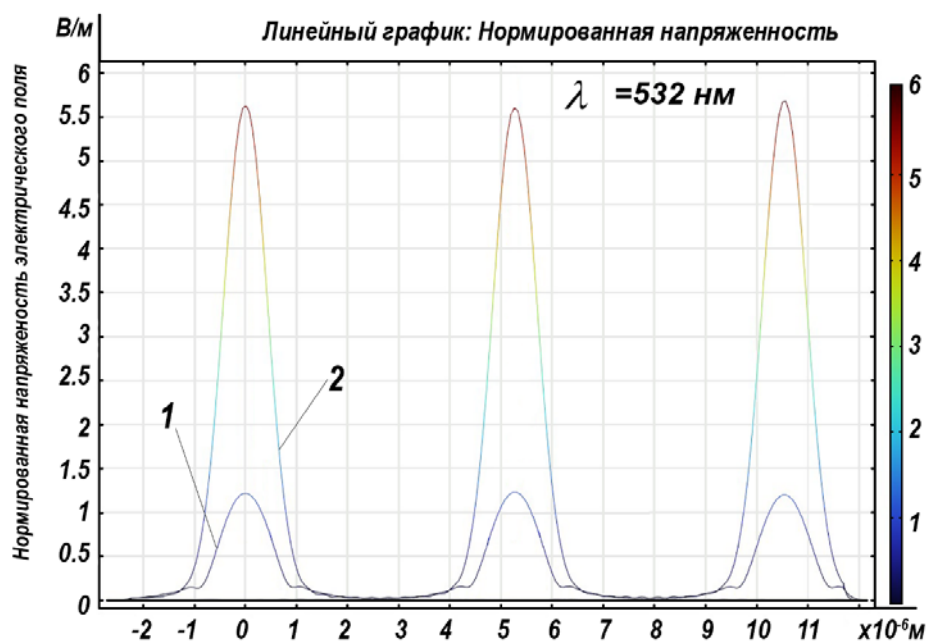


Рис.5. Нормированная напряженность рассеянного электрического поля гауссова пучка вокруг сферических частиц MgO с $d=10$ нм без учета резонансных эффектов (1) и при наличии плазмонного и экситонного резонансов (2) для $\lambda=532$ нм

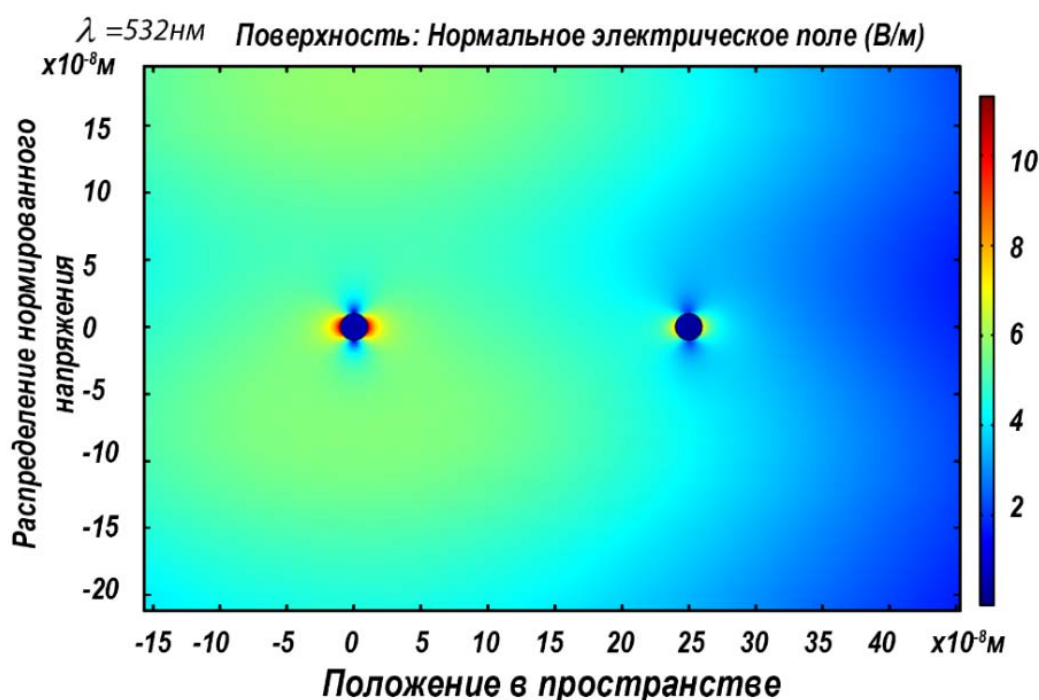


Рис.6. Двухмерный график распределения нормированной напряженности электрического поля вокруг сферических частиц MgO с $d = 10$ нм для $\lambda= 532$ нм

Расчёты показали, что при увеличении размера частиц суммарная величина рассеянного и генерируемого излучения возрастает. Наиболее

вероятной причиной тому является экситонное возбуждение, способное генерировать более мощные электрические поля. Модельные вычисления также демонстрируют, что при достижении частицами размера более 100 нм возможно угасание эффекта ФК, поскольку перестает выполняться условие резонанса как для поляритонных, так и для экситонных составляющих люминесценции (уравнение 7). Как следствие, напряженность электрического поля вокруг кластеров приходит в соответствие с напряженностью рассеянного гауссова пучка.

Представленное в форме 2D модели распределение нормированной напряженности для сферических наночастиц размером ≤ 100 нм (рис. 7) наглядно демонстрирует возможность более интенсивной люминесценции, обусловленной синергией плазмонного и экситонного резонансов.

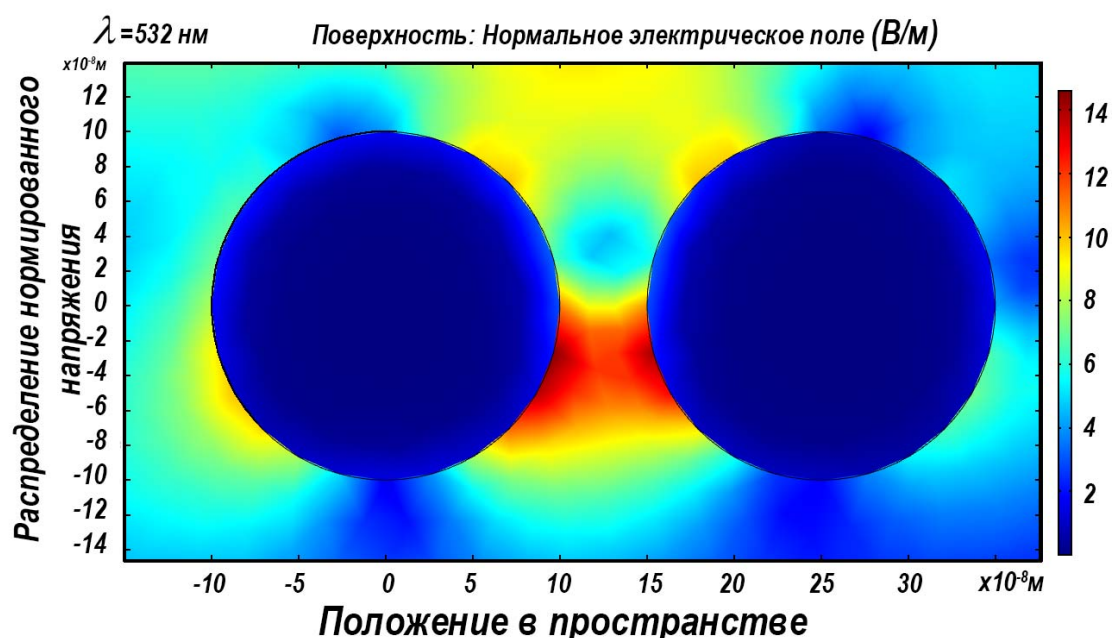


Рис.7. Двухмерный график распределения нормированной напряженности электрического поля вокруг сферических частиц MgO с $d = 100$ нм для $\lambda = 532$ нм при наличии плазмонного и экситонного резонансов

Таким образом, анализ рассчитанных зависимостей нормированной напряженности электрического поля от размеров частиц MgO позволяет предположить, что фрагменты покрытия размером ~ 10 -70 нм способны к инициации главным образом плазмонного резонанса. При образовании нанообъектов в интервале 70-100 нм люминесценция увеличивается за счет функционирования двух типов резонансного поглощения (плазмонами и экситонами), а также в результате интерференции полей соседних частиц.

Для верификации результатов моделирования явления ФК были проведены эксперименты по определению степени деградации 0,1% раствора метилового оранжевого в отсутствии/присутствии магниевого сплава Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0.3Y без/с ПЭО-покрытием. Соответствующие данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения коэффициента интенсивности пропускания (%) раствора МО при различной продолжительности воздействия УФ и когерентным излучением в отсутствии/присутствии магниевого сплава без/с ПЭО-покрытием.

Время облучения, мин	Раствор МО (облучение УФ)	Раствор МО в присутствии сплава (облучение УФ)	Раствор МО в присутствии сплава с ПЭО (облучение УФ)	Раствор МО (облучение лазером)	Раствор МО в присутствии сплава с ПЭО (облучение лазером)
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2	99,90	99,94	99,98	99,86	93,48
5	99,79	99,84	99,86	99,72	91,02
15	99,68	99,73	99,79	99,69	88,11
30	99,55	99,50	99,58	99,39	87,26
55	99,09	99,31	99,37	98,60	84,83
90	98,99	98,80	98,96	97,72	83,85

Аппроксимация методом наименьших квадратов позволила выявить среднестатистические тренды полученных кинетических зависимостей. Некоторое изменение характеристик раствора МО под воздействием УФ излучения (рис. 8) связано с деградацией красителя. Присутствие в растворе ультралёгкого сплава магния с естественным поверхностным оксидом (2) более чем в 1,3 раза, а сплава, подвергнутого ПЭО (3), – почти в 2 раза ускоряет процесс разложения МО по сравнению с самопроизвольной реакцией при воздействии ультрафиолета.

Интенсификация разложения МО при накачке раствора лазером DTL-413 (4) связана с увеличением коэффициента молярного поглощения и константы диссоциации на длине этой волны. Резкое изменения характера кривой деградации раствора МО при лазерном облучении в присутствии образца с ПЭО-покрытием (5) обусловлено катализом, вызванным резонансным возбуждением поверхности и дополнительному выходу люминесценции. Максимальная

скорость процесса на начальной стадии со временем падает, что может свидетельствовать как о снижении люминесцентного выхода, так и о концентрационном обеднении раствора.

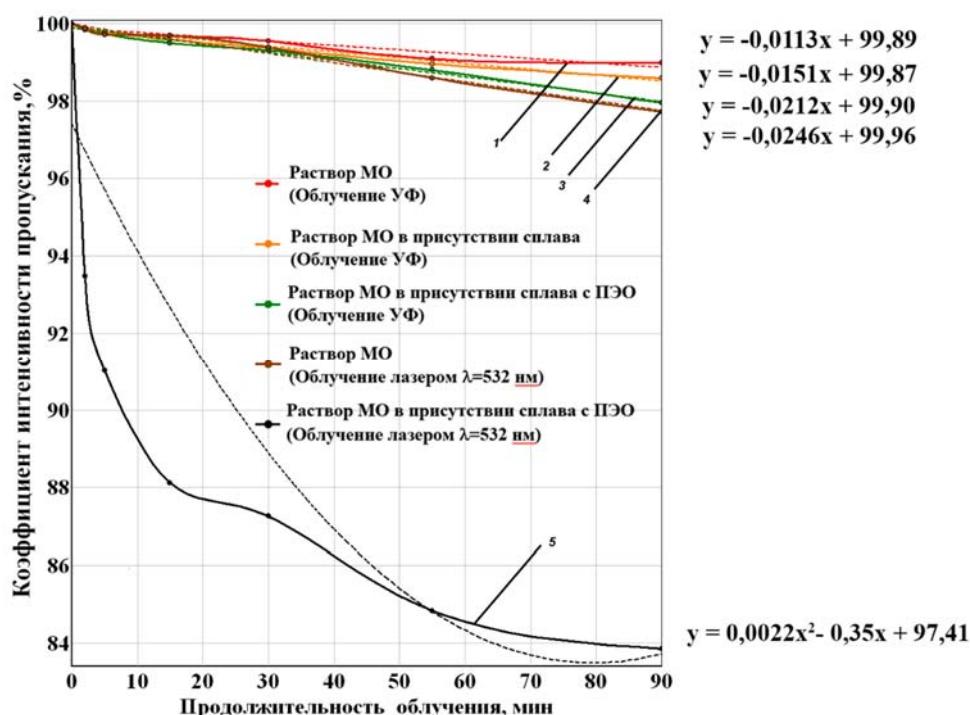


Рис.8. Кинетика изменения относительной оптической плотности раствора МО при воздействии УФ и когерентным излучением в отсутствии/присутствии магниевого сплава без/с ПЭО-покрытием

В главе пять сформулированы общие технологические рекомендации по ПЭО сплавов Mg, представлена информация о возможностях применения результатов исследования.

Результаты исследования могут быть использованы при серийном производстве продукции, предназначенной для социализации и реабилитации лиц с ограниченными возможностями. Кроме того, итоги исследования могут найти применение в криомедицине для изготовления аппликаторов, используемых в составе оборудования для криохирургии и криотерапии.

В заключении сформулированы результаты, полученные в диссертационной работе.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработаны рациональные режимы ПЭО магниевых сплавов. Для сплава МА2-1 таким режимом является анодно-катодная обработка продолжительностью 54 минуты в электролите 6 мл/л жидкое стекло натриевое

$(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$ и 4 г/л гидроксид калия КОН при напряжении 375-465 В, плотности тока 10 А/дм² и отношении токов $I_a/I_c = 0,9$. Для сплава МА20 – анодно–катодная обработка продолжительностью 70 минут в электролите 2 мл/л жидкое стекло натриевое $(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$ и 4,5 г/л гидроксид калия КОН при напряжении 375-465 В, плотности тока 10 А/дм² и отношении токов $I_a/I_c = 0,9$. Для сплава Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0.3Y – анодно-катодная обработка продолжительностью 25 минут в электролите 15 г/л алюмината натрия NaAlO_2 и 1,2 г/л гидроксид калия КОН, дистиллированная вода при напряжении 375-465 В, плотности тока 10 А/дм² и отношении токов $I_a/I_c = 0,9$.

2. Установлено, что покрытие толщиной 65 мкм, нанесённое на модифицированный сверхлёгкий сплав магния (Mg), незначительно (менее, чем на 5%) снижает общую температуропроводность. При этом обнаружена тенденция редуцирования влияния покрытия на передачу тепла по мере понижения температуры, что свидетельствует о возможности эффективной эксплуатации модифицированных сплавов в условиях низких температур.

3. Исследования показали, что ПЭО-модифицирование поверхности магниевых сплавов значительно улучшает их эксплуатационные свойства: скорость коррозии снижается на два порядка, кратно (в 3–5 раз) повышается износостойкость. Также наблюдается снижение и стабилизация коэффициента трения, что улучшает трибологические свойства поверхности. Это способно повысить устойчивость к механическим воздействиям, минимизировать износ деталей, продлить срок службы изделий.

4. Предложена концепция, объясняющая механизм фотосенсибилизации оксида магния (MgO), который является изолятором. Согласно этой концепции, фотосенсибилизация происходит за счёт фотогенерации поверхностных плазмонов и экситонов Френкеля в скин-слое наночастиц, синтезированных ПЭО. На основании предложенной концепции разработана математическая модель, описывающая фотоактивацию ПЭО- MgO за счёт резонансных явлений. Численные расчёты по модели позволили количественно оценить влияние параметров покрытия на фотокаталитическую активность оксида магния,

полученного методом ПЭО. Понимание причин фотоактивации ПЭО-покрытий на сплавах магния актуально при разработке изделий медицинской техники, для которых большое значение имеют биотолерантность, антисептические, бактерицидные и фунгицидные свойства применяемых материалов.

5. Выполнена экспериментальная верификация результатов моделирования. Доказано наличие фотокаталитических свойств у ПЭО-покрытий, сформированных на поверхности сверхлегкого сплава Mg. Опытным путём показано, что на присутствие модифицированной поверхности вызывает кратное ускорение разложения метилового оранжевого (МО). Наибольшая эффективность каталитической деградации раствора МО (на порядок величины) отмечена при когерентном лазерном облучении.

6. Результаты исследований нашли практическое применение. Получены положительные акты апробации в Госпитале для ветеранов войн №2 департамента здравоохранения города Москвы (ГБУЗ «ГВВ№2 ДЗМ») при разработке инновационного средства передвижения для маломобильной категории граждан, и на кафедре Медицинской техники «Российской медицинской академии непрерывного профессионального образования» применительно к изделиям криомедицины. По итогам выполнения диссертационной работы сформулированы технологические рекомендации и оценены перспективы дальнейшего использования результатов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. B.L. Krit, R.Z. Wu, N.V. Morozova, I.O. Kondratsky, V.M. Medvetskova. Coating effect on thermal-physical and corrosion characteristics of ultralight Mg-based alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 918, 012111. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/918/1/012111>

2. I.O. Kondratsky, V.M. Medvetskova, A.B. Appelfeld, B.L. Krit. Investigation of the properties of coatings obtained by micro arc oxidation of magnesium alloy in alkaline electrolyte. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1713, 012020, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012020>.

3. I.V. Tambovskiy, B.L. Krit, S.A. Kusmanov, A.S. Perkov, N.V. Morozova, V.M. Medvetskova, R.A. Vdovichenko, I.R. Palenov. Features of anodic plasma electrolytic treatment of an ultra-light alloy of the Mg-Li system in an aqueous electrolyte. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 2144, 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2144/1/012021>.
4. B.L. Krit, M.M. Serov, N.V. Morozova, Ruizhi Wu, V.M. Medvetskova. Obtaining and plasma-electrolyte modification of fibers of ultralight magnesium alloy. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 2144, 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2144/1/012002>.
5. Grigoriev S.N., Kondratsky I.O., Krit B.L., Ludin V.B., Medvetskova V.M., Morozova N.V., Suminov I.V., Apelfeld A.V., Wu R.Z. Protective and Thermophysical Characteristics of Plasma-Electrolytic Coatings on the Ultra-Light Magnesium Alloy. *Journal of Engineering Materials and Technology. Transactions of the ASME*, 2022, 144, 021006, <https://doi.org/10.1115/1.4052718>.
6. T.Yu. Mogilnaya, L.L. Pagava, N.A. Petelin, V.N. Medvetskova, E.A. Sagitova, B.L. Krit. Study of a laser method to control the condition of coatings of titanium and magnesium alloys for medical cryo instruments. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2023, 2494, 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2494/1/012006>.
7. Krit B.L., Mogilnaya T.Y., Morozova N.V., Betsofen S.Ya., Wu Ruizhi, Medveckova V.M., Dolgushin Y.V., Petelin N.A. Modelling of photoactivation process of plasma-electrolyte coating on magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 323, 129669. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129669>.
8. Krit B.L., Morozova N.V., Betsofen S.Y., Wu Ruizhi, Medvetskova V.M., Dolgushin Y.V., Mogilnaya T.Y. Photocatalytic ability of coating synthesized in electrolyte plasma on the surface of ultralight magnesium alloy. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2024, Vol. 60, No. 6, pp. 831-837. <https://doi.org/10.3103/S1068375524700431>