ISSN 1816-5230

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 19, ВИПУСК 3, 2021



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

НАНОСИСТЕМИ NANOSYSTEMS НАНОМАТЕРІАЛИ NANOMATERIALS НАНОТЕХНОЛОГІЇ NANOTECHNOLOGIES

«Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології»	♦ 'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'
Щоквартальний збірник наукових праць (Quarterly Collected Scientific Transactions

PE	ІАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	EDITORIAL BOARD		
В. А. Татаренко	головний редактор, члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. A. Tatarenko	Editor-in-Chief, Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
Б. М. Мордюк	заступник головного редактора, д.фм.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	B. M. Mordyuk	Associate Editor, Dr. Sci. (PhysMath.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
В. В. Лізунов	відповідальний секретар редколегії, д.фм.н., Ін-т металофізики ім. Г. В. Куплюмова НАН України	V. V. Lizunov	Executive Managing Editor, Dr. Sci. (PhysMath.), G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
М. Я. Валах	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України	M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine	
П. П. Горбик	д.фм.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України	P. P. Gorbyk	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., O.O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine	
В. О. Зажигалов	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine	
Б. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батни 1 Хадж Лахдар, Батна, Алжир	Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie	
В. Л. Карбівський	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. L. Karbivskyy	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
В. П. Кладько	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України	V. P. Kladko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine	
О. А. Кордюк	акад. НАН України, д.фм.н., проф., Київський академічний ун-т	O. A. Kordyuk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.	
С. О. Котречко	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	S. O. Kotrechko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
М. П. Куліш	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України	M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine	
Б. І. Лев	акад. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України	B. I. Lev	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., M.M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine	
Є. Г. Лень	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	E. G. Len	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
Ю. А. Малєтін	члкор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	Yu. A. Maletin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine	
В. Б. Молодкін	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. B. Molodkin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
В. Є. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України	R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine	
В. І. Пехньо	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України	V. I. Pekhnyo	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine	
О. Д. Погребняк	д.фм.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	O. D. Pogrebnjak	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine	
Ю. І. Прилуцький	д.фм.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України	Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (Phys. Math.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine	
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України	V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine	
О. А. Пу∂	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України	O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine	
Т. М. Радченко	д.фм.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	T. M. Radchenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
П. Є. Стрижак	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України	P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Pisarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine	
В. Й. Сугаков	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України	V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine	
Л. Ф. Суходуб	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України	L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine	
В. М. Уваров	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
О. М. Файнлейб	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України	O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine	
Д. О. Харченко	д.фм.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України	D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine	
О. В. Хоменко	д.фм.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	O. V. Khomenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine	

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2021

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

IELAJEIOCIEICTPEMIJE, IELAJEIOMATPEPIAJIJE, IELAJEIOTEXIEOJIOITII

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 19, ВИПУСК 3



РВВ ІМФ КИЇВ — 2021 УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 19, вип. 3. — Київ: РВВ ІМФ, 2021. — XVIII с. + 292 с.

У збірнику наведено ориґінальні й оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріялів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хемічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріялів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діягностики та характеризації наносистем.

Статті друкуються мовами ориґіналів.

Збірник розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів ЗВО, аспірантів і студентів відповідних спеціяльностей.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ:

М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський, В. П. Кладько, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш, Б. І. Лев, Є. Г. Лень, В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малєтін, В. Б. Молодкін, Б. М. Мордюк (заступник головного редактора), В. Є. Панарін, Р. Р. Панчук, В. І. Пехньо, О. Д. Погребняк, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд, Т. М. Радченко, П. Є. Стрижак, В. Й. Сугаков, Л. Ф. Суходуб, В. А. Татаренко (головний редактор), В. М. Уваров, О. М. Файнлейб, Д. О. Харченко, О. В. Хоменко

ISSN 1816-5230

© ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2021 НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ • ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. Курдюмова

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 19, вип. 3; 2021 р.

3MICT

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників Інформація для авторів Видавнича етика	IX XI XV
Будова і властивості нанорозмірних матеріалів	Оптична ультраструктурна вірометрія з використанням оптико-електронних аерозольних лічильників, а також лазерних аерозольних спектрометрів: чи можлива коректна постановка проблеми? О. В. ГРАДОВ, Ю. В. ЖУЛАНОВ, П. Ю. МАКАВЄЄВ	487
	Характеристики та параметри перенапруженого наносекундного розряду між електродою з алюмінію й електродою з халькопіриту в азоті та його застосування для синтези тонких плівок	
	О. К. ШУАІБОВ, О. И. МІНЯ, А. О. МАЛІНІНА, Р. В. ГРИЦАК, О. М. МАЛІНІН, М. П. ЧУЧМАН, З. Т. ГОМОКІ	513
	Одержання плівок із упорядкованою структурою за лазерно-стимульованого випаровуванні водного розчину мідного купоросу <i>I. І. БОНДАР, В. В. СУРАН, О. Й. МІНЯ,</i> <i>О. К. ШУАІБОВ, В. М. КРАСИЛИНЕЦЬ,</i> <i>А. М. СОЛОМОН</i>	537
	Hardening of Thin-Walled Knives by Nanostructured Coating and Their Operating Resistance T. S. SKOBLO, S. P. ROMANIUK, V. N. ROMANCHENKO, E. L. BELKIN, T. V. MALTSEV, and R. M. MURATOV	547
	Improving Wear Resistance for Grinding Balls of Horizontal Cement Mill in Cement Plant by Nanocoating Technique	550
	Measurement of the Fracture Toughness and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Using Vickers Indentation Technique	009
	Mohsin A. ASWAD	571

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2021

Structural Characterization of the Metal-Compound Nanosize Tricalcium Phosphate Prepared by Sol–Gel	
Method J. ADY, S. F. UMROATI, S. MELIANA, S. D. A. ARISI and D. I. RUDYARDJO	KA, 585
Challenges and Solutions for Fabrication of Magnesiu Based Composites by Friction Stir Processing Techniq P. SAGAR and A. HANDA	m- ue 605
Advances in B(III) Removal by Adsorption on Nanopo Carbon of Lignocellulosic Origin and Its Surface-Mod Analogue	rous ified
N.V. SYCH, V. M. VIKARCHUK, L.A. KUPCHYK, A. S. FEDORISHIN, and O. V. KRAVCHENKO	629
Структурні характеристики графенових вуглецеви: наноматеріялів	x
С. Я. БРИЧКА, Н. П. СУПРУН, Д. С. ЛЕОНОВ Synthesis and Improving the Characteristics of Polym Blend Doped with Inorganic Nanoparticles for	639 neric
Optoelectronics Devices Ahmed HASHIM	647
Analysis and Characteristics of Nanostructures for Biomedical Applications Hussein Hakim ABED, Ahmed HASHIM,	
Mudar Ahmed ABDULSATTAR, and Hayder M. ABDULJALIL	663
Development of Polymeric Blend/Yttrium Oxide Nanocomposites for Antibacterial Applications Ammar YAHYA, Hind AHMED, Ahmed HASHIM, Majord Ali HAPEEP, and Accel HADI	672
Biopolymers–Metal Oxide Nanocomposites as Coating Materials for Biomedical Applications Ahmed HASHIM, Hind AHMED, Ammar YAHYA,	
Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB Polymer–CoFe ₂ O ₄ Nanocomposites as Flexible Microw Radiation Absorbing and High Corrosion Resisting	681 vave-
Naheda HUMOOD, Eman Hammod ABDULLAH, Shahid M. Abu ALAIS, Farhan Lafta RASHID, Aseel HADI, and Ahmed HASHIM	689
Gamma- and X-Rays' Shielding of New Nanomaterials Biomedical Applications Ahmed HASHIM, Eman Hammod ABDULLAH, Farhan Lafta PASHID, and Accel HADI	s for
Олігомер-полімерні нанокомпозити на основі	097
олігоуретансечовин і полівінілхлориду Т. Л. МАЛИШЕВА, О. Л. ТОЛСТОВ	707
Вплив розчину наночастинок оксиду Цинку на ріст Chlamydomonas monadina в культурі	
В. Р. ПЕТЛЬОВАНА, С. О. КРАВЧЕНКО, П. М. БОЛТОВЕЦЬ	721
Low-Cost and Eco-Friendly Green Synthesis of Antibacterial Copper Oxide Nanoparticles	

IV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021. Т. 19, вип. 3

ЗМІСТ вип. 3 (т. 19)

Anita KONGOR, Bharat MAKWANA, Pooja R. POPAT, and Vinod K. JAIN	729
Differences in Physical-Chemical Character of Red and White Galangal (<i>Alpinia galanga</i>) Extract in Green Synthesis of Nanosilver	
I Gusti Made SANJAYA and Iffah KARIMAH	737
Вплив наночастинок золота на цілісність білкової оболонки вірусів	
Н.А. КУРГАН, Л. И. КАРБОВСЬКА, Н.А. ЗУЄВА,	
С. И. ШУЛИМА, В. Л. КАРБІВСЬКИЙ	751
Розвиток повільної та швидкої втоми скелетних м'язів щурів за внутрішньом'язових ін'єкцій водорозчинних	
С ₆₀ -фуллеренів Д. М. НОЗДРЕНКО, К. І. БОГУЦЬКА, І. В. ПАМПУХА,	750
Ю.1.ПРИЛУЦБКИИ	799
Використання стимуляційних маркерів для аналізи терапевтичного впливу С ₆₀ -фуллерену на динаміку	
м'язового скорочення хронічно алкоголізованих щурів Д. М. НОЗДРЕНКО, Ванг НАН, О. П. МОТУЗЮК,	
О. В. ВИГОВСЬКА, К. І. БОГУЦЬКА, П. Ю. ДРОЗД,	
Ю. І. ПРИЛУЦЬКИИ	767

Пауковий редактор випуску — В. А. Тапаренко Відповідальний секретар редакційної колегії — В. В. Лізунов Редактори-коректори: І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова Технічний редактор — Д. С. Леонов Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською або українською мовами

Друкується за постановою редакційної колетії зоїрника англиською або українською мовами Затверджено до друку вченою радою ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 5875 від 13.12.2017 р. Свідоцтво про державну реєстрацію ДЗМІ серії КВ № 23231-13071ПР від 22.03.2018 р. Підп. до друку 30.09.2021 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різограф.

Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210, 1406, 1407; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com Надруковано в РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна. Тел.: +380 44 4240236

Зав. поліграфічно-розмножувальної групи — Л. І. Малініна

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021. Т. 19, вип. 3

V

Науковий редактор випуску — В. А. Татаренко

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE • G. V. KURDYUMOV INSTITUTE FOR METAL PHYSICS

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 19, Issue 3 (2021)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers Information for Contributors Publication Ethics	X XIII XVI
Structure and Properties of Nanoscale Materials	Optical Ultrastructural Virometry Using Optoelectronic Aerosol Counters and Laser Aerosol Spectrometers. Is It Possible to Pose the Problem Correctly? O. V. GRADOV, Yu. V. ZHULANOV, and P. Yu. MAKAVEEV	487
	Characteristics and Parameters of Overvoltage Nanosecond Discharge Between an Electrode Made of Aluminium and an Electrode Made of Chalcopyrite in Nitrogen and Its Application for The Synthesis of Thin Films	
	O. K. SHUAIBOV, O. Y. MINYA, A. O. MALININA, R. V. HRYTSAK, O. M. MALININ, M. P. CHUCHMAN, and Z. T. GOMOKI	513
	Preparation of Films with Ordered Structure During Laser-Stimulated Evaporation of Water Solution of Copper Sulphate I. I. BONDAR, V. V. SURAN, O. Y. MINYA, O. K. SHUAIBOV, V. M. KRASYLYNETS, and A. M. SOLOMON	537
	Hardening of Thin-Walled Knives by Nanostructured Coating and Their Operating Resistance T. S. SKOBLO, S. P. ROMANIUK, V. N. ROMANCHENKO, E. L. BELKYN, T. V. MALTSEV, and R. M. MURATOV	547
	Improving Wear Resistance for Grinding Balls of Horizontal Cement Mill in Cement Plant by Nanocoating Technique	550
	Measurement of the Fracture Toughness and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Using Vickers Indentation	998

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2021

	Technique Mohsin A. ASWAD	571
	Structural Characterization of the Metal-Compound Nanosize Tricalcium Phosphate Prepared by Sol–Gel Mothed	
	J. ADY, S. F. UMROATI, S. MELIANA, S. D. A. ARISKA, and D. I. RUDYARDJO	585
	Challenges and Solutions for Fabrication of Magnesium- Based Composites by Friction Stir Processing Technique <i>P. SAGAR and A. HANDA</i>	605
	Advances in B(III) Removal by Adsorption on Nanoporous Carbon of Lignocellulosic Origin and Its Surface-Modified Analogue	
	N.V.SYCH, V.M.VIKARCHUK, L.A. KUPCHYK, A.S. FEDORISHIN, and O.V. KRAVCHENKO	629
	Graphene Carbon Nanomaterials Structural Properties S. Ya. BRYCHKA, N. P. SUPRUN, and D. S. LEONOV	639
	Synthesis and Improving the Characteristics of Polymeric Blend Doped with Inorganic Nanoparticles for Optoelectronics Devices	647
	Analysis and Characteristics of Nanostructures for Biomedical Applications Hussein Hakim ABED, Ahmed HASHIM, Mudar Ahmed ABDULSATTAR, and	047
	Hayder M. ABDULJALIL Development of Polymeric Blend/Yttrium Oxide Nanocomposites for Antibacterial Applications	663
	Majeed Ali HABEEB, and Aseel HADI Biopolymers–Metal Oxide Nanocomposites as Coating	673
	Materials for Biomedical Applications Ahmed HASHIM, Hind AHMED, Ammar YAHYA, Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB	681
	Polymer–CoFe ₂ O ₄ Nanocomposites as Flexible Microwave- Radiation Absorbing and High Corrosion Resisting Coating Materials for Biological Applications Naheda HUMOOD, Eman Hammod ABDULLAH, Shahid M. Abu ALAIS, Farhan Lafta RASHID,	600
	Aseet HADI, and Anmed HASHIM Gamma- and X-Rays' Shielding of New Nanomaterials for Biomedical Applications Ahmed HASHIM, Eman Hammod ABDULLAH,	689
	Farhan Lafta RASHID, and Aseel HADI Oligomer–Polymer Nanocomposites Based on	697
	Oligo(Urethane-Urea)s and Poly(Vinyl Chloride) T. L. MALYSHEVA and O. L. TOLSTOV	707
	The Influence of Zinc-Oxide Nanoparticles' Solution on the Growth of the <i>Chlamydomonas monadina</i> in Culture V. R. PETLOVANA, S. O KRAVCHENKO, and P. M. POLTOVETS	791
	Low-Cost and Eco-Friendly Green Synthesis of	(21
ISSN 1816-5230. Nat	nosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2021. Vol. 19, Iss. 3	VII

Antibacterial Copper Oxide Nanoparticles Anita KONGOR, Bharat MAKWANA, Pooja R. POPAT, and Vinod K. JAIN	729
Differences in Physical-Chemical Character of Red and White Galangal (<i>Alpinia galanga</i>) Extract in Green Synthesis of Nanosilver I Gusti Made SANJAYA and Iffah KARIMAH	737
Effect of Gold Nanoparticles on the Integrity of the Viruses Protein Shell N. A. KURGAN, L. I. KARBOVSKA, N. A. ZUYEVA, S. I. SHULYMA, and V. L. KARBIVSKYY	751
Development of Slow and Rapid Fatigue of Rat Skeletal Muscles at the Intramuscular Injection of Water-Soluble C ₆₀ Fullerenes D. M. NOZDRENKO, K. I. BOGUTSKA,	
I. V. PAMPUKHA, and Yu. I. PRYLUTSKYY Application of Stimulatory Markers for the Analysis of C ₆₀ -Fullerene Therapeutic Effect on the Muscle Contraction Dynamics of Chronic Alcoholic Rats D. M. NOZDRENKO, Wang NAN, O. P. MOTUZIUK, O. V. VYGOVSKA, K. I. BOGUTSKA, P. Yu. DROZD, and	759
Yu.I.PRYLUTSKYY	767

Scientific Editor of the Issue-V. A. Tatarenko

Executive Managing Editor-V. V. Lizunov

Technical Editor-D. S. Leonov

Editorial-Publishing Department, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221. Fax: +380 44 4242561 E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

ISSN 1816-5230. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2021. Vol. 19, Iss. 3

VIII

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ

Редакция ежеквартального сборника научных трудов «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІї» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794; в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: 94919) извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска). Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты в гривнах: «Получателю»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУГКСУ в г. Киеве код банка 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Свидетельство плательщика налога № 36283185 ИНН 054173326066 Код назначения платежа: 25010100 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ ОСНОВАНИЕ: предоплата 100% в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банкикорреспонденты АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»: «Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11⁶) на расчётный счёт № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ Основание: предоплата 100% При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу: РИО (№ 83) ИМФ НАНУ, бульв. Акад. Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042 дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной. Периодичность — том из 4 выпусков в год. С учётом почтовой пересылки для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома — 1248 грн.; для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 36 US\$, тома — 144 US\$; для иностранных подписчиков вовне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска - 40 US\$ (36 EUR), тома - 160 US\$ (144 EUR). × Образец для оплаты годовой подписки Счёт-фактура «Поставщик»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины «ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11⁶) на расчётный счёт № UA60322313000002530800000067, МФО 322313 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ИМФ НАНУ «Плательшик»:

Основание: предоплата 100%					
N⁰	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистеми, наноматеріали,	экз.	4	36 US\$	144 US
	нанотехнології» (включая доставку почтой))			
	Сумма к оплате				144 US

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021

IX

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

Editorial Board of Quarterly Collected Scientific Transactions 'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'

(i.e. 'NANOSYSTEMS, NANOMATERIALS, NANOTECHNOLOGIES')

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794) advertises the subscription on an annual basis for this year. Orders should be placed through one of the methods described below.

Besides the subscription *via* the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2a Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or *via* Internet:

http://presa.ua/nanosistemi-nanomateriali-nanotehnologii.html?___SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our edition, the persons and institutions, interested in this title, should made the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

This edition frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' is 160 US\$ (or 144 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker's order. Banker's order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, currency account No. UA60322313000002530800000067, MFO 322313 in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Joint Stock Company 'Ukreximbank')

(11^h Bulvarno-Kudriavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

Address of the Editorial Board Office:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano'). Fax: +380 44 4242561.

After receiving of banker's order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber's address for mailing the collected scientific transactions for a corresponding term.

Editorial Board of this edition hopes for effective co-operation with its present and future readers and asks to promote the maximum information about its contents to persons, institutions and organizations concerned.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021

Х

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, техники, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномасштабных материалов: кластеров, наночастиц, нанотрубок, нанокристаллов и наноструктур (апатитоподобных и др. биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, наноструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.).

Статьи публикуются на одном из двух языков: английском или украинском.

Статьи, в оформлении которых не соблюдены следующие правила для публикации в ННН, возвращаются авторам без рассмотрения по существу. (Датой поступления считается день повторного представления статьи после соблюдения указанных ниже правил.)

1. Статья должна быть подписана всеми авторами (с указанием их адресов электронной почты); следует указать фамилию, имя и отчество автора, с которым редакция будет вести переписку, его почтовый адрес, номер телефона (факса), адрес электронной почты.

2. Изложение должно быть ясным, структурированным (разделами «1. Введение», «2. Экспериментальная/Теоретическая методика», «3. Результаты и их обсуждение», «4. Выводы», «Цитированная литература»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Выводы» должны не дублировать друг друга. Числовые данные следует приводить в общепринятых единицах.

3. Объём статьи должен быть не более 5000 слов (с учётом основного текста, таблиц, подписей к рисункам, списка литературы) и 10 рисунков. Вопросы, связанные с публикацией научных обзоров (не более 22000 слов и 60 рисунков), решаются редколлегией ННН на основании предварительно предоставленной авторами расширенной аннотации работы.

4. В редакцию предоставляется 1 экземпляр рукописи с иллюстративным материалом, напечатанный на бумаге формата А4 через двойной интервал в один столбец с одной стороны листа.

5. В редакцию обязательно предоставляется (по e-mail или на компакт-диске) файл рукописи статьи, набранный в текстовом редакторе Microsoft Word 2003, 2007 или 2010 с названием, состоящим из фамилии первого автора (латиницей), например, Smirnov.doc.

6. Печатный вариант рукописи и её электронная версия должны быть идентичными и содержать 5-7 индексов PACS (в последней редакции 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010' http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition) и аннотацию (200-250 слов) статьи (вместе с 5-6 ключевыми словами). Тексты украиноязычных статей должны также содержать заглавие статьи (вместе со списком авторов и адресами соответствующих учреждений), расширенную аннотацию (300-350 слов), ключевые слова, заголовки таблиц и подписи к рисункам на английском языке. Кроме того, содержания аннотаций на украинском и английском языках должны быть идентичными по смыслу.

7. Рисунки (только черно-белые или полутоновые с градацией серого) предоставляются на отдельных листах с указанием номера рисунка и фамилии первого автора. Все рисунки должны быть дополнительно представлены в виде отдельных файлов (предпочтительно в графических форматах TIFF, EPS или JPEG) с названиями, состоящими из фамилии первого автора (латиницей) и номера рисунка, например, Smirnov_fig2a.tiff. Качество иллюстраций (в том числе полутоновых) должно обеспечивать их воспроизведение с разрешением 300-600 точек на дюйм. Дополнительно рисунки предоставляются в формате программы, в которой они создавались.

8. Надписи на рисунках (особенно на полутоновых) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях к рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркёры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных снимков. На графиках подписи к осям, выполненные на языке статьи, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величии и через запятую их единицы измерения.

9. Формулы в текст необходимо вставлять с помощью редактора формул MathType, полностью совместимого с MS Office 2003, 2007, 2010.

10. Рисунки, а также таблицы и подстрочные примечания (сноски) должны иметь сплошную нумерацию по всей статье.

11. Ссылки на литературные источники следует давать в виде порядкового номера, напечатанного в строку в квадратных скобках. Список литературы составляется в порядке первого упоминания источника. Примеры оформления ссылок приведены ниже; просим обратить внимание на порядок следования инициалов и фамилий авторов, библиографических сведений и на разделительные знаки, а также на необходимость указания всех соавторов цитированной работы и (в конце каждой ссылки) её цифрового идентификатора DOI, если таковой имеется у соответствующей пуб-

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021

XI

ликации (и указан на её интернет-странице издательства):

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, 9, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001

2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, 86: 035418 (2012); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418

3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).

4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).

M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
 Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables (Eds.

M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
T. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31,

7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).

8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury Ha Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов: http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf; http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf

Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (References) в **латинской транслитерации** (система **BGN/PCGN**; рекомендуемые транслитераторы: http://www.slovnyk.ua/services/translit.php; http://ru.translit.net/?account=bgn). После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и пр. надо приводить в квадратных скобках их англоязычный перевод. При транслитерации статей из ННН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, приведённое **только** в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и **официальное** транслитерированное название сборника (см. также сайт).

12. Корректура авторам может быть выслана электронной почтой в виде pdf-файла. На проверку корректуры авторам отводятся 5 рабочих дней, начиная со дня, следующего за датой отправки корректуры. По истечении указанного срока статья автоматически направляется в печать. Исправления следует отметить и прокомментировать в самом pdf-файле либо оформить в виде перечня исправлений и переслать (от имени уполномоченного представителя коллектива авторов) по электронной почте в адрес редакции.

Печатные версии рукописи направляются непосредственно в редакцию ННН по почтовому адресу: бульвар Акад. Верпадского, 36, каб. 210; 03142 Киев, Украина либо члену редакционной коллегии (состав редколлегии указан на 2-й странице обложки). Электронный вариант статьи направляется по e-mail: tatar@imp.kiev.ua (с темой, начинающейся словом 'nano').

В соответствии с договорённостью между редакцией ННН и учредителями сборника, редакция считает, что авторы, посылая ей рукопись статьи, передают учредителям и редколлегии право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке, и просит авторов сразу прикладывать к рукописи

Соглашение о передаче авторского права

Мы, нижеподписавшиеся авторы рукописи «_______», передаём учредителям и редколлегии сборника научных трудов «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке. Мы подтверждаем, что эта публикация не нарушает авторского права других лиц, учреждений или организаций.

Подписи авторов: ________(Ф.И.О., дата, адрес, тел., e-mail) При этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи. Авторы могут получить опубликованный выпуск со своей статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: + 380 44 4229551, +380 44 4249042), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021

XII

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

Submission of Manuscripts: Papers should be sent to the Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Editorial Board Member who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to '*Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies') will be taken to imply that it represents <u>original</u> work not previously published, it is not being considered for publication elsewhere, and if accepted for publication, it will not be published in the same language without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a typescript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the typescript throughout the world.

Scope of the Collected Scientific Transactions: 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies'—NNN) is the quarterly multidisciplinary peerreviewed collected scientific transactions, which publish high-quality work on all aspects of nanoscience and nanotechnology. Currently, transactions stand alone in serving the 'nano' community in providing up-to-date information on all developments and progresses being made in nanoscience and nanotechnology and the future predictions for this extraordinary technology. The topics covered by the transactions relate to all 'nano' related areas of the latest research and recent development works including nanomaterials, characterization tools, fabrication methods, numerical simulation, and theory as well as discussions in the field of nanoscience and technology ranging from basic aspects of the science of nanoscale systems and materials to practical applications of such systems and materials ranging from civil engineering to advanced molecular electronics so promising to transform our everyday technology as well as basic economics. The subjects covered include the following: 1. physical sciences; 2. chemical sciences; 3. life sciences; 4. theoretical and computational science and engineering.

Language: The language of publication may be English or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an English abstract of 200–250 words summarizing the significant coverage and findings.

Keywords and PACS numbers: Up to six keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010' at http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition).

Manuscript Preparation: Papers should be typed (in duplicate) with double spacing and wide margins on good quality paper (A4 size). The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 22000 words and 60 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including **DOI** (if available) but excluding article titles in journals. <u>All authors'</u> initials should precede their surnames. Examples of references preparation:

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, Usp. Fiz. Met., 9, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001

2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, 86: 035418 (2012); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418

3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).

4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).

5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.

6. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).

7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).

8. Т. М. Radchenko, Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021 XIII

Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij [On the

Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf; http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html; http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compat-

ible with MS Office 2003, 2007, 2010.

Tables: Number tables consecutively with a abic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive arabic numerals, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted (<u>black-and-white or greyscale</u> strongly recommended) must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Transactions will publish the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy with figures). The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in <u>TIFF, EPS or JPEG</u> formats preferably and with name consisting the name of the first author should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the **figures** within the format of the program, in which they were created.

Proofs: In a special emergency, contributors may receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. In that case, these must be returned to Kyyiv office (tatar@imp.kiev.ua) with subject beginning by word 'nano' within 120 hours of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

Reprints: Hard-copy reprints provided to the first-named author of each paper may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs. Authors can de-archive a PDF version of their published article from Editorial Office site: http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html.

Further Information: All questions arising after the acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to Executive Managing Editor, Editorial Office, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine. Fax: +380 44 4242561, e-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano'). We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_

transfer to the founders and the Editorial Board of the collected scientific transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' the right to publish this manuscript in English language (or in the Ukrainian translation). We confirm that publication of this manuscript <u>will not</u> infringe a copyright of other persons, institutions or organizations. Author(s):

		(Last Name, First Name, Affiliation)	
Correspondence	Address:		
Phone and e-mai	l:		
	(Signature)		(Date)

XIV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021

ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Редакционная коллегия сборника научных трудов «*Наносистеми, наноматеріали, наноте хнології»* следует этическим нормам, принятым международным научным сообществом, и делает всё для предотвращения любых нарушений их. В своей деятельности редакция опирается на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (http://publicationethics.org).

Обязанности редакции

- Все представленные статьи рецензируются экспертами в данной области.
- При рассмотрении статьи учитываются её соответствие предметной области, обоснованность, значимость, оригинальность, читабельность и язык (правописание).
- По результатам рецензирования статья может быть принята к опубликованию без доработки, принята с доработкой или отклонена.
- Отклонённые статьи повторно не рецензируются.
- Статьи могут быть отклонены без рецензии, если они очевидным образом не подходят для публикации.
- Редакция принимает решение о публикации, руководствуясь политикой журнала, с учётом действующего законодательства в области авторского права.
- Не допускается к публикации информация, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных) все участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Все спорные вопросы рассматриваются на заседании редколлегии.

Принятые к опубликованию статьи размещаются в открытом доступе на сайте сборника; авторские права сохраняются за авторами.

Этические принципы в деятельности рецензентов

- Рецензенты оценивают статьи по их содержанию, безотносительно к национальности, полу, сексуальной ориентации, религиозным убеждениям, этнической принадлежности или политическим убеждениям авторов.
- Сотрудники редакции не должны сообщать какую-либо информацию о поступивших статьях лицам, не являющимся рецензентами, авторами, сотрудниками редакции и издательства.
- Рецензии должны быть проведены объективно. Персональная критика автора неприемлема. Рецензенты обязаны обосновывать свою точку зрения чётко и объективно.
- Рецензирование помогает издателю принимать решение и посредством сотрудничества с рецензентами и авторами улучшить статью.
- Материалы, полученные для рецензии, являются конфиденциальными документами и рецензируются анонимно.
- Рецензент также обязан обращать внимание редактора на существенное или частичное сходство представленной статьи с какой-либо иной работой, с которой рецензент непосредственно знаком.

Принципы, которыми должны руководствоваться авторы научных публикаций

- Авторы статей должны предоставлять точный отчёт о выполненной работе и объективное обсуждение её значимости.
- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведённого обзора и анализа исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Статья должна содержать достаточное количество информации для проверки и повторения экспериментов или расчётов другими исследователями. Мошеннические или заведомо неправдивые заявления приравниваются к неэтичному поведению и являются неприемлемыми.
- Авторы могут предоставлять оригинальные регулярные и обзорные работы. При использовании текстовой или графической информации, полученной из работ других лиц, обязательно необходимы ссылки на соответствующие публикации или письменное разрешение их авторов.
- Подача статьи более чем в один журнал расценивается как неэтичное поведение и является неприемлемой.
- Авторство должно быть ограничено теми, кто внёс значительный вклад в концепцию, разработку, исполнение или интерпретацию заявленного исследования.
- Источники финансовой поддержки публикуемого исследования могут быть указаны.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021

XV

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

The Editorial Board of the Collected Scientific Transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies') follows ethics norms accepted by international scientific community and makes every endeavour to prevent any infringements of the norms. The Editorial Board follows the guidelines of the Committee on Publication Ethics (http://publicationethics.org).

Duties of Editors

- All submitted papers are subject to strict peer-review process by reviewers that are experts in the area of the particular paper.
- The factors, which are taken into account in reviewing process, are relevance, soundness, significance, originality, readability, and quality of language.
- The possible decisions include acceptance, acceptance with revisions, or rejection.
- If authors are encouraged to revise and resubmit a submission, there is no guarantee that the revised submission will be accepted.
- Rejected articles will not be re-reviewed.
- Articles may be rejected without review, if they are obviously not suitable for publication.
- The paper acceptance is constrained by such legal requirements as shall then be in force regarding libel, copyright infringement, and plagiarism.

When a conflict of interests arising, all the participants of reviewing process should inform the Editorial Board. All the contentions questions are considered in the Board meeting.

The accepted papers are allocated in open access on the journal site; copyrights reserved.

Duties of Reviewers

- The reviewers evaluate manuscripts for their intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religious belief, ethnic origin, citizenship, or political philosophy of the authors.
- The staff must not disclose any information about a submitted manuscript to anyone other than the corresponding author, reviewers, other editorial advisers, and the Publisher, as appropriate.
- Reviews should be conducted objectively. Personal criticism of the author is inappropriate. Referees should express their views clearly with supporting arguments.
- Peer review assists the Publisher in making editorial decisions and through the editorial communications with the experts from the scientific board and the author may assist the author in improving the paper.
- Manuscripts received for review are treated as confidential documents and are reviewed by anonymous staff.
- A reviewer should also call to the Publisher's attention any substantial similarity or overlap between the manuscript under consideration and any other published paper of which they have personal knowledge.

Duties of Authors

- Authors of contributions and studies research should present an accurate account of the work performed as well as an objective discussion of its significance.
- A paper should contain sufficient details and references to permit others to replicate the work. Fraudulent or knowingly inaccurate statements constitute unethical behaviour and are unacceptable.
- The authors should ensure that they have written original regular or entirely review works, if the authors have used the work and/or words of others that this has been obligatory and appropriately cited or quoted.
- Submitting the same manuscript to more than one publication concurrently constitutes unethical publishing behaviour and is unacceptable.
- Authorship should be limited to those who have made a significant contribution to the conception, design, execution, or interpretation of the reported study.
- Sources of financial support for the reported results can be specified.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2021

XVI

PACS numbers: 07.60.-j, 42.60.-v, 42.62.-b, 82.70.Rr, 87.15.-v, 87.64.-t, 87.80.-y

Оптична ультраструктурна вірометрія з використанням оптикоелектронних аерозольних лічильників, а також лазерних аерозольних спектрометрів: чи можлива коректна постановка проблеми?

О. В. Градов¹, Ю. В. Жуланов², П. Ю. Макавсев²

¹Федеральний дослідний центр хімічної фізики ім. М. М. Семенова РАН, вул. Косигіна, 4, 119991 Москва, Росія ²Науково-дослідний фізико-хімічний інститут імені Л. Я. Карпова, вул. Воронцове Поле, 10, 105064 Москва, Росія

Поряд з оптичною цитометрією, що ґрунтується на аналізі флюоресцентного світлового сиґналу, останніми роками набуває ефективности комплекс методів вірометрії, зокрема, за аналогією із проточною цитометрією, проточної вірометрії. Як наслідок цього, основний акцент робиться на молекулярно-біологічному аспекті, а не на ультраморфологічних і розмірних (дисперсних) відмінностях вірусів. Універсальний метод не може бути заснований на селективних (у молекулярно-біологічному аспекті) носіях, особливо — для супрамолекулярних систем з високою специфічністю комплементарної фіксації, до яких належать генетичні механізми вірусів. Створити систему, що еквівалентно розпізнає всі типи вірусів у принципі неможливо. Віруси з неідентичними за геометричними критеріями діяграмами розсіяння, тобто різним морфологічним геометричним типом капсид (спіральним, ікосаедричним, довгастим і комплексним), можна розрізнити лише в межах апроксимації — дифракційного фінґерпринтинґу, погодженого з відповідною геометрією вірусу, при калібруванні з використанням адекватних йому за геометрією та метрологією (розмірами) тестових частинок. Незважаючи на поширене спрощення, що зводиться до екстраполяції інтерпретацій теорії розсіяння світла за Мі практично на весь діяпазон розмірів частинок, включаючи Фраунгоферову дифракцію як окремий випадок, добре відома неправомірність теорії Мі у разі малих параметрів дифракції. Дифузійний аерозольний спектрометер моделю DAS Model 2702 може працювати в режимі моніторинґу, охоплюючи діяпазон розмірів від 3 до 200 нм. Отже, за розмірів більшости вірусів від 20 нм до 300 нм немає принципових обмежень для міряння в широкому діяпазоні більшости поширених вірусів. Що ж стосується резидуалів за межею 200 нм, а також екстремальних випадків мікронних аґреґатів (Pandoravirus

487

sp., Pithovirus sp., Filoviridae та ін.), то, наприклад, модель 2702-т має можливість оснащення модулем міряння субмікронних частинок у діяпазоні від 0,2 до 10 мкм. Відповідно, якби був достатньо широкодіяпазонний метод мірянь з калібруванням за конкретними геометричними прототипами, що забезпечує дискретність визначення розмірів, достатню для визначення якихось типорозмірів вірусних, аґреґаційних та інших частинок, у межах статистичного відхилення, то технікою, що забезпечує подібну аерозольну вірусну дисперсно-морфологічну аналізу, у принципі, була б вичерпана більша частина випадків типових вірусів.

Along with the optical cytometry based on the analysis of a fluorescent light signal, in recent years, a complex of virometry methods has emerged, in particular, flow virometry (by analogy with flow cytometry). Because of this, the main emphasis is usually made on the molecular-biological aspects, rather than on ultramorphological and dimensional (size) differences of viruses. However, the universal method cannot be based on the specific selective carriers, especially for the supramolecular systems with a high specificity of complementary binding, which include the genetic mechanisms of viruses. It is impossible to create a system capable recognizing all types of viruses. Viruses with non-identical scattering indicatrices, *i.e.*, with different morphological and geometrical capsid types (spiral, icosahedral, elongated and complex ones) can be recognized/distinguished only within the approximation—diffraction fingerprinting, matching the corresponding virus geometry as a result of the calibration process using the test particles with adequate size and geometry. Despite the widespread simplification extrapolating the Mie theory of the light scattering to the almost full range of particle sizes, including Fraunhofer diffraction as a special case, it is well known that the Mie theory is invalid at small diffraction parameters. Diffusion Aerosol Spectrometer DAS model 2702 can operate in the monitoring mode, including the particle size range from 3 to 200 nm. Since the size of most viruses ranges from 20 nm to 300 nm, there are no fundamental limitations for measuring a wide range of the most common viruses. As for the particles beyond 200 nm, as well as the extreme cases of the micron aggregates (Pandoravirus sp., Pithovirus sp., Filoviridae, etc.), the DAS 2702-m model can be equipped with the submicron particle measurement module operating in the range from 0.2 to 10 microns. Accordingly, if there was a sufficiently wide-range measurement method with the calibration for specific geometric prototypes, then the technique providing an aerosol dispersed viral morphological analysis would have covered most of the typical viruses.

Ключові слова: оптична вірометрія, методи проточної вірометрії, розміри вірусів, дифузійний аерозольний спектрометер, лазерна аерозольна спектрометрія, рівняння Стокса–Айнштайна, розсіяння світла в рамках теорії Мі, Фраунгоферова дифракція, кваліметричний критерій, оптикоелектронний аерозольний лічильник.

Key words: optical virometry, flow virometry, virus sizing, diffusion aerosol spectrometer, laser aerosol spectrometer, Stokes–Einstein equation, Mie scattering theory, Fraunhofer diffraction, qualimetric criteria, optoelectronic aerosol counter.

(Отримано 21 жовтня 2020 р.; після доопрацювання — 25 вересня 2021 р.)

1. ВСТУП

1.1. Оптична вірометрія та її обмеження

Поряд з оптичною цитометрією, що ґрунтується на аналізі флюоресцентного (або такого, що розсіюється клітиною [1, 2]) світлового сиґналу, останніми роками набуває ефективности комплекс методів вірометрії, зокрема, за аналогією із проточною цитометрією (FACS, FCM), проточної вірометрії [3, 4]. Комплекс технологій вірометрії позиціонується на цей час як унікальний засіб аналізування інфекційних профілів [5], антигенних спектрів [6], кінетичного аналізування вірусного інфікування, а також конформаційної кінетики та компаративної аналізи хемізму відгуку у порівнянні з нормою реакції [7]. Як наслідок цього, основний акцент робиться на молекулярно-біологічному аспекті, а не на ультраморфологічних і розмірних (дисперсних) відмінностях вірусів. Крім того, у межах поточної політики Національних інститутів здоров'я США акцент робиться на рахунковій кількості вірусів, особливо на вірусі HIV-1, який відповідає за пандемію СНІД, що належить до підродини ретровірусів Lentiviridae [8], тобто фактично мова йде про надзвичайно таксономічно обмежену підмножину релевантних аналітів і препаратів, а також рівнозначно обмежену номенклатуру варіяцій вірусів [9–11]. Через це говорити про універсальність цього методу в діягностичній вірусології, мабуть, не доводиться. Універсальний метод не може бути заснований на селективних, у молекулярно-біологічному аспекті, носіях, особливо — для супрамолекулярних систем з високою специфічністю комплементарної фіксації, до яких належать генетичні механізми вірусів. Створити систему, що еквівалентно розпізнає всі типи вірусів (як ДНК-, так і РНК-; з однонитковим або двонитковим ДНК-геномом або односпіральним чи то двоспіральним РНК-геномом; для всіх форм капсомерів, тобто білкових субодиниць/протомірів капсид — зовнішніх вірусних оболонок; з урахуванням ймовірностей виявлення в пробах як непокритих додатковою оболонкою [viral envelope] вірусів, так і вірусів із ксеногенним ліпідним суперкапсидом), у принципі неможливо. Постановка настільки універсалізованого завдання суперечить філетичному різноманіттю молекулярної таксономії вірусів.

Зазначимо, що селективні флюоресцентні методи проточної вірометрії також не можуть бути універсальним засобом виявлення геометрично різних вірусів у силу нерозрізнености їхнього сиґналу за субдовгохвильового розміру вірусів, крім PALM/STORM-подібних мікрофлюорометричних методів. Віруси з неідентичними за геометричними критеріями діяграмами розсіяння, тобто різним морфологічним, *in adjecto* — геометричним типом капсид (спіральним, ікосаедричним, довгастим і комплексним), можна розрізнити лише в межах апроксимації — дифракційного фінґерпринтинґу, погодженого з відповідною геометрією вірусу, при калібруванні з використанням адекватних йому за геометрією та метрологією (розмірами) тестових частинок, в ідеалі — автоморфних до нього (наприклад, вірусу тієї ж морфології, тобто геометрії, але інактивованого або непатогенного) або гомеоморфних йому. Морфізм, що не забезпечує взаємно однозначної відповідности між структурою досліджуваного та каліброваного вірусу/каліброваної частинки через «морфофізичні» причини, не цілком достатній для ідентифікації. Але й у рамках відповідности морфізмів категорій структур, у разі збереження ідентичних груп симетрії в каліброваних і вимірюваних у проточній вірометрії частинок, можливість двоякої апроксимації окремих структур, у принципі, може бути джерелом артефактів. Хрестоматійний приклад — ротавірус, що має ікосаедричну симетрію, але ефективно апроксимовуваний сферичним патерном, завдяки великій кількості капсомерів (пентонів і гексонів), що «замощують поверхню» (т.зв. пертайлінґ [12]). «Перехід кількісного в якісне» при введенні в систему додаткової кількости капсомерів, як правило, позначається на патерні дифракції ще й через об'єктивне збільшення розмірів частинок щодо тієї або іншої використовуваної довжини хвилі, оскільки за інваріянтних розмірів капсомерів, зумовлених розміром білкової частинки, збільшення числа капсомерів на поверхні, за визначенням, спричинює наближення форми до більш гладкої (аналогічно наближенням, використовуваним у методах сіток у науковій візуалізації та тривимірній графіці).

Загальновідомо, що розміри вірусів у різних таксономічних групах відрізняються на порядки величин: від 20 до 300 нм (хоча деякі представники сімейства Filoviridae з одноланцюгової РНК неґативної полярности мають довжину до 1,4 мкм за поперечника у 0,08 мкм, а в Pandoravirus sp. i Pithovirus sp. рівень компактизації генома, у принципі, фізично допускає вихід далеко за мікронні межі — 1,0-0,5 мкм і 1,5-0,5 мкм відповідно), з чого випливає якісна відмінність метрології та принципів аналізи для цих якісно відмінних груп. Незважаючи на розповсюджене спрощення, що зводиться до екстраполяції інтерпретацій теорії розсіяння світла за Мі практично на весь діяпазон розмірів частинок, включаючи Фраунгоферову дифракцію як окремий випадок, добре відома неправомірність теорії Мі у разі малих параметрів дифракції. Обчислювальні можливості, забезпечувані теорією Мі, допускають застосування одного (універсально інтерпретованого у межах вищевказаної екстраполяційної омани) методу/алґоритму розрахунків для адитивного спектру дисперсности, тобто розмірів частинок. Але фактично це означає, що частина проби буде обчислена неправильно, оскільки майже неможливо (якщо не йдеться про монодисперсні калібровані середовища, наприклад, спеціяльні латекси, що не мають гетероскедастичности розподілів) заздалегідь передбачити концентрації окремих частинок і внесок дисперсних фракцій (або розмірів ультраструктурних і мікроструктурних одиниць біоматеріялу, відмінних як за статичною геометрією, так і за динамічними морфометричними параметрами, які в нормі реакції є нестаціонарним корелятом загальної реактивности протоплазми та поширення збудження в ній [13, 14]), а кваліметричний ваговий критерій у таких завданнях складно розрахувати через відмінності у геометріях («формфакторів») частинок. Говорять, що, «якщо всі частинки в пробі більше довжини хвилі світла, частина Фраунгоферової теорії домінує в теорії Мі під час розрахунку розмірів частинок», але, враховуючи анізометричні частинки (до яких належать і віруси ті ж Filoviridae з неймовірним коефіцієнтом «прозенхімности», як називалася б ця властивість у випадку цитометрії клітин рослин, за Тахтаджяном — від 1,4 до 0,08), говорити про об'єктивне чисельне вираження зазначеного домінування (особливо без урахування орієнтації) не доводиться в більшості фактично реалізованих випадків. Очевидно, що, оскільки машинно-розв'язувані абстрактні моделі, застосовні для обчислення розподілів, ґрунтуються на допущенні про сферичну, тобто найпростішу, форму частинок, розподіл частинок за розміром, одержуваний в результаті аналізування, насправді є розподілом «еквівалентних сферичних частинок», а не реальних частинок аналіту (класична задача електродинаміки, розв'язана в 1908 році Густавом Мі розвиненням електромагнетного поля за сферичними гармоніками).

Для відмінних за морфологією та генетичним або еволюційним походженнями вірусів геометричні відхилення від сфери будуть різними; тому еквівалентні міряння будуть по-різному ефективні для систематично різних вірусів. Говорити про універсальну технологію «функціональної вірометрії» у такому випадку неможливо, оскільки розміри номенклатури навіть найпоширеніших або релевантних для інфекціоністів вірусів (отже, дифракційні межі та межі оптимумів застосовности того або іншого математичного підходу, у тому числі відмінного від теорії Мі) екстремально варіюються, а функціональна активність вірулентно різних форм, як правило, порівняно слабко корелюючи з усередненою морфологією, що обчислюється під час потокової обробки даних з детектора проточного обладнання (навіть прийнявши, що міряння вірусів ведуться не на дисперсних носіях, а в абстрактному порожньому середовищі за відсутности адсорбувальних аґентів), не може бути виявлена в такий спосіб [15]. Якщо говорити про недостатність інформації для функціональної ідентифікації, то слід також згадати, що теорія Мі вимагає знати коефіцієнти заломлення та поглинання зразка (очевидно, неідентичного для різних потенційних вірусів) і «дисперсійного середовища», яке в нативному випадку також характеризується деякою невизначеністю, оскільки необхідно аналізувати зразки з різних середовищ.

Очевидно, що у випадку аналізування нативних середовищ можливості фарбування вірусних, особливо, інактивованих (наприклад, попереднім нагріванням до 80-90 ґрадусів, для фарбування SyBR green-I [16, 17]), не фіксованих на дисперсних частинках (нанозолота тощо) або в агарозних іммобілізувальних кульках [18], немодифікованих генетично для експресії флюоресцентних білків після проникнення в клітину [19, 20] і т. ін. частинок, як правило, істотно обмежені. Особливо складно ідентифікувати, аналізувати та міряти в природньому середовищі поширення інфекційні вірусні аґенти, які передаються аерозольним/повітряно-крапельним шляхом. До таких з найбільш відомих, поширених і легко диференційовних захворювань (легко порівнюваних з якимось конкретним вірусом), що мають виражену етіологію, належить надзвичайно істотний шар інфекцій, починаючи з ГРВІ (Upper Respiratory Tract Infections—URTI), що поєднує в собі респіраторно-синцитіяльну вірусну інфекцію, риновірусну й аденовірусну інфекції, що потребують патогномонічної ідентифікації, реалізованої з використанням вірометрії, закінчуючи грипом/парагрипом, кором, епідемічним паротитом, аденовірусною інфекцією тощо. Визначення вірусів без культивації може бути реалізоване тільки в абіогенному середовищі їхнього поширення. Тому для інфекцій, що передаються повітряно-крапельним (аерозольним) шляхом, необхідне впровадження методу, що забезпечує аналізування із захопленням частинок у природній атмосфері.

У той же час, як правило, у фізіологічних аерозолях розмір крапель може істотно перевищувати самі розміри вірусів; однак і в стандартній вірометрії відомий ефект аґреґації вірусів, у силу наявности якого на стандартних проточних цитометрах (FACS) реалізується метод «вірусної аґреґометрії», за допомогою якого здійснюється детектування HSV-1 і низки інших специфічно або «хемічно» аґреґуючих вірусних частинок з розмірами аґреґатів вище межі 300-500 нм, актуальної для більшости цитометрів з ненадроздільчою оптикою та фабричними налаштуваннями програмного забезпечення. Відповідно, якби існував достатньо широкодіяпазонний метод мірянь з калібруванням за конкретними геометричними прототипами, що забезпечує дискретність визначення розмірів, достатню для визначення якихось типорозмірів вірусних, аґреґаційних і інших частинок, у межах статистичного відхилення, що зумовлюється відмінністю орієнтації анізотропних частинок при прокачуванні «газометрованої» атмосфери крізь проточний об'єм на оптичному тракті з наступним осадженням частини вірусів на селективних «ситах» для подальшої валідації розмірного визначення, то технікою, що забезпечує подібну аерозольну вірусну дисперсноморфологічну аналізу, у принципі, було б вичерпано більшу частину випадків типових інфекційних епідемій/пандемій захворювань, що поширюються повітряно-крапельним шляхом.

1.2. Дифузійні аерозольні спектрометри й області їхнього впровадження, близькі до вірометрії

Промислово вироблених систем вірометрії такого призначення немає. Через субдовгохвильовий розмір більшости вірусів біомедичні інженери, як правило, просто не акцентують увагу на подібних завданнях як заздалегідь провальних або надто дорогих, але не факт, що працюючих пристроях (так, так званий «мікроскоп із надроздільчою здатністю» Скринника, позиціонований у 2015 р. як засіб реалізації зазначених цілей візуалізації субдовгохвильових біооб'єктів без використання барвників [21], у теорії, що уможливлює реалізувати це, незважаючи на екстремальне за російськими мірками фінансування на рівні ґрантів РНФ і «Сколково» в обсязі близько 3 млн. руб. тільки на компоненти оптичної установки, на даний момент так і не видав надвисокої роздільчої здатности ультраструктурного або цитометричного рівня). Однак із цього не випливає, що сама ідеологія міряння подібного роду не має права на існування. Ще в 1970-і рр. у СРСР були розроблені системи аерозольної спектрометрії для лазерно-резонаторних мірянь частинок [22], у тому числі з можливістю обчислення їхнього гідродинамічного радіюса [23] (радіюса Стокса-Айнштайна у сферичному наближенні, хоча такі ж обчислення можливо провести й для несферичних частинок за Кункелем [24]), мультиплексних і ймовірнісно-статистичних аналітичних досліджень [25, 26]. Лазерні аерозольні та гідрозольні лічильники були застосовані в аналізі формування конденсаційних ядер, сумірних за розмірами [27] з вищезгаданими аґреґатами вірусів, і формування в природньому середовищі субмікронних аерозолів [28, 29], також сумірних за дисперсности з великими вірусами та вірусними аґреґатами. Простота калібрування фотоелектричних, але по суті фотоелектронних лічильників (реґульованих живленням фотоелектронних помножувачів) [30] і можливість дослідження типово гігієнічних завдань (наприклад міряння коефіцієнта проскакування фільтра — відношення контамінації повітря коло виходу фільтра до контамінованости на його вході або аналогічного коефіцієнта фільтра, що визначає відношення запилености повітря на виході до запилености на вході [31]) з фізичних і ергономічних причин роблять раціональним використання в ролі прототипів для деякого відмінного класу вірометрів.

Дифузійний аерозольний спектрометер моделю DAS Model 2702 може працювати в режимі моніторинґу, охоплюючи діяпазон розмірів від 3 до 200 нм, імплементуючи при цьому не тільки міряння повної концентрації та розподілу за розмірами наночастинок або «ультрамікрочастинок» у цьому діяпазоні, але й параметрів середовища (температура повітря або газу-носія, його тиск і вологість). Отже, за розмірів більшости вірусів від 20 нм до 300 нм немає принципових обмежень для міряння в широкому діяпазоні більшости поширених вірусів. Що ж стосується резидуалів за межею 200 нм, а також екстремальних випадків мікронних аґреґатів (Pandoravirus sp., Pithovirus sp., Filoviridae тощо), то, наприклад, модель 2702-т уможливлює оснащення модулем міряння субмікронних частинок у діяпазоні від 0,2 до 10 мкм. Більше того, для будь-яких фізично припустимих частинок реалізовано укрупнення частинок (модулем-укрупнювачем до оптично активного розміру). Потенціял застосовности аерозольних і гідрозольних оптичних рахункових систем, що спричинює істотний резонанс з 1970-х рр. [32], може бути імплементований у вірометрії субмікронного діяпазону в будь-яких за фізичними дескрипторами умовах середовища, що сприяють розмноженню вірусного матеріялу або перешкоджають такому: субмікронні частинки жаркої (аридної) зони та варіяції аерозольних параметрів у високогірних умовах (з відповідною горам атмосферною обстановкою, включаючи відмінні тиск і інсоляцію, тобто енергетичне опромінення природнього джерела) вимірювалися на однотипному устаткованні в 1980-і рр. [33, 34].

Більш того, лазерна аерозольна спектрометрія може бути застосовною також і до проблеми виживаности генетичного вірусного матеріялу в космічних умовах, а також до суміжних проблем космічної біології/астробіології та так званого «космічного абіогенезу» на базі зольних частинок [35, 36] або вірусоопосередкованої панспермії (або астрозольного переносу [37, 38]) та інших проблем газофазної екзобіології [39, 40] (зазвичай на основі реакційних принципів газофазної й аерозольної органічної хемії [41, 42]). Так, у 1980-і рр. аерозольні лічильники Жуланова працювали на Венері на радянських космічних апаратах ВЕГА-1 і ВЕГА-2 [43]; за їхньою допомогою було вивчено структуру хмарних шарів і розмірний розподіл аерозолю венеріянської атмосфери в них [44, 45], вивчено механізм виникнення хмарних шарів [46]. З конструкторської точки зору, це завдання містило в собі створення спеціялізованого фотоелектричного перетворювача та передавача сиґналу [47]. Тому аналіза дисперсности та спектрів розмірів органічних аерозолів, до яких за адитивним хемізмом (складаючись переважно з органогенів) належать і біоаерозолі [48, 49] (у тому числі ті, що містять нуклеїнові кислоти, як і віруси [50]), за допомогою лазерних аерозольних спектрометрів є, зрозуміло, як у нативних (земних), так і в ксенобіотичних/екзобіологічних умовах контролю. У наш час очевидно, що використання лазерного випромінення може бути корисним в даному методі не тільки як джерело метрологічної інформації про Стоксів радіюс частинок/вірусів, але і як джерело десорбції-йонізації для лазерноопосередкованої (зокрема, LAMMA-подібної, MALDI/ELDI-подібної тощо) мас-спектрометрії таких частинок, що ефективно заміщає піролітичні методи міряння вірусної інфекції, які застосовувалися на більших масштабах семплірування культурального аналіту [51]. Отже, з позицій верифікації вірусних концепцій абіогенезу й еволюції (чл.-кор. РАН В. І. Агол [52] та ін.) лазерна аерозольна спектрометрія також є гарним інструментальним засобом.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ

Використовували аерозольні спектрометричні установки (Жуланова та Макавєєва) на основі оптико-електронного аерозольного лічильника ОЭАС-05 (з ПЗ ЛАС-0.15) і МАС-10.3. Підключення до ПК здійснювалося через СОМ-порт (RS-232) або з конвертором на універсальну серійну шину (USB). Оскільки потенційні об'єкти дослідження, як правило, різняться за розмірами (від 20 до 300 нм, хоча деякі представники сімейства *Filoviridae* досягають 1,4 мкм, а в *Pandoravirus sp.* і *Pithovirus sp.* мікронні межі 1,0–0,5 мкм і 1,5–0,5 мкм не є рідкістю), що є критерієм їхньої ріжниці, дискримінація та сепарація за розмірами здійснювалася в широкому діяпазоні. Програмне забезпечення лічильника видавало в окремі стовпці результати мірянь за наступними розмірними класами (дисперсністю): > 0,15 мкм, 0,15–0,2 мкм, 0,2–0,25 мкм, 0,25–0,3 мкм, 0,3–0,4 мкм, 0,4–0,5 мкм, 0,5–0,7 мкм, 0,7–1,0 мкм, 1,0–1,5 мкм, > 1,5 мкм, як у режимі нагромадження статистики (рис. 1, рис. 2), так і в



Рис. 1. Приклад видачі багатоциклічної гістограми та первинних експериментальних даних із сепарацією за розмірами частинок.¹



Рис. 2. Таблиця з видачею експериментального розрахунку: індекси більш дрібних частинок (> 0,15 мкм) майже стабільно перевищують 90 (в першій модальності мірянь) і 5000 (у другій модальності мірянь), тоді як розподіл більших частинок (наприклад, 0,25–0,3 мкм) не перевищує 12,5 (в першій модальності) і 720 (у другій), а адитивна частка всіх частинок від 0,3 мкм до 1,5 мкм і вище, концентрації яких коливаються від 0,1 до 2–3 (в першій модальності) та стабільно < 200 (у другій модальності), не перевищує 10 (в першій модальності) або *n*·100 (у другій модальності).²

динамічному режимі (рис. 3). Для аналізи використовувалося програмне забезпечення версій 2016 і 2017 років (що відображено, як правило, на рисунках, яких наведено в цій статті).

Каліброваними джерелами виступали латекси відомого розміру, а в експерименті на МАС-10.3 — селективні цитометричні ґранулі для мультиплексного детектування декількох імунохемічних аналітів в об'ємах зразків, надмірно малих для стандартних методів імунохемічної аналізи (cytometric beads), люб'язно надані нам колеґами з Центральної науково-дослідної лабораторії (РНДМУ ім. М. І. Пирогова) і з кафедри імунології МБФ РНДМУ ім. М. І. Пирогова. У першому випадку для перевірки можливости детектування частинок «вірусних розмірів» з атмосфери застосовували безпосереднє непримусове введення з атмосфери, а під час використання МАС-10.3 застосовували також ультразвукове розпорошення з використанням небулайзера фірми AND, що забезпечує широкий розподіл краплинних розмірів, дисперсности аерозолів, що давало змогу згодом витягати сиґнал на тлі шумів, які на порядок перевищували його за адитивною потужністю розподілів, використовуючи цей «тест грубої надійности» (робастности) для виявлення тонких розподілів окремих типів частинок у крайніх зонах. За необхідности на деяких типах лічильників і геометрій тракту могло бути реалізованим багатоканальне детектування, також реалізоване як у режимі накопичення, так і в динамічному режимі (приклад графі-



Рис. 3. Динамічний режим розрахунку, що уможливлює також корелювати тренди для частинок різних розмірів.³



Рис. 4. Приклад вікна графічного інтерфейсу користувача багатоканального розрахунку (для 4 каналів і 2 компаративних вікон).⁴

чного інтерфейсу для цих цілей надано на рис. 4).

Нами було проведено калібровані експерименти кілька років тому, однак через економність російського замовника було заблоковано інші роботи в цьому напрямі. Спроби знайти можливість продовження робіт у цій області реґулярно відкидалися через необхідність вкладання більш істотних коштів у проведення біомедичної частини досліджень і розробок, аніж можна було б знайти на повному самозабезпечуванні, на якому доти перебували всі розробки. Ми, у принципі, не планували публікації незавершених робіт, однак розвиток пандемії в поточних умовах змусив нас відмовитися від цього вимушеного обмеження. На жаль, обставини, пов'язані з фізичним розгромом московської частини НДФХІ в 2019 р., обтяжені режимом допуску на територію в період пандемії, не дають змогу нам навести свіжі дані й зняти оцифровані спектри. Тому в даній статті наведено калібровані результати, одержані в минулі роки, з візуалізацією не у формі табличних даних, а у формі світлин екрана з відеопротоколів експериментів. У випадку продовження робіт, у наступних статтях за цією тематикою буде наведено більш репрезентативні вибірки даних і зображення.

У дослідженні використовуються також дані електронної мікроскопії, одержані в ЦНДІПМШШ (Центральний науково-дослідний інститут плівкових матеріялів і штучної шкіри), ймовірно, на електронному мікроскопі фірми TESLA; однак через тогочасне припинення існування цього Інституту та його інфраструктури, а також у зв'язку з відходом кадрів, які могли б дати більш точні дані, ми не конкретизуємо цю частину робіт і свідомо просимо вибачення в того, хто впізнає, якщо залишився в живих, ці кадри (але невідомий нам як оператор даної апаратури на момент одержання цих зображень).

3. РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Міряння з ЛАС-0.15

Міряння з ЛАС-0.15 показують істотне превалювання дрібнодисперсних частинок, як це показано на гістограмі мультициклічного розрахунку на рис. 1 і в таблиці із двома ґрадаціями розрахунку на рис. 2. Разом з тим, рівень розкиду статистики розрахунку частинок > 0,15 мкм у кінетичному режимі (рис. 3) істотно перевищує флюктуації для більших частинок, особливо у діяпазоні від 0,2 мкм до 1,5 мкм і більше. Більш того, не є складним виявлення зменшення рівня кореляцій між динамікою розрахунку порівняно зі збільшенням розмірів частинок: якщо між групами > 0,15 мкм і 0,15–0,2 мкм можна, за відомих математичних обробок, знайти високий рівень трендів збігу (в умовах солідного відставання останніх від перших за статистиками розрахунку — 5000 проти 3500 для груп $>\!0,\!15$ мкм і 0,15-0,2 мкм відповідно), то для кожної з цих груп і кожної з більших («грубодисперсних», особливо > 0,5 мкм), трендово скорельованих вибірок для заданих часових вікон знайдено бути не може. Інакше кажучи, можна досягти високого рівня статистичної дискримінації та кластеризації, достатньої для розрізнення розмірно неідентичних груп вірусів і інших біочастинок.

3.2. Міряння з ОЭАС-05

Міряння з ОЭАС-05, зроблені з використанням ультразвукового ін-



Рис. 5. Процес накопичення сиґналу (*a*), вузький калібрований розподіл (атмосферні умови) (б), широкий і високошумовий розподіл (*в*) для аерозольних частинок з атмосфери в умовах ультразвукового дисперґування.⁵

ґалятора/небулайзера як системи розпорошення (рис. 5, a), показують, по-перше, наявність чітких каліброваних розподілів, одержуваних в атмосферних умовах (рис. 5, δ), та, по-друге, широкий високошумовий розподіл для аерозольних частинок з атмосфери в присутності ультразвукового аерозольного дисперґування в атмосферу небулайзером.

Послідовними циклами накопичення (позначеними різними кольорами діяграми на рис. 6) можуть бути візуалізовані відмінності, що зумовлені різними режимами подачі аерозолю, або у природніх умовах — окремими подіями поширення інфекційного аґента (events), зокрема за передачі повітряно-крапельним шляхом. У такому випадку поширення окремих за розмірами частинок може бути пов'язане з такими подіями, відтворювано виділяючись над тлом або стандартно апроксимуючись (у загальній вибірці, що віднімається)



Рис. 6. Послідовні цикли накопичення зазначаються різними кольорами.⁶



Рис. 7. Відтворення прикладів визначення подій на тлі приблизно ідентично апроксимованих вибірок стандартного нормального стану в даних атмосферно-аерозольних умовах.⁷

компонентами аерозольно-спектроскопічного сиґналу.

На рисунку 7 наведено два приклади такого підняття над тлом. У деяких моделях збору подій, які відрізняються типами (events), що відбиваються на грубодисперсній компоненті/великих розмірах частинок або мікрокрапель (що характерно для модельованого стану інфікування гострими респіраторними захворюваннями), можна спостерігати виражене підняття в одній або двох групах (піддіяпазонах) частинок у правій області графіка з 2–3-кратним перевищенням над тлом (рис. 8).

Між тим, істотні розкиди (як у випадку латексного калібрування, так і у випадках використання цитометричних ґрануль під час міряння) говорять про те, що критерієм специфічного за розмірами біологічного, зокрема, вірусного, матеріялу може бути «гомодисперсність» (з позицій лічильника аерозолів) розмірних діяпазонів для окремого класу частинок, яких детектують, або видів систематично



Рис. 8. Аномальні піки у вкрай правій частині «спектру».⁸

різних інфекційних аґентів; у той час як для небіологічного матеріялу (у якого, на відміну від вірусів, розміри частинок не відтворюються та не успадковуються генетично), включаючи калібровані латекси, можуть бути показані відмінності в розмірах і морфометричних коефіцієнтах, що перевищують статистично коректно відпрацьовувану девіяцію детектування. Для контролю цього були наведені дані з використанням електронно-мікроскопічного контролю морфології та розміру латексів як потенційно застосовних каліброваних і тестових за розміром матеріялів.

3.3. Електронно-мікроскопічні міряння

Як показує електронна мікроскопія, можливим джерелом артефактів, як у процесі подачі каліброваних латексів, так і в процесі приготування їх, можуть бути: їхні відмінності за розмірами (гетеродисперсність) і відхилення від сферичної форми (як то показано на рис. 9, *a*); злипання частинок між собою й адгезія до субстрату, у тому числі з формуванням «шлейфів» адгезованого матеріялу (подібних філоподіям клітин), як це показано на рис. 9, δ (вочевидь, що аґреґати двох частинок система інтерпретує як одну подовжену частинку вдвічі більшого розміру); наявність частинок, що лопаються, не виключаючи тих, що вже лопнули, здвоєних (рис. 9, в) і деформованих в процесі експлозії або імплозії частинок (рис. 9, г); наявність аномальних ланцюгових аґреґатів, що містять від трьох і більше частинок різного розміру та різного ступеня еліптичности (рис. 9, ∂), а також частинок із зовнішніми (часто постімплозійними або постексплозійними) оболонками (рис. 9, $\delta - \partial$); наявність початково анізотропних або приховано анізотропних частинок за статистично виконаного контролю серії/партії, що видають близькі до норми показники розмірів і форми, але насправді, як це показується при напорошенні, вони дають відмінні від сфер тіні, що й виявляють істотні, достатньо



Рис. 9. Причини артефактів розрахунку при використанні калібрувальних латексів: a — відмінності за розмірами (гетеродисперсність) і відхилення від сферичної форми; δ — злипання частинок між собою і адгезія до субстрату, в тому числі з формуванням «шлейфів» адгезивного матеріялу (очевидно, що аґреґати двох частинок система інтерпретує як одну подовжену частинку вдвічі більшого розміру); e — наявність здвоєних частинок, що лопаються; e — наявність тих, що лопнули та деформованих в процесі експлозії або імплозії частинок; ∂ — наявність аномальних ланцюгових аґреґатів, що містять від трьох і більше частинок різного розміру та різного ступеня еліптичности, а також частинок із зовнішніми оболонками; e — наявність спочатку анізотропних або приховано анізотропних частинок за статистично виконаного контролю серії/партії, що демонструють близькі до норми показники розмірів і форми, але, насправді, як це показується при напорошенні, дають тіні, що відрізняються від сфер, і виявляють істотні, достатньо ефектно контрастовні спотворення поверхні.⁹

ефектно контрастовні викривлення поверхні (рис. 9, е).

Цілком очевидно, що ці структури можуть бути джерелами артефактів під час калібрування й у модельних експериментах. Звідси випливає раціональне рішення у вигляді кореляційного багатоканального розрахунку, розглянуте вище.

На жаль, більш конкретні методи аналізування виявилися непридатними через організаційні умови; тому в обговоренні ми даємо лише теоретичний підхід до деяких фундаментальних проблем розрізнення небіологічних і біологічних, а також негенетичних і генетичних ультраструктур/наноструктур на оптимальному для детектування вірусів рівні, наближеному до молекулярного.

4. ОБГОВОРЕННЯ: ЯК ПЕРЕВЕСТИ МЕТОД НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИЙ РІВЕНЬ АНАЛІЗУВАННЯ?

Розширені можливості оптичної вірометрії, що ґрунтуються на еволюційно-диверґентній аналізі семантид і епісемантид

Грунтуючись на концепціях сучасної молекулярної генетики, що позиціонує у границі диверґентний старт еволюції ензиматичних функцій [53, 54], сполучених, як правило, з експресією генома (починаючи із проторибозимів, що об'єднували в собі функції РНК і ферментів), доцільно порушити питання про можливість розподілу функцій і відповідних їм форм біохемічних аґентів з використанням аналізи розмірних/дисперсних параметрів частинок, що забезпечували процеси транскрипції та трансляції. У цьому сенсі фундаментальне значення має поділ вірусних (які нездатні до автономної реплікації, але й не є «клітинною машинерією»/епісемантилами для обслуговування реплікації інших елементів — так званих первинних і вторинних «семантид» [55] (за визначенням авторів терміна, «Episemantides are molecules, precursors of which often are taken up from the environment and modified, built up, or combined, through enzymatic action, into other molecular units. Semantides are informational macromolecules» [56])) і нативних носіїв коду — «семантид», з одного боку, і семантид і епісемантид як малих молекул і окремих ензимів і алостеричних регуляторів, з іншого боку, відповідно до їхніх розмірів. Існує гранична ефективна величина мінімально можливої клітини, що лежить у субмікронному діяпазоні [57, 58], заснована на компактній локалізації мінімуму компонент, що забезпечують ще функції експресії генома. Неможливо зменшити її, виключаючи можливості сполучення функцій у єдиній структурі (такій як пептидна нуклеїнова кислота, що сполучає «семантидні»/нуклеїново-кислотні й «епісемантидні»/пептидні елементи будови [59]).

Факти мінімуму розмірів функціональної структури, постаченої зчитуваним генетичним матеріялом, можуть бути витлумачені тільки з погляду еволюційної цитометрії, у межах забезпечення розподілу певних семантид і епісемантид (за Стоксовим радіюсом й дескрипторами еліптичности).

Враховуючи дебати, що точаться близько п'ятдесятьох років [60,

61], про походження й еволюцію генетичного коду з негенетичних прекурсорів, а також інтенсивний розвиток концепції «вірусного світу», що став важливим кроком у цій еволюції [62, 63], яка відбувалася не як «автономна еволюція вірусного генома», а як коеволюція капсид, що самостійно збираються, власне вірусів або безкапсидних елементів [64], логічно аналізувати методами оптичної вірометрії (враховуючи не тільки ДНК- та РНК-віруси, а й можливі їхні аналоги/попередники з ксенонуклеїнових кислот [65], які існували в періоді «XNA world» [66], що передував «світу РНК» {«RNA world»}) ті структури, які брали участь у диверґентній еволюції організованих елементів з різними розмірами та природою семантид і стерично пов'язаних з ними епісемантид (на зразок РНК-подібних аналогів вірусних частинок, здатних до кооперативного самоскладання [67]).

Доцільність використання дескриптора Стоксового радіюса для характеризації епісемантид і третинних семантид (білків) прямо випливає з принципів динамічного світлорозсіювання та перерахування низки класів епісемантид і третинних семантид, Стоксів радіюс яких був виміряний і обчислений, починаючи з 1960-х рр.:

- ферменти: глутаматдегідроґенази (*L*-глутамат: NAD-оксидоредуктаза 1.4.1.2) [68], катехолоксидази винограду [69];
- гормони: гіпофізарні гормони [70], мічені йодтироніни [71];
- вітаміни: наприклад, вітамін В12 *vs*. транскобаламін [72], у тому числі мічений радіокобальтом [73, 74] для паралельної ґель-фільтрації на сефадексах;
- ґлобулярні білки сферопротеїни (наприклад, білки молока [75, 76]);
- антитіла/імуноґлобуліни [77];
- секретовані білки, трансмембранні білки плазматичної мембрани та білки лізосом, що дозрівають в апараті Гольджі [78];
- йонні канали: наприклад, ГАМК_А-рецептор ліґандзалежний канал, відомий також як бензодіязепінові рецептори [79];
- нейроферменти (наприклад, ацетилолінестераза [80]) і рецептори нейромедіяторів (наприклад, мускаринів рецептор серпентинів рецептор, що здійснює передачу сиґналу через гетеротримерні G-білки [81]);
- аґенти супрамолекулярної біокоординаційної металоорганічної хемії або біонеорганічної хемії та металоміки: наприклад, хелатори металотіонеїни [82], висококонсервативний кальційзв'язувальний білок кальмодулін [83].

Розміри вірусів, вочевидь, також мірялися. При цьому спостерігалася якісна відповідність між даними, одержаними методами динамічного світлорозсіювання як такого [84] і даними, одержаними з
використанням хроматографії (із застосуванням агарозного ґелю) [85]. Строго кажучи, з позицій крос-валідації для більшости випадків одержання неоднозначних даних такого типу необхідне використання незалежних, тобто працюючих на інших фізичних принципах, методів міряння гідродинамічного радіюса. У зв'язку із цим доцільно вказати на наявність таких методів міряння цього дескриптора, як капілярний електрофорез, часозалежний ґрадієнтний електрофорез [86, 87], близькі до них методи, що базуються на ізоелектричній точці (ізофокусування й аналогічні) [88]; ґельфільтрація [89] на неорганічних і органічних носіях (від звичайних сефадексів [90] до кремнійвмісних пористих ґелів [91]) або хроматографія виключеного об'єму [92]; часопролітні методи (переважно для наноструктур на зразок фуллеренів [93, 94]; різноманітні варіянти діялізу [95], у тому числі під дією зовнішніх полів. Єдина проблема — більшість методів не дає змогу оцінювати на стадії міряння асиметрію молекул [96]. А це може бути критичним; довгаста молекула, з погляду гідродинаміки, буде поводитися як сферична молекула, але більшого радіюса й, відповідно, більшої маси. Сила тертя залежить від площі поверхні частинки, що рухається; тому у разі збільшення поверхні сила тертя, як фізичний критерій зазначених методів, не буде залишатися постійною у разі стискання тієї або іншої молекули (наприклад, у низці методів з використанням пористих носіїв). Але без виконання умови еквівалентности форми молекул і їхньої щільности інтерполяцією за масами молекул неможливо заміняти метрику за радіюсами, що фіксується за допомогою ґель-фільтрації. Додатково, тому що внесок у конформацію фіксується й від оточення — розчинника (наприклад, може відбуватися гідратація молекул, що вірогідна майже для всіх біорелевантних йонів епісемантид, не менших за 5-6 анґстремів), зіставляти дані оптико-електронних мірянь гідродинамічного радіюса з даними хроматографії й електрохемічних методів, у принципі, неможливо без дотримання еквівалентностей в аспекті властивостей середовища (а у випадку тонкошарових методів — і підкладинки). Поляризація сама по собі також може впливати на симетрію/асиметрію.

Через реактивність параметрів біомакромолекул (як первинних або вторинних, так і третинних семантид, а також епісемантид) стосовно чинників середовища, методу експерименту із програмувальними умовами середовища можливо надавати також характер експерименту, що моделює аналогічні зміни середовища в протобіологічних або ранніх хеміко-еволюційних умовах. Тому доцільно у зв'язку із цим зазначити, що для варійованих умов середовища більш важливе використання методів моніторинґу (не статичного міряння в точці) гідродинамічного радіюса ряду біорелевантних або модельних/біоміметичних молекул не для *структур*, а для *процесів* (курсив наш). Наприклад, з погляду аналізування причин самоорганізації передбіологічних частинок (зокрема, що лежить в основі формування вірусних структур або частинок, що самоорганізуються [97, 98], а також магнетних гібридних «металоорганічних» вірусних частинок [99]), доцільне дослідження аґреґації та дисоціяції частинок, що характеризуються методами міряння гідродинамічного радіюса [100, 101]. З погляду мембраноміметики, особливо еволюційної мембраноміметики й еволюційної мембранної біоміметики, можна розглядати дані про процеси транспортування «біозасвоюваних» частинок через мембрани та мембранні моделі. Поки роботи в цьому плані просувалися винятково в аспектах біомедичного, ветеринарного застосування, що використовують діялізовані еритроцити овець [102, 103] і мембрани Бруха (склоподібні пластинки очей) [104], хоча біохемічні та цитологічні причини для дослідження довільних мембран з використанням тих або інших міток, що дають невеликий внесок у результат мірянь [105], є очевидними, принаймні, з початку 1980-х рр.

5. ВИСНОВКИ

Можливо, доцільно залучити принципи дослідження молекулярного, а точніше супрамолекулярного, самоскладання як способи демаркації цільових аґентів і тієї частини сиґналу, яка, не виступаючи, в точному значенні слова, шумом, превалює над тими цільовими сиґналами, які можуть бути ототожнені з вірусами. Наприклад, у випадку нанотехнологічної синтези штучних вірусів [106, 107] часто використовують принципи самоскладання [108]. «Самозбираються» супрамолекулярні полімерні міметики вірусів, таких, наприклад, як вірус тютюнової мозаїки [109]; можливе самоскладання синтетичних вірусних капсидних структур на 24-вимірній пептидній основі [110]. Засновником даних робіт вважається чл.кор. АН СРСР Б. Ф. Поглазов, який виконував відповідні роботи зі штучної реконструкції вірусних частинок в Інституті молекулярної біології Академії наук СРСР, на кафедрі біохемії біологоґрунтового факультету МДУ, і в Міжфакультетській проблемній науково-дослідній лабораторії молекулярної біології та біоорганічної хемії МДУ (відомій нині як НДІ фізико-хемічної біології імені А. М. Бєлозерського МДУ). Однак, як наслідок самоорганізації, для самоскладальних вірусних частинок, починаючи з нанорозмірного рівня, часто характерний структурний поліморфізм [111], подібний спостережуваному для каліброваних частинок при лазерноаерозольно-спектрометричних розвідках (як то було показано й у цій роботі). Однак, через ідентичність механізмів самоорганізації, він набагато менший, аніж розкид механічно одержуваних латексних або інших каліброваних частинок. Інакше кажучи, сама статистична близькість розмірів самоскладальних структур може бути у

низці випадків дескриптором їхньої приналежности до біологічного або біоміметичного вірусного матеріялу. Показники нев'язки або гетероскедастичности вибірки, за даними реєстрації оптичного сиґналу, можуть бути критеріями відмінности від референсного еталонного біоматеріялу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, K. A. Sem'yanov, and E. Soini, *Applied Optics*, 35, No. 18: 3275 (1996); https://doi.org/10.1364/AO.35.003275
- A. N. Shvalov, I. V. Surovtsev, A. V. Chernyshev, J. T. Soini, and V. P. Maltsev, *Cytometry: Journal of the International Society for Analytical Cytology*, 37, No. 3: 215 (1999); https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0320(19991101)37:3% 3C215::AID-CYTO8% 3E3.0.CO;2-3
- 3. J. L. R. Zamora and H. C. Aguilar, *Methods*, **134**: 87 (2018); https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2017.12.011
- S. Zicari, A. Arakelyan, W. Fitzgerald, E. Zaitseva, L. V. Chernomordik, L. Margolis, and J. C. Grivel, *Virology*, 488: 20 (2016); https://doi.org/10.1016/j.virol.2015.10.021
- 5. R. Gaudin and N. S. Barteneva, *Nature Communications*, 6: 6022 (2015); https://doi.org/10.1038/ncomms7022
- A. Arakelyan, W. Fitzgerald, S. Zicari, M. Vagida, J. C. Grivel, and L. Margolis, Journal of Visualized Experiments, 119: 55020 (2017); https://doi.org/10.3791/55020
- 7. M. Landowski, J. Dabundo, Q. Liu, A. V. Nicola, and H. C. Aguilar, *Journal of Virology*, **88**, No. 24: 14197 (2014); https://doi.org/10.1128/JVI.01632-14
- 8. M. M. Bonar and J. C. Tilton, *Virology*, **505**: 80 (2017); https://doi.org/10.1016/j.virol.2017.02.016
- M. C. DeSantis, J. H. Kim, H. Song, P. J. Klasse, and W. Cheng, Journal of Biological Chemistry, 291, No. 25: 13088 (2016); https://doi.org/10.1074/jbc.m116.729210
- A. Arakelyan, W. Fitzgerald, D. King, V. Barreto-de-Souza, S. Zicari, J. C. Grivel, R. Shattock, and L. Margolis, *Journal of Acquired Immune Deficien*cy Syndromes, **71**: 68 (2016); https://doi.org/10.1097/01.qai.0000479702.25456.61
- A. Arakelyan, W. Fitzgerald, D. F. King, P. Rogers, H. M. Cheeseman, J. Grivel, R. J. Shattock, and L. Margolis, *Scientific Reports*, 7, No. 1: 948 (2017); https://doi.org/10.1038/s41598-017-00935-w
- 12. M. Schroeder, *Fractals, Chaos, Power Laws* (Mineola, New York: Dover: 2009), p. 430.
- 13. D. N. Nasonov, *Mestnaya Reaktsiya Protoplazmy i Rasprostranyayushcheyesya Vozbuzhdenie* [Local Reaction of Protoplasm and Gradual Excitation] (Moscow– Leningrad: Izdatel'stvo AN SSSR: 1962) (in Russian).
- 14. D. N. Nasonov, *Local Reaction of Protoplasm and Gradual Excitation* (Washington, D.C., USA: National Science Foundation: 1962), p. 425.
- 15. R. Lippé, Journal of Virology, 92, No. 3: e01765-17 (2018); https://doi.org/10.1128/JVI.01765-17
- 16. D. Marie, C. P. D. Brussaard, R. Thyrhaug, G. Bratbak, and D. Vaulot, *Applied* Environmental Microbiology, 65: 45 (1999);

https://doi.org/10.1128/AEM.65.1.45-52.1999

- 17. C. P. Brussaard, *Applied Environmental Microbiology*, **70**: 1506 (2004); https://doi.org/10.1128/AEM.70.3.1506-1513.2004
- M. S. Rappé and S. J. Giovannoni, Annual Revues in Microbiology, 57: 369 (2003); https://doi.org/10.1146/annurev.micro.57.030502.090759
- 19. S. Loret, N. El Bilali, and R. Lippé, *Cytometry A*, **81**: 950 (2012); https://doi.org/10.1002/cyto.a.22107
- 20. N. El Bilali, J. Duron, D. Gingras, and R. Lippé, *Journal of Virology*, **91**: E00320 (2017); https://doi.org/10.1128/JVI.00320-17
- 21. A. Skrynnik, *Proc. of Symp. 'Super-Resution in Different Dimensions' (June 2-3, 2015)* (Moscow: OJSC Human Stem Cell Institute: 2015), p. 87.
- 22. Yu. V. Zhulanov, B. F. Sadovskii, and I. V. Petryanov, *Soviet Physics Doklady*, 20, No. 6: 437 (1975).
- 23. Yu. V. Zhulanov, B. F. Sadovskii, and I. V. Petryanov, *Colloid Journal of the* USSR, 40, No. 4: 637 (1978).
- 24. W. B. Kunkel, *Journal of Applied Physics*, **19**, No. 11: 1056 (1948); https://doi.org/10.1063/1.1698010
- 25. Yu. V. Zhulanov, A. A. Lushnikov, and I. A. Nevskiy, *Izvestiya*, *Atmospheric and Oceanic Physics*, **21**, No. 11: 885 (1985).
- 26. Yu. V. Zhulanov, A. A. Lushnikov, and I. A. Nevskiy, *Izvestiya: Atmospheric and Oceanic Physics*, 22: 39 (1986).
- 27. Yu. V. Zhulanov, I. V. Petryanov, and B. F. Sadovskii, *Fizika Atmosfery i Okeana* (*Akademiia Nauk SSSR*), 14, No. 6: 520 (1978) (in Russian).
- 28. Yu. V. Zhulanov, B. F. Sadovskii, O. N. Nikitin, and I. V. Petryanov, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 242, No. 4: 800 (1978) (in Russian).
- 29. Yu. V. Zhulanov and I. V. Petryanov, *Doklady Earth Sciences*, 253, No. 4: 845 (1980) (in Russian).
- 30. Yu. V. Zhulanov, Measurement Techniques, 22, No. 9: 1138 (1979).
- N. Yu. Karneeva, Yu. V. Zhulanov, S. V. Belov, G. P. Pavlikhin, and K. A. Krasovitskaya, *Journal of Engineering Physics (Inzh. Fiz. Zhurn.*), 41, No. 3: 548 (1981) (in Russian).
- 32. Yu. V. Zhulanov, B. F. Sadovskii, and I. V. Petryanov, *Doklady Earth Sciences*, **240**, No. 1: 1329 (1978) (in Russian).
- 33. Yu. V. Zhulanov, V. Zagaynov, S. Yu, I. A. Nevskiy, and L. D. Stulov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Fizika Atmosfery i Okeana*, **22**: 29 (1986) (in Russian).
- V. Zagajnov, Yu. V. Zhulanov, A. A. Lushnikov, L. D. Stulov, I. Osidze, and M. Tsitskishvili, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Fizika Atmosfery i Okeana*, 23, No. 12: 1323 (1987) (in Russian).
- 35. D. J. Donaldson, H. Tervahattu, A. F. Tuck, and V. Vaida, Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 34, Nos. 1–2: 57 (2004); https://doi.org/10.1023/B:ORIG.0000009828.40846.b3
- 36. H. Tervahattu, A. Tuck, and V. Vaida, Cellular Origin and Life in Extreme Habitats and Astrobiology, 6: 153 (2004); https://doi.org/10.1007/1-4020-2522-X 10
- V. O. Targulian, N. S. Mergelov, and S. V. Goryachkin, *Eurasian Soil Science*, 50, No. 2: 185 (2017); https://doi.org/10.1134/S1064229317020120
- 38. G. Certini, R. Scalenghe, and R. A. Amundson, *European Journal of Soil Science*, 60, No. 6: 1078 (2009); https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01173.x
- 39. C. P. McKay, C. R. Stoker, J. Morris, G. Conley, and D. Schwartz, Advances in Space Research, 6, No. 12: 195 (1986); https://doi.org/10.1016/0273-

1177(86)90086-4

- 40. P. Coll, D. Coscia, N. Smith, M. C. Gazeau, S. I. Ramırez, G. Cernogora, G. Israel, and F. Raulin, *Planetary and Space Science*, **47**, Nos. 10–11: 1331 (1999); https://doi.org/10.1016/S0032-0633(99)00054-9
- 41. F. Raulin, Huygens: Science, Payload and Mission, 1177: 219 (1997).
- F. Raulin, P. Coll, N. Smith, Y. Benilan, P. Bruston, and M. C. Gazeau, Advances in Space Research, 24, No. 4: 453 (1999); https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)00087-3
- 43. Yu. V. Zhulanov, L. M. Mukhin, and D. F. Nenarokov, *Pisma v Astronomicheskii Zhurnal*, **12**, No. 2: 123 (1986) (in Russian).
- 44. Yu. V. Zhulanov, L. M. Mukhin, D. F. Nenarokov, A. A. Lushnikov, and I. V. Petryanov, *Doklady Earth Sciences (Doklady of the USSR Academy of Sciences: Earth Science Sections)*, **292**, No. 6: 1329 (1987) (in Russian).
- 45. Yu. V. Zhulanov, L. M. Mukhin, D. F. Nenarokov, A. A. Lushnikov, and I. V. Petryanov, *Doklady Earth Sciences (Doklady of the USSR Academy of Sciences: Earth Science Sections)*, **295**, No. 1: 67 (1987) (in Russian).
- 46. Yu. V. Zhulanov, L. M. Mukhin, and D. F. Nenarokov, *Doklady Earth Sciences* (*Doklady of the USSR Academy of Sciences: Earth Science Sections*), **295**, No. 2: 330 (1987) (in Russian).
- 47. Yu. V. Zhulanov, Colloid Journal of the USSR, 50, No. 2: 228 (1988).
- 48. B. U. Lee, Aerosol and Air Quality Research, **11**, No. 7: 921 (2011); https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.06.0081
- 49. H. Zhen, T. Han, D. E. Fennell, and G. A. Mainelis, *Journal of Aerosol Science*, 70: 67 (2014); https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.01.002
- 50. M. D. King and A. R. McFarland, *Aerosol Science and Technology*, **46**, No. 1: 82 (2012); https://doi.org/10.1080/02786826.2011.605400
- 51. A. J. Madonna, K. J. Voorhees, T. L. Hadfield, and E. J. Hilyard, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, **10**, No. 6: 502 (1999); https://doi.org/10.1016/S1044-0305(99)00023-9
- 52. V. I. Agol, Origins of Life, 7, No 2: 119 (1976); https://doi.org/10.1007/BF00935656
- 53. Y. Yoshikuni, T. E. Ferrin, and J. D. Keasling, *Nature*, **440**, No. 7087: 1078 (2006); https://doi.org/10.1038/nature04607
- 54. J. A. Gerlt and P. C. Babbitt, *Annual Review of Biochemistry*, **70**, No. 1: 209 (2001); https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.70.1.209
- 55. E. Zuckerkandl and L. Pauling, *Journal of Theoretical Biology*, **8**, No. 2: 357 (1965); https://doi.org/10.1016/0022-5193(65)90083-4
- 56. E. Zuckerkandl, *Journal of Molecular Evolution*, **14**, No. 4: 311 (1979); https://doi.org/10.1007/BF01732498
- 57. A. C. Forster and G. M. Church, *Molecular Systems Biology*, 2: 45 (2006); https://doi.org/10.1038/msb4100090
- M. Porcar, A. Danchin, V. de Lorenzo, V. A. Dos Santos, N. Krasnogor, S. Rasmussen, and A. Moya, Systems and Synthetic Biology, 5, Nos. 1–2:1 (2011); https://doi.org/10.1007/s11693-011-9084-5
- 59. E. Uhlmann, A. Peyman, G. Breipohl, and D. W. Will, *Angewandte Chemie International Edition*, 37, No. 20: 2796 (1998); https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981102)37:20%3C2796::AID-ANIE2796%3E3.0.CO;2-K
- 60. C. R. Woese, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 54, No. 6: 1546 (1965);

https://doi.org/10.1073/pnas.54.6.1546

- 61. T. H. Jukes, Nature, 246, No. 5427: 22 (1973); https://doi.org/10.1038/246022a0
- 62. E. V. Koonin, T. G. Senkevich, and V. V. Dolja, *Biology Direct*, 1, No. 1: 29 (2006); https://doi.org/10.1186/1745-6150-1-29
- 63. D. M. Kristensen, A. R. Mushegian, V. V. Dolja, and E. V. Koonin, *Trends in Microbiology*, **18**, No. 1: 11 (2010); https://doi.org/10.1016/j.tim.2009.11
- E. V. Koonin and V. V. Dolja, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 78, No. 2: 278 (2014); https://doi.org/10.1128/MMBR.00049-13
- 65. P. Hunter, *EMBO Reports*, 14, No. 5: 410 (2013); https://doi.org/10.1038/embor.2013.42
- 66. V. B. Pinheiro and P. Holliger, *Current Opinion in Chemical Biology*, **16**, Nos. 3– 4: 245 (2012); https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2012.05.198
- 67. M. Cao, N. Wang, P. Zhou, Y. Sun, J. Wang, S. Wang, and H. Xu, *Science China Chemistry*, **59**, No. 3: 310 (2016); https://doi.org/10.1007/s11426-015-5495-6
- 68. M. Page and C. Godin, *Journal of Chromatography A*, **50**: 66 (1970); https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)97917-2
- 69. H. R. Lerner and A. M. Mayer, *Phytochemistry*, **14**, No. 9: 1955 (1975); https://doi.org/10.1016/0031-9422(75)83104-9
- 70. R. J. Ryan, *Biochemistry*, **8**, No. 2: 495 (1969); https://doi.org/10.1021/bi00830a006
- M. T. C. P. Ribela and P. Bartolini, *Analytical Biochemistry*, 174, No. 2: 693 (1988); https://doi.org/10.1016/0003-2697(88)90075-9
- 72. E. Hippe, *Biochimica et Biophysica Acta*, **208**: 337 (1970); https://doi.org/10.1016/0304-4165(70)90255-2
- B. L. Hom, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) Protein Structure, 175, No. 1: 20 (1969); https://doi.org/10.1016/0005-2795(69)90140-8
- 74. H. Olesen, J. Rehfeld, B. L. Hom, and E. Hippe, *Biochimica et Biophysica Acta* (*BBA*) *Protein Structure*, **194**, No. 1: 67 (1969); https://doi.org/10.1016/0005-2795(69)90180-9
- 75. G. I. Tanev, Zhivotnovudni Nauki, 4: 123 (1967) (in Bulgarian).
- 76. S. Kaur and K. L. Bhatia, Indian Journal of Dairy Science, 43, No. 3: 411 (1990).
- 77. K. G. Chandy, R. A. Stockley, and D. Burnett, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie*, **361**, No. 12: 1855 (1980).
- B. Bendiak, L. D. Ward, and R. J. Simpson, *European Journal of Biochemistry*, 216, No. 2: 405 (1993); https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1993.tb18158.x
- 79. J. P. Ray, S. T. Mernoff, L. Sangameswaran, and A. L. de Blas, *Neurochemical Research*, **10**, No. 9: 1221 (1985); https://doi.org/10.1007/BF00964841
- 80. S. Bon, F. Rieger, and J. Massoulié, *European Journal of Biochemistry*, **35**, No. 2: 372 (1973); https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1973.tb02849.x
- 81. L. Kalinoski and L. T. Potter, FASEB Proceedings, 39, No. 3: 1008 (1980).
- 82. J. L. Phillips, Biochemical and Biophysical Research Communications, 114, No. 3: 998 (1983); https://doi.org/10.1016/0006-291X(83)90659-9
- 83. B. R. Sorensen and M. A. Shea, *Biophysical Journal*, **71**, No. 6: 3407 (1996); https://doi.org/10.1016/S0006-3495(96)79535-8
- 84. C. J. Oliver, K. F. Shortridge, and G. Belyanin, *Biochimica et Biophysica Acta* (BBA) — General Subjects, 437, No. 2: 589 (1976); https://doi.org/10.1016/0304-4165(76)90026-X
- 85. K. F. Shortridge, G. Belyavin, and C. J. Oliver, *Microbiology Letters*, **2**, No. 5: 33 (1976).

- M. Castagnola, D. V. Rossetti, L. Cassiano, F. Misiti, L. Pennacchietti, B. Giardina, and I. Messana, *Electrophoresis*, 17, No. 12: 1925 (1996); https://doi.org/10.1002/elps.1150171220
- 87. G. M. Rothe, *Electrophoresis*, 9, No. 7: 307 (1988); https://doi.org/10.1002/elps.1150090705
- 88. K. Felgenhauer, Zeitschrift für Klinische Chemie und Klinische Biochemie, 9, No. 5: 455 (1971).
- 89. K. Horiike, H. Tojo, T. Yamano, and M. Nozaki, *Journal of Biochemistry*, 93, No. 1: 99 (1983); https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jbchem.a134183
- 90. M. Pagé and C. Godin, *Biochimica et Biophysica Acta*, **194**, No. 1: 329 (1969); https://doi.org/10.1016/0005-2795(69)90212-8
- 91. K. Horiike, Biochemistry International, 4, No. 5: 477 (1982).
- 92. B. Sablonniere, P. Lefebvre, P. Formstecher, and M. Dautrevaux, *Journal of Chromatography A*, 403: 183 (1987); https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)96352-0
- S. K. Lim, M. E. Burba, and A. C. Albrecht, *Chemical Physics Letters*, 216, Nos. 3–6: 405 (1993); https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)90117-J
- 94. M. E. Burba and S. K. Lim, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, No. 31: 11839 (1995); https://doi.org/10.1021/j100031a009
- 95. C. A. Lantz, Isolation and Partial Physiochemical Characterization of a Peptic Fragment (Residues 307-385) of Bovine Serum Albumin Which Exhibits Steroid-Binding Activity. Estimation of Its Stokes (Molecular) Radius by a Novel Thin-Film Dialysis Technique (PhD Thesis) (Chapel Hill, North Carolina, USA: University of North Carolina at Chapel Hill: 1979).
- 96. S. Demassie and J. P. Lachance, *Journal of Chromatography*, **89**, No. 2: 251 (1974); https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)99400-2
- 97. L. Yang, H. Liang, T. E. Angelini, J. Butler, R. Coridan, J. X. Tang, and G. C. Wong, *Nature Materials*, **3**, No. 9: 615 (2014); https://doi.org/10.1038/nmat1195
- 98. Q. Zhao, W. Chen, Y. Chen, L. Zhang, J. Zhang, and Z. Zhang, Bioconjugate Chemistry, 22, No. 3: 346 (2011); https://doi.org/10.1021/bc1002532
- X. Huang, L. M. Bronstein, J. Retrum, C. Dufort, I. Tsvetkova, S. Aniagyei,
 B. Stein, G. Stucky, B. McKenna, N. Remmes, D. Baxter, C. Kao, and B. Dragnea,
 Nano Letters, 7, No. 8: 2407 (2007); https://doi.org/10.1021/nl0710831
- 100. M. Le Maire, B. Arnou, C. Olesen, D. Georgin, C. Ebel, and J. V. Møller, *Nature Protocols*, 3, No. 11: 1782 (2008); https://doi.org/10.1038/nprot.2008.177
- 101. M. Castagnola, D. V. Rossetti, F. Misiti, L. Cassiano, B. Giardina, and I. Messana, Journal of Chromatography A, 792, Nos. 1–2: 57 (1997); https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00920-5
- 102. J. R. DeLoach and K. Andrews, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 8, No. 6: 537 (1986).
- 103. J. R. DeLoach and K. Andrews, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 8, No. 6: 546 (1986).
- 104. A. Zayas-Santiago, A. D. Marmorstein, and L. Y. Marmorstein, *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, **52**, No. 7: 4907 (2011); https://doi.org/10.1167/iovs.10-6595
- 105. S. Aimoto and F. M. Richards, *Journal of Biological Chemistry*, 256, No. 10: 5134 (1981).
- 106. G. Zuber, E. Dauty, M. Nothisen, P. Belguise, and J. P. Behr, Advanced Drug

Delivery Reviews, 52, No. 3: 245 (2001); https://doi.org/10.1016/S0169-

409X(01)00213-7

- 107. E. Mastrobattista, M. A. Van Der Aa, W. E. Hennink, and D. J. Crommelin, Nature Reviews Drug Discovery, 5, No. 2: 115 (2006); https://doi.org/10.1038/nrd1960
- 108. Y. B. Lim, E. Lee, Y. R. Yoon, M. S. Lee, and M. Lee, Angewandte Chemie International Edition, 47, No. 24: 4525 (2008); https://doi.org/10.1002/anie.200800266
- 109. V. Percec, J. Heck, M. Lee, G. Ungar, and A. Alvarez-Castillo, Journal of Materials Chemistry, 2, No. 10: 1033 (1992); https://doi.org/10.1039/JM9920201033
- K. Matsuura, K. Watanabe, T. Matsuzaki, K. Sakurai, and N. Kimizuka, An-110. gewandte Chemie International Edition, 49, No. 3: 9662 (2010); https://doi.org/10.1002/anie.201004606
- 111. H. D. Nguyen and C. L. Brooks, *Nano Letters*, 8, No. 12: 4574 (2008); https://doi.org/10.1021/nl802828v

¹N. N. Semenov Federal Research Centre for Chemical Physics, R.A.S, 4, Kosygin Str.,

²Scientific Research Institute of Physical Chemistry named after L. Ya. Karpov, 10. Vorontsovo Field Str.

105064 Moscow, Russian Federation

¹ Fig. 1. An example of the output of a multicycle histogram and the raw experimental data with the separation by the particle size.

² Fig. 2. A table with the experimental data: the counting indices of the smaller particles (d > 0.15µm) almost stably exceed 90 (in the first measurement mode) and 5000 (in the second measurement mode), while the large particle (of $0.25-0.3 \mu m$) distribution does not exceed 12.5 (in the first measurement mode) and 720 (in the second measurement mode). The additive fraction of the particles with d from 0.3 μ m to 1.5 μ m and higher, whose concentrations' range from 0.1 to 2–3 (in the first measurement mode) and are stably less than 200 (in the second measurement mode), does not exceed 10 (in the first measurement mode) or $n \cdot 100$ (in the second measurement mode).

³ Fig. 3. Dynamic mode of counting of the particles with different sizes, allowing establishing cross-correlations between the counting trends for the particles of different sizes.

⁴ Fig. 4. Example of the graphical user-interface window for multichannel counting (4 channels and two comparison windows).

⁵ Fig. 5. Accumulation of the particle counting signal (*a*); narrow calibration particle size distribution (beads) (b); a wide noisy particle size distribution (c) for aerosol particles after ultrasonic dispersion in a nebulizer.

⁶ Fig. 6. Sequential signal accumulation cycles indicated by the different colours in the software. ⁷ Fig. 7. Reproducibility of the particle counting statistics approximation for equivalent atmospheric conditions.

Fig. 8. Abnormal peaks on the right side of the 'spectrum' with the large particle sizes.

⁹ Fig. 9. The possible sources of the counting artefacts when using calibration latexes: (a) particle size difference (heterodispersity) and deviation of the particle shape from the spherical one; (δ) particle aggregation and adhesion to the surface, including the formation of 'plumes' of the adhered material (the counter registers two aggregated particles as one large particle); (a) the presence of binary particles, some of which are 'broken'/'burst'; (z) the presence of broken and deformed particles during explosion or implosion; (∂) the presence of anomalous chain aggregates containing three or more particles of different sizes and varying degrees of ellipticity, as well as the particles with the outer shells; (e) the presence of anisotropic particles with the sputtering shadows significantly differing from those obtained from the spherical particles.

¹¹⁹⁹⁹¹ Moscow, Russian Federation

PACS numbers: 52.77.-j, 52.80.Tn, 78.60.Fi, 78.60.Hk, 78.67.Bf, 81.15.Gh, 82.33.Xj

Характеристики та параметри перенапруженого наносекундного розряду між електродою з алюмінію й електродою з халькопіриту в азоті та його застосування для синтези тонких плівок

О. К. Шуаібов, О. Й. Міня, А. О. Малініна, Р. В. Грицак, О. М. Малінін, М. П. Чучман, З. Т. Гомокі

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», пл. Народна, 3, 88000 Ужгород, Україна

Наведено характеристики та параметри перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тисків 13,3 і 101,3 кПа, який запалювався між електродою з алюмінію й електродою з халькопіриту (CuInSe₂). В процесі мікровибухів неоднорідностей на робочих поверхнях електрод у сильному електричному полі в міжелектродний об'єм вносяться пари алюмінію і пари халькопіриту. Це створює передумови для синтези тонких плівок на основі четверного халькопіриту — CuAlInSe₂, які осаджувалися на кварцовій або скляній пластинах, встановлених біля розрядного проміжку. Досліджено імпульси напруги на розрядному проміжку величиною d = 1 мм, струму, а також імпульсний енергетичний внесок у розряд. Методом емісійної спектроскопії з часовим розріжненням досліджено спектри випромінювання плазми, що уможливило встановити основні збуджені продукти розпаду молекули халькопіриту й енергетичні стани атомів та однозарядних йонів Алюмінію, Купруму й Індію, які утворюються в розряді. Методом числового моделювання параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду на основі парів алюмінію та халькопіриту в азоті шляхом розв'язання Больцманнова кінетичного рівняння для функції розподілу електронів за енергіями розраховано температуру та густину електронів у плазмі, питомі втрати потужности розряду на основні електронні процеси і їхні константи швидкости в залежності від величини параметра E/N для плазми парогазових сумішей на основі азоту, парів алюмінію та халькопіриту.

The characteristics and parameters of the overvoltage nanosecond discharge in nitrogen at pressures of 13.3 and 101.3 kPa, which is ignited between the electrode made of aluminium and the electrode of a chalcopyrite (CuInSe₂). In the process of microexplosions of inhomogeneities on the working surfaces of the electrodes in a strong electric field, aluminium

vapours and chalcopyrite vapours are introduced into the interelectrode volume. This creates the preconditions for the synthesis of thin films based on quadruple chalcopyrite CuAlInSe₂, which are deposited on a quartz or glass plates installed near the discharge gap. The voltage pulses on the discharge interval of d = 1 mm, the current as well as the pulse energy contribution to the discharge are studied. Plasma radiation spectra are investigated by the method of emission spectroscopy with time resolution, which allows establishing the main excited decay products of the chalcopyrite molecule and the energy states of atoms and single-charged ions of aluminium, copper and indium formed in the discharge. By the method of numerical modelling of plasma parameters of overstressed nanosecond discharge based on aluminium and chalcopyrite vapours in nitrogen by solving the Boltzmann kinetic equation for the energy distribution function of electrons, the temperature and density of electrons in plasma, specific discharge power losses and their rate constants depending on the value of the parameter E/N for plasma vapour-gas mixtures based on nitrogen, aluminium vapour and chalcopyrite are calculated.

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, синтеза тонких плівок.

Key words: overvoltage nanosecond discharge, synthesis of thin films.

(Отримано 20 жовтня 2020 р.)

1. ВСТУП

В останні роки тематика дослідження фізики та техніки нано- і субнаносекундних розрядів високого тиску в газах, які ініційовані при сильному перенапруженні розрядних проміжків типу «голка-площина» або «голка-голка», інтенсивно розвивається [1-3], а самі розряди знаходять все ширше коло застосувань у різних плазмових технологіях [4, 5]. Емісійні характеристики подібних розрядів, як і перенапружених іскрових розрядів мікросекундної тривалости [6, 7], в значній мірі визначаються спектральними лініями атомів і йонів матеріялу електрод (мідь, цинк, алюміній, залізо або різні напівпровідники) [8-10], які мають важливе значення при визначенні основних параметрів такої плазми різними оптико-спектроскопічними методиками.

Так, в огляді [11] розглянуто оптичні характеристики іскрового наносекундного розряду в повітрі й азоті атмосферного тиску, де в спектрах випромінювання прикатодної плазми виявлено континуум з характерним максимумом, а також смуги другої додатньої системи молекули азоту, спектральні лінії N II, H I (656, 285 нм), а також спектральні лінії матеріялу катоди. Температура прикатодної плазми даного розряду складала 0,5–1,8 eB, а концентрація електронів у ньому досягала $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³, що відпо-

відало ступеню йонізації плазми у 10⁻².

Результати дослідження характеристик сильнострумового наносекундного розряду, ініційованого пучком утікаючих електронів в азоті, наведено в [12]. При запалюванні розряду в системі алюмінійових електрод типу «голка-площина» (при віддалі між електродами d = 2 мм) поблизу вершини катоди-голки спостерігалися мініструмені плазми. В спектрах випромінювання даного розряду спостерігались інтенсивні спектральні лінії Al I i Al II: 396,4, 396,12, 622,62, 623,17, 704,21, 705,66, 706,36 нм. Аналіза осцилограм світіння плазми на переходах Al i Al II показала, що вони мають рекомбінаційний характер.

В [13, 14] наведено емісійні характеристики плазми на основі парів міді та заліза, які теж вносилися в розрядний проміжок перенапруженого наносекундного розряду в газах за рахунок мікровибухів природніх неоднорідностей на поверхні електрод (ектонний механізм внесення матеріялу електрод у плазму [15]). При d=3 мм і тисках повітря або азоту у 30, 50 і 100 торр в такому розряді формувався пучок утікаючих електронів, за якого з плазми найбільшою була інтенсивність випромінювання на переходах другої додатньої системи молекули Нітроґену. Струмені блакитного кольору ґенерувалися в розряді на азоті, коли використовувалася катода з неіржавійної сталі. Для катоди з міді при тисках газів у 30 і 50 торр ґенерувалися плазмові струмені зеленого кольору. Дослідження спектрів випромінювання перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тисків у 100–200 торр показало, що плазма з центральної частини розрядного проміжку випромінює лише інтенсивні смуги молекули Нітроґену. Для контраґованого розряду у повітрі чи азоті за тиску у 200 торр в спектрі випромінювання реєструвався характерний широкосмуговий континуум у діяпазоні довжин хвиль 200-800 нм, спектральні лінії йонів Нітроґену (N II), лінії атома Оксиґену та смуги радикала NO. З плазми в околі вістря катоди переважало випромінювання атомів Al I, Fe I і йонів Fe II. Тривалість випромінювання спектральної лінії з $\lambda = 521,8$ нм Си I на відповідній осцилограмі з зони розряду в околі вістря мідної голки складала 1 мкс, що значно переважало тривалість збудження $\tau = 2.5$ нс. Це може бути зумовлено ефективною передачею енергії від молекул Нітроґену в метастабільному стані ($N_2(A^3\Sigma_u^+)$) атомам Купруму (Cu I($^2D_{5/2}$)).

Газодинамічні процеси в перенапруженому наносекундному розряді, ініційованому втікаючими електронами в повітрі, розглянуто в [16]. Дослідження проведені шляхом візуалізації зображень плазми за допомогою лазерного монітора та тіньових методик аналізи зображень. Встановлено, що в даному типі розряду утворюються пари металу, які за час порядку 1 мкс потрапляють у міжелектродний проміжок, де відбувається збудження їх і йонізація. Частина цих парів разом з продуктами плазми протягом часу у 2,5 мс виносилася в радіяльному напрямі під дією газодинамічних процесів і осідала на стінках розрядної камери в формі наноструктурованих плівок.

В [17, 18] представлено інші результати успішної синтези наноструктур з використанням високовольтного імпульсного розряду. Так, в [17] були синтезовані та досліджені нанодисперсні оксиди Плюмбуму, Стануму, Бісмуту, Вольфраму, Молібдену і нановіскери на основі оксидів Стануму-Плюмбуму, Бісмуту-Плюмбуму-Стануму та Молібдену. Зокрема, було виділення свинцю та свинцю з бісмутом у формі нанодисперсних оксидів із стопів Pb-Sn, Pb-Sn-Bi. В [18] наведено результати синтези та характеристики сформованих наночастинок силіцію діяметром у 3-5 нм в імпульсно-періодичному субмікросекундному розряді. Експерименти проводились як за значного неузгодження опору навантаження (плазми) з вихідним опором модулятора високовольтних імпульсів, так і за узгодження між цими опорами.

В [19] повідомлялося про виготовлення тонкоплівкового сонячного елемента $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ (CIASe) на основі послідовного процесу селенізації металевих прекурсорів. В кращих сонячних елементах на основі CIASe оптимальний вміст Алюмінію Al/(In + Al) складав 0,2. Порівняння цих значень з аналогічними елементами, виготовленими без Алюмінію, показали значне поліпшення ефективности пристрою внаслідок збільшення ширини забороненої зони поглинача в четверних стопах типу CIASe.

Тому представляє значний практичний інтерес і розробка нових плазмових методів синтези тонких наноструктурованих плівок на основі четверного халькопіриту типу $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$. В даній статті наведено результати дослідження електричних і оптичних характеристик плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродою з алюмінію і електродою з халькопіриту в середовищі азоту; на основі продуктів розпорошення електрод синтезовано тонкі плівки з парів потрійного халькопіриту та продуктів його деструкції в плазмі й алюмінію, досліджено їхні спектри пропускання; змодельовано параметри плазми досліджуваного розряду шляхом розв'язання Больцманнового кінетичного рівняння для функції розподілу електронів за енергіями для випадку плазми, в якій одночасно присутні як пари алюмінію, так і пари халькопіриту.

2. ТЕХНІКА Й УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Перенапружений розряд наносекундної тривалости запалювався між алюмінійовою та халькопіритовою (CuInSe₂) електродами в герметизованій діелектричній камері. Схему розрядного пристрою та системи для осадження тонких плівок з плазми парів матеріялу електрод наведено в [2, 3, 20]. Віддаль між електродами складала 1 мм. Розрядна камера відкачувалася форвакуумною помпою до залишкового тиску у 10 Па, а після в камеру напускали азот. Діяметер циліндричних електрод дорівнював 5 мм, а радіюс закруглення їхньої робочої торцевої поверхні був однаковим для обох електрод і дорівнював ≈ 3 мм.

Запалювання перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тисків у 13,3 і 101,3 кПа відбувалося за допомогою високовольтного модулятора біполярних імпульсів напруги з загальною тривалістю імпульсів напруги у 50–150 нс за амплітуд додатніх і неґативних складових $\pm 20-40$ кВ. Частота повторення імпульсів напруги — 100 Гц, оскільки за більших частот відбувалося значне нагрівання розрядного пристрою. Осцилограми імпульсів напруги на розрядному проміжку й осцилограми імпульсів струму реєструвалися за допомогою широкосмугового ємнісного подільника напруги, поясу Роговського та широкосмугового осцилографа 6ЛОР-04 з часовим розріжненням на рівні 2–3 нс.

Для реєстрації спектрів випромінювання плазми використовувався монохроматор МДР-2 та фотопомножувач ФЭУ-106. Сиґнал з фотопомножувача надходив на підсилювач і фіксувався з використанням амплітудно-цифрового перетворювача в автоматизованій системі міряння спектрів на дисплеї персонального комп'ютера. Випромінювання розряду досліджувалося в спектральній області 200-650 нм.

3. ПРОСТОРОВІ Й ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Результати контрольних експериментів з дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду за різних тисків повітря чи азоту в системах, коли застосовувалися дві однакові електроди з алюмінію, наведено в [12], а для електрод з халькопіриту — в [2, 3]. В обох випадках розряд був просторово однорідним, що завдячує передйонізації газового середовища від супутнього рентґенівського випромінення та від пучка утікаючих з плазми електронів [1, 21]. Об'єм розряду залежав від частоти слідування імпульсів напруги. Режим «точкового розряду» досягався лише за частот повторення імпульсів напруги в діяпазоні f = 40-150 Гц, а зі збільшенням частоти до 1000 Гц об'єм плазми газорозрядного випромінювача зростав до 100 мм³.

Характерні осцилограми імпульсів напруги та струму для перенапружених наносекундних розрядів між двома металевими і напівпровідниковими (CuInSe₂) електродами наведено в [10, 22, 23] за тисків повітря або азоту в діяпазоні 5–101 кПа. Осцилограми напруги та струму були у формі згасаючих у часі осциляцій тривалістю близько 7–10 нс, що зумовлено неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятора з опором навантаження. На рисунках 1 і 2 наведено осцилограми напруги, струму й імпульсної потужности для перенапруженого наносекундного розряду між електродою з алюмінію й електродою з халькопіриту за тисків азоту у 13,3 та 101,3 кПа.

Неузгодження вихідного опору ґенератора високовольтних імпульсів напруги з опором навантаження у вигляді плазми наносекундного розряду спостерігалося за тисків азоту у 13,3 та 101,3 кПа (рис. 1, 2). Повна тривалість осциляцій напруги на проміжку та розрядного струму досягала 450 нс за тривалости окремих



Рис. 1. Осцилограми струму, напруги й імпульсної потужности перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію і з халькопіриту (CuInSe₂) за тиску азоту у 13,3 кПа.¹



Рис. 2. Осцилограми струму, напруги та імпульсної потужности перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію і з халькопіриту за тиску азоту у 101,3 кПа.²

осциляцій напруги у 7–10 нс, струму біля 70 нс. Короткотривалі осциляції найліпше проявлялися на осцилограмах напруги. На осцилограмах струму вони були в значній мірі проінтеґровані за часом внаслідок великої сталої часу поясу Роговського, який використовувався в цих дослідженнях. Максимальна величина спаду напруги на розрядному проміжку складала 10-25 кВ, враховуючи додатню та від'ємну амплітуди напруги. Максимальна амплітуда струму досягала 300 А.

Найбільша величина імпульсної потужности розряду досягалася в перші 110–130 нс з моменту його запалювання та сягала 5 МВт. Зростання тиску азоту від 13,3 до 101,3 кПа приводило до збільшення максимальної імпульсної потужности з 0,8 до 5,0 МВт, а енергія окремого електричного імпульсу при цьому зростала з 75,1 до 410,7 мДж, тобто збільшувалася в 5,5 разів (рис. 1, 2).

4. ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Контрольні дослідження випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду проводились у повітрі й азоті (p = 5-101 кПа), який запалювався між двома електродами з алюмінію та між двома електродами з халькопіриту (CuInSe₂) [3, 10, 20, 22, 23]. Для ідентифікації окремих спектральних ліній і смуг у спектрах випромінювання розряду використовувалися довідники [24-26].

Спектри випромінювання плазми та результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома, однозарядного йона Al, а також спектральних ліній і молекулярних смуг продуктів розпаду молекули CuInSe₂ в плазмі перенапруженого наносекундного розряду між електродою з алюмінію та халькопіриту за тисків азоту у 13,3 і 101 кПа наведено на рис. З і 4 та в табл. 1 і 2.

В спектрах випромінювання розряду на сумішах повітря з домішками парів алюмінію [22] були зареєстровані широкі смуги випромінювання з максимумами в спектральних інтервалах 410– 420 нм і 300–390 нм. Найбільшу інтенсивність випромінювання цих смуг одержано за тисків повітря у 100–200 кПа. В перенапруженому наносекундному розряді з ектонним внесенням парів алюмінію в розрядний проміжок на арґоні ці смуги в спектрах випромінювання плазми були відсутні. В [27] наведено результати дослідження спектрів катодолюмінесценції наноструктурованої кераміки оксиду Алюмінію. Спектер катодолюмінесценції був подібним до спектру, який був одержаний у наших експериментах з дослідження емісійних характеристик плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію за тисків повітря у 101–202 кПа. В даних спектрах основною була смуга випромінювання з максимумом при $\lambda = 410-420$ нм (енергія кван-



Рис. 3. Спектер випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між алюмінійовою та халькопіритовою електродами за тиску азоту у 13,3 кПа.³



Рис. 4. Спектер випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між алюмінійовою та халькопіритовою електродами за $p(N_2) = 101,3 \text{ к}\Pi a.^4$

тів — 3,0 еВ), до якої прилягала більш широка короткохвильова смуга з максимумами енергії квантів при E = 3,4, 3,8, 4,3 еВ. Ультрафіолетові смуги фото- і катодолюмінесценції наноструктурованої кераміки оксиду Алюмінію пов'язують з випромінюванням F⁺центрів, які утворені Оксиґеновими вакансіями [28].

За тисків азоту у 13,3 і 103,3 кПа спектральні лінії атомів і йонів, — продуктів матеріялу електрод і розпаду молекул повітря в плазмі, — спостерігалися на фоні неперервного випромінювання, яке може бути зумовлено тепловим і рекомбінаційним випромінюванням плазми. Це може бути і широкосмугове випромінювання наноструктур оксиду Алюмінію, оскільки в азоті «технічної чистоти», що застосовувався, були домішки кисню на рівні 0,5–1,0%.

на ју-	I	1
юзарядного йо эну в перенапן	${ m Tep}{ m M}_{ m sepx}$	Kf 200
ліній атома, одн піриту й Нітроґ	${ m Tepm}_{{}_{{ m H}{ m M}{ m H}{ m H}{ m H}{ m H}{ m H}{ m H}}$	1 .2 2 D
х спектральних молекул халько юту у 13,3 кПа.	$E_{\scriptscriptstyle m sepx}$, eB	7 10
іыш інтенсивни уктів розпаду івся за тиску аз	$E_{_{ m HN XH}},{ m eB}$	1 90
кації найбіл к смуг прод цо запалюва	Об'єкт	L.,
льтати ідентифі ж молекулярниз дному розряді, ı	$I_{ m excu}$, відн. од.	1 50
ЩЯ 1. Резу гію, а тако 7 наносекун	$\lambda_{ m radu}$, HM	011 00
ТАБЛИ Алюміғ женому	Nē	-

Š	λ_{radm} , HM	$I_{ m excn},$ відн. од.	Об'ект	$E_{_{ m HN HH}},{ m eB}$	$E_{_{ m aepx}},{ m eB}$	${\rm Tepm}_{_{\rm HIMH}}$	${\rm Tep}_{{ m m}_{ m Bepx}}$
1	214,89	1,50	Cu I	1,39	7,18	$4s^{2} {}^{2}D$	$5f^{2}F^{0}$
2	218, 17	1,46	Cu I	0,00	5,68	$4s$ 2S	$4p^{\prime}\ ^2P^0$
က	219,56	1,85	Cu II	8,78	14,43	$4p~^3D^0$	$4d$ 3F
4	219.95	1,77	Cu I	1,39	7,02	$4s^{2} \ ^{2}D$	$4p'' \ ^2D^0$
NO.	221,45	1,43	Cu I	1,39	6,98	$4s^{2} \ ^{2}D$	$4p'' \ ^2P^0$
9	225,80	1,60	Al I	0,00	5,49	$3p$ $^2P^0$	$7s$ ^{2}S
2	239,07	0,43	Al II	13,07	18,26	$4p~^3P^0$	$10d \ ^3D$
ø	261,83	0,34	Cu I	1,39	6,12	$4s^{2} \ ^{2}D$	$5p$ $^2P^0$
6	284,02	0,30	Al I	4,02	8,39	3d ² D	$3d$ $^2D^0$
10	306, 34	0,40	Cu I	1,64	5,68	$4s^{2} \ ^{2}D$	$4p^{\prime}\ ^2P^0$
11	308, 21	0,50	Al I	0,00	4,02	$3p$ $^2P^0$	$3d$ 2D
12	309, 27	0,86	Al I	0,01	4,02	$3p$ $^2P^0$	$3d$ 2D
13	313,60	0,54	\mathbf{N}_2^2	Дpy	га додатня систе	ема С $^{3}\Pi_{u}^{+}$ -В $^{3}\Pi_{g}^{+}$ (2;1)
14	315,93	0,90	\mathbf{N}_2	Дру	га додатня систе	ема С $^{3}\Pi_{u}^{+}$ - $\mathbf{B}^{3}\Pi_{g}^{-+}$ (1;0)
15	324, 75	0,64	Cu I	0	3,82	4s ² S	$4p$ $^2P^0$
16	327, 39	0,50	Cu I	0	3, 39	$4s$ 2S	$4p$ $^2P^0$
17	329,05	0,37	Cu I	5,07	8,84	$4p'~^4F^0$	4d' ⁴ F
18	337, 13	1,71	\mathbf{N}_2^2	Дpy	га додатня систе	ема С $^{3}\Pi_{u}^{+}$ -В $^{3}\Pi_{g}^{+}$ ((0:0)
19	344,60	0,42	\mathbf{N}_2^2	Дpy	га додатня систе	ема С ${}^{3}\Pi_{u}{}^{+}-{ m B}{}^{3}\Pi_{g}{}^{+}$ (4;5)
20	353,67	0,61	\mathbf{N}_2^2	Дру	га додатня систе	ема С $^{3}\Pi_{u}^{+}$ - $\mathbf{B}^{3}\Pi_{g}^{+}$ (1;2)
21	357,69	1,28	\mathbf{N}_2	Дpy	га додатня систе	ема С $^{3}\Pi_{u}^{+}$ - $\mathrm{B}^{3}\Pi_{g}^{-+}$ (0;1)
22	371,05	0,34	\mathbf{N}_2	Дру	га додатня систе	ема $C^{3}\Pi_{u}^{+}-B^{3}\Pi_{x}^{-+}$ ((2;4)

Š	$\lambda_{ m radu}$, HM	І _{експ} , відн. од.	Об'єкт	$E_{_{ m HN HH}},{ m eB}$	$E_{\scriptscriptstyle m sepx},{ m eB}$	${\operatorname{Tep}}_{{\operatorname{H}}_{{\operatorname{HH}}{\operatorname{HH}}}}$	${ m Tepm}_{ m sepx}$
23	375,54	0,50	\mathbf{N}_2	Друг	га додатня систе	ема $\mathrm{C}^3\Pi_u^{\ ^+}\!\!-\!\mathrm{B}^3\Pi_g^{\ ^+}$	(1;3)
24	380, 49	0,60	\mathbf{N}_2	Друг	га додатня систе	ема $\mathrm{C}^3\Pi_u^{+}-\mathrm{B}^3\Pi_g^{-+}$	(0;2)
25	394,30	0,46	\mathbf{N}_2	Друг	га додатня систе	ема $\mathrm{C}^3\Pi_{\mathrm{u}}^{+}-\mathrm{B}^3\Pi_{g}^{-+}$	(2;5)
26	394,40	0,45	Al I	0,00	3,14	$3p$ $^2P^0$	$4s$ 2S
27	396, 15	0,47	Al I	0,01	3,14	$3p$ $^2P^0$	$4s$ 2S
28	402, 26	0,76	Cu I	3,79	6,87	$4p$ $^2P^0$	5d ² D
29	405,67	0,61	Al II	15,47	18,52	$3s^4d~^1D$	$3s^{15}p ^1P^0$
30	409, 48	0,60	\mathbf{N}_2	Друг	га додатня систе	ема $\mathbf{C}^3 \Pi_u^{\ +} - \mathbf{B}^3 \Pi_g^{\ +}$	(4;8)
31	410, 17	0,58	In I	I	3,02	$5s^25p$ $^2P^0$	$5s^2 6s \ ^2 S_{1/2}$
32	420,05	0,43	\mathbf{N}_2	Друг	га додатня систе	ема $\mathbf{C}^3 \Pi_u^{\ ^+} - \mathbf{B}^3 \Pi_g^{\ ^+}$	(2;6)
33	423,65	0,49	\mathbf{N}_2	Друг	га додатня систе	ема $\mathrm{C}^3\Pi_u^{\ ^+}\!\!-\!\mathrm{B}^3\Pi_g^{\ ^+}$	(1;2)
34	434, 36	0,35	\mathbf{N}_2	Друг	га додатня систе	ема $\mathrm{C}^3\Pi_u^+ - \mathrm{B}^3\Pi_g^+$	(0;4)
35	441, 67	0,64	\mathbf{N}_2	Друг	га додатня систе	ема $\mathrm{C}^3\Pi_u^+ - \mathrm{B}^3\Pi_g^+$	(3;8)
36	451, 13	0,72	In I	0, 27	3,02	$5s^25p$ $^2P^0$	$5s^26s \ ^2S_{1/2}$
37	459,97	0,60	\mathbf{N}_2	Друг	га додатня систе	ема $\mathrm{C}^3\Pi_u^+ - \mathrm{B}^3\Pi_g^+$	(2;4)
38	500, 515	1,11	II N	25,50	27,97	3s ⁵ P	$3p$ $^5P^0$
39	515,83	0,47	Cu I	5,69	8,09	$4p'~^2P^0$	$5s' \ ^2D$
40	556, 69	0,55	Se II				
41	566, 66	0,80	II N	18,46	20,65	$2s^2 2p 3s \ ^3 P^0$	$2s^2 2p 3p$ $^3 D$
42	618, 86	1,36	Cu II	14,99	16,99	$4p^{\prime\prime}~^1D^0$	$5d$ 3F

Продовження ТАБЛИЩ 1.

О. К. ШУАІБОВ, О. Й. МІНЯ, А. О. МАЛІНІНА та ін.

зядного йона гапруженому	рм _{верх}	
гома, однозај оѓену в перег	Te	1
льних ліній ал іриту та Нітро	${\rm Tep}_{{}^{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{$	
вних спектра кули халькоп y 101,3 кПа.	$E_{\scriptscriptstyle m Bepx},{ m eB}$	1
більш інтенси розпаду моле тиску азоту ;	$E_{_{\mathrm{HII}\mathrm{XH}}},\mathrm{eB}$	
фікації най г продуктів алювався за	Об'ект	1
ультати іденти экулярних сму озряді, що зап	I _{експ} , відн. од.	
1ЩЯ 2. Рез нію та моле кундному р	$\lambda_{ m ra6n}$, HM	
ТАБЛІ Алюміі наносеі	N₀	

Š	$\lambda_{ m rafur}$, HM	І _{екси} , відн. од.	06'ект	$E_{_{\mathrm{HW}\mathrm{HH}}},\mathrm{eB}$	$E_{\scriptscriptstyle m nenx},~ m eB$	Терм _{нижн}	Tepm _{nenx}	I
-	214,89	3,88	Cu I	1,39	7,18	$4s^2$ 2D	$5f^{2}F^{0}$	1
0	218, 17	2,33	Cu I	0,00	5,68	$4s$ 2S	$4p'~^2P^0$	
က	219,56	3,41	Cu II	8,78	14, 43	$4p$ $^3D^0$	$4d$ 3F	
4	219,95	2,32	Cu I	1,39	7,02	$4s^2$ 2D	$4p'' \ ^2D^0$	
5 L	221,45	2,34	Cu I	1,39	6,98	$4s^2$ 2D	$4p^{\prime\prime}~^2P^0$	
9	225,80	2,5	Al I	0,00	5,49	$3p$ $^2P^0$	$7s$ ^{2}S	
2	239,07	1,08	Al II	13,07	18, 26	$4p$ $^3P^0$	$10d$ 3D	
ø	261,83	0,92	Cu I	1,39	6,12	$4s^2$ 2D	$5p$ $^2P^0$	
6	284,02	1,66	Al I	4,02	8,39	$3d$ 2D	$3d$ $^2\mathrm{D}^0$	
10	306, 34	1,3	Cu I	1,64	5,68	$4s^2$ 2D	$4p'\ ^2P^0$	
11	308, 21	1,59	Al I	0,00	4,02	$3p$ $^2P^0$	3d ² D	
12	309, 27	2,30	Al I	0,01	4,02	$3p$ $^2P^0$	$3d$ 2D	
13	313,60	0,86	\mathbf{N}_2^2	~	Цруга додатня с	истема $C^3\Pi_u^+-B^3\Gamma$	${ m I}_{g}^{+}\left(2;1 ight)$	
14	315,93	0,80	\mathbf{N}_2^2	~	Пруга додатня с	истема $C^3\Pi_u^+$ - $B^3\Gamma$	${ m I}_{g}^{+}(1;0)$	
15	324, 75	2,6	Cu I	0	3,82	$4s$ 2S	$4p$ $^2P^0$	
16	327, 39	2,38	Cu I	0	3, 39	$4s$ 2S	$4p$ $^2P^0$	
17	329,05	2,03	Cu I	5,07	8,84	$4p'$ $^4F^0$	$4d' \ ^4F$	
18	337, 13	1,27	\mathbf{N}_2^2	~	Цруга додатня с	истема $C^3\Pi_u^+-B^3\Gamma$	$I_{g}^{+}(0;0)$	
19	344,60	1,25	\mathbf{N}_2	~	Пруга додатня с	истема $\mathrm{C}^3\Pi_u^{\ +}\mathrm{-B}^3\Gamma$	$I_{g}^{+}(4;5)$	
20	353,67	0,73	\mathbf{N}_2	~	Пруга додатня с	истема $\mathrm{C}^3\Pi_u^{\ +}\mathrm{-B}^3\Gamma$	$I_{g}^{+}\left(1;2 ight)$	
21	357,69	1,67	\mathbf{N}_2	~	Пруга додатня с	истема $\mathrm{C}^3\Pi_u^{\ +}-\mathrm{B}^3\Gamma$	${ m I}_{g}^{+}\left(0;1 ight)$	
22	371.05	0.77	N,		Пруга додатня с	истема $C^3\Pi_{}^+-B^3\Gamma$	$I_{\sigma}^{+}(2:4)$	

Š	$\lambda_{ m radu},~{ m HM}$	$I_{ m excu},$ відн. од.	Об'ект	$E_{_{\mathrm{HIXH}}},\mathrm{eB}$	$E_{ m sepx}, { m eB}$	Терм _{нижн}	Tepm _{sepx}
23	375,54	0,84	\mathbf{N}_2		Друга додатня	система $C^3\Pi_u^{+}-B^3\Pi_{-}$	$_{g}^{+}(1;3)$
24	380, 49	0,71	\mathbf{N}_2^2		Друга додатня	система $C^3\Pi_u^{+}-B^3\Pi_{-}$	$_{g}^{+}(0;2)$
25	394, 30	2,08	\mathbf{N}_2		Друга додатня	система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_n$	$_{g}^{+}(2;5)$
26	394,40	2,57	Al I	0,00	3,14	$3p$ $^2P^0$	4s ² S
27	396, 15	2,94	Al I	0,01	3,14	$3p$ $^2P^0$	$4s$ 2S
28	402, 26	1,95	Cu I	3,79	6,87	$4p$ $^2P^0$	5d ² D
29	405,67	1,78	Al II	15,47	18,52	$3s4d$ 1D	$3s15p\ ^{1}P^{0}$
30	409, 48	2,7	\mathbf{N}_2		Друга додатня	система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_n$	$_{g}^{+}$ (4;8)
31	410, 17	1,4	In I		3,02	$5s^25p$ $^2P^0$	$5s^26s \ ^2S_{1/2}$
32	420,05	1,58	\mathbf{N}_2		Друга додатня	система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_n$	$_{g}^{+}(2;6)$
33	423,65	1,85	\mathbf{N}_2		Друга додатня	система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_d$	$_{g}^{+}$ (1;2)
34	434, 36	1,27	\mathbf{N}_2		Друга додатня	система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_n$	$_{g}^{+}(0;4)$
35	441,67	2,18	\mathbf{N}_2		Друга додатня	система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_0$	$_{g}^{+}(3;8)$
36	451, 13	3,56	In I	0, 27	3,02	$5s^25p$ $^2P^0$	$5s^26s \ ^2S_{1/2}$
37	459,97	2,76	\mathbf{N}_2		Друга додатня	система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_d$	$_{g}^{+}(2;4)$
38	500, 515	4,41	II N	25,50	27,97	3s ⁵ P	$3p$ $^5P^0$
39	515,83	1,50	Cu I	5,69	8,09	$4p^{\prime}~^2P^0$	$5s' \ ^2D$
40	556, 69	1,22	Se II				
41	566, 66	2,9	II N	18,46	20,65	$2s^2 2p 3s \ ^3 P^0$	$2s^2 2p 3p^{-3} D$
42	618, 86	2,66	Cu II	14,99	16,99	$4p^{\prime\prime}~^1D^0$	$5d$ 3F

Продовження ТАБЛИЩ 2.

Як випливає з дослідження низькоенергетичної лазерної плазми на основі халькопіриту [29], атоми Купруму й Індію найменше зв'язані в молекулі халькопіриту; тому лінійну частину спектру випромінювання плазми зумовлено, переважно, окремими спектральними лініями атомів і однозарядних йонів Купруму й Індію, як і для газорозрядної плазми на основі повітря атмосферного тиску [30]. Спектер випромінювання газової складової найбільше проявлявся за атмосферного тиску повітря та складався переважно з інтенсивних смуг другої додатньої системи молекули Нітроґену в спектральному інтервалі 280–390 нм, що характерно для дифузної стадії перенапруженого наносекундного розряду [31], а також спектральних ліній N I, N II, які характерні для спектрів випромінювання іскрового розряду в повітрі атмосферного тиску [32].

Виходячи з цього, в спектрах випромінювання плазми парогазових сумішей на основі алюмінію, продуктів дисоціяції молекули халькопіриту, азоту та продуктів дисоціяції його молекул спектер випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду в спектральному інтервалі 200–240 нм складався з групи близько розташованих спектральних ліній атома й однозарядного йона Купруму, а також ліній атома й однозарядного йона Алюмінію (табл. 1, 2). Спектральні лінії Купруму були аналогічні тим, що були виявлені в спектрах випромінювання перенапруженого наносекундного розряду між мідними чи халькопіритовими електродами в повітрі атмосферного тиску при віддалі між мідними електродами d = 1, 2 мм [2].

Група інтенсивних спектральних ліній і смуг розташована в спектральному діяпазоні 250–390 нм (табл. 1, 2). Для даної ділянки спектру найбільш характерними були спектральні лінії атомів Купруму й Алюмінію, а також яскраві смуги другої додатньої системи молекули Нітроґену. Наявність інтенсивних смуг молекули Нітроґену системи $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ вказує на те, що у функції розподілу електронів за енергіями «присутні» й електрони, енергії яких знаходяться в діяпазоні 9–18 еВ і які є відповідальними за випромінювання молекули Нітроґену в спектральному діяпазоні 290–410 нм.

Випромінювання атомів Індію у видимій ділянці довжин хвиль було представлено спектральними лініями 410,17, 451,13 нм Іп І. В спектрі випромінювання плазми проявлялася також характеристична спектральна лінія з довжиною хвилі 500,5 нм N II, яка часто спостерігається в спектрах випромінювання наносекундних розрядів у повітрі атмосферного тиску [30]. Характеристичні спектральні лінії атома Купруму видимого діяпазону спектру 510,55, 515,83, 521,04, 556,69 нм Си І були малоінтенсивними, на відміну від випадку плазми перенапруженого наносекундного розряду між мідними електродами в азоті чи повітрі, коли відбувався ефективний процес передачі енергії від молекул Нітроґену в метастабільних станах атомам Купруму [13, 14].

В червоній області спектру за інтенсивністю виділялася спектральна лінія однозарядного йона Купруму 618,86 нм Си II, інтенсивність якої збільшувалася майже в два рази при збільшенні тиску азоту від 13,3 до 101,3 кПа.

У жовто-червоній ділянці в спектрі випромінювання плазми (рис. 3, 4) зареєстровано континуум, інтенсивність якого зростала при збільшенні довжини хвилі в діяпазоні 550–665 нм, на фоні якого спостерігались окремі спектральні лінії малої інтенсивности та молекулярні смуги, що можуть бути віднесені до випромінювання молекул Селену та продуктів дисоціяції їх у плазмі розряду. Більш точна ідентифікація ліній і смуг на цій ділянці спектру вимагає використання спектрофотометра з вищим спектральним розріжненням.

Збільшення тиску азоту від 13,3 до 101,3 кПа по різному вплинуло на інтенсивність різних груп спектральних ліній, продуктів матеріялу електрод. З найбільш інтенсивних короткохвильових ліній атома Купруму (в діяпазоні спектру 200-225 нм) максимальний ріст інтенсивности одержано для $\lambda = 214,89$ нм – в 2,6 рази. Для інтенсивної ж йонної лінії Купруму 219,56 збільшення інтенсивности було теж відчутним — в 1,6 рази. В спектральній області 225-310 нм найбільшу інтенсивність мали лінії атома Алюмінію, найінтенсивніша з яких 309,27 нм Al I зростала за інтенсивністю в 2,7 разів. Для йонної лінії Алюмінію з даної ділянки спектру 239,07 нм Al II збільшення інтенсивности склало 2,5 рази. В більш довгохвильовій області довжин хвиль 310-410 нм найбільш інтенсивними були лінії 324,75, 327,39, 329,05 нм Cu I, 394,40, 396,15 нм Al I і 405,67 нм Al II. Інтенсивність всіх цих ліній при збільшенні тиску азоту зростала в 3-4 рази. У видимій ділянці спектру найбільш інтенсивна спектральна лінія 451,13 нм In I збільшувалася за інтенсивністю за атмосферного тиску азоту в 2,4 рази, а інтенсивність йонної лінії 405,67 нм Al II збільшувалася в майже три рази.

Інтенсивність випромінювання йонної лінії 500,51 нм N II за атмосферного тиску азоту збільшувалася в чотири рази.

Густина електронів у плазмі перенапружених розрядів наносекундної тривалости і ектонним механізмом розпорошення матеріялу електрод може досягати $10^{16}-10^{17}$ см⁻³ [33]. Тому механізм утворення збуджених йонів металів (Cu, Al) в плазмі може визначатися процесами збудження їх електронами. Після цього в післясвітінні розряду починають проявлятися процеси електронйонної рекомбінації. Так, для йонів Цинку відповідні ефективні перерізи збудження електронами досягають 10^{-16} см² [34].

Але, виходячи з пічкової структури імпульсів струму, важли-

вими можуть бути і процеси ступінчатого збудження та ступінчатої йонізації через відповідні метастабільні стани, які характерні для сильнострумових розрядів підвищеного тиску [35]. Тому ймовірним механізмом утворення двозарядних йонів Купруму й Алюмінію в основному енергетичному стані, які в процесах рекомбінації приводять до утворення відповідних однозарядних йонів і атомів у збуджених станах виступають і ступінчаті процеси збудження та йонізації з метастабільних рівнів металів.

Збільшення тиску азоту сприяє зростанню інтенсивности спектральних ліній атомів Купруму, Індію і їхніх однозарядних йонів внаслідок збільшення ефективности рекомбінаційного механізму за високих тисків буферного газу [36], а також у процесах ступінчатого збудження та йонізації відповідних атомів при зростанні енергетичних внесків у плазму за атмосферного тиску азоту. Основною особливістю внесення парів міді й індію в плазму, що досліджувалася, виступає реакція дисоціяції молекули халькопіриту, а утворення збуджених атомів і однозарядних йонів Алюмінію й Арґону більш ймовірно відбувається в процесах прямого та ступінчатого електронного збудження і йонізації.

Зростання інтенсивности спектральної лінії 405,67 нм Al II з ростом тиску повітря може бути зумовлене збільшенням ефективности рекомбінації двозарядних йонів Алюмінію з електронами. На наявність у плазмі іскрових розрядів мікросекундної тривалости між алюмінійовими електродами вказують результати [7], де в спектрах випромінювання плазми спостерігали лінії двозарядних йонів, зокрема, лінію з довжиною хвилі $\lambda = 371,3$ нм Al III. Алюміній по відношенню до молекул повітря та халькопіриту є легкозбуджуваним і легкойонізовним елементом досліджуваної плазми. Тому з великою ймовірністю однозарядні та двозарядні йони, в першу чергу, Алюмінію можуть утворюватися безпосередньо в процесі мікровибухів природніх неоднорідностей на поверхні алюмінійової електроди [15].

На рисунках 5 і 6 наведено осцилограми світіння перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тиску у 13,3 кПа, коли розряд запалювався в дифузному вигляді. Було одержано осцилограми світіння плазми на УФ-переходах другої додатньої системи молекули Нітроґену та на переходах, що відповідають спектральним лініям: 396,15 нм Al I, 451,13 нм In I і 500,09 нм N II. Осцилограми світіння на смугах другої додатньої системи молекули Нітроґену у видимій області спектру (409,48, 423,65, 441,67 і 459,7 нм N₂) були подібними до представлених на рис. 5. Відбір випромінювання проводився з центру розрядного проміжку; тому ці осцилограми є усередненими по поперечному перерізу плазми розряду.

Повна тривалість світіння на цих переходах молекули Нітроґену, як у працях [8, 12, 13] з результатами, близькими до на-



Рис. 5. Осцилограми випромінювання плазми на смугах другої додатньої системи молекули Нітроґену в УФ-діяпазоні спектру: 337,13 нм N_2 (1), 357,69 нм N_2 (2), 375,54 нм N_2 (3) з плазми перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тиску у 13,3 кПа.⁶



Рис. 6. Осцилограми випромінювання плазми на спектральних лініях атомів Алюмінію, Індію й однозарядного йона Нітроґену: 396,15 нм Al I (1), 451,13 нм In I (2), 500,09 нм N II (3) з плазми перенапруженого наносекундного розряду в азоті ($p = 13.3 \text{ к}\Pi a$).⁷

ших досліджень перенапруженого наносекундного монополярного розряду в системі електрод «голка-площина» (при d = 2 мм; азот, повітря; p = 100, 760 торр), складала 60-80 нс на піввисоті осцилограми (рис. 5). Світіння на цих переходах молекули Нітроґену відбувається на дифузній стадії розряду до приходу відбитих хвиль у результаті неузгоджености опору плазми з вихідним опором високовольтного модулятора.

Тривалість світіння йонної лінії Нітроґену 500,09 нм N II в порівняні з тривалістю світіння на переходах атомів Алюмінію й Індію була найменшою та складала на піввисоті інтенсивности близько 45–50 нс, а тривалість світіння на переході з довжиною хвилі у 396,15 нм Al I складала \approx 70–80 нс. При цьому для осцилограми випромінювання спектральної лінії Алюмінію характерною була наявність двох максимумів, перший з яких мав низьку амплітуду та досягався за часу $\tau = 50$ нс, а другий (основний) спостерігався за $\tau = 100-110$ нс. Перший максимум може бути зумовлений прямим або ступінчатим збудженням атомів Алюмінію електронами розряду, а другий максимум може мати рекомбінаційну природу. Як і в [8, 13], тривалість світіння на атомних переходах була вищою, ніж на переходах однозарядних йонів, а повна тривалість на переходах атома Алюмінію досягала 1,5 мкс. Це зумовлено відбором випромінення з області формування струменів парів алюмінію та відсутністю усереднення по апертурі плазми [8].

5. ПАРАМЕТРИ ПЛАЗМИ

На основі величин інтенсивности випромінювання спектральних ліній плазми в області довжин хвиль 200–650 нм (табл. 1, 2), а також враховуючи дані про часи розпаду збуджених станів атомів і однозарядних йонів металів за різними радіяційними каналами [37], були розраховані відносні заселеності їх у збуджених станах:

$$\frac{N_j}{g_j} = \sum_k \frac{\lambda_{jk} I_{jk}}{A_{jk} g_j}, \qquad (1)$$

де λ — довжина хвилі випромінювання, A — ймовірність переходу, I — інтенсивність спектральної лінії, g — статистична вага рівня, індекси j, k позначають верхні та нижні рівні випромінювального переходу.

На основі одержаної заселености збуджених станів атомів і йонів будувався Больцманнів розподіл у лінійному вигляді. Розподіл натурального логаритму для заселености збуджених станів атомів і йонів за енергіями (E) дає можливість аналізувати особливості утворення збуджених станів, оцінити співвідношення концентрацій атомів і йонів, визначати температуру (T_e) та концентрацію (N_e) електронів у плазмі; також можливо було робити висновки відносно йонізаційної рівноваги. Оскільки в межах близько розміщених енергетичних станів можливі безвипромінювальні переходи, що приводить до перерозподілу заселености між ними, то для них необхідна додаткова статистична обробка [37]. Для визначення електронної температури найліпший результат одержано при статистичній обробці енергетичних рівнів, між якими енергетичний проміжок не переважав 0,2 eB. Робоча формула для розрахунків —

$$T_e = \frac{\Delta E}{\Delta \ln\left(\frac{N}{g}\right)}.$$
 (2)

Апроксимація експериментальних точок лінійною залежністю проводилася за умови мінімуму суми відхилень. А для визначення концентрації електронів за допомогою рівняння Саха при статистичній обробці з $\Delta E < 0.5$ eB, робоча формула [38] —

$$n_{e} = 2 \frac{I_{2} A_{1} g_{1} \lambda_{2}}{I_{1} A_{2} g_{2} \lambda_{1}} 6,0436 \cdot 10^{21} T_{e}^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{2} - E_{1}}{T_{e}}\right),$$
(3)

де індекс 2 відноситься до йона, 1 -до атома. Підставляючи в (3) температуру електронів та енергію верхнього рівня (в еВ) одержимо електронну концентрацію в см⁻³.

На рисунку 7 наведено результати розрахунків температури електронів у плазмі розряду в азоті атмосферного тиску. При розрахунках використано інтенсивності випромінювання спектральних ліній атома Купруму зі спектрального діяпазону 200–310 нм (табл. 2). Після статистичної обробки даних в межах рівнів з близькими енергіями розподіл став придатним для одержання температури електронів плазми.

Оцінки концентрації електронів (N_e) в розряді за атмосферного тиску азоту газопарової суміші показали, що вона дорівнює $\approx 4,7\cdot 10^{17}$ см⁻³. Зі зменшенням тиску азоту до 5,3 кПа величина N_e зменшувалася до 1,4·10¹⁶ см⁻³.



Рис. 7. Залежність заселености збуджених станів атома Купруму в перенапруженому наносекундному розряді між електродами з алюмінію та халькопіриту за різних тисків азоту: 5,3 і 101 кПа.⁸

6. СПЕКТРИ ПРОПУСКАННЯ ВИПРОМІНЕННЯ ПЛІВКАМИ ХАЛЬКОПІРИТУ

Коефіцієнт поглинання УФ-світла плівками потрійного халькопіриту CuInSe₂ є значним і заходиться в діяпазоні (4–6)·10⁵ см⁻¹ [39]. У видимій і близькій інфрачервоній областях спектру коефіцієнт поглинання потрійного халькопіриту зменшується до 10⁴ см⁻¹, а у діяпазоні довжин хвиль 1000–1200 нм він ще значно зменшується (до 10 см⁻¹). З цього також випливає необхідність розширення забороненої зони даного напівпровідника і збільшення коефіцієнта поглинання в інфрачервоній області спектру. Це може бути реалізовано шляхом трансформації сполуки CuInSe₂ в тонкі плівки четверного халькопіриту типу CuAlInSe₂ [19].

Типові спектри пропускання УФ-випромінення дейтерійової лампи синтезованими нами тонкими плівками, ймовірно, на основі четверної сполуки типу CuAlInSe₂, в спектральному діяпазоні 200–500 нм за різних тисків азоту наведено на рис. 8. Методику та техніку даного експерименту наведено в [40, 41].

Пропускання синтезованих з складових плазми алюмінію та потрійного халькопіриту тонких плівок в порівнянні з пропусканням підкладинки зменшувалося до 3–4 разів, і для плівки, яку було синтезовано із використанням перенапруженого наносекундного розряду в азоті, було мінімальним за атмосферного тиску. Форми спектрів пропускання плівок, синтезованих за тисків азоту у 13,3 і 101,3 кПа, були близькими. Зменшення пропускання тонкої плівки, яку було синтезовано за атмосферного тис-



Рис. 8. Спектри пропускання світла плівками, які були осаджені на кварцових підкладинках, за різних тисків азоту в розрядній камері і при зондуванні їх випроміненням дейтерійової лампи: 0 — без зразка; 1 — чисте кварцове скло; 2 — електроди, одна з яких — CuInSe₂, за тиску азоту у 13,3 кПа; 3 — електроди, одна з яких — CuInSe₂, а друга — з алюмінію, за тиску азоту у 101,3 кПа.⁹

ку азоту, в порівнянні з пропусканням плівки, синтезованої за тиску азоту у 13,3 кПа, може бути зумовлено меншою товщиною плівки, що була синтезована за низького тиску газу, оскільки енергетичний внесок у плазму за атмосферного тиску азоту переважав у 5,5 разів відповідний внесок за тиску азоту у 13,3 кПа; тому кількість розпорошеної речовини матеріялу електрод була більшою за атмосферного тиску азоту.

Із заміною газорозрядної широкосмугової ультрафіолетової лампи на теплову були досліджені спектри пропускання цих же плівок у діяпазоні довжин хвиль 400-800 нм. В цьому випадку теж основні особливості спектрів пропускання синтезованих тонких плівок на основі розпорошення потрійного халькопіриту та алюмінію за різних тисків азоту корелювали з наведеними вище результатами для УФ-діяпазону спектру (рис. 8).

7. ВИСНОВКИ

Таким чином, встановлено, що за тисків азоту у 13,3 та 101,3 кПа між електродою з алюмінію й електродою з халькопіриту (CuInSe₂) за міжелектродної віддалі у 1 мм запалюється перенапружений наносекундний розряд з імпульсною електричною потужністю до 5,0 МВт і енергетичним внеском у плазму за один імпульс до 0,41 Дж; розряд носить дифузний характер на початкових стадіях, а після контраґується, на що вказує наявність інтенсивного континууму, характерного для контраґованих іскрових розрядів атмосферного тиску.

Дослідження спектральних характеристик плазми на основі парогазових сумішей азоту, алюмінію та халькопіриту (CuInSe₂) показало, що найбільш інтенсивними є спектральні лінії атома й однозарядного йона Купруму в інтервалі довжин хвиль 200–225 нм, а також лінії атомів і однозарядних йонів Алюмінію в спектральному інтервалі 225-310 нм. З йонних ліній у спектрі випромінювання плазми виділялася лінія 618,86 нм Си II. Всі спектральні лінії атомів і йонів металів, які були складовими матеріялу електрод, спостерігалися на фоні континууму. Збільшення тиску азоту від 13,3 до 101,3 кПа приводило переважно до збільшення інтенсивности випромінювання спектральних ліній металів і смуг другої додатньої системи молекули Нітроґену, а також до збільшення яскравости континууму.

На основі проведених вимірів відносної інтенсивности окремих спектральних ліній атомів і йонів Al, Cu й In, враховуючи встановлення локальної термодинамічної рівноваги в плазмі, яка досліджувалася, можливе проведення оцінок температури та густини електронів методом Орштейна. Так, оцінки температури електронів у плазмі розряду показали, що за тиску азоту $p(N_2) = 101,3$

кПа величина температури електронів складала $T_e \approx 0.82$ eB. Густина ж електронів у розряді при збільшенні тиску азоту від 5,3 до 101,3 кПа зростала від $1.4 \cdot 10^{-16}$ до $4.7 \cdot 10^{-17}$ см⁻³.

Наявність у спектрах випромінювання плазми основних спектральних ліній атомів і однозарядних йонів Алюмінію, Купруму й Індію дає змогу допустити можливість осадження тонкої наноструктурованої плівки четверного халькопіриту $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ за межами розрядної плазми на поверхні твердої діелектричної підкладинки, як це було реалізовано для плівок потрійного халькопіриту.

Дослідження спектрів пропускання зондувального випромінення в діяпазоні довжин хвиль 200–800 нм плівками на основі потрійного халькопіриту та парів алюмінію, які були синтезовані імпульсним газорозрядним методом в азоті, показало, що найменшим є пропускання для тонких плівок, які були синтезовані за атмосферного тиску азоту; ймовірно, що синтезована з продуктів деструкції електрод тонка плівка належить до четверного халькопіриту CuAlInSe₂, проте дане питання потребує більш ретельної аналізи складу синтезованої плівки.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
- O. K. Shuaibov, A. A. Malinin, and A. N. Malinin, New Gas-Discharge Methods for Obtaining Selective Ultraviolet and Visible Radiation and the Synthesis of Nanostructures of Transition Metal Oxides [Monograph] (Uzhgorod: Publishing House UzhNU 'Hoverla': 2019).
- A. K. Shuaibov, A. I. Minya, A. A. Malinina, R. V. Gritsak, and A. N. Malinin, Ukr. J. Phys., 65, No. 5: 400 (2020); https://doi.org/10.15407/ujpe65.5.400
- 4. A. Bataller, J. Koulakis, S. Pree, and S. Putterman, *Applied Physics Letters*, 105: 223501 (2014); https://doi.org/10.1063/1.4902914
- 5. M. V. Erofeev, M. A. Shulepov, and V. F. Tarasenko, *International Journal* of Applied and Fundamental Research, 1: 8 (2016) (in Russian).
- 6. J. P. Walters and H. V. Malmstadt, Analytical Chemistry, 37, No. 12: 1484 (1965); https://doi.org/10.1021/ac60231a010
- L. F. Strelkov and A. A. Yankovskii, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 19, No. 4: 605 (1973) (in Russian).
- D. V. Beloplotov, V. I. Lomaev, D. A. Sorokin, and V. F. Tarasenko, *Journal of Physics: Conference Series*, 652, No. 5: 012012 (2015); https://doi.org/10.1088/1742-6596/652/1/012012
- A. M. Ampilov, E. M. Barkhudarov, Yu. N. Kozlov, I. A. Kossy,
 M. A. Misyakan et al., *Plasma Physics*, 45, No. 3: 268 (2019) (in Russian).
- A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, Z. T. Gomoki, A. A. Malinina, A. N. Malinin, V. V. Danilo, Yu. Yu. Bilak, and Ya. Ch. Kolozhvari, HSOA Jounal of Biotech Research & Biochemistry, 3, No. 1: 100005 (2020);

https://doi.org/10.24966/BRB-0019/100005

- L. P. Babich, T. V. Loiko, and V. A. Zuckerman, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 160, No. 7: 49 (1990) (in Russian).
- 12. D. V. Beloplotov, V. F. Tarasenko, and M. I. Lomaev, *Optika Atmosfery i* Okeana, 29, No. 2: 96 (2016) (in Russian).
- 13. D. V. Beloplotov, V. I. Lomaev, D. A. Sorokin, and V. F. Tarasenko, *Journal* of *Physics: Conference Series*, 652: 012012 (2015).
- 14. D. V. Beloplotov, M. I. Lomaev, and V. F. Tarasenko, *Optika Atmosfery i Okeana*, **28**, No. 4: 349 (2015) (in Russian).
- 15. G. A. Mesyats, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 38: 567 (1995); https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199506a.0601
- D. V. Beloplotov, M. V. Trigub, V. F. Tarasenko, G. S. Evtushenko, and M. I. Lomaev, *Optika Atmosfery i Okeana*, 29, No. 2: 157 (2016) (in Russian).
- 17. V. G. Kudryavy, Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 2: 53 (2009) (in Russian).
- Vincent A. Vons, Lous C. P. M. de Smet, David Munao et al., J. Nanopart. Res., 13: 4867 (2011); https://doi.org/10.1007/s11051-011-0466-0
- 19. J. Lopez-Garcia, M. Placidi, X. Fontane, V. Izguierdo-Roca, M. Espindola et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 132: 245 (2015).
- O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, A. O. Malinina, O. M. Malinin, and I. V. Shevera, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, 19, No. 1: 189 (2021).
- A. M. Boychenko, V. F. Tarasenko, E. Kh. Baksht, A. G. Burachenko, M. V. Erofeev, and A. N. Tkachev, *Journal of Technical Physics*, 83, No. 3: 61 (2013) (in Russian).
- A. Shuaibov, A. Minya, A. Malinina, A. Malinin, and Z. Gomoki, *Highlights in BioScience*, 3: 20211 (2020); https://doi.org/10.36462/H.BioSci.20211
- A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, R. V. Hrytsak, A. A. Malinina, and A. N. Malinin, Advances in Nanoscience and Nanotechnology, 4, No. 1: 1 (2020).
- 24. A. R. Striganov, Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (Moscow: Atomizdat: 1966).
- 25. NIST Atomic Spectra Database Lines Form; https:// physics.nist.gov/ PhysRefData/ASD/lines_form.html
- 26. R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra* (Moscow: Inostr. Lit. Publishing House: 1949) (Russian translation).
- 27. V. S. Kortov, A. E. Ermakov, A. F. Zatsepin, M. A. White, S. V. Nikiforov et al., *Solid State Physics*, **50**, No. 5: **916** (2008) (in Russian).
- 28. I. V. Gassenkova, N. I. Mukhurov, and Yasin Mokhsin Vakhioh, *Dokl. BGUIR*, **2**, No. 96: 114 (2016) (in Russian).
- 29. I. E. Kacher, A. K. Shuaibov, M. Yu. Regan, and A. I. Dashchenko, *Thermal Physics of High Temperatures*, **40**, No. 6: 880 (2002) (in Russian).
- 30. R. M. van der Horst, T. Verreycken, E. M. van Veldhuizen, and P. J. Bruggeman, J. Phys. D: Appl. Phys., 45: 345201 (2012); https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/34/345201
- 31. D. V. Beloplotov, M. I. Lomaev, D. A. Sorokin, and V. F. Tarasenko, *Journal of Technical Physics*, **88**, No. 6: 819 (2018) (in Russian).
- 32. D. V. Beloplotov, M. I. Lomaev, D. A. Sorokin, and V. F. Tarasenko, *Journal of Technical Physics*, 88, No. 6: 819 (2018) (in Russian).

- Dmitry Levko and Laxminarayan L. Raja, *Physics of Plasmas*, 22: 123518 (2016); https://doi.org/10.1063/1.4939022
- 34. A. N. Gomonai, Journal of Applied Spectroscopy, 82, No. 1: 17 (2015); https://doi.org/10.1007/s10812-015-0057-4
- 35. R. Shyker, Y. Binur, and A. Szoke, *Phys. Rev. A*, **12**, No. 2: 512 (1975); https://doi.org/10.1103/PhysRevA.12.515
- 36. L. M. Biberman, V. S. Vorob'ev, and I. T. Yakubov, *Kinetics of Nonequilibrium Low-Temperature Plasmas* (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
- 37. P. L. Smith, C. Heise, J. R. Esmond, and R. L. Kurucz, Atomic Spectral Line Database from CD-ROM 23 of R. L. Kurucz (Cambridge: Smithsonian Astrophysical Observatory: 1995); http://cfa-www.harvard.edu/amp
- 38. V. Lochte-Holtgreven, *Plasma Research Methods* (Moscow: Mir: 1971) (Russian translation).
- 39. G. F. Novikov and M. V. Gapanovich, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 187, No. 2: 173 (2017) (in Russian).
- V. M. Holovey, K. P. Popovych, M. V. Prymak, M. M. Birov, V. M. Krasilinets, and V. I. Sidey, *Physica B*, 450: 34 (2014); https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.059
- O. J. Minya, V. M. Krasilinets, O. K. Shuaibov, I. V. Shevera, Z. T. Gomoki, M. M. Chavarga, A. M. Solomon, and V. I. Mikla, *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*, Iss. 46: 84 (2019) (in Ukrainian).

Uzhhorod National University, 3, Narodna Square, UA-88000 Uzhhorod, Ukraine

CA 66666 C 2miorou, C kruine

¹ Fig. 1. Oscillograms of current, voltage and pulse power of overvoltage nanosecond discharge between the electrodes made of aluminium and chalcopyrite (CuInSe₂) at a nitrogen pressure of 13.3 kPa.

 2 Fig. 2. Oscillograms of current, voltage and pulse power of overvoltage nanosecond discharge between the electrodes made of aluminium and chalcopyrite at a nitrogen pressure of 101.3 kPa.

101.3 kPa. ³ Fig. 3. Spectrum of plasma radiation of overvoltage nanosecond discharge between the aluminium and chalcopyrite electrodes at a nitrogen pressure of 13.3 kPa.

⁴ Fig. 4. The radiation spectrum of the plasma of the overvoltage nanosecond discharge between the aluminium and chalcopyrite electrodes at $p(N_2) = 101.3$ kPa.

⁵ **TABLE 1.** Results of identification of the most intense spectral lines of the atom, singlecharged aluminium ion, as well as molecular bands of decay products of chalcopyrite and nitrogen molecules in an overvoltage nanosecond discharge ignited at a nitrogen pressure of 13.3 kPa.

⁶ Fig. 5. Oscillograms of plasma radiation on the bands of the second positive system of the nitrogen molecule in the UV-range of the spectrum: 337.13 nm N₂ (1), 357.69 nm N₂ (2), 375.54 nm N₂ (3) from the plasma of the overvoltage nanosecond discharge in nitrogen at a pressure of 13.3 kPa.

⁷ Fig. 6. Oscillograms of plasma radiation on the spectral lines of atoms of aluminium, indium and single-charged nitrogen ion: 396.15 nm Al I (1), 451.13 nm In I (2), 500.09 nm N II (3) from plasma overvoltage nanosecond discharge in nitrogen (p = 13.3 kPa).

 8 Fig. 7. The dependence of the population of the excited states of the copper atom in the overvoltage nanosecond discharge between the electrodes of aluminium and chalcopyrite at different nitrogen pressures: 5.3 and 101 kPa.

⁹ Fig. 8. Spectra of light transmission by films, which were deposited on quartz substrates, at different pressures of nitrogen in the discharge chamber and when probing them with deuterium lamp radiation: 0—without sample; 1—pure quartz glass; 2—electrodes: one of CuInSe₂ at a nitrogen pressure of 13.3 kPa; 3—electrodes: one of CuInSe₂, the second of aluminium at a nitrogen pressure of 101.3 kPa.

PACS numbers: 79.20.Ds, 79.20.Eb, 81.07.Bc, 81.15.Fg, 81.16.Mk, 81.16.Rf

Одержання плівок із упорядкованою структурою за лазерностимульованого випаровування водного розчину мідного купоросу

I. І. Бондар¹, В. В. Суран¹, О. Й. Міня¹, А. К. Шуаібов¹, В. М. Красилинець², А. М. Соломон²

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», пл. Народна, 3, 88000 Ужгород, Україна ²Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88000 Ужгород, Україна

Наведено методику, техніку та результати дослідження структурування поверхні скла за лазерно-стимульованого випаровування водних розчинів мідного купоросу з поверхні скляної підкладинки в повітрі атмосферного тиску. Використовувалося випромінення лазера з довжиною хвилі ґенерації $\lambda = 1,06$ мкм. Тривалість лазерних імпульсів складала 40 нс, частота їхнього слідування f = 1 Гц. В дослідженнях використовувалися дві практично однакові за об'ємами та розмірами краплі одновідсоткового водного розчину мідного купоросу. В експерименті одна з цих крапель опромінювалася лазерним випроміненням, а інша залишалася контрольною. Густина потужности лазерного випромінення на поверхні досліджуваної краплі розчину ≈1,8 10¹⁰ Вт/м². Тривалість опромінювання лазерним випроміненням досліджуваної краплі дорівнювала тривалості повного висихання контрольної краплі та складала 210 хв. При цьому із обох крапель на поверхні скла утворилися плівки, які істотно відрізняються між собою. Контрольна плівка є однорідною та не має структури. А плівка, яку одержано під дією лазерного випромінення, є сильно структурованою. Структура цієї плівки містить як упорядковані, так і неупорядковані елементи. Характерні розміри цих елементів складали близько 0,1–2 мкм. Дослідження спектрів пропускання одержаних плівок у видимій області спектру (400-800 нм) показали, що пропускання контрольної плівки залежить від довжини хвилі світла; воно відчутно зменшується при переході до світлових хвиль з великими довжинами хвиль. Пропускання ж плівки, утвореної під дією лазерного випромінення, приблизно в 2-3 рази менше за пропускання контрольної плівки, але воно практично не залежить від довжини хвилі випромінення. Ре-

зультати наших досліджень вказують на принципову можливість одержання відносно прозорих плівок із упорядкованими структурами методом опромінення потужнім наносекундним лазерним випроміненням водних розчинів солей перехідних металів.

The methodology, technique and results of investigation of structurization of a glass surface at laser-stimulated evaporation of water solutions of copper vitriol from a surface of a glass substrate in air of atmospheric pressure are presented. We used laser radiation with a wavelength of $\lambda = 1.06 \mu m$. The duration of the laser pulses was 40 ns; their frequency was f = 1 Hz. The studies used two drops of one percent water solution of copper sulphate, which were almost identical in volume and size. In the experiment, one of these drops was irradiated with laser radiation, and the other one remained as a control one. The power density of laser radiation on the surface of the investigated drop of solution was $1.8 \cdot 10^{10}$ W/m^2 . The duration of laser irradiation of the investigated drop was equal to the duration of complete drying of the control drop and was 210 minutes. In this case, from both drops on the surface of the glass, films were formed and they differ significantly from each other. The control film is homogeneous and has no structure. Moreover, the film, which is obtained under the action of laser radiation, is highly structured. The structure of this film contains both ordered and unordered elements. The typical dimensions of these elements were of about $0.1-2 \mu m$. Studies of the transmission spectra of the obtained films in the visible region of the spectrum (400-800 nm) showed that the transmission of the control film depends on the wavelength of light; it is significantly reduced in the transition to light waves with large wavelengths. The transmission of film formed under the action of laser radiation is approximately 2-3 times less than the transmission of the control film, but it is almost independent on the wavelength of the radiation. The results of our investigation indicate the fundamental possibility of obtaining relatively transparent films with ordered structures by irradiation with a powerful nanosecond laser radiation of aqueous solutions of salts of transition metals.

Ключові слова: випромінювання лазера на ітрій-алюмінійовому ґранаті, водний розчин мідного купоросу, лазерно-стимульоване випаровування, плівки, мікрофотографії, упорядкована структура, спектри пропускання.

Key words: yttrium-aluminium garnet laser radiation, water solution of copper sulphate, laser-stimulated evaporation, films, microphotographs, ordered structure, transmission spectra.

(Отримано 17 листопада 2020 р.)

1. ВСТУП

Поверхневі наноструктури мають перспективи практичних застосувань у високодисперсних системах, зокрема, адсорбентах, каталізаторах, наповнювачах композитних матеріялів, мембранних і ряді інших низькорозмірних системах з квантовими ефектами [1]. Утворення таких структур на поверхні твердих тіл здійснюють різними хемічними та фізичними методами [2–4]. Так, в [2] проаналізовано основні досягнення в області електрохемічної синтези наноструктурованих оксидних покриттів на алюмінії, титані та ніобії, розглянуто експериментальні дані з досліджень морфології та фізико-хемічних характеристик наноструктурованих оксидних покриттів на вентильних металах, а також їхні можливі практичні застосування.

Дослідження відбитків на поверхні електрод сильнострумового наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску, ініційованого втікаючими електронами, показало, що на поверхні аноди формуються різні поверхневі структури мікро- та нанорозмірности, що уможливлює проводити модифікування та структурування її поверхні [3].

Використання перенапруженого біполярного розряду наносекундної тривалости в повітрі атмосферного тиску між електродами з міді, цинку та неіржавійної сталі уможливило одержати поверхневі наноструктури оксидів перехідних металів, які були осаджені на діелектричну підкладинку, розміщену біля системи електрод [4–6].

В [7] розглянуто досягнення в області технологій одержання періодичних структур на поверхні напівпровідників, металів і діелектриків переважно за дії лазерного випромінення нано-, піко- та фемтосекундної тривалости та відзначено, що періодичні поверхневі структури можуть застосовуватися для виготовлення нових типів МДН-транзисторів рідкокристалічних дисплеїв і комірок сонячних елементів.

В [8] повідомлялося, про одержання тонкої наноструктурованої плівки оксиду Феруму на підкладинці з сапфіру за дії лазерного випромінення з довжиною хвилі у 1064 нм. Плівка, ймовірно, знаходилася в суперпарамагнетному стані, що важливо для використання в газочутливих сенсорах і різних магнетних пристроях медицини та біофізики.

Характеристики структурованої й модифікованої поверхні та механізми її структурування із застосуванням лазерностимульованого випаровування розчинів солей з поверхні твердих тіл, зокрема, під дією розфокусованих лазерних променів інфрачервоного діяпазону спектру, на даний час мало досліджені та представляють інтерес для більш детального вивчення з метою практичного використання їх. Особливу зацікавленість представляють такі дослідження, що можуть проводитися з використанням широко доступних твердотільних лазерів з тривалістю імпульсів ґенерації в межах 5–50 нс.

В даній роботі наведено методику, техніку та результати дослідження структурування поверхні скла при лазерностимульованому випаровуванні водних розчинів солі CuSO₄ з поверхні скляної підкладинки в повітрі атмосферного тиску.

2. ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РЕЗУЛЬТАТИ

Для створення плівок із водного розчину мідного купоросу (CuSO₄) використовувалося випромінення лазера на ітрійалюмінійовому ґранаті (ЛІАГ). Схему експерименту наведено на рис. 1. Основним вузлом експериментальної устатковини служив оптичний квантовий ґенератор з модульованою добротністю резонатора (1). Він випромінював імпульси інфрачервоного світла з довжиною хвилі у 1,06 мкм. Тривалість лазерного імпульсу була 40 нс. Частота слідування лазерних імпульсів складала 1 Гц. Ґенерація здійснювалася на одній поперечній і багатьох повздовжніх модах. При цьому лазерний імпульс мав Ґаусові просторовий і часовий розподіли.

Випромінення від ґенератора направлялося у підсилювальний каскад (2), який складався із трьох однопрохідних підсилювачів лазерного випромінення. Енергія в лазерному імпульсі після підсилення складала 0,05 Дж. Після виходу із підсилювального каскаду лазерне випромінення за допомогою поворотньої призми 4 направлялося вертикально вниз на предметний столик 5. На ньому розміщувалася скляна пластинка 6 із двома практично ідентичними за об'ємами та розмірами краплями 7 і 8 водного розчину мідного купоросу. Під час експерименту одна з цих крапель (7) опромінювалася лазерним випроміненням, а інша залишалася контрольною (вона не опромінювалася лазерним випроміненням і висихала за нормальних атмосферних умов). Для збі-



Рис. 1. Схема експериментальної устатковини: 1 — оптичний квантовий ґенератор на ітрій-алюмінійовому ґранаті; 2 — каскад із трьох підсилювачів лазерного випромінення; 3 — розсіювальна лінза; 4 — поворотня призма; 5 — предметний столик; 6 — скляна пластинка; 7 і 8 — ідентичні краплі розчину мідного купоросу; 9 — лазерне випромінення.¹
льшення діяметра пучка лазерного випромінення (4 мм) до діяметра крапель розчину (15 мм) в експерименті використовувалася розсіювальна лінза 3.

Наведені вище енергетичні та геометричні характеристики лазерного випромінення вказують на те, що середня густина потужности лазерного випромінення на поверхні досліджуваної краплі розчину складала приблизно 1,8·10¹⁰ Вт/м².

В експерименті використовувався одновідсотковий водний розчин мідного купоросу. Тривалість опромінювання лазерним випроміненням досліджуваної краплі дорівнювала тривалості повного висихання контрольної краплі та складала 210 хв. Зазначимо, що крапля, яка опромінювалася лазерним випроміненням, висохла приблизно за 150 хв., так що решту часу лазерне випромінення уже діяло на пляму, що висохла. При цьому із обох крапель на поверхні скла утворилися плівки, які за структурою істотно відрізняються між собою.

За допомогою оптичного мікроскопу було здійснено фотографування обох цих плівок. На відповідних світлинах реєструвалися центральні частини плівок. У випадку плівки, одержаної під дією лазерного випромінення, в цю частину попадало випромінення з максимальними інтенсивностями. Відповідні світлини наведено на рис. 2. Підсвічування плівок у мікроскопі здійснювалося лампою розжарювання. Збільшення мікроскопа дорівнювало ×1500. Ширини наведених на рис. 2 світлин відповідають розміру в 2 мкм на відповідних плівках.

Як випливає із наведених світлин, контрольна плівка (рис. 2, *a*) є достатньо однорідною із дрібними вкрапленнями темного кольору, які, ймовірно, є кристалами мідного купоросу. Що ж сто-



Рис. 2. Вигляд під мікроскопом контрольної плівки (*a*) та плівки, одержаної під дією лазерного випромінення (б).²

сується плівки, одержаної під дією лазерного випромінення (рис. 2, δ), то, на відміну від контрольної, вона є сильно неоднорідною та має чітко проявлену структуру. Ця структура складається із ряду хаотично розміщених плям, які розділені чіткими темними та світлими межами. В свою чергу деякі плями мають чітко виявлені впорядковані структури. Це достатньо добре видно на плямах, які знаходяться у верхній частині світлини (рис. 2, δ).

Ці упорядковані структури складаються із темних і світлих ліній і смуг, які в межах однієї плями розміщені паралельно одна одній і, разом з тим, під різними кутами до структур, що відповідають сусіднім плямам. Розміри елементів як упорядкованих, так і неупорядкованих структур складають близько 0,1–2 мкм.

В цілому обидві плівки є прозорими для випромінення лампи розжарювання, але плівка, одержана під дією лазерного випромінення, виглядає темніше за контрольну плівку. Тому нами було проведено детальні дослідження спектрів пропускання одержаних плівок. Вимірювання цих спектрів проводилися на спектральному комплексі КСВУ-23 на базі монохроматора МДР-23 за кімнатної температури в діяпазоні довжин хвиль 400-800 нм. Для цих досліджень використовувалася установка, схему якої наведено на рис. 3.

В цих дослідженнях використовувалося випромінення лампи розжарювання. Випромінення лампи збиралося кварцовим конденсором (4) і фокусувалося на вхідну щілину монохроматора МДР-23 (6). Монохроматичне світло падало на зразок (1), закріплений у тримачі, який розміщувався у вимірювальній камері (2). Інтенсивність пропущеного зразком світла визначалася фотоелектронним помножувачем (ФЕП) (7) за допомогою системи реєстрації (8). Приймачем випромінення служив фотоелектронний помножувач типу ФЭУ-100. Реєстрація експериментальних даних на виході ФЕП забезпечувалася використанням програми, яка задавала необхідну кількість підрахунків фотонів у кожній точці заданого спектрального діяпазону та крок сканування спектру, початкове та кінцеве значення довжини хвилі. Крім того, дана програма уможливлює керувати кроковим двигуном монохроматора. Більш детально методику дослідження пропускання світла плівками на цій установці наведено в [9].

Нами досліджувалося інтеґроване пропускання плівок, тобто пропускання порівняно великих ділянок плівок. Результати цих досліджень наведено на рис. 4.

Очевидно, що представлені на рис. 4 спектри (1) і (2) включають у себе як пропускання самих плівок, так і пропускання скла та чутливість ФЕП, а спектер (3) — пропускання скла та чутливість ФЕП. Тому для одержання спектрів пропускання самих



Рис. 3. Оптична система устатковини для дослідження спектрів пропускання плівок: 1— зразок; 2— вимірювальна камера; 3— джерело світла; 4— конденсор; 5— світлофільтри; 6— монохроматор МДР-23; 7 фотоелектронний помножувач; 8— система реєстрації випромінення.³



Рис. 4. Спектри пропускання утвореної під дією лазерного випромінення (1) і контрольної (2) плівок на скляній пластинці та самої скляної пластинки (3).⁴

плівок необхідно дані спектрів (1) і (2) розділити на дані спектру (3). Спектри пропускання самих плівок, одержані в результаті такої процедури, представлено на рис. 5.

Із даних рис. 5 випливає, що пропускання контрольної плівки залежить від довжини хвилі світла; воно відчутно зменшується при переході до світлових хвиль з великими довжинами хвиль. Що стосується плівки, утвореної під дією лазерного випромінення, то її пропускання в залежності від довжини хвилі приблизно в 2–3 рази менше за пропускання контрольної плівки. Разом з тим її пропускання у всьому досліджуваному спектральному діяпазоні практично не залежить від довжини хвилі світла.

3. ВИСНОВКИ

Нами досліджувався процес утворення плівок в результаті впли-



Рис. 5. Спектри пропускання утвореної під дією лазерного випромінення (1) і контрольної (2) плівок.⁵

ву на розчин мідного купоросу в дистильованій воді потужнього інфрачервоного наносекундного лазерного випромінення. При цьому було одержано структуровану плівку, в тому числі із упорядкованими структурами. Характерні розміри структур цієї плівки складають 0,1-2 мкм. Одержана плівка є прозорою у видимому діяпазоні спектру світлових хвиль (400-800 нм). Її пропускання у цьому діяпазоні спектру не залежить від довжини хвилі світла.

В цілому результати наших досліджень, наведені в цій роботі, вказують на принципову можливість одержання відносно прозорих плівок із упорядкованими структурами методом опромінення потужнім наносекундним лазерним випроміненням розчинів хемічних сполук.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. М. А. Завьялова, Компьютерная оптика, 40, № 6: 863 (2016); doi:10.18287/2412-6179-2016-40-6-863-870
- И. А. Токарева, Б. И. Байрачный, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 15, № 4: 713 (2017); http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/140672
- В. Ф. Тарасенко, М. В. Ерофеев, Е. Х. Бакшт, А. Г. Бураченко, М. А. Шулепов, В. С. Рипенко, Электрофизические исследования при высоких интенсивностях воздействия, 2: 282 (2016).
- A. Shuaibov, A. Minya, A. Malinina, R. Golomb, I. Shevera, Z. Gomoki, and V. Danilo, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 9, No. 3: 035016 (2018); https://doi.org/10.1088/2043-6254/
- O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, M. P. Chuchman, A. O. Malinina,
 O. M. Malinin, V. V. Danilo, and Z. T. Gomoki, Ukr. J. Phys., 63, No. 9: 790

545

(2018); https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.790

- A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, A. A. Malinina, A. N. Malinin, V. V. Danilo, M. Yu. Sichka, and I. V. Shevera, *American Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 2, No. 1: 8 (2018).
- O. O. Havryluk and O. Yu. Semchuk, Ukr. J. Phys., 62, No. 1: 20 (2017); doi:10.15407/ujpe62.01.0020
- Ю. В. Клунникова, С. П. Малюков, А. В. Саенко, Д. А. Сарычев,
 В. В. Китаев, Письма в ЖТФ, 44, вып. 12: 68 (2018); doi:10.21883/PJTF.2018.12.46293.16989
- О. Й. Міня, В. М. Красилинець, О. К. Шуаібов, І. В. Шевера,
 3. Т. Гомокі, М. М. Чаварга, А. М. Соломон, В. І. Мікла, Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, вип. 46: 84 (2019); https://doi.org/10.24144/2415-8038.2019.46.84-91

REFERENCES

- 1. M. A. Zavyalova, *Kompiuternaya Optika* [Computer Optics], **40**, No. 6: 863 (2016) (in Russian); doi:10.18287/2412-6179-2016-40-6-863-870
- I. A. Tokarieva and B. I. Bayrachny, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 15, No. 4: 713 (2017) (in Russian); http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/140672
- V. F. Tarasienko, M. V. Erofieiev, E. Kh. Baksht, A. G. Burachenko, M. A. Shuliepov, and V. S. Ripenko, *Ehlektrofizicheskie Issliedovaniya pri Vysokikh Intensivnostyakh Vozdieistviya* [Electrophysical Studies at High Exposure Intensities], 2: 282 (2016) (in Russian).
- A. Shuaibov, A. Minya, A. Malinina, R. Golomb, I. Shevera, Z. Gomoki, and V. Danilo, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 9, No. 3: 035016 (2018); https://doi.org/10.1088/2043-6254/
- O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, M. P. Chuchman, A. O. Malinina,
 O. M. Malinin, V. V. Danilo, and Z. T. Gomoki, Ukr. J. Phys., 63, No. 9: 790 (2018); https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.790
- A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, A. A. Malinina, A. N. Malinin, V. V. Danilo, M. Yu. Sichka, and I. V. Shevera, *American Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 2, No. 1: 8 (2018).
- O. O. Havryluk and O. Yu. Semchuk, Ukr. J. Phys., 62, No. 1: 20 (2017); doi:10.15407/ujpe62.01.0020
- Yu. V. Klunnikova, S. P. Malyukov, A. V. Saienko, D. A. Sarychev, and V. V. Kitaiev, *Pisma v ZhTF* [Technical Physics Letters], 44, Iss. 12: 68 (2018) (in Russian); doi:10.21883/PJTF.2018.12.46293.16989
- O. J. Minya, V. M. Krasilinets, O. K. Shuaibov, I. V. Shevera, Z. T. Gomoki, M. M. Chavarga, A. M. Solomon, and V. I. Mikla, *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*, Iss. 46: 84 (2019) (in Ukrainian); https://doi.org/10.24144/2415-8038.2019.46.84-91

 $^{^{1}}Uzhhorod \ National \ University,$

Narodna Sq., 3,

UA-88000 Ûzhhorod, Ukraine

²Institute of Electronic Physics N.A.S. of Ukraine,

^{21,} Universytets'ka Str.,

UA-88000 Uzhhorod, Ukraine

³ Fig. 3. Optical system of setup for investigations of spectra of transmission of films: 1— sample; 2—measuring chamber; 3—light source; 4—condenser; 5—light filters; 6— monochromator MDR-23; 7—photoelectron multiplier; 8—radiation registration system. ⁴ Fig. 4. The transmission spectra formed by the laser radiation (1) and the control (2) films

¹ Fig. 1. Scheme of experimental setup: 1-optical quantum generator on yttrium-aluminium garnet; 2-a cascade of three amplifiers of laser radiation; 3-scattering lens; 4-rotating prism; 5-subject table; 6-glass plate; 7 and 8-identical drops of copper sulphate solution; 2 Fig. 2. Microscopic view of the control film (a) and the film obtained under the action of

laser radiation (6).

on the glass plate and the glass plate itself (3). 5 Fig. 5. Transmission spectra of films formed under the action of laser radiation (1) and control

^{(2).}

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.37.Hk, 79.40.+z, 81.15.Jj, 81.40.Pq, 81.70.-q

Hardening of Thin-Walled Knives by Nanostructured Coating and Their Operating Resistance

T. S. Skoblo¹, S. P. Romaniuk¹, V. M. Romanchenko¹, E. L. Belkin¹, T. V. Maltsev², and R. M. Muratov³

¹Kharkiv Petro Vasylenko National Technical University of Agriculture, 44, Alchevskykh Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine
²State Enterprise 'Malyshev Plant', 126, Plekhanivska Str., UA-61037 Kharkiv, Ukraine
³National Science Centre 'Kharkiv Institute of Physics and Technology', 1, Akademichna Str., UA-61108 Kharkiv, Ukraine

A new technological process of hardening thin-walled knives with a thickness of 0.64 mm and with a cutting edge of 0.1 mm, which are used in confectionery production, is proposed. For the hardening of them, the ionplasma method of applying a nanostructured multilayer TiN coating is used. Statistical studies of the operational resistance of such a tool in industrial production when crushing nuts are carried out. The analysis of the obtained results shows that their operational resistance varies within a wide range from 10 to 210 work shifts. At the same time, the surface hardening coating applied with a thickness of 3.3 microns does not completely wear out. The main reasons for the failure of such a tool in operation are low quality of the metal products and processed products, which is caused by pores and cracks, the intensification of diffusion processes, and the formation of zones of heterogeneity in phase-components' distribution. The kinetics of changes in the structure, the degree of its heterogeneity in the working layer during diffusion processes, which occur during operation and are responsible for the formation of defects and structural degradation, are investigated. Experimental and theoretical methods for describing structural changes on the friction surface of knives revealed the nature of the development of their damageability based on the formation of zones with different densities of alternating fragments (compression and vacuum zones).

Запропоновано новий технологічний процес загартовування тонкостінних ножів товщиною у 0,64 мм з різальним пругом у 0,1 мм, що вико-

547

ристовуються у кондитерському виробництві. Для загартування їх був використаний йонно-плазмовий метод нанесення наноструктурованого багатошарового покриття TiN. Проведено статистичні дослідження експлуатаційної стійкости такого інструменту у промисловому виробництві для подрібнення горіхів. Аналіза одержаних результатів показала, що їхній експлуатаційний опір коливається в широких межах від 10 до 210 робочих змін. У той же час поверхнево-зміцнювальне покриття, нанесене товщиною у 3,3 мкм, не повністю зношується. Основними причинами виходу з ладу такого інструменту в роботі є низька якість виробів з металу та продуктів оброблення, що викликають пори та тріщини, інтенсифікація процесів дифузії й утворення зон неоднорідности розподілу фазових компонентів. Досліджено кінетику змін структури, ступінь її неоднорідности в робочому шарі під час дифузійних процесів, що відбуваються під час роботи та відповідають за утворення дефектів і деґрадацію структури. Експериментально-теоретичні методи опису структурних змін на поверхні тертя ножів виявили характер розвитку їхньої пошкоджуваности на основі утворення зон з різною щільністю осколків (зони стиснення та вакууму), що чергуються.

Key words: nanostructured coating, thin-walled tool, operational resistance, heterogeneity, diffusion of components, defects.

Ключові слова: наноструктуроване покриття, тонкостінний інструмент, експлуатаційний опір, гетерогенність, дифузія компонентів, дефекти.

(Received 22 October, 2020; in revised form, 26 October, 2020)

1. INTRODUCTION

The main condition for increasing the wear resistance of products is the quality and properties of their working surfaces. If, in the field of traditional industries, there are well-established, well-studied and substantiated methods of hardening such products in various industries, then, with the development of science in mechanical engineering and electronics, new directions with the use of nanotechnology attract special attention.

It is especially difficult and sometimes ineffective to use such technological processes in mechanical engineering, since, for each specific case of operation, there are special requirements, which must provide the necessary technical conditions. In addition, the properties of the metal of the hardened and mating parts or working environment are also important factors. Therefore, to control the processes of applying a hardening coating, we ensured its necessary working capacity by using an integrated approach to identify the features and patterns of structure formation in order to ensure the stable operation of parts.

Studies [1] found that thin-walled knives used in confectionery

machines for crushing nuts are characterized by low operation resistance associated with wear and damage of the cutting edge as well as with the destruction of its main part due to violation of flatness, fatigue damage.

Thin-walled knives, most often possibly due to design features, are not subjected to high-temperature hardening treatments.

Considering this, an attempt was made to surface such a tool with nanostructured coatings with a CrN and WC composition. The wear resistance of the hardening knives increased only from 11 to 45 shifts [2, 3], which did not significantly ensure the economic efficiency of such a process due to the high cost of consumables.

At the same time, based on this experience, it was found that nanostructured coatings not only reduce damage, but also prevent fatigue failure as well as the need for its periodic sharpening with an increase in service life. The self-sharpening effect was achieved by hardening the knife on one side.

TiN is a cheaper nanostructured coating that provides the highest hardness; however, the technological process of applying such a composition is accompanied by a higher temperature, which requires the development of hardening parameters for a thin-walled tool that differ from the previously used ones.

The purpose of this work was to develop an effective technological process for applying a nanostructured coating with a TiN composition for hardening thin-walled knives used in confectionery production.

2. OBJECT, MATERIALS, AND RESEARCH METHODS

Thin-walled knives with a diameter of 75 mm and a cutting edge of 3.0 mm, made of cold-rolled sheet steel 65G, corresponding to the thickness of the product, were subjected to hardening.

Tests were performed on a Model CD-A Dicer nut cutter and chopper manufactured by 'Urschel Laboratories, Incorporated'. During operation, 48 knives were used simultaneously.

The coating was applied on 'Bulat-6' type equipment with the special devices developed at the Institute of Plasma Physics, NSC 'KIPT' (Kharkiv). The TiN coating was applied by a vacuum arc method using a high-frequency (HF) discharge. To clean the surface of the instrument with a high-frequency discharge in a vacuum chamber, an argon pressure of $P = 1 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-2}$ Pa was created. The negative bias on the substrate was U = -500 V. The tool was cleaned with an HF discharge for 10 min. An underlayer of pure Ti was applied for 3 min at a pressure of $P = 2 \cdot 10^{-1}$ Pa, $I_{arc} = 110$ A, $I_{focus} = 0.65$ A and U = -100 V. To obtain a TiN nanocoating, the vacuum chamber was also filled with nitrogen of 99.99% purity up to a

pressure of $P = 1 \cdot 10^{-1}$ Pa. The negative bias on the substrate was U = -100 V; the parameters of the vacuum arc are as follow: $I_{\rm arc} = 110$ A, $I_{\rm focus} = 0.65$ A. Considering the fact that the temperature of formation of the TiN composition is higher than the previously used CrN and WC coatings by 230–250°C, there was a problem of overheating of both the cutting edge and the main part of the knife, which manifested itself on the unhardened surface with discoloration. In such knives, during operation, the flatness of the main part was violated; the edge of the cutting edge was deformed and bent. Taking this into account, a special method of applying a multilayer coating was developed [4], which provided the required quality of such a technological process. To prevent overheating of the instrument, pauses with multiple time parameters of formation of each layer were used.

The quality of hardened knives and their wear resistance were evaluated in production conditions when crushing nuts at the confectionery factory 'Kharkivchanka'.

The studies were carried out on a statistical sample—50 knives.

A set of techniques and new approaches to assessing the structural variability of coatings during operation were used for research. These are traditional research methods: metallographic optical and electron microscopies, local spectral analysis, and thermionic emission distribution of components, estimations of the magnetic parameter— coercive force.

The developed method using a new approach to assessing the phase distribution includes an optical-mathematical method for describing structural changes, the degree of its heterogeneity [5, 6].

The nature of the damageability of knives, their operating time was assessed on products of various production batches.

3. RESEARCH RESULTS

By analysing the operational resistance of knives in production conditions, it was found that their operating time varied from 10 to 210 shifts.

To assess their structural state and damageability after operation at the first stage, we used a non-destructive magnetic method based on the coercive force and visual assessment of the friction surface, as well as optical microscopy.

In this case, the state of the knives was evaluated by four zones of its base (corresponding to the areas of initiation and development of cracks), which were located equidistant from each other.

Table 1 shows the results of the operational resistance of 50 knives, their operating time, and the nature of failures during visual assessment.

Conditional knife	Resistance indicators,	Reasons of failures
number	number of shifts	in the analysed knife number
1-3	10	1—damage
4-7	11	4, 7—damage; 5, 6—cracks
8-16	20	11, 13—cracks; 9, 10, 12, 14–16—damage
17-22	23	20—cracks; 21—loss of flatness; 22—damage
23	27	_
24	30	_
25	33	_
26	34	26—fatigue destruction
27-30	36	28, 30—damage; 29—fatigue destruction
31-33	37	31, 33—damage; 32—cracks
34	38	34—damage
35 - 37	40	35, 36—cracks; 37—destruction
38	41	_
39	46	_
40	51	_
41 - 43	55	42—damage
44 - 49	59	44, 46, 47, 49—cracks
50	210	—

TABLE 1. Indicators of the operational resistance of knives hardened with a nanostructured multilayer tin coating.

The performed analysis of the friction surface showed a wide spread in the readings of the operational resistance of the knives (from 10 to 210 shifts). The main reasons for failures during visual inspection of such knives are their damageability, fatigue damage (along the ring of the main part), deformation and bending of the cutting edge. Almost all tested knives retained a hardening coating. The exception is a knife that has served 210 shifts, which lacked coating only on the cutting edge. However, no visible defects were found on this instrument, and the colour of the coating remained yellow.

The revealed damageability of knives is largely associated with the quality of the processed products (with increased hardness, the degree of moisture content of nuts, and the presence of abrasive in the raw material—solid inclusions). During the operation of hardened knives, a violation of flatness was revealed only in one case. Of the entire tested batch, only 10 knives were taken out of operation without damaging the main part (only the blade), and they worked a different number of shifts: 27-33, 41-51, 210 that confirms the main reasons for knives out of operation noted above.

The evaluation of the knives state after operation was carried out in the same zones as the visual analysis, by the magnetic method according to the coercive force H_c , based on the available experience [7]. It was planned to identify degradation zones in the metal, as well as local stresses in the knives after operation. Figure 1 shows the measurement results of tested knives in production.

From the data obtained, it can be seen that the readings of the coercive force on such knives vary over a wide range from 16.9 to 41.8 A/cm. At the same time, in some knives, the difference in readings reached 50%. These are knives No. 4, 7, 9, 10, 12, 14, 28, 33, 34, 42, which have defended the number of shifts in operation: 11, 11, 20, 20, 20, 20, 36, 37, 38, 42, respectively. This information indicates that the most intensive development of local deformation in knives occurred during their operation in two sets that operated for 11 and 20 shifts, which may be the result of low-quality processed products. Single cases of an increase in the coercive force indicated can be the result of the ingress of solid inclusions (pebbles, shells).

The knives, on which, after operation, during visualization, no defects (damageability, local deformations) were detected, differed in closer readings, which, on average, varied from 18.8 to 21.1 A/cm. The difference did not exceed 2.3 A/cm, and the share of such knives was 36%. In the presence of defects, the scatter of readings varied over a wider range from 16.9 to 41.1 A/cm, and the average deviations of the values from these measurements amounted to a significantly larger spread of readings up to 24.4 A/cm.



Fig. 1. The results of evaluating the coercive force of thin-walled knives after different operating time (\blacktriangle , \bigcirc , *, \diamond —measurements in 4 different zones of the knife).

Based on the results obtained, it can be concluded that this characteristic cannot objectively separate the degradation of the structure of knives that occurs during operation, as well as the presence of damage and local deformations in them.

To determine the nature of the destruction and degradation of the metal, an integrated approach was used in investigation, according to the methods of optical and electron microscopies, thermionic emission, and an optical-mathematical description of structural changes on the friction surface.

At the first stage, optical photographs were comparatively analysed.

Figure 2 shows the microstructures of the friction surface of knives that have served different service lives: 10, 20, and 210 shifts.

From the comparative analysis, it follows that all the options considered, differing in different knife resistance, are characterized by the structurization of the friction surface, and to a greater extent, it manifests itself in a knife that has worked 10 shifts, and to a lesser extent, 210 shifts, that may be the result of significant wear of the last one. In this case, a large proportion of white zones appear, and in the first, an increased density of dark zones is noted.

In all analysed cases, with additional computer magnification, very small cracks (tears) are visible, which are formed both along and across the friction strips, and they are especially clearly visible on the light stripes. Such damageability is more typical for knives after 10 and 20 shifts of operation, which are characterized by a high level of coercive force index up to 30-40.8 A/cm compared to the rest ones of 16.9-24 A/cm.

Based on this, we can conclude that a significant increase in local stresses in the knives contributes to the formation of microtears and damage.



Fig. 2. Microstructure of the friction surface of knives with different operational resistance: a-10 shifts; b-20 shifts; c-210 shifts.

Local changes in structures and the formation of defects on the friction surface were determined comparatively after 10 and 210 operating shifts. In knives with a lower operation resistance, cracks, tears, and pores were revealed (Fig. 3).

Cracks in this case are located along white stripes, and their boundaries with dark ones. At the same time, tears are detected in such zones, which are located both across and parallel to the already formed cracks. At the same time, pores and transverse cracks are oxidized to a greater extent. The proportion of oxygen in them reaches 11.37-31.22% (Table 2). In the damaged areas, there is an increased concentration of carbon, which diffuses from the base metal of the knife, and the appearance of a number of components in small amounts is determined by the deposition of processed raw materials.

The pores contain different proportions of titanium and nitrogen that indicates that they belong to the droplet phase of the hardening coating. Previous studies have shown that, along the boundary



Fig. 3. Defects on the hardened friction surface of the knife after 10 shifts operation.

TABLE 2. Micro-x-ray spectral analysis of the working surface of the hardened knife after 10 shifts of operation (measurement zones see in Fig. 3).

Spectrum	С	Ν	0	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Result
1	16.64	5.16	31.22	0.17	0.28	3.50	41.96	1.07	100.00
2	8.85	24.84	11.14				54.11	1.06	100.00
3	4.85	31.85					62.40	0.90	100.00
4	11.33	16.55	11.37		0.19		60.56		100.00

of the droplet phase containing titanium, it is saturated with nitrogen in the form of a TiN film covering it, which, under local deformations under friction conditions, partially (along the boundaries) destroys and increases the accumulation of oxygen, carbon, and other components in such pores.

Because such a droplet phase is destroyed to varying degrees, the concentration of components in these zones can vary significantly.

Thermionic emission confirmed the diffusion of carbon from the substrate and revealed its increased concentration in the transition zone of the coating—base metal and in defects (Fig. 4).

Significant heterogeneity of nitrogen is revealed. Its minimum proportion is found in defects—cracks, pores, and in a number of droplets.

In the knife, which was operated for 210 shifts, the above defects were not revealed, however, the zones of stretching (energy release) and the droplet phase, which do not contain nitrogen and are characterized by a reduced proportion of titanium in the pores and at the same time are significantly saturated with carbon, are more clearly manifested, which may indicate their varying degrees of heterogeneity prior to destruction. According to the revealed intense diffusion of carbon, the degree of inhomogeneous distribution of components—nitrogen and titanium (Fig. 5) can be judged about not only the degree of degradation of the working surface, but also about its significant wear.

To determine the degree of inhomogeneity of the phases' distribution on the friction surface, an optical-mathematical method was used to describe them. As it was established by preliminary studies, the most reliable information on the degree of phase inhomogeneity during operation is provided by an analysis of 20 or 25 pixels. Therefore, digitization was carried out at 25 pixels. All images in electron-microscopic photographs of the structure were divided into 19 intervals in both vertical and horizontal directions, and each of them from 1/19 to 19/19 characterized the variability of the degree of the formed inhomogeneity from the maximum to the minimum.

The knife, which was taken out of operation after 10 shifts of use, differed in maximum intervals of inhomogeneity from 2/19 to 12/19, which is associated with the intensive structurization of the friction surface, with a clear identification of compression and stretching bands formed during friction. In the intervals 13/19-19/19, the structurization is insignificant and differs in a more uniform distribution of phases (Fig. 6).

An analysis of the degree of the knife heterogeneity after 210 operating shifts shows that it is significantly higher in the intervals 2/19-7/19, and, in the rest, it is manifested to a lesser extent, which can be explained by a more significant wear of the hardened



Fig. 4. Distribution of components on the working surface of the hardened knife after 10 operating shifts. Thermionic emission.



Fig. 5. Distribution of components on the working surface of the hardened knife after 210 operating shifts. Thermionic emission.

working surface (Fig. 7).

4. CONCLUSIONS

As a result of the performed complex analysis, the possibility of using a nanostructured coating on thin-walled knives with a TiN composition has been shown. It is shown that such a hardening coating applied on one side can increase the tool life up to 210 times. It has

556



Fig. 6. Inhomogeneity of the phase distribution on the working surface of the hardened knife after 10 operating shifts. The first photo on the left is the original photo, and then, along the first, second, third and fourth frames, in the same order, the analysed intervals are shown according to the heterogeneity of the phase distribution from 1/19 to 19/19.



Fig. 7. Inhomogeneity of phase distribution on the working surface of the hardened knife after 210 operating shifts.

been established that the hardening of knives with the application of a multilayer TiN coating using a special technology by the ionplasma method provides a self-sharpening effect, is economically feasible, and prevents the destruction of the tool and its entry into the processed product.

On the basis of complex studies using methods of non-destructive quality control, optical and electron microscopies, the method of local spectral analysis, thermionic emission, and an opticalmathematical description of structural changes (degree of phase inhomogeneity) during friction, the nature and causes of damage have been revealed that will allow them to be taken into account in production. The research was carried out on 50 knives, which have been used in production conditions.

REFERENCES

- 1. T. S. Skoblo and S. P. Romaniuk, *Khranenie i Pererabotka Selkhozsyr'ya*, Iss. 7: 46 (2013) (in Russian).
- 2. T. S. Skoblo, A. I. Sidashenko, and S. P. Romaniuk, *Konstruyuvannya, Vyrobnytstvo ta Ehkspluatatsiya Silskogospodarskykh Mashyn*, **45**, No. 1: 96 (2015) (in Russian).
- 3. T. S. Skoblo, A. I. Sidashenko, S. P. Romaniuk, and R. M. Muratov, *Metaloznavstvo ta Termichna Obrobka Metaliv*, 3, No. 70: 44 (2015) (in Russian).
- S. P. Romaniuk, O. I. Sidashenko, T. S. Skoblo, Yu. M. Nezovybatko, I. Ie. Harkusha, and V. S. Taran, Sposib Pidvyshchennya Ehkspluatatsiynoyi Stiykosti Tonkostinnogo Rizhuchogo Instrumentu [The Method of Increasing the Operational Stability of Thin-Walled Cutting Tools] (Patent 101699 UA. C23C 14/48, C23C 14/16) (Korysna Model', 18) (2015) (in Ukrainian).
- S. P. Romaniuk, Problemy Mashinobuduvannia [Journal of Mechanical Engineering], 22, No. 4: 67 (2019); https://doi.org/10.15407/pmach2019.04.067
- 6. T. Skoblo, O. Klochko, E. Belkin, and A. Sidashenko, *International Journal* of Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2, Iss. 3: 34 (2017); DOI: 10.11648/j.ijmpem.20170203.12
- T. S. Skoblo, S. P. Romaniuk, A. I. Sidashenko, I. E. Garkusha, V. S. Taran, A. V. Taran, and N. N. Pilgui, *Journal of Advanced Microscopy Research*, 13, No. 3: 333 (2018); https://doi.org/10.1166/jamr.2018.1399

© 2021 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.37.Hk, 68.55.jd, 81.15.Rs, 81.20.Wk, 81.40.Pq, 81.65.Ps

Improving Wear Resistance for Grinding Balls of Horizontal Cement Mill in Cement Plant by Nanocoating Technique

Ali Sadiq Alithari and Oday Khadem Mohammed

University of Kufa, Faculty of Engineering, Mechanical Engineering Department, 540011 Kufa, Najaf Governorate, Iraq

The grinding media play an important role in cement industry, and these balls suffered from severe wear during the grinding process of clinker. The aim of this investigation is to decrease the wear rate of the grinding balls used in horizontal cement mills by using nanocoating of tungsten carbides WC. The samples of white cast iron are prepared according to standards of ASTM 522 and DIN 1669 German for microhardness test and wear test (pin on disc). High-velocity oxy-fuel system used to coat the samples with a thickness of 50, 70, and 80 μ m with nanoparticles of WC. The results show that the best coat thickness is of 70 μ m that gives good results and best adhesion with the base material. The presence of nanocoating on sample surface increases the wear resistance by about 75% and increases the microhardness by about 14.6% for samples coated with 70 μ m layer thickness.

Шліфувальні середовища відіграють важливу роль у цементній промисловості, та ці деталі зі сферичною поверхнею «страждали» від сильного зносу в процесі шліфування клінкеру. Метою цього дослідження є пониження швидкости зносу шліфувальних кульок, що використовуються в горизонтальних цементних млинах, за допомогою нанопокриття з карбідів вольфраму WC. Зразки білого чавуну готуються за стандартами ASTM 522 і DIN 1669 (Німеччина) для тестування на мікротвердість і знос (шпилька на диску). Високошвидкісна газополуменева система використовується для покриття зразків товщиною 50, 70 і 80 мкм наночастинками WC. Результати показують, що найліпша товщина покриття становить 70 мкм, що дає хороші результати та найліпше зчеплення з базовим матеріялом. Наявність нанопокриття на поверхні зразка збільшує зносостійкість приблизно на 75% і збільшує мікротвердість приблизно на 14,6% для зразків, покритих товщиною шару у 70 мкм.

Key words: high-chromium white cast irons, tungsten carbide (WC) nanoparticles, HVOF system, wear test, microhardness test.

559

Ключові слова: високохромисті білі чавуни, наночастинки карбіду вольфраму (WC), високошвидкісна газополуменева система, тест на знос, тест на мікротвердість.

(Received 27 August, 2020)

1. INTRODUCTION

Cement grinding process takes place in horizontal mill that contains from two-compartment, the first part with coarse grinding compartment provided with a step lining that is suitable for large grinding media and ensures optimum lifting of the mill charge. The balls charge mill consists of grinding media with various sizes to ensuring optimum grinding efficiency and easy maintenance. For fine grinding, the charge consists of small balls, which ensures the best possible grinding efficiency without obstructing the material flow through the balls charge, these metallic balls are subjected to wear and failure due to its movement and collisions inside the mill [1].

Xinghai Shao *et al.* studied the effects of using TiN nanoparticles on the high-chromium white cast iron. Performance of microanalysis and wear-resistant studied. The wear resistance improved up to 59% after the addition amount of TiN is 2% [2].

Bhattacharjee *et al.* investigated the wear performance of the dry sliding of WC reinforced cast iron matrix composites carried out at 25°C. Three sets of specimens consist of powder of cast iron (of 3% wt.) and size range from 5 to 15 μ m. The WC reinforced cast iron (of 3% wt.) and nanosize of 35 nm of synthesis using WC airpower technology method for check the wear and friction performance at different forces. Results show increasing in microhardness of the degree by 2.5 times as investigated in the case of 3% wt. The wear rate a range was from 1.37 to 1.46 times lower than in the case of nanocomposites compared to the unreinforced iron specimens [3].

Higuera-Cobos *et al.* studied the influence of nanoparticles of WC on the microstructure of the hard surface of (cast-iron) by SEM and XRD devices. The friction and wear performance of the hard facing alloys with different nanoparticles noticed using the pin on disc sliding test of wear. The results indicated that the volume fraction of M_7C_3 in the hard facing alloy with 0.278% wt. nanoparticles increased by 26% than that of the hard surface alloy without nanoparticles. The microhardness of the hard surface of specimens' nanoparticles was of 710 *HV*. The hardness of the hard facing alloy with 0.278% wt. nanoparticles reached to 720 *HV*. The wear rate of the hard facing alloy with 0.278% wt. nanoparticles was decreased by 20% than the hard facing alloy without nanoparticles [4]. Santos *et al.* studied the effects of tungsten carbide (WC) nanoparticles on mechanical properties of the AISI 1020 standardized steel. The heat treatment process done by tempered and quenched with a WC nanoparticles' coating. Abrasive wear and micro hardness tests are done according to the ASTM (G99-17) specification. The results shows that the micro hardness of the AISI 1020 increased by 5.4%. The abrasive wear resistance increase by 122%compared with uncoated specimens [5]. This investigation tries to find a technique to improving the wear resistance of metallic grinding balls.

2. GRINDING BALL

The mill rotation causes the charge that consisting of grinding ball and feed material to be lifted over some distance by friction between the media and the lining. In Figure 1, grinding media is shown inside mill. The height to which the charge lifted depends on certain factors [6]: 1) rotating speed of the mill; 2) weight, size, and shapes of grinding ball; 3) the friction force between the mill lining and the grinding ball; 4) internal friction mill charge.

3. THE MATERIAL USED

3.1. High-Chromium White Cast Iron (HCWCI)

In the form of castings, heat-treated alloy is used to improved wear resistance and equipment longevity [7]. High-chromium white cast iron used in (impellers and casing, piping components, parts exposed to high wear such as bends, elbows, reducers, breaker screens, wear liners, nozzle inserts, and cyclones). Table 1 shows the chemical composition of high-chromium white cast iron.

3.2. Tungsten Carbide (WC) Nanoparticles

The nanoparticles of tungsten carbides have the physical properties as follow: black hexagonal crystals; melting point $2870^{\circ}C \pm 50^{\circ}C$; boiling point $6000^{\circ}C$; dissolved in mixed acid of nitric acid and hydrofluoric acid, also in the aqua region; insoluble in cold water; the relative density of 15.63; strong acid resistance; high hardness; high elastic modulus [8]. The tungsten carbides may be used for production of various alloys, producing high ability nanocrystalline or superfine horniness alloy, hard-face abrasion-resistant spraying and petrochemical cracking catalyst; chip less forming tools; cutting tools; mining tolls; wear-resistance coatings; corrosion-



Fig. 1. Microhardness with coating thickness.

TABLE 1. Ch	nemical com	position hig	gh-chromium	white	cast iron.

Element	C, %	Si,%	Mn,%	P,%	S, %	Cr,%	Mo,%	Ni,%	Al,%	Co,%	Cu,%	Fe,%
HCCI	2.3	0.867	0.67	0.03	0.04	17	0.1	0.194	0.03	0.18	0.15	Bal.

resistant coatings; wear-resistant parts [9].

4. EXPERIMENTAL WORK

The materials used in the production of the surface layer using a thermal coating technique by flame spraying technology. The equipment used in the coating process and the practical method used in coating samples of high-chromium white cast iron There are three axes of practicality manufacturing models manufacturing thermal coating system and examination of models.

4.1. Assembly the Thermal Coating System (HVOF) and Coating Method

The High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF) system assembled in the Laboratory of Applied Mechanics and the Nanotechnology, Department of Mechanical Engineering at Kufa University, Iraq. The coating was done for the samples after the operation of the system. The oxygen ratio to the acetylene was 2:1, and the flow rate of nanoparticle and the distance between the samples was of 10 cm. Figure 2 shows HVOF system [10].

4.2. HVOF Thermal Spray Technology

High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF) thermal spray technologies allow



Fig. 2. HVOF system.



Fig. 3. Process of coating with HVOF technique.

applying coatings with extremely low porosity and high bond strength. A mixture of fuel and oxygen is combusted within a thermal spray gun producing temperatures near 6000 F (3300°C). Powder particles are injected into the high-pressure gas stream created by the combustion and accelerated down the barrel of the spray gun at several times the speed of sound. At these speeds and temperature conditions, semi-molten particles adhere to the substrate with superior bond strength exceeding 69 MPa (10.000 psi) [11]. During coating application, the product rotates methodically in front of the HVOF thermal spray gun until the coating builds to the specified thickness of 50, 70, and 80 μ m. This process creates the strongest bond and highest hardness value as compared to any other thermal spray process. Figure 3 shows the process of a coating by HVOF system.

5. PREPARING OF WEAR TEST (PIN ON DISC) SAMPLES

The samples of wear are preparing according to ASTM (G99-17) [12], with dimensions according to the dimensions set in standard specification, shown in Fig. 4 for disc samples. The material of pin samples made from white cast iron (Gx-26-Cr 27) by Silvana Turk-ish Company. The chemical compositions of pin materials tested in



Fig. 4. Samples of discs.



Fig. 5. Samples of pins.

AL-Karama General Company in Baghdad as indicated, shown in Fig. 5 with steps: 1—lathing of the samples to reach the required dimensions according to ASTM G99-04; 2-the surface of the sample smoothed to make the smoothness required for coating and testing at the Faculty of Engineering, University of Kufa; 3-cleaning the samples by emery paper made of silicon carbide with a thickness of P120; 4-place the samples at a suitable distance of 150 mm from the nozzle; 5—install the samples on the surface of the thermal bricks; 6—operation of the discharge system and introduction of Ar gas into the spray chamber; 7-operating the flame system with oxygen and acetylene ratios 2:1 to heat the samples to 800°C; 8-spray the nanoparticles of tungsten carbide with three different times: 5, 10, and 15 seconds to get coat thickness of 50, 70, and 80 μ m, respectively; 9—heat treatment where the samples heated to 1100°C and with 60 minutes' fixation time to make sure adhesion and homogeneity of the coated layer indicating the spray coating rules.

6. WEAR TEST (STANDARD TEST)

Wear is defined as the process of removal of material from one or both of two solid surfaces in solid-state contact. As the wear is a surface removal phenomenon and mostly occurred at outer surfaces, it is more appropriate and economical to make a surface modified of existing alloys than using the wear-resistant alloys. The pin was held against the counter face of a rotating disc made from white cast iron (GX-260 Cr 17) according to ASTM G99-17. The disc diameter is of 50 mm with 10 mm high. Figure 6 shows disc samples coating, and Fig. 7 shows disc samples divas test.

The specimen was weighed after the test, the weight difference was calculated $(w_1 - w_2)$, and then, the wear rate is calculated using the relation

Wear rate =
$$d_w/S_d \ \left[\mathbf{g} \cdot \mathbf{cm}^{-1} \right],$$
 (1)

where d_w —the weight difference [g]:

$$\Delta w = w_1 - w_2. \tag{2}$$

The sliding distance [mm] is calculated using the relation:

$$S_d = 2\pi r n. \tag{3}$$

7. RESULTS AND DISCUSSION

7.1. Wear Test

This test carried out according to ASTM G99-17 for 12 samples



Fig. 6. Disc samples' coating.



Fig. 7. Wear test device.

without coating as indicated in Table 2 and Fig. 8 with angular speed of 400 and 600 r.p.m. and a load of 20, 40, and 60 N with test time of 10 min. The samples weighed before and after tests; the weight loss was calculated. The best of average weight loss percentage in samples without coating is 0.003798% at 400 r.p.m. by 20 N, while the average best weight loss ratio in samples with coating thickness of 70 µm is 0.0020855% at 400 r.p.m. by 20 N.



Fig. 8. Force and weight loss ratio for specimens without coating.

Fig. 9. Force-weight loss relation for specimens of $70 \ \mu m$ coat thickness.

Sample No.	N, r.p.m.	Force, N	Initial weight before wear, g	Final weight after wear, g	Weight loss	Weight loss ratio, %
1		20	72.2023	72.1995	0.0028	0.003877993
2		20	72.6177	72.615	0.0027	0.003718102
3	400	40	73.2857	73.2811	0.0046	0.006276804
4	400	40	73.0966	73.0919	0.0047	0.006429848
5		60	74.902	74.8945	0.0075	0.010013084
6		60	73.4588	73.4511	0.0077	0.010482066
7		20	72.965	72.9612	0.0038	0.005207976
8		20	72.75	72.7463	0.0037	0.005085911
9	600	40	74.2221	74.2139	0.0082	0.011047922
10	000	40	73.2999	73.2919	0.008	0.010914067
11		60	74.0624	74.0522	0.0102	0.01377217
12		60	73.903	73.8922	0.0108	0.01461375

TABLE 2. Wear test without coating.

Figure 9 presents force-weight loss relation for specimens with 70 μ m coating thickness and this improvement in wear resistance due to the nanocoating layer that gave more strengthening for the surface. The coating thicknesses of 50 and 80 μ m neglected because the weak thickness for 50 μ m and there is an ablation and flacking for coating layer of 80 μ m with low adhesion with base material.

Table 3 shows the results of wear test for samples with coat thickness of 70 μ m at different angular velocities (400, 600 r.p.m.) and loads (20, 40, and 60 N) with test time of 10 min, the best im-

Sample No.	N, r.p.m.	Force, N	Initial weight before coat, g	Initial weight after coat, g	Final weight after wear, g	Weight loss, g	Weight loss ratio%
1		20	73.526	73.5285	73.5269	0.0016	0.002176
2		20	75.183	75.1855	75.184	0.0015	0.0019951
3	400	40	76.234	76.2366	76.2348	0.0018	0.0023611
4	400	40	73.989	73.9915	73.9898	0.0017	0.0022976
5		60	76.1877	76.1902	76.1883	0.0019	0.0024938
6		60	75.1814	75.1835	75.1815	0.002	0.0026602
7		20	73.526	73.5284	73.5267	0.0017	0.002312
8		20	76.3002	76.3025	76.3008	0.0017	0.002228
9		40	73.5112	73.5137	73.5117	0.002	0.0027206
10	600	40	74.4006	74.4031	74.4009	0.0022	0.0029569
11		60	75.4218	75.4238	75.4211	0.0027	0.0035798
12		60	76.2344	76.237	76.2344	0.0026	0.0034104

TABLE 3. Wear test for samples of 70 µm coating thickness.

TABLE 4. Wear test result (weight loss).

•	Without coating		With		W	ith	With	
- ce			coating (50 µm)		coating (70 µm)		coating (80 µm)	
For	400	600	400	400	400	600	400	600
	r.p.m.	r.p.m.	r.p.m.	r.p.m.	r.p.m.	r.p.m.	r.p.m.	r.p.m.
20	0.00275	0.00375	0.00155	0.0017	0.00127	0.00147	0.00115	0.00127
40	0.00365	0.00595	0.00175	0.0021	0.0016	0.00177	0.0013	0.0014
60	0.00465	0.0081	0.00195	0.00265	0.0018	0.00205	0.00157	0.00165

provement in wear resistance reach to 76% for coated sample with $70 \mu m$, as show the coating layer gave more stiffness for metal surface and made it more strength for external effects.

Table 4 shows the wear rate for different coat thickness samples at different load and different angular velocity, and can notice the improvement in wear resistance when increasing the coat thickness and largest value of improvement for sample with coat thickness of 70 μ m, as the nanocoating gives more resistance for surface to penetrating and removal of materials from surface.



Fig. 10. Relationship between **Fig. 11.** Mi spray time and coating thickness. thickness.

Fig. 11. Microhardness with coating thickness.

Number	<i>HV</i> hardness without coating	HV hardness coating thickness (50 μm)	<i>HV</i> hardness for coating thickness (70 μm)	<i>HV</i> hardness for coating thickness (80 μm)
1	554.9	600.3	669.1	740.2
2	556.4	585.2	671.4	742.1
3	555.8	595.4	670.9	737.2
4	556.4	580.7	674.1	733.4
5	554.9	579.4	671.6	734.8
6	556.1	582.1	678.2	742.2
7	554.7	577.4	674.6	743.7
8	557	578.2	676.8	740.8
Average	555.775	584.8375	673.3375	739.3
Improvement in hardness <i>HV</i> , %	0	5.2	14.67	33

TABLE 5. Microhardness HV.

7.2. Relationship between Coating Thickness and Spray Time

The test carried out for pin and the disc for three types of samples, with different layers of paint, where the first group was of 50, 70 and 80 μ m at coating time of 5, 10 and 15 sec, respectively, and the relation between the spray time and coat thickness is shown in Fig. 10.

The micro hardness test of samples carried for 8 samples as indicated in Table 5 and Fig. 11 with coating thickness of 50, 70 and 80 μ m. The used load was of 4.905 N during 10 sec.

7.3. Microstructure of Coated Samples

The SEM photography done to calculate the thickness of the coating layers for specimens for different coating time of 5, 10, and 15 sec, this test done for several specimens for each coating time and show the thicknesses of 50, 70, and 80 μ m, respectively.

8. CONCLUSION

The Nano coating by using of spray flame on the surface of cast iron high chromium grinding balls will increased resistance to mechanical wear of the surface by 75% for coat thickness of 70 μ m. As the thickness of the nanocoating increases, there is an increase in microhardness reach to 14.6% for the coated samples at a thickness of 70 μ m of the nanocoating. The high temperature of the flame used in the coating process to melting part of the surface layer of the base metal at certain points. That leads to increasing the bonding of the metal coating with the base metal. The coating layer



Fig. 12. SEM morphology of layer thickness.

of 80 μm thickness subjected to flaking and debonding after some time so that it is not prefer to use as coating layer.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge the help offered by Nanotechnology and Advanced Materials Research Unit (NAMRU) and Laboratories of Mechanical Engineering Department at Faculty of Engineering University of Kufa, Iraq. The authors are thankful the mechanical workshops in Kufa cement plant, Iraq.

REFERENCES

- J. D. Gates, G. J. Gore, M. J.-P. Hermand, M. J.-P. Guerineau, P. B. Martin, and J. Saad, *Wear*, 263, Iss. 1–6: 6 (2007); https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.033
- Xinghai Shao, Jingpei Xie, Wenyan Wang, Yan L, Pingan Zhou, and Huiwu Yu, Applied Mechanics and Materials, 217-219: 2410 (2012); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.217-219.2410
- Debalina Bhattacharjee, Kamaraj Muthusamy, and Sarathi Ramanujam, Tribology Transactions, 57, Iss. 2: 292(2014); https://doi.org/10.1080/10402004.2013.870272
- O. F. Higuera-Cobos, F. D. Dumitru, and D. H. Mesa-Grajales, *Revista Facultad de Ingeniería*, 25, Iss. 41: 93 (2016); http://dx.doi.org/10.1179/030716979803276228
- 5. A. Santos, C. Gonzalez, and Z. Y. Ramirez, *Journal of Physics: Conference Series*, **786**: 1 (2017); doi:10.1088/1742-6596/786/1/012011
- 6. M. S. Powell, N. S. Weerasekara, S. Cole, R. D. LaRoche, and J. Favier, Minerals Engineering, 24: 341 (2011); doi:10.1016/j.mineng.2010.12.012
- D. Kopyciński, S. Piasny, M. Kawalec, and A. Madizhanova, Archives of Found Engineering, 14, Iss. 1: 63 (2014); doi.org/10.2478/afe-2014-0015
- 8. W. M. Rainforth, Journal of Materials Science, **39**, Iss. 22: 6705 (2014); doi:10.1023/B:JMSC.0000045601.49480.79
- Cecilio Alvares da Cunha, Nelson Batista de Lima, Jose Roberto Martinelli, Ana Helena de Almeida Bressiani, Armando Guilherme Fernando Padial, and Lalgudi Venkataraman Ramanathan, *Materials Research*, 11, Iss. 2: 137 (2008); doi.org/10.1590/S1516-14392008000200005
- Firas Q. Mohmmad, Studying the Effect of Some Powders Used in Thermal Spraying by Flame One Some of the Mechanical Properties of Medium Carbon Steel (M.Sc. Thesis in Metallurgy Engineering of University of Technology: 2007).
- 11. Magdy M. El Rayes, Hany S. Abdo, and Khalil Abdelrazek Khalil, *Int. Electrochemical Sci.*, 8: 1117 (2013).
- 12. American Standard of Testing and Material (ASTM), 'Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus' (ASTM G99-17: 2017).

570

© 2021 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 62.20.D-, 62.20.mm, 62.20.Qp, 62.25.Mn, 68.37.Hk, 81.40.Np, 83.60.Uv

Measurement of the Fracture Toughness and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Using Vickers Indentation Technique

Mohsin A. Aswad

Department of Ceramics Engineering and Building Materials, Faculty of Materials Engineering, University of Babylon, P.O. Box 4, Babylon, Iraq

The fracture toughness is a good asset that identifies a one of the important properties, namely, a brittleness of the hydroxyapatite material and the fracture strength. The applied load and the crack geometry are independent values for measuring the fracture toughness by using Vickers indentation technique. The kind of cracks observed in the hydroxyapatite sample is median-radial cracks at different ranges of applied loads using Vickers indentation method. The scanning electron microscope is used to observe and measure the crack length and visualize the crack tip and its development. The residual stress on the hydroxyapatite sample surface is identified from measuring fracture toughness, which is affected by small subcritical cracks, which are created under loading. The scanning electron microscope is used in this technique for showing the crack tip with high quality as well as crack profile and this process, which give a high accurate for calculating the fracture toughness. The mechanical properties of the hydroxyapatite samples are measured. Young's modulus and Poisson's ratio are measured using ultrasonic method and are used for calculation of the accuracy fracture-toughness values, and hardness is measured using Vickers indentation. Vickers crack opening displacement is measured from the mechanical properties (fracture toughness and Young's modulus) and the crack length, which give a good predication for measuring fracture toughness of the hydroxyapatite sample.

В'язкість руйнування є хорошим активом, який ідентифікує одну з важливих властивостей, а саме, крихкість гідроксиапатитного матеріялу та міцність на перелом. Прикладене навантаження та геометрія тріщин є незалежними значеннями для міряння в'язкости руйнування за допомогою техніки визначення твердости удавлюванням за Віккерсом. Вид тріщин, що спостерігаються в зразку гідроксиапатиту, — це серединно-радіяльні тріщини за різних діяпазонів прикладних наван-

571

тажень методом визначення твердости удавлюванням за Віккерсом. Сканувальний електронний мікроскоп використовується для спостереження і міряння довжини тріщини та візуалізації кінчика тріщини і її розвитку. Залишкове навантаження на поверхню гідроксиапатиту визначається мірянням в'язкости руйнування, на яку впливають невеликі підкритичні тріщини, які створюються за навантаження. Сканувальний електронний мікроскоп використовується в цій техніці для відображення кінчика тріщини з високою якістю, а також профілю тріщини та цього процесу, які дають високу точність для розрахунку в'язкости руйнування. Міряються механічні властивості зразків гідроксиапатиту. Модуль Юнґа та Пуассонове співвідношення міряються за допомогою ультразвукової методи та використовуються для розрахунку значень точности в'язкости руйнування, а твердість міряється за допомогою удавлювання за Віккерсом. Зміщення кінців (розкриття) тріщини за Віккерсом міряється за механічними властивостями (за в'язкістю перелому та модулем Юнґа) і довжиною тріщини, які дають хороший предикат для міряння в'язкости руйнування зразка гідроксиапатиту.

Key words: hydroxyapatite, Vickers indentation method, mechanical properties, fracture toughness, Vickers crack opening displacement.

Ключові слова: гідроксиапатит, метод удавлювання за Віккерсом, механічні властивості, в'язкість руйнування, розкриття тріщини за Віккерсом.

(Received 28 September, 2020)

1. INTRODUCTION

The bioceramics materials has a low fracture strength and it was identified by fracture toughness or called critical stress intensity factor in mode I (opening mode) of the bioceramic materials [1, 2]. For measuring fracture toughness, there are different types of methods for identified and calculating fracture toughness. One of most techniques for measuring fracture toughness uses notches for creating initial cracks. There is different method for measuring fracture toughness using notches for example single edge notch beam, chevron notch beam, and the Vickers indentation [3–5]. The indentation technique was used to measure K_{IC} depending on the kind of the materials, for example, ceramic materials, bioceramics [6–8].

There are many advantages for using Vickers indentation, for example, starting materials, simple equipment, and the sample finishing for this technique is fast and easy. The fracture toughness was measured using indentation technique directly by measuring the cracks length, which initiated after applied indenter on the sample surface [9-12].

Vickers indentation technique is not fracture the initial-cracked

sample and this technique related to the impression indenter on the finished sample surface [13, 14]. The area beneath of the indenter was deformed plastically and created the cracks at the four corners of the indent and then measuring the crack length. Dependences on the Vickers load, crack length, Young's modulus, hardness, and the size of indentation diagonal are used for calculating the fracture toughness [13].

Fracture toughness is resistance of the materials to develop the crack propagation. The microstructure of the ceramic materials is affected by the voids and pores on the samples surface and these defects are influence on the material resistance to the fracture. The profile of the defects in the ceramic materials takes into explanation, which used in the Griffith equations [15–17].

The fracture toughness was assessed by using the Vickers indentation technique, and the crack length measured directly from the indent corner. This method obtained attention for using in biomaterials to calculate K_{IC} . The cracks beneath the indent were created due to elastic plastic behaviour, which had given the type of the crack in this materials and this type is radial-median cracks because the tensile strength after unloading, and the fracture toughness equation as shown below [18, 19]:

$$K_{IC} = \alpha \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}.$$
 (1)

This fracture toughness is according to the Anstis's equation on the Young's modulus, hardness, crack length, Vickers applied load. α is the constant for calibration and depends on the kind of cracks; for the radial-median crack, the value for this constant is 0.016 [18, 19].

There are four kinds of cracks initiated, which depend on the materials as shown in Fig. 1. Figure 1, a shows the radial crack, which diffuses from the regions close to the edges of the indent and spread down. Figure 1, b shows the median cracks; this kind of crack spread from the loading direction under the elastic-plastic zone as circular form. Figure 1, c shows the redial-median crack; this kind of crack



Fig. 1. The types of cracks, which initiated through applied Vickers load; the hatched area show the plastic regions [20].

diffuses beneath the indent and merge with the cracks at the corner of the indent to form this crack. Figure 1, d shows the last type of kind of cracks and is called lateral crack, which is parallel to the indenter surface after unloading and may cause chipping [17, 20].

The purpose of this paper is to use Vickers indentation technique to measure the fracture toughness of the local hydroxyapatite material. In addition, using method to identify the kind of cracks, they were radial-median cracks. Mechanical properties of the local hydroxyapatite materials were studied, for example, hardness, Young's modulus, and Poisson's ratio by using ultrasonic method. The aim of this paper to obtain the high-accuracy values of fracture toughness and using Vickers indentation with low cost, which used for the hydroxyapatite materials used in different applications.

2. EXPERIMENTAL WORK

2.1. Sample Preparation

The hydroxyapatite powders were supplied form the local market in Iraq. The powders of hydroxyapatite were mixed with poly-vinylalcohol at 2% weight for binding. The method was used for compaction the sample is semi-dry process with dimensions $15 \times 8 \times 4$ mm for Vickers indentation. The samples were compacted under applied pressure of about 140 MPa and sintered at firing temperature of 1200°C. Then, the samples for indentation process were prepared by using grinding and polishing by diamond paste.

2.2. The Indentation Method

The technique was used for measuring the fracture toughness of hydroxyapatite sample by Vickers indentation using diamond pyramid tester. After applied Vickers load, which leads to showing the impressions of the indenter on the sample surface, then using optical microscope to observe the crack tip and crack length.

The cracks on the upper hydroxyapatite surface were shown by using this method as shown in Fig. 2. The applied Vickers loads of 2.9 N, 4.9 N, and 9.8 N were used in this process, the period of indentation was 10 sec, and the number on indents for each load was 4 indents.

2.3. Calculation of Mechanical Properties

The Young's modulus and Poisson's ratio were measured by using ultrasonic device CSI type CCT-4 at the Polymer Department Engineering in Materials Engineering, University of Babylon. The number of



Fig. 2. The impressions and crack on the hydroxyapatite sample under Vickers load of 9.8 N.

specimens, which were used for calculating the mechanical properties, was three samples used for this test having dimensions in diameter of 10 mm and height of 45 mm. The Young's modulus and Poisson's ratio were calculated by using Eqs. (2) and (3)[21]:

$$v = 1 - \frac{1}{2 - 2\left(\frac{C_s}{C_l}\right)^2},$$
(2)

$$E = 2\rho C_s^2 \left(1 + \nu \right), \tag{3}$$

where C_l is velocity of longitudinal sound wave, C_s is velocity of shear sound wave, ρ is the specimen density, *E* is Young's modulus, and v is Poisson's ratio.

2.4. Fracture Toughens

Vickers indentation technique was used for measuring the fracture toughness of the hydroxyapatite sample under Vickers loads of 2.9 N, 4.9 N, 9.8 N, and there are 4 readings for each loads. Anstis's equation is used to calculate the fracture toughness as shown in Eq. (4) [19]:

$$K_{1C} = 0.016 \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}},$$
 (4)

where E—Young's modulus, H—the projected hardness number as shown below, P—the Vickers load, c—the radial crack length.

The kind of cracks observed on the hydroxyapatite sample was radial-median cracks, which are represented by crack length c, which is



Fig. 3. Schematics of the indentation technique with kind of cracks [19].

used in the fracture toughness equation as shown in Fig. 3. The crack length was measured from the centre of the indent to the crack tip. Figure 3 represents the Vickers indentation and shows the Vickers load, P, the crack length, c, and the plastic of impression, a. The hardness, H, is measured by using simple analysis as shown in Eq. (4)[19]:

$$H = \frac{P}{\alpha_o a^2},\tag{4}$$

where α_{o} —Vickers indenters constant ($\alpha_{o} = 2$), *a*—the half-diagonal of impression.

2.5. Test of Vickers Crack Opening Displacement

Irwin's equation was found relationship between the critical stress intensity factor K_{1C} , crack opening displacement u(r), and the type of crack. This equation was used to evaluate the fracture toughness of the ceramic materials.

Crack opening displacement was measured using different method, for example, atomic force microscope and scanning electron microscope, but Fett has used analytical equation depending on the mechanical properties and crack length for measuring it as shown in Eq. (5) [18]:

$$u(r) = \frac{K_{tip}}{E'} \sqrt{\frac{8(c-r)}{\pi}}, \ E' = \frac{E}{1-v^2},$$
 (5)

where K_{iip} is the critical stress intensity factor, u(r) is the crack opening displacement, r is the distance of the contact area, and c is the
crack length, E' is the modulus of the plane strain.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Vickers Indentation

With increasing Vickers load through Vickers indentation, there is observation within the propagation of the cracks around the indent. At low forces, the indent starts with no cracks in the hardness impression, and, after increasing Vickers load, there four cracks begin at the corners of the indent, and the cracks continued underneath the impression.

The hydroxyapatite sample surface was prepared for observing the Vickers indent and cracks profile under optical microscope, which was used to identify the accurate values for the crack lengths. The curvature of the hydroxyapatite sample was small according to the Vickers indent. The kind of the cracks was radial-median cracks, which continued beneath the impression to the end of the crack tip, and they not clear sometimes, which needed high magnification technique. For avoiding the chipping onto sample surface, the Vickers load was applied to create cracks, and they developed to $c \geq 2a$.

3.2. Cracks Observation

The radial-median of cracks and crack length were shown clearly on the hydroxyapatite sample by painting the sample surface with thin film of the ink material. The sample surface with indentation was examined by using scanning electron microscope for observing the whole area of the Vickers test (plastic deformed area and cracks) as shown in Fig. 4, a. Figure 4, a on the right-hand side shows expanded region of the crack with red hidden area showing the crack opening after unloading; Figure 4, b shows the whole crack length, which is measured for calculating fracture toughness, but the image on the right-hand side shows the crack tip at high magnification in the hydroxyapatite samples.

The kind of the cracks created on the hydroxyapatite surface after applied load as identified in Fig. 5 were redial-median cracks developed radially from indent region. These kinds of cracks were diffused beneath the Vickers indent after sample preparation.

The Vickers technique was affected and limited to kind of materials, which performed their indent response, for example, materials with coarse grain size, monocrystalline ones, and soft ceramics. The kind of cracks was correlated with the ceramic materials nature and the profile of the cracks. Crack length was measured from the centre of the indent



Fig. 4. *a*) The Vickers indent with create the crack on the edge of the indent and then magnify the red hidden region to observe the crack opening at Vickers loads of 9.8 N; *b*) the whole crack length and the hidden red region shows the crack tip with high magnification at Vickers loads of 9.8 N.

to the end of the crack tip by using scanning electron microscope. The type of the cracks was identified from removing the indent as shown in Fig. 5. The cracks diffused beneath the Vickers indent to form the radial-median crack or half-penny crack on the sample surface developed elsewhere other cracks to plastic deformed region due to the residual stresses at the indent, the influence of the other kinds of cracks may be neglected [18].

Figure 6 shows the relationship between the crack length and applied load; the crack was developed with increasing the applied load.

Figure 7 shows the relationship between the crack length-diagonal of indent, c/a versus the Vickers load. The c/a ratio decrease with increasing the applied load using Vickers indentation due to increasing diagonal size at 9.8 N, which is closed to the crack length.



Fig. 5. The radial-median cracks on the hydroxyapatite surface and the red hidden line shows the cracks continued beneath the Vickers indent to the end of the crack tip at Vickers load of 9.8 N.



Fig. 6. The crack development with increasing the applied load of the hydroxyapatite sample.

3.3. Mechanical Properties: Young's Modulus E and Poisson's Ratio v

The Young's modulus and Poisson's ratio were measured of the hydroxyapatite sample using ultrasonic technique as shown in Table 1. Increasing in the mechanical properties, K_{IC} and H, due to the increasing of the hydroxyapatite densification after sintering with high temperature of 1200°C, which enhanced the sample density and decreased in the sample porosity, as shown in scanning electron microscope images. These factors plays important role to improve the mechanical



Fig. 7. The relationship between the c/a ratios against the Vickers load of the hydroxyapatite sample.

TABLE 1. The mechanical properties and the Vickers load as a function of the $P/c^{3/2}$ for the hydroxyapatite sample.

Vickers load, N	No. of indentations	<i>a</i> , μm	<i>c</i> , μm	H, GPa	E, GPa	ν	K_{IC} , MPa \cdot m $^{1/2}$
2.94	4	22.75	55.10	1.96	104	0.33	$7.38 \cdot 10^{-1}$
4.9	4	33	65.55	2.107	104	0.33	$8.40 \cdot 10^{-1}$
9.8	4	74	111.5	3.528	104	0.33	$1.04 \cdot 10^{+01}$

properties.

Figure 8 shows the relationship between the Vickers hardness and applied load. The hardness increase with increasing load due to the indent and the crack length and tip were very clear at 9.8 N. The standard deviations was presented by using error bars and it calculate for a lowest four samples for each Vickers load and the values for error bars are small to observe in this figure.

3.4. Fracture Toughness

The quantity of the fracture toughness was measured after the transmitting the impression sample to the optical technique to observe the subcritical cracks. The relationship between the fracture toughness against applied Vickers load as shown in Table 1 and Fig. 9. The data in this figure was plotted depending on the Anstis's equation as mentioned in experimental section and the fracture toughness values were



Fig. 8. The relationship between the hardness and Vickers load of the hydroxyapatite sample.



Fig. 9. The fracture toughness of the hydroxyapatite sample at different applied Vickers load.

effectively change according to applied load and with measuring the crack length. The fracture toughness increase with increasing crack length at Vickers load is of 9.8 N due to the measuring the crack length is clear and perfect as shown in scanning electron microscope images.

The simplicity and economy of the Vickers indentation technique versus of the accuracy of this method can be adopt to measure the fracture toughness of the ceramic materials. In addition, the materials properties, loading rate, crack length, Vickers load are a function of the development in crack extension as shown in Fig. 6 [22]. Anstis's equation was used to calculate the fracture toughness for radialmedian crack size as shown in Table 1 [19]. The development in the crack propagation is maximum influence on the fracture toughness values as shown in Fig. 6. The indentation Vickers method offers vision to the conception for the fracture toughness at the level of the cracks, which were created using Vickers load and shown under scanning electron microscope.

The uncertainty in the relationship between the Young's modulus to hardness were un-significant and the fracture toughness was effected by the elastic (*E*) and plastic (*H*) parameters, and those parameters are not known. The fracture toughness was related with crack length, when increasing crack length leads to increase the fracture toughness. The reasons for this relation related to adhesion loads at the surfaces of the crack, and these forces increases the K_{IC} and the effects of friction. Another reason is the subcritical cracks and branching of cracks, which caused to increase the fracture toughness [22]. The cracks branching and secondary cracks play important role in toughening mechanisms to dissipate the crack energy and improving the fracture toughness.

3.5. Vickers Crack Opening Displacement

The Vickers crack opening displacement was related to the mechanical properties (Young's modulus, Poisson's ratio, and fracture toughness) and the crack length, which initiated using Vickers indentation of the hydroxyapatite sample as shown in Table 2. There is good point for using VCOD; this method did not need to calibrate for using the VCOD equation. Another point for using the VCOD technique, this method not needs hardness values for measuring it. This method was a good method for measuring fracture toughness for ceramic materials [18].

Figure 10 shows the relationship between the Vickers loads against the Vickers crack opening displacement for hydroxyapatite sample. The VCOD increase with increasing the applied load due to the crack length and indent were clear and perfect for measuring the crack length and diagonal of crack at Vickers load is of 9.8 N.

Vickers load, N	<i>a</i> , μm	<i>c</i> , μm	E, GPa	ν	E', GPa	K_{IC} , MPa·m ^{1/2}	VCOD, μm
2.94	22.75	55.10	104	0.33	117	$7.38 \cdot 10^{-01}$	0.269
4.9	33	65.55	104	0.33	117	$8.40 \cdot 10^{-01}$	0.297
9.8	74	111.5	104	0.33	117	$1.04 \cdot 10^{+01}$	4.246

TABLE 2. The relationship between the mechanical properties and Vickers crack opening displacement.



Fig. 10. The relationship between the Vickers load and Vickers crack opening displacement of the hydroxyapatite sample.

4. CONCLUSIONS

The crack tip and development in the crack propagation was observed using scanning electron microscope which they initiated using Vickers load.

The mechanical properties, Young's modulus and Poisson's ratio, were measured using ultrasonic method and the hardness was measured using Vickers indentation of the hydroxyapatite samples, and the accuracy value at 9.8 N is of 3.528 GPa.

The kind of the cracks were observed in the hydroxyapatite sample was radial-median cracks that means the cracks are diffused underneath the indent to the crack tip.

Vickers indentation method was economy, sufficient sensitivity, simplicity, and optimization for measuring fracture toughness in the hydroxyapatite samples and the accuracy value is of 11.04 MPa \cdot m^{1/2} and load is of 9.8 N.

The Vickers crack opening displacement was matched with the fracture toughness and that means COD is one the factor for measuring and predication of the fracture toughness values.

REFERENCES

- 1. A. Moradkhani, H. Baharvandi, and A. Naserifar, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **56**, No. 1: 37 (2019); https://doi.org/10.4191/kcers.2019.56.1.01
- E. S. Elshazly, S. M. El-Hout, and M. E. Ali, J. Mater. Sci. Technol., 27, No. 4: 332 (2011); https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60070-4
- K. Matsui, T. Yamakawa, M. Uehara, N. Enomoto, and J. Hojo, J. Am. Ceram. Soc., 91, No. 6: 1888 (2008); https://doi.org/10.1111/j.1551-

2916.2008.02350.x

- 4. M. Guazzato, M. Albakry, S. P. Ringer, and M. V. Swain, *Dent. Mater.*, **20**, No. 5: 4449 (2004); doi:10.1016/j.dental.2003.05.002
- 5. F. Egilmez, G. Ergun, I. C. Nagas, P. K. Vallittu, and L. V. Lassila, *J. Mech. Behave. Biomed. Mater.*, **37**: 78 (2014); doi:10.1016/j.jmbbm.2014.05.013
- 6. E. Camposilvan, F. G. Marro, A. Mestra, and M. Anglada, *Acta Biomater.*, **17**: 36 (2015).
- M. M. Renjo, L. Ćurković, S. Štefančić, and D. Ćorić, *Dent. Mater.*, **30**, No. 12: 371 (2014).
- 8. K. Harada, A. Shinya, D. Yokoyama, and A. Shinya, *J. Prosthodont. Res.*, **57**, No. 2: 82 (2013).
- G. K. Pereira, A. B. Venturini, T. Silvestri, K. S. Dapieve, A. F. Montagner, F. Z. Soares, and L. F. Valandro, J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 55: 151 (2015); https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.10.017
- 10. A. Kailer and S. Marc, Dent. Mater., 32, No. 10: 1256 (2016).
- 11. A. Moradkhani, H. Baharvandi, M. Tajdari, H. Latifi, and J. Martikainen, J. Adv. Ceram., 2: 87 (2013); https://doi.org/10.1007/s40145-013-0047-z
- 12. A. Samodurova, A. Kocjan, M. V. Swain, and T. Kosmač, *Acta Biomater.*, **11**: 477 (2015).
- 13. G. D. Quinn, Ceramic Engineering and Science Proceedings (Eds. Rajan Tandon, Andrew Wereszczak, and Edgar Lara-Curzio) (2006), Ch. 5; https://doi.org/10.1002/9780470291313.ch5
- 14. G. D. Quinn, K. Xu, J. A. Salem, and J. J. Swab, Fracture Mechanics of Glasses and Ceramics, 14: 499 (2005).
- I. Hervas, A. Montagne, A. V. Gorp, M. Bentoumi, A. Thuault, and A. Iost, *Ceramics International*, 42, No. 11: 12740 (2016); https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.030
- 16. M. Barlet, J. M. Delaye, T. Charpentier, M. Gennisson, D. Bonamy, T. Rouxel, and C. L. Rountree, J. Non-Cryst. Solids, 417–418, Nos. 1–15: 66 (2015); https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.005
- 17. H. Wang, P. Pallav, G. Isgrò, and A. J. Feilzer, *Dent. Mater.*, **23**, No. 7: 905 (2007); doi:10.1016/j.dental.2006.06.033
- J. J. Kruzic, D. K. Kim, K. J. Koester, and R. O. Ritchie, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2, No. 4: 384 (2009); doi:10.1016/j.jmbbm.2008.10.008
- 19. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, Journal of the American Ceramic Society, 64, No. 9: 533 (1981).
- 20. R. F. Cook and G. M. Pharr, *Journal of The American Ceramic Society*, **73**, No. 4: 787 (1990); https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05119.x
- 21. M. Tiegel, R. Hosseinabadi, S. Kuhn, and A. Herrmann, *Ceram. Int.*, **41**, No. 6: 7267 (2015); https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120985
- 22. P. Lemaitre and R. Piller, Journal of Materials Science Letters, 7: 772 (1988).
- 23. M. A. Aswad and T. J. Marrow, *Engineering Fracture Mechanics*, 95: 29 (2012); doi:10.1016/j.engfracmech.2012.08.005
- 24. A. J. Mohammed, M. A. Aswad, and H. K. Rashed, *Journal of Engineering and* Applied Science, **12**, No. 6: 7935 (2017); doi:10.3923/jeasci.2017.7935.7943
- M. A. Aswad, S. H. Awad, and A. H. Kaayem, Journal of Mechanical Engineering Research and Developments, 43, No. 2: 196 (2020); jmerd.net/02-2020-196-206

© 2021 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Hh, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.67.Bf, 81.20.Fw, 81.70.Pg

Structural Characterization of the Metal-Compound Nanosize Tricalcium Phosphate Prepared by Sol-Gel Method

J. Ady^{1,2}, S. F. Umroati¹, S. Meliana¹, S. D. A. Ariska¹, and D. I. Rudyardjo^{1,2}

¹Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Airlangga University, 60115 Surabaya, Indonesia ²Biomedical Engineering Study Program, Faculty of Science and Technology, Airlangga University, 60115 Surabaya, Indonesia

The metal compound of nanosize tricalcium phosphate, which is based on lime mineral and phosphoric acid, prepared by the sol-gel method, is investigated. The functional group of tricalcium phosphate is confirmed from the FTIR spectrum results, in which a hydroxyl functional group (-OH) tends to disappear at the temperature of 800°C and 1000°C. With both deficiency optimum number of -OH (3564 cm⁻¹) and increase of the functional groups of PO_4^{3-} (567 cm⁻¹ and 601 cm⁻¹) as asymmetry bending and PO_4^{3-} (1039 cm⁻¹, 962 cm⁻¹, and 900 cm⁻¹) as asymmetry stretching vibration modes, the metal compound is formed as tricalcium phosphate (TCP). The crystallographic plane orientations for metastable α -TCP are (001), and for rhombohedral β -TCP, they are (002) and (200), that is found from the XRD results. However, the crystallographic plane orientation for hexagonal α '-TCP is still unformed due to its temperature unreached. Inhomogeneous crystallites of the metal-compound nanosize tricalcium phosphate are confirmed in the relating parameters of crystallite sizes, strains, and dislocations, whereas the crystallinity increases when their temperature increases and is occurred at 800°C and 1000°C with numbers of $\cong 72\%$ and $\cong 77\%$, respectively. The thermal characterisation is obtained by the specific heat capacity, the fusion and crystallization enthalpies, and weight loss calculated from results of differential scanning calorimetry-thermogravimetric (DSC-TG) and differential thermogravimetric (DTG) analyses.

Досліджено металічну сполуку нанорозмірного трикальційового фосфату, в основі якого є вапняний мінерал і фосфорна кислота, приготовану золь-ґельовим методом. Функціональна група трикальційового фосфату підтверджується результатами Фур'є-спектроскопії інфрачервоних спе-

585

ктрів, в яких гідроксильна функціональна група (-ОН) має тенденцію зникати за температури у 800°С і 1000°С. З обома дефіцитом оптимального числа –OH (3564 см⁻¹) і збільшенням функціональних груп $PO_4^{3^-}$ (567 см⁻¹ і 601 см⁻¹) як асиметрії вигинання та $PO_4^{3^-}$ (1039 см⁻¹, 962 см⁻¹ і 900 см⁻¹) як асиметрії розтягання в вібраційних модах, металічна сполука утворюється як трикальційовий фосфат (ТСР). Кристалографічні орієнтації площин для метастабільного α-ТСР є (001), а для ромбоедричного β-ТСР вони є (002) і (200), що можна знайти з результатів рентґенівської дифракції. Однак кристалографічна орієнтація площин для гексагонального α'-ТСР все ще не сформована через його температуру. Неоднорідні кристаліти металічного нанорозмірного трикальційового фосфату підтверджені у відповідних параметрах кристалітних розмірів, деформацій і дислокацій, тоді як ступінь кристалічности збільшується при підвищенні їхньої температури і відбувається за 800°С і 1000°С з числами $\cong 72\%$ і $\cong 77\%$ відповідно. Термічну характеризацію одержано за рахунок питомої теплоємності, ентальпій синтези та кристалізації, а також втрати ваги, розрахованої за результатами диференціяльної сканувальної калориметрії і термоґравіметричної (DSC-TG) аналізи та диференціяльної термоґравіметричної (DTG) аналізи.

Key words: tricalcium phosphate, sol-gel processing, lime minerals, phosphoric acid.

Ключові слова: трикальційфосфат, золь-ґельове обробляння, мінерали вапна, фосфорна кислота.

(Received 15 October, 2020; in revised form, 19 October, 2020)

1. INTRODUCTION

Tricalcium phosphate is a type of metallic or metal compound that containing a calcium atom (Ca) from alkaline earth metal element and acts as the cation Ca^{2+} in the compound with an anion phosphate PO_4^{3-} in the ionic bonded. Tricalcium phosphate sometimes abbreviated as TCP is a calcium salt of phosphoric acid with a chemical formula $Ca_3(PO_4)_2$. It exists in three groups of the crystalline polymorphs α -, α' -, and β -TCP, which they are used in spinal surgery as bone grafts, bone repair, and remodelling applications [1–3]. The α -TCP designed as a monoclinic structure and it found in the high temperature. However, it can be retained at room temperature as a metastable structure. The stability range of α -TCP strongly depends on the ionic substitutions. The α' -TCP designed as a hexagonal structure is stable as found at the high temperatures too, whilst the β -TCP designed as a rhombohedral structure, which is stable found at below of α - and α '-TCP temperatures [4–6]. They are biocompatible, but more soluble and hydrolyses rapidly to the calcium-deficient hydroxyapatite (HA_p) [2]. The β -TCP formations have confirmed at temperature range 500–1100°C by a transformation of the calcium-deficient apatite; it has confirmed in temperature range 710–740°C [7]. The crystalline polymorphs of metal compound tricalcium phosphate have complex structures and refer to numerous materials consisting of calcium ion (Ca²⁺) together with orthophosphates (PO₄³⁻) [2, 8–10].

Synthesis of the metal compound tricalcium phosphate most reported by chemical and physical methods: by the chemical method such as precipitation and sol-gel preparations, whilst the physical method such as solid-state preparation. Nowadays, the sol-gel method has been preferred in this work due to simple in the preparation and does not require high temperature in the process, moreover, always results in nanosize particles [2, 11-14]. Subsequently, several studies were reported and have confirmed in Refs. [2, 15-18].

2. EXPERIMENTAL

The sol-gel method preferred in this work, in which the metal compound nanosize tricalcium phosphate resulted. The advantage of the sol-gel method to the sample preparation is a simple treatment and does not require high temperature in the process, moreover, always results in nanosize particles. The process involves the conversion of the monomers into a colloidal solution (sol) that acts as the precursor for an integrated network (gel) of either discrete particles [19– 26]. Nowadays, preparation of the metal compound nanosize tricalcium phosphate made from dissolve 1.8 M of Ca(OH)₂ with 1.2 M of $H_3(PO)_4$ uses a magnetic stirrer and spin bar for 3 hours at room temperature. Subsequently, the solution stirred again for 8 to 10 hours at 120°C until the wet gel formed. After that, dry form and shrunk gel formations produced through cooled that previous gel form at room temperature for 24 hours. All samples are treated at room temperature, 100°C, 400°C, 800°C, and 1000°C, and have examined by using FTIR [27-30], XRD [31-34], and DSC-TG [35-38]. The FTIR uses for the functional group information of crystalline polymorphs of metal compound nanosize tricalcium phosphate, the XRD uses for the crystallographic confirmation, The DSC-TG, and DTG are used for the thermal characteristic through calculating the specific heat capacity, enthalpy of fusion, and crystallization, and weight loss parameters.

The main materials used in this work, among others there are ethanol (C_2H_6O) with a purity of 96%, calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$), and phosphoric acid (H_3PO_4) with the purity of 99% from Pro Analysis material product.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

There are several results from the FTIR spectrum, XRD pattern, DSC-TG, and DTG. FTIR result has confirmed the functional group of metal compound nanosize tricalcium phosphate. Information about the crystallite size, strain, and dislocation, crystallinity and preferential crystallographic plane orientation has found from the XRD results. DSC-TG and DTG results are discussed with the thermal characteristic by calculating the specific heat capacity, enthalpy of fusion and crystallization, and weight loss parameters.

3.1. The FTIR Results and Discussion

Information on the functional group of metal-compound nanosize tricalcium phosphate has been confirmed from the FTIR results. The transmittances number of hydroxyl functional group (-OH) of $Ca(OH)_2$ confirmed is very small or large for the absorbance number, such as shown in Fig. 1, *a*. Subsequently, the transmittances number of -OH decreased or the absorbances number increased for all samples were treated by increased temperature, such as shown in Fig. 1, *b*-*f*. In other words, the deficiency of -OH showed in the formation as a metal compound nanosize tricalcium phosphate while the temperature increased.

Indication of the metastable α -TCP formation looks in the FTIR spectrum at room temperature with -OH functional group deficiency (3446.76 cm⁻¹) and the optimum number of orthophosphates (PO₄³⁻) appearances as asymmetry bending (567 cm⁻¹ and 601 cm⁻¹) and asymmetry stretching vibration mode (1039 cm⁻¹, 962 cm⁻¹, and 900 cm⁻¹) such as shown in Fig. 1, *b*. It is different from the FTIR spectrum of Ca(OH)₂, where the functional group of -OH optimum and dominant appeared such as shown in Fig. 1, *a*. Whereas, the Ca₅(PO₄)₃(OH) or hydroxyapatite formation optimum and dominant appeared rather than of β -TCP formation at temperature increased from 100°C to 400°C, such as shown in Fig. 1, *c*-*d*. The β -TCP formation appeared at 800°C and 1000°C optimally and dominantly. Even that, the deficiency of -OH is minimum and almost disappeared. Otherwise, this condition appears PO₄³⁻ (1043.49 cm⁻¹) and PO₄⁻ (605.65 cm⁻¹) functional groups are optimum and dominant such as shown in Fig. 1, *e*-*f*.

3.2. The XRD Results and Discussion

In 1918, P. Scherrer showed that, when parallel monochromatic radiations fall on an oriented random mass of crystals, the diffracted



Fig. 1. The FTIR results for calcium hydroxide (a) and (b)-(f) metal compound nanosize tricalcium phosphate samples at various temperatures.

beam is broadened when the particle size is small [39]. The Scherrer equation (also referred to as the Debye–Scherrer equation) applied to estimate the size of zeolite crystallites [40]. The approximation method by Scherrer equation such as in Eq. (1) related to the width of a powder diffraction peak average of the crystallite in polycrystalline powder [40]:

$$D = K\lambda/(\beta_D \cos \theta), \qquad (1)$$

where β_D is the crystallite size contribution to the peak width in ra-

dians, θ is the Bragg angle or a peak position in radians, K is numerical constant near unity, λ is the wave-length of the incident xrays, and D is the average thickness of the crystal in a normal direction to the diffraction plane hkl or the crystallite size variable from the Scherrer equation. Sample-induced peak broadening is convolution effects caused by the crystallite size and stress. The total sample broadening is usually approximated as a sum of the terms expressed [40-42] in Eq. (2):

$$\beta_T = \beta_D + \beta_\varepsilon, \qquad (2)$$

where β_T is the total broadening, β_D is broadening due to crystallite size, and β_{ε} is the broadening due to strains. From the Scherrer equation, such as Eq. (1), it is found that $\beta_D = K\lambda/(D\cos\Theta)$. Similarly, the XRD-peak broadening due to microstrains is given by $\beta_{\varepsilon} = 4 \operatorname{ctan} \theta$. Therefore, the total broadening β_T could be written in Eq. (3) in terms of the reciprocal lattice, the effect of lattice strain is to broaden the reciprocal lattice points to a breadth β_{ε} , which varies linearly with the distance from the origin [42]:

$$\beta_{\tau} = K\lambda/(D\cos\theta) + 4\varepsilon\tan\theta.$$
(3)

Multiplication of each side by $\cos\theta$ yields

$$\beta_{\tau} \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + K\lambda/D. \qquad (4)$$

Equation (3) represents a straight line; in it, ε is the gradient or slope of the line, and $K\lambda/D$ is the intercept. Consider the standard equation of the straight line:



Fig. 2. The Debye-Scherrer equation (DS-method) (a) and (b) the Williamson-Hall plot method (WH-method).

$$y = mx + c, \qquad (5)$$

where *m* is a slope of the line, and *c* is the *y*-intercept. Comparing Eq. (4) with Eq. (5), there are found: $y = \beta_T D \cos\theta$, $m = \varepsilon$, and $c = K\lambda/D$. This method usually named Williamson-Hall plot to the determination of the crystallite size and strain.

The schematic peak position (20) and width (FWHM) determinations in the approximation of the Debye–Scherrer method (DSmethod) were found by means of the XRD fitted pattern with Gaussian or Lorentzian function used, such as shown in Fig. 2, *a*. Meanwhile, for a given family of the parallel *hkl* planes, it can be plotted $\beta \cos\theta$ against 4sin θ . The intercept and slope of the graph from Eq. (4), they are found the crystallite size *D* and strain ε [40, 42] from Williamson–Hall plot (WH-method), as well as it has shown in the schematic of Fig. 2, *b*. Dislocation density δ is defined as a length of dislocation lines per unit volume of the crystal and calculated by the Williamson–Hall relation, as well as shown in Eq. (6), where dislocation density determination is using the XRD data and based on the broadening of the diffraction lines [43–44]:

$$\delta = D^{-2}, \qquad (6)$$

where D is the crystallite size calculated from Eq. (1).

3.2.1. Crystallite Size, Strains, and Dislocations

Figure 3, *a*, *d*, *g*, *j*, *m* show the XRD patterns of metal compound nanosize tricalcium phosphate groups powder after being treated at room temperature, 100°C, 400°C, 800°C, and 1000°C, respectively, whereas Fig. 3, *b*-*c*, *e*-*f*, *h*-*i*, *k*-*l*, *n*-*o* show the Gaussian fitted curve with software using for the XRD data. As seen in the Gaussian fit, the peak position for each curve is different, where the fraction of metastable α -TCP appeared at a room temperature and rhombohedral β -TCP appeared at 800°C and 1000°C, respectively, whilst the fraction of α' -TCP still disappeared in this effort due to the temperature has been not reached.

The peak width determination is typically obtained by the fitting curve with Lorentzian, Gaussian, or a combination of the Lorentzian and Gaussian functions. The peak fitting appropriate background correction usually necessary to acquire an accurate assessment of the peak width, especially for peaks, which are partially overlapping. The peak variable is a function of the peak position, peak width, intensity, and mixing parameters [40].

The crystallite size in the D_{DS} and D_{WH} variables have found, and they are different values, such as shown in Fig. 6, *b* and Table 1.

The different yields of the D_{DS} and D_{AHL} values due to influenced by the broadening parameter in the crystallite size determination from the Debye–Scherrer and Williamson–Hall plot methods are different. Debye–Scherrer equation depends on the β_D variable, and Williamson–Hall plot method involves the total broadening β_T such as shown in Eq. (2).

The peak position profiles of the XRD pattern from each sample are shown in Fig. 4, a-i, while each specific angle and peak has been found the preferential crystallographic plane orientation for metal compound nanosize tricalcium phosphate samples.



Fig. 3. XRD patterns (a), (d), (g), (j), (m), the fitting curve (b), (e), (h), (k), (n), and the peak position (2θ) (c), (f), (i), (l), (o), and peak width (FWHM) of metal compound nanosize tricalcium phosphate samples in various temperature.



Continuation of Fig. 3.



Fig. 4. The peak position for the samples from the XRD pattern a-i in various specific angles (2 θ).

The crystallographic plane (001) is detected at $2\theta \approx 17^{\circ}$, plane (101)—at $2\theta \approx 27.86^{\circ}$, plane (011)—at $2\theta \approx 31.06^{\circ}$, plane (110)—at $2\theta \approx 34.36^{\circ}$, plane (002)—at $2\theta \approx 47.07^{\circ}$, and plane (200)—at $2\theta \approx 52.96^{\circ}$. The optimum peak position appearance at 800°C to 1000°C and minimum peak appearance at room temperature, 100°C, and 400°C. The peak width becomes narrow at 800°C and rather wide at 1000°C, but tends to increase while increase temperature, such as shown in Fig. 4, a-i.

According to Bragg's law, the moment of the unstrained one crystallite is undergoing diffraction with d, λ , and θ parameters, such as designed in Eq. (7) [45], while the homogenous crystallite is strained or compressed then the d spacing will be changed, where dspacing could be narrow (compressive stress) or wide (tensile stress). If that occurs, say reducing a given spacing (d) to ($d \quad \delta d$), then the peak position (2 θ) will be increased to 2($\theta + \delta \theta$) as well as shown in Eq. (8), whilst, according to Williamson-Hall in Refs. [42], evidence supporting the contention that some of the broadenings are due to particle size is generally less convincing:

$$\lambda = 2d\sin\theta,\tag{7}$$

become

$$\lambda = 2(d - \delta d)\sin(\theta + \delta \theta).$$
(8)

Every crystallite in the sample strained (compressed) by the same amount or its strain in the homogeneous meaning and result in a diffraction peak shifting only, but not broadening. *Vice versa*, that inhomogeneous strains meaning when a different crystallite will be strained in the different amounts and shifted in 20 due to a structural defect contained. The structural defect factor involves the interstitials, vacancies, dislocations, and layer faults that would induce inhomogeneous strain within a crystallite. The degree of strain obviously being greater at distances close to the actual defect [45]. The approximate relationship relating that mean inhomogeneous strain ε to the peak broadening it produces β_{ε} . This derived by differentiating Bragg's law and relating the inhomogeneous strain to $\delta d/d$, such as shown in Eq. (2), (3), and (4).

The crystallite strains ε of metal-compound nanosize tricalcium phosphate are found from Eq. (4), such as shown in Fig. 5, a-e and Table 2, where the crystallite strain is positive for the sample with temperature treatment at 400°C, 800°C, and 1000°C. The values tend to increase, if temperature increases, such as in Fig. 5, c-e.

This matter could be influenced by the broadening width or peak position parameters increased. However, the crystallite strain for the samples while being treated at room temperature and 100° C are

Temperature, °C	D_{DS} , nm	$D_{\scriptscriptstyle WH}$, nm
Room temperature	13.92 ± 0.63	8.02 ± 0.07
100	13.62 ± 0.34	$\boldsymbol{12.27 \pm 0,} \boldsymbol{45}$
400	17.75 ± 0.65	87.75 ± 1.06
800	42.89 ± 0.75	87.21 ± 0.86
1000	67.34 ± 1.05	96.26 ± 1.67

TABLE 1. Crystallite size of nanosize TCP.

TABLE 2. Crystallite strain and dislocation.

$\delta \cdot 10^{-3}$, nm ⁻²	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
15.55	-1,82
6.64	-23.4
0.13	0.92
0.13	1.61
0.11	3.41
	$\begin{array}{r} & \delta \cdot 10^{-3}, \ \mathrm{nm}^{-2} \\ & 15.55 \\ & 6.64 \\ & 0.13 \\ & 0.13 \\ & 0.11 \end{array}$

negative values. Therefore, the crystallite broadening width β or peak position θ parameters is narrow or declined in the crystal, such as shown in Fig. 5, *a*, *b*, linearly related to the temperature to all crystallite strain yields from Eq. (4) has been shown in Fig. 5, *f*, while its temperature increase, then the crystallite tends to increase too. Subsequently, the crystallite dislocation is found, such as shown in Fig. 6, *a* and Table 2. This matter has shown declined the length of dislocation lines per unit volume in the crystal.

3.2.2. Crystallinity

The crystallinity refers to the structural degree of a solid. There are many materials, such as ceramic-glass, composite, and some polymers being prepared in such a way as to produce a mixture of crystalline and amorphous regions. However, the completely crystalline materials, the perfection of the structural degree could be varied. For example, most alloys are crystalline, but usually comprise many independent crystalline regions (grains or crystallites). In various orientations separated by grain boundaries, where they always contain other crystallographic defects, such as dislocation. That reduces the degree of structural perfection [46].

In this study, the crystallinity of the samples of metal-compound nanosize tricalcium phosphate determined from XRD data by using Eq. (9), where the crystallinity or peak to noise ratio can be calculated by the software using:



Fig. 5. The crystallite strain (a)-(e), and (f) the relating between the crystallite strain to the temperature of metal compound nanosize tricalcium phosphate sample.

$$K = (A_{CP} / A_{TP}) \cdot 100\%, \qquad (9)$$

where K is crystallinity variable in percentage, A_{CP} and A_{TP} are area of the crystalline peaks and all peaks (crystalline + amorphous), respectively. The relating of the crystallinity with temperature has shown in Fig. 6, c. This matter indicated that crystallite dislocation in crystal tends to decrease.

3.3. The DSC-TG Results

Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) are two thermal analysis techniques used in this work, such as shown in Fig. 7, a-c, where DSC is a technique, in which the heat flow rate difference into a substance and a reference is measured as a function of temperature [36]. TG is a method, in which the mass



Fig. 6. The crystallite dislocation (a), the crystallite size (b), and (c) the crystallinity of metal-compound nanosize tricalcium phosphate samples at various temperatures.

of a sample is measured over time as the temperature changes. Both measurements are provided with information about the physical properties of the sample, such as phase transition, absorption, adsorption, and desorption [35, 37, 47]. It is a common feature of these techniques that the various characteristic temperature, specific heat capacity, melting and crystallization temperatures, and the heat of fusion as well as the various thermal parameters of the chemical reaction can be determined at constant heating or cooling rate. The major application of the DSC technique is in polymer and pharmaceutical fields, but inorganic and organic chemistry have also benefited significantly from the existence of DSC [36].

3.3.1. Specific Heat Capacity, Enthalpy of Fusion and Crystallization

The DSC result of metal compound nanosize tricalcium phosphate has been confirmed in Fig. 7, a-c, in which the data about the melting point, specific heat capacity, enthalpy of fusion, and crystallization were obtained. The curve of DSC in Fig. 7, a-c is shown as a profile curve of the inorganic materials like type in the metal compound.

The fusion and crystallization area in the DSC curve obtained by the plotting of the heat flow to temperature, such as shown in Fig. 8, *a*, the enthalpy of fusion and crystallization were found by compared the heat flow to weigh loss parameters and draw its curve in the relating of $J \cdot s^{-1} \cdot g^{-1}$ versus time, in which the dip peak of curve



Fig. 7. The profile curves of DSC and TG (a)-(c) simultaneously for metalcompound nanosize tricalcium phosphate sample at various temperatures.

area Fig. 8, *b* represents the unit enthalpy of fusion and crystallization. The specific heat capacity C_p will be plot temperature on the *x*axis and for the *y*-axis, and multiply heat flow with time and divide by weight and temperature. The specific number of the melting point, specific heat capacity, enthalpy of fusion, and crystallization were found using appropriate software programming from DSC data, such as shown in Table 3.

Indication of the sample dehydration with large fusion enthalpy of $\Delta H_f \approx 1315.15 \, \mathrm{J} \cdot \mathrm{g}^{-1}$ occurred by endothermic reaction at range from $T_i \approx 91.23^{\circ}\mathrm{C}$ to $T_f \approx 131.08^{\circ}\mathrm{C}$. Subsequently, the crystallization occurred by exothermic reaction with enthalpy $\Delta H_c \approx 40.32 \, \mathrm{J} \cdot \mathrm{g}^{-1}$. In this matter, the heat flow is most absorbed to dehydration rather than released to crystallization. The crystallization enthalpy with a large value of $\Delta H_c \approx 133.11 \, \mathrm{J} \cdot \mathrm{g}^{-1}$ rather than of the enthalpy of fusion $\Delta H_f \approx 7.64 \, \mathrm{J} \cdot \mathrm{g}^{-1}$ occurred at the range from $T_i \approx 622.94^{\circ}\mathrm{C}$ to $T_f \approx 650.91^{\circ}\mathrm{C}$. In this matter, the heat flow most released to crystallization rather than absorbed into dehydration. Therefore, at room temperature, 100°C, 400°C, 800°C, and 1000°C, there are different temperature preferences in this effort based on the DSC result to confirm the effective temperature range for the formation of the metallic-compound nanosize tricalcium phosphate.

3.3.2. The Weight Loss Confirmation

TG is a technique for weight loss or weight increase measurement,



Fig. 8. The fusion and crystallization area (a), the fusion and crystallization enthalpies (b), the initial and final fusion temperature (c), and (d) the weight loss of metal compound nanosize tricalcium phosphate sample at various temperatures.

in which the weight of a substance is measured as a temperature function, while a substance is subjected to a controlled temperature program. The TG results of this work are found and shown in Fig. 7.

Separately, the weight loss to temperature curve for specific temperature preferred shown in Fig. 8, d, in which the weight loss with a large magnitude of about $\approx 85.2\%$ looks in the range 75–115°C. This matter due to water dehydration occurs in the sample. Subsequently, the volatile substances evaporation occurs in the range 115–185°C. As continued, the intermediate products and

Melting point		Enthalpy of fusion	Enthalpy of	Specific heat	
<i>T</i> _{<i>i</i>} , °C	T_f , °C	ΔH_f , J·g ⁻¹	crystallization	capacity at T_i	
			ΔH_c , J·g ⁻¹	C_p , $\mathbf{J} \cdot \mathbf{g}^{-1} \cdot \mathbf{C}^{-1}$	
91.23	131.08	1315.15	40.32	-5.53	
364.45	409.74	59.76	26.37	-0.81	
622.94	650.91	7.64	133.11	14.02	
941.26	956.82	9.38	10.27	5.15	

TABLE 3. The fusion and crystallization parameters.



Fig. 9. The profile curves of TG and DTG (a)-(c) simultaneously of metalcompound nanosize tricalcium phosphate sample at various temperatures.

composition of solid residue, as well as metallic compound residue may form in this temperature range from 27°C to 1000°C. The weight loss of the TG curve probably can hardly be seen so that corresponding temperatures are difficult to determine.

DTG curve is a technique much easier for looking at the temperature corresponding with weight loss or weight increase, in which it is useful to record the first time derivative of the TG curve, due to this, makes the noticing small spot/features on the curve much easier by the dip peaks appear. Therefore, in this work, the dip peak of the DTG curve was identified as much easier seen the weight loss rather than look at the TG curve, such as shown in Fig. 9, a-c for specific temperature tracking.

4. CONCLUSIONS

The metal-compound nanosize tricalcium phosphate group involves

the metastable α -TCP and rhombohedral β -TCP structures found, in which the crystallite size was in the nanosize scale and inhomogeneous due to the crystallite strain broadening with different values. However, temperature for the hexagonal structure α' -TCP not yet reached in this work.

ACKNOWLEDGMENT

We thank specially to the Faculty of Science and Technology for providing all supports.

REFERENCES

- B. Liu and D. Xing Lun, Orthopaedic Surgery, 4, Iss. 3: 139 (2012); doi:10.1111/j.1757-7861.2012.00189.x
- R. G. Carrodeguas and S. De Aza, Acta Biomaterialia, 7, Iss. 10: 3536 (2011); doi:10.1016/j.actbio.2011.06.019
- A. Reindl, R. Borowsky, S. B. Hein, J. Geis-Gerstorfer, P. Imgrund, and F. Petzoldt, J. Mater. Sci., 49: 8234 (2014); doi:10.1007/s10853-014-8532-5
- F. H. Lin, C. J. Liao, K. S. Chen, J. S. Sun, and C. P. Lin, *Biomaterials*, 22: 2981 (2001); doi:10.1016/S0142-9612(01)00044-8
- R. Z. Legeros, S. Lin, R. Rohanizadeh, D. Mijares, and J. P. Legeros, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 14: 201 (2003); doi:10.1023/A:1022872421333
- Y. Li, W. Weng, and K. C. Tam, Acta Biomaterialia, 3: 251 (2007); doi:10.1016/j.actbio.2006.07.003
- I. R. Gibson, I. Rehman, S. M. Best, and W. Bonfield, J. Mater. Sci. Mater. Med., 12: 799 (2000); doi:10.1023/A:1008905613182
- A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assolant, and E. Laborde, *Mater. Chem. Phys.*, 80: 269 (2003); doi:10.1016/S0254-0584(02)00466-2
- E. Champion, Acta Biomaterialia, 9: 5855 (2013); doi:10.1016/j.actbio.2012.11.029
- S. J. Lee, Y. S. Yoon, M. H. Lee, and N. S. Oh, *Mater. Lett.*, 61: 1279 (2007); doi:10.1016/j.matlet.2006.07.008
- K. P. Sanosh, M. C. Chu, A. Balakrishnan, T. N. Kim, and S. J. Cho, *Curr. Appl. Phys.*, **10**: 67 (2010); doi:10.1016/j.cap.2009.04.014
- 12. C. Zou et al., *Biomaterials*, **26**: 5276 (2005); doi:10.1016/j.biomaterials.2005.01.064
- 13. J. Duncan et al., *Mater. Sci. Eng. C*, **34**: 123(2014); doi:10.1016/j.msec.2013.08.038
- 14. J. Pena and M. Vallet-Regi, J. Eur. Ceram. Soc., 23: 1687 (2003); doi:10.1016/S0955-2219(02)00369-2
- M. Mathew, L. W. Schroeder, B. Dickens, and W. E. Brown, Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., B33: 1325 (1977); doi:10.1107/s0567740877006037
- M. Yashima and A. Sakai, Chem. Phys. Lett., 372: 779 (2003); doi:10.1016/S0009-2614(03)00505-0

- 17. J. C. Elliott, Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates (Amsterdam: Elsevier: 1994).
- 18. J. C. Elliot, *General Chemistry of the Calcium*. In: Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates (Amsterdam: Elsevier: 2013).
- G. J. Owens et al., Progress in Materials Science, 77: 1 (2016); doi:10.1016/j.pmatsci.2015.12.001
- 20. M. Niederberger, Accounts of Chemical Research, 40: 793 (2007); doi:10.1021/ar600035e
- J. N. Hasnidawani, H. N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim, and
 E. S. Ali, *Proc. Chem.*, 19: 211 (2016); doi:10.1016/j.proche.2016.03.095
- 22. R. Vijayalakshmi and V. Rajendran, Sch. Res. Libr., 4, 2: 1183 (2012); doi:10.11648/j.nano.20140201.11
- M. M. Pereira, A. E. Clark, and L. L. Hench, J. Biomed. Mater. Res., 6, 28: 693 (1994); doi:10.1002/jbm.820280606
- 24. B. H. Fellah and P. Layrolle, *Acta Biomaterialia*, 5: 735 (2009); doi:10.1016/j.actbio.2008.09.005
- 25. I. A. Rahman and V. Padavettan, *Journal of Nanomaterials*, **2012**, January, Article ID 132424, 15 pages (2012); doi:10.1155/2012/132424
- P. Layrolle, A. Ito, and T. Tateishi, J. Am. Ceram. Soc., 81, No. 6: 1421 (1998); doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02499.x
- M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, and M. A. Rahman, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy (Elsevier Inc.: 2017), p. 3.
- M. Jackson and H. H. Mantsch, Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol., 30, No. 2: 95 (1995); doi:10.3109/10409239509085140
- 29. J. Schmitt and H. C. Flemming, Int. Biodeterior, 41: 1 (1998); doi:10.1016/S0964-8305(98)80002-4
- 30. J. Madejová, Vibrational Spectroscopy, **31**: 1 (2003); doi:10.1016/S0924-2031(02)00065-6
- 31. A. Cassetta, X-Ray Diffraction (XRD) (Eds. E. Droli and L. Giorno) (Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag: 2014), p. 1.
- 32. H. Stanjek and W. Hausler, *Hyperfine Interactions*, **154**: 107 (2004); doi:10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38
- C. G. Kontoyannis and N. V. Vagenas, Analist., 125: 251 (2000); doi:10.1039/a908609i
- 34. A. Chauhan, J. Anal. Bioanal. Tech., 5, No. 5: 212 (2014); doi:10.4172/2155-9872.1000212
- F. He, W. Yi, and X. Bai, Energy Conversion and Management, 47: 2461 (2006); doi:10.1016/j.enconman.2005.11.011
- J. D. Menczel and L. Judovits, *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* (Eds. R. B. Prime, H. E. Bair, M. Reading, and S. Swier) (New Jersey, Canada: John Wiley and Sons: 2008), p. 1.
- R. B. Prime, H. E. Bair, S. Vyazovkin, P. K. Gallagher, and A. Riga, *Thermogravimetric Analysis (TGA)* In: Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications (Birmingham: University of Alabama: 2008).
- V. Rao and J. Johns, J. Therm. Anal. Cal., 92, 3: 801 (2008); doi:10.1007/s10973-007-8854-5
- 39. A. L. Patterson, Phys. Rev., 56: 978 (1939); doi:10.1103/PhysRev.56.978

- 40. A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, and I. Y. Chan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**: 75 (2009); doi:10.1016/j.micromeso.2008.06.010
- 41. N. C. Popa, J. Appl. Cryst., 31: 176 (1998); doi:10.1107/S0021889897009795
- 42. G. K. Williamson and W. H. Hall, Acta Metall., 1: 22 (1953); doi:10.1016/0001-6160(53)90006-6
- 43. Z. Matěj, R. Kužel, and L. Nichtová, *Powder Diffr.*, 25, No. 2: 125(2010); doi:10.1154/1.3392371
- 44. T. Ungár and A. Borbély, Appl. Phys. Lett., 69: 3173 (1996); doi:10.1063/1.117951
- 45. A. R. Bushroa, R. G. Rahbari, H. H. Masjuki, and M. R. Muhamad, *Vacuum*, 86: 1107 (2012); doi:10.1016/j.vacuum.2011.10.011
- M. Chmielová and Z. Weiss, Appl. Clay Sci., 22, No. 1: 65 (2002); DOI: 10.1016/S0169-1317(02)00114-X
- 47. D. Giron and C. Goldbronn, J. Thermal Anal., 48: 473 (1997); doi:10.1007/BF01979494

PACS numbers: 61.43.Gt, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 81.05.Ni, 81.07.Wx, 81.20.-n, 81.40.Pq

Challenges and Solutions for Fabrication of Magnesium-Based Composites by Friction Stir Processing Technique

P. Sagar¹ and A. Handa²

¹Ph. D. Research Scholar, I. K. Gujral Punjab Technical University, Kapurthala, India ²Department of Mechanical Engineering, I. K. Gujral Punjab Technical University, Kapurthala, India

Metal matrix composites (MMCs) are the next-generation materials, globally popular for having numerous potential applications in aircraft, automobile, and biomedical industries. Magnesium is continuously replacing other conventional materials. However, it is a hard to process this material. Recently, friction stir processing (FSP) is drawing attention among researchers to fabricate MMCs. Using the FSP, superior properties of magnesium-based MMCs are successfully achieved. The primary aim of this paper is to review and provide a thorough summary of FSP synthesized magnesium-based composites. Additionally, the effect of secondaryphase particles on the tribological behaviour of produced composite materials is also summed up. Mechanical properties along with microstructural ones produced from stirring process and contribution of strengthening mechanism are addressed too.

Металеві матричні композити (ММК) є матеріялами наступного покоління, широко популярними в усьому світі за численні потенційні застосування в авіяційній, автомобільній і біомедичній промисловостях. Маґній постійно замінює інші звичайні матеріяли. Однак важко обробити матеріял. Останнім часом оброблення фрикційним розмішуванням (ОФР) привертає увагу дослідників до виготовлення ММК. Використанням ОФР успішно досягаються чудові властивості ММК на основі маґнію. Основною метою цієї статті є огляд і надання детального резюме стосовно синтезованих через ОФР композитів на основі маґнію. Крім того, підсумовується вплив вториннофазових частинок на трибологічну поведінку вироблених композитних матеріялів. Також розглядаються механічні властивості поряд з мікроструктурними, що утворюються в процесі розмішування та внеском механізму зміцнення.

605

Key words: friction stir processing, metal matrix composites, magnesium, strengthening mechanism.

Ключові слова: оброблення фрикційним розмішуванням, металеві матричні композити, маґній, зміцнювальний механізм.

(Received 9 September, 2020)

1. INTRODUCTION

Metal matrix composite (MMC) are widely known as the cluster of smartly developed engineered materials, synthesized by adding secondary-phase-reinforce micro-, macro- or nanoparticulates with parent materials of different chemical composition [1]. Continuous phase of metal is called matrix, and depending upon the chemical composition of matrix, composites are classified as metal matrix composites (MMCs), ceramic matrix composites (CMC) and polymer matrix composites (PMC) [2]. MMCs recently are drawing interests of the researchers for not only they demonstrate firm bond with reinforced particles also develops no chemical alteration in terms of composition but also exhibits superior properties. MMCs clearly prove themselves as a promising candidate with their wide application in various fields [3, 4]. Copper, magnesium, aluminium and titanium are commonly used matrix materials and TiC, MWCNTs, SiO₂, B₄C and Al₂O₃ few types of reinforced particles. Various manufacturing techniques like diffusion bonding [5], powder metallurgy [6–8], in situ fabrication [9], spray deposition [10], stir and squeeze casting [11–14] and vapour deposition been adopted by researchers to fabricate bulk MMCs [15, 16]. All these manufacturing process of developing composites transform material from solid phase to liquid one. On the flip side, techniques, which do not have phase change process like solid-state processing comparatively, shows many merits over conventional phase change techniques. Friction stir processing (FSP) is a newly developed technique based on the principle of friction stir welding (FSW) [17]. Stirring action of FSP been successfully used to disperse secondary-phase particles in the parent metal and producing next generation materials as MMCs [18, 19].

Till now, FSP is widely used to fabricate aluminium-based composites [20-28]. Presently, the world is more concerned about ecofriendly low-emission transportation vehicles with lightweight and maximum-performance. Magnesium been adopted by researchers and scientists over aluminium not for having density two-thirds that of aluminium also for its high strength-to-weight ratio [29]. Magnesium itself or its alloy does not meet the today need. For full filling this purpose, few percentages of particulates need to be added in magnesium or its alloys. Addition of these particulates not only increases the micro-

606

structure of the composite but also enhanced it mechanical properties. Recently, Sunil *et al.* [30] summarized all work related to magnesiumbased composites. This paper present extended study of literature survey and review all recent development in the area of magnesium-based composites' fabrication by FSP. The demanding situations and future bearing of FSP are summed up.

2. SYNTHESIS OF COMPOSITES WITH THE AID OF FSP

FSP in its least difficult structure comprises of a rotating tool that is non-consumable, which is dove into the work piece and afterward moved toward intrigue. The schematic outline of FSP is appeared in Fig. 1.

FSP serves two essential capacities: (a) development of thermal energy, thus deforming work piece material; (b) mixing of secondary-phase particles and form substrate. Intense rubbing of tool with material develop high frictional energy, which results in producing enormous thermal energy. This thermal energy converts the metal into semi-solid phase and makes it softer, while the turning of pin mixes and makes it flow around the pin. It then settles the soft metal depression at the back of the rotating tool. The material that flows around the tool is exposed to serious plastic deformation and heating, which prompts significant dynamic recrystallization, thus refinement of microstructure in the stir zone (SZ) initiated [31].

2.1. FSP Process Variables

FSP machine process variables are classified into five categories. All these are the significant components that direct the successful achievement of the composite manufacture by FSP [32-40]. Varia-



Fig. 1. Schematic diagram of FSP technique.



Fig. 2. Various variables involved in FSP [41].

bles are further divided into other various parameters. Figure 2 illustrates a schematic diagram of classification of the variables involved in the manufacture of the composite.

2.2. Doping Method for Reinforced Particles

Prior investigations reveal that formation of composite materials was mainly *via* ceramic slurry layer for FSP process. Now a day's, most common approaches for doping secondary-phase particles into parent metal for composite manufacturing through FSP are shown schematically in Fig. 3. Varity of secondary-phase particles may considered as reported by literature, *i.e.*, TiC, SiC, MWCNT, Al_2O_3 , B_4C and SiO₂, *etc*.

Hole Drilling Approach. Holes' filling is a common strategy where required blind holes usually in straight/zig-zag pattern bored on top of the work piece and loaded up with reinforce particles. However, before final experimentation, a pin less FSP tool is employed after loading of reinforced particles to avoid scattering of these particles. Groove Filling Approach. Groove filling is another common strategy, in which a section is created on work piece and loaded up with reinforce particles. However, before final experimentation, a pin less FSP tool is employed after loading of reinforced particles to avoid scattering of these particles.

Sandwich Approach. In this approach, a layer of reinforced particles is prepared between parent material plates like a sandwich.



Fig. 3. Schematic diagram of doping approaches [42].

High thermal energy generated by tool breaks the particles and help in fabricating composite. However, uniform distribution may require increased number of passes.

2.3. Tool Geometry

Tool geometry is a vital processing parameter, which generates heat and guide material flow. The shoulder diameter affects heat generation at SZ, and it is usually taken as D/d = 3 (where D is shoulder diameter, d is pin diameter) [43]. Common types of tools used in FSP of magnesium-based alloys are presented in Fig. 4.

3. SYNTHESIS OF MAGNESIUM-BASED COMPOSITES WITH THE AID OF FSP

Most common magnesium alloys comprised of aluminium, zinc, thorium and uncommon earth. Using the ASTM alphanumeric designation system encourages grouping magnesium alloys by principal al-



Fig. 4. Common types of tools used for FSP processes [44].

loy composition like Mg-Al-Mn (AM), Mg-Al-Zn-Mn (AZ), Mg-Zr (K), Mg-Zn-Zr (ZK) with rare earth (ZE), Mg-Y--rare earth metal-Zr (WE). Initial two letters demonstrate the chief code for major alloying components followed by their concentration, respectively. Last alphabet suggests alloy modification [45]. Studies considering major magnesium alloy for composite fabrication *via* FSP, as reported by the literature, are presented here.

3.1. AZ91 Mg Alloy

P. Asadi *et al.* [46] fabricate AZ91/SiC magnesium-based composite considering square tool pin profile with three tool penetration depth (PD) of 0.1, 0.2 and 0.3 mm and a tool tilt angle of 3°. They observed complete cracked processing zone for PD of 0.1 mm, hole and tunnelling cavity for PD of 0.2 mm and sound surface quality for PD of 0.3. They also studied the effect of tool rotational and tool transverse speed on grain size and microhardness by considering groove-filling approach for fabricating magnesium-based AZ91 alloy with 5 μ m SiC particles. They consider two 900 and 1400 rpm tool rotational speed and five 12.5, 25, 40, 50 and 63 mm/min tool transverse speeds. Finding of their research work suggests that best result for grain size and microhardness were achieved at tool rotational speed of 900 rpm with transverse speed of 63 mm/min, *i.e.* 7.16 μ m and 94 *HV*.

P. Asadi *et al.* [47] further extended their investigation for AZ91/SiC composite and suggested that grain size increases with increase in rotational speed and lowers the microhardness. In addition, it was noted that increasing transverse speed reduced the grain size, while the microhardness increases. It was also added that changing the tool rotation speed resulting in fine grains and uniform distribution of particles.

G. Faraji *et al.* [48] synthesized AZ91/Al₂O₃ composite by using friction stir processing. Their work included three different size nanoparticles ranging from nanometer to micrometre scale, *i.e.*, 3000, 300 and 30 nm, and two different tool geometries along with varying number of passes and also studies their effect on performance measures like grain size, cluster size, microstructure and mechanical properties. Findings of their work suggests that grain size in triangular tool is less than square tool but follows opposite trend in case of hardness. Finally, the conclusion drawn from their work suggests that decrease in size of nanoparticle increases hardness of the composite.

D. Khayyamin *et al.* [49] studied the effect of process parameters on microstructural characteristics of $AZ91/SiO_2$ composite fabricated by FSP. They fix tool rotation speed to 1250 rpm, tilt angle to 3° and number of passes to 4 passes with varying transverse speed to 20, 40 and 63 mm/min. They also examine metallurgical and mechanical properties by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and Vickers hardness tester. All optical microscopy and scanning electron microscopy tests were conducted on composites having all different passes and different transverse speed. Outline of the work concluded that grain size decreases, and strength and hardness increase with increase in transverse speed. Increase number of pass increase hardness and reduce grain size.

G. Faraji *et al.* [50] consider tool geometry of two types square and circular to examine the influence of process parameters on AZ91 with and without Al_2O_3 nanoparticles. It can be understood from the work that at tool rotation speed of 900 rpm and transverse speed of 80 mm/min for square tool provides the best result with grain size of 6 μ m and microhardness of 103 *HV* as compared to 7.27 μ m and 98.52 *HV* without particles.

D. Ahmadkhaniha *et al.* [51] analysed wear resistance on $AZ91/Al_2O_3$ as produced by FSP adopting groove-filling approach with circular tool. They further consider different tool rotation speed, transverse speed and a fixed tool tilt angle of 3° to investigate mechanical and metallurgical properties. Finally, outcome of the study suggests that tool rotation speed of 800 rpm and transverse speed of 40 mm/min give optimum results for grain refinement and wear behaviour.

M. Dadashpour et al. [52] introduced 10–15 nm SiO₂ particulates to study the fracture behaviour AZ91C composite fabricated by FSP. H13 tool material was considered along with square pin geometry with a fixed tool rotational speed of 1250 rpm and feed rate of 40 mm/min. Extreme refined grain from starting size of 140 μ m to 4 μ m was observed along with the hardness of 130 HV and ultimate tensile stress of 239.6 MPa for three FSP passes. T. Chen [53] mixed SiC particles and prepared a layer of surface composite on thixoformed AZ91 using the FSP. Wear behaviour of thixoformed AZ91/SiC was compared with thixoformed AZ91 alloy without composite surface. The authors concluded that increasing number of passes could minimize the agglomeration and maximize the SiC particles distribution. Further, they reported reduced coefficient of friction and enhanced wear resistance of surface composite layer when compared with parent alloy. Very recently, N. Singh [54] developed AZ91/B₄C nanocomposite using drill hole approach with cylindrical tool rotating with 900 rpm and having feed of 45 mm/min. Three different sizes of nanoparticles were considered for examination of microhardness and wear behaviour. Finally, study concluded that average hardness, wear resistance increases and wear rate decreases as the reinforce particle size increases.

3.2. AZ31 Mg Alloy

Morisada *et al.* [55] fabricate AZ31 magnesium alloy with SiC *via* using friction stir processing. They used SiC powder of mean diameter 1 μ m into a groove of 1 mm×2 mm of a 6 mm thick plate. A
tool of columnar shape of material SKD61 with diameter of 12 mm along with a probe of diameter of 4 mm and length of 1.8 mm was used; also, they fix the value of parameters like tool rotation of 1500 rpm, tool tilt angle of 3° and travel speed of range 25–200 mm/min for processing. OM, SEM and transmission electron microscopy (TEM) tests were conducted to study the microstructural properties of the composite. Findings of the test reported a fine grain size, *i.e.*, 6 μ m in the developed AZ31/SiC as compared to the mean grain size, *i.e.*, 79.1, 12.9 of as-received AZ31 and FSP AZ31, respectively, for the travel speed of 50 mm/min. Further, they reported that, as travel speed increases, grain size of the composite decreases. Microvickers' hardness tester with a load of 200 g was used to measure microhardness, and it shows a maximum value of 69.3 HV for FSP AZ31 with SiC particles, and 48.1 HV and 60.0 HV for as-received AZ31 and FSP AZ31, respectively.

Morisada *et al.* [56] studied the influence of addition of multiwalled carbon nanotubes on grain size and hardness of AZ31 magnesium composite prepared through friction stir processing. AZ31 rolled plate of 6 mm thickness with a groove of 1 mm×2 mm, filled with multiwalled carbon nanotubes of outer diameter of 20–50 nm and of 250 nm length were used. A tool of columnar shape of material SKD61 with diameter of 12 mm along with a probe of diameter 4 mm and length of 1.8 mm was used for fabrication. Good dispersion of nanoparticles was observed at 25 mm/min transverse speed and 1500 rpm tool rotation speed, respectively. Hardness of 78 *HV* was observed for AZ31/MWCNT as compared with hardness of 41 *HV* of as-received AZ31.

M. Azizieh et al. [57] examine the effect of process parameters like tool profile, rotational speed and number of passes on microstructural and mechanical properties of FSP-fabricated AZ31/Al₂O₃. They used three kinds of Al_2O_3 particles with mean diameters of 35 nm, 350 nm and 1000 nm, respectively. Rectangular shape of $60 \times 100 \times 10$ mm as cast AZ31 was used along with a groove of 1.2 mm width and 5 mm depth with a grain size of 70 µm. Varying geometry of tools, *i.e.*, tool with a columnar probe without threads, a tool with a columnar probe with threads and a tool with columnar probe with threads and three flutes heat treated till 53 HRC hardness along a fixed tool transverse speed of 45 mm/min, tool rotational speed of 800, 1000, 1200 rpm and tool tilt angle of 2° and FSP 2-4 times passes were adopted, and OM, SEM and microhardness tests were conducted to examine the etched sample. Finally, cavity formation was noticed when non-threaded tool was used also they reported that use of threaded pin leads to good grain size along with uniform distribution of nanoparticles. In case of threaded pin with flute, they observed low homogeneity along with tunnelling effect.

M. Azizieh *et al.* [58] synthesized $AZ31/Al_2O_3$ composite by using friction stir processing. They considered parameters like rotational speed and number of passes to find out their effect on particle distribution, grain refinement, hardness and temperature changes in the magnesium metal composite. A constant travel speed of 45 mm/min, tool rotational speed of 800, 1000, 1200 rpm, tool tilt angle of 2° and FSP 2–4 times passes were adopted. Temperature in the stir zone was measured by the *K*-type thermocouple immersed in the stir region. Findings suggest that, with increase in tool rotational speed, average grain size, peak temperature and particle distribution increase. In addition, if number of passes increases, nanoparticle agglomeration decreases and hardness increases, which is good. Finally, work concludes that, at 800 rpm, hardness is higher as compared to 1000 and 1200 rpm.

M. Srinivasan *et al.* [59] developed $AZ31B/Al_2O_3$ magnesium metal matrix nanocomposites through rotational friction welding. Authors, further examine the influence on mechanical and microstructure for the various controllable parameters like upsetting and friction time, upsetting and friction pressure. Cumulative effect of machine parameters and thermomechanical stresses results in typical grain refinement in the SZ. Authors reported increase in friction time decrease joint efficiency. Microhardness variation is attributed due to distribution of heat produces by friction pressure and time.

C. I. Chang *et al.* [60] synthesized metal matrix magnesium-based composite AZ31/nano-ZrO₂ and nano-SiO₂ *via* FSP and examined both the microstructure and mechanical properties. A tool with cylindrical probe with shoulder diameter of 18 mm and pin length and diameter of 6 mm with 2° tilt angle along with pin rotation of 800 rpm and advancing speed of 45 min/min was used. Two grooves each of 6 mm in depth and of 1.25 mm in width were cut, in which 10–20 vol.% of nanosize ZrO_2 and 5–10 vol.% nanosize SiO_2 particles were filled. Mechanical properties like Vickers hardness were checked using a 200-gf load for 10 s along with optical microscopy, scanning and energy dispersive spectrometer, which were conducted to examine mechanical and metallurgical properties. Average grain size of composite produced 4P FSP resulted to be refined up to 2–4 μ m.

Y. Huang *et al.* [61] used direct friction stir processing tool, which is hollow and pin less to fabricate AZ31 Mg/SiCp surface composite. They used different technique to field the reinforced particles, *i.e.*, through the hole but not only preplaced on it. The reinforced particle directly follows into the through hole for experimentation they adopted constant rotating speed and transverse speed of 400 rpm and 30 mm/min. They also calculated the plunge depth by using equation. Finally, they concluded that SiC-reinforced particles were dispersed homogenously in the stir zone

fabricated by DFSP as compared to FSP. The microhardness of the SZ-fabricated by DFSP increases up to 115.51 *HV*. Moreover, in the wear property test, the low width on the DFSP AZ31 surface with SiC decreases about 210 μ m.

M. Balakrishnan *et al.* [62] used magnesium alloy AZ31 with particulates like TiC to fabricate a magnesium matrix composite. They operate, execute or demonstrate the FSP by taking fixed tool rotational speed, transverse speed, and axial force on a 6 mm AZ31 plate by single pass. They engraved four different width (0, 0.4, 0.8, 1.2) and equal depth of 4.5 mm in the plate to introduced varying different fraction of the given (0, 6, 12, 18). Macrostructure and microstructure were studied by digital optical scanner and scanning electron microscope, and it suggested that TiC were properly distributed.

Jiang *et al.* [63] dispersed nano-SiO₂ reinforced by FSP into AZ31 Mg alloy. The main result reflects uniform grain refinement up to less than 1 μ m and increase in hardness up to 1.83 times higher than that of the as-received AZ31 can be achieved.

S. Sharma *et al.* [64] fabricated a novel hybrid nanocomposite AZ31/MWCNT-graphene using multipass FSP with constant other parameters. Uniform, refined and more localized grains of average size of 4.0 μ m with lesser tensile twin fraction were reported for hybrid nanocomposites as shown in Fig. 5.

Also, uniform dispersion of hybridized reinforce particles leads to significant enhancement of elastic modulus, tensile failure strains along with the improved mechanical properties like microhardness,



Fig. 5. Microstructure of AZ31Mg-MWCNT-graphene hybrid nanocomposite [64].



Fig. 6. Tensile strengths of different specimens [64].

i.e., 90.6 HV and superior ultimate tensile strength as 49.23%, as shown in Fig. 6, with yield strength as 32.31%.

Y. Huang *et al.* [65] execute the process of synthesized AZ31/SiC composite with a special FSP tool unlike other FSP tool. In this novel tool, there are reinforced particles introduced *via* a hole prepared within this new direct friction stir process tool (DFSP). More than four times lesser grain was formed as compared to as cast magnesium alloy grain size of 16.57 μ m. Authors further suggested groove or hole filling step can completely be eliminated with new tool also better hardness can be achieved as compared to conventional FSP.

M. Soltani *et al.* [66] synthesized AZ31B/CNT surface composite using FSP. For this research work, authors provide a suitable combination of transverse speed of 24 mm/min and rotational speed of 870 rpm for significant increase in hardness of 60 vickers and reduced grain size of less than 5 μ m. M. Navazani and K. Dehghani [67] introduced 5 μ m TiC particles for the fabrication of AZ31 magnesium-based composite. Microstructure and hardness of the produced composite were examined. Authors suggested that three vital factors are responsible for dislocation of grain in composite, *i.e.*, dissimilar deformation behaviour between particle and matrix, grain boundaries and thermal expansion. Finally, work suggests that defect free zone can be achieved at 1250 rpm and 50 mm/min with declined grain size.

B. Ratna Sunil *et al.* [68] loaded nanohydroxyapatite-reinforce particles into the groove of base AZ31 magnesium alloy in order to produce composite material. Authors mainly investigate the composite for biomedical applications and degradation of material. Wettability, cytotoxicity and *vitro* bioactivity in supersaturated simulated field were checked. Grain refinement up to 2 μ m was the main reason of enhanced surface energy. Further, authors concluded that dissolution of iron at FSP zone was within tolerance limit, and hence its effect on corrosion is negligible.

Newly, S. Sharma *et al.* [69] examined the influence of tool rotation speeds on mechanical and microstructure properties of fabricated novel hybrid nanocomposite AZ31/MWCNT-graphene using FSP. Optimum ratio of 1.6 vol.% and 0.3 vol.% of MWCNT and graphene was used. Author obtained various values of microhardness at different tool rotation speeds and presented them into a graph form as shown in Fig. 7. S. Das et al. [70] prepared a metal matrix composite WE43/B4C/6 vol.% via friction stir processing. For the experimentation work, they used $30 \times 5 \times 1.6$ cm³ of WE43 plate, B4C of 6 μm along with stepped tool. They drilled a set of holes into the plate for the friction processing and observe the microstructural and mechanical properties through scanning electron microscopy and tensile, hardness tests. Finally, they analyse reduction in grain size and increase in microhardness for four passes as compared to single pass. Further, they concluded that post treatment of composite at 210°C for 48 hours not only increase yield strength from 189–281 but also increase the ultimate tensile strength and elastic modulus with reduction in ductility and elongation to failure. Recently, G. Vedabouriswaran and S. Aravindan [71] introduced boron carbide (B₄C), MWCNT and a mixture of $ZrO_2 + Al_2O_3$ secondary-phase particulates for production of magnesium-rare earth alloy-RZ 5-based composite of by single pass FSP. Pinning effect cause by the rein-



Fig. 7. Range of microhardness at various tool rotation speeds [69].

force particles produces refined grains of range 0.8-to-1.87 μ m. Microhardness from 125 *HV* to 403 *HV* was reached with increased ultimate tensile strength with range of 250–320 MPa.

3.3. AZ61 Mg Alloy

J. A. Del Valle et al. [72], like C. I. Chang et al. [60], used backing plates as of cooper to speed up heat-transfer rate between tool and work piece. They studied the effect of FSP on AZ61 via examining mechanical and micro structural properties. Grain refinement was achieved with maximum size of 45 μ m to 1.8 μ m. Further, authors reported that the surface created during FSP favours basal slip during the tensile test, leading to increase of ductility, a decrease in yield stress and a decrease in strain rate sensitivity in comparison with rolled AZ61 alloy. C. J. Lee et al. [73] created AZ61-based nanocomposite by mixing 5–10 vol.% nanosize SiO₂ via FSP. Fixing parameters with tool rotation of 800 rpm and tool transverse of 45 mm/min was employed. A back plate for cooling purpose for the whole procedure was deployed beneath. Succeeded FSP, authors declared that as number of passes increases nano-SiO₂ particles turns into a cluster of size going from 0.1 to 3 μ m, and the degree of grouping decreases. TEM contemplates that nano-SiO₂ particles stayed as shapeless and opposes change to crystalline stage during whole procedure. X. Du and B. Wu [74] processed magnesium-based AZ61 alloy with rapid heat sink via FSP and achieved finemicrostructure at the processed zone with enhanced mechanical properties. Authors observed average grain size less than 300 nm with mean microhardness of 120-130 HV, two times higher than that of AZ61 substrate. They further declares that one pass FSP under a high cooling rate may produces ultrafine structure in AZ61 alloy with superior mechanical properties.

3.4. Tribological Behaviour

See Table.

4. STRENGTHENING MECHANISM AND VALUABLE EQUATIONS

Considering the development of magnesium-based metal matrix composites *via* FSP as reported in literature, only selective strengthening mechanism hold good. Grain-boundary and secondary-phase mechanisms are the two strengthening mechanism, and both of them are Hall–Petch relationship and Orowan strengthening.

TABLE. Brief s	ummary of the	e wear behaviour	for magnesiur	n-based composite	ss as reported in lit	erature.
Composite	Tool geometry	Grain size improvement	Machine parameters	Wear test specifications	Significant outcome	References
$\rm ZM21/SiC/B_4C$	Straight cylindrical	40 μm refined up to 20 μm	1200 rpm, 50 mm/min	Pin on disc, load 0.5 kg, slid- ing speed 640 rpm for 6 km	Wear rate of com- posite decreases seventy six times to the base metal	G. Madhusudhan Reddy <i>et al.</i> [75]
AZ91/Al ₂ 0 ₃ /SiC	Straight cylindrical	More refined grains as num- ber of passes increases	730-1800 rpm, 14- 80 mm/min with 1- 4 passes	Tri-pin on disc, load 50 N, slid- ing speed 1 mm/s for 500 m	Wear rate decreas- es as number of pass increases $AZ91/AZ91/Al_2O_3$, and $AZ91/SiC$ gives almost same wear rate	M. Abbasi <i>et al.</i> [76]
AZ91/TiC	Straight cylindrical	More refined grains	900 rpm, 40 mm/min with PD = 0.3 mm	Pin on disc, load 5–10 N, sliding speed 1 m/s for 2000 m	Wear rate of com- posite decreases half to the base metal	J. Singh <i>et al.</i> [77]
AZ31/TiC	Straight cylindrical	More refined grains	800 rpm, 40 mm/min	$\begin{array}{l} \mbox{Pin on disc,}\\ \mbox{load } 5{-}20\ \mbox{N},\\ \mbox{sliding speed}\\ \mbox{1 m/s for 1.5 km} \end{array}$	At 20 N, higher wear resistance was noticed	H.S. Arora et al. [78]
AE42 as cast and FSP AE42	Straight cylindrical	40% reduction in grain size and reached up to 1.5 μm	700 rpm, 60 mm/min	Pin on disc, load $5-20$ N, sliding speed 0.3-3 m/s for 2500 m	Higher coefficient of friction attended at low sliding veloc- ities	.H.S. Arora <i>et al.</i>

Continuation	of TABLE.					
Composite	Tool	Grain size	Machine	Wear test	Significant ontrome	References
201EDD	geometry	improvement	parameters	specifications	DIGITICATIVOUND	TATAT ATTAC
As cast Mg/SiC	Threaded cylindrical	Grain size reduced from 170 µm to 3 µm	1300 rpm, 50 mm/min	Pin on disc, load 1–5 kg, sliding speed 1 m/s for 600 m	20% and 47% wear loss was noticed at 1 kg and 5 kg	B. Ram <i>et al.</i> [80]
$\mathrm{AZ31/Al}_{2}\mathrm{O}_{3}$	Threaded cylindrical	With development of refined grains, hardness increases from 50 HV to 90 HV	800, 1000, 1200 and 1400 rpm, 45 mm/min and 2° tilt angle	Pin on disc, load 10, 50 and 90 N; sliding velocity 0.12 m/s for 600 m	Wear rate at 1000 and 1200 rpm is higher as compared to 800 rpm	M. Azizieh <i>et al.</i> [81]
$\mathrm{AZ31/Fly}\mathrm{ash}$	Straight cylindrical	Up to 4 μm grain size achieved	1200 rpm and 40 mm/min	Pin on disc, load 20 N, sliding velocity 1.0 m/s for 3000 m	FSP exhibits 33% lower wear rate as compared to stir cast	I. Dinaharan <i>et al.</i> [82]
$\mathrm{AZ91/Al}_{2}\mathrm{O}_{3}$	Circular and square tool	Average grain size 5–10 µm was obtained	900–1200 rpm, 40–80 mm/min with 3° tilt angle	$\begin{array}{l} Pin \ on \ disc,\\ load \ 50 \ N, \ sliding\\ velocity \ 1.0 \ mm/min\\ for \ 500 \ m\end{array}$	Wear rate decreases more than three times to the base metal	G. Faraji and P. Asadi [83]
AZ31/MWCNT/ Al ₂ 0 ₃	Cone shape	Much small size grains with microhardness 1.4 times higher than those of AZ31	1050 rpm, 33.4 mm/min	Pin on disc, disc rotation 200 rpm, load 0.65 MPa, 1.30 MPa, 1.95 MPa, 2.60 MPa, 3.25 MPa	For load more than 1.95 MPa, the wear and friction coefficient of hybrid AZ31 composite are low, and it only follows in case of 0.1% $A1_2O_3$ and 0.2% CNTs composites	D. Lu <i>et al.</i> [84]

Continuation of TABLE.

620

P. SAGAR and A. HANDA

Hall-Petch strengthening mechanism has a vital role in the upgradation of major properties like strength of composites, and its contribution is directly dependent on refined grains existing in metal matrix zone.

The pinning action exerted by the secondary-phase particles gives rise to the concept of grain boundary and grain size, which is further expresses by Zener equation where the grain size of the matrix, d_m , can be achieved [71]:

$$d_m = \frac{4\alpha d_p}{3\nu_p} \,. \tag{1}$$

Here, d_p shows particle size; volume fraction of particles is v_p , and α is a constant of proportionality. It may be concluded that newly developed grain size is highly influenced by the size of the reinforcement particles and its volume fraction. Hall-Petch relationship states that hardness is inversely proportional to grain size; in other words, any reduction in the grain size attributes to increase the yield strength. According to Hall-Petch equation (2) and Eq. (3) [85-88],

$$\Delta s_{\text{Hall-Petch}} = K_y \left(d_{\text{composite}}^{-1/2} - d_{\text{matrix}}^{-1/2} \right), \tag{2}$$

where $d_{\text{composite}}$ and d_{matrix} are the average grain sizes of the composite and matrix, and K_y is the strengthening coefficient,

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}},\tag{3}$$

where σ_y is the yield stress, σ_0 is a materials constant for the starting stress for dislocation movement (or yield strength before FSP), K_y is the strengthening coefficient (a constant specific to each material), and d is the average grain diameter. Based on similar theory [46-47] reported that increases the tool transverse speed, grain size reduces in SZ, which further increases hardness at SZ. The influence of grain size on yield strength of magnesium alloys has also been reported in a number of studies [59, 60, 64 and 70].

M. Azizieh *et al.* [81] and Y. Huang *et al.* [61], based on average grain size uses, further simplified Hall–Petch relationship and used Eqs. (4) and (5) for calculating microhardness of the samples.

$$HV = 43 + 78d^{-1/2},\tag{4}$$

$$HV = 40 + 72d^{-1/2}, (5)$$

where d is the average grain size. Rather, Y. P. Hung [89] estab-

lished a generalized equation

$$HV = 56 + 348d^{-1/2} \tag{6}$$

for AZ series magnesium alloys. As reported in literature, Fig. 8 shows the ultrarefinement in grain size of magnesium composites as compared to base metal. Figure 9 shows the corresponding values of microhardness for magnesium composites when compared to base metal and.



Fig. 8. Comparisons of grain size values for fabricated magnesium-based composites.



Fig. 9. Enhancement in microhardness for various magnesium-based composites as fabricated *via* FSP.

Orowan strengthening. Z. Zhang and D. L. Chen [90] well explained the contribution of Orowan strengthening mechanism in reinforced metal matrix composites. M. Dadashpour *et al.* [52] concluded that, in fabricating AZ/SiC magnesium-based composite, Orowan strengthening mechanism influences dislocation of grains. G. Vedabouriswaran and S. Aravindan [71] studies the effect of Orowan strengthening mechanism for fabricating magnesium-based composite and concluded insignificant contribution of Orowan strengthening mechanism for their work. S. Sharma *et al.* [69] calculated 58.65 MPa as the total contribution of Orowan strengthening by using Orowan equation as mentioned below in Eq. (7):

$$\Delta s_{\text{Orowan}} = \frac{0.8G_m M b}{L_p}, \qquad (7)$$

where G_m is the shear modulus of alloy matrix, b is the magnitude of Burger's vector of the alloy matrix, and M is Taylor's factor. L_p is the interparticle distance in the composites and can be calculated by equation mentioned below in Eq. (8):

$$L_p = \sqrt{\frac{\pi d_{\rm ref}^2}{2V_{\rm ref}}}, \qquad (8)$$

where $V_{\rm ref}$ is the volume fraction of the hybrid reinforcements, and $d_{\rm ref}$ is the average grain sizes of nanocomposites used.

5. DEMANDING SITUATIONS AND FUTURE BEARINGS

Above studies of literature clearly concludes that new materials, especially composite manufacturing, could be effectively achieved via FSP. Various reinforcements have been successfully incorporated in metallic matrix by FSP. The grain refinement accomplished by FSP along with high hardness, expanded wear and erosion opposition is the one of a kind point of interest of this procedure. MMCs manufactured by FSP are typically a kind of defect free composites with homogeneous distribution of particles. FSP has indicated promising outcomes in different investigations. Copper, titanium, aluminium, and magnesium materials are the most commonly accepted materials used to supply FSP surface MMCs. Magnesiumbased components are among them a category of tough to process materials. It has been unmistakably reported in literature and, in reality, there is a lot of improvement for as long as decade those distinctive magnesium-based surface composites can be effectively delivered by FSP. Furthermore, A. Sanaty-Zadeh [91] studies different strengthening mechanisms, and it is worth maintaining that

Hall-Petch strengthening mechanism is the most important factor, which should not be neglected even in microscale grain.

Apart from various applications of MMCs prepared by FSP yet production, engineers are still wondering for the best outcome of the FSP process. Compound and articulate surfaces are hard to produce by FSP. More FSP passes could only have a homogeneous mixture of the reinforce particles into metal matrix, thereby increasing the cost of output. Tool wear is a significant issue in FSP particularly at high temperature. Hence, tungsten-based tools are highly recommended for FSP processes. These constraints confine the utilization of FSP to process hard surface composites. Flow of the reinforce particles into the matrix is still wide area, which needs to be explore. Optimizing the FSP parameters and developing a model is still an area of future scope.

6. CONCLUSIONS

Literature study clearly summed up that FSP is a potential candidate to produce magnesium-based composites. Mainly two holes filling approach and groove filling approach been adapted for doping the reinforce particles into the metal matrix. Every technique holds its advantages and limitations. Grain refinement, improved hardness, wear opposition, mechanical conduct, improved bioactivity and erosion obstruction are the normal perceptions in the entirety of the magnesium-based composites produced by FSP. The relative contribution of Orowan strengthening effect increases with decreasing size of nanoparticles, and Hall-Petch strengthening mechanism increases with decreasing size of grains.

Dominant part of the work has been done utilizing AZ arrangement magnesium compounds. It is foreseen that composites of other magnesium combinations likewise will be created by FSP in future for a wide scope of uses. Lastly, it is summed up that FSP is a potential candidate to produce magnesium-based composites, and, in future, many more magnesium composites may be produced using FSP.

REFERENCES

- 1. William Smith, Javad Hashemi, and Ravi Prakash, Materials Science and Engineering In SI Units (SIE) Paperback (McGraw Hill Education: 2017).
- T. W. Clyne and D. Hull, An Introduction to Composite Materials (Cambridge–New York, NY: Cambridge University Press: 2019); https://doi.org/10.1017/9781139050586.
- 3. J. van Suchtelen, Philips Res. Rep., 27: 28 (1972).
- 4. D. D. L. Chung, Composite Materials Science and Applications (New York:

Springer: 2010).

- 5. I. Mukhin, E. Perevezentsev, and O. Palashov, *Opt. Mater. Express*, 4, No. 2: 266 (2014); doi:10.1364/ome.4.000266
- A. K. Bodukuri, K. Eswaraiah, K. Rajendar, and V. Sampath, *Perspect. Sci.*, 8: 428 (2016); doi:10.1016/j.pisc.2016.04.096
- Q. C. Jiang, H. Y. Wang, B. X. Ma, Y. Wang, and F. Zhao, J. Alloys Compd., 386, Nos. 1-2: 177 (2005); doi:10.1016/j.jallcom.2004.06.015
- T. Schubert, B. Trindade, T. Weißgärber, and B. Kieback, *Mater. Sci. Eng.* A, 475, Nos. 1–2: 39 (2008); doi:10.1016/j.msea.2006.12.146
- X. Wang, A. Jha, and R. Brydson, *Mater. Sci. Eng. A*, 364, Nos. 1–2: 339, (2004); doi:10.1016/j.msea.2003.08.049
- B. Yang, F. Wang, and J. S. Zhang, Acta Mater., 51, No. 17: 4977 (2003); doi:10.1016/S1359-6454(03)00292-1
- 11. J. Hashim, L. Looney, and M. S. J. Hashmi, Journal of Materials Processing Technology, 93: 1 (1999).
- 12. H. Uozumi et al., Mater. Sci. Eng. A, 495, Nos. 1-2: 282 (2008); doi:10.1016/j.msea.2007.11.088
- 13. H. Hu, Journal of Material Science, 33: 1579 (1998).
- M. Dhanashekar and V. S. Senthil Kumar, *Procedia Eng.*, 97: 412 (2014); doi:10.1016/j.proeng.2014.12.265.9); E. J. Lavernia and N. J. Grant, *Mater. Sci. Eng. A*, 98: 381 (1998).
- C. N. He, N. Q. Zhao, C. S. Shi, and S. Z. Song, J. Alloys Compd., 487, Nos. 1–2: 258 (2009); doi:10.1016/j.jallcom.2009.07.099
- P. Delhaes, Carbon, 40, No. 5: 641 (2002); doi:10.1016/S0008-6223(01)00195-6
- R. S. Mishra and Z. Y. Ma, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 50, Nos. 1–2: 1 (2005); doi:10.1016/j.mser.2005.07.001
- H. S. Arora, H. Singh, and B. K. Dhindaw, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 61, Nos. 9-12: 1043 (2012); doi:10.1007/s00170-011-3758-8
- V. Sharma, U. Prakash, and B. V. M. Kumar, J. Mater. Process. Technol., 224: 117 (2015); doi:10.1016/j.jmatprotec.2015.04.019
- D. R. Ni, J. J. Wang, Z. N. Zhou, and Z. Y. Ma, J. Alloys Compd., 586: 368 (2014); doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.013
- A. Thangarasu, N. Murugan, I. Dinaharan, and S. J. Vijay, Arch. Civ. Mech. Eng., 15, No. 2: 324 (2015); doi:10.1016/j.acme.2014.05.010
- 22. M. Salehi, H. Farnoush, and J. A. Mohandesi, *Mater. Des.*, 63: 419 (2014); doi:10.1016/j.matdes.2014.06.013
- B. W. Ahn, D. H. Choi, Y. H. Kim, and S. B. Jung, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.), 22, No. 3: s634 (2012); doi:10.1016/S1003-6326(12)61777-4
- 24. M. Zohoor, M. K. BesharatiGivi, and P. Salami, *Mater. Des.*, **39**: 358 (2012); doi:10.1016/j.matdes.2012.02.042
- J. Guo, S. Amira, P. Gougeon, and X. G. Chen, Mater. Charact., 62, No. 9: 865 (2011); doi:10.1016/j.matchar.2011.06.007
- M. Yang, C. Xu, C. Wu, K. C. Lin, Y. J. Chao, and L. An, J. Mater. Sci.,
 45, No. 16: 4431 (2010); doi:10.1007/s10853-010-4525-1
- 27. A. H. Feng and Z. Y. Ma, *Scr. Mater.*, **57**, No. 12: 1113 (2007); doi:10.1016/j.scriptamat.2007.08.020
- 28. D. K. Lim, T. Shibayanagi, and A. P. Gerlich, Mater. Sci. Eng. A, 507,

Nos. 1-2: 194 (2009); doi:10.1016/j.msea.2008.11.067

- M. Gupta and M. L. Sharon Nai, Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites (J. Wiley and Sons, Inc.: 2010); doi:10.1002/9780470905098
- B. R. Sunil, G. P. K. Reddy, H. Patle, and R. Dumpala, J. Magnes. Alloy.,
 4, No. 1: 52 (2016); doi:10.1016/j.jma.2016.02.001
- R. S. Mishra, M. W. Mahoney, S. X. McFadden, N. A. Mara, and A. K. Mukherjee, Scr. Mater., 42, No. 2: 163 (1999); doi:10.1016/S1359-6462(99)00329-2
- I. Dinaharan, N. Murugan, and S. Parameswaran, *Trans. Indian Inst. Met.*,
 65, No. 2: 159 (2012); doi:10.1007/s12666-012-0119-8
- A. Dolatkhah, P. Golbabaei, M. K. Besharati Givi, and F. Molaiekiya, *Mater. Des.*, 37: 458 (2012); doi:10.1016/j.matdes.2011.09.035
- 34. M. Zohoor, M. K. Besharati Givi, and P. Salami, *Mater. Des.*, **39**: 358 (2012); doi:10.1016/j.matdes.2012.02.042
- A. Thangarasu, N. Murugan, I. Dinaharan, and S. J. Vijay, *Procedia Mater*. Sci., 5: 2115 (2014); doi:10.1016/j.mspro.2014.07.547
- R. Bauri, G. D. Janaki Ram, D. Yadav, and C. N. Shyam Kumar, *Mater. Today Proc.*, 2, Nos. 4–5: 3203 (2015); doi:10.1016/j.matpr.2015.07.115
- V. V. Patel, V. Badheka, and A. Kumar, *Mater. Manuf. Process.*, 31, No. 12: 1573 (2016); doi:10.1080/10426914.2015.1103868
- M. Salehi, M. Saadatmand, and J. Aghazadeh Mohandesi, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, 22, No. 5: 1055 (2012); doi:10.1016/S1003-6326(11)61283-1
- 39. N. Hoda, R. M. Singari, and V. J. Arulmoni, International Journal of Research and Scientific Innovation (IJRSI), III: No. IX: 58 (2016).
- R. Sathiskumar, N. Murugan, I. Dinaharan, and S. J. Vijay, *Mater. Des.*, 55: 224 (2014); doi:10.1016/j.matdes.2013.09.053
- S. Rathee, S. Maheshwari, A. N. Siddiquee, and M. Srivastava, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 43, No. 4: 334 (2018); doi:10.1080/10408436.2017.1358146
- 42. K. Li, X. Liu, and Y. Zhao, *Coatings*, 9, No. 2: (2019); doi:10.3390/COATINGS9020129
- 43. S. J. Vijay and N. Murugan, *Mater. Des.*, **31**, No. 7: 3585 (2010); doi:10.1016/j.matdes.2010.01.018
- 44. Y. N. Zhang, X. Cao, S. Larose, and P. Wanjara, *Can. Metall. Q.*, **51**, No. 3: 250 (2012); doi:10.1179/1879139512Y.0000000015
- 45. C. Moosbrugger, ASM Int., M: 1 (2017); doi:10.1002/9780470905098.ch1
- P. Asadi, G. Faraji, and M. K. Besharati, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 51, Nos. 1-4: 247 (2010); doi:10.1007/s00170-010-2600-z
- P. Asadi, M. K. Besharati Givi, and G. Faraji, *Mater. Manuf. Process.*, 25, No. 11: 1219 (2010); doi:10.1080/10426911003636936
- G. Faraji, O. Dastani, S. A. Asghar, and A. Mousavi, Journal of Materials Engineering and Performance, 20: 1583 (2011); doi:10.1007/s11665-010-9812-0
- D. Khayyamin, A. Mostafapour, and R. Keshmiri, *Mater. Sci. Eng. A*, 559: 217 (2013); doi:10.1016/j.msea.2012.08.084
- 50. G. Faraji, O. Dastani, and S. A. A. Akbari Mousavi, Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf., 225, No. 8: 1331 (2011);

CHALLENGES AND SOLUTIONS FOR FABRICATION OF Mg-BASED COMPOSITES 627

doi:10.1177/2041297510393584

- 51. D. Ahmadkhaniha, M. Heydarzadeh Sohi, A. Salehi, and R. Tahavvori, J. Magnes. Alloy., 4, No. 4: 314 (2016); doi:10.1016/j.jma.2016.11.002
- M. Dadashpour, A. Mostafapour, R. Yeşildal, and S. Rouhi, *Mater. Sci. Eng.* A, 655: 379 (2016); doi:10.1016/j.msea.2015.12.103
- T. Chen, Z. Zhu, Y. Ma, Y. Li, and Y. Hao, J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed., 25, No. 2: 223 (2010); doi:10.1007/s11595-010-2223-0
- N. Singh, J. Singh, B. Singh, and N. Singh, Mater. Today Proc., 5, No. 9: 19976 (2018); doi:10.1016/j.matpr.2018.06.364
- 55. Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, and M. Fukusumi, *Mater. Sci. Eng. A*, 433, Nos. 1–2: 50 (2006); doi:10.1016/j.msea.2006.06.089
- Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, and M. Fukusumi, *Mater. Sci. Eng. A*, 419, Nos. 1–2: 344 (2006); doi:10.1016/j.msea.2006.01.016
- 57. M. Azizieh, A. H. Kokabi, and P. Abachi, *Mater. Des.*, **32**, No. 4: 2034 (2011); doi:10.1016/j.matdes.2010.11.055
- M. Azizieh, H. S. Kim, A. H. Kokabi, P. Abachi, and B. K. Shahraki, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 28, No. 1: 85 (2011).
- M. Srinivasan, C. Loganathan, V. Balasubramanian, Q. B. Nguyen, M. Gupta, and R. Narayanasamy, *Mater. Des.*, 32, No. 3: 1672 (2011); doi:10.1016/j.matdes.2010.09.028
- C. I. Chang, Y. N. Wang, H. R. Pei, C. J. Lee, X. H. Du, and J. C. Huang, Key Eng. Mater., 351: 114 (2007); doi:10.4028/0-87849-451-0.114
- Y. Huang, T. Wang, W. Guo, L. Wan, and S. Lv, Mater. Des., 59, No. 8: 274 (2014); doi:10.1016/j.matdes.2014.02.067
- M. Balakrishnan, I. Dinaharan, R. Palanivel, and R. Sivaprakasam, J. Magnes. Alloy, 3, No. 1: 76 (2015); doi:0.1016/j.jma.2014.12.007
- 63. Y. Jiang, X. Yang, H. Miura, and T. Sakai, Nano-SiO₂ Particles Reinforced Magnesium (2013).
- 64. S. Sharma, A. Handa, S. S. Singh, and D. Verma, *Mater. Res. Express*, 6, No. 12: (2019); doi:10.1088/2053-1591/ab54da
- Y. Huang, T. Wang, W. Guo, L. Wan, and S. Lv, Mater. Des., 59, No. 8: 274 (2014); doi:10.1016/j.matdes.2014.02.067
- 66. M. Soltani, M. Shamanian, and B. Niroumand, *ADMT J.*, 8, No. 1: 85 (2015).
- 67. M. Navazani and K. Dehghani, *Procedia Mater. Sci.*, **11**: 509 (2015); doi:10.1016/j.mspro.2015.11.082
- B. Ratna Sunil, T. S. Sampath Kumar, U. Chakkingal, V. Nandakumar, and M. Doble, J. Mater. Sci. Mater. Med., 25, No. 4: 975 (2014); doi:10.1007/s10856-013-5127-7
- S. Sharma, A. Handa, S. S. Singh, and D. Verma, J. Magnes. Alloy, 7, No. 3: 487 (2019); doi:10.1016/j.jma.2019.07.001
- S. Das, R. S. Mishra, K. J. Doherty, K. C. Cho, B. Davis, and R. DeLorme, Frict. Stir Weld. Process. VII, 3: 245 (2016); doi:10.1007/978-3-319-48108-1_25
- G. Vedabouriswaran and S. Aravindan, J. Magnes. Alloy, 6, No. 2: 145 (2018); doi:10.1016/j.jma.2018.03.001
- J. A. Del Valle, P. Rey, D. Gesto, D. Verdera, and O. A. Ruano, *Mater. Sci. Forum*, **706–709**: No. 1: 1823 (2012); doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1823

- C. J. Lee, J. C. Huang, and P. J. Hsieh, Scr. Mater., 54, No. 7: 1415 (2006); doi:10.1016/j.scriptamat.2005.11.056
- 74. X. Du and B. Wu, Sci. China, Ser. E Technol. Sci., 52, No. 6: 1751 (2009); doi:10.1007/s11431-008-0210-x
- G. Madhusudhan Reddy, A. Sambasiva Rao, and K. Srinivasa Rao, *Trans.* Indian Inst. Met., 66, No. 1: 13 (2013); doi:10.1007/s12666-012-0163-4
- M. Abbasi, B. Bagheri, M. Dadaei, H. R. Omidvar, and M. Rezaei, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 77, Nos. 9-12: 2051 (2015); doi:10.1007/s00170-014-6577-x
- 77. J. Singh, Harvinder Lal, and N. Bala, Int. J. Mech. Eng. & Rob. Res., 2, No. 3: 271 (2013).
- H. S. Arora, H. Singh, B. K. Dhindaw, and H. S. Grewal, Adv. Mater. Res., 585: 579 (2012); doi:0.4028/www.scientific.net/AMR.585.579
- 79. H. S. Arora, H. Singh, and B. K. Dhindaw, Wear, 303, Nos. 1–2: 65 (2013); doi: 10.1016/j.wear.2013.02.023
- B. Ram, D. Deepak, and N. Bala, Mater. Res. Express, 6, No. 2: (2019); doi:10.1088/2053-1591/aaf1e4
- M. Azizieh, A. N. Larki, M. Tahmasebi, M. Bavi, E. Alizadeh, and H. S. Kim, J. Mater. Eng. Perform., 27, No. 4: 2010 (2018); doi:10.1007/s11665-018-3277-y
- I. Dinaharan, S. C. Vettivel, M. Balakrishnan, and E. T. Akinlabi, J. of Magnesium and Alloys, 7, Iss. 1: 155 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.01.003
- 83. G. Faraji and P. Asadi, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, No. 6: 2431 (2011); doi:10.1016/j.msea.2010.11.065
- D. Lu, Y. Jiang, and R. Zhou, Wear, 305, Nos. 1–2: 286 (2013); doi:10.1016/j.wear.2012.11.079
- S. H. Whang et al., Nanostructured Metals and Alloys (2011), pp. XIV-XIX; doi:10.1016/b978-1-84569-670-2.50027-7
- 86. C. S. Pande and K. P. Cooper, *Prog. Mater. Sci.*, 54, No. 6: 689 (2009); doi:10.1016/j.pmatsci.2009.03.008
- Y. S. Sato, M. Urata, H. Kokawa, and K. Ikeda, *Mater. Sci. Eng. A*, 354, Nos. 1–2: 298 (2003); doi:10.1016/S0921-5093(03)00008-X
- P. Xiao, Y. Gao, C. Yang, Z. Liu, Y. Li, and F. Xu, Mater. Sci. Eng. A, 710, No. 10: 251 (2017); doi:10.1016/j.msea.2017.10.107
- Y. P. Hung, J. C. Huang, K. J. Wu, and C. Y. A. Tsao, *Mater. Trans.*, 47, No. 8: 1985 (2006); doi:10.2320/matertrans.47.1985
- 90. Z. Zhang and D. L. Chen, Mater. Sci. Eng. A, 483–484, Nos. 1–2: 148 (2008); doi:10.1016/j.msea.2006.10.184
- 91. A. Sanaty-Zadeh, *Mater. Sci. Eng. A*, 531: 112 (2012); doi:10.1016/j.msea.2011.10.043

PACS numbers: 61.46.Df, 68.35.Md, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 68.47.Pe, 81.65.-b

Advances in B(III) Removal by Adsorption on Nanoporous Carbon of Lignocellulosic Origin and Its Surface Modified Analogue

N. V. Sych, V. M. Vikarchuk, L. A. Kupchyk, A. S. Fedorishin, and O. V. Kravchenko

Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine, 13, General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine

By means of the traditional two-stage carbonization-activation process, a sample of nanoporous carbon was obtained from a dogwood seed as well as its analogue modified with salicylic acid. Porometric characteristics of carbons obtained are determined due to the N2 sorption-desorption isotherms. As established, the prepared carbons have well-developed porous structure with a high specific surface area $S_{BET} = 1450 \text{ m}^2/\text{g}$, specific surface of mesopores $S_{me} = 350 \text{ m}^2/\text{g}$, and total pore volume $V_{\Sigma} = 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$. An assumption is made about the possibility of using such sorption materials for cleaning water sources from B(III) ions. For both samples, sorption studies are carried out for the absorption of boron from aqueous solutions. The sorption capacity of activated and additionally salicylic-acidmodified carbons with respect to boron ions as microimpurities contained in natural waters is studied. As shown, the modified carbon exhibits the maximum sorption properties, the adsorption capacity of which reaches 18 mg/g. An assumption is made about the mechanism of sorption of boron ions. In heterogeneous systems, the presence of oxygen-containing functional groups is demonstrated to be very effective in processes connected with removal of boron pollutants. The borate ion attacks the hydroxyl groups of the phenolic ring and forms a co-ordination bond between the boron atom in the borate ion and the oxygen atom in the hydroxyl groups. The complex is a six-membered ring containing two oxygen atoms and one boron atom. The obtained sorption isotherms are processed using the Langmuir and Freundlich equations. This allowed assuming that the adsorption of borate ions on highly porous sorbents obeys the Langmuir model.

Шляхом проведення традиційного двостадійного процесу карбонізації– активації було одержано зразок нанопоруватого вугілля із лігноцелюлозної сировини — кісточок кизилу, а також його аналог, модифікований саліциловою кислотою. Визначено порометричні характеристики

629

одержаних зразків вугілля на основі ізотерм сорбції–десорбції азоту. Встановлено, що приготовлені вугілля мають розвинену порувату структуру з високою питомою поверхнею $S_{BET} = 1450 \text{ м}^2/\text{г},$ питомою поверхнею мезопор $S_{me} = 350$ м²/г, сумарним об'ємом пор $V_{\Sigma} = 0,7$ см³/г. Зроблено припущення щодо можливости використання таких сорбційних матеріялів для очищення водних джерел від йонів B(III). Для обох зразків було проведено сорбційні дослідження з поглинання Бору з водних розчинів. Вивчено сорбційну здатність активованого та додатково модифікованого саліциловою кислотою вугілля по відношенню до йонів Бору як мікродомішок, що містяться в природних водах. Показано, що максимальні сорбційні властивості має модифікований препарат, адсорбційна здатність якого досягає максимально 18 мг/г. Зроблено припущення про вірогідний механізм сорбції йонів Бору. Було показано, що в гетерогенних системах присутність кисневмісних функціональних груп дуже ефективна в процесах, пов'язаних з видаленням борних забруднювачів. Борат-йон атакує гідроксильні групи фенольного кільця й утворює координаційний зв'язок між атомом Бору у борат-йоні й атомом Оксиґену у гідроксильних групах. Комплекс представляє собою шестичленне кільце, яке містить два атоми Оксиґену та один Бору. Одержані ізотерми сорбції обробляли з використанням Ленґмюрового та Фройндліхового рівнянь. Це дало змогу стверджувати, що адсорбція борат-йонів на високопористих сорбентах підпорядковується Ленґмюровому моделю.

Key words: cornel seed, activated carbon, boron, specific surface area, salicylic acid, adsorption capacity.

Ключові слова: кизилова кісточка, активоване вугілля, Бор, питома поверхня, саліцилова кислота, сорбційна здатність.

(Received 6 October, 2020)

1. INTRODUCTION

In recent years, there has been a rapidly growing interest concerning the widespread environmental pollutions [1], which emerged as one of the urgently demanding priorities. It is needed to say that the impact of pollution threatens to environment and public health, causing the destroy of natural sources: water, air and soil as well as the growth of the pollution-initiated diseases hepatic failures, respiratory system disorders, heart diseases, allergy, skin diseases and many others.

Boron compounds are used in the manufacture of glass, soaps and detergents and as flame retardant. In general, living organism consumes the greatest amount of boron substances through food intake, as it is naturally found in many edible plants. Boron is also found in groundwater, but its presence in surface water is frequently a consequence of discharge between the treated sewage effluent, in which it arises after applying of some detergents, and surface waters. The consuming of small concentration of this element is safety but its higher content become dangerous for human health [2]. Toxicological studies have shown that short- and long-term oral taking of boric acid or borax by laboratory animals may affect the male reproductive ability.

The application of usual water treatment (coagulation, sedimentation, and filtration) does not essentially promote the boron removal, and the sorption methods need to be installed in order to remove boron from waters. Numerous works have been done for boron removal from aqueous solutions. Some of the processes that have been used were as follow: activated carbons [3], surface modified cellulose derivatives [4] and soils [5]. It was established that boron removal occurs due to adsorption on external surface as well as due to ion exchange [6].

Among others, lignocellulosic precursors present highly recommendable sources because they are readily available, low-cost, regularly produced and renewable feedstocks. Fruit stones and shells [7– 9] are particularly interesting as they are generated as by-products from food processing industries in amounts sufficient for obtaining good adsorbents. This would contribute to solving many current-day environmental purification problems. Accordingly, investigation has been directed to the utilization and upgrading of biomass materials for the production of high porous carbons [10–14]. Cheaper activated carbons are not only abundant low-cost materials but, moreover, they are the products of relatively low-cost process of preparation.

Among a large variety of adsorbents, activated carbon of lignocellulosic origin is still the most important one in current use in the environmental pollution control due to its large surface areas, high adsorption capacity, porous structure, selective adsorption and high purity standards [15]. Nevertheless, there are a number of factors affecting the adsorption capacity of activated carbon and adsorption degree of some toxic trace elements. Therefore, the adsorption capacities and the feasible removal rates of the activated carbon must be substantially boosted for boron ions by the modification with suitable reagent. Over the recent several years, the development of surface modified activated carbons served as a springboard for improving the properties of existing activated carbons. Surface modified activated carbons proved to have superior adsorption capacity towards boron substances, which are less adsorbed by non-modified activated carbons [5, 16].

The aim of the present investigation was to obtain activated carbon from novel lignocellulosic precursor—cornel seed, impregnating with salicylic acid to prepare its modified derivative, to investigate the textural properties of both carbons and to study removal capacity towards B(III) ions.

2. EXPERIMENTAL

Cornel seed obtained from Ukrainian cornelian cherry was used as a precursor in the present study. Two-step physical activation method was used to prepare the activated carbon. At first, carbonization was carried out to produce chars with rudimentary pore structure. The second stage comprised steam activation of chars at a temperature of 850° C to produce the final product with well-developed external porous structure.

The process of obtaining the surface modified carbon included the impregnation of activated carbon with solution of salicylic acid. After impregnation, soaked samples were dried at a temperature of 80°C for about 1 hour.

The data on the porous structure of the synthesized carbons were obtained from nitrogen sorption--desorption isotherms at a temperature of 77 K using a NOVA 2200 gas adsorption analyser (Quantachrome, USA). Before the measurements, the samples were kept in a vacuum of $1 \cdot 10^{-4}$ Torr at 180°C for 16–20 hours. The specific surface area was calculated by the BET method (S_{BET}). Pore size distribution (PSD) was obtained using the BJH method. The total pore volume was estimated from the volume of liquid nitrogen adsorbed at a relative pressure $p/p_o = 0.99$.

To study removal capacity, 0.05 g of carbon was shaken with 25 ml of boric acid solution with following concentrations: 10, 20, 30, 40 and 50 mg/l for 6 hours in rotating shaker at room temperature. The B(III) ion content in aqueous phase was determined by means of spectrophotometric method. 10 ml of the tested solution was placed in a porcelain cup and 1 ml of a 10% NaCl solution and dropwise 10% NaOH solution were added until an alkaline reaction. The solution was evaporated to dryness in a water bath. To the cooled dry residue, 15 ml of a 0.005% solution of carmine in concentrated sulfuric acid were added from the burette. The solution was thoroughly mixed with a glass rod until the dry residue is completely dissolved and the evolution of hydrogen chloride stops. The solution was transferred into a colorimetric test tube with a ground stopper. On the next day, the solution was mixed again and placed in colorimetric device FEK-M (30 mm cuvette, wavelength of 620 nm). A 0.005% solution of carmine in sulfuric acid was used as a reference with zero B content.

The equilibrium concentrations were then defined using a previously established calibration graph. The adsorption capacity of boron removal from aqueous solution was determined from the formula:

632

$$A = \left(C_{\rm o} - C_{\rm e}\right) \frac{V}{m},\tag{1}$$

where A is the amount of B(III) adsorbed at equilibrium, (mg/g), C_o is the initial concentration of B(III) (mg/l); C_e is the equilibrium concentration of B(III) (mg/l), V is the volume of solution, from which adsorption occurs (l); m is the adsorbent mass (g).

3. RESULTS AND DISCUSSION

B-ions adsorption was carried out on obtained activated carbon and activated carbon previously impregnated with salicylic acid. In present investigation, surface modification of obtained carbon was performed to prepare of oxygen functional group-supported adsorbent (OFG). The choice of this chemical reagent was caused due to presence of OFG groups.

Figure 1 shows the nitrogen adsorption-desorption isotherms of activated carbon prepared from dogwood stone and its surface modified derivative. It is seen that the adsorption-desorption isotherms for investigated carbons may be related to Type IV according to IUPAC classification [17]. Characteristic features of derived isotherm are its hysteresis loop, which is associated with capillary condensation taking place in mesopores, and the limiting uptake over a range of high p/p_o values. The initial part of IV isotherm is attributed to monolayer-multilayer adsorption since it follows the same path as the corresponding part of a Type II isotherm obtained with the given adsorptive on the same surface area of the adsorbent



Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of activated carbon (1), prepared from cornel stone, and its modified derivative (2).

in a non-porous form. These isotherms are characterized with wide hysteresis loop whose closure points are varied between $p/p_{\rm o} = 0.45$ and $p/p_{\rm o} = 0.95$. It testifies about significant lot of mesoporosity of carbons produced. The comparison of obtained activated carbon and its modified derivative shows that surface modification results to decreasing of volume adsorbed at a $p/p_{\rm o} \cong 0.98$ from 570 cm³/g to about 490 cm³/g.

The pore size distributions of prepared carbons are presented in Fig. 2. It is seen that investigated carbons contain both micro- and mesopores. The plot features predict the prevalence of microporosity in tested carbons though the mesopore lot is significant. The pore size distribution is characterized by a large peak at effective pore radius equal 1.97 nm for activated carbon and 2.03 nm for modified carbon. It may be concluded that this little difference is caused by the surface modification procedure. The BET surface areas, external areas, micro and total pore volumes, calculated from adsorption-desorption isotherms as well as an average pore radius, are presented in Table 1. It can be seen from the table that, because of modification, the character-



Fig. 2. Differential pore size distribution obtained from the desorption branch of the isotherm for activated carbon (1), prepared from cornel stone, and its modified derivative (2).

TABLE 1. Porometric characteristics of prepared carbon and its modified analogue.

Samples	A_{BET} , m ² /g	A_{EXT} , m ² /g	V_{mi} , cm ³ /g	V_t , cm ³ /g	R_{eff} , Å
Activated carbon	1450	351.2	0.46	0.70	19.70
Modified carbon	1345	325.8	0.42	0.66	20.30

istics of the porous structure slightly decrease in comparison with the characteristics of unmodified carbon, the specific surface of which is of 1450 m²/g, the surface of mesopores is of 350 m²/g, and the total pore volume reaches 0.7 cm³/g.

It is known that the adsorption capacity depends on some factors. First of all, it is influenced by the activated carbons' texture characteristics as well as surface chemistry (surface functional groups). The complexation reaction between borate ions and oxygencontaining groups of salicylic acid was studied in an aqueous solution. The results show that complexation can proceed completely and rapidly at room temperature. It was shown that adsorption capacity (Fig. 3) is strongly increased with applying of surface modification and obtaining OFG-supported activated carbon reaching about 18 mg/g of sorbent. It was established that, in spite of higher external surface area of activated carbon, the sorption capacity of its modified derivative is increased almost 2 times towards boroncontaining pollutant (Fig. 3). In heterogeneous systems, the presence of OFG groups has been demonstrated to be very effective in processes, connected with removal of boron ions [18]. The borate ion attacks the hydroxyl groups of the phenolic ring and forms a coordination bond between the boron atom in the borate ion and the oxygen atom in the hydroxyl groups. The complex is a six-membered ring containing two oxygen atoms and one boron. Complexation can release hydrogen ions, which leads to a decrease in the pH of the solution.

Results obtained are in a good agreement with works devoted to surface modification of an inorganic support material, MCM-4.1, with N-methylglucamine for boron uptake from aqueous solutions [19]. According to this work, the maximum amount of B (as H_3BO_3) that may be adsorbed by such modified material was found to be 0.8 mmol/g of sorbent.

To determine the adsorption model of boric acid on the obtained sorption materials, the experimental results were processed using the Langmuir and Freundlich equations:

$$A = A_{\infty} \frac{KC_{eq}}{1 + KC_{eq}}, \qquad (2)$$

where A_{∞} is a value of boundary adsorption (mg/g), K is the constant of the Langmuir equation; C_{eq} —equilibrium concentration of adsorbate (mg/dm³);

$$A_F = K_F C^{1/n}, \qquad (3),$$

where A is the amount of adsorption (mg/g), n is an exponent.



Fig. 3. Isotherms of adsorption of B(III) ions on activated carbon from cornel seed (1) and its analogue modified with salicylic acid (2).

TABLE 2. Parameters of the Langmuir and Freundlich isotherms for nanoporous carbon and its modified analogue.

Samplas	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
Samples	$A_{\scriptscriptstyle \infty}$, мг/г	K	r^2	$K_{\rm F}$, мг/г	n	r^2
Active carbon	12.9	9.05	0.997	10.8	0.87	0.953
Modified active carbon	24.7	2.51	0.989	17.2	1.31	0.956

The parameters of the Langmuir equation (A_{∞}, K) and the Freundlich one (A_F, n) , as well as the correlation coefficients (r^2) of these dependences, were calculated using the least squares method and are given in Table 2. High values of the correlation coefficients indicate that the adsorption of boric acid on highly porous sorbents obeys the Langmuir model.

4. CONCLUSIONS

By means of the traditional two-stage carbonization-activation process, a sample of activated carbon was obtained from a cornel seed. From the standpoint of industrial applications, carbon is suitable adsorbent with high surface area ($S_{BET} = 1450 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{me} = 350 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\Sigma} = 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$).

It was found that adsorption of boron onto carbonaceous surface was enhanced by its modification with salicylic acid and obtaining of OFG-supported derivative. It was shown that modified carbon exhibits the maximum sorption properties, the adsorption capacity of which reaches 18 mg/g. An assumption has been made about the mechanism of boron ions adsorption. In heterogeneous systems, the borate ion attacks the hydroxyl groups of the phenolic ring and forms a co-ordination bond between the boron atom in the borate ion and the oxygen atom in the hydroxyl groups. In result, it was determined that the use of salicylic acid as an impregnant for activated carbon led to the increase of the amount of boron adsorbed.

The processing of experimental data using the Langmuir and Freundlich equations suggests that the adsorption of borate ions on highly porous adsorbents obeys the Langmuir model. By means of the traditional two-stage carbonization-activation process, a sample of activated carbon was obtained from a cornel seed. From the standpoint of industrial applications, carbon is suitable adsorbent with high surface area ($S_{BET} = 1450 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{me} = 350 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\Sigma} = 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$).

It was found that adsorption of boron onto carbonaceous surface was enhanced by its modification with salicylic acid and obtaining of OFG-supported derivative. It was shown that modified carbon exhibits the maximum sorption properties, the adsorption capacity of which reaches 18 mg/g. An assumption has been made about the mechanism of boron ions adsorption. In heterogeneous systems, the borate ion attacks the hydroxyl groups of the phenolic ring and forms a coordination bond between the boron atom in the borate ion and the oxygen atom in the hydroxyl groups. In result, it was determined that the use of salicylic acid as an impregnant for activated carbon led to the increase of the amount of boron adsorbed.

The processing of experimental data using the Langmuir and Freundlich equations suggests that the adsorption of borate ions on highly porous adsorbents obeys the Langmuir model.

REFERENCES

- 1. S. Sahin, Desalination, 143: 35 (2002); https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00219-9
- 2. Boron in Drinking-Water. Background Document for Preparation of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality (Geneva: World Health Organization: 2003).
- 3. J. Kluczka, W. Pudło, and K. Krukiewicz, *Chemical Engineering Research and Design*, 147: 30 (2019); https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.021
- 4. N. Kabaya, İ. Yilmaz, M. Bryjak, and M. Yüksel, 2nd Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries (PERMEA) (Polanica Zdroj, Poland, 18-22 September 2005).
- Y. Cengeloglu, A. Tor, G. Arslan, M. Ersoz, and S. Gezgin, Journal of Hazardous Materials, 142, Nos. 1-2: 412 (2007); doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.037
- Hülya Yavuz Ersan and Sila Pinarbasi, Journal of Applied Polimer Science 121, No. 3: 1610 (2011); doi.org/10.1002/app.33723

- A. H. El-Sheikh, A. P. Newman, A. K. Al-Daffaee, S. P. Cresswell, and S. N. Cresswell, J. Anal. Appl. Pyrol., 71: 151 (2004); doi:10.1016/S0165-2370(03)00061-5
- A. A. M. Daifullah and B. S. Girgis, Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 214: 181 (2003); doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00392-8
- N. V. Sych, S. I. Trofymenko, O. I. Poddubnaya, M. M. Tsyba, V. I. Sapsay, D. O. Klymchuk, and A. M. Puziy, *Applied Surface Science*, 261: 75 (2012); doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084
- T. G. Chuang, A. Jumasiah, I. Azni, S. Katayon, and T. S. Y. Choong, *Desalination*, 175: 305 (2005); doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.014
- 11. A. A. Koutinas, R. Wang, and C. Webb, *Indust. Crops and Products*, 20: 75 (2004); doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.12.013
- 12. K. Kadirvelu and C. Namasivayam, Adv. Environ. Res., 7: 471 (2003); doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00018-7
- P. Galiatsatou, M. Metaxas, D. Arapoglou, and V. Kasselouri-Rigopoulou, Wast. Manag., 22: 803 (2002); doi:10.1016/s0956-053x(02)00055-7
- 14. J. Carvalho, J. Araujo, and F. Castro, *Waste Biomass Valor*, 2: 157 (2011); doi:10.1007/s12649-010-9058-y
- 15. C. Saka, Ö. Şahin, and M. Maşuk Küçük, International Journal of Environmental Science and Technology, 9: 2 (2012); doi:10.1007/s13762-012-0041-y
- S. Karahan, M. Yurdacos, Y. Seki, and K. Yurdacoc, J. Colloid Interface Sci., 293: 36 (2006); https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.048
- 17. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57: 603 (1985).
- 18. M. M. F. Garcia-Soto and E. M. Camacho, Separat. Technol., 48: 36 (2006).
- 19. Ö. Kaftan, M. Açıkel, A. E. Eroğlu, T. Shahwan, L. Artok, and C. Ni, Anal. Chim. Acta, 547: 31 (2005).

638

PACS numbers: 61.48.Gh, 63.22.Rc, 68.37.Hk, 78.30.Na, 81.05.ue, 82.45.Yz, 88.30.rh

Структурні характеристики графенових вуглецевих наноматеріялів

С. Я. Бричка¹, Н. П. Супрун², Д. С. Леонов³

¹Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна ²Київський національний університет технологій та дизайну, ул. Немировича-Данченко, 2, 01011 Київ, Україна ³Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070 Київ, Україна

Метою роботи є розвиток уявлень про графенові добавки, які можна застосовувати в комерційно доступних потужніх літій-йонних батареях. З використанням методів електронної мікроскопії та спектроскопії в ІЧ-діяпазоні встановлено, що зразки графенових матеріялів, одержаних ультразвуковим дисперґуванням графіту в середовищі органічного розчину, містять, в основному, багатошарові графени. За даними спектроскопії вони мають *sp*³дефекти, які зумовлені хемосорбцією Оксиґену та діямантоподібними структурними фраґментами. ІЧ-спектроскопічні дослідження виявили С-О- та С-С-коливання при 1082-1060 см⁻¹. Встановлено, що в графітовому масиві, порівняно з мікрографітом, відбувається збільшення інтенсивности 2D-піка та пониження інтенсивности D-піка. У КРС-спектрах графенів виявлено зсув 2D-смуг у короткочастотну область щодо графіту на 11 см⁻¹. Детальна аналіза 2D-смуги показала, що вона має асиметричний широкий профіль із максимумом при 2736 см⁻¹. Максимум зсунуто в короткохвильову область порівняно з висококристалічним графітом при 2747 см⁻¹; одношаровий графен має позицію при 2717 см⁻¹.

The purpose of the work is to develop ideas about graphene additives that can be used in commercially available high-power lithium-ion batteries. Using the methods of electron microscopy and spectroscopy in the IR range, it is found that samples of graphene materials obtained by ultrasonic dispersion of graphite in an organic solution contain mainly multilayer graphene. According to spectroscopy, they have numerous carbon sp^3 defects, which are due to chemisorbed oxygen and diamond-like structural fragments. IR spectroscopic studies reveal C–O- and C–C-oscillations at 1082–1060 cm⁻¹. As established, in the

639

graphite array compared to micrographite, there is an increase in the intensity of the 2D peak and a decrease in the intensity of the D peak. In the IR spectra of graphenes, a shift of the 2D band to the short-wavelength region relative to graphite by 11 cm⁻¹ is revealed. Detailed analysis of the 2D band of the graphene sample shows that it has an asymmetric wide profile with a maximum at 2736 cm^{-1} . The position of the maximum is shifted to the short-wavelength region in comparison with high-crystalline graphite at 2747 cm^{-1} ; single-layer graphene has a band at 2717 cm^{-1} .

Ключові слова: графен, структура, спектроскопія, енергія, акумулятори, системи зберігання енергії.

Keywords: graphene, structure, spectroscopy, energy, batteries, energy storage systems.

(Отримано 13 травня 2021 р.)

1. ВСТУП

Графеновий матеріял нещодавно було впроваджено в якості електронопровідної добавки у літій-йонні батареї. При оптимальному змішуванні з базою він утворює тривимірну електронопровідну мережу катодного матеріялу. Це збільшує провідність матеріялу і швидкість зарядки батареї. З огляду на перевагу електронопровідної графенової добавки перед іншими типами вуглецю можна очікувати її широкого застосування в комерційно доступних потужніх літій-йонних батареях. Слід зазначити, що неграфенові вуглецеві добавки перешкоджають щільному укладанню графенових структур, поліпшуючи катодні електрохемічні характеристики [1].

Графен і похідні широко використовуються в Li–S-батареях, ефективно поліпшуючи їхні електрохемічні характеристики завдяки видатній механічній міцності, виключній провідності та великій питомій поверхні. Графенові листи взаємодіють з полісульфідом літію та тим поліпшують використання в цілому функціонального матеріялу. Графенові матеріяли були також використані в якості підсилювача провідности в твердих електролітах. Нещодавно було встановлено, що графен у літійових анодах запобігає зростанню дендритів і спонтанній деґрадації аноди. Дослідники сподіваються, що графенові добавки та їхні похідні поліпшать або змінять Li–S-батареї [2].

Нестача літійових ресурсів обмежує розвиток систем зберігання енергії. Натрій-йонні акумулятори мають шанс стати альтернативою наявним джерелам зберігання енергії. Серед усіх запропонованих акумуляторних матеріялів оксиди металів мають високу теоретичну ємність (наприклад, 1150, 1007, 674, 890 мАч·г⁻¹ для SnO, Fe₂O₃, CuO, NiCo₂O₄ відповідно). Дешеві оксиди металів легко можуть вписатися у великомасштабне виробництво систем накопичення енергії. Перешкодою на шляху використання оксидних матеріялів є їхня низька кулонівська ефективність. Один з підходів для вирішення проблеми, який на сьогодні відпрацьовується, — це створення металооксид-графенових композитів з індивідуальною структурою та контрольованим складом. Гібриди з унікальними структурами показали відмінні властивості зберігання йонів Натрію. Як резюмують дослідники, причиною посилення електрохемічної продуктивности є створення графенового сприятливого середовища зародження наночастинок оксиду (активний матеріял рівномірно розподілений у нанолисти). Наночастинки, закріплені на листах, мають підвищену електрохемічну активність. Припускають, що графен з великою площею поверхні в композиті працює як 2*D*/3*D*-провідна структура, яка забезпечує багатовимірні шляхи дифузії йонів і значно нівелює опір перенесення йон-електрон. Графенова гнучкість також зменшує об'ємне розширення оксидів металів під час циклу зарядки-розрядки [3]. Графеновими перевагами є невеликий об'єм, густина, стійкість до температурних змін, що використовуються в численних застосуваннях, таких як електрохемія, наноелектроніка, біотехнологія. Для реалізації конкретних завдань одержують нанокомпозитні матеріяли — полімерграфен, оксид-графен і вуглецеве волокно-графен [4].

Достатньо складна синтеза та висока ціна графенових пластин обмежують їхнє використання в комерційних продуктах. Змінюючи параметри підготовки матеріялу, можна одержати такі графенові композитні структури: частинки активного катодного матеріялу, закріплені на графеновому шарі, змішані з ним, загорнуті або укладені в ньому. До сих пір не зрозуміло, які з цих структур пропонують ліпші катодні електрохемічні властивості. Часто в публікаціях не вистачає фізико-хемічних характеристик графенового матеріялу в якості електронопровідної добавки для катоди акумуляторів, що обмежує рішення фундаментальних проблем систем зберігання енергії [5].

Метою даної роботи є розвиток уявлень про графенові добавки для акумуляторів з використанням комплексу фізико-хемічних досліджень одержаних матеріялів.

2. МАТЕРІЯЛИ І МЕТОДИ

Графенові матеріяли одержували ультразвуковим дисперґуванням графіту в середовищі органічного розчинника. Матеріяли характеризували сканувальною електронною мікроскопією (СЕМ; прилад MIRA3 LMU, Tescan) з роздільчою здатністю до 1 нм. Для СЕМ-мірянь зразки готували попереднім дисперґуванням у воді та нанесенням на алюмінійове підложжя, висушуванням при 100°С. Спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС) матеріялів реєстрували з використанням подвійного монохроматора, охолоджуваним фотоелектронним помножувачем в режимі підрахунку фотонів з розріжненням у ±1 см⁻¹. Для збудження використовували випромінення Ar⁺-лазера з довжиною хвилі у 488 нм. Інфрачервоні (IЧ) спектри наноматеріялів вимірювали за кімнатної температури на спектрометрі IR Affinity-1, Shimadzu в області 4000–650 см⁻¹ з використанням приставки порушеного повного внутрішнього відбивання, з 32-кратним накопиченням сиґналу та невизначеністю приладу у ±2 см⁻¹. Зразки готували нанесенням і висушуванням суспензії за кімнатних умов.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Термін «графен» відносять, в першу чергу, до вуглецевої частинки з одного графенового шару. Описано дво- та більше шарові графенові частинки, властивості яких визначаються кількістю шарів, а не в цілому макрочастинкою графіту. Верхню межу кількости графенових шарів визначають функцією властивости, відмінною від графіту, яка встановлюється в кожному конкретному випадку експерименту. Багато дослідників підходять з формальної точки зору та говорять про 100–150 шарів. Ряд фахівців асоціюють термін з масивом матеріялу — сумішшю частинок з різною кількістю графенових шарів, іноді включаючи графіт.

Зразки масивів одержаних графенових матеріялів досліджували методом СЕМ. Слід зазначити, що атомно-силова мікроскопія з роздільчою здатністю близько 0,01 нм є найбільш інформативним підходом у встановленні структури наноматеріялів [6]. При невеликому збільшенні спостерігали ґлобули розміром 50–150 мкм (рис. 1, *a*). Збільшення до 10^6 разів дало можливість виявити графенові шари, які не відносяться до кристалічного графіту (рис. 1, *б*, *в*). Внаслідок закручування частинок лише іноді вдається визначити кількість шарів на зображеннях (рис. 1, *г*); виявили графен із трьома шарами. Очевидно, що матеріяли відносяться до нанорозмірних, які мають розмір до 100 нм в одному із вимірів.

У КРС-спектрах характерними є позиція, напівширина та відносна інтенсивність спектральних смуг, які визначаються структурою вуглецю. Зазвичай спектри КРС багатошарових вуглецевих нанотрубок, синтезованих хемічним методом, мають дві обговорювані смуги: в області 1590 см⁻¹ (*G*-смуга, танґенційна мода E_{2g} симетричних валентних коливань sp^2 -гібрідізованих зв'язків вуглецю) і близько 1340 см⁻¹ (*D*-смуга, зумовлена повносиметричним коливанням A_{1g} ароматичних sp^2 -гібридизованих кілець вуглецю). Відомі й спектральні лінії КРС для погано впорядкованого графіту в межах 1570–1585 см⁻¹ і 1350–1300 см⁻¹ [7].

Графен має три інформативні смуги поглинання — G, D, 2D (обертон D-смуги), і зазвичай графен ідентифікують якісно за формою



Рис. 1. СЕМ-зображення графенових матеріялів за різних збільшень.¹

та положенням лінії 2*D*-типу. У разі одного графенового шару смуга має вигляд характерного гострого, інтенсивного та симетричного піка. 2*D*-смуги графенових масивів є асиметричними — це їхня відмітна риса. Ідентифікація одношарових, двошарових або багатошарових графенових матеріялів проводиться за 2*D*-модою; одночасно *G*- і *D*-смуги також змінюють свою інтенсивність і положення. Наприклад, відносна інтенсивність *G*-піку збільшується зі зростанням числа шарів [8].

Виявлено, що в графеновому масиві в порівнянні з мікрографітом відбувається збільшення інтенсивности 2D-піку та пониження інтенсивности D-піку (рис. 2). Такий спектральний прояв характерний для графенових масивів за формування їх з графітів. Детальна аналіза 2D-смуги графенового зразка показала, що вона має асиметричний широкий профіль з максимумом при 2736 см⁻¹. Положення максимуму зсунуто в короткохвильову область у порівнянні з висококристалічним графітом при 2747 см⁻¹, один графенів шар має смугу при 2717 см⁻¹. Очевидно, що одержаний зразок містить, в основному, багатошарові графенові масиви.

СЕМ-зображення досліджуваного для порівняння мікрографіту переважно з розміром частинок у 100–200 нм наведено на рис. 3.

На відміну від КРС-спектроскопії (пов'язаної зі зміною поляризовности хемічного зв'язку), в ІЧ-спектрах матеріялів спостерігають коливання зв'язків зі зміною дипольного моменту. Разом ці методи дають повну картину коливань хемічних зв'язків вуглецевого матеріялу. В одержаних графенових матеріялів виявлено слабкі смуги поглинання в інтервалі 1600–850 см⁻¹ (рис. 4). Порівнюючи



Рис. 2. Спектри КРС графенових (1) і графітових (2) вуглецевих матеріялів і спектральна область 2500–2800 см⁻¹ для графенових зразків (б), * — плазмові лінії збуджувального лазера.²



Рис. 3. СЕМ-зображення мікрографіту.³

характеристичні частоти органічних матеріялів і одержані нами експериментальні дані, широкі плазмони з максимумами при 1534 та 1518 см⁻¹ віднесені до вуглець-вуглецевих коливань, подібних до ароматичних поліциклічних вуглеводнів з ізольованими подвійними зв'язками. Графенова сітка має близьку до поліциклів природу *sp*²-гібридизації електронів у вуглецевій площині. В ідеальному графеновому зразку не спостерігається зміна дипольного моменту, але при порушенні його цілісности внаслідок виникнення дефектів такі коливання проявляються [7, 9]. Максимуми поглинання при 1082 і 1060 см⁻¹ корелюють з валентними коливаннями одиночних зв'язків Карбон–Оксиґен. Очевидно, що Оксиґен є дефектом графенових шарів, який викликає *sp*³-гібридизацію вуглецю. Поглинання подвійних зв'язків Карбон-Оксиґен вище 1690 см⁻¹ нами не виявлено. Максимум поглинання при 868 см⁻¹, на наш погляд, пов'язаний із порушеннями графенової симетрії через *sp*³-дефекти та віднесений до колективних коливань вуглецевого скелету.

Використання вуглецевих наноматеріялів у композиційних матеріялах часто вимагає підвищеної, на рівні хемічних зв'язків, взаємодії наповнювача та матриці. Зазвичай вона відбувається через функціональні групи, дефекти графенових шарів. ІЧ-спектроскопічна аналіза наноматеріялів засвідчила значну кількість вуглецевих sp^3 дефектів. Одержані графенові матеріяли представляють інтерес для



Рис. 4. IЧ-спектри вуглецевого наноматеріялу: зверху — повний, знизу — в області коливань каркасу після корекції сиґналів атмосфери та згладжування.⁴

використання в композиційних системах.

4. ВИСНОВКИ

Було синтезовано графенові матеріяли, які складаються переважно з багатошарових структур, що за даними КРС- та IЧ-спектроскопії мають численні вуглецеві *sp*³-дефекти, зумовлені хемосорбованим Оксиґеном і алмазоподібними структурними фраґментами. Одержані графенові наноматеріяли з встановленими фізико-хемічними характеристиками можуть бути протестовані в якості добавок для використання в системах накопичення і зберігання енергії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. G. Kucinskis, G. Bajars, and J. Kleperis, *Journal of Power Sources*, 240: 66 (2013).
- 2. Y. Zhang, Z. Gao, N. Song, J. He, and X. Li, *Materials Today Energy*, 9: 319 (2018).
- 3. L. Wang, Z. Wei, M. Mao, H. Wang, Y. Li, and J. Ma, *Energy Storage Materials*, 16, January: 434 (2019); doi.org/10.1016/j.ensm.2018.06.027
- 4. A. A. Lawal, *Biosensors and Bioelectronics*, 141, September: 111384 (2019); https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111384
- А. В. Елецкий, И. М. Искандарова, А. А. Книжник, Д. Н. Красиков, *Успехи физ. наук*, 181, № 3: 233 (2011); А. V. Eletskiy, I. M. Iskandarova, А. А.Кnizhnik, and D. N. Krasikov, *Uspekhi Fiz. Nauk*, 181, No. 3: 233 (2011) (in Russian).
- Г. Я. Колбасов, М. О. Данилов, И. А. Слободянюк, И. А. Русецкий, *Укр. хим. журн.*, 80, № 7:3 (2014); G. Ya. Kolbasov, М. О. Danilov, I. A. Slobodyanyuk, and I. A. Rusetsky, *Ukr. Khim. Zhurn.*, 80, No. 7:3 (2014) (in Russian).
- 7. I. B. Yanchuk, E. O. Koval's'ka, A. V. Brichka, and S. Ya. Brichka, *Ukr. J. Phys.*, **54**, No. 4: 407 (2009).
- 8. A. C. Ferrari, Solid State Communications, 143: 47 (2007).
- С. Я. Бричка, Б. Б. Паляница, Т. В. Кулик, А. В. Бричка, Е. А. Ковальская, *Укр. хим. журнал*, **74**, № 10: 77 (2008); S. Ya. Brichka, B. B. Palyanitsa, T. V. Kulik, A. V. Brichka, E. A. Kovalskaya, *Ukr. Khim. Zhurn.*, **74**, No. 10: 77 (2008) (in Russian).

UA-01011 Kyiv, Ukraine

13, Pokrovs'ka Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. SEM images of graphene materials at various magnifications.

646

¹The Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,

^{39,} Dehtyarivska Str.,

UA-03113 Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design,

^{2,} Nemyrovych-Danchenko Str.,

³Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,

 ² Fig. 2. Spectra of Raman scattering of the graphene (1) and graphite (2) carbon materials and spectral region 2500-2800 cm⁻¹ for graphene samples (b), *—plasma lines of the excitation laser.
 ³ Fig. 3. SEM image of micrographite.

⁴ Fig. 4. IR spectra of carbon nanomaterial: in the top, full spectrum; down below, spectrum in the region of oscillations of the framework after correction of atmospheric signals and smoothing.

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.60.Gz

Synthesis and Improving the Characteristics of Polymeric Blend Doped with Inorganic Nanoparticles for Optoelectronics Devices

Ahmed Hashim

College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Babylon, Iraq

In present paper, the structural, optical and electronic characteristics of PVP/PEO blend doped with silicon carbide and titanium oxide are studied for various optoelectronic applications like sensors, transistors, solar cell, photocatalysts and photovoltaic cell. Results show that absorption of blend increases about 78.3% and 77% when ratios rise in SiC and TiO₂ to 4.5 wt.% at $\lambda = 400$ nm. The energy band gap of blend decreases from 3.6 eV to 3.3 eV and 3.31 eV when the contents of SiC and TiO₂ nanoparticles reach to 4.5 wt.%. The results concerning the electronic characteristics indicated to the excellent values of electronics parameters with the increase in SiC and TiO₂ contents. Finally, the obtained results concerning the PVP/PEO/SiC and PVP/PEO/TiO₂ nanocomposites have good structural, optical and electronic characteristics, which can be suitable for photonics and electronics fields with low cost, lightweight and flexibility.

У даній роботі структурні, оптичні й електронні характеристики суміші полівінілпіролідон/оксид поліетилену, леґовані карбідом кремнію й оксидом Титану, вивчаються задля різних оптоелектронних застосувань, таких як датчики, транзистори, сонячні батареї, фотокаталізатори та фотоелектричні елементи. Результати показують, що поглинання сумішшю збільшується приблизно на 78,3%, 77%, коли співвідношення зростають із SiC і TiO₂ до 4,5 ваг.% при $\lambda = 400$ нм. Ширина енергетичної зони суміші зменшується з 3,6 eB до 3,3 eB і 3,31 eB, коли вмісти наночастинок SiC i TiO₂ сягають 4,5 ваг.%. Результати щодо електронних характеристик вказують на відмінні значення параметрів електроніки зі збільшенням вмісту SiC і ТіО2. Нарешті, одержані результати щодо нанокомпозитів полівінілпіролідон/оксид поліетилену/SiC і полівінілпіролідон/оксид поліетилену/ТіО2 мають хороші структурні, оптичні й електронні характеристики, які можуть підходити для сфер застосування фотоніки й електроніки з низькою вартістю, легковагістю та гнучкістю.

647

Key words: SiC, polymer blend, nanocomposites, flexibility, optical properties.

Ключові слова: SiC, полімерна суміш, нанокомпозити, гнучкість, оптичні властивості.

(Received 14 September, 2020; in revised form 15 October, 2020)

1. INTRODUCTION

Polymer matrix nanocomposites doped with semiconductor nanoparticles have acquired an interest lot related to the phases' particular characterization as well as the better, new characterization emergence by merging the phases of inorganic and organic. In specific, there are some enhanced in electrical and optical characterization are observed, as appeared by the inclusive range of potential roles of such nanocomposite in the type of semiconductor/polymer materials [1].

Organic polymers based on inorganic nanoparticles include attracted mounting attention due to their particular characterization promising from the combination of inorganic and organic hybrid materials. Usually, the resulting nanocomposites show improved optoelectronic, magnetic, mechanical and optical characterization. Consequently, the nanocomposites have been usually used in the different applications such as electronics, military equipment, optical devices, safety, automotive, protective garments and aerospace. These field applications always require additional characterization and roles such as high mechanical characterization, chemical resistance, flame retardation, UV resistance, water repellence, electrical conductivity, environmental stability, radar absorption, magnetic field resistance, etc. [2]

Polyvinylpyrrolidone (PVP) has a good steady environment, modest electrical conductivity and easy processing. It has a large range of fields like as electrochemical machines [3]. PVP has excellent film producing and behaviour of adhesive on several solid substrates and its display excellent optical eminence (high transmittance in visible region) and mechanical strength necessary for applications. The PVP amorphous structure also gives a low loss of scattering, which creates it as a perfect polymer for nanocomposite for various fields [4]. Polyethylene oxide (PEO) explains excellent high surface and chemical resistance and presents high light transparency [5]. Silicon carbide has a large energy gap, which is a good performance for the UV photodetectors in conditions of its ability to function in hard environments and resist the damaging causes for ionizing rays [6]. As an optical substance, SiC is used for high reflectance in the extreme ultraviolet (EUV; $\lambda < 190$ nm), mostly in the 50 to 180 nm [7]. Titanium oxide (TiO₂) as thin film or powder
has been widely examined related to their low cost, good photochemical stability and nontoxicity. The pure TiO_2 reacts only to UV region, which includes 4% of the full sunbeam. The absorption forms in the UV-region relate to huge energy gap (3.2 eV), which finally restricts its useful fields in organic pollutants degradation like pesticides, detergents, dyes, *etc.* Because of low resistivity and diamagnetism, TiO_2 has become a worry in the application of devices of multistate memory, sensors and resistors. These determinations have potential studies to improve photocatalytic activity, raise resistivity and induce the TiO₂ magnetism [8].

This paper deals with the effect of the SiC and TiO_2 nanoparticles on PVP/PEO blend to use it for detectors and photonics devices.

2. MATERIALS AND METHODS

The PVP/PEO/SiC and PVP/PEO/TiO₂ nanocomposites films were synthesized using casting method. The silicon carbide and titanium oxide nanoparticles were obtained as powders (US Research Nanomaterials, high purity 99%, 20–30 nm). The blend was prepared by dissolving 0.5 g of PVP and PEO in 40 ml of distilled water with ratios 66 wt.% PVP and 34 wt.% PEO. Then, the SiC and TiO₂ nanoparticles were added to PVP/PEO blend with weight percentages of 1.5, 3 and 4.5 wt.%. The samples prepared with thickness (10 µm). The homogeneity of nanoparticles inside the PVP/PEO blend was tested by optical microscope (Nikon-73346). The optical properties of (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites samples were measured by using spectrophotometer (UV-1800A-Shimadzu).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 represents the absorbance of PVP/PEO/SiC and PVP/PEO/TiO₂ films with wavelength. The PVP/PEO/SiC and PVP/PEO/TiO₂ nanocomposites samples have high values of absorbance for the UV radiation with attributed to the electrons excitation at UV light [9]. The absorption values of (PVP-PEO) blend rise with rising in SiC and TiO₂ nanoparticles' ratios, which may be related to the absorption and scattering the photons by the charge carriers of SiC and TiO₂ nanoparticles as shown in Fig. 2.

Figure 2 shows the SiC and TiO_2 nanoparticles' distribution inside the (PVP/PEO) blend where the photons of incident light are absorbed, hence the transmission decreases as represented in Fig. 3 showing the variation of transmission spectra of PVP/PEO/SiC and PVP/PEO/TiO₂ nanocomposites with photons' wavelength. As seen from the absorbance and transmittance spectra of the nanocompoAhmed HASHIM



Fig. 1. Absorbance spectra: a—for (PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—for (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.



Fig. 2. Optical microscope images (×10): a—for (PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—for (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.

sites, the absorbance of PVP/PEO blend increases 78.3% and 77% with rising in SiC and TiO₂ ratios to 4.5 wt.% at $\lambda = 400$ nm, while the transmittance of polymer blend decreases 28.8% and 26.6% with increase in SiC and TiO₂ content to 4.5 wt.% at $\lambda = 360$ nm. The obtained results showed that these nanocomposites could be used for different photonics and detectors devices.

The absorption coefficient α of PVP/PEO/SiC and PVP/PEO/TiO₂ nanocomposites is determined by using [10]:

$$\alpha = 2.303 A/t, \tag{1}$$

where A represents the absorbance, t represents the thickness.

Figure 4 shows the behaviour of α for the (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites with photons' energies. The ab-



Fig. 3. Transmittance spectra: a—for (PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—for (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.



Fig. 4. Behaviour of α with energy of photon: a—(PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—(PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.

sorption coefficient values raise with raising the SiC and TiO_2 nanoparticles' contents, which are attributed to the creating of energy levels between the valence and conduction bands [10].

The energy band gap of nanocomposites is calculated by using [11]:

$$\alpha h v = B \left(h v - E_g \right)^m. \tag{2}$$

The energy gaps of (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) nanocom-



Fig. 5. Energy gap: a-allowed indirect transition of (PVP/PEO/SiC) films; b-allowed indirect transition of (PVP/PEO/TiO₂) films; c-forbidden indirect transition of (PVP/PEO/SiC) films; d-for forbidden indirect transition of (PVP/PEO/TiO₂) films.

posites are represented in Fig. 5. The energy gap of blend reduces as the SiC and TiO_2 nanoparticles' contents raise. The reducing of energy band gap may be due to the form the trap levels between the energy states and causing the decrease of energy gap [11].

The extinction coefficient (k) was calculated by means of the relation [12]:

$$k = \alpha \lambda / (4\pi). \tag{3}$$

Figure 6 shows the behaviour of extinction coefficient for the

(PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites with photon wavelength. The extinction coefficient values increase as SiC and TiO₂ nanoparticles' contents increase due to increasing the absorbing and scattering [12].

The refractive index n of the (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites can be determined by means of the relation [13]:



Fig. 6. Behaviour of K with wavelength: a—(PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—(PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.



Fig. 7. Variation of refractive index with wavelength: a—for (PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—for (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites with wavelength.

Ahmed HASHIM

$$n = (1 + R^{1/2})/(1 - R^{1/2}).$$
(4)

The behaviour of refractive index for the (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites with doping concentrations is shown in Fig. 7. The values of refractive index for both nanocomposites raise with raising the SiC and TiO₂ nanoparticles' contents that is related to increase the refraction, and consequently the films refractivity will raise hence the refractive index increase [13, 14].

The real/ ε_1 and imaginary/ ε_2 dielectric constants are given in [15]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \tag{5}$$



Fig. 8. *a*—real dielectric constant of (PVP/PEO/SiC) films; *b*—real dielectric constant of (PVP/PEO/TiO₂) films; *c*—imaginary dielectric constant of (PVP/PEO/SiC) films; *d*—imaginary dielectric constant of (PVP/PEO/TiO₂) films.

$$\varepsilon_2 = 2nk. \tag{6}$$

Figure 8 shows the real and imaginary of dielectric constants variation for (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites with photons wavelength. The real part is attributed to the dispersion. The imaginary part describes the rate of dissipative of electromagnetic wave propagation in the medium. The real part mainly depends on values of n^2 , while imaginary part depends on the *n* and *k* values [15].

The optical conductivity ($\sigma_{opt.}$) is given by means of the relation [16]:

$$\sigma_{\rm ont.} = \sigma n c / (4\pi). \tag{7}$$

Figure 9 represents the optical conductivity behaviour of the (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites with wavelength of photon for different ratios of SiC and TiO₂ nanoparticles. The σ_{opt} of blend rises with increasing in SiC and TiO₂ nanoparticles' contents due to creating the localized states or defect states in the band structure of polymer blend [16–19].

The Urbach energy is given by the formula [16]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_u}\right),\tag{8}$$

where α_0 is a constant and E_u is the Urbach energy, which is related to the width of band tail of the localized states in the energy band gap.

The values of E_u of nanocomposites were obtained from Fig. 10. The E_u values for the (PVP/PEO/SiC) nanocomposites are of 2.47 eV, 3.37 eV, 3.23 eV and 3.69 eV for blend, 1.5% SiC, 3% SiC and 4.5% SiC. The Urbach energy values for the (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites are 3.22 eV, 4.04 eV and 5.29 eV for 1.5% TiO₂, 3% TiO₂ and 4.5% TiO₂. The Urbach energy of (PVP-PEO) blend raises with the raising of the SiC and TiO₂ nanoparticles' contents that is attributed to the various defects in optical band gap of the nanocomposites where the SiC and TiO₂ nanoparticles change the width of localized levels in the energy gap of nanocomposites, hence energy gap is opposite to the Urbach energy [20].

The skin depth was calculated by the following relation [21]:

$$\delta = 1/\alpha. \tag{9}$$

Figure 11 represents the behaviour of δ for the (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) films with wavelength. The skin depth of (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) films decreases with the increase in energy of photon that is due to increase of the absorption



Fig. 9. Behaviour of optical conductivity with wavelength: a—to (PVP/PEO/SiC) films; b—to (PVP/PEO/TiO₂) films.



Fig. 10. Behaviour of $\ln(\alpha)$ with energy: a—(PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—(PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.

possibility [21].

The absorption coefficient due to free carriers can be determined by the following relation [22]:

$$\alpha = k\lambda^p, \tag{10}$$

where p depends on the mechanism of scattering and doping ratio. For the acoustic-phonon scattering, $p \approx 1.5$; for the optical-phonon scattering, $p \approx 2.5$, and for impurity scattering, $p \approx 3.5$ [22]. The p



Fig. 11. Skin depth behaviour against wavelength: a—(PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—(PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.



Fig. 12. The $\ln(\alpha)$ against $\ln(\lambda)$: a—(PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—(PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.

values were calculated as shown in Fig. 12 for the (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites. The *p* values are of 3.2, 2.1, 1.8 and 1.4 for blend, 1.5% SiC, 3% and 4.5% SiC, respectively. In addition, *p* values are of 2.5, 1.7 and 1.4 for 1.5% TiO₂, 3% TiO₂ and 4.5% TiO₂, respectively; these values of *p* are calculated at wavelength range 300-500 nm.

The free-carrier electric susceptibility can be calculated by using the relation [23]:

Ahmed HASHIM

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{\infty} - \frac{e^2}{\pi c^2} \frac{N}{m^*} \lambda^2 = -4\pi \chi_e \,. \tag{11}$$

Figure 13 shows the dielectric constant variation with (λ^2) of (PVP/PEO/SiC) and (PVP/PEO/TiO₂) to calculate the numbers of charge carriers. From this Figure, the N value is the same for all



Fig. 13. Dielectric constant behaviour with λ^2 : *a*—for (PVP/PEO/SiC) nanocomposites; *b*—for (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.



Fig. 14. Electric susceptibility against wavelength: a—(PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—(PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.

concentrations of SiC nanoparticles that is $2.23 \cdot 10^{27}$ m⁻³. The values of N for the (PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites are of $2.23 \cdot 10^{27}$ m⁻³, $2.23 \cdot 10^{27}$ m⁻³, $1.11 \cdot 10^{27}$ m⁻³ and $8.93 \cdot 10^{26}$ m⁻³ for pure blend, 1.5% TiO₂, 3% TiO₂ and 4.5% TiO₂, respectively.

Figure 14 represents the electric susceptibility behaviour with photon wavelength. The χ_e values increase as the SiC and TiO₂ nanoparticles' contents increase that is related to increasing the charge-carriers' numbers in nanocomposites.

The dispersion data of the refractive index may be expressed by a single-oscillator model, were E_0 and E_d are single-oscillator constant [24]:

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}, \qquad (12)$$

where E_0 represents the single oscillator energy and E_d represents the dispersion energy. Figure 15 shows the calculated values of E_0 and E_d . The values of E_0 are of 7.16 eV, 15.43 eV, 17.25 eV and 26.9, while the values of E_d are of 5.37 eV, 6.4 eV, 6.4 eV and 7.4 eV to blend, 1.5% SiC, 3% SiC and 4.5% SiC, respectively. The E_0 values are of 11.94 eV, 23.56 eV and 44.72 eV, while the E_d values are of 5.97 eV, 7.06 eV and 11.18 eV for 1.5% TiO₂, 3% TiO₂ and 4.5% TiO₂.

The electrical conductivity (σ_{el}) is calculated using the relation [25]:

$$\sigma_{el} = \frac{2\lambda\sigma_{opt}}{\alpha} \,. \tag{13}$$

Figure 16 shows the electrical conductivity behaviour vs. wavelength. The electrical conductivity values raise with rising SiC and TiO₂



Fig. 15. The $(n^2 - 1)^{-1}$ against $(hv)^2$: a = (PVP/PEO/SiC) nanocomposites; $b = (PVP/PEO/TiO_2)$ nanocomposites.

Ahmed HASHIM



Fig. 16. Electrical conductivity against energy: a—(PVP/PEO/SiC) nanocomposites; b—(PVP/PEO/TiO₂) nanocomposites.

nanoparticles' contents that may be related to rising in localization of charge-carriers' density leading to the higher conductivity [26].

4. CONCLUSIONS

The results indicated that the (PVP/PEO/SiC) and $(PVP/PEO/TiO_2)$ prepared nanocomposites may be considered promising for the electronics and photonic devices.

The structure, optical and electronic characteristics of films indicated that both nanocomposites might be used for various fields in solar cells, transistors, gates, sensors, *etc*. The absorbance of PVP/PEO blend rises about 27.1% and 25.8% at $\lambda = 300$ nm, while the transmission and energy gap reduce with rising in SiC and TiO₂ NPs contents, which make it suitable for optoelectronics applications.

The optical constants, dispersion parameters and electronics parameters of blend are improved by adding the SiC and TiO_2 nanoparticles' contents.

REFERENCES

- W. Matysiak, T. Tański, and M. Zaborowska, Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences, 67, No. 2: 197 (2019); doi:10.24425/bpas.2019.128601
- I. Jeon and J. Baek, *Materials*, 3, No. 6: 3654 (2010); doi:10.3390/ma3063654

- H. M. Zidan, Elmetwally M. Abdelrazek, A. M. Abdelghany, and A. E. Tarabiah, J. Mater. Res. Technol., 8, No. 1: 904 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.023
- 4. K. Sivaiah, K. N. Kumar, V. Naresh, and S. Buddhudu, *Materials Sciences* and Applications, 2, No. 11: 1688 (2011); doi:10.4236/msa.2011.211225
- C. Bhatt, R. Swaroop, A. Arya, and A. L. Sharma, Journal of Materials Science and Engineering B, 5, Nos. 11-12: 418 (2015); doi:10.17265/2161-6221/2015.11-12.003
- 6. G. Colston and M. Myronov, Semicond. Sci. Technol., 32: 1 (2017); https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa8b2a
- J. I. Larruquert, A. P. Pérez-Marín, S. García-Cortés, L. Rodríguez-de Marcos, J. A. Aznárez, and J. A. Méndez, J. Opt. Soc. Am. A, 28, No. 11: 2340 (2011); https://doi.org/10.1364/JOSAA.28.002340
- M. R. Islam, M. A. Zubair, M. S. Bashar, and A. K. M. B. Rashid, Scientific Reports, 9, No. 5205: 1 (2019); https://doi.org/10.1038/s41598-019-41570-x
- 9. P. Rejani and B. Beena, Indian Journal of Advances in Chemical Science, 2, No. 3: 244 (2013).
- R. S. Al-Faleh and A. M. Zihlif, *Physica B*, 406: 1919 (2011); doi:10.1016/j.physb.2011.01.076
- E. Sheha, H. Khoder, T. S. Shanap, M. G. El-Shaarawy, and M. K. El Mansy, *Optik*, **123**, Iss. 13: 1161 (2011); doi:10.1016/j.ijleo.2011.06.066
- 12. J. J. Mathen, G. P. Joseph, and J. Madhavan, International Journal of Engineering Development and Research, 4, Iss. 3: 1054 (2016).
- V. Bhavsar and D. Tripathi, Indian Journal of Pure and Applied Physics, 54: 105 (2016).
- 14. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20, Iss. 3: 218 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z
- H. M. Zidan, E. M. Abdelrazek, A. M. Abdelghany, and A. E. Tarabiah, J. Mater. Res. Technol., 8, No. 1: 904 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.023
- G. Veena and B. Lobo, Turkish Journal of Physics, 43: 337 (2019); doi:10.3906/fiz-1808-21
- 17. A. Hashim, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 30, Iss. 10: 894 (2020); https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3
- H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20, Iss. 3: 206 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2
- A. Hadi, A. Hashim, and Y. Al-Khafaji, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 21, Iss. 3: 283 (2020); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00189-w
- E. M. Abdelrazek, A. M. Abdelghany, S. I. Badr, and M. A. Morsi, J. Mater. Res. Technol., 7, No. 4: 419 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.06.009
- 21. E. A. El-sayd, A. A. Ibrahiem, and R. M. Ahmed, Arab J. Nucl. Sci. Appl.,
- 52, No. 1: 22 (2019); doi:10.21608/ajnsa.2018.2768.1049
 22. J. Mistrik, S. Kasap, H. E. Ruda, C. Koughia, and J. Singh, Springer
- Handbook of Electronic and Photonic Materials (Eds. S. Kasap and

P. Capper) (Cham: Springer: 2017), p. 1-1; https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_3

- 23. A. M. Shehap and D. S. Akil, Int. J. Nanoelectronics and Materials, 9: 17 (2016).
- M. Al-Tweissi, M. A. Tarawneh, M. Q. Owaidat, and M. Alsboul, Journal of Nano- and Electronic Physics, 10, No. 5: 1 (2018); doi:10.21272/jnep.10(5).05016
- C. S. Karthik, L. Mallesha, M. Veeranna Santhosh, S. Nagashree, and
 P. Mallu, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, S1: 206 (2016).
- 26. R. Divya, M. Meena, C. K. Mahadevan, and C. M. Padma, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 3, Iss. 7: (2014).

PACS numbers: 71.15.Mb, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.67.Bf, 81.05.Zx, 85.60.Bt, 87.85.Qr

Analysis and Characteristics of Nanostructures for Biomedical Applications

Hussein Hakim Abed¹, Ahmed Hashim², Mudar Ahmed Abdulsattar³, and Hayder M. Abduljalil⁴

¹Department of Physics, College of Science, University of Babylon, Iraq ²Department of Physics, College of Education of Pure Science, Babylon University, Iraq ³Department of Physics, College of Science, University of Babylon, Iraq ⁴Ministry of Science and Technology, Baghdad, Iraq

The cubic structures of zinc sulphide and ternary alloys from zinc, cadmium, and sulphide atoms at the nanoscale regime have been represented by nanostructures called tetramantane $(Zn_{11}S_{11}, Zn_{11-n}Cd_nS_{11} (n = 1, ..., 3)).$ The electronic properties: HOMO, LUMO, and HOMO-LUMO gap have been investigated. They were found as affected by cadmium concentrations and converge to practical results. Infrared and Raman spectra of ternary alloys referred to occur with shifting in maximum peak and appearing a new peak different from infrared and Raman spectra of nanostructure for zinc sulphide due to connecting between zinc, cadmium, and sulphide atoms. UV-Vis spectra for nanostructures have been examined; the maximum peak and the optical-edge absorption are shifted to lower energy. In addition, the width of peaks increase with increased quantity of cadmium atoms. From results, these nanostructures are suitable to be used in optoelectronics and biosensors for biomedical applications. Density functional theory and time-dependent density functional theory at the B3LYP level with SDD-basis functions are used. All the results are obtained by using the Gaussian 09 program.

Кубічні структури сульфіду Цинку та тернарних стопів з атомів Цинку, Кадмію та сульфіду на наномасштабному режимі були представлені наноструктурами, званими тетрамантаном ($\text{Zn}_{11}\text{S}_{11}$, $\text{Zn}_{11-n}\text{Cd}_n\text{S}_{11}$ (n = 1, ..., 3)). Досліджено електронні властивості: НОМО, LUMO та НОМО–

664 Hussein Hakim ABED, Ahmed HASHIM, Mudar Ahmed ABDULSATTAR et al.

LUMO щілину. Вони були виявлені як порушені концентрацією Кадмію і зосереджуються на практичних результатах. Інфрачервоні та Раманові спектри тернарних стопів, про які йдеться, відбуваються зі зміщенням у максимальному піку та появою нового піку, відмінного від інфрачервоних і Раманових спектрів наноструктури для сульфіду Цинку через з'єднання між атомами Цинку, Кадмію та сульфіду. Досліджено спектри у видимій і ультрафіолетовій областях світла для наноструктур; максимальний пік і край оптичного поглинання зміщуються до більш низької енергії. Крім того, ширина піків збільшується зі збільшенням кількости атомів Кадмію. За результатами ці наноструктури підходять для використання в оптоелектроніці та біосенсорах для біомедичних застосувань. Використовується теорія функціоналу густини та теорія функціоналу густини, що залежить від часу, на рівні гібридного B3LYP-функціоналу з набором SDD-базисних функцій. Всі результати одержано за допомогою програми Гауссіян 09.

Key words: zinc sulphide, tetramantane, DFT/TDDFT.

Ключові слова: сульфід Цинку, тетрамантан, DFT/TDDFT.

(Received 23 November, 2020)

1. INTRODUCTION

Nanostructures have quantum confinement effect and sizedependent properties; therefore, the electrical, optical, thermoelectric and magnetic properties of materials modify by using nanostructures [1]. The II–VI nanostructures signify interesting attention of experimental and computational study, which can be used in wide applications in different fields such as industrial and biomedical. Nanostructures represent the bridge between molecular and bulk material. Some nanostructures exhibit remarkable stability than others maybe because of geometric configurations or electronic state [2]. Zinc sulphide and cadmium sulphide crystallize in two forms cubic (zinc blende) and hexagonal (wurtzite) at room temperature, ZnS and CdS have high band gaps and important materials in many applications such as solar energy conversion, optical mass memories, infrared windows, light-emitting diodes (LEDs), nonlinear optical devices, sensors, lasers, and photocatalysis due to its varied range of promising structures and morphologies, stability and their potential application in a new generation of optoelectronics devises [3, 4]. The formation of ternary alloys $Zn_{11-n}Cd_nS_{11}$, of varying concentrations of zinc and cadmium atoms, offers the possibility of obtaining a material having the ability to regulate physical properties. Ternary alloys from Zn, Cd, and S atoms are reflected as a favourable material in the construction of photodetector, biomedical labels, solar cells, and optically controlled switches [5].

The cubic structure of ZnS at the nanoscale regime was represented by $Zn_{11}S_{11}$ nanostructures. To get ternary alloy $Zn_{11-n}Cd_nS_{11}$, zinc atoms were replaced by cadmium atoms for (n = 1-3). This work aims to investigate the HOMO and LUMO levels, IR spectra, Raman spectra, and UV-Vis spectra for these nanostructures by using the Gaussian 09 program, density functional theory, and timedependent density functional theory at the B3LYP level with SDDbasis function.

2. METHODS

Cubic (zinc blende) and hexagonal (wurtzite) structures at the nanoscale regime can be represented by nanostructures called diamondoids and wurtzoids, respectively [6–10]. Clusters and nanostructures from ZnS, ZnSe, CdS, and CdSe have been reported previously by others [11]. In the present work, ZnS cubic diamondoid was used to represent ZnS nanocrystals. Tetramantane $Zn_{11}S_{11}$ was used as a representative of this diamondoid due to its appropriate base size and gave results converged to experimental measurements. Figure 1 shows tetramantane $Zn_{11}S_{11}$ after geometric optimization.

Ternary alloys of Zn, Cd and S atoms with compositions $Zn_{11-n}Cd_nS_{11}$ (n = 1-3) including $Zn_{10}CdS_{11}$, $Zn_9Cd_2S_{11}$, and $Zn_8Cd_3S_{11}$ are shown in Fig. 1 after geometric optimization. After getting the preferred configurations by optimized nanostructures, the IR spec-



Fig. 1. Tetramantane $Zn_{11}S_{11}$ and ternary alloys of $Zn_{11}CdS_{10}$, $Zn_{11}Cd_2S_9$, and $Zn_{11}Cd_3S_8$ after optimization.

666 Hussein Hakim ABED, Ahmed HASHIM, Mudar Ahmed ABDULSATTAR et al.

tra, Raman spectra, and UV-Vis spectra investigated and compared with experimental measurements. All calculations have been performed by using DFT/TDDFT at the B3LYP level with the SDDbasis function by Gaussian 09 program [12].

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Energy Gap

Nanostructures have size and shape-dependent properties. In this work, $Zn_{11}S_{11}$ and ternary alloys $Zn_{11-n}Cd_nS_{11}$ have a size of a few nanometres; therefore, confinement effect is prevailing and leads to change in the density of the states and separation in the energy levels [1, 13]. The relation between the energy gap, HOMO, and LUMO levels as a function of increasing the number of cadmium atoms are shown in Fig. 2. $Zn_{11}S_{11}$ has energy gap of 3.597374 eV in high agreement with experimental value of 3.6 eV [14]. When the concentrations of cadmium atoms increased, the HOMO levels increased, and the LUMO levels decreased, as shown in Fig. 2. Therefore, the LUMO-HOMO gap condensed and become of 3.088244 eV for $Zn_8Cd_3S_{11}$, as shown in Table 1. From Figure 3, the high occu-



Fig. 2. Variations of the energy gap with Cd atom.

TABLE 1. The HOMO and LUMO levels and bandgap.

Nanostructures	HOMO, eV	LUMO, eV	Bandgap, eV
$Zn_{11}S_{11}$	-6.8029	-3.20553	3.597374
$Zn_{10}CdS_{11}$	-6.72698	-3.39356	3.333421
$\mathrm{Zn}_{9}\mathrm{Cd}_{2}\mathrm{S}_{11}$	-6.59528	-3.40526	3.190016
$\mathrm{Zn}_{8}\mathrm{Cd}_{3}\mathrm{S}_{11}$	-6.54874	-3.4605	3.088244



Fig. 3. HOMO and LUMO levels for nanostructures.

pied molecular orbital (HOMO) is affected and concerned by cadmium atoms. The capability to control the value of the energy gap by changing the composition of ternary alloys is performed in different applications such as optoelectronic devices and biosensors [15].

3.2. IR Spectra

Figure 4 shows the IR spectra for ternary alloys nanostructures. $Zn_{11}S_{11}$ has maximum peaks at 346 cm⁻¹ corresponding to zinc and sulphide stretching, its agreement with experimental [16]. After replaced zinc atoms by cadmium atoms, clear appear new peak for IR spectrum at 382.3 cm⁻¹ of $Zn_9Cd_2S_{11}$ and 381.2 cm⁻¹ of $Zn_8Cd_3S_{11}$ because of presenting vibrations from Cd–S–Zn bonds, which in-



Fig. 4. IR spectra for nanostructures.



Fig. 5. Raman spectra for ternary-alloys' nanostructures.

creased with increased cadmium atoms.

3.3. Raman Spectra

The composition and symmetry of nanostructures are the main factors to constitute the Raman spectra for ternary alloys, as shown in Fig. 5.

Raman shift changed with compositions [17]. $Zn_{11}S_{11}$ has a maximum peak at frequency 256 cm⁻¹, which moves left to the experi-

Nanostructures	Maximum peak, cm^{-1}	
$Zn_{11}S_{11}$	256	
$\mathrm{Zn}_{10}\mathrm{CdS}_{11}$	253	
$\mathrm{Zn}_{9}\mathrm{Cd}_{2}\mathrm{S}_{11}$	255.8	
$\mathrm{Zn}_{8}\mathrm{Cd}_{3}\mathrm{S}_{11}$	243.7	

TABLE 2. Maximum peaks for the Raman spectrum.



Fig. 6. UV-Vis spectra for nanostructures.

mental longitudinal optical mode (LO mode) value of 250 cm⁻¹ [18]. The quantum confinement effect was produced, shifting in the frequency of 6 cm⁻¹.

Changing the zinc atoms by cadmium atoms caused shifting and widening in maximum peak, also new peaks have appeared, this indicating construct the ternary alloys from zinc, sulphide, and cadmium atoms as shown in Table 2.

3.4. UV-Visible Spectra

Electrons can jump from high occupied molecular orbital (HOMO) to lower unoccupied molecular orbital (LUMO) by stimulating energy from ultraviolet and visible light. At the nanoscale regime, the confinement effect and surface to volume ratio produced increasing in the energy level separation and widening in the energy gap compared with bulk. Therefore, the ternary alloy nanostructure has optoelectronic properties dependent on size, shape or phase, and composition.

Figure 6 shows the UV-Vis spectra of the ternary alloys nanostructures. As seen from Figure 6, the UV-Vis spectrum for

Nanostructures	UV–Vis (λ_{max}), nm
$Zn_{11}S_{11}$	295.2
$Zn_{10}CdS_{11}$	301
$\mathrm{Zn_9Cd_2S_{11}}$	315
$Zn_8Cd_3S_{11}$	316.8

TABLE 3. Maximum peaks for the UV-Vis spectra.

 $Zn_{11}S_{11}$ has a maximum peak at 295.2 nm (4.2 eV), which is corresponding to the ZnS experimental value of 3.6 eV [14, 19], the replacement of zinc atoms by cadmium atoms caused decreasing in energy levels.

Thus, the maximum peaks shifted to lower energy as shown in Table 3. Also from Fig. 6, the optical edge absorption shift to lower energy and the width of peaks increased with increased cadmium atoms.

4. CONCLUSIONS

Representing the cubic structure by tetramantane molecule for zinc sulphide and ternary alloys constitute from zinc, cadmium, and sulphide $\operatorname{Zn}_{11}\operatorname{Cd}_n\operatorname{S}_{11}$ (n = 1-3) gave results with good agreement with practical measurement. Increasing the concentrations of cadmium atoms produced contracted in LUMO-HOMO gap, and it became of 3.088244 eV for $\operatorname{Zn}_{11}\operatorname{Cd}_3\operatorname{S}_8$. IR and Raman spectra for $\operatorname{Zn}_{11}\operatorname{Cd}_n\operatorname{S}_{11}$ (n = 1-3) referred to appear new peaks different from $\operatorname{Zn}_{11}\operatorname{S}_{11}$. This indicated to construct the ternary alloys from zinc, cadmium, and sulphide atoms. The maximum peaks and the optical absorption edge for UV-Vis spectra of $\operatorname{Zn}_{11-n}\operatorname{Cd}_n\operatorname{S}_{11}$ (n = 1-3) shift to lower energy with increased concentrations of cadmium atoms. Regulating the value of maximum peaks and the optical absorption edge by varying the composition of alloy attends in several applications such as optoelectronic devices and biosensors.

REFERENCES

- 1. P. I. Gouma, Pan Stanford Publishing (Pte. Ltd: 2010), p. 4.
- 2. E. Sanville, A. Burnin, and J. J. Belbruno, J. Phys. Chem A, 110, No. 7: 2378 (2006).
- X. Wang, Z. Xie, H. Huang, Z. Liu, D. Chen, and G. Shen, J. Mater. Chem., 22: 6845 (2012).
- 4. D. Maske, International Journal of Scientific and Research Publications, 6, No. 6: 264 (2016).
- 5. C. S. Yang, Y. P. Hsieh, M. C. Kuo, P. Y. Tseng, Z. W. Yeh, K. C. Chiu,

J. L. Shen, A. H. M. Chu, W. C. Chou, and W. H. Lan, *Materials Chemistry* and *Physics*, 78: 602 (2003).

- 6. M. A. Abdulsattar, Carbon Lett., 16: 192 (2015).
- 7. M. A. Abdulsattar and I. S. Mohammed, Comput. Mater. Sci., 91: 11 (2014).
- 8. M. A. Abdulsattar, H. M. Abduljalil, and H. H. Abed, Karbala International Journal of Modern Science, 5: 119 (2019).
- 9. M. A. Abdulsattar, H. M. Abduljalil, and H. H. Abed, Calphad, 64: 37 (2019).
- B. B. Kadhim, M. A. Abdulsattar, and A. M. Ali, International Journal of Modern Physics B, 33, No. 16: (2019).
- 11. E. Sanville, A. Burnin, and J. J. Bel Bruno, J. Phys. Chem. A, 110: 2378 (2006).
- 12. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09. Revision E.01 (Wallingford CT Inc.: 2009).
- 13. Handbook of Magnetic Materials (Ed. K. H. J. Buschow) (Elsevier Science: 2006), vol. 16.
- 14. K. Hedayati, A. Zendehnam, and F. Hassanpour, *Journal of Nanostructures*, 6, No. 3: 207 (2016).
- 15. G. N. Chaudhari, S. Manorama, and V.J. Rao, *Thin Solid Films*, 208: 243 (1992).
- 16. Y. Yesu Thangam, R. Anitha, and B. Kavitha, *Journal of Applied Sciences* and Engineering Research, 1, No. 2: 282 (2012).
- 17. G. G. Hammes, Spectroscopy for the Biological Sciences (Hoboken, New Jersey: Wiley: 2005).
- P. Kumar, J. Singh, M. K. Pandey, C. E. Jeyanthi, R. Siddheswaran, M. Paulraj, N. Hui, and K. S. Hui, *Materials Research Bulletin*, 49: 144 (2014).
- 19. A. L. Stroyuk, A. E. Raevskaya, A. V. Korzhak, and S. Y. Kuchmii, *Journal* of Nanoparticle Research, 9: 1027 (2007).

© 2021 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 68.37.-d, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 87.85.Rs

Development of Polymeric Blend/Yttrium Oxide Nanocomposites for Antibacterial Applications

Ammar Yahya¹, Hind Ahmed¹, Ahmed Hashim¹, Majeed Ali Habeeb¹, and Aseel Hadi²

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Babylon, Iraq ²College of Materials Engineering, Department of Ceramic and Building Materials, University of Babylon, Babylon, Iraq

Fabrication of polyvinyl alcohol-polyethylene glycol-yttrium oxide nanocomposites and their structure and UV-characterizations for antibacterial applications are investigated. The PVA-PEG- Y_2O_3 nanocomposites are prepared with different concentrations of yttrium oxide nanoparticles and polymers. The results show that the optical parameters of blend are increasing while energy-gap decreases with an increase of yttrium oxide content. The results of optical characterization indicate that the PVA-PEG- Y_2O_3 nanocomposites may be used as high-activity antibacterial materials.

Досліджено виготовлення нанокомпозитів полівініловий спиртполіетиленгліколь-оксид Ітрію та їхні структуру і УФ-характеристики для антибактеріяльних застосувань. Нанокомпозити PVA-PEG- Y_2O_3 готуються з різними концентраціями наночастинок оксиду ітрію та полімерів. Результати показують, що оптичні параметри суміші збільшуються, в той час як енергетична щілина зменшується зі збільшенням вмісту оксиду ітрію. Результати оптичної характеризації свідчать про те, що нанокомпозити PVA-PEG- Y_2O_3 можуть використовуватися як антибактеріяльні матеріяли високої активности.

Key words: nanocomposites, blends, yttrium oxide, optical parameters, antibacterial activity.

Ключові слова: нанокомпозити, суміші, оксид ітрію, оптичні параметри, антибактеріяльна активність.

(Received 10 August, 2020)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology is promising as a fast growing area with its technological application for the reason of developed new substance in nanosize. It can be proved a boon, because it has a large possibility to get benefits in fields as information and communication technology, drug improvement, water decontamination. Nanomaterials' canister is also used for particular medical applications such as fabrication of new drug delivery, improving the presentation of biomedical instruments or fabrication of the analytical imaging substances. The antimicrobial indicate to a matter that death or control the growth of bacteria. Metal oxide nanoparticles are acknowledged to their strong antibacterial properties [1]. Polymers have to an increasing extent developed into attractive because of their broad of applications, viz., optoelectronics, biotechnology and photonics. Polyvinyl alcohol (PVA) is water soluble with excellent mechanical and thermal characterizations. PVA has wide uses in fields such as building, electronics, medicine and other industries [2]. The properties of polymer-semiconductor nanocomposites dependent on size compose these materials especially attractive in conditions of their potential application in a variety of fields of technical such as single electron transistors, optical switch, solar cells, non-linear optics, and optoelectronics devices [3]. Yttrium oxide is promising for optoelectronic devices and for chemical catalysis. It is used for biological imaging applications [4]. Many papers investigated the potential of nanoparticle, permeation inside the bacterial as a potential toxicity method. Usually, three paths for nanoparticles' entree into cells occur: channel implication, endocytosis and diffusion. When come in the cell, nanoparticles may be possibly generating H_2O_2 . This is the purpose of a particular mechanism occurring to void the existence of hydrogen peroxide for detoxifying the cell [5]. The addition of micro- and nanoparticles to the polymers deals with enhancement the properties of polymers such as electrical properties [6–9], dielectric properties [10-16], optical properties [17-19], etc. In this paper, fabrication and some physical properties of PVA-PEG-Y₂O₃ nanocomposites are investigated for biological applications.

2. THEORETICAL PART

Absorption coefficient α of nanocomposites is given using [20]:

$$\alpha = 2.303A/t, \tag{1}$$

where A is absorbance and t is thickness. The indirect transition type for amorphous materials calculated using the equation [21]:

$$\alpha h v = B(h v - E_g)^r, \qquad (2)$$

where B is constant, hv—photon energy, E_{gg} —energy gap, for allowed transition (r = 2) or forbidden indirect (r = 3) transition.

Extinction coefficient *k* of nanocomposites is given as follows [22]:

$$k = \alpha \lambda / (4\pi). \tag{3}$$

Refractive index n is given using the relationship [23]:

$$n = (1 + R^{1/2}) / (1 - R^{1/2}).$$
(4)

The real (ε_1) and imaginary (ε_2) parts of dielectric constant are given by [24]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \ \varepsilon_2 = 2nk. \tag{5}$$

The optical conductivity is given using the equation [25]:

$$\sigma = \alpha nc / (4\pi). \tag{6}$$

3. EXPERIMENTAL PART

Films of PVA–PEG–Y₂O₃ nanocomposites were fabricated from (polyvinyl alcohol-polyethylene glycol) as matrix and yttrium oxide nanoparticles as additive by using of the casting method. The 1 gm of 78 wt.% PVA/22 wt.% PEG was dissolved in 20 ml of distilled water.

The magnetic stirrer used to mix the materials for 1 hour. The Y_2O_3 added to the PVA/PEG with ratios are 2, 4 and 6 wt.%. Optical characterizations of PVA-PEG-Y₂O₃ nanocomposites test by using spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800A) at wavelength of photons 200-800 nm.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 represents of absorbance variation with wavelength. From this figure, the optical absorbance spectra increase with increase the concentration of additive. In addition, the figure shows that the absorption spectra increase at UV that related to the electrons excitement at UV energies, so the optical absorption spectra of nanocomposites have low values at visible and near infrared areas [26– 30]. The behaviour of absorbance spectra is consistent with the re-



Fig. 1. The absorbance with wavelength for nanocomposites.



Fig. 2. Energy gap of PVA–PEG– Y_2O_3 nanocomposites for allowed indirect transition.

sults [31-35].

The energy gaps of PVA-PEG- Y_2O_3 nanocomposites are shown in Fig. 2 for allowed indirect transition. The energy gap decreases with the increase in Y_2O_3 percentages due to the levels formation in the energy gap [36, 37].

The electronic conduction depends on Y_2O_3 concentrations and increases with increase in Y_2O_3 percentages [38] shown in Fig. 3.

The refractive index with wavelength is shown in Fig. 4. The refractive index increases with increasing of Y_2O_3 concentrations that attributed to increase of the density of nanocomposites [39-43].

Figure 5 shows the dielectric constant with wavelength. The real



Fig. 3. Microscope images (×10): (a) pure blend; (b) 2 wt.% Y_2O_3 ; (c) 4 wt.% Y_2O_3 ; (d) 6 wt.% Y_2O_3 .



Fig. 4. Refractive index as a function of wavelength.

part generally depends on n^2 because the k^2 values are small [44, 45].

Figure 6 shows the optical conductivity variation with wavelength. The conductivity increases with increase of Y_2O_3 concentrations. The increase of optical conductivity related to the new levels formation in the band gap [46-50].







Fig. 6. Optical conductivity variation with wavelength.

5. CONCLUSION

The optical absorbance of PVA/PEG blends changes with an increase of Y_2O_3 concentration. The energy gap of polymer blend decreases with an increase of weight percentages of Y_2O_3 nanoparticles. The optical parameters change as Y_2O_3 nanoparticles' concentrations increase.

REFERENCES

- 1. S. Pişkin, A. Palantöken, and M. Yılmaz, International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology—ICETET'2013 (December 7-8, 2013, Patong Beach, Phuket, Thailand).
- 2. S. M. K. Kamath, H. G. H. Kumar, R. Chandramani, and M. C. Radhakrishna, *Archives of Phys. Res.*, **6**, No. 2: 18 (2015).
- 3. A. Novruzova, M. Ramazanov, A. Chianese, F. Hajiyeva, A. Maharramov,

and U. Hasanova, *Chem. Eng. Transactions.*, **60**: 61 (2017); doi:10.3303/CET1760011

- 4. S. K. Kannan and M. Sundrarajan, Bull. Mater. Sci., 38, No. 4: 945 (2015).
- 5. M Bonnet, C. Massard, P. Veisseire, O. Camares, K. O. Awitor, J. of Biomaterials and Nanobiotechnology, 6: 213 (2015).
- 6. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, European Journal of Scientific Research, 63, No. 2: 231 (2011).
- Z. Al-Ramadhan, A. Hashim, and A. J. K. Algidsawi, AIP Conference Proceedings, 1400, No. 1: (2011); https://doi.org/10.1063/1.3663109
- A. Hashim and Z. S. Hamad, J. Nanostruct., 9, No. 2: 340 (2019); doi:10.22052/JNS.2019.02.016
- K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, J. of Bionanoscience, 12, Iss. 2: (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
- 10. M. A. Habbeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, European Journal of Scientific Research, 61, No. 3: 367 (2011).
- A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, Sensor Letters, 15: 998 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935
- 12. A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 12: 1019 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3910
- A. Hashim and Q. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 11: 951 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3892
- D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 8, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
- D. Hassan and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, Iss. 4: (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
- A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian Journal of Physics, 63, No. 8: 754 (2018); https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754
- A. Hashim and M. A. Habeeb, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20: 107 (2019); doi:10.1007/s42341-018-0081-1
- A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, 12: 170 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1518
- A. Hashim and M. A. Habeeb, J. of Bionanoscience, 12, No. 5: 660 (2018); https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578
- M. Al-Tweissi, M. A. Tarawneh, M. Q. Owaidat, M. Alsboul, and M. Alsboul, J. of Nano- and Electronic Physics, 10, No. 5: (2018).
- Z. Heiba, M. Mohamed, and N. Imam, *Intern. Polym. Processing*, (2018); doi:10.3139/217.3469
- O. Guirguis and M. Moselhey, J Mater Sci., 46: 5775 (2011); doi:10.1007/s10853-011-5533-5
- 23. S. Agarwal, Y. K. Saraswat, and V. K. Saraswat, Open Phys., J.; 3: 63 (2016).
- 24. M. Ghanipour and D. Dorranian, J. of Nanomaterials, 2013: 897043 (2013).
- M. Aslam, M. Kalyar, and Z. Raza, J. Materials Sci.: Mater Electron., (2017); doi:10.1007/s10854-017-7177-y
- 26. A. P. Indolia and M. S. Gaur, J. of Polym. Res., 20, No. 43: 1 (2013).
- I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, Advances in Environmental Biology, 9, No. 11: 1 (2015).
- B. H. Rabee and A. Hashim, European Journal of Scientific Research, 60, No. 2: 247 (2011).
- 29. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, Journal of Bionano-

science, 12: 336 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1538

- H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20: 218 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z
- 31. S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5, No. 9: 2192 (2011).
- F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, Research Journal of Applied Sciences, 8, Iss. 9: 439 (2013).
- 33. F. A. Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 8, No. 5: 140 (2013).
- 34. A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 10: (2017); doi:10.1166/sl.2017.3900
- A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, Sensor Letters, 15: 589 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856
- A. J. Kadham, D. Hassan, N. Mohammad, and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, No. 1: 28 (2018); doi:10.11591/eei.v7i1.839
- A. Hashim and Q. Hadi, J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28, Iss. 4: 1394 (2018); https://doi.org/10.1007/s10904-018-0837-4
- H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20: 206 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2
- A. Hashim and A. Jassim, Sensor Letters, 15, No. 12: 1003 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3915
- 40. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, Iss. 12: 10369 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z
- 41. A. Hashim, K. H. H. Al-Attiyah, and S. F. Obaid, Ukr. J. Phys., 64, No. 2: (2019); https://doi.org/10.15407/ujpe64.2.157
- K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, International Journal of Plastics Technology, 23, No. 1: (2019); https://doi.org/10.1007/s12588-019-09228-5
- A. Hashim and Z. S. Hamad, J. of Bionanoscience, 12, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
- 44. A. Hashim and Q. Hadi, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29: 11598 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z
- 45. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. **6**: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
- 46. A. Hashim and Z. S. Hamad, J. of Bionanoscience, 12, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
- D. Hassan and A. Hashim, J. of Bionanoscience, 12, No. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
- D. Hassan and A. Hashim, J. of Bionanoscience, 12, No. 3: 346 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
- O. Gh, B. Aziz, and D. Mohammed, Indian Journal of Applied Research, 3, Iss. 11: 477 (2013).
- 50. M. Venkatarayappa, S. Kilarkaje, A. Prasad, and D. Hundekal, J. of Materials Science and Engineering A, 1: 964 (2011).

© 2021 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 68.37.-d, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 87.85.Rs

Biopolymers-Metal Oxide Nanocomposites as Coating Materials for Biomedical Applications

Ahmed Hashim¹, Hind Ahmed¹, Ammar Yahya¹, Aseel Hadi², and Majeed Ali Habeeb¹

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Babylon, Iraq ²College of Materials Engineering, Department of Ceramic and Building Materials, University of Babylon, Babylon, Iraq

Films made of polyvinylpyrrolidone-polyethylene oxide-lead oxide nanoparticles are investigated as coating materials for antibacterial applications as well as gamma- and x-rays' shielding with low cost, lightweight and high attenuation. Nanocomposites are prepared with different ratios of the blend and lead oxide. The structural and optical characterizations of such PVP-PEO-PbO₂ nanocomposites are investigated. The results indicate that the nanocomposites have higher absorbance in the UV region. The optical parameters of the PVP-PEO blend are changing as the PbO₂ content increases. The energy gap of the PVP-PEO blend decreases with increasing PbO₂ content.

Досліджено плівки з полівінілпіролідону, поліоксиетилену та наночастинок оксиду Плюмбуму як матеріяли покриття для антибактеріяльних застосувань і захисту від γ - та Рентґенових променів з низькою вартістю, легковагістю та високою угамівністю. Нанокомпозити готуються з різним співвідношенням суміші й оксиду Плюмбуму. Досліджено структурні й оптичні характеристики таких нанокомпозитів PVP–PEO– PbO₂. Результати показують, що нанокомпозити мають більш високу абсорбцію в УФ-області. Оптичні параметри суміші PVP–PEO змінюються зі збільшенням вмісту PbO₂. Енергетична щілина суміші PVP– PEO зменшується зі збільшенням вмісту PbO₂.

Key words: nanocomposites, blends, antibacterial activity, shielding, optical properties, γ -rays, x-rays.

Ключові слова: нанокомпозити, суміші, антибактеріяльна активність, екранування, оптичні властивості, *γ*-промені, Рентґенові промені.

(Received 17 August, 2020)

1. INTRODUCTION

Radiological protection is the knowledge and practice of protecting the environment and people from the ionizing radiation harmful effects. Ionizing radiation is commonly used in the medicine and industry, and can existent as important health hazard. The shielding efficiency is dependent on the radiation particles stopping power, which different with the shielding material used, energy and type of radiation [1, 2]. In the class of new materials, polymer nanocomposites have grabbed more attention due to their enhanced electrical, optical and magnetic properties. These materials possess increased modulus and flame resistance, and are capable to preclude oxidation and agglomeration. These enhancements in properties are due to interaction between nanoparticles and polymer matrix. Addition of nanoparticles into polymer matrix improves lifetime of nanoparticles, modifies the surface of nanoparticles by passivation defect states, provide low cost, ease of device fabrication and tuneable optical and electronic properties [3]. Various methods have been used to prepare nanocomposites. Thus, more concern has been related to the in situ fabrication of nanoparticles of inorganic materials in polymer to prepare new semiconductor characterization [4]. Polyvinylpyrrolidone is water soluble and polar solvents. It has good wetting characterization and easily forms films. These properties make it good material as a coating [5]. The effect of additive on properties of polymer deals with improvement the A.C. electrical properties [6-12], D.C. electrical properties [13-17], optical properties [18–21]. The nanocomposites' applications are quite promising in the many fields of sensors [22-24], antibacterial activity [25,26], energy storage and release [27, 28].

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposites' films of polyvinylpyrrolidone-polyethylene oxidelead oxide nanoparticles as a coating materials for gamma and xrays' shielding were fabricated by using the casting method where 0.5 gm of polymers with concentration of 66 wt.% PVP/34 wt.% PEO was dissolved in 20 ml of distilled water. The lead oxide added to the polymer solution with ratios 1.5, 3 and 4.5 wt.%. The optical characterization of PVP-PEO-PbO₂ nanocomposites was measured by spectrophotometer (UV-1800A, Shimadzu) at wavelength of photons from 220 nm to 820 nm.

Absorption coefficient α of nanocomposites is calculated by using [29]:

$$\alpha = 2.303A/S; \tag{1}$$

where A—absorbance, S—thickness. Energy gap is calculated by [30]:

$$\alpha h \nu = Y (h \nu - E_{\sigma})^{d}, \qquad (2)$$

where Y represents a constant, hv represents the photon energy, E_g —energy gap; d=2 corresponds to allowed transitions, d=3 corresponds to forbidden indirect ones.

Extinction coefficient k was determined using the equation [31]:

$$k = \alpha \lambda / (4\pi). \tag{3}$$

Refractive index n is given by [32]:

$$n = (1 + X^{1/2})/(1 - X^{1/2}), \tag{4}$$

X is reflectance.

Dielectric constant parts (real ε_1 and imaginary ε_2 ones) are calculated as follow [33]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \ \varepsilon_2 = 2nk. \tag{5}$$

The conductivity was calculated by using the equation [34]:

$$\sigma = \alpha nc / (4\pi). \tag{7}$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows absorbance spectra variation with wavelength of $PVP-PEO-PbO_2$ nanocomposites.

The absorbance raises with the PbO_2 nanoparticles' concentration raising (as shown in Fig. 2) that is related to the free charge carriers absorbing the incident photons [35, 36].

The values of E_g for different PbO₂ concentrations of nanocomposite samples are shown in Fig. 3 for allowed indirect transitions. It is very clear from this figure that the PbO₂ concentration increase the energy gap decreases. The decrease of energy gap is due to the local cross-linking existence, which is occurred inside the phase of noncrystalline of composite [37].



Fig. 1. Absorbance spectra with photon wavelength of nanocomposites.



Fig. 2. Microscope images (×10): (a) pure; (b) 1.5 wt.\% PbO_2 ; (c) 3 wt.\% PbO_2 ; (d) 4.5 wt.\% PbO_2 .


Fig. 3. Indirect energy gap of allowed transition for $\mathrm{PVP}-\mathrm{PEO}-\mathrm{PbO}_2$ nanocomposites.



Fig. 4. Refractive index of $\ensuremath{\text{PVP-PEO-PbO}}\xspace_2$ nanocomposites with wavelength.

Figure 4 represents the behaviour of the refractive index with wavelength. Refractive index raises as the lead oxide content increase that is attributed to raise the packing density [38].

Figure 5 represents the real part of dielectric constant. The real



Fig. 5. Real part of dielectric constant vs. wavelength for nanocomposites.



Fig. 6. Conductivity of nanocomposites with photon energy.

part increases with raising the PbO_2 content; this performance is due to increase of polarization, *i.e.*, the increase attributed to raising in charges [39].

Figure 6 shows the conductivity with photon energy. From this figure, the conductivity increases with the raise in weight percentages of PbO_2 nanoparticles. This performance is attributed to raising of refractive index and absorption coefficient [40, 41].

4. CONCLUSIONS

The polyvinylpyrrolidone-polyethylene oxide-lead oxide nanocomposites have higher absorption for high-energy photons; this behaviour makes it be used as coating materials with high attenuation and low cost. The optical parameters of PVP-PEO blend are increased with increase in PbO₂ content. Energy gap of blend decreases with increase in PbO₂ concentrations.

REFERENCES

- 1. A. E. Amal and A. M. Madbouly, *European Academic Research*, VI, Iss. 2: 823 (2018); https://www.euacademic.org/UploadArticle/3563.pdf
- 2. M. Aminian, M. Bakhshandeh, M. Allahbakhshian-Farsani, E. Bakhshandeh, and N. Shakeri, *Iran J. Nucl. Med.*, 25, No. 2: 129 (2017); arti-
- cle_26416_49d90bc1b31c04bf5219d25b46cec8ac.pdf (tums.ac.ir)
 C. Tyagi and A. Sharma, *AIP Conference Proceedings*, 1728: 020151 (2016); https://doi.org/10.1063/1.4946202
- 4. M. H. Makled, E. Sheha, T. S. Shanap, and M. K. El-Mansy, *J. of Adv. Res.*, 4, No. 6: 531 (2013); DOI: 10.1016/j.jare.2012.09.007
- 5. K. Qiu and A. N. Netravali, *Biodegradable Polymers. Vol. 1: Advancement in Biodegradation Study and Applications* (Ed. C.-C. Chu) (New York: Nova Science Publishers, Inc.: 2015), p. 325.
- 6. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Letters*, 15: 998 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3935
- 7. A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, **15**, No. 12: 1019 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3910
- 8. A. Hashim and Q. Hadi, Sensor Letters, **15**, No. 11: 951 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3892
- 9. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 8, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
- D. Hassan and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
- 11. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 8: 754 (2018); https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754
- 12. M. A. Habbeb, A. Hashim, and A.-R. K. AbidAli, European Journal of Scientific Research, 61, No. 3: 367 (2011).
- 13. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, 63, No. 2: 231 (2011).
- 14. Z. Al-Ramadhan, A. Hashim, and A. J. K. Algidsawi, *AIP Conference Proceedings*, **1400**, No. 1: 180 (2011); https://doi.org/10.1063/1.3663109
- 15. A. Hashim and Z. S. Hamad, J. Nanostruct., 9, No. 2: 340 (2019); doi:10.22052/JNS.2019.02.016
- H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, 62, No. 4: 1167 (2019): doi:10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522
- 17. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *J. of Bionanoscience*, **12**, Iss. 2: 200 (2018); DOI:10.1166/JBNS.2018.1526
- 18. S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, Australian Journal of Basic and Applied

Sciences, 5, No. 9: 2192 (2011).

- 19. B. H. Rabee and A. Hashim, European Journal of Scientific Research, 60, No. 2: 247 (2011).
- 20. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: 589 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856
- 21. D. Hassan and A. Hashim, J. of Bionanoscience, 12, Iss. 3: 346 (2018); https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537
- 22. A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, **15**, No. 10: 858 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3900
- 23. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 107 (2019); doi:10.1007/s42341-018-0081-1
- 24. A. Hashim and M. A. Habeeb, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578
- 25. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, Journal of Bionanoscience, 12: 336 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1538
- 26. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, Iss. 12: 10369 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z
- A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **518**, Iss. 3: 032059 (2019); https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059
- F. L. Rashid, S. M. Talib, A. Hadi, and A. Hashim, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 454: 012113 (2018); https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012113
- 29. K. A. Aduloju, N. Saidu, A. T. Fatigun, O. R. Salau, G. E. Adesakin, F. Ayodele, and O. O. Olusola, *IOSR Journal of Applied Physics*, **10**, Iss. 1: 48 (2018).
- C. Augustine, M. N. Nnabuchi, P. E. Agbo, F. N. C. Anyaegbunam, R. A. Chikwenze, C. N. Nwosu, P. N. Kalu, U. Uba, R. O. Okoro, and S. O. Onyishi, *J. of Ovonic Res.*, 14, No. 5: 339 (2018).
- 31. M. Banerjee, A. Jain, and G. S. Mukherjee, *Defence Sci. J.*, **68**, No. 2: 225 (2018).
- 32. R. A. Daniel-Umeri and K. Emumejaye, J. of Scientific and Eng. Res., 5, No. 5: 557 (2018).
- 33. S. Sagadevan and J. Podder, Soft Nanosci. Lett., 5: 55 (2015).
- 34. S. Kulshrestha and A. K. Shrivastava, *Archives of Physics Research*, 7, No. 3: 9 (2016).
- 35. M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 785 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3877
- 36. G. Amin and M. Abd-El Salam, J. of Mater. Res. Express, 1:1 (2014).
- 37. A. Hashim, M. A. Habeeb, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 758 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3876
- 38. A. Hashim and Q. Hadi, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29: 11598 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z
- A. Hashim and Q. Hadi, J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28, Iss. 4: 1394 (2018); https://doi.org/10.1007/s10904-018-0837-4
- 40. A. J. Kadham, D. Hassan, N. Mohammad, and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, No. 1: 28 (2018); doi:10.11591/eei.v7i1.839
- 41. M. Venkatarayappa and S. Kilarkaje, J. of Materials Science and Engineering A, 1: 964 (2011).

688

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.65.Kn, 82.35.Np, 82.80.Ej, 87.64.kd, 87.85.Rs

Polymer-CoFe₂O₄ Nanocomposites as Flexible Microwave-Radiation Absorbing and High Corrosion Resisting Coating Materials for Biological Applications

Naheda Humood¹, Eman Hammod Abdullah², Shahid M. Abu Alais³, Farhan Lafta Rashid⁵, Aseel Hadi⁵, and Ahmed Hashim²

¹College of Dentistry, Department of Physics. University of Babylon, Babylon, Iraq ²College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Babulon. Iraq ³Department of Mechanical Engineering, University of Kerbala, Kerbala, Iraq ⁴College of Engineering, Department of Petroleum Engineering, University of Kerbala, Kerbala, Iraq ⁵College of Materials Engineering, Department of Ceramics and Building Materials, University of Babylon, Babylon, Iraq

In this paper, nanocomposites made with different contents of CoFe_2O_4 nanoparticles and polymer for electromagnetic-wave absorbing coatings and corrosion resisting for environmental applications are investigated. The nanocomposites are prepared as coating materials on aluminium plates with low cost and low weight. The microwave-absorption and corrosion-resistance properties are studied to fabricate the materials having high corrosion resistance and high attenuation for microwaves. The microwave absorption is studied within 8–12 GHz range. The results show that nanocomposites have excellent attenuation for microwaves and high corrosion resistance (improved by 97.7% in comparison with aluminium).

У даній роботі досліджуються нанокомпозити, виготовлені з різним

689

вмістом наночастинок $CoFe_2O_4$ та полімеру, для покриттів, що поглинають електромагнетні хвилі, та захисту від корозії для екологічних застосувань. Нанокомпозити готуються як матеріяли для формування покриття на алюмінійових пластинах з низькою вартістю та низькою вагою. Властивості мікрохвильового поглинання й антикорозійної стійкости вивчаються задля виготовлення матеріялів, що мають високу корозійну стійкість і високе загасання для мікрохвиль. Мікрохвильова абсорбція вивчається в діяпазоні 8–12 ГГц. Результати показують, що нанокомпозити мають відмінне загасання для мікрохвиль і високу антикорозійну стійкість (поліпшену на 97,7% у порівнянні з алюмінієм).

Key words: nanocomposites, corrosion resistance, microwave absorption, attenuation.

Ключові слова: нанокомпозити, корозійна стійкість, поглинання в надвисокочастотному діяпазоні, загасання.

(Received 17 August, 2020; in revised form, 30 September, 2021)

1. INTRODUCTION

In current days, with the increase of knowledge and recent life approach, the problems effected by more experience to electromagnetic waves contain become more and additional serious attributed to growing of electromagnetic waves applications in local area networks, mobile phones, personal computers, television picture interference of high increase buildings, etc. Finding of microwave radiation may be damaging to biological structures like rising the rate of heart, weakening immune responses, DNA damage in cells of brain [1], etc. To shelter from these dangerous electromagnetic radiations, there are needs of improvements in materials for microwave absorption with suitable thickness, low cost, high efficiency, low weight, high stability, flexibility, physical and electromagnetic comparability. Materials of magnetic and ferrite nanoparticles of jumbled spinel ferrite absorber is used related to its high resistivity, mechanical hardness, low dielectric loss, chemical stability and high Curie temperature. The microwave absorbing performance depends typically on magnetic loss and dielectric loss of materials. Moreover, upper limit of materials for electromagnetic wave absorbing are predictable to contain wide absorbing band board, low density, strong absorption capability, strong absorption capability and thin absorber. Lately, the nanocomposite of dielectric nanomaterials has been believed as effectiveness to develop the properties of microwave absorbing.

The nanocomposites are able to get not only the complementarity between magnetic and dielectric loss, but, moreover, other chemical and physical properties [2]. It is suggested to select a suitable permeability-permittivity, as needed. Among these substances, magnetic nanoparticles of ferrites are of huge attention in primary sciences, particularly for addressing the primary relations between properties of magnetic and its crystal structure and chemistry [3]. Materials of ferrite display different magnetic and electrical properties of which complex permittivity and permeability, in special, are significant in limiting their huge frequency properties [4]. Cobalt ferrite is known material as inflexible magnetic with an equinoctial saturation magnetization and high coercivity. These properties make the $CoFe_2O_4$ nanoparticles as appropriate for EM absorbing, magnetic recording applications such as high-density digital recording disks, videotapes and audio [3], etc.

Metal corrosion is one of the most important subjects faced by industries worldwide number and different coatings types are applied to control it. Recently, different non-chromate coatings, materials of polymer coating were improved as coatings for protection of corrosion. However, in neat polymeric coatings, there are small defects can extend pathways for types of corrosive to permeate and effect in local corrosion to the metallic material. Currently, as an alternative, different nanosize inorganic additives are added to the polymeric matrix to produce a chain of coatings for corrosion protection from organic-inorganic hybrid [5].

The organic-inorganic nanoparticles or nanocomposites have huge applications in various branches such as energy storage [6– 11], sensors [12–19], antibacterial activity [20, 21].

The study of electrical, electronic and optical properties of nanocomposites showed that enhancement the properties of polymer or polymer blend by adding of microparticles or nanoparticles [22–34].

2. MATERIALS AND METHOD

The coating materials were prepared with various ratios of commercial polymer as an adhesive material (low cost) and cobalt ferrite nanoparticles (high purity 99.9%, 30 nm, US Research Nanomaterials, Inc., USA). The cobalt ferrite (CoFe₂O₄) added to adhesive material with various ratios: 5, 10, and 15 wt.%. The aluminium plates were coated by polymer-CoFe₂O₄ nanoparticles with thickness (1 μ m).

The microwave absorption is studied within 8-12 GHz range. The impedance of microwave for sample, Z, and the reflection loss, RL, are determined using [35]:

$$Z = Z_{0} \sqrt{\frac{\varepsilon_{r}}{\mu_{r}}} \tanh\left[i\left(\frac{2\pi ft}{c}\right)\left(\varepsilon_{r}\mu_{r}\right)^{1/2}\right],$$
 (1)

692 Naheda HUMOOD, Eman Hammod ABDULLAH, Shahid M. Abu ALAIS et al.



Fig. 1. EDS of adhesive polymer.

$$RL = 20 \log \left| \left(Z - Z_{\rm o} \right) \left(Z + Z_{\rm o} \right) \right|, \qquad (2)$$

where μ_r and ε_r are the relative permeability and relative permittivity; *c*—speed of light, *f*—wave frequency, and *t*—thickness. For the case of metal-backed samples, *Z* and *RL* may be obtained from the coefficient of complex reflection scattering S_{11} [35]:

$$Z = Z_0 \left(1 + S_{11} \right) \left(1 - S_{11} \right), \tag{3}$$

$$RL = 20 \log |S_{11}|.$$
 (4)

Figure 1 shows the EDS of adhesive polymer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 represents the reflection losses of polymer–CoFe₂O₄ nanocomposite–aluminium with frequency at thickness of 1 μ m of polymer–CoFe₂O₄ nanocomposite coating. According to results, polymer–CoFe₂O₄ nanocomposite–aluminium absorbs microwave irradiation with high rate. The large board microwave absorption of the polymer–CoFe₂O₄ nanocomposite–aluminium are created from suitable multiple scattering; impedance matching and interfacial polarization causes more microwaves' attenuations [36].

Figure 3 explains the corrosion current with ratios of CoFe_2O_4 nanoparticles. As shown, the polymer-CoFe₂O₄ nanocomposite film on aluminium can be acted as a physical barrier improving the corrosion resistance [37]. The corrosion resistance is improved by 97.7% in comparison with aluminium.



Fig. 2. Reflection losses of polymer– $CoFe_2O_4$ –aluminium with frequency.



Fig. 3. Corrosion current with ratios of $CoFe_2O_4$ nanoparticles of polymer- $CoFe_2O_4$ film on aluminium plates.

4. CONCLUSIONS

There are high reflection loss of polymer $-CoFe_2O_4$ coated on aluminium plates and high absorbance for microwave irradiation.

The polymer– $CoFe_2O_4$ nanocomposite adds the reflection loss of aluminium and high microwave attenuation.

The corrosion resistance is improved by 97.7% in comparison with aluminium.

The corrosion current reduces as CoFe₂O₄ ratio is rising.

694 Naheda HUMOOD, Eman Hammod ABDULLAH, Shahid M. Abu ALAIS et al.

REFERENCES

- D. Moitra, S. Hazra, B. K. Ghosh, R. K. Jani, M. K. Patra, S. R. Vadera, and N. N. Ghosh, *RSC Adv.*, 5: 51130 (2015); https://doi.org/10.1039/C5RA06600J
- R. N. Kambale, A. Patel, K. G. Suresh, and V. Bambole, International Journal of Engineering, Technology, Science and Research, 5, Iss. 2: 147 (2018); 1519035149_147-154-mccia888_ijetsr.pdf
- N. Rezazadeh and A. Kianvash, J. of Electrical and Computer Engineering Innovations (JECEI), 5, Iss. 1: 53 (2017); http://dx.doi.org/10.22061/jecei.2017.687
- 4. H. Bayrakdar, Progress in Electromagnetics Research M, 25: 269 (2012); doi:10.2528/PIERM12072303
- A. Raju, V. Lakshmi, R. K. V. Prataap, V. G. Resmi, T. P. D. Rajan, C. Pavithran, V. S. Prasad, and S. Mohan, *Applied Clay Science*, 126: 81 (2016); https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.005
- F. L. Rashid, S. M. Talib, A. Hadi, and A. Hashim, *IOP Conference Series:* Materials Science and Engineering, 454: 012113 (2018); https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012113
- A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 518, Iss. 3: 032059 (2019); https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059
- F. L. Rashid, A. Hadi, N. H. Al-Garah, and A. Hashim, International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research, 8, Iss. 1: 46 (2018); https://eijppr.com/2KsaVdO
- I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, International Journal of Plastics Technology, 21, No. 2: 444 (2017); https://doi.org/10.1007/s12588-017-9196-1
- A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, Iss. 12: 10369 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z
- 11. A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian Journal of Physics, 62, No. 12: 1050 (2017); DOI:10.15407/UJPE62.12.1050
- I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, International Journal of Plastics Technology, 21, No. 2: 397 (2017); https://doi.org/10.1007/s12588-017-9192-5
- A. Hashim and Z. S. Hamad, J. Nanostruct., 9, No. 2: 340 (2019); doi:10.22052/JNS.2019.02.016
- 14. A. Hadi and A. Hashim, Ukrainian Journal of Physics, 62, No. 12: 1044 (2017); DOI: 10.15407/ujpe62.12.1044
- A. Hashim and Q. Hadi, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29: 1598 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z
- A. Hashim and Q. Hadi, J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28, Iss. 4: 1394 (2018); https://doi.org/10.1007/s10904-018-0837-4
- H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20: 218 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z
- 18. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and

Electronic Materials, **20**: 206 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2

- A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian Journal of Physics, 63, No. 8: 754 (2018); https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754
- K. J. Kadhim, I. R. Agool, and A. Hashim, *Materials Focus*, 5, No. 5: 436 (2016); https://doi.org/10.1166/mat.2016.1371
- K. J. Kadhim, I. R. Agool, and A. Hashim, Journal of Advanced Physics, 6, No. 2: 187 (2017); https://doi.org/10.1166/jap.2017.1313
- 22. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 461 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593
- H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, 62, No. 4: 1167 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522
- A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, 63, No. 1: 71 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695
- 25. H. Ahmed and A. Hashim, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 3: 805 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.11109.1712
- A. Hashim, H. Abduljalil, and H. Ahmed, Egypt. J. Chem., 62, No. 9: 1659 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590
- Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egypt. J. Chem.*, 63, No. 2: 611 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.10197.1669
- A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egypt. J. Chem.*, 62, Spec. Iss. (Pt. 2): 735 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14849.1901
- Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egypt. J. Chem.*, 62, Spec. Iss. (Pt. 2): 719 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14847.1900
- N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egypt. J. Chem.*, 62, Spec. Iss. (Pt. 2): 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
- M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egypt. J. Chem.*, 62, Spec. Iss. (Pt. 2): 709 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.13333.1832
- A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian Journal of Physics, 62, No. 11: 978 (2017); doi: 10.15407/ujpe62.11.0978
- K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, International Journal of Plastics Technology, 23, No. 1: 39 (2019); https://doi.org/10.1007/s12588-019-09228-5
- A. Hashim, K. H. H. Al-Attiyah, and S. F. Obaid, Ukrainian Journal of Physics, 64, No. 2: 157 (2019); https://doi.org/10.15407/ujpe64.2.157
- T. A. C. Xuan, N. T. Bach, L. T. H. Ngo, M. H. Do, P. X. Nguyen, and D. N. H. Nam, J. of Electronic Materials, 45: 2311 (2016); doi:10.1007/s11664-015-4248-9
- R. Peymanfar, M. Rahmanisaghie, A. Ghaffari, and Y. Yassi, Proceedings of the 3rd International Electronic Conference on Materials Sciences (14-28 May 2018) (Basel: MDPI: 2018) vol. 2, Iss. 17, p. 5234; https://doi.org/10.3390/ecms2018-05234
- 37. A. Farah, A. Naveed, and F. S. Saleem, American Journal of Applied Chemistry, 3, No. 2: 57 (2015).

© 2021 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 68.37.-d, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 87.85.Rs

Gamma- and X-Rays' Shielding of New Nanomaterials for Biomedical Applications

Ahmed Hashim¹, Eman Hammod Abdullah¹, Farhan Lafta Rashid², and Aseel Hadi³

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Babylon, Iraq ²College of Engineering, Department of Petroleum, University of Kerbala, Kerbala, Iraq ³College of Materials Engineering, Department of Ceramic and Building Materials, University of Babylon, Babylon, Iraq

Shields for biomedical applications to attenuate the gamma- and x-rays are fabricated from PVA, PEG and lead oxide nanocomposites with low cost, lightweight, high corrosion resistance, and high attenuation. Structural and optical characterizations of $PVA-PEG-PbO_2$ nanomaterials are investigated. Results show that the $PVA-PEG-PbO_2$ nanomaterials have high absorbance for high-energy radiations. The optical characteristics of blend are changed with the increase in PbO_2 nanoparticles' content.

Захисні щитки для біомедичних застосувань задля послаблення γ - і Рентґенових променів виготовляються з нанокомпозитів полівініловий спирт-поліетиленгліколь-оксид Плюмбуму з низькою вартістю, легковагістю, високою корозійною стійкістю та високою угамівністю. Досліджено структурні та оптичні характеристики наноматеріялів ПВС-ПЕГ-PbO₂. Результати показують, що наноматеріяли ПВС-ПЕГ-PbO₂ мають високу спектральну абсорбційну здатність щодо високоенергетичних випромінень. Оптичні характеристики суміші змінюються зі збільшенням вмісту наночастинок PbO₂.

Key words: polymer blend, lead oxide, radiations, optical properties, attenuation.

697

698 Ahmed HASHIM, Eman Hammod ABDULLAH, Farhan Lafta RASHID et al.

Ключові слова: полімерна суміш, оксид Плюмбуму, випромінення, оптичні властивості, загасання.

(Received 30 June, 2020)

1. INTRODUCTION

Gamma- and x-rays' radiation particularly are a most important worry for outside experience as a result of its high penetrating control and effects of domestic special on the humans. The x-rays and gamma rays may be causing the cancer, sterility, DNA mutations when the doses are accumulated. With the increased using of radioactive materials in industry and medicine, shielding is a main concern in order to keep both equipment and humans. For example, lead is as the commonly used shielding material for the gamma rays and x-rays. Many papers efforts were prepared to manufacturing more professional shielding can be used for attenuating gamma with easily portable, lightweight, flexible and cost effective. Polymer composites or nanocomposites are an appropriated applicant to solve the conventional shields' problems [1].

Now, researchers are enhancing the medical radiation shielding prepared using novel materials that can replace the lead, which is causes human poisoning and heavy [2].

The possibility of interaction of gamma rays per unit of length its linear attenuation coefficient. The reducing of beam power results from the arrangement of absorption of photon and deflection. Thus, mass attenuation coefficient changed with absorber nature [3].

The nanotechnology is a mainly special approach, ranging from new expansions of typical physics of device to accurately novel fields to improving novel materials have sizes on the nanometer scale. Polymers have stability after chemical and physical doping with high mechanical properties [4].

Because of its high charge storage capacity, high flexibility and its good dielectric strength, polyvinyl alcohol (PVA) has been incorporated into many applications of industry. PVA is a semicrystalline polymer, and it plays a main role in the biomedical applications due to its good chemical resistance, simple preparation, and excellent biodegrade ability. The carbon chain backbone of PVA with hydroxyl groups provides a hydrogen-bonding source to improve the creation of polymer complexes [5].

The study of nanocomposites' field increases to enhance its D.C. electrical, dielectric, and thermal properties to use them in a variety of applications [6-18].

2. MATERIALS AND METHODS

Shields for gamma- and x-rays were fabricated by using polymer blend polyvinyl alcohol-polyethylene glycol with lead oxide nanoparticles. The films prepared using the casting method where 1 gm of polymer with concentration 78 wt.% PVA/22 wt.% PEG dissolve in water (20 ml) at 1 hour by magnetic stirrer. The PbO₂ added to the solution with ratios of 2 wt.%, 4 wt.%, 6 wt.%. Optical characterizations of nanomaterial are tested by spectrophotometer (UV-1800A, Shimadzu) in 200-800 nm of wavelength.

Absorption coefficient α was calculated by using [19–22]:

$$\alpha = 2.303A/t; \tag{1}$$

A represents the absorbance, t—thickness. Energy band gap was calculated by the equation [23–25]:

$$\alpha h \nu = Y (h \nu - E_{\sigma})^{d}, \qquad (2)$$

Y represents a constant, hv represents the photon energy, E_g —energy gap; d = 2 and d = 3 correspond to allowed and forbidden indirect transitions, respectively.

Extinction coefficient k is given by using the equation [26-28]:

$$k = \alpha \lambda / (4\pi). \tag{3}$$

Refractive index *n* is defined by [29]:

$$n = (1 + X^{1/2})/(1 - X^{1/2});$$
(4)

X is reflectance.

The real dielectric constant and imaginary one (ε_1 and ε_2) are given by [30]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \, \varepsilon_2 = 2nk. \tag{5}$$

The optical conductivity is defined by using the equation [31, 32]:

$$\sigma = \alpha nc / (4\pi). \tag{6}$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows UV spectrum of $PVA-PEG-PbO_2$ nanomaterials. Absorption spectra of PVA-PEG and PVA-PEG doped with PbO_2 nanoparticles are limited in high photon energy region.

700 Ahmed HASHIM, Eman Hammod ABDULLAH, Farhan Lafta RASHID et al.



Fig. 1. UV spectra of $PVA-PEG-PbO_2$ nanocomposites.



Fig. 2. Photomicroscope images (×10): (a) blend; (b) 2 wt.% PbO₂; (c) 4 wt.% PbO₂; (d) 6 wt.% PbO₂.

The absorbance of blend increases with increasing PbO_2 ratios. The increase in absorbance attributed to increase in charge carriers number [33-39] with increasing PbO_2 ratios shown in Fig. 2.

Figure 3 explains the effect of PbO_2 nanoparticles on energy gap for allowed indirect transitions. The E_g decreases with increasing PbO_2 content related to raising localized levels [40].



Fig. 3. Effect of PbO_2 nanoparticles' ratio on energy gap for allowed indirect transitions.



Fig. 4. Variation of refractive index of $PVA-PEG-PbO_2$ nanomaterials with wavelength.

702 Ahmed HASHIM, Eman Hammod ABDULLAH, Farhan Lafta RASHID et al.

Figure 4 explains the refractive index variation of nanomaterials with wavelength. The values of n increases as PbO₂ content raises attributing to the density increase [41].

Figure 5 explains the real dielectric constant of $PVA-PEG-PbO_2$ nanomaterials as a function of the wavelength of photons. The real



Fig. 5. Real dielectric constant of $PVA-PEG-PbO_2$ nanocomposites as a function of the photon wavelength.



Fig. 6. Optical conductivity variation of $PVA-PEG-PbO_2$ nanomaterials with wavelength.

part raises as PbO_2 content increases that may be related to the increase in values of n and k [42].

Figure 6 explains the optical conductivity variation with wavelength. Optical conductivity decreases as wavelength is increasing that is related to high absorbance of samples in low-wavelength region [43–48].

4. CONCLUSION

Absorbance of blend raises with raising PbO_2 nanoparticles' ratios. The $PVA-PEG-PbO_2$ nanocomposites have higher absorbance for high photons' energies, which is make them used as shields for high energies.

The energy gap of PVA-PEG blend reduces with increasing PbO_2 nanoparticles' ratios.

The optical parameters of PVA-PEG blend are increased with raising PbO_2 nanoparticles' ratio.

REFERENCES

- Z. M. Shakfa, A. E. Hannora, and M. M. Sherif, *Int. J. for Res. in Appl. Sci.* & Eng. Techn., 3, Iss. IV: 1046 (2015).
- Seon-Chil Kim and Sung-Hyoun Cho, Appl. Sci., 9, No. 9: 1765 (2019); doi: 10.3390/app9091765
- O. Gurler and U. Akar Tarim, Acta Physica Polonica A, 130, No. 1: 236 (2016); DOI: 10.12693/APhysPolA.130.236
- I. S. Elashmavi and A. A. Menazea, J. Mater. Res. Technol., 8, Iss. 2: 1944 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.011
- 5. E. A. El-Sayd and A. A. Ibrahiem, Arab J. Nucl. Sci. Appl., 52, No. 1: 22 (2019).
- 6. M. A. Habbeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, European Journal of Scientific Research, 61, No. 3: 367 (2011).
- 7. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, European Journal of Scientific Research, 63, No. 2: 231 (2011).
- Z. Al-Ramadhan, A. Hashim, and A. J. K. Algidsawi, *AIP Conference Proceedings*, 1400, No. 1: 180 (2011); https://doi.org/10.1063/1.3663109
- A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 12: 1019 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3910
- A. Hashim and Q. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 11: 951 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3892
- A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 518, Iss. 3: 032059 (2019); https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059
- D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 8, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
- 13. D. Hassan and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informat-

704 Ahmed HASHIM, Eman Hammod ABDULLAH, Farhan Lafta RASHID et al.

ics, 7, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969

- 14. A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian Journal of Physics, 63, No. 8: 754 (2018); https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754
- K. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, J. of Bionanoscience, 12, Iss. 2: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
- L. R. Farhan, S. M. Talib, A. Hadi, and A. Hashim, *IOP Conference Series:* Materials Science and Engineering, 454: 012113 (2018); https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012113
- H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, 62, No. 4: 1167 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522
- A. Hashim and Z. S. Hamad, J. Nanostruct., 9, No. 2: 340 (2019); doi:10.22052/JNS.2019.02.016
- S. Asha, Y. Sangappa, and S. Ganesh, J. of Spectroscopy, 2015: Article ID 879296 (2015); https://doi.org/10.1155/2015/879296
- 20. S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5, No. 9: 2192 (2011).
- B. H. Rabee and A. Hashim, European Journal of Scientific Research, 60, No. 2: 247 (2011).
- 22. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, Advances in Environmental Biology, 9, No. 11: 1 (2015).
- S. Aydogu, O. Sendil, and M. B. Coban, Chinese J. of Physics, 50, No. 1: 25 (2012).
- 24. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, Sensor Letters, 15: 998 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935
- 25. A. Hashim and A. Jassim, Sensor Letters, 15, No. 12: 1003 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3915
- 26. R. A. Daniel-Umeri and K. Emumejaye, J. of Scientific and Engineering Research, 5, No. 5: 557 (2018).
- A. J. Kadham, D. Hassan, N. Mohammad, and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, No. 1: 28 (2018); doi:10.11591/eei.v7i1.839
- 28. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 170 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1518
- A. Hashim and Q. Hadi, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29: 11598 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z
- A. Hashim and Q. Hadi, J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28, Iss. 4: 1394 (2018); https://doi.org/10.1007/s10904-018-0837-4
- 31. H. Miqdad, Int. J. of Applied Eng. Res., 13, No. 6: 4333 (2018).
- A. Hashim and Z. S. Hamad, J. of Bionanoscience, 12, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
- K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, International Journal of Plastics Technology, 23, No. 1: 39 (2019); https://doi.org/10.1007/s12588-019-09228-5
- F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, Research Journal of Applied Sciences, 8, Iss. 9: 439 (2013).
- 35. F. A. Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 8, No. 5: 140 (2013).
- 36. A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 10: 858 (2017);

https://doi.org/10.1166/sl.2017.3900

- G. A. M. Amin and M. H. Abd-El Salam, J. of Materials Res. Express, 1, No. 2: 025024 (2014); https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/2/025024
- A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, Sensor Letters, 15: 589 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856
- 39. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, Journal of Bionanoscience, 12: 336 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1538
- I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, International Journal of Plastics Technology, 21, Iss. 2: 397 (2017); https://doi.org/10.1007/s12588-017-9192-5
- 41. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, Iss. 12: 10369 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z
- A. Hashim, K. H. H. Al-Attiyah, and S. F. Obaid, Ukrainian Journal of Physics, 64, No. 2: 157 (2019); https://doi.org/10.15407/ujpe64.2.157
- 43. D. Hassan and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
- 44. D. Hassan and A. Hashim, J. of Bionanoscience, 12, Iss. 3: 346 (2018); https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537
- 45. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
- 46. A. Hashim and Z. S. Hamad, J. of Bionanoscience, 12, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
- H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20: 218 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z
- H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20: 206 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2

© 2021 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 61.25.hk, 61.41.+e, 68.35.Np, 68.37.Hk, 68.55.am, 78.30.Jw, 78.67.Sc

Олігомер-полімерні нанокомпозити на основі олігоуретансечовин і полівінілхлориду

Т. Л. Малишева, О. Л. Толстов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02160 Київ, Україна

Вивчено вплив молекулярної маси олігоуретансечовин (ОУС) з кінцевими аміногрупами на морфологію та механічні властивості олігомерполімерних сумішей з полівінілхлоридом (ПВХ), стабілізованих водневими зв'язками. ОУС синтезували на основі олігоокситетраметиленгліколю (ММ 1000), 2,4-толуїлендіізоціанату та за надлишку подовжувача ланцюга 4,4'-діамінодифенілметану двостадійним методом у розчині диметилформаміду (ДМФА). Для порівняння досліджено поліуретансечовину (ПУС) лінійної будови, синтезовану з використанням тих самих компонентів при мольному співвідношенні макродіізоціанату до діаміну 1:1. Суміші з вмістом 3% LiCl або 10-90% ПВХ одержували з розчинів у ДМФА. Внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки в ОУС, ПУС і композитах досліджували методом ІЧФ-спектроскопії. Встановлено, що в OУC/LiCl і олігомер-полімерних сумішах формується більш сильна сітка міжфазних водневих зв'язків у порівнянні з ПУС/LiCl і полімер-полімерною системою завдяки участі NH₂- і NH-груп жорстких сеґментів ОУС у міжфазних взаємодіях з полярними групами ПВХ. Дослідження морфології композитів методом СЕМ показало, що максимальний розмір частинок дисперсної фази ПВХ в полімер-полімерній суміші з вмістом 30% термопласту складає близько 150 мкм, а наявність сильних міжфазних взаємодій в олігомер-полімерній системі приводить до дисперґування дискретної фази компонентів до наногетерогенного рівня. Сумісність компонентів у суміші зменшується при збільшенні молекулярної маси ОУС і пониженні концентрації аміногруп, а також при вмісті ПВХ більше 50%. Міцність при розтягуванні одержаних олігомер-полімерних нанокомпозитів перевищує адитивні значення на 50-60%.

In this article, we are studied an effect of molecular weight of amineterminated oligo(urethane-urea)s (OUU) on the morphology and mechanical properties of the oligomer-polymer blends with poly(vinyl chloride) (PVC) stabilized by hydrogen bonding. OUU are fabricated from

707

poly(tetramethylene glycol) (PTMG) with a molecular weight of 1000, 2,4tolylene diisocyanate (TDI) and excess of 4,4'-methylenedianiline (MDA) as a chain extender via conventional two-step 'prepolymer' approach in N,Ndimethylformamide (DMF) solution. For comparative purpose, the linear poly(urethane-urea) (PUU) is synthesized from PTMG, TDI and MDA using the same synthesize pathway at a molar ratio of isocyanate-terminated prepolymer to diamine of 1:1. The polymer-composite films with 3% (by weight) LiCl or 10-90% (by weight) PVC are prepared using solution casting technique from DMF. A presence of intra- and intermolecular hydrogen bonding (HB) in neat OUU and the composites is studied by FTIR. It is find out a formation of stronger H-bonding network in OUU/LiCl and oligomer-polymer blends in comparison with PUU/LiCl and polymerpolymer blends due to participation of the NH₂ and NH groups of OUU rigid segments in interfacial interactions with polar groups of PVC. Studying the morphology by SEM demonstrates that a maximum size of the particles of dispersed PVC phase in polymer-polymer blends with 30% of PVC is as high as $150 \mu m$, whereas the strong interfacial interactions in oligomer-polymer blends provide an efficient dispersing of the components and reducing their particle size to nanoscale level. Compatibility of the components reduces at increasing molecular weight of OUU and decreasing NH₂-groups' content, and PVC content increases above 50%. Experimental tensile strength of oligomer-polymer nanocomposites obtained overcomes a theoretical one by 50-60%.

Ключові слова: олігомер-полімерні суміші, олігоуретансечовина, полівінілхлорид, міжфазні взаємодії, морфологія, нанокомпозит.

Key words: oligomer-polymer blends, oligo(urethane-urea), poly(vinyl chloride), interfacial interactions, morphology, nanocomposite.

(Отримано 22 вересня 2020 р.)

1. ВСТУП

Полімерні матеріяли на основі полівінілхлориду та кополімерів вінілхлориду в теперішній час складають приблизно чверть усього світового виробництва пластичних мас. Інтенсивне поширення цих матеріялів і швидке зростання виробництва їх зумовлені порівняно низькою вартістю, гарними фізико-механічними й електричними властивостями, хемічною стійкістю, унікальною здатністю до модифікування властивостей шляхом введення різних низькомолекулярних, олігомерних і високомолекулярних добавок, різноманітними галузями застосування, а також можливістю одержання матеріялів і виробів практично усіма відомими способами перероблення полімерних матеріялів.

Перспективним напрямом у поліпшенні технології виготовлення полімерних матеріялів з новими експлуатаційними властивостями є модифікування ПВХ олігомерними добавками, які характеризуються, з одного боку, меншою леткістю на відміну від традиційних низькомолекулярних пластифікаторів, а з іншого спрощеною технологією введення їх на відміну від високомолекулярних еластомерів, і, як відомо, взаємна розчинність полімерних систем підвищується з пониженням молекулярної маси полімерів [1]. В останні роки широкий розвиток отримав спосіб модифікування композиційних матеріялів на основі ПВХ реакційноздатними сполуками. При цьому використовують ненасичені олігомери, які містять різну кількість подвійних зв'язків вздовж ланцюга, і насичені олігомери з реакційноздатними групами. Ненасичені олігомери (олігоетеракрилати) з різною реакційною здатністю зазвичай використовуються в процесах переробки суспензійного ПВХ для підвищення теплостійкости, морозостійкости, забезпечення прозорости плівок, реґулювання ступеня жорсткости й адгезійної міцности [2]. Відоме модифікування ПВХ олігомерними каучуками [3], епоксидними олігомерами [4], епоксиуретанами [5, 6], олігоетерами [2], фосфоровмісними олігоуретанами й олігосечовинами [7], олігомерними силоксанами [8].

Найбільший інтерес для модифікування ПВХ представляють поліуретанові еластомери й олігоуретани (ОУ), оскільки можливість варіювання природи та вмісту полярних груп у складі цих продуктів уможливлює використання їх як високоефективних поліфункціональних пластифікаторів і одержування композиційних матеріялів з найціннішим поєднанням експлуатаційних властивостей: високою міцністю, абразивостійкістю, довговічністю. Використання олігоуретанів як стабілізувальних і пластифікувальних добавок ПВХ досліджено у роботах [9-12]. Встановлено, що введення олігоестеруретанів з кінцевими гідроксильними групами спричиняє екстремальну зміну властивостей композитів, таких як межа розривної міцности, відносне подовження, температури склування та термічного розкладання. За введення ОУ з молекулярною масою близько 4000 у кількості 5 масових частин композити мають оптимальні фізико-механічні властивості за рахунок утворення міцних фізичних зв'язків між функціональними групами полімеру й олігомеру. Подальше збільшення молекулярної маси ОУ призводить до зменшення їхньої ефективности як пластифікаторів, і при вмісті більше 5% олігомеру різко погіршуються реологічні властивості та понижується міцність композитів внаслідок розшарування компонентів у системі. Дещо іншим чином відбуваються зміни характеристик композицій з ОУ на основі олігоетеру: в області низького вмісту модифікатора спостерігається пониження в'язкости та температури склування, тобто проявляється ефект типової фізичної пластифікації. Таким чином, для забезпечення поліпшення технологічних і фізикомеханічних властивостей ПВХ-композитів пропонується використання 3–5% лінійних ОУ.

В наших попередніх роботах з дослідження сумішей поліуретанових еластомерів з ПВХ [13–15] вперше встановлено вплив будови та концентрації полярних уретансечовинних сеґментів у поліуретансечовинах (ПУС) на їхню сумісність з ПВХ і завдяки формуванню сильних міжфазних взаємодій у полімер-полімерній системі було створено нанокомпозити, які за механічними властивостями перевершують відомі ПУ–ПВХ-суміші, а також є більш дешевими аналогами поліуретанових термопластів.

Метою даної роботи є дослідження впливу молекулярної маси олігоуретансечовин (ОУС) з кінцевими аміногрупами на сумісність з ПВХ, а також структуру та фізико-механічні властивості композитів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для одержання олігомер-полімерних систем використовували ОУС, що синтезували взаємодією макродіізоціанату на основі олігоокситетраметиленгліколю молекулярної маси 1000 (ОТМГ-1000) і 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) з надлишком 4,4'дифенілметандіаміну (ДФМДА) у диметилформаміді (ДМФА). Синтезу ОУС і визначення концентрації кінцевих аміногруп проводили за методикою [16]. ОУС містять внутрішньоланцюгові (ВЖС) і кінцеві (КЖС) жорсткі сеґменти наступної будови:



У складі ВЖС містяться 2 моля ТДІ й 1 моль ДФМДА, а в складі КЖС — 1 моль ТДІ й 1 моль ДФМДА, і, відповідно, жорсткі сеґменти відрізняються кількістю протоновмісних груп. Для порівняння досліджено лінійний полімер ПУС, синтезований з тих самих компонентів при мольному співвідношенні макродіізоціанату до діаміну 1:1 у ДМФА. Початкові компоненти очищували за традиційними для синтези ПУС методиками. Питому в'язкість у ДМФА ($\eta_{пит}$), концентрацію аміногруп і деформаційно-механічні властивості олігомерів і еластомеру представлено у табл. 1.

Для створення композитів використовували ПВХ з концентрацією Хлору, за даними елементної аналізи, у 56,3% і середньов'язкісною молекулярною масою у 80000. Літій хлорид (мар-

Зразок	η _{пит} , м ³ /кг	Концентрація аміногруп, %	σ, МПа	<i>Е</i> ₁₀₀ , МПа	ε, %	1_{oct} , %	Густина, 10 ³ кг/м ³
ОУС-1	0,020	1,80	5,0	4,9	120	20	1,125
ОУС-2	0,032	0,65	15,0	8,0	400	15	1,114
ПУС	0,087	_	45	10,0	450	10	1,110

ТАБЛИЦЯ 1. Основні характеристики та механічні властивості ОУС і ПУС.¹

ки «х.ч.») сушили за температури у 800°С до постійної ваги.

Плівкові матеріяли товщиною у 200–300 мкм для механічних досліджень одержували методом поливу 20%-розчинів сумішей компонентів у ДМФА на фторопластову підкладинку з подальшим сушінням за температури у 70°С до постійної ваги. Концентрації компонентів у композиції наведено у масових відсотках.

ІЧ-спектри ОУС, ПУС і композитів одержували за допомогою спектрометра «Тензор-37» з Фур'є-перетворенням у діяпазоні хвиль 400–4000 см⁻¹. Плівкові зразки товщиною у 10–15 мкм одержували з розчину ДМФА на фторопластових підкладинках з наступним термообробленням за температури у 70°С до повного видалення розчинника.

Дослідження надмолекулярної структури поверхні композитів проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа марки JEOL JSM 6060.

Вимірювання механічних характеристик (межі міцности при розтягуванні, модуля пружности при 100%-подовженні, відносного подовження, залишкової деформації) проводили на універсальній машині FU-1000 за швидкости переміщення затискачів у 35 мм/хв відповідно до ГОСТ 14236-81.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що в олігоетеруретансечовинах, аналогічно блочним полімерам, відбувається мікрофазове розшарування несумісних жорстких і гнучких сеґментів, і ступінь сеґреґації жорстких сеґментів (ЖС) залежить від їхньої будови, концентрації та молекулярної маси олігомеру [16,17]. В ОУС нижче критичної молекулярної маси та за відсутности сітки зачеплень між макромолекулами асоціяція ЖС підвищується [17]. Дослідження ОУС і ПУС методом ширококутового та малокутового рентґенівських розсіювань показало, що зразки є гетерогенними й аморфними з періодом макроґратниць $L_{n=1} = 9,8$ нм, $L_{n=3} = 9,8$ нм, $L_{\PiУС} = 8,2$ нм [16]. В ОУС-1 і ОУС-2 концентрація ЖС складає 38-40%, а в ПУС-1 близько 35%.

Формування сітки водневих зв'язків (ВЗ) у олігомерполімерних і полімер-полімерних сумішах досліджували методом ІЧФ-спектроскопії. Розподіл С=О-груп по енергіях зв'язування ВЗ оцінювали за смугою $A_{\text{мід1}}$, а загальну кількість NH-груп, які утворюють B3, — за смугою валентних коливань NH-груп в області 3200-3500 см⁻¹. По відношенню інтеґральної інтенсивности смуги поглинання асоційованих сечовинних карбонільних груп в області 1638–1640 см⁻¹, що зв'язані ВЗ і знаходяться в жорстких сеґментних доменах (C=O_{cb}), до інтеґральної інтенсивности смуги карбонільних груп проводили відносну оцінку ступеня сеґреґації ЖС (а) в олігоетерній матриці. Як внутрішній стандарт використовували смугу деформаційних коливань С-Н-метильної групи в 1370-1375 см⁻¹. області Інтеґральну інтенсивність смуги



Рис. 1. ІЧ-спектри еластомеру ПУС (1) і сумішей ПУС/LiCl (2), ПУС/30ПВХ (3), ПУС/70ПВХ (4).²



Рис. 2. ІЧ-спектри ОУС-1 (1), ОУС-1/LiCl (2), ОУС-1/ЗОПВХ (3), ОУС-1/70ПВХ (4), ОУС-2 (5), ОУС-2/ЗОПВХ (6), ОУС-2/70ПВХ (7).³

зв'язаних ВЗ NH_b-груп (A_{NH}) розраховували за методикою [14].

ІЧ-спектри ПУС і сумішей із вмістом 3% LiCl та ПВХ наведено на рис. 1, а ОУС-1, ОУС-2 й їхніх сумішей — на рис. 2.

Смуги валентних (ν) і деформаційних (δ) коливань, а також інтенсивності характеристичних смуг в ІЧ-спектрах ОУС-1, ОУС-2, ПУС і композитах наведено в табл. 2.

Як видно з рис. 1, в спектрі високомолекулярного полімеру наявна смуга 1639 см⁻¹, і частка С=О_{сb} складає 9%. Невисокий ступінь сеґреґації жорстких сеґментів в еластомерній матриці пов'язаний з наявністю в їхньому складі 2,4-толуїлендіізоціанату з асиметричною будовою молекули і великої кількости змішаної фази внаслідок утворення водневих зв'язків між NH-групами жорсткого сеґмента й атомами Оксиґену гнучкого сеґмента еластомеру. В ОУС-1 частка С=О $_{cb}$ підвищується до $15\%\,$ як результат зростання концентрації ЖС і зменшення впливу сітки зачеплень макромолекул на їхню сеґреґацію. При збільшенні молекулярної маси олігомеру ОУС-2 відбувається підвищення сеґреґації жорстких сеґментів, і частка С=О_с, зростає до 19%. Підвищення сеґреґації ЖС зумовлено зменшенням в олігомері вмісту КЖС і збільшенням концентрації ВЖС, яким властиві сильніші міжмолекулярні взаємодії. Відомо [16], що сполука, яка моделює ВЖС, характеризується ендотермічним високотемпературним переходом при 247°С, а сполука, що моделює КЖС, має ендотермічний перехід при 182°С. Іншими словами, для ВЖС характерні сильніші міжмолекулярні взаємодії, ніж для КЖС.

Отже, істотні відмінності в будові, концентрації ЖС і молекулярній масі сполук мають впливати на сумісність компонентів в

Dranari	$C=O_{cb}$		$C=O_f$	NH_b		Амід 11		ת	
эразок	D_{cb}	α, %	D_{1730}	ν , cm ⁻¹	$D_{ m NH}$	$A_{ m NH}$	δ , cm ⁻¹	D_A	D_{1600}
ОУС-1	1,00	15,0	1,50	3298	1,50	8,2	1542	4,28	2,60
ОУС-1/LiCl	_	_	2,22	3283	1,69	11,3	1547	6,80	3,89
ОУС-1/30ПВХ	0,92	11,0	1,67	3297	1,58	9,0	1543	4,70	2,80
ОУС-1/70ПВХ	_	_	2,35	3296	0,87	6,0	1541	4,96	2,61
ОУС-2	1,23	19,0	1,56	3296	1,60	8,9	1542	4,34	2,76
ОУС-2/30ПВХ	1,05	14,7	1,60	3296	1,61	9,2	1542	4,65	2,85
ОУС-2/70 ПВХ	_	_	2,86	3298	1,36	6,6	1542	5,95	3,09
ПУС	0,71	9,0	$1,\!65$	3300	1,40	7,8	1544	4,49	2,63
ПУC/LiCl	_	_	1,89	3300	2,10	10,0	1546	5,87	3,19
ПУС/ЗОПВХ	_	_	2,59	3300	1,27	8,0	1541	$5,\!64$	2,91
ПУС/70ПВХ	_	_	2,56	3298	1,20	7,0	1541	5,49	2,80

ТАБЛИЦЯ 2. Хвилеві числа й інтенсивності характеристичних смуг в ІЧ-спектрах ОУС-1, ОУС-2, ПУС і композитах.⁴

олігомер-полімерній системі.

Для порівняльної оцінки протонодонорної здатности груп у ЖС проведено спектральну аналізу сумішей олігомеру ОУС-1 і еластомеру ПУС з неорганічною сіллю LiCl. Відомо [18], що завдяки малому радіюсу йонів Li^+ (0,6 Å) вони здатні утворювати стабільні зв'язки з атомами Оксиґену (Li⁺-O⁻) різноманітних органічних і неорганічних сполук. Менш поширено дані про координацію йонів Li⁺ з атомами Нітроґену (Li⁺–N⁻) в аліфатичних та ароматичних амінах у неводних середовищах. У більшості відомих випадків координаційне число Li^+ у комплексах дорівнює 4, 5 або 6. У роботі [14] відзначається, що з утворенням сильних міжмолекулярних зв'язків NH⁺...С1⁻ в системах ПУС/LiCl спостерігається повне руйнування доменної структури еластомеру та підвищення інтенсивности С=О неасоційованих уретанових (1730 см⁻¹) і сечовинних (1665–1670 см⁻¹) груп. Спектральне положення смуги валентних коливань NH_b-груп зсувається у низькочастотну область спектру та зростає її інтеґральна інтенсивність, а також підвищується інтенсивність смуги Амід II та смуг валентних коливань C=C бензенового кільця при 1600 і 1450 см⁻¹ внаслідок спряження NH-груп з π -електронами ароматичного кільця. Енергія ВЗ між галоген-аніонами та NH уретансечовинних груп, як відомо [19], у 1,3-1,4 рази більше, ніж в асоціяті уретан-уретан. Густина сітки ВЗ в сумішах з ПВХ, у порівнянні з системами, що містять неорганічну сіль, істотно понижується та залежить від будови, концентрації й енергії когезії асоціятів ЖС.

При введенні 3% неорганічної солі в ОУС-1 і ПУС у спектрах зникає смуга при 1639 см⁻¹, тобто асоціяти ЖС руйнуються повністю, а збільшення інтенсивности смуги 1690 см⁻¹ пов'язане з утворенням комплексів між катіонами Li⁺ й атомами Оксиґену карбонільних груп. Також у спектрах підвищується оптична густина смуги Амід II (D_4) і смуги валентних коливань C=C бензенового кільця при 1600 см⁻¹ (D_{1600}), що свідчить про участь NH уретансечовинних груп в утворенні ВЗ з аніонами Хлору неорганічної солі. Спектральне положення смуги валентних коливань зв'язаних NH_b-груп у спектрі олігомеру зсувається у низькочастотну область спектру від 3298 до 3283 см⁻¹ і при цьому зростає її інтеґральна інтенсивність на 37,8%, тоді як положення смуги валентних коливань NH_b-груп (3300 см⁻¹) у спектрі полімеру не змінюється, а А_{NH} зростає на 28%. Очевидно, що в олігомерній системі ОУС-1/LiCl утворюється сітка з більш сильними міжмолекулярними взаємодіями, ніж у полімерній системі ПУС/LiCl.

При введені 30% ПВХ в ОУС-1 асоціяти ЖС олігомеру частково руйнуються і а понижується на 8%. Незважаючи на незначний рівень участи NH уретансечовинних груп в утворенні ВЗ з хлорвмісним полімером, інтеґральна інтенсивність NH_b-груп зростає з 8,2 до 9,0. Підвищення А_{NH} і когезійної міцности суміші (рис. 4, а) можна пояснити участю аміногруп олігомеру у формуванні сітки сильних міжфазних взаємодій. Дійсно, в роботі [20] повідомляється про утворення водневих зв'язків між NH₂групами о-толуїдину (4,4'-діаміно-3,3'-диметилдифеніл) і полярними групами – CHC1– ПВХ. Саме цим пояснюють підвищення міцности композиту при збільшенні концентрації ароматичного діаміну у ПВХ [21]. Крім того, відомо [22], що реакції амінування та заміщення атомів Хлору у ПВХ за присутности ароматичних діамінів перебігають за температури вище 100°С. Отже, в утворенні сітки міжфазних ВЗ в системі ОУС-1/30ПВХ беруть участь кінцеві аміногрупи та частково протонодонорні NHуретансечовинні групи олігомеру (D_A та D_{1600} зростають на 9,8% і 7,7% відповідно, а $A_{\rm NH}$ — на 9,7%). При збільшенні концентрації ПВХ в суміші до 70% асоціяти ЖС руйнуються повністю, в спектрі композиту з'являється смуга при 1665 см⁻¹ і зростає D_{1730} . В спектрах олігомеру ОУС-2 та його сумішах з ПВХ відбуваються аналогічні зміни, а в ОУС-2/ЗОПВХ утворюється сітка ВЗ з меншою енергією (D_A та D_{1600} зростають на 7% і 3% відповідно, а $A_{\rm NH}$ - на 3,3%).

У порівнянні з ОУС при введенні 30% ПВХ в ПУС асоціяти ЖС руйнуються майже повністю. Цей факт можна пояснити впливом молекулярної маси та міжмолекулярних зачеплень на фазове розшарування термодинамічно несумісних блоків в еластомері й утворення асоціятів ЖС з меншою енергією когезії. В роботі [17] встановлено, що тепловий ефект ендотермічного процесу дисоціяції ЖС (ΔH) вище критичної молекулярної маси понижується й асимптотично наближається до високомолекулярного полімеру ($\Delta H_{\text{ОУС (Ппит 0,02 м}^3/\text{кг})} = 80 \text{ кДж/кг, } \Delta H_{\text{ПУС}} = 21 \text{ кДж/кг}$). Руйнування внутрішньомолекулярних ВЗ в ЖС і утворення нової сітки міжфазних ВЗ за участю NH уретансечовинних груп (D_A і D_{1600} зростають на 25,6% і 10,6% відповідно) призводить до того, що в суміші ПУС/30ПВХ $A_{\rm NH}$ підвищується лише на 2,5%. Таким чином, в олігомер-полімерних системах утворюється сітка з більшою енергією міжфазних ВЗ, ніж у полімер-полімерній суміші завдяки присутності в ОУС високополярних кінцевих аміногруп.

Дослідження морфології композитів методом сканувальної електронної мікроскопії показало, що максимальний розмір частинок дисперсної фази ПВХ в полімер-полімерній суміші ПУС/ЗОПВХ складає близько 150 мкм (рис. 3, *a*), а в олігомерполімерній системі ОУС-1/ЗОПВХ понижується до 20–30 нм (рис. 3, *б*). В еластомерній матриці олігомеру ОУС-1 присутні дисперговані нанорозмірні асоціяти ЖС і частинки термопласту.

Як видно з рис. 3, в, сумісність компонентів в олігомер-

полімерній суміші при збільшенні концентрації ПВХ до 60% погіршується, і, як результат, активно відбуваються процеси фазового розшарування.



Рис. 3. Мікрофотографії композитів ПУС/ЗОПВХ (а), ОУС-1/ЗОПВХ (б), ОУС-1/60ПВХ (в). 5



Рис. 4. Залежність міцности (*a*), $\Delta \sigma$ (*б*) та $\Delta \rho$ (*в*) композитів від складу ОУС-1/ПВХ (1), ОУС-2/ПВХ (2) і ПУС/ПВХ (3).⁶

Особливості надмолекулярної структури та щільність паковання макромолекул в олігомер-полімерних і полімер-полімерних системах визначають механічні властивості композитів.

Як видно з рис. 4, максимальне відхилення міцности ($\Delta \sigma$) та густини ($\Delta \rho$) композитів від відповідних адитивних значень (визначали за методикою [14]) спостерігається в системах ОУС-1 з вмістом 30–40% ПВХ, що є додатковим свідченням формування у даній системі енергетично більш сильних ВЗ на роздільчій межі фаз.

Зі зростанням молекулярної маси та зменшенням концентрації кінцевих аміногруп в ОУС-2 показники міцности сумішей із ПВХ, у порівнянні з ОУС-1, погіршуються. Наявність у полімерполімерній суміші міжфазних взаємодій за участю переважно NH уретансечовинних груп викликає менш значне підвищення міцнісних характеристик композитів у всьому діяпазоні складів. У поліуретанових термоеластопластах вузлами фізичної сітки є домени жорстких блоків розміром до 10 нм, а в олігомерполімерній системі ОУС-1/ЗОПВХ — асоціяти ЖС і нанорозмірна фаза ПВХ. Отже, сильні міжфазні взаємодії за участю NH₂ й NH уретансечовинних груп олігомеру та полярних груп ПВХ приводять до підвищення міцности нанокомпозиту ОУС-1/30ПВХ на 60% від адитивних значень. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії та СЕМ-аналізи, при перевищенні вмісту ПВХ в суміші більше 50% сумісність компонентів погіршується, а міцність композитів понижується.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, проведені дослідження показали значний вплив концентрації протонодонорних NH_2 і NH уретансечовинних груп в ОУС на їхню сумісність з ПВХ. Пониження молекулярної маси ОУС з кінцевими аміногрупами сприяє зростанню енергії міжфазних водневих зв'язків з хлорвмісним полімером, формуванню в олігомер-полімерній суміші з вмістом 30-40% ПВХ наногетерогенної структури й істотному зміцненню композиту.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. Б. Г. Задонцев, С. А. Ярошевский, С. М. Межиковский, Пластические массы, 5: 9 (1984).
- 2. Л. Н. Муратова, М. С. Акутин, С. Н. Ильин, *Пластические массы*, **10**: 11 (1983).
- 3. В. Ю. Масюров, В. С. Осипчик, Е. Д. Лебедева, В. С. Глуховской, Пластические массы, 3: 22 (2005).
- 4. В. Ф. Матюшов, М. Я. Авиновицкая, Г. И. Хмеленко, Украинский хими-

ческий журнал, 55, № 8: 865 (1989).

- 5. Л. А. Абрахманова, В. Х. Фахрутдинова, В. Г. Хозин, Пластические массы, 6: 58 (1980).
- 6. С. М. Дивгун, Т. П. Боронина, И. И. Гейсман, Пластические массы, 7: 41 (1988).
- И. В. Коваль, Т. Г. Олейник, А. С. Гринько, И. Н. Цыбко, Вопросы химии и химической технологии, 1: 154 (2000).
- М. С. Акутин, Н. Н. Тихонов, С. А. Емельянова, Н. А. Глотова, Н. Мальхис, Пластические массы, 9: 58 (1981).
- 9. Н. А. Грибанова, Пластические массы, 4: 8 (1995).
- 10. Г. Г. Ушакова, Ф. А. Голиков, В. С. Ионхин, В. А. Воскресенский, *Хи*мия и химическая технология, 15, № 12: 1857 (1972).
- Э. Р. Галимов, Г. Г. Ушакова, Р. Г. Тимергалеев, Пластические массы, 12: 28 (1974).
- 12. М. Х. Гиниятуллин, Р. Г. Тимерлеев, М. Х. Хасанов, Пластические массы, 6: 9 (1973).
- T. L. Malysheva and S. V. Golovan, International Polymer Science and Technology, 39, No. 1: 33 (2012); https://doi.org/10.1177/0307174X1203900107
- Т. Л. Малышева, С. В. Головань, Д. А. Климчук, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 10, № 4: 687 (2012); 2012, vol 10, issue 4, p.0687-0700 Abstract (imp.kiev.ua)
- 15. Т. L. Malysheva, A. L. Tolstov, and E. V. Gres, Полімерний журнал, 2: 96 (2019).
- 16. Ю. С. Липатов, В. Ф. Матюшов, А. В. Кроленко, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, **29**, № 4: 850 (1987).
- 17. Т. Л. Малышева, В. Ф. Матюшов, С. С. Демченко, Ю. С. Липатов, *Высо-комолекуляр. соединения. Сер. Б*, 27, № 6: 487 (1985).
- U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, and K. Dalley, *Chem. Rev.*, 91: 137 (1991); https://doi.org/10.1021/cr00002a003
- 19. В. А. Храновский, Доклады АН СССР, 285, № 2: 406 (1985).
- 20. Н. С. Прохорова, В. А. Воскресенский, Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 10, № 9: 643 (1968).
- В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Коллоидный журнал, 27, № 1: 19 (1965).
- 22. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. М. Тепляков, Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 9, № 9: 1884 (1967).

REFERENCES

- 1. B. G. Zadontsev, S. A. Yaroshevskiy, and S. M. Mezhikovskiy, *Plasticheskie Massy*, 5: 9 (1984) (in Russian).
- 2. L. N. Muratova, M. S. Akutin, and S. N. Ilin, *Plasticheskie Massy*, **10**: 11 (1983) (in Russian).
- V. Yu. Masyurov, V. S. Osipchik, E. D. Lebedeva, and V. S. Glukhovskoy, *Plasticheskie Massy*, 3: 22 (2005) (in Russian); <u>https://elibrary.ru/item.asp?id=22982338</u>
- 4. V. F. Matyushov, M. Ya. Avinovitskaya, and G. I. Khmelenko, *Ukrainskiy Khimicheskiy Zhurnal*, 55, No. 8: 865 (1989) (in Ukrainian).

- 5. L. A. Abrakhmanova, V. H. Fakhrutdinova, and V. G. Khozin, *Plasticheskie* Massy, 6: 58 (1980) (in Russian).
- 6. S. M. Divgun, T. P. Boronina, and I. I. Geysman, *Plasticheskie Massy*, 7: 41 (1988) (in Russian).
- 7. I. V. Koval, T. G. Oleynik, A. S. Grinko, and I. N. Tsybko, *Voprosy Khimii i Khimicheskoy Tekhnologii*, 1: 154 (2000) (in Ukrainian).
- 8. M. S. Akutin, N. N. Tikhonov, S. A. Emelyanova, N. A. Glotova, and N. Malkhis, *Plasticheskie Massy*, 9: 58 (1981) (in Russian).
- 9. N. A. Gribanova, *Plasticheskie Massy*, 4: 8 (1995) (in Russian).
- G. G. Ushakova, F. A. Golikov, V. S. Ionkhin, and V. A. Voskresenskiy, *Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 15, No. 12: 1857 (1972) (in Russian).
- 11. E. R. Galimov, G. G. Ushakova, and R. G. Timergaleev, *Plasticheskie Massy*, **12**: 28 (1974) (in Russian).
- 12. M. H. Giniyatullin, R. G. Timerleev, and M. Kh. Khasanov, *Plasticheskie Massy*, 6: 9 (1973) (in Russian).
- T. L. Malysheva and S. V. Golovan, International Polymer Science and Technology, 39, No. 1: 33 (2012) (in Russian); https://doi.org/10.1177/0307174X1203900107
- T. L. Malysheva, S. V. Golovan, and D. A. Klimchuk, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 10, No. 4: 687 (2012) (in Ukrainian); 2012, vol 10, issue 4, p.0687-0700 Abstract (imp.kiev.ua)
- T. L. Malysheva, A. L. Tolstov, and E. V. Gres, *Polimernyy Zhurnal*, 2: 96 (2019) (in Ukrainian); http://ihvs.kiev.ua/pj/wp-content/uploads/2019/10/Malyisheva2.pdf
- Yu. S. Lipatov, V. F. Matyushov, and A. V. Krolenko, Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya. Ser. A, 29, No. 4: 850 (1987) (in Russian); http://polymsci.ru/static/Archive/1987/VMS_1987_T29_4/VMS_1987_T29_4850-854.pdf
- T. L. Malysheva, V. F. Matyushov, S. S. Demchenko, and Yu. S. Lipatov, *Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya. Ser. B*, 27, No. 6: 487 (1985) (in Russian); http://polymsci.ru/static/Archive/1985/VMS_1985_T27ks_6/VMS_ 1985_T27ks_6_467-469.pdf
- U. Olsher, R. M. Izatt, J.S. Bradshaw, and K. Dalley, Chem. Rev., 91: 137 (1991); https://doi.org/10.1021/cr00002a003
- 19. V. A. Khranovskiy, Doklady AN SSSR, 285, No. 2: 406 (1985) (in Russian).
- 20. N. S. Prokhorova and V. A. Voskresenskiy, Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya. Ser. B, 10, No. 9: 643 (1968) (in Russian); http://polymsci.ru/static/Archive/1968/VMS_1968_T10ks_9/VMS_1968_T1 0ks_9_643-646.pdf
- V. A. Voskresenskiy and S. S. Shakirzyanova, *Kolloidnyy Zhurnal*, 27, No. 1: 19 (1965) (in Russian).
- A. E. Kulikova, E. N. Zilberman, and N. M. Teplyakov, Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya. Ser. A, 9, No 9: 1884 (1967) (in Russian); http://polymsci.ru/static/Archive/1967/VMS_1967_T9_9/VMS_1967_T9_9 _1884-1888.pdf

Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 48, Kharkiv Highway, UA-02160 Kyiv, Ukraine

¹ **TABLE 1.** Basic characteristics and mechanical properties of OUU and PUU. ² Fig. 1. FTIR spectra of PUU (1), PUU/ LiCl (2), PUU/30PVC (3) and PUU/70PVC (4).

 ³ Fig. 2. FTIR spectra of OUM-1 (1), OUU-1/LiCl (2), OUU-1/30PVC (3), OUU-1/70PVC (4), OUU-2 (5), OUU-2/30PVC (6) and OUU-2/70PVC (7).
 ⁴ TABLE 2. FTIR spectral characteristics of selected bands of OUU-1, OUU-2, PUU and the

composites. ⁵ Fig. 3. SEM images of PUU/30PVC (*a*), OUU-1/30PVC (*σ*) and OUU-1/60PVC (*σ*) blends.

⁶ Fig. 4. The compositional dependence of σ (*a*), $\Delta\sigma$ (*b*) and $\Delta\rho$ (*s*) for OUU-1/PVC (1), OUU-2/PVC (2) and PUU/PVC (3) blends.
PACS numbers: 87.18.Vf, 87.85.M-, 87.90.+y, 88.20.D-, 88.20.F-, 88.20.dm

Вплив розчину наночастинок оксиду Цинку на ріст Chlamydomonas monadina в культурі

В. Р. Петльована¹, С. О. Кравченко², П. М. Болтовець²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна ²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

Досліджується вплив розчину наночастинок ZnO, одержаного методом об'ємного електроіскрового дисперґування, на ріст мікроводорости *Chlamydomonas monadina* в процесі її культивування. Розчини з високою (1 г/л) та низькою (0,02 г/л) концентрацією наночастинок ZnO пригнічують ріст клітин, в той час як використання розчину з помірною (0,2–0,5 г/л) концентрацією наночастинок приводить до збільшення кількости клітин *C. monadina* в культурі.

The influence of ZnO-nanoparticles' solution obtained by bulk electrospark dispersion on the *Chlamydomonas monadina* microalgae growth during its cultivation is studied. Solutions with high (1 g/l) and low (0.02 g/l) concentration of ZnO nanoparticles inhibit cell growth, while the solution with moderate (0.2-0.5 g/l) concentration causes the increase in *Chlamydomonas monadina* cell number in culture.

Ключові слова: наночастинки ZnO, об'ємне електроіскрове дисперґування, мікроводорості, культивування, *Chlamydomonas monadina*.

Key words: ZnO nanoparticles, bulk electrospark dispersion, microalgae, cultivation, *Chlamydomonas monadina*.

(Отримано 19 серпня 2020 р.; після доопрацювання — 18 грудня 2020 р.)

1. ВСТУП

На даний час відбувається формування та розвиток нової міждисциплінарної области знань — нанонауки та її прикладного роз-

721

ділу — нанотехнології. Фактично нанонаука знаходиться на перетині фізики, хемії та біології, характеризуючись особливим предметом дослідження, оскільки перехід від макрооб'єктів до нанорозмірних частинок приводить до якісних змін фізикохемічних властивостей досліджуваних об'єктів [1]. Метою нанотехнології є створення нанорозмірних систем і композитних матеріялів із заданими та реґульованими властивостями [2].

Наночастинки можна розглядати як проміжний стан речовини між атомним і звичайним її станом. Такі частинки характеризуються варіябельністю властивостей в залежності від їхнього розміру. Вони виявляють каталітичні, адсорбційні й оптичні властивості, відмінні від властивостей, притаманних тим самим речовинам на макрорівні [3].

Завдяки своєму невеликому розміру наночастинки можуть легко проникати в різноманітні біологічні структури. Біологічні властивості наночастинок можна розділити на дві групи: 1) наночастинки, що проявляють біоцидну дію та 2) наночастинки, які приводять до зміни функцій матеріялу [4]. Загалом, щороку з'являється все більше літературних даних про біотестування наночастинок. Але ці дані є суперечливими щодо впливу наноматеріялів і не дають чітких уявлень про дію наночастинок на рослинні організми, оскільки наявні результати складно порівнювати як по дозах і розмірності наночастинок, так і по видах рослин.

Експериментальні дані щодо вивчення впливу наночастинок на ріст і розвиток мікроводоростей наразі достатньо обмежені [5–7]. Оскільки мікроводорості мають широкий спектер можливостей для практичного використання в медицині, фармакології та різних галузях промисловости, такі дослідження є актуальними, необхідними та важливими.

Наразі актуальним є питання щодо розроблення й удосконалення методів масового культивування мікроводоростей, в тому числі з використанням сучасних технологій, зокрема наночастинок.

Особливу увагу з точки зору біологічного застосування привертають наночастинки оксиду Цинку (НЧ ZnO) завдяки їхній біосумісності та низькій токсичності [8]. Крім того, НЧ ZnO характеризуються вираженими каталітичними та фотохемічними властивостями [9]. Біосумісність, низька токсичність і оптичні особливості цих НЧ, на нашу думку, матимуть виразний вплив на фотосинтезу в процесі росту мікроводоростей.

Наночастинки зазвичай одержують за допомогою дисперґувальних і конденсаційних методів. В першому випадку НЧ формуються шляхом подрібнення об'ємної речовини до нанорозмірних аґреґатів, тоді як суттю конденсаційного методу є одержання наноколоїдних розчинів шляхом об'єднання (конденсації) молекул і йонів у нанорозмірні аґреґати.

Найбільш популярним методом для одержання НЧ є метод електричного дисперґування (метод Бредіґа), оскільки він має вагомі переваги серед всіх інших методів. Зокрема, цей метод дає можливість одержувати розчини наночастинок без додавання стабілізувальних компонентів і зміни pH середовища. Електричне дисперґування поєднує в собі переваги дисперґувального та конденсаційного методів одержання розчинів НЧ. Суть методу полягає у розпорошенні в електричній дузі металу електроди, яку розміщено у воді, з наступною конденсацією парів металу, що утворюються за високої температури. Більш широкого застосування набув метод Сведберґа, в якому для ґенерації електричної дуги між електродами використовується коливний розряд високої напруги [10].

Мета роботи полягає в дослідженні впливу розчину НЧ ZnO, одержаних методом об'ємного електроіскрового дисперґування, на ріст і морфологію мікроводорости *Chlamydomonas monadina* var. *charkowiensis* Korsh у культурі.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

НЧ ZnO одержували методом об'ємного електроіскрового дисперґування [11].

Одержані НЧ ZnO досліджувалися за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (TEM, JEOL 1011, 100 kV).

Культуру мікроводорости *Chlamydomonas monadina* var. *charkowiensis*, було одержано з колекції культур мікроводоростей Київського національного університету імені Тараса Шевченка (ACKU) [12]. Номер штаму: ACKU 267-03.

Для культивування використовували рідке середовище «К» [13]. При візуальній оцінці стану культур (на макроскопічному рівні) враховували такі показники, як колір культури й інтенсивність забарвлення. Морфологічні відмінності між культурами досліджувалися за допомогою світлового мікроскопа марки Carl Zeiss Primo Star (збільшення об'єктива — 100×). Щільність клітин в культурі визначали за допомогою камери Горяєва.

Експеримент проводився в двох варіянтах.

В першому варіянті до культури *С. monadina* у стандартному середовищі «К» додавали розчин НЧ ZnO для досягнення визначеної концентрації (1 г/л, 0,5 г/л, 0,2 г/л і 0,02 г/л).

Другий варіянт передбачав культивування *C. monadina* на середовищі «К», в якому Zn^{2+} був пропорційно замінений наночастинками ZnO. Також було створено 2 контрольні лінії — культура на стандартному середовищі «К» та культура на середовищі

«К» без Цинку.

Культивування проводили на люміностаті з люмінесцентними лампами ЛБ-40 з 12-и годинним чергуванням світлової та темнової фаз за температур +18-22°С та перемішуванням культур раз на добу.

Облік кількости клітин проводився раз на три дні протягом 4 тижнів. Порівняльна аналіза чисельности клітин у дослідних і контрольних культурах проводилася на стадії стаціонарного росту культури.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою методу об'ємного електроіскрового дисперґування був одержаний колоїдний розчин пластівчастих НЧ ZnO з розмірами від 500 нм до 900 нм у поперечному перерізі (рис. 1).

Концентрація НЧ ZnO в одержаному розчині становила 5 г/л. Цей розчин надалі використовували для одержання модифікованих поживних середовищ.

На стадії стаціонарного росту в культурі *C. monadina* з концентрацією НЧ ZnO 1 г/л візуальної ріжниці між дослідною та контрольною культурами не спостерігалося. За морфологією клітини дослідної та контрольної ліній також не відрізнялися. Щільність клітин у дослідній культурі виявилася на 20% менше у порівнянні з контролем.

Візуальною оцінкою стану культури *C. monadina* з концентрацією в середовищі НЧ ZnO у 0,5 г/л було встановлено, що дослідна культура має більш інтенсивне забарвлення, ніж контрольна.



Рис. 1. Пластівчасті НЧ ZnO, одержані методом об'ємного електроіскрового дисперґування. Шкала — 200 нм.¹

На світлооптичному рівні клітини дослідної та контрольної ліній морфологічно не відрізнялися. Щільність клітин на стадії стаціонарного росту зросла на 20% у порівнянні з контролем.

В культурі з концентрацією в середовищі НЧ ZnO у 0,2 г/л дослідна лінія візуально мала менш інтенсивне забарвлення порівняно з контрольною. На світлооптичному рівні клітини дослідної та контрольної ліній морфологічно не відрізнялися. Щільність клітин на стадії стаціонарного росту була на 31,5% більша, ніж в контролі.

На стадії стаціонарного росту в культурі *C. monadina* з концентрацією НЧ ZnO у 0,02 г/л візуальної ріжниці між дослідною та контрольною лініями не спостерігалося. На світлооптичному рівні клітини дослідної та контрольної ліній морфологічно не відрізнялися. Щільність клітин в культурі на стадії стаціонарного росту зменшилася на 10% порівняно з контролем.

Динаміку змін кількости клітин *C. monadina* в культурі в залежності від вмісту НЧ ZnO представлено на рис. 2.

При культивуванні *C. monadina* на середовищі «К», в якому Zn^{2^+} був пропорційно замінений на НЧ ZnO, дослідна лінія за інтенсивністю забарвлення не відрізнялася від контрольної, яка вирощувалася на стандартному середовищі «К». Друга контрольна лінія (вирощувалася на середовищі «К», позбавленому Цинку) мала менш інтенсивне забарвлення порівняно з двома попередніми лініями. Морфологічно клітини дослідної та контрольних ліній не відрізнялися.

Після підрахунку чисельности клітин було встановлено, що їхня кількість у дослідній лінії збільшилася на 30% порівняно з лінією, що вирощувалася на стандартному середовищі «К», та на



Рис. 2. Зміни кількости клітин у культурі *C. monadina* в залежності від концентрації НЧ ZnO. На врізці показано кількість клітин у культурі на момент закінчення експерименту.²

35% у порівнянні з лінією, що вирощувалася на середовищі «К» без Цинку.

Динаміку змін кількости клітин у культурі на стандартному та модифікованих середовищах «К» представлено на рис. 3.

Таким чином, дослідження продемонстрували, що вплив НЧ ZnO на ріст культури C. monadina має концентраційнозалежний характер. Зокрема, висока (1 г/л) і низька (0,002 г/л) концентрації НЧ ZnO пригнічують ріст клітин, в той час як помірна концентрація наночастинок (0,5 г/л і 0,2 г/л) приводить до збільшення кількости клітин у культурі. Збільшується щільність клітин у культурі, а також їхнє забарвлення стає більш інтенсивним. Це, можливо, пов'язане зі збільшенням вмісту хлорофілу в клітині.

Що стосується експерименту з модифікованим середовищем «К», то в даному випадку було встановлено, що на середовищі, де Zn^{2+} був пропорційно замінений на НЧ ZnO, кількість клітин збільшилася порівняно із культурою *C. monadina*, що вирощувалася на стандартному середовищі «К».

НЧ ZnO можна описати спрощеною структурною формулою $ZnO\&H_2O/Zn^{2+}$, де йон Цинку перебуває в рівноважній дисоціяції–асоціяції (розчинення Цинку та його осадження на твердофазний ZnO), формуючи визначену концентрацію йонів Цинку у водному розчині в залежності від концентрації НЧ ZnO. Висока та низька концентрація йонів Цинку призводять до пригнічення росту культури.

Відомо, що фотосинтеза супроводжується ґенерацією та транспортуванням електронів у процесі перетворення вуглекислого газу в органічні сполуки. Збільшення кількости хлорофілу в клітині можна пояснити фотоелектричним ефектом, який виявля-



Рис. 3. Зміни кількости клітин *C. monadina* в культурі на стандартному та модифікованих середовищах «К».³

ють HЧ ZnO у розчині при опроміненні світлом люмінесцентної лампи під час культивування мікроводоростей. В цьому процесі відбувається додаткова ґенерація електронів за дії фотонів світла визначеної частоти.

4. ВИСНОВКИ

1. Розчин пластівчастих НЧ ZnO, що був одержаний методом об'ємного електроіскрового дисперґування, виявляє вплив на ріст мікроводорости *Chlamydomonas monadina* на середовищі «К» в процесі її культивування.

2. Висока (1 г/л) або низька (0,02 г/л) концентрації НЧ ZnO пригнічують ріст клітин *Chlamydomonas monadina*.

3. Помірна концентрація (0,2–0,5 г/л) НЧ ZnO приводить до збільшення кількости клітин *Chlamydomonas monadina* в культурі.

4. На модифікованому середовищі «К» (з НЧ ZnO замість Zn^{2+}) *Chlamydomonas monadina* росте більш ефективно, ніж на стандартному.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. H. Gleiter, Acta Materialia, 48, No. 1: 1 (2000); doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2
- 2. G. Blanc, Futuribles, 293: 57 (2004).
- E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 41: 2740 (2012); doi.org/10.1039/C1CS15237H
- 4. V. I. Popa, A. M. Capraru, S. Grama, and T. Malutan, Cellul. Chem. Technol., 45: 221 (2011).
- 5. J. Ji, Z. F. Long, and D. H. Lin, *Chem. Eng. J.*, **170**, Nos. 2–3: 525 (2011); doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.026
- L. Cepoi, L. Rudi, T. Chiriac, A. Valuta, I. Zinicovscaia, G. Duca,
 E. Kirkesali, M. Frontasyeva, O. Culicov, S. Pavlov, and I. Bobrikov, *Can. J. Microbiol.*, **61**, No. 1: 13 (2015); doi.org/10.1139/cjm-2014-0450
- L. A. Röhder, T. Brandt, L. Sigg, and R. Behra, *Aquatic Toxicology*, 152: 121 (2014); doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.03.027
- J. Jiang, J. Pi, and J. Cai, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2018: Article ID 1062562 (2018); https://doi.org/10.1155/2018/1062562
- 9. M. Vaseem, A. Umar, and Y. B. Hahn, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, 5: 1 (2010).
- A. V. Artemov, V. A. Zhil'tsov, Yu. A. Krutyakov, M. N. Ivanov,
 A. V. Pereslavtsev, M. V. Petrova, A. V. Timofeev, and O. V. Shelyakov,
 Problems of Atomic Science and Technology, 4: 150 (2008) (in Russian).
- A. A. Shcherba, S. N. Zakharchenko, K. G. Lopat'ko, N. I. Shevchenko, and N. A. Lomko, *Trudy Institutu Ehlektrodynamiky NAN Ukrayiny*, 26: 152 (2010) (in Russian).
- 12. I. Yu. Kostikov, E. N. Demchenko, and M. A. Berezovskaya, Chornomors'k.

Bot. Z., 5, No. 1: 37 (2009) (in Russian).

M. D. Keller, R. C. Selvin, W. Claus, and R. R. L. Guillard, J. Phycology, 13. 23: 633 (1987); https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.1987.tb04217.x

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,

²V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine,

41, Prospekt Nauky, UA-03028 Kyiv, Ukraine

1 Fig. 1. Flaky ZnO nanoparticles, obtained by bulk electrospark dispersion method. Bar -200 nm.

2 Fig. 2. Changes in the *C. monadina* culture cells quantity depending on the NP ZnO concentration. The inset shows the number of cells in the culture at the final of the experiment. 3 Fig. 3. Changes in the C. monadina culture cells quantity on standard and modified 'K' media.

^{64/13,} Volodymyrska Str.,

UA-01601 Kyiv, Ukraine

PACS numbers: 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.16.Fg, 87.19.xb, 87.64.Cc, 87.85.Rs

Low-Cost and Eco-Friendly Green Synthesis of Antibacterial Copper Oxide Nanoparticles

Anita Kongor¹, Bharat Makwana², Pooja R. Popat², and Vinod K. Jain¹

¹Department of Chemistry, School of Sciences, Gujarat University, 380009 Navrangpura, Ahmedabad, Gujarat, India ²Department of Chemistry, HVHP Institute of Post Graduate Studies and Research, 382715 Kadi Sarva Vishwavidyalaya, Gujarat, India

The present study reports a simple and eco-friendly synthesis of copper oxide nanoparticles (CuO NPs) using green synthetic route. The synthesis of copper oxide nanoparticles is explored using reducing as well as stabilizing properties of *Elettaria cardamomum* (elaichi). The copper oxide nanoparticles are duly characterized using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrometer, dynamic light scattering (DLS) and zeta-potential methods. The UV-Vis spectra confirm the formation of dark brown coloured CuO nanoparticles with a characteristic peak at the λ_{max} value of 220 nm. Due to capping of stabilizing agents around both copper oxide nanoparticles, the hydrodynamic particle size as revealed by DLS experiments is found to be of 175 nm. The stability and overall charge on the nanoparticles are found by its zeta potential, which is found to be of -16.2 mV. Antibacterial activities of copper oxide nanoparticles are tested against both Gram-positive and Gramnegative bacteria. Thus, the present method proves to be the most appropriate for large-scale green synthesis of copper oxide nanoparticles.

Дане дослідження повідомляє про просту й екологічно чисту синтезу наночастинок оксиду Купруму з використанням зеленого синтетичного підходу. Синтеза наночастинок оксиду Купруму досліджується за допомогою відновлювальних, а також стабілізувальних властивостей Елетарія кардамону. Наночастинки оксиду Купруму належним чином характеризуються за допомогою ультрафіолетово-видимого (УФ-вид) спектрометра, динамічного розсіяння світла (ДРС) і методів дзета-потенціялу. УФвид-спектри підтверджують утворення темно-коричневих кольорових наночастинок СuO з характерним піком при максимальному значенні λ у 220 нм. Через обмеження стабілізувальних аґентів навколо обох наноча-

729

730 Anita KONGOR, Bharat MAKWANA, Pooja R. POPAT, and Vinod K. JAIN

стинок оксиду Купруму, гідродинамічний розмір частинок, як показали експерименти ДРС, становить 175 нм. Стабільність і загальний заряд на наночастинках знаходяться за його дзета-потенціялом, який, як виявилося, становить -16,2 мВ. Антибактеріяльна активність наночастинок оксиду Купруму перевіряється як на грампозитивних, так і на грамнеґативних бактеріях. Таким чином, даний метод виявляється найбільш підходящим для великомасштабної зеленої синтези наночастинок оксиду Купруму.

Key words: *Elettaria cardamomum*, copper oxide nanoparticles, antibacterial activities.

Ключові слова: кардамон Елетарія, наночастинки оксиду Купруму, антибактеріяльна активність.

(Received 4 November, 2020)

1. INTRODUCTION

The rapid development of nanomaterials with new capabilities has maximized many desirable impacts on health and environment [1]. Decreasing bulk counterparts into smaller dimensions up to nanoscale influences the physicochemical properties, which depend on the involved practical route [2]. There are two main synthetic approaches of synthesizing nanoparticles, *i.e.*, top-down and bottom-up approach [3]. Bottom-up approach is the most suitable method for biogenic synthesis of metal nanoparticles, which uses synthetic chemistry and bioengineering tools [4]. The chemical reduction of metallic salt precursors using plant-based natural products as both reducing as well as stabilizing agents forms the basis of an ecofriendly synthesis of metal nanoparticles [5]. These bio-resources are not only easily available but also diminish the presence of toxic chemical contaminants in the environment [6]. The metal nanoparticles produced by plants and plant-derived materials includes several advantages such as good stability, use of non-toxic solvents, lower cost, fast rate of synthesis and possibility of its commercial production [7]. In recent years, there has been a lot of research in the synthesis of metal oxide nanoparticles, especially copper oxide and zinc oxide nanoparticles due to their unique physical and biological properties [8, 9]. The most appropriate method used for the low-cost and durable application of these nanoparticles is by green-synthetic route involving plants and plant spices [5, 10].

In literature, there are several reports of multistep synthesis of copper oxide nanoparticles using expensive and toxic reagents such as sodium borohydride and require external additives to complete the reaction [11, 12]. Therefore, there is need to study copper oxide

nanoparticles and establish its synthesis using convenient and economical method. In this present study, copper oxide nanoparticles have been synthesized through a simple and eco-friendly route using Elettaria cardamomum (elaichi) as reductant and stabilizer. There are reports for the synthesis of gold and silver nanoparticles using the reducing properties of *Elettaria cardamomum* aqueous extract from seedpod [13, 14]. Copper oxide nanoparticles are of a particular interest because it is incorporated into a wide range of biological and industrial applications. To the best of our knowledge, we have not found green synthesis of copper oxide nanoparticles (CuO NPs) using *Elettaria cardamomum*. Thus, we develop green method to synthesis CuO NPs. A general representation for the preparation of copper oxide nanoparticles has also been discussed. The nanoparticles were characterized by UV-Vis spectrophotometer, zeta potential and DLS. The present study also examines the antibacterial properties of the green synthesized CuO NPs.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials and Methods

Copper sulphate $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ were purchased from Sigma-Aldrich (Mumbai, India) and used as received. All aqueous solutions were prepared from quartz distilled deionized water, which was further purified by a Millipore Milli-Q water purification. The colloidal solutions were centrifuged in REMI, Model No. C-24BL laboratory centrifuge. Absorption spectra were recorded on a Jasco V-570 UV-Vis spectrophotometer. Dynamic light scattering (DLS) and zeta potential measurements were operated with a Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments).

2.2. Preparation of Extract

The extract was prepared by using fresh *Elettaria cardamomum* (elaichi) purchased from local market, and it was thoroughly washed with distilled water and dried at 37° C. The seeds were grinded to make fine powder using mortar and pestle. The dry seed powder (5 g) was suspended in 100 mL of distilled water and heated at 70° C temperature for 30 min. After filtration, the solution was taken as stock solution and used for further experimental use.

2.3. Green Synthesis of CuO NPs

In this procedure (Fig. 1), 10 mM solution of copper sulphate was



Fig. 1. General representation for the preparation of CuO NPs using *Elettaria cardamomum* (elaichi).

prepared in aqueous media and made up to 100 ml using standard flask. In a round bottom flask, 10 mL Elettaria extract was heated at 70°C temperature and the prepared solution of copper sulphate was added into it. The reaction mixture was then kept overnight at room temperature so that the bio reduction reaction may take place. The formation of dark brown colour indicated the formation of CuO NPs, which were centrifuged at 8000 rpm and washed several times with distilled water.

2.4. Antibacterial Studies

The antibacterial activity of green synthesized CuO NPs was evaluated using the disc diffusion and Kirby-Bauer method [15]. The antibacterial assays were done on bacterial organisms like *E. Coli, B. Megaterium, S. Aureus, B. Subtilis.* The plates were incubated for 24 h at 37°C overnight, and results were recorded as the inhibition zone diameter size (in mm).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of Green Synthesized CuO NPs

Figure 2 depicts the UV-Vis spectrum of green synthesized CuO nanoparticles using *Elettaria cardamomum* (elaichi) extract. The nanoparticles were sonicated for uniform dispersion and then subjected for the absorbance measurements. The CuO NPs exhibited a peak at wavelength of 220 nm. The results are consistent with previously reported literature [16, 17].



Fig. 2. UV-Vis spectrum of CuO NPs.



Fig. 3. Zeta potential of CuO NPs.

Zeta-potential value is a very important parameter for colloids or nanoparticles in suspension. Its value is closely related to suspension stability and particle surface morphology [18]. To describe the stability of CuO NPs, the zeta-potential values were measured. The average zeta-potential value was found to be of -16.2 mV (Fig. 3). This value accounts for good to better stability of the CuO NPs that may be attributed to the presence of stabilizing agents present in the *Elettaria cardamomum* extract.

Nanoparticles synthesized using green synthesis approach and bottom-up reduction method often results with large size units [19]. Dynamic light scattering (DLS) technique was used to analyse the hydrodynamic size range of the nanoparticles colloidal dispersions. The size distribution of CuO NPs is shown in Fig. 4 with an average particle diameter of 175 nm. The variation in the particle size is attributed to the polydispersity index value (PdI) which was found 734 Anita KONGOR, Bharat MAKWANA, Pooja R. POPAT, and Vinod K. JAIN

to be 0.410. This describes the degree of 'non-uniformity' of a distribution and in the case of nanoparticle suspensions, which in turn causing variability in calculated particle size in comparison with the actual size of the particles [20].

3.2. Antimicrobial Studies

The synthesized copper oxide nanoparticles were studied for evaluation of their antibacterial action against bacteria such as *Staphylo*coccus aureus, Escherichia coli, Bacillus megaterium and Bacillus subtilis, which were compared with standard antibiotic such as chloramphenicol. Zone of inhibition a qualitative method to measure and compare levels of inhibitory action of certain bacteria [21]. It has been reported that *Elettaria cardamonum* can potentially be used in the treatment of various infectious diseases caused by microorganisms that are showing resistance to currently available antibiotics [22]. On this basis, the antibacterial activity of copper oxide nanoparticles was examined which was found to be comparative



Fig. 4. Dynamic light scattering (DLS) of CuO NPs.

Bacteria		Diameter of zone of inhibition, mm									
	CuO NPs	Elettaria cardamomum extract	Chloramphenicol (antibiotic control)								
E.coli	15 ± 0.82	11 ± 0.12	9 ± 0.21								
B. subtilis	12 ± 0.75	10 ± 0.35	10								
S.aureus	15 ± 0.11	12 ± 0.81	10 ± 0.15								
B.megaterium	10 ± 0.92	$f 11\pm 0.45$	11								

TABLE. Antibacterial study of CuO NPs.

with that of the *Elettaria cardamomum* (elaichi) extract. This led us to conclude the copper oxide nanoparticles can be considered as a good antibacterial agent. The exact mechanism of the antibacterial effect of copper oxide nanoparticles is partially understood; still some mechanistic pathways have been reported [23]. Table shows the values of the observed diameter zone of inhibition (mm) after 24 h incubation time. The different bacterial species were subjected to different extracts in agar well diffusion assay and in each well, the sample used was 100 μ L.

4. CONCLUSION

Colloidal stable CuO NPs with a good stability and potent antibacterial activity been successfully synthesized through green synthesis in the presence of *Elettaria cardamomum* (elaichi) extract. The synthesized NPs were characterized by UV-Vis, DLS and zeta potential analyses. The main role attributed to the *Elettaria cardamomum* is related to its reducing capabilities. The simple single step synthetic method provides convenient, eco-friendly and cost-effective substitute to other synthetic chemical methods. The potential of CuO NPs for combating bacteria makes it suitable for formulation of pharmaceuticals and medicinal applications. However, *in vivo* studies may determine the toxicity of these nanoparticles, which are necessary.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author Anita Kongor gratefully acknowledge the financial assistance provided by CSIR-Research Associateship (file number: 09/070 (0073) 2020 EMR-I) (New Delhi). V. K. Jain would like to acknowledge UGC-Mid Career Award for financial assistance (19-213/2018-BSR). The authors also acknowledge Gujarat Forensic Sciences University (Gandhinagar) for providing instrumental facility and UGC Infonet& Information and Library Network (INFLIBNET) (Ahmedabad) for e-journals.

REFERENCES

- 1. V. Mohanraj and Y. Chen, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 5, Iss. 1: 561 (2006); http://dx.doi.org/10.4314/tjpr.v5i1.7
- B. A. Makwana, S. Darjee, V. K. Jain, A. Kongor, G. Sindhav, and M. V. Rao, Sensors and Actuators B: Chemical, 246: 686 (2017); https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.054
- 3. K. D. Sattler, 21st Century Nanoscience—A Handbook: Design Strategies for Synthesis and Fabrication (CRC Press: 2019), vol. 2.

736 Anita KONGOR, Bharat MAKWANA, Pooja R. POPAT, and Vinod K. JAIN

- 4. M. D. Mehta, Bulletin of Science, Technology & Society, 24, Iss. 1: 34 (2004); https://DOI: 10.1177/0270467604263119
- I. Hussain, N. Singh, A. Singh, H. Singh, and S. Singh, Biotechnology Letters, 38, Iss. 4: 545 (2016); https://DOI 10.1007/s10529-015-2026-7
- A. Yazdani-Elah-Abadi, R. Mohebat, and M. Kangani, *Journal of Chemical Research*, 40, Iss. 12: 722 (2016); https://doi.org/10.3184/174751916X14787124908891
- S. Iravani, Green Chemistry, 13, Iss. 10: 2638 (2011); https://doi.org/10.1039/C1GC15386B
- 8. S. Jadhav, S. Gaikwad, M. Nimse, and A. Rajbhoj, *Journal of Cluster Science*, 22, Iss. 2: 121 (2011); https://doi.org/10.1007/s10876-011-0349-7
- 9. H. Agarwal, S. V. Kumar, and S. Rajeshkumar, *Resource-Efficient Technologies*, 3, Iss. 4: 406 (2017); https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.03.002
- J. Singh, T. Dutta, K.-H. Kim, M. Rawat, P. Samddar, and P. Kumar, Journal of Nanobiotechnology, 16, Iss. 1: 84 (2018); https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4
- 11. J. Singh, G. Kaur, and M. Rawat, J. Bioelectron. Nanotechnol., 1, Iss. 1: 9 (2016).
- 12. T. H. Tran and V. T. Nguyen, *International Scholarly Research Notices*, 2014: 14 (2014); https://doi.org/10.1155/2014/856592
- M. Pattanayak and P. Nayak, World J. Nano Sci. Technol., 2, Iss. 01: 01 (2013); https:// DOI: 10.5829/idosi.wjnst.2013.2.1.21131
- G. GnanaJobitha, G. Annadurai, and C. Kannan, Int. J. Pharma Sci. Res., 3, Iss. 3: 323 (2012).
- H. E. M. Kay, J. Clin. Pathol., 26, Iss. 1: 82 (1973); https://doi: 10.1136/jcp.26.1.82-c
- A. Joshi, A. Sharma, R. K. Bachheti, A. Husen, and V. K. Mishra, Nanomaterials and Plant Potential (Eds. A. Husen, M. Iqbal) (Cham: Springer: 2019), p. 221; https://doi.org/10.1007/978-3-030-05569-1_8
- 17. K. Vishveshvar, M. A. Krishnan, K. Haribabu and S. Vishnuprasad, *BioNa*noScience, 8, Iss. 2: 554 (2018); https://doi.org/10.1007/s12668-018-0508-5
- 18. R. Xu, *Particuology*, **6**, Iss. 2:112 (2008); https://doi.org/10.1016/j.partic.2007.12.002
- D. Sharma, N. Thakur, J. Vashistt, and G. S. Bisht, Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research, 52, Iss. 3: 449 (2018); doi:10.5530/ijper.52.3.52
- P. Jamdagni, P. Khatri, and J. Rana, Journal of King Saud University-Science, 30, Iss. 2: 168 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jksus.2016.10.002
- 21. K. Suresh, Ethnobotanical Leaflets, 1, Iss. 15: 1184 (2008).
- P. Kaushik, P. Goyal, A. Chauhan, and G. Chauhan, Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 9, Iss. 3: 287 (2010); https://doi.org/10.22037/IJPR.2010.868
- S. Meghana, P. Kabra, S. Chakraborty, and N. Padmavathy, RSC Advances, 5, Iss. 16: 12293 (2015); https://doi.org/10.1039/C4RA12163E

© 2021 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 68.37.Lp, 78.40.-q, 78.67.Bf, 81.05.Zx, 81.16.Pr, 83.80.Mc, 87.85.Rs

Differences in Physical-Chemical Character of Red and White Galangal (*Alpinia galanga*) Extract in Green Synthesis of Nanosilver

I Gusti Made Sanjaya and Iffah Karimah

Department of Chemistry, Universitas Negeri Surabaya, 60213 Surabaya, Indonesia

This research is carried out on the physical-chemical characteristics of red and white galangal (Alpinia galanga) extracts in green synthesis of nanosilver. The study is carried out experimentally through an extraction process followed by instrumentation measurement and then through a redox reaction of nanosilver formation followed by instrumentation measurement. The results physically show that the red-galangal and white-galangal extracts are not too different as a raw material in green synthesis of nanosilver, whereas chemically there are 10 and more bioactive compounds detected in red galangal extracts compared to white galangal extracts. The percentage of bioactive compounds from red galangal extract, which became a reducing agent in the reaction of nanosilver formation, (81%) is smaller than the percentage of bioactive compounds from white galangal extract (92%). The oxidation efficiency of bioactive compounds from red galangal extract (an average of 4.04%, except galanganol of 0.05% and ellagic acid of 9.02%) is greater than the oxidation efficiency of bioactive compounds from white galangal extract (an average of 1.79%). The diameter of the nanosilver resulting from the reduction reaction of each galangal extract on silver ions calculated based on UV-Vis spectra is almost the same, which is around 16–17 nm. This fact is corroborated by TEM results, which show that the nanosilver produced from the reaction using red galangal extract reductant has a diameter of about 8-26 nm, while the nanosilver diameter of white galangal extract is around 10-26 nm. These results indicate that the particle size of the obtained nanosilver is in accordance with the standard nanoparticle size, which is of 1-100 nm.

Це дослідження проводиться стосовно фізико-хемічних характеристик екстрактів червоного та білого тайського імбиру (альпінії звичайної чи то калгану) заради зеленої синтези наносрібла. Дослідження проводиться експериментально за допомогою екстракційного процесу з подальшим апаратурним вимірюванням, а потім окиснювально-відновної реакції утворення наносрібла з подальшим апаратурним вимірюванням. Резуль-

737

тати фізично показують, що червоно-калгановий і біло-калгановий екстракти не надто відрізняються як сировина задля зеленої синтези наносрібла, тоді як хемічно виявлено 10 і більше біологічно активних сполук у екстрактах червоного калгану в порівнянні з екстрактами білого калгану. Відсоток біоактивних сполук з екстракту червоного калгану, який став відновником в реакції утворення наносрібла, (81%) менше відсотка біологічно активних сполук з екстракту білого калгану (92%). Ефективність окиснення біоактивних сполук з екстракту червоного калгану (в середньому 4,04%, крім 0,05% ґаланґанолу та 9,02% еллаґової кислоти) перевищує ефективність окиснення біоактивних сполук з екстракту білого калгану (в середньому 1,79%). Діяметер наносрібла в результаті реакції віднови кожного калганового екстракту на йонах Арґентуму, розрахований на основі спектрів у оптичному (видимому) діяпазоні довжин хвиль з прилеглим до нього ультрафіолетовим діяпазоном, майже однаковий, що становить близько 16–17 нм. Цей факт підтверджується результатами просвітлювальної електронної мікроскопії, які показують, що наносрібло, одержане з реакції з використанням червоного калганового екстрактувідновника, має діяметер близько 8–26 нм, тоді як діяметер наносрібла білого калганового екстракту становить близько 10–26 нм. Ці результати свідчать про те, що розмір частинок одержаного наносрібла відповідає стандартному розміру наночастинок, який становить 1–100 нм.

Key words: physical-chemical characterization, galangal extract, green synthesis, nanosilver.

Ключові слова: фізико-хемічна характеризація, калгановий екстракт, зелена синтеза, наносрібло.

(Received 14 August, 2020)

1. INTRODUCTION

Nanosilver has very good medical uses [1]. Nanoparticles can be synthesized physically or chemically by top-down or bottom-up methods [2]. The chemical synthesis of nanosilver is generally carried out through a redox reaction [3]. The silver ion is reduced to nanosilver, which is stable as a colloidal dispersion. Common reducing agents for silver ions are sodium citrate, ascorbate, sodium borohydride (NaBH₄), elemental hydrogen, the polyol process, Tollens reagent, N,N-dimethylformamide (DMF), and poly(ethylene glycol)-block copolymer, hydrazine, and ammonium [4]. The chemical synthesis of nanosilver often creates problems. This method often uses toxic solvents, produces hazardous waste, and requires high-energy consumption [5].

Alternative environmentally friendly methods need to be developed to produce nanosilver, for example using plant extracts as reducing agents [6]. This method uses secondary metabolite compounds as a reducing agent [7]. Plants, whose extracts are thought to have potential, include galangal because they contain various secondary metabolites such as flavonoids and others that can function as reducing agents [8].

Galangal was chosen for the synthesis of nanosilver because it is an example of a biopharmaceutical plant [9]. Galangal has various medicinal properties, including being able to inhibit the xanthine oxidase enzyme in preventing cancer [10]. Galangal can be used as an ingredient to treat rheumatism and arthritis because it contains flavonoids that can inhibit fatty acid oxidation [11]. The essential oil from galangal is useful for increasing skin permeation from fluorouracil [12]. Galangal is also used as an alternative to heal burns and relieve pain [13]. Galangal is a natural antiseptic to keep skin clean, germ-free, bright, and smooth [14]. Galangal is a natural medicine to heal and prevent acne by cleaning bacteria from the skin [15].

The use of galangal extract in nanosilver synthesis is expected to produce a combination of properties and medical applications of the bioactive content of galangal secondary metabolites as well as properties and medical applications of silver. Because the galangal commonly circulating consists of white galangal and red galangal, what is being studied this time is the difference in the characteristics of white galangal extract and red galangal extract as a reducing agent in nanosilver synthesis.

2. METHODS

The main materials used in this study consisted of red galangal and white galangal which were harvested at the same time from plants with the same planting period, silver nitrate $(AgNO_3)$ 1000 ppm, and aquademin.

Red galangal and white galangal that have been dried in the sun for 3-5 days and finely ground each weighed 10 g, added 50 mL of aquademin and then heated to boiling. Each mixture was allowed to simmer for 5 minutes. After that, the ultrasonication process was carried out for 30 minutes. After cooling to room temperature, each mixture was filtered. Each extract was tested with Shimadzu LCMS-8040 LC/MS to determine the content of secondary metabolites. Each extract that is produced is ready to be used for the synthesis of silver nanoparticles.

Silver nanoparticles were synthesized using $AgNO_3$ solution precursors with reducing agents, namely red galangal and white galangal extracts, respectively. The volume ratio of each galangal extract with $AgNO_3$ solution was 1:1, 1:2, and 1:3. The synthesis was carried out by adding $AgNO_3$ solution and each galangal extract to 200 mL of aquademin, which was heated to boiling. The nanosilver produced was then characterized using a UV–Vis spectrophotometer, transmission

electron microscopy (TEM), and Shimadzu LCMS-8040 LC/MS.

3. RESULTS AND DISCUSSION

White galangal and red galangal produce extracts of different colours, as shown in Fig. 1. White galangal extract has brownish yellow colour while red galangal extract has a bright yellow colour.

The physical properties of these two types of galangal extract can be seen in Table 1. Both types of extracts have almost the same physical properties such as density, viscosity, and pH.

The only difference is colour. The pH value that is not too acidic indicates that the potential of each extract is good enough to be used as a cosmetic raw material considering that the skin surface



Fig. 1. White galangal extract in the left bottle and red galangal extract in the right bottle.

TABLE 1. Physical properties of white galangal extract and red galangalextract.

Type of material	Colour	Density, g/mL	Viscosity, Pa·s	pH
White galangal extract	Brownish yellow	0.9899	0.0071693584	5
Red galangal extract	Yellow	0.9864	0.0072233143	5



Fig. 2. Nanosilver using extracts of (a) red galangal or (b) white galangal.

has a pH of around 5.

The results of the nanosilver synthesis using the respective reducing agents for red galangal extract or white galangal extract and $AgNO_3$ solution with volume variations of 1:1, 1:2, and 1:3 are shown in Fig. 2. The use of white galangal extract produces blackish-brown nanosilver. The use of red galangal extract reducing agents resulted in a yellow-brown nanosilver. The greater the appeal numbers of the $AgNO_3$ solution, the darker the resulting colour.

Nanosilver produced through the reduction reaction of each galangal extract on $AgNO_3$ has a pH that is almost the same, which is around pH 6 as shown in Table 2. The value is slightly larger than the pH value of the pure extract in Table 1. This pH change is still safe, if the resulting nanosilver is applied to cosmetic raw materials [16].

The change of each galangal extract from the colour shown in Fig. 1 to the coloured material as shown in Fig. 2 above shows that there is a silver ion reduction reaction by each galangal extract to produce nanosilver which is not charged [17]. The determination of nanosilver formation is done by measuring the maximum wavelength with a UV–Vis spectrophotometer. The results are shown in Table 3.

Light absorption with a maximum wavelength in the range of values between 400-420 nm indicates the formation of nanosize particles [18]. Nanosilver has the appearance of surface local plasma in linear and nonlinear optical response. SPR plays an important role in the determination of the optical absorption of the nanosilver spectrum, which shifts to a longer wavelength as the particle size increases [19]. The maximum wavelength data in Table 3 is used to calculate the diameter of the nanosilver cluster using the Brus equation [20]:

TABLI	E 2.	Nanosilver	pН	results.
-------	------	------------	----	----------

$Galangal extract + AgNO_3$ (Volume:Volume)	Red galangal	White galangal
1:1	6.7	6.5
1:2	6.6	6.4
1:3	6.4	6.8

Galangal extract + AgNO ₃ (Volume:Volume)	$\begin{array}{c} {\rm Red} \\ {\rm galangal} \\ \lambda_{\rm max}, \ {\rm nm} \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm Red} \\ {\rm galangal} \\ {\rm after \ 7 \ days} \\ \lambda_{\rm max}, \ {\rm nm} \end{array}$	White galangal λ_{max} , nm	White galangal after 7 days λ_{\max} , nm
1:1	410.50	414.20	415.40	415.40
1:2	416.60	416.60	419.60	419.00
1:3	413.60	419.60	421.60	421.60

TABLE 3. The maximum wavelength of the nanosilver.

$$E_{g} = E_{g}(\infty) + rac{14.84}{R^{2}} \left(rac{1}{m_{e}^{2}} + rac{1}{m_{h}^{2}}
ight) - rac{2.6}{kR}.$$

The results of calculating the nanosilver diameter obtained from the reaction between the reducing agents of each white galangal extract and $AgNO_3$ are shown in Table 4.

The results of calculating the diameter of the nanosilver obtained through the reaction between the reducing agents of each red galangal extract and $AgNO_3$ are shown in Table 5.

The nanosilver diameter resulting from the reduction reaction of each galangal extract on the silver ion is almost the same, which is about 16-17 nm. The difference in colour intensity that occurs is related to the cluster diameter and the density of the distance between the clusters. The greater the concentration, the narrower the distance between the clusters so that the colour intensity becomes stronger [1]. The nanosilver produced is also quite stable. This is shown by measuring the maximum wavelength using a UV-Vis Spectrophotometer after the silver nanoparticles were stored for 7 days. The result was almost the same as the maximum wavelength when the nanosilver was formed.

To ensure the size of the resulting nanoparticle cluster diameter through calculations using the maximum wavelength of the spectrophotometer, characterization was carried out using a TEM (transmission electron microscope) tool with a magnification of $\times 20,000$ as shown in Fig. 3. Nanosilver used for the TEM test was nanosilver formed from each of the galangal extracts, both red galangal extract and white galangal extract, and AgNO₃ solution with a ratio of 1:3.

The results of the TEM analysis showed that the nanosilver was well dispersed with mostly irregular shapes. The nanosilver produced from the reaction using red galangal extract reductant has a diameter of about 8-26 nm, while the diameter of the nanosilver produced from the reaction using a white galangal extract reducing agent is of about 10-26 nm. The measurement results using the UV-Vis spectrophotometer, which are strengthened by the TEM measurement results, show that the particle size of the nanosilver obtained is in accordance with the standard nanoparticle size, namely 1-100 nm [2].

The chemical content of each galangal extract was analysed using Shimadzu LCMS-8040 LC/MS, which has a library. The results are shown by the chromatogram in Fig. 4.

The nanosilver synthesis results were analysed using the Shimadzu LCMS-8040 LC/MS, which has a library, shown in Fig. 5.

The chromatograms in Figs. 4, a and 5, a show that there are 64 bioactive compounds detected in white galangal extract and undergo changes in concentration in nanosilver synthesis as shown in Table 6.

The chromatograms in Figs. 4, *b* and 5, *b* show that there are 74 bio-

TABLE 4. Size of the nanosilver particles formed using the white galangal reducing agent.

$Galangal extract + AgNO_3,$ (Volume:Volume)	λ, nm	Cluster diameter, nm					
1:1	415.40	16.69					
1:2	419.60	16.77					
1:3	421.60	16.85					

TABLE 5. Size of the nanosilver particles formed using the red galangalreducing agent.

$Galangal extract + AgNO_3,$ (Volume:Volume)	λ, nm	Cluster diameter, nm
1:1	414.20	16.61
1:2	416.60	16.70
1:3	419.60	16.77



Fig. 3. TEM results of the nanosilver using reducing agents: (a) red galangal extract and (b) white galangal extract.

active compounds detected in red galangal extract and undergo changes in concentration in nanosilver synthesis as shown in Table 7.

The chromatogram results in Figs. 4 and 5, which are clarified by Tables 6 and 7, show that the number of bioactive compounds detected in the extract of red galangal is more than that detected in the white galangal extract. There were 10 compounds, which were only detected in red galangal extract and were not detected in white galangal extract. These compounds are shown in sequence in Fig. 6, namely: p Cymene, Ocimene, Camphor, Linalool, α Copaene, α Farnesene, Allo Aromadendrene, Spathulenol, Guaiol, and β Carotene.

The chromatogram in Figs. 4, a and 5, a which is clarified by Ta-



Fig. 4. Chromatograms of white galangal extract (a) and red galangal extract (b).



Fig. 5. Nanosilver chromatograms of white galangal extract (a) and red galangal extract (b).

ble 6 shows that about 92% or 59 bioactive compounds in white galangal extract reduce their concentration on the reduction of Ag^+ to Ag^0 in the formation of nanosilver. This reduction is predicted to occur because the bioactive compounds undergo oxidation reactions. The value of the oxidation efficiency of these compounds was the same, which was about 1.79%.

Only about 8% or 5 bioactive compounds in white galangal extract that do not participate in reducing silver ions in nanosilver formation, namely: camphene, gallic acid, 1 acetoxychavicol acetate, 1 acetoxyeugenol acetate, and capsaicin. This is indicated by the concentration of these compounds not decreasing, the concentration even increased with a growth of 0.10-0.49%. This increase in concentration may be caused by these compounds being terminal compounds in the oxidation reaction of bioactive compounds, which act as reducing agents in the formation of nanosilver.

Table 7, which clarifies the chromatograms in Figs. 4, b and 5, b, shows that about 82% or 61 bioactive compounds in red galangal extract have reduced their concentration in nanosilver synthesis.

The oxidation efficiency at reducing the concentration of these bioactive compounds is on average around 4.04%, with the exception of galanganol, which has the smallest efficiency, namely 0.05%, and ellagic acid, which has the largest efficiency, namely 9.02%.

n nanosilver	
on	
extract	
galangal	
white	
in	
compounds	
bioactive	
of	
concentration	
$_{\mathrm{the}}$	
in	
Changes	
TABLE 6.	synthesis.

τ	oitsbixO Zoneioiffe	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.80	1.79	-2.11	-16.71	1.79	1.79
uo ui	Difference Concentrati	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.07	-0.10	-0.49	0.04	0.02
ration,%	final	0.65	0.47	1.11	0.58	0.30	0.47	0.75	0.28	2.00	1.10	0.28	3.66	4.69	3.39	2.01	1.29
Concent	initial	0.66	0.48	1.14	0.59	0.30	0.47	0.76	0.29	2.04	1.12	0.29	3.73	4.60	2.91	2.05	1.32
	Bioactive compounds	β Bisabolene	α Humulene	α Zingiberene	α Cadinene	Epizonarene	α Ylangene	α Bergamotene	α Santalene	<i>p</i> Methoxycinnamic acid ethyl ester	Eugenol acetate	Caryophyllene oxide	4 Hydroxy cinnamyl alcohol diacetate	1 Acetoxychavicol acetate	1 Acetoxyeugenol acetate	Galangin	Galanganal
	.0N	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.
τ	roitsbixO ₍₂₀₁₉ :11)	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	-60.54	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.80	1.79	1.79	1.79
uo ui	Difference concentrati	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	-0.17	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.04	0.01	0.02	0.03	0.01
cration,	final	0.96	0.74	0.45	0.76	0.28	0.46	0.20	0.60	1.35	1.13	0.66	2.11	0.45	1.31	1.40	0.60
Concent %	initial	0.98	0.75	0.46	0.77	0.29	0.29	0.20	0.61	1.38	1.15	0.67	2.14	0.46	1.33	1.42	0.61
	Bioactive compounds	4 Hydroxybenzaldehyde	Chavicol	α Pinene	β Pinene	Sabinene	Camphene	α Thujene	$\mathbf{Myrcene}$	4 Hydroxybenzoic acid	Carveol I	Carveol II	Cineol	Borneol	Fenchone	p Coumaryl alcohol	4 Terpineol
	.o ^N	1.4	2.	ы.	4.	ъ.	6.	7.	<u>%</u>	6	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.

	noitsbixO vənəiəiffə	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	-19.72	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79
	ni 92n9291110 concentration	0.06	0.05	0.04	0.06	0.04	0.08	0.07	-0.33	0.03	0.02	0.02	0.02	0.07	0.03	0.06	0.02
ation, %	final	3.49	2.78	2.00	3.03	2.33	4.47	3.68	2.00	1.51	0.89	1.15	1.11	4.01	1.55	3.19	1.25
Concentr	initial	3.56	2.84	2.04	3.08	2.38	4.55	3.74	1.67	1.54	0.90	1.17	1.14	4.08	1.58	3.25	1.27
	Bioactive compounds	Kaempferol	Galanganol A	Galanganol B	Kaempferide	3(17),12 Labdadiene 15,16 dial	Ellagic acid	Quercetin	Capsaicin	Galanal A	Galanolactone	Galanal B	$\mathbf{Aframodial}$	Chlorogenic acid	Galanganol C	Kaempferol 3 O rhamnoside	$\operatorname{Raffinose}$
	No.	49.	50.	51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.	61.	62.	63.	64.
	noitsbixO vənsisiffs	1.79	1.79	1.79	-13.33	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79
	ni 9508999999999999 1990999999999999999999999	0.01	0.05	0.02	-0.47	0.05	0.02	0.02	0.05	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02
ation, %	final	0.58	2.79	0.83	4.03	2.71	1.10	1.20	2.65	1.44	0.96	0.73	0.90	1.05	2.00	0.96	1.11
Concentr	initial	0.59	2.84	0.84	3.56	2.76	1.12	1.22	2.70	1.47	0.98	0.75	0.92	1.07	2.04	0.98	1.13
	Bioactive compounds	α Terpineol	Methyl cinnamate	Eugenol	Gallic acid	Chavicol acetate	Eugenol methyl ether	Methyleugenol	Coumaryl acetate	Thymol acetate	Geranyl acetate	Borneol acetate	Fenchyl acetate	Citronellyl acetat	Curcumene	β Caryophyllene	Sesquiphellandrene
	No.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.

Continuation TABLE 6.

n red galangal extract on nanosilver synthesis.
ounds in
e compo
bioactive
of
ration
concent
the
in
Changes
2
BLE
TA

		1																
	noitsbixO vənsiəiffs	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	-10.74
ז	Difference in concentratior	0.04	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.08	0.04	0.04	0.01	0.02	0.14	-0.46
ration, %	final	1.02	0.59	0.43	0.55	1.02	0.53	0.27	0.43	0.69	0.26	1.84	1.01	0.86	0.26	0.46	3.36	4.78
Concenti	initial	1.06	0.62	0.45	0.57	1.07	0.56	0.28	0.45	0.72	0.27	1.92	1.05	0.89	0.27	0.48	3.50	4.32
	Bioactive compounds	Sesquiphellandrene	β Bisabolene	α Humulene	Allo Aromadendrene	α Zingiberene	α Cadinene	Epizonarene	α Ylangene	α Bergamotene	α Santalene	<i>p</i> Methoxycinnamic acid ethyl ester	Eugenol acetate	Spathulenol	Caryophyllene oxide	Guaiol	4 Hydroxy cinnamyl alcohol diacetate	1 Acetoxychavicol acetate
	No.	38.	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.	54.
	noitsbixO vənsiəiffə	-7.50	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	-14.47	4.04	4.04	-18.34	-46.43	4.04	4.04	4.04
U I	ni 95nerence in Concentration	-0.07	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	-0.08	0.05	0.04	-0.09	-0.29	0.08	0.02	0.05
ation, %	final	0.99	0.52	0.67	0.31	0.41	0.69	0.26	0.26	0.18	0.66	1.24	1.03	0.56	0.93	1.93	0.41	1.20
Concentr	initial	0.92	0.54	0.70	0.33	0.43	0.72	0.27	0.27	0.19	0.57	1.29	1.08	0.48	0.63	2.01	0.43	1.25
	Bioactive compounds	4 Hydroxybenzaldehyde	p Cymene	Chavicol	Ocimene	α Pinene	β Pinene	Sabinene	Camphene	α Thujene	Myrcene	4 Hydroxybenzoic acid	Carveol I	Camphor	Carveol II	Cineol	Borneol	Fenchone
	No.	1.	<u>ہ</u> .	ы. С	4.	ы. С	6.	7.	<u>%</u>	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.

		Concent %	ration,	uoi ui s	л u		-	Concent %	cration,	uoi ui s	л́ u
No.	Bioactive compounds	initial	final	Difference Diratence	oitsbixO on9ioiff9	No.	Bioactive compounds	initial	final	Difference brancenter	oitsbixO on9ioitt9
18.	Linalool	0.76	0.73	0.03	4.04	55.	1 Acetoxyeugenol acetate	2.73	2.94	-0.21	-7.64
19.	p Coumaryl alcohol	1.34	1.71	-0.37	-27.75	56.	Galangin	1.92	1.84	0.08	4.04
20.	4 Terpineol	0.57	0.55	0.02	4.04	57.	Galanganal	1.24	1.19	0.05	4.04
21.	α Terpineol	1.13	1.09	0.05	4.04	58.	Kaempferol	3.34	3.20	0.13	4.04
22.	Methyl cinnamate	2.67	2.56	0.11	4.04	59.	Galanganol A	2.66	2.66	0.00	0.05
23.	Eugenol	0.79	0.76	0.03	4.04	60.	Galanganol B	1.91	2.05	-0.14	-7.07
24.	Gallic acid	3.34	3.74	-0.40	-11.88	61.	Kaempferide	2.89	2.99	-0.10	-3.31
25.	Chavicol acetate	2.59	2.48	0.10	4.04	62.	8(17),12 Labdadiene 15,16 dial	2.23	2.14	0.09	4.04
26.	Eugenol methyl ether	1.05	1.01	0.04	4.04	63.	Ellagic acid	4.27	3.89	0.39	9.02
27.	Methyleugenol	1.15	1.10	0.05	4.04	64.	Quercetin	3.51	3.37	0.14	4.04
28.	Coumaryl acetate	2.53	3.07	-0.54	-21.14	65.	Capsaicin	1.57	1.50	0.06	4.04
29.	Thymol acetate	1.38	1.33	0.06	4.04	66.	Galanal A	1.44	1.39	0.06	4.04
30.	Geranyl acetate	0.92	0.88	0.04	4.04	67.	Galanolactone	0.85	0.81	0.03	4.04
31.	Borneol acetate	0.70	0.67	0.03	4.04	68.	Galanal B	1.09	1.05	0.04	4.04
32.	Fenchyl acetate	0.86	0.83	0.03	4.04	69.	$\mathbf{Aframodial}$	1.07	1.02	0.04	4.04
33.	Citronellyl acetate	1.00	0.96	0.04	4.04	70.	Chlorogenic acid	3.83	3.99	-0.16	-4.29
34.	Curcumene	1.92	2.05	-0.14	-7.06	71.	Galanganol C	1.48	1.42	0.06	4.04
35.	α Copaene	0.43	0.41	0.02	4.04	72.	Kaempferol 3 O rhamnoside	3.05	2.93	0.12	4.04
36.	β Caryophyllene	0.92	0.88	0.04	4.04	73	$\operatorname{Raffinose}$	1.20	1.15	0.05	4.04
37.	α Farnesene	0.63	0.61	0.03	4.04	74	B Carotene	0.43	0.41	0.02	4.04

Continuation TABLE 7.



Fig. 6. Bioactive compounds detected only in red galangal extract.

About 18% percent or 13 bioactive compounds in red galangal extract do not participate in reducing silver ions in the formation of nanosilver. The bioactive compounds are 4 hydroxybenzaldehyde, myrcene, camphor, kaempferide, curcumene, galanganol B, chlorogenic acid, 1 acetoxyeugenol acetate, carveol II, p coumaryl alcohol, gallic acid, 1 acetoxychavicol acetate, and coumaryl acetate. The concentration of each of these compounds increased with a growth of about 0.6-0.54%.

4. CONCLUSION

Physically, red galangal and white galangal extracts are not too different as raw materials in green synthesis of nanosilver, except for differences in colour intensity. Chemically, about 10 more bioactive compounds were detected in red galangal extract than in white galangal extract. The percentage of bioactive compounds from the red galangal extract, which became the reducing agent in the nanosilver formation reaction, (81%) was smaller than the percentage of bioactive compounds from the white galangel extract (92%). The oxidation efficiency of bioactive compounds from red galangal extract (on average 4.04%, except for galanganol 0.05% and ellagic acid 9.02%) was greater than the oxidation efficiency of bioactive compounds from white galangal extract (average 1.79%). The nanosilver diameter resulting from the reduction reaction of each galangal extract on silver ion calculated based on UV-Vis spectra is almost the same, which is about 16-17 nm. This fact is reinforced by the TEM results which show that the nanosilver produced from the reaction using red galangal extract reducing agents has a diameter of about 8-26 nm, while the nanosilver diameter of the reaction using

white galangal extract is about 10-26 nm. These results indicate that the particle size of the nanosilver obtained is in accordance with the standard nanoparticle size, namely 1-100 nm.

REFERENCES

- 1. L. Ge, Q. Li, M. Wang, J. Ouyang, X. Li, and M. M. Xing, *Int. J. Nanomedicine*, 9: 2399 (2014).
- 2. V. Pareek, A. Bhargava, R. Gupta, N. Jain, and J. Panwar, Advanced Science, Engineering and Medicine, 9: 527 (2017).
- 3. O. Długosz and M. Banach, Journal of Cluster Science, 30: 541 (2019).
- 4. J. V. Baudrit, S. M. Gamboa, E. R. Rojas, and V. V. Martinez, *International Journal of Biosensors & Bioelectronics*, **5**, Iss. 5: 166 (2019).
- 5. X. F. Zhang, Z. G. Liu, W. Shen, and S. Gurunathan, *Int. J. Mol. Sci.*, **17**, Iss. 9: 1534, (2016).
- 6. S. Ahmed, M. Ahmad, B. L. Swam, and S. Ikram, *Journal of Advanced Research*, 7, Iss. 1: 17 (2016).
- N. Sahu, D. Soni, B. Chandrashekhar, D. B. Satpute, S. Saravanadevi,
 B. K. Sarangi, and R. A. Pandey, *International Nano Letters*, 6: 173 (2016).
- 8. N. M. Al-Enazi, International Journal of Pharmacology, 14, Iss. 3: 301 (2018).
- 9. I. G. M. Sanjaya, I. Ismono, T. Taufikurohmah, and A. P. Wardana, *Proc. of Seminar 'Advances in Engineering Research' (Sep. 22, 2018, Surabaya, Indonesia)*, vol. **171**, p. 79.
- 10. M.-A.-R. Hajzadeh, H. Ghanbari, Z. Keshavarzi, and J. T. Afshari, *Iranian Journal of Cancer Prevention*, 7, Iss. 3: 142 (2014).
- 11. X. Xia, B. H. May, A. L. Zhang, X. Guo, C. Lu, C. C. Xue, and Q. Huang, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, **2020**: 1 (2020).
- 12. J. Dong, X.-M. Zhu, F.-Y. Wu, B.-Q. Yang, H. Feng, Y.-F. Dong, W. Gu, and J. Chen, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **46**, Iss. 1: 91 (2020).
- 13. A. M. Basri, H. Taha, and N. Ahmad, Pharmacogn Rev., 11, Iss. 21: 43 (2017).
- 14. P. U. H. S. Karunarathne, M. G. Thammitiyagodage, and N. S. Weerakkody, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 8: 4582 (2018).
- 15. B. C. Joshi and A. Sundriyal, Inventi Rapid: Planta Activa, 2017, Iss. 2:1 (2017).
- 16. H. Lambers, S. Piessens, A. Bloem, H. Pronk, and P. Finkel, *International Journal of Cosmetic Science*, 28: 59 (2006).
- R. A. H. Al-Khuzai, M. K. Aboud, and S. K. Alwan, Journal of Physics: Conf. Series, 1294, Iss. 6: 062090 (2019); https://doi.org/10.1088/1742-6596/1294/6/062090
- 18. K. Anandalakshmi, J. Venugobal, and V. Ramasamy, *Appl. Nanosci.*, **6**: 399 (2016).
- 19. L. Mahmudin, E. Suharyadi, A. B. S. Utomo, and K. Abraha, *Journal of Modern Physics*, **6**, Iss. 8: 1071 (2015).
- T. Taufikurohmah, D. Soepardjo, R. Rusmini, and H. Armadianto, Proc. of Conf. 'Advances in Social Science, Education and Humanities Research' (Sep. 7, 2019, Surabaya, Indonesia), vol. 390, p. 146.
- 21. S. H. Lee and B.-H. Jun, Int. J. Mol. Sci., 20, Iss. 865: 1 (2019).
- 22. P. Oberbek, P. Kozikowski, K. Czarnecka, P. Sobiech, S. Jakubiak, and T. Jankowski, *J. Nanopart. Res.*, **21**, Iss. 222: 1 (2019).

PACS numbers: 81.07.Pr, 82.80.Pv, 87.15.Pc, 87.64.Dz, 87.64.ks, 87.80.Dj, 87.85.jf

Вплив наночастинок золота на цілісність білкової оболонки вірусів

Н. А. Курган, Л. І. Карбівська, Н. О. Зуєва, С. І. Шулима, В. Л. Карбівський

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

Методами рентґенівської фотоелектронної спектроскопії та спектрофотометрії досліджено взаємодію наночастинок золота з білковою оболонкою вірусу тютюнової мозаїки. Встановлено, що через взаємодію наночастинок золота з вірусом тютюнової мозаїки й утворення комплексів спостерігається зменшення енергії зв'язку остових електронів Au4f внаслідок металізації наночастинок Au³⁺ \rightarrow Au⁰. Через обробляння комплексів ультразвуком в Au4f-спектрах РФС з'являються зарядові стани, які свідчать про утворення окремих наноструктур з білкових фраґментів вірусів і наночастинок золота внаслідок руйнування білкової оболонки вірусів.

Interaction of gold nanoparticles with the protein shell of the tobacco mosaic virus is studied by x-ray photoelectron spectroscopy and spectrophotometry. As established, due to both the interaction of gold nanoparticles with the tobacco mosaic virus and the formation of complexes, a decrease in the binding energy of the Au4*f* core electrons by means of the Au³⁺ \rightarrow Au⁰ metallization of nanoparticles is observed. Due to the sonication of complexes, in the Au4*f* spectra of the XPS, charge states appear, which indicate the formation of individual nanostructures from protein fragments of viruses and gold nanoparticles due to the destruction of the protein shell of viruses.

Ключові слова: рентґенівська фотоелектронна спектроскопія, наночастинки золота, вірус тютюнової мозаїки, ультразвук.

Key words: x-ray photoelectron spectroscopy, gold nanoparticles, tobacco mosaic virus, sonication.

(Отримано 26 жовтня 2020 р.; після доопрацювання — 6 листопада 2020 р.)

751

1. ВСТУП

Віруси відіграють особливу роль у розробках нових застосувань нанотехнологій, оскільки мають унікальні властивості та функціонують як самозбірні наношаблони, а також легко модифікуються [1]. Віруси також володіють певною хемічною лабільністю, а також цілим набором позицій на поверхні віріонів для приєднання наночастинок металів, що відкриває перспективи створення різних функціональних наносистем. При цьому, як правило, пріоритетним є використання відповідних процесів, що відбуваються в природніх біонаносистемах [2]. Так, наприклад, здатність вірусів проникати в клітини може бути використана для створення внутрішньоклітинних нанозондів як наносенсорів для швидкої діягностики захворювань [3, 4], а також нового виду вакцин [5]. Вже сьогодні наночастинки золота використовуються в терапії раку, а також досліджуються в якості носіїв ліків, фототермічних аґентів, контрастних речовин і радіосенсибілізаторів [6, 7]. Підвищений інтерес викликають дослідження взаємодії наночастинок металів з білковою оболонкою вірусних частинок. Найкраще для таких досліджень підходять рослинні віруси, оскільки вони толерантні до організмів людей і тварин, можуть бути одержані у великих кількостях і здатні витримувати різні модифікування. Серед них найбільш перспективним матеріялом є вірус тютюнової мозаїки (ВТМ) [8], який має характерну структуру, що нагадує нанокабель — порожнисті білкові трубки, усередині яких проходить «жила» з РНК. Довжина вірусу складає $\cong 300$ нм, зовнішній діяметер — $\cong 18$ нм, внутрішній — 6 нм. Оскільки зовнішня поверхня віріону складається з великої кількости лізінових і аґрінінових радикалів, то за рахунок Ван дер Ваальсових взаємодій здійснюється зв'язок із наночастинками металів (зокрема, золота, срібла, міді, ніклю та ін.) [9].

2. ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Наночастинки золота (НЧ Au) в сферичній формі були одержані класичним цитратним методом Туркевича [10] при кип'ятінні розчину тетрахлороаурата Калію з додаванням розчину цитрату Натрію за схемою:

20 мл (1 мМ) KAuCl₄ + 2 мл (1%) Na₃C₆H₅O₇·2H₂O.

Перемішування проводилося до появи червоного кольору розчину, після чого відразу додавався етанол, щоб уникнути злипання наночастинок.

Для одержання гібридних наноструктур ВТМ і НЧ Au (ВТМ-

752

Au) очищені віруси ВТМ додавалися безпосередньо в процесі синтези наночастинок; одержана суміш витримувалася в магнетній мішалці 10 хв., після чого додавався відновник боргідрид Натрію NaBH₄. У роботі використовувався розчин вірусу тютюнової мозаїки у воді концентрацією у 200 мг/мл. За кімнатної температури віруси мають тенденцію злипатися між собою; щоб уникнути цього безпосередньо перед експериментом проводилося оброблення їх в ультразвуковій ванні протягом 30 хв. за частоти ультразвуку в 50 кГц та температури у 30°С.

Для останнього етапу дослідження проводилося оброблення одержаних гібридних наноструктур в ультразвуковій ванні протягом 30 хв. за частоти ультразвуку в 50 кГц і температури у 30°С з наступним відфільтровуванням на воронці Бюхнера.

Рент'енівські фотоелектронні спектри остових рівнів досліджуваних елементів були одержані на рент'енівському спектрометрі фірми 'JEOL' JSPM-4610. Робочий вакуум під час проведення експерименту був у 10^{-7} Па. Використовувалася алюмінійова анода з енергією лінії Al K_{α} у 1486,7 еВ. Роздільча здатність за енергією становила 0,1 еВ. Калібрування енергій зв'язку проводилося по 1*s*-лінії Карбону 284,0 еВ. Спектрофотометричні дослідження зразків проводилися на однопроменевому спектрофотометрі Spekol 1500 у діяпазоні довжин хвиль 190–1100 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Взаємодія наночастинок золота з ВТМ чітко проявляється на оптичних спектрах поглинання (рис. 1). До взаємодії з ВТМ наночастинки золота мають пік плазмонного резонансу на 522 нм, що



Рис. 1. Оптичний спектер наночастинок Au.¹

відповідає розміру частинок у 15–20 нм [11]. При взаємодії з вірусом спостерігається зміщення піку на 540 нм і поява піку на 260 нм, який відповідає піку поглинання РНК вірусу тютюнової мозаїки [12]. Можна зробити висновок, що для гібридних наноструктур ВТМ–Аи характерна наявність оптичної активности. Після оброблення ультразвуком одержаних наноструктур і фільтрування їх спостерігається пік плазмонного резонансу НЧ Аи на 524 нм і відсутність максимуму, властивого для вірусної РНК. Таким чином, ультразвукове оброблення призводить до розпаду гібридних наноструктур.

Для з'ясування механізмів поверхневої взаємодії НЧ Au з BTM були одержані рентґенівські фотоелектронні спектри остових електронів Au4f (рис. 2). РФС-спектри НЧ Au демонструють наявність двох особливостей на 83,0 і 86,6 eB, що відповідає пікам $\operatorname{Au4} f_{5/2}$ та $\operatorname{Au4} f_{7/2}$ відповідно. Для комплексів ВТМ-Аи ці піки знаходяться відповідно на 86,2 еВ і 82,5 еВ. Зменшення енергії зв'язку остових електронів Au4f при взаємодії наночастинок золота з ВТМ й утворенні комплексів ВТМ-Аи свідчить про збільшення електронної густини на атомах Ауруму та зростання частки йонної складової в загальному балансі хемзв'язку. Даний ефект зумовлений металізацією наночастинок золота $Au^{3+} \rightarrow Au^{0}$.

Після ультразвукового оброблення комплексів ВТМ-Аи РФСспектри Au4f зазнають істотних метаморфоз. Спостерігається істотна трансформація форми спектрів, зумовлена появою нових піків, детермінованих різними зарядовими станами атомів Ауруму (рис. 3). Піки на 83,0 еВ і 86,6 еВ відповідають пікам Au4 $f_{7/2}$ та Au4 $f_{5/2}$ НЧ золота до взаємодії (рис. 2) та свідчать про наявність НЧ золота, які не провзаємодіяли з білковою оболонкою вірусів, швидше за все, внаслідок зв'язування з іншими НЧ золота, що може свідчити про те, що тільки НЧ з малим розміром



Рис. 2. РФС-спектри Au4f до та при взаємодії НЧ Au з BTM.²



Рис. 3. РФС-спектри Au4f після взаємодії НЧ Au з BTM.³

мають здатність до зв'язування з віріонами ВТМ. Через вплив ультразвуку на такого роду комплекси відбувається їхній розпад.

Піки на 81,3 та 85,0 еВ відображають стан остових електронів золота $\operatorname{Au4} f_{7/2}$ та $\operatorname{Au4} f_{5/2}$, який відповідає комплексам BTM-Au. Спостерігається істотне зміщення енергії зв'язку остових електронів Au4f у сторону зменшення (рис. 3). Поява такого зарядового стану золота можлива за умови, коли при обробленні комплексів ВТМ-Аи ультразвуком відбувається руйнування білкової оболонки вірусів і утворення окремих наноструктур з білкових фраґментів вірусів і НЧ золота (рис. 4). Спостерігається збільшення неґативного некомпенсованого заряду на їхній поверхні, що і приводить до зміщення енергії зв'язку остових електронів Au4f у сторону зменшення. При цьому пік плазмонного резонансу зміщується на 2 нм, а не на 18 нм, як при утворенні комплексів ВТМ-Ац, тобто розмір частинок не збільшується і не відбувається утворення кластерів з наночастинок, що також свідчить про утворення саме окремих наноструктур з білкових фраґментів вірусів і НЧ золота.

Руйнування вірусної оболонки підтверджується фактом відсутности піку РНК вірусу на спектрах оптичного поглинання (рис. 1), одержаних на останньому етапі експерименту. Через оброблення ультразвуком розпадається білкова оболонка з наночастинками золота, і вільна РНК видаляється при відфільтруванні. В силу того, що РНК без білкової оболонки не несе вірусної небезпеки, описана методика може застосовуватися в медицині для створення вірусоподібних частинок (ВПЧ), які можуть бути використані для подолання проблем, пов'язаних з традиційними стратегіями вакцинації на основі вірусів, включаючи імуноген-



Рис. 4. Модель, який описує механізм руйнування протеїнових структур (капсидів) у вірусі тютюнової мозаїки за їхньої взаємодії з НЧ Аи (УЗ — вплив ультразвуку).⁴

ність, повернення до вірулентности інсерційного мутагенезу [13]. ВПЧ являють собою частинки, які дуже схожі на вірусні структури, але за своєю природою значно більш толерантні, оскільки не містять вірусного генетичного матеріялу [14, 15]. Створення подібних ВПЧ структур є більш безпечною альтернативою ослабленим вірусам, оскільки вони не реплікуються і не є інфекційними [16].

З іншого боку, з огляду на той факт, що поверхня людських і тваринних клітин складається з білкових структур, ця методика також може ефективно використовуватися для руйнування потенційно небезпечних новоутворень. Необхідною умовою такого застосування може бути використання механізму закріплення на поверхні ракових клітин з наступним локальним впливом ультразвуку задля їхнього руйнування.

4. ВИСНОВКИ

Методами рент'енівської фотоелектронної спектроскопії та спектрофотометрії досліджено взаємодію наночастинок золота з білковою оболонкою вірусу тютюнової мозаїки. Встановлено, що через взаємодію наночастинок золота з ВТМ й утворення комплексів ВТМ–Au спостерігається зменшення енергії зв'язку остових електронів Au4f, що свідчить про збільшення електронної густини на атомах Ауруму та збільшення частки йонної складової в загальному балансі хемзв'язку внаслідок металізації наночастинок Au³⁺ \rightarrow Au⁰.

Через оброблення ультразвуком комплексів ВТМ-Аu, що утворилися, в РФС-спектрах Au4f виявлено нові зарядові стани, які
свідчать про наявність НЧ золота з електронною структурою такою ж, як і до взаємодії з ВТМ, і окремих наноструктур з білкових фраґментів вірусів і НЧ золота, які утворилися внаслідок руйнування білкової оболонки вірусів через оброблення комплексів ВТМ-Аи ультразвуком.

Виявлений вплив ультразвуку та наночастинок золота на вірус тютюнової мозаїки може бути використаний у медицині як для розробки методів безпосереднього руйнування потенційно небезпечних новоутворень, так і для створення вірусоподібних частинок, які використовуються для вирішення проблем, пов'язаних з традиційними стратегіями вакцинації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- A. Liu, Viral Protein Cages as Building Blocks for Functional Materials (Enschede: University of Twente: 2017); https://doi.org/10.3990/1.9789036543873
- 2. S. Zhang, *Nature Biotechnology*, 2: 1171 (2003); https://doi.org/10.1038/nbt874
- M. E. Hamdy, M. Del Carlo, H. A. Hussein et al., J. Nanobiotechnol., 16, Article No. 48 (2018); https://doi.org/10.1186/s12951-018-0374-x
- A. M. Wen, M. Infusino, A. De Luca, D. L. Kernan, A. E. Czapar et al., Bioconjugate Chemistry, 26, No. 1: 51 (2015); https://doi.org/10.1021/bc500524f
- 5. S. Al-Halifa, L. Gauthier, D. Arpin, S. Bourgault, and D. Archambault, Front. Immunol., 10: 22 (2019); https://doi.org/10.3389/fimmu.2019.00022
- S. Jain, D. G. Hirst, J. M. O'Sullivan, *The British Journal of Radiology*, 85: 101 (2012); https://doi.org/10.1259/bjr/59448833
- B. D. White, Ch. Duan, and H. E. Townley, *Biomolecules*, 9: 202 (2019); https://doi.org/10.3390/biom9050202
- 8. M. Sarikaya, C. Tamerler, and A. Jen, Nature Materials, 2: 577 (2003).
- E. Dujardin, C. Peet, G. Stubbs, J. N. Culver, and S. Mann, *Nano Letters*, 3, No. 3: 413 (2003); https://doi.org/10.1021/nl034004o
- J. Turkevich, P. S. Stevenson, and J. Hiller, *Discuss. Faraday Soc.*, 11: 55 (1951); https://doi.org/10.1039/DF9511100055
- P. K. Ngumbi, S. W. Mugo, and J. M. Ngaruiya, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, **11**, Iss. 7 Ver. I: 25 (2018); https://doi.org/10.9790/5736-1107012529
- В. А. Тиманюк, Е. Н. Животова, *Биофизика* (Харьков: Национальный фармацевтический ун-т: 2003); V. A. Timanyuk and E. N. Zhivotova, *Biofizika* (Khar'kov: Natsional'nyy Farmatsevticheskiy Univ.: 2003) (in Russian).
- 13. J.-P. Y. Scheerlinck and D. L. Greenwood, *Drug Discov. Today*, 13: 882 (2008); https://doi.org/10.1016/j.drudis.2008.06.016
- 14. Q. Zhao, S. Li, H. Yu, N. Xia, and Y. Modis, *Trends Biotechnol.*, 31: 654 (2013); https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.09.002
- 15. J. Fuenmayor, F. Gòdia, and L. Cervera, New Biotechnol., **39**: 174 (2017); https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.07.010

16. C. Ludwig and R. Wagner, Curr. Opin. Biotechnol., 18: 537 (2007); https://doi.org/10.1016/j.copbio.2007.10.013

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Optical spectrum of Au nanoparticles.
² Fig. 2. XPS spectra of Au4*f* before and during the interaction of Au NPs with TMV.
³ Fig. 3. XPS spectra of Au4*f* after interaction of Au NPs with TMV.
⁴ Fig. 4. A model describing the mechanism of destruction of the protein structures (capsids) within the tobacco mosaic virus during their interaction with Au NPs (V3—sonication).

758

PACS numbers: 62.20.me, 81.16.Fg, 82.39.Jn, 87.16.dp, 87.16.dr, 87.16.Tb, 87.19.Ff

Розвиток повільної та швидкої втоми скелетних м'язів щурів за внутрішньом'язових ін'єкцій водорозчинних С₆₀-фуллеренів

Д. М. Ноздренко, К. І. Богуцька, І. В. Пампуха, Ю. І. Прилуцький

Київський національній університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01601 Київ, Україна

Показано, що внутрішньом'язові ін'єкції водорозчинних C_{60} -фуллеренів (доза 0,5 мг/кг) подовжують час настання втоми скелетного м'яза щурів внаслідок їхнього впливу на прооксидантно-антиоксидантний гомеостаз м'язової тканини. Вперше встановлено, що після введення C_{60} -фуллеренів пониження сили скорочення м'яза на 50% рівня від початкових значень відбувається практично у два рази повільніше, ніж у контролі, за стимуляції у 1 Гц (повільна втома м'яза) та на 45–55% повільніше за подразнення частотою у 2 Гц (швидка втома м'яза). Одержані дані свідчать про складність визначення оптимального моделю терапевтичного впливу C_{60} -фуллеренів на процеси втоми скелетної мускулатури, що потребує подальших досліджень *in vivo*.

Intramuscular injections of water-soluble C_{60} fullerenes (of 0.5 mg/kg dose) are shown to prolong the time of onset of skeletal muscle fatigue of rats due to their effect on the prooxidant-antioxidant muscle homeostasis. For the first time, it was found that, after the introduction of C_{60} fullerenes, the decrease of muscle-contraction force by 50% from the initial values is almost twice as slow as in control with stimulation of 1 Hz (slow muscle fatigue) and by 45–55% slower than stimulation with a frequency of 2 Hz (rapid muscle fatigue). The obtained data indicate the difficulty of determining the optimal model of therapeutic effect of C_{60} fullerenes on the processes of skeletal-muscle fatigue that requires further research *in vivo*.

Ключові слова: скелетний м'яз, динаміка м'язового скорочення, втома, С₆₀-фуллерен.

Key words: skeletal muscle, dynamics of muscle contraction, fatigue, C_{60} fullerene.

(Отримано 31 березня 2021 р.)

759

1. ВСТУП

Розуміння процесів формування втоми скелетних м'язів як захисного механізму від перевантажень організму є важливим для оцінки та «ключем» відновлення їхніх функціональних можливостей. Процес запобігання та корекції наслідків втоми — актуальна проблема, оскільки вона може проявлятися після різних за інтенсивністю та тривалістю фізичних навантажень і призводити до гострих, а згодом і хронічних патологічних процесів, значно понижуючи працездатність та якість життя людини загалом [1]. Фізіологічні порушення у функціонуванні м'язів з виникненням симптоматики втоми відбуваються під час отруєнь і механічних травм [2, 3]. Відомо, що в процесі формування м'язової втоми має місце порушення метаболізму [4], утворюються продукти неповного окиснення кисню (активні форми кисню (АФК)) [5]. Надмірне накопичення АФК (оксидативний стрес) може призводити до значних функціональних порушень, оскільки пошкоджуються різні компоненти клітин [6]. Прикладом цього є ініціювання перекисного окислення ліпідів (ПОЛ) біологічних мембран клітин, що сприяє порушенню їхньої структури та підвищенню проникности [7]. Захист клітини від таких пошкоджень забезпечується антиоксидантною системою організму. Як потенційні екзогенні антиоксиданти для корекції прооксидантно-антиоксидантного гомеостазу м'язової тканини за різних патологій можуть розглядатися біосумісні та водорозчинні С₆₀фуллерени [8–10]. Вони легко приєднують до шістьох електронів і завдяки цьому можуть діяти як потужні вловлювачі АФК у системах in vitro та in vivo [11-13].

Антиоксидантні властивості водорозчинних наночастинок C_{60} фуллеренів були випробувані за умов експериментальної ішемії м'язів, отруєнь і механічних травм [14–16]. Водночас, наявні експериментальні дані вказують на те, що у формуванні макропоказників нервово-м'язової активности бере участь значна кількість надзвичайно складних (нелінійних і нестаціонарних) процесів [17]. Вплив на ці процеси патологічних чинників веде або до повної дисфункції цих параметрів, або їхнього розсинхронізування. Внаслідок цього м'яз як динамічна система не здатний адекватно реалізовувати пули нейронної активности, що надходять з ЦНС [18]. Одним з відкритих питань досі залишається фізіологічна відмінність між формуванням швидкої втоми м'язів та її повільним виникненням. Важливість його вирішення пов'язана з адаптаційною корекцією патологій втоми різної генези.

Відтак, метою роботи було оцінити терапевтичний вплив водорозчинних С₆₀-фуллеренів на динаміку скорочення скелетного м'яза щурів за формування швидкої та повільної втоми внаслідок його тривалої активації.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліди на щурах виконували з дотриманням міжнародних рекомендацій щодо проведення медико-біологічних досліджень з використанням тварин. Протокол дослідження був затверджений комісією з питань біоетики Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з правилами «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються в експериментальних та інших наукових цілях» і нормами біомедичної етики, згідно із Законом України №3446-IV від 21.02.2006 р. (м. Київ) «Про захист тварин від жорстокого поводження» під час проведення медико-біологічних досліджень.

Для дослідження були використані щури-самці лінії Wistar масою у 135–140 г (*n* 6). При підготовці до експерименту анестезію тварин здійснювали внутрішньочеревним введенням нембуталу (40 мг/кг). Стандартна підготовка поряд з вищезазначеними заходами включала канюлювання (*a. carotis communis sinistra*) для введення фармпрепаратів і вимірювання тиску, трахеотомію, ламінектомію на рівні поперекового відділу спинного мозку. Камбалоподібний м'яз (*muscle soleus*) щура звільняли від оточуючих тканин; у дистальній частині перерізали його сухожильну частину упоперек. Для підготовки до модульованої електростимуляції еферентів у сеґментах L7-S1 перерізали вентральні корінці безпосередньо у місцях їхнього виходу зі спинного мозку.

Силу скорочення м'яза вимірювали за допомогою системи тензодатчиків, до передньої частини яких приєднувався сухожилок досліджуваного м'яза [19]. Для формування стимулювальних сиґналів використовували програмовані ґенератори сиґналів спеціяльної форми [20]. Розподілена стимуляція уможливила одержувати монотонне й однорідне скорочення м'яза за низькочастотної стимуляції окремих філаментів. Стимуляцію здійснювали електричними імпульсами частотою в 1 (повільна втома м'яза) та 2 (швидка втома м'яза) Гц через платинові електроди. Контроль зовнішнього навантаження на м'яз здійснювали за допомогою системи механостимуляторів. Збурення навантаження здійснювали лінійним електромагнетним двигуном.

Інтеґровану потужність м'яза розраховували як загальну площу під силовою кривою та представляли у відсотках від контрольних значень непошкодженого м'яза, яку брали за 100%. Цей параметер є маркером загальної працездатности м'яза за застосованих стимуляційних пулів. Його аналіза уможливлює оцінити м'язову активність у системі рівноваги «сила-зовнішнє навантаження», що є фізіологічним аналогом працездатности м'язової системи загалом, тобто визначає роботу, яку може виконати м'яз за одиницю часу за умов експерименту [19]. Для одержання водорозчинних C_{60} -фуллеренів було застосовано методу, яка ґрунтується на переведенні молекули C_{60} з толуолу у водну фазу з подальшим обробленням ультразвуком [21, 22]. Одержаний водний розчин C_{60} -фуллеренів є типовим колоїдним розчином, який містить як поодинокі молекули C_{60} (\cong 0,7 нм), так і її наноаґреґати діяметром \cong 1,2–100 нм [23]. Крім того, він виявився стабільним упродовж 18 місяців за температури у +4°С.

Терапевтичні ін'єкції С₆₀-фуллеренів у дозі 0,5 мг/кг маси тварини здійснювали внутрішньом'язово за 1 год до початку експерименту. Зазначимо, що використана доза С₆₀-фуллеренів є набагато нижчою за значення LD₅₀, яке становило 600 мг/кг ваги тіла за перорального введення щурам [24] та 721 мг/кг за внутрішньочеревного введення мишам [25].

Статистичне оброблення результатів досліджень проводили за методами варіяційної статистики за допомогою програмного забезпечення Origin 8.0.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У першій серії експериментів для забезпечення тривалого розвитку процесу втоми було проведено стимуляцію *muscle soleus* щурів електричними імпульсами частотою в 1 Гц без періоду релаксації. Час досягнення силою скорочення 50% рівня від початкових значень складав 3080 с (рис. 1 і 2). Зауважимо, що такі часові рамки характерні лише у випадку нативних щурів: навіть невелике пошкодження м'язів або отруєння їх веде до істотних змін цього параметра [26, 27]. Аналіза механограм м'язів після введення С₆₀фуллеренів показала, що за весь період стимуляції (3600 с) сила скорочення м'яза не зменшувалася до 50% рівня від контролю; таке зменшення відбулося лише після 4300 с стимуляції. Інтеґрована потужність м'яза збільшилася на 47% порівняно з контрольним значенням після введення С₆₀-фуллерену (рис. 2).

За стимуляції частотою у 2 Гц час досягнення силою скорочення м'яза 50% рівня від контролю істотно зменшився та склав 1890 с, а після ін'єкцій С₆₀-фуллеренів цей час збільшився до 2340 с. Інтеґрована потужність м'яза за стимуляції у 2 Гц збільшилася на 29% порівняно з контрольним значенням. Слід відзначити, що після введення С₆₀-фуллеренів сила ізометричного скорочення м'язів після деякого пониження знову досягала стаціонарного рівня. Це підтверджує те, що без введення препарату відбувається постійне пониження рівня розвитку сили скорочення м'яза упродовж усього періоду стимуляції, тоді як після аплікації С₆₀-фуллеренів таке пониження істотно сповільнюється.

Дані, одержані в експериментах (рис. 1 і 2), свідчать про те, що пониження сили скорочення м'яза після терапевтичного введення



Рис. 1. Криві ґенерації сили скорочення muscle soleus щурів, викликані безрелаксаційним подразненням електростимуляцією частотою в 1 і 2 Гц та тривалістю у 3600 с: механограми м'язів у контролі (а); механограми м'язів за терапевтичного введення С₆₀-фуллеренів (б); Δt_{50} — час зменшення максимальної сили скорочення до 50% від початкового рівня; S_1 і S_2 — інтеґрована потужність м'яза за весь період стимуляційного подразнення частотою в 1 і 2 Гц відповідно.¹

 C_{60} -фуллеренів відбувається практично у два рази повільніше, ніж у контролі, за стимуляції в 1 Гц та на 45–55% повільніше за подразнення частотою у 2 Гц. Максимально достовірне зменшення рівня сили, яку розвиває м'яз у межах усього періоду стимуляції за втоми після аплікації препарату, становило 23–26%, у той час як у контролі цей показник складав 56–58%. Також для усіх експериментальних тварин спостерігали різке падіння рівня зусилля у контролі й утримання або повільне його пониження після ін'єкції С₆₀фуллеренів. Це підтверджує одержані раніше дані щодо протекторного ефекту водорозчинних С₆₀-фуллеренів на функції імунної й антиоксидантної систем організму при запальних процесах [28–30]. Виявлені механізми дії цього препарату можуть позитивно впливати на процеси витривалости та відновлення активного функціонування м'яза за інактивації продуктів його метаболізму.

висновок

Таким чином, введення водорозчинних С₆₀-фуллеренів за низької



Рис. 2. Динамічні параметри скорочення muscle soleus щурів, викликані безрелаксаційним подразненням електростимуляцією частотою в 1 і 2 Гц та тривалістю у 3600 с: зміна інтеґрованої потужности м'яза (a); зміна часу досягнення 50% рівня максимальної сили скорочення м'яза (б). *p < 0.05, **p < 0.05 відносно групи control.²

терапевтичної дози веде до подовження часу настання втоми скелетного м'яза щурів і, відповідно, його активного функціонування аж до появи істотних проявів втоми. Причиною цього, поряд з потенційними іншими молекулярними механізмами, є вплив C_{60} -фуллеренів як потужніх антиоксидантів на прооксидантноантиоксидантний гомеостаз м'язової тканини щурів.

Водночас встановлено, що терапевтичні ін'єкції C_{60} -фуллеренів істотно впливають саме на розвиток повільної втоми м'яза порівняно з розвитком його швидкої втоми. Одержані результати вказують на складність визначення оптимального моделю терапевтичного впливу C_{60} -фуллеренів на процеси втоми скелетної мускулатури, необхідного для корекції її за широкого спектру можливих рухів.

Відтак, подальші системні дослідження *in vivo* сприятимуть розробці ефективних медичних нанотехнологій із застосуванням С₆₀-фуллеренів для профілактики втоми скелетних м'язів.

Автори висловлюють вдячність МОН України за надану фінансову підтримку для проведення цих досліджень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- 1. H. Johansson, U. Windhorst, M. Djupsjöbacka, and M. Passatore (Gävale, Sweden: Univ. Press: 2003); https://doi.org/10.1080/10582450802162265
- 2. O. M. Khoma, D. A. Zavodovs'kyĭ, D. N. Nozdrenko, O. V. Dolhopolov,

M. S. Miroshnychenko, and O. P. Motuziuk, *Fiziol. Zh.*, **60**, No. 1: 34 (2014); https://doi.org/10.15407/fz60.01.034

- D. M. Nozdrenko, M. S. Miroshnychenko, V. M. Soroca, L. V. Korchinska, and D. O. Zavodovskiy, Ukr. Biochem. J., 88, No. 2: 82 (2016); https://doi.org/10.15407/ubj88.02.082
- 4. U. F. Ervilha, D. Farina, L. Arendt-Nielsen, and T. Graven-Nielsen, *Exp. Brain Res.*, **164**, No. 2: 215 (2005); doi:10.1007/s00221-005-2244-7
- D. G. Allen, G. D. Lamb, and H. Westerblad, *Physiol. Rev.*, 88, No. 1: 287 (2008); doi:10.1152/physrev.00015.2007
- 6. D. Martarelli and P. Pompei, J. Sports Med. Phys. Fitness, 49, No. 1: 122 (2009).
- C. Richter, Chem. Phys. Lipids, 44, Nos. 2-4: 175 (1987); doi:10.1016/0009-3084(87)90049-1
- I. V. Vereshchaka, N. V. Bulgakova, A. V. Maznychenko, O. O. Gonchar, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, W. Moska, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mishchenko, and A. I. Kostyukov, *Front. Physiol.*, 9: 517 (2018); doi:10.3389/fphys.2018.00517
- O. O. Gonchar, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, I. V. Vereshchaka, T. Tomiak, U. Ritter, Yu. I. Prylutskyy, I. M. Mankovska, and A. I. Kostyukov, Oxidative Med. Cell. Longev., 2018: 2518676 (2018); doi:10.1155/2018/2518676
- T. Halenova, N. Raksha, O. Savchuk, L. Ostapchenko, Yu. Prylutskyy, U. Ritter, and P. Scharff, *BioNanoSci.*, 10, No. 3: 721 (2020).
- T. I. Halenova, I. M. Vareniuk, N. M. Roslova, M. E. Dzerzhynsky, O. M. Savchuk, L. I. Ostapchenko, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, and P. Scharff, RSC Adv., 6: 100046 (2016); https://doi.org/10.1039/C6RA20291H
- T. Halenova, N. Raksha, T. Vovk, O. Savchuk, L. Ostapchenko, Yu. Prylutskyy, O. Kyzyma, U. Ritter, and P. Scharff, *Int. J. Obes.*, 42, No. 12: 1987 (2018); doi:10.1038/s41366-018-0016-2
- H. M. Kuznietsova, O. V. Lynchak, N. V. Dziubenko, V. L. Osetskyi,
 O. V. Ogloblya, Yu. I. Prylutskyy, V. K. Rybalchenko, U. Ritter, and
 P. Scharff, Appl. Nanosci., 9, No. 5: 601 (2019); doi:10.1007/s13204-018-0700-5
- S. Yu. Zay, D. A. Zavodovskyi, K. I. Bogutska, D. N. Nozdrenko, and Yu. I. Prylutskyy, *Fiziol. Zh.*, 62, No. 3: 66 (2016); doi:10.15407/fz62.03.066
- D. M. Nozdrenko, D. O. Zavodovsky, T. Yu. Matvienko, S. Yu. Zay,
 K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, and P. Scharff, Nanoscale Res. Lett., 12, No. 1: 115 (2017); doi:10.1186/s11671-017-1876-4
- D. N. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, V. M. Soroca, K. I. Bogutska, N. E. Nuryshchenko, Yu. I. Prylutskyy, and A. V. Zholos, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 18, No. 1: 205 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.205
- D. N. Nozdrenko, A. N. Shut, and Yu. I. Prylutskyy, *Biopolym. Cell*, 21, No. 1: 80 (2005); http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006E0
- D. N. Nozdrenko and K. I. Bogutska, *Biopolym. Cell*, 21, No. 3: 283 (2005); http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006F3
- 19. D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovyi, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova,

T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomed. Res.*, **29**, No. 19: 3629 (2018); doi:10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055

- D. M. Nozdrenko, O. M. Abramchuk, V. M. Soroca, and N. S. Miroshnichenko, Ukr. Biochem. J., 87, No. 5: 38 (2015); doi:10.15407/ubj87.05.038
- A. Golub, O. Matyshevska, S. Prylutska, V. Sysoyev, L. Ped, V. Kudrenko, E. Radchenko, Yu. Prylutskyy, P. Scharff, and T. Braun, J. Mol. Liq., 105, Nos. 2-3: 141 (2003); https://doi.org/10.1016/S0167-7322(03)00044-8
- P. Scharff, L. Carta-Abelmann, C. Siegmund, O. P. Matyshevska,
 S. V. Prylutska, T. V. Koval, A. A. Golub, V. M. Yashchuk, K. M. Kushnir, and Yu. I. Prylutskyy, *Carbon*, 42, Nos. 5–6: 1199 (2004).
- Yu. Prilutski, S. Durov, L. Bulavin, V. Pogorelov, Yu. Astashkin,
 V. Yashchuk, T. Ogul'chansky, E. Buzaneva, and G. Andrievsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 324, No. 1: 65 (1998); https://doi.org:10.1080/10587259808047135
- N. Gharbi, M. Pressac, M. Hadchouel, H. Szwarc, S. R. Wilson, and F. Moussa, *Nano Lett.*, 5, No. 12: 2578 (2005); doi:10.1021/nl051866b
- S. V. Prylutska, A. G. Grebinyk, O. V. Lynchak, I. V. Byelinska, V. V. Cherepanov, E. Tauscher, O. P. Matyshevska, Yu. I. Prylutskyy, V. K. Rybalchenko, U. Ritter, and M. Frohme, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 27, No. 9: 715 (2019); doi:10.1080/1536383X.2019.1634055
- K. I. Bohuts'ka, Yu. I. Pryluts'kyĭ, and D. M. Nozdrenko, *Fiziol. Zh.*, 60, No. 1: 91 (2014).
- D. Nozdrenko, T. Matvienko, O. Vygovska, V. Soroca, K. Bogutska, A. Zholos, P. Scharff, U. Ritter, and Y. Prylutskyy, *Appl. Nanosci.* (2021); doi:10.1007/s13204-021-01703-z
- G. Didenko, S. Prylutska, Y. Kichmarenko, G. Potebnya, Y. Prylutskyy, N. Slobodyanik, U. Ritter, and P. Scharff, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 44, Nos. 2-3: 124 (2013); doi:10.1002/mawe.201300082
- Yu. I. Prylutskyy, I. V. Vereshchaka, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, O. O. Gonchar, O. A. Kyzyma, U. Ritter, P. Scharff, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mischenko, and A. I. Kostyukov, J. Nanobiotechnoly, 15, No. 1: 8 (2017); doi:10.1186/s12951-016-0246-1
- H. Kuznietsova, O. Lynchak, N. Dziubenko, T. Herheliuk, Yu. Prylutskyy, V. Rybalchenko, and U. Ritter, *BioImpacts*, 9, No. 4, No. 4: 227 (2019); doi:10.15171/bi.2019.28

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64, Volodymyrska Str., UA-01601 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Curves of generation of *muscle soleus* contraction force of rats caused by nonrelaxation electrical stimulation with a frequency of 1 and 2 Hz and a duration of 3600 s: mechanograms of muscles in control (a); mechanograms of muscles with therapeutic administration of C_{60} fullerenes (δ); Δt_{50} —time to reduce the maximum contraction force to 50% of the initial level; S_1 and S_2 —the integrated muscle power for the entire period of stimulation

with a frequency of 1 and 2 Hz, respectively. ² Fig. 2. Dynamic contraction parameters of rat muscle soleus caused by non-relaxation electrical stimulation with a frequency of 1 and 2 Hz and duration of 3600 s: change in the integrated muscle power (a); change in the time to reach 50% of the level of maximum muscle contraction force (6). *p < 0.05, **p < 0.05 compared to control.

© 2021 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.39.Jn, 87.16.dp, 87.16.dr, 87.16.Tb, 87.19.Ff, 87.85.Rs

Використання стимуляційних маркерів для аналізи терапевтичного впливу С₆₀-фуллерену на динаміку м'язового скорочення хронічно-алкоголізованих щурів

Д. М. Ноздренко¹, Ванг Нан², О. П. Мотузюк², О. В. Виговська³, К. І. Богуцька¹, П. Ю. Дрозд⁴, Ю. І. Прилуцький¹

¹Київський національній університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01601 Київ, Україна ²Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна ³Національний медичний університет імені О. О. Богомольця, бульв. Тараса Шевченка, 13, 01601 Київ, Україна ⁴Національний університет біоресурсів і природокористування України, вул. Героїв Оборони, 15, 03041 Київ, Україна

Досліджено дію водного розчину C_{60} -фуллерену на динамічні параметри скорочення скелетних м'язів хронічно-алкоголізованих щурів з тривалістю алкоголізації у 2, 4 та 6 місяців. C_{60} -фуллерен у дозі 1 мг/кг вводили внутрішньочеревно упродовж п'ятьох останніх днів алкоголізації. Зміни часу початку силової відповіді м'яза використовували як маркер для оцінки рівня пошкоджень міоцитів нервово-м'язового препарату та тяжкости перебігу алкоголізації піддослідних тварин. Встановлено виражений захисний ефект водного розчину C_{60} -фуллерену на динаміку м'язового скорочення за розвитку алкогольної міопатії у тварин, що уможливлює використання його як принципово нового лікарського засобу у терапії м'язових патологій.

The effect of C_{60} fullerene aqueous solution on the dynamic parameters of skeletal muscle contraction of chronic alcoholic rats with duration of alcoholization of 2, 4 and 6 months is studied. C_{60} fullerene at a dose of 1 mg/kg is administered intraperitoneally during the last five days of alcoholization. Changes in the time of onset of muscle strength response are used as a marker to assess the level of myocyte damage and the severity of alcoholization in experimental animals. A pronounced protective effect

767

of C_{60} fullerene aqueous solution on the dynamics of muscle contraction with the development of alcoholic myopathy in animals is revealed that allows its use as a principally new drug in the treatment of muscle pathologies.

Ключові слова: скелетний м'яз, динаміка м'язового скорочення, С₆₀фуллерен, хронічно-алкоголізовані щури.

Key words: skeletal muscle, dynamics of muscle contraction, C_{60} fullerene, chronic alcoholic rats.

(Отримано 31 січня 2021 р.)

1. ВСТУП

768

Тривале вживання алкоголю викликає погіршення функціонального стану скелетних м'язів. Наприклад, люди можуть відчувати втому, виявляти біохемічні і морфологічні реакції та дискомфорт у м'язах, мати проблеми з ходою й ослаблені м'язи. Опитування людей, хворих на алкоголізм, показало, що половина з них страждала від м'язової втоми, а чверть — від атрофії м'язів [1]. Біопсія виявила значне зменшення діяметра м'язових волокон, а пошкодження виникали лише у м'язових волокнах II типу [2]. У дослідженні [3] встановлено, що алкогольна міопатія була найбільш поширеною, ніж інші захворювання, спричинені алкоголізмом (зокрема, цироз, кардіоміопатія або нейропатія). Розкладання м'язового білка спричинене дією вільних радикалів, які ґенеруються у значних кількостях в алкоголізованих тканинах. Експерименти на щурах засвідчили, що тривалий прийом алкоголю може зменшити вміст м'язових білків і синтезу білка м'язових волокон II типу, що стимулює подальші дослідження того, як алкоголь змінює функції синтези білка та шляхів передачі сиґналу [4]. Застосування розумного режиму годування алкоголем для тривалого введення показує, що м'язова маса волокон II типу у піддослідних щурів менша, ніж у контрольної групи тварин [5]. Також помітні зміни в РНК м'язів щурів за тривалого вживання алкоголю, що також здатне порушити синтезу м'язового білка [6].

Дослідження дії такого потужнього антиоксиданта як C_{60} фуллерен [7, 8] на динамічні параметри скорочення пошкоджених м'язів виявили значний позитивний терапевтичний ефект [9, 10]. Показано, що C_{60} -фуллерен може відновити атрофію скелетних м'язів і втому, викликані певними захворюваннями [11, 12]. Однак у аналізі такої складної та поліорганної патології як алкогольна міопатія на одержані результати впливає ціла низка чинників, зміна яких може бути не пов'язана з використаним терапевтичним аґентом. Оскільки динаміку скорочення м'яза визначають специфічні механізми взаємодії мотонейронних пулів (через активацію мотонейронів та взаємодій актинових і міозинових міофіламентів), патології різної генези здатні впливати на весь ланцюг процесу скорочення [13, 14]. У формуванні макропоказників нервово-м'язової активности за розвитку міопатій бере участь велика кількість надзвичайно складних і часто нестаціонарних процесів. Вплив на ці процеси патологічних чинників призводить або до повної дисфункції цих параметрів, або до їхнього розсинхронізування. Відтак, цілий м'яз як динамічна система не в змозі адекватно реалізовувати пули нейронної активности, які надходять із ЦНС. Характер і рівень таких дисфункцій напряму пов'язаний із рівнем розвитку патологічних процесів в організмі, аналізу багатьох з яких наразі може бути проведено виключно на феноменологічному рівні.

За розвитку патологічних станів у м'язовій системі часові параметри проведення стимуляційних пулів по аксонах не є постійними. Дослідження часових затримок проведення імпульсів за розвитку м'язових патологій уможливлює оцінити рівень патологічних змін у нервово-м'язових препаратах за тривалих статичних реакцій м'язової системи [15]. Таким чином, аналіза змін часу початку силової відповіді м'яза хронічно-алкоголізованих тварин, викликаної послідовними стимулювальними пулами [16], уможливила оцінити як тяжкість перебігу алкогольної міопатії, так і терапевтичну ефективність використаного антиоксиданту — C_{60} -фуллерену.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експерименти проводили на 70 щурах-самцях лінії Wistar віком у 3 місяці масою у 170±5 г. Протокол дослідження був затверджений комісією з питань біоетики ННЦ «Інститут біології та медицини» Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з правилами «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються в експериментальних та інших наукових цілях» і нормами біомедичної етики, згідно із Законом України № 3446-IV від 21.02.2006 р. (м. Київ) «Про захист тварин від жорстокого поводження» під час проведення медико-біологічних досліджень.

Анестезію тварин здійснювали внутрішньочеревним введенням нембуталу (40 мг/кг). Стандартна підготовка включала канюлювання (a. carotis communis sinistra) для вимірювання тиску та ламінектомію на рівні поперекового відділу спинного мозку. *Muscle soleus* звільняли від оточуючих тканин, у дистальній частині перерізали його сухожильну частину упоперек. Для підготовки до модульованої стимуляції еферентів у сеґментах L4–L5 перерізали вентральні корінці безпосередньо в місцях їхнього виходу зі спинного мозку. Дослідження динамічних параметрів м'язового скорочення проводили за використання методи модульованої стимуляції еферентів [17]. Стимуляцію еферентів здійснювали електричними імпульсами тривалістю у 2 мс, сформованими за допомогою ґенератора імпульсів. Контроль зовнішнього навантаження на м'яз здійснювали за допомогою системи механостимуляторів. Значення сили скорочення м'яза вимірювали за допомогою тензодатчиків [18].

Для одержання водного розчину С₆₀-фуллеренів змішували насичений розчин С₆₀-фуллерену в толуолі (чистота > 99,5%), де його концентрація відповідає максимальній розчинності \cong 2,9 мг/мл, і такий же об'єм дистиляту у відкритому стакані [19, 20]. Утворені водні фази піддавали дії ультразвуку. Одержаний водний колоїдний розчин С₆₀-фуллеренів за вихідної концентрації у 0,15 мг/мл був стабільним упродовж 18 місяців за температури у +4°C.

Тварини, відібрані для експерименту, були розділені на 7 експериментальних груп: інтактні тварини, алкоголізовані тварини з тривалістю алкоголізації у 2, 4 та 6 місяців і такі ж групи з терапевтичним введенням C_{60} -фуллерену. Водний розчин C_{60} фуллерену у дозі 1 мг/кг вводили тваринам внутрішньочеревно упродовж п'ятьох останніх днів алкоголізації.

У літературі описано декілька варіянтів відтворення моделю експериментально-індукованого алкоголізму у щурів. Нами було обрано методу Халілова-Закіхорджаєва [21], яка є найбільш зручною для індукції хронічної алкогольної інтоксикації у щурів завдяки ефективності способу введення тварині добового об'єму алкоголю та можливості легко його контролювати. Згідно з цією методикою, один раз на добу одержували 40% етиловий спирт (одержаний шляхом розведення 96% етилового спирту («Біо-Фарма ЛТД», Україна) дистильованою водою) з розрахунку подальшого введення тваринам дози у 2 мл/100 г маси. Для визначення середнього індивідуального добового об'єму алкоголю тварин зважували один раз на тиждень кантарними електронними вагами-безміном WH-A08. Для введення 40% етилового спирту використовували металевий катетер. Тварини з контрольної (інтактної) групи аналогічним чином одержували еквівалентний об'єм дистильованої води.

Обробку результатів дослідження проводили методами варіяційної статистики за допомогою програмного забезпечення Origin 8.0. Відмінності між експериментальними групами були виявлені за допомогою однофакторної дисперсійної аналізи з подальшим тестом множинного порівняння Бонферроні. Значення p < 0,05вважалися значущими.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Високочастотна стимуляція периферичних аферентів, що формує моносинаптичні контакти з мотонейроном, забезпечує ефективне підсумовування послідовних потенціялів дії та стійку деполяризацію клітинної мембрани. При цьому частота імпульсації визначається середнім рівнем деполяризації мембран і підвищується із зростанням частоти стимуляції.

За розвитку патологічних процесів, пов'язаних з алкогольною міопатією, та застосування безрелаксаційної стимуляції заданої тривалости має місце адаптаційне зменшення часу проведення стимуляційних імпульсів (рис. 1). Зміну цього показника можна



Рис. 1. Зміна часу початку силової відповіді м'яза у щурів з алкогольною міопатією без (a) та за терапевтичного введення водного розчину С₆₀-фуллерену (б), викликана 10 послідовними пулами електростимуляції частотою у 50 Гц: cont — механограма групи контрольних щурів; 1, 2, 3 — механограми за 2-, 4- і 6-місячної алкоголізації тварин; 4, 5, 6 — механограми за 2-, 4- та 6-місячної алкоголізації тварин за терапевтичного введення водного розчину С₆₀-фуллерену; Δt_1 — час між двома послідовними пулами стимуляції; Δt_2 — час початку м'язової відповіді на застосовану стимуляцію.¹

вважати характерним маркером наявности патологічних процесів у нервово-м'язовому препараті при застосуванні стимуляційних сиґналів, близьких до фізіологічних параметрів. Аналіза змін часу початку силової відповіді *muscle soleus*, викликаних стимуляційним пулом частотою у 50 Гц у щурів з алкогольною міопатією, показала значну затримку часу початку силової відповіді зі зростанням тривалости алкоголізації тварин.

При застосуванні 10 послідовних стимуляційних пулів виявлено незначне збільшення часу початку силових відповідей м'яза за тривалости алкоголізації тварин упродовж 2 місяців від $107 \pm 1\%$ при першому пробігу до $111 \pm 2\%$ при десятому пробігу відповідно (рис. 2). Слід зазначити, що зі збільшенням кількости скорочень цей параметер зростав лише на 3%.

Зі збільшенням тривалости алкоголізації до 4 і 6 місяців цей показник збільшився до $115 \pm 1\%$ (перший пробіг) і $121 \pm 1\%$ (де-



Рис. 2. Зміна часу початку 10 послідовних безрелаксаційних силових відповідей м'яза щурів з алкогольною міопатією тривалістю у 2 (*a*), 4 (б) та 6 (*в*) місяців, викликаних послідовними пулами електростимуляції частотою у 50 Гц. Дані представлено у відсотках від контрольних значень, прийнятих за 100%; control — контрольні значення; *p < 0.05 щодо групи control; **p < 0.05 щодо групи alcohol.²

сятий пробіг) та $142 \pm 1\%$ і $167 \pm 1\%$ відповідно (рис. 2). З представлених даних видно, що час початку скорочення м'яза лінійно зростав зі збільшенням кількости скорочень. Можна зробити висновок про наявність нейропатичних і міотичних змін, пов'язаних з неможливістю реалізації ґенерації послідовних 10 стимуляційних імпульсів без істотних фізіологічних порушень міопатичного походження.

За одержаними даними, викликана міопатія призводить до значних дисфункцій при передачі стимуляційного сиґналу на ефектор [22, 23]. З наближенням параметрів стимуляції сиґналу до фізіологічного рівня дисфункції нейром'язової активности зростають до рівня, здатного порушити загальну динаміку скорочувального процесу. Швидкі процеси збудження скорочувального апарату за тривалої активації м'язових волокон із виникненням міопатичних пошкоджень зазвичай зазнають повільного та стійкого модифікування, яке частково може бути пов'язане з фосфорилюванням легких ланцюгів міозину, розташованих у шийці містка. Більш повільний процес дефосфорилювання за тривалої безперервної активації м'язового волокна викликає стійке фосфорилювання міозину, що збільшує рухливість містків або змінює їхню орієнтацію [24]. Ці процеси дуже швидкі за нормальних умов і відбуваються майже миттєво. За міопатичних порушень мембранного комплексу вільними радикалами виникає компенсаторна затримка збудженняскорочення міоцитів, рівень якої пов'язаний саме з внутрішньоклітинними патологічними змінами [25].

Таким чином, використання такого маркеру як *зміна часу початку силової відповіді м'яза* уможливлює встановити тяжкість перебігу алкоголізації піддослідних тварин і рівень міотичних пошкоджень нервово-м'язового препарату.

Аналіза амплітудно-швидкісних змін силової відповіді активного м'яза дає можливість оцінити ефективність впливу терапевтичних препаратів на ці процеси (рис. 1, σ i 2).

За введення водного розчину С₆₀-фуллерену та тривалости алкоголізації тварин упродовж 2 місяців час затримки силової відповіді м'яза збільшився на $4 \pm 1\%$. Слід зазначити, що зі збільшенням кількости скорочень цей параметер не змінювався взагалі. Зі зростанням тривалости алкоголізації до 4 і 6 місяців цей показник збільшився до $107 \pm 1\%$ та $111 \pm 1\%$ відповідно. У цих випадках упродовж усіх 10 безрелаксаційних скорочень час затримки силової відповіді м'яза змінився лише на 2-3% (рис. 2).

Внаслідок розвитку описаних дисфункцій нервово-м'язового комплексу виникає необхідність ґенерування мотонейронами достатньо потужніх динамічних стимуляційних розрядів для відновлення безпомилкової роботи м'язової системи. Таким чином, за одних і тих рівнів стаціонарної фази еферентної команди збільшення тривалости попередньої динамічної компоненти не лише сповільнює виникнення силової відповіді м'яза, але й веде до зменшення максимальної силової ґенерації [26]. Ці процеси відіграють ключову роль у позиціонувальних рухах кистей і пальців рук. Описані порушення у системі контролю цих процесів здатні викликати серйозні фізіологічні проблеми.

Незважаючи на появу нових експериментальних підходів до аналізи процесів нервово-м'язової реґуляції на мікрорівні, традиційні електрофізіологічні моделі з використанням нервовом'язового препарату мають першочергове значення [27]. Такі дослідження мають проводитися не лише з метою більш точної кількісної аналізи патологій м'язового скорочення, але й для детального вивчення сукупности центральних процесів, які беруть участь у реґуляції функцій м'яза.

Проведена аналіза динамічних характеристик різних ланок рухової системи дає уявлення про зміни у динаміці складних рухів, пов'язаних з точністним позиціонуванням суглобів, та її здатности проводити корекцію низхідних рухових команд з адаптаційними процесами у центральних нейронах. Для адекватного розуміння цих змін необхідний комплексний експериментальний підхід з можливістю одночасного контролю різних біомеханічних параметрів з різними амплітудно-часовими інтервалами та лабільною системою зовнішнього подразнення. Лише у цьому випадку з'являється можливість простежити зміни в реакції нервовом'язових препаратів на стимуляції за розвитку балістичних точністних позиційних рухів, аналіза яких буде важливою для розуміння рівня міопатичних патологій.

Отже, алкогольна міопатія призводить до значних морфологічних і функціональних змін м'язових волокон, причиною яких, на нашу думку, є виснаження клітинних енергетичних субстанцій і зміни концентрації йонів Кальцію у міоплазмі. Внаслідок цього відбувається порушення гомеостазу, втрата йонного ґрадієнту через клітинні мембрани та зростання часу початку силової відповіді м'яза. Патологічні зміни опосередковуються дією активних форм Оксиґену, які пошкоджують клітинні компоненти, зокрема сарколеми та мітохондрій, на тлі пригнічення антиоксидантних систем організму. Виражений протекторний ефект водного розчину С₆₀-фуллерену на морфологічні та силові характеристики м'язів алкоголізованих щурів можна пояснити мембранотропними та потужніми антиоксидантними властивостями цієї унікальної молекули [7, 8, 28–30].

4. ВИСНОВКИ

Використання стимуляційного маркеру, — зміна часу початку

силової відповіді м'яза, — дає змогу неінвазивною методою визначати рівень міотичних ушкоджень хронічно-алкоголізованих щурів. Аналіза одержаних механограм уможливлює оцінити терапевтичний ефект водного розчину С₆₀-фуллерену на процеси м'язового скорочення за розвитку алкогольної міопатії різного ступеня тяжкости. Запропонований методичний підхід може бути корисним при вивченні деґрадації скоротливої функції м'язів, а також пошуку ефективних метод терапії за порушень роботи опорно-рухового апарату, пов'язаних з міотичними ушкодженнями на тлі алкогольної інтоксикації організму.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- 1. F. C. Martin and T. J. Peters, *Clin. Sci. (Lond.)*, **68**, No. 6: 693 (1985); doi:10.1042/cs0680693
- V. R. Preedy, K. Ohlendieck, J. Adachi, M. Koll, A. Sneddon, R. Hunter, R. Rajendram, D. Mantle, and T. J. Peters, J. Muscle Res. Cell Motil., 24, No. 1: 55 (2003); doi:10.1023/a:1024842817060
- T. Nakahara, K. Hashimoto, M. Hirano, M. Koll, C. R. Martin,
 V. R. Preedy, Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab., 285, No. 6: E1273 (2003); doi:10.1152/ajpendo.00019.2003
- A. G. Paice, J. E. Hesketh, P. Towner, M. Hirako, T. J. Peters, and V. R. Preedy, *Addict. Biol.*, 8, No. 1: 97 (2003); https://doi.org/10.1080/1355621031000069945
- O. P. Motuziuk, D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, O. V. Remeniak, and Yu. I. Prylutskyy, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 17, No. 1: 207 (2019); https://doi.org/10.15407/nnn.17.01.207
- Y. Sancak, L. Bar-Peled, R. Zoncu, A. L. Markhard, S. Nada, and
 D. M. Sabatini, *Cell*, 141, No. 2: 290 (2010); doi:10.1016/j.cell.2010.02.024
- I. V. Vereshchaka, N. V. Bulgakova, A. V. Maznychenko, O. O. Gonchar, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, W. Moska, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mishchenko, and A. I. Kostyukov, *Front. Physiol.*, 9: 517 (2018); doi:10.3389/fphys.2018.00517
- O. O. Gonchar, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, I. V. Vereshchaka, T. Tomiak, U. Ritter, Yu. I. Prylutskyy, I. M. Mankovska, and A. I. Kostyukov, Oxid. Med. Cell. Longev., 2018: 2518676 (2018); doi:10.1155/2018/2518676
- S. Yu. Zay, D. A. Zavodovskyi, K. I. Bogutska, D. N. Nozdrenko, and Yu. I. Prylutskyy, *Fiziol. Zh.*, 62, No. 3: 66 (2016); doi:10.15407/fz62.03.066
- D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutskyy, V. F. Korolovych, M. P. Evstigneev, U. Ritter, and P. Scharff, *Fiziol. Zh.*, **61**, No. 2: 48 (2015); doi:10.15407/fz61.02.048
- D. M. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, K. I. Bogutska, P. Yu. Drozd, and Yu. I. Prylutskyy, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, No. 3: 449 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.449
- 12. D. M. Nozdrenko, O. P. Motuziuk, K. I. Bogutska, V. L. Osetskyi, and Yu. I. Prylutskyy, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 2:

399 (2019); https://doi.org/10.15407/nnn.17.02.399

- D. M. Nozdrenko, L. V. Korchinska, and V. M. Soroca, Ukr. Biochem. J., 87, No. 4: 63 (2015).
- O. M. Khoma, D. A. Zavodovs'kyi, D. N. Nozdrenko, O. V. Dolhopolov, M. S. Miroshnychenko, and O. P. Motuziuk, *Fiziol. Zh.*, **60**, No. 1: 34 (2014); https://doi.org/10.15407/fz60.01.034
- D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovyi, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova, T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomed. Res.*, 29, No. 19: 3629 (2018); doi:10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055
- S. C. Bodine, Int. J. Biochem. Cell Biol., 45, No. 10: 2200 (2013); doi:10.1016/j.biocel.2013.06.011
- D. M. Nozdrenko, O. M. Abramchuk, V. M. Soroca, and N. S. Miroshnichenko, Ukr. Biochem. J., 87, No. 5: 38 (2015); doi:10.15407/ubj87.05.038
- D. N. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, V. M. Soroca, K. I. Bogutska, N. E. Nuryshchenko, Yu. I. Prylutskyy, and A. V. Zholos, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 18, No. 1: 205 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.205
- S. V. Prylutska, O. P. Matyshevska, I. I. Grynyuk, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, and P. Scharff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 468, No. 1: 265 (2007); doi:10.1080/15421400701230105
- S. Prylutska, S. Politenkova, K. Afanasieva, V. Korolovych, K. Bogutska, A. Sivolob, L. Skivka, M. Evstigneev, V. Kostjukov, Yu. Prylutskyy, and U. Ritter, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 8: 1494 (2017); doi:10.3762/bjnano.8.149
- 21. M. H. Khalilov and Sh. Ya. Zakikhordzhayev, *Questions of Alcoholism Clinic* (Tashkent: 1983), p. 41.
- D. M. Nozdrenko, M. S. Miroshnychenko, V. M. Soroca, L. V. Korchinska, and D. O. Zavodovskiy, *Ukr. Biochem. J.*, 88, No. 2: 82 (2016); doi:10.15407/ubj88.02.082
- 23. A. Urbano-Márquez and J. Fernández-Sola, *Muscle Nerve*, **30**, No. 6: 689 (2004); doi:10.1002/mus.20168
- X. Zhang, S.-Y. Li, R. A. Brown, and J. Ren, Alcohol, 32, No. 3: 175 (2004); doi:10.1016/j.alcohol.2004.01.005
- D. M. Nozdrenko, S. Yu. Zay, O. P. Motuziuk, K. I. Bogutska, A. V. Ilchenko, and Yu. I. Prylutskyy, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, 16, No. 3: 585 (2018); https://doi.org/10.15407/nnn.16.03.585
- K. I. Bohuts'ka, Yu. I. Prylutskyi, and D. M. Nozdrenko, Fiziolio Zh., 60, No. 1: 91 (2014).
- D. M. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, K. I. Bogutska, O. Yu. Artemenko,
 O. V. Ilchenko, and Yu. I. Prylutskyy, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, 17, No. 3: 409 (2019); https://doi.org/10.15407/nnn.17.03.409
- 28. C. Schuetze, U. Ritter, P. Scharff, A. Bychko, S. Prylutska, V. Rybalchenko, and Yu. Prylutskyy, *Mater. Sci. Engineer. C*, **31**, No. 5: 1148 (2011).
- Yu. Prylutskyy, A. Bychko, V. Sokolova, S. Prylutska, M. Evstigneev,
 V. Rybalchenko, M. Epple, and P. Scharff, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, **59**: 398 (2016); doi:10.1016/j.msec.2015.10.049
- S. V. Prylutska, A. G. Grebinyk, O. V. Lynchak, I. V. Byelinska,
 V. V. Cherepanov, E. Tauscher, O. P. Matyshevska, Yu. I. Prylutskyy,
 V. K. Rybalchenko, U. Ritter, and M. Frohme, *Fullerenes, Nanotubes, Car-*

776

bon Nanostruct., 27, No. 9: 715 (2019); https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1634055

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64, Volodymyrska Str., UA-01601 Kyiv, Ukraine
²Lesya Ukrainka Volyn National University, 13, Voli Ave., UA-43025 Lutsk, Ukraine
³Bogomolets National Medical University of Kyiv, 13, Taras Shevchenko Blvd., UA-01601 Kyiv, Ukraine
⁴National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 15, Heroiv Oborony Str., UA-03041 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Change in the onset time of muscle force response in rats with alcoholic myopathy without (a) and with therapeutic administration of C_{60} fullerene aqueous solution (δ) caused by 10 consecutive pools of electrical stimulation with a frequency of 50 Hz: *cont*— mechanogram of control rats; 1, 2, 3—mechanograms for 2, 4 and 6 months of alcoholization of animals; 4, 5, 6—mechanograms for 2, 4 and 6 months of alcoholization of animals with therapeutic administration of C_{60} fullerene aqueous solution; Δt_1 —time between two consecutive stimulation pools; Δt_2 —time of the beginning of the muscular response to the applied stimulation. ² Fig. 2. Change in the time of onset of 10 consecutive non-relaxation force responses of the

² Fig. 2. Change in the time of onset of 10 consecutive non-relaxation force responses of the muscle of rats with alcoholic myopathy lasting 2 (*a*), 4 (*b*) and 6 (*c*) months caused by consecutive pools of electrical stimulation with a frequency of 50 Hz. Data are presented as a percentage of control values taken as 100%; *p < 0.05 relative to the control group; **p < 0.05 relative to the alcohol group.

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 19 випуск 3 (2021)

Підписано до друку 30.09.2021. Формат 70×100/16. Папір офсетний. Друк різографічний. Ум. друк. арк. 25,19. Обл.-вид. арк. 23,17. Наклад 80 прим. Зам. № 3

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



Засновник: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдіомова НАН України Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдіомова НАН України

Подписной индекс 94919 ISSN 1816-5230 Информация о подписке на сборник научных трудов «НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ» Редакция ежеквартального сборника научных трудов «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794; в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: 94919) извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска). Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты в гривнах: «Получателю»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУГКСУ в г. Киеве код банка 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Свидетельство плательщика налога № 36283185 ИНН 054173326066 Код назначения платежа: 25010100 Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ Основание: предоплата 100% в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»: «Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11⁶) на расчётный счёт № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ Основание: предоплата 100% При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу: РЙО (№ 83) ИМФ НАНУ, бульв. Акад. Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042 дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной. Периодичность — том из 4 выпусков в год. С учётом почтовой пересылки для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома - 1248 грн.; для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 36 US\$, тома - 144 US\$: для иностранных подписчиков вовне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 40 US\$ (36 EUR), тома - 160 US\$ (144 EUR). × Образец для оплаты годовой подписки Счёт-фактура «ПОСТАВЩИК»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины «ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11⁶) на расчётный счёт № UA60322313000002530800000067, МФО 322313 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ИМФ НАНУ

«Плательщик»:

Основание: предоплата 100%					
№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включая доставку почтой)	экз.	4	36 US\$	144 US\$
	Сумма к оплате				144 US

Індекс 94919