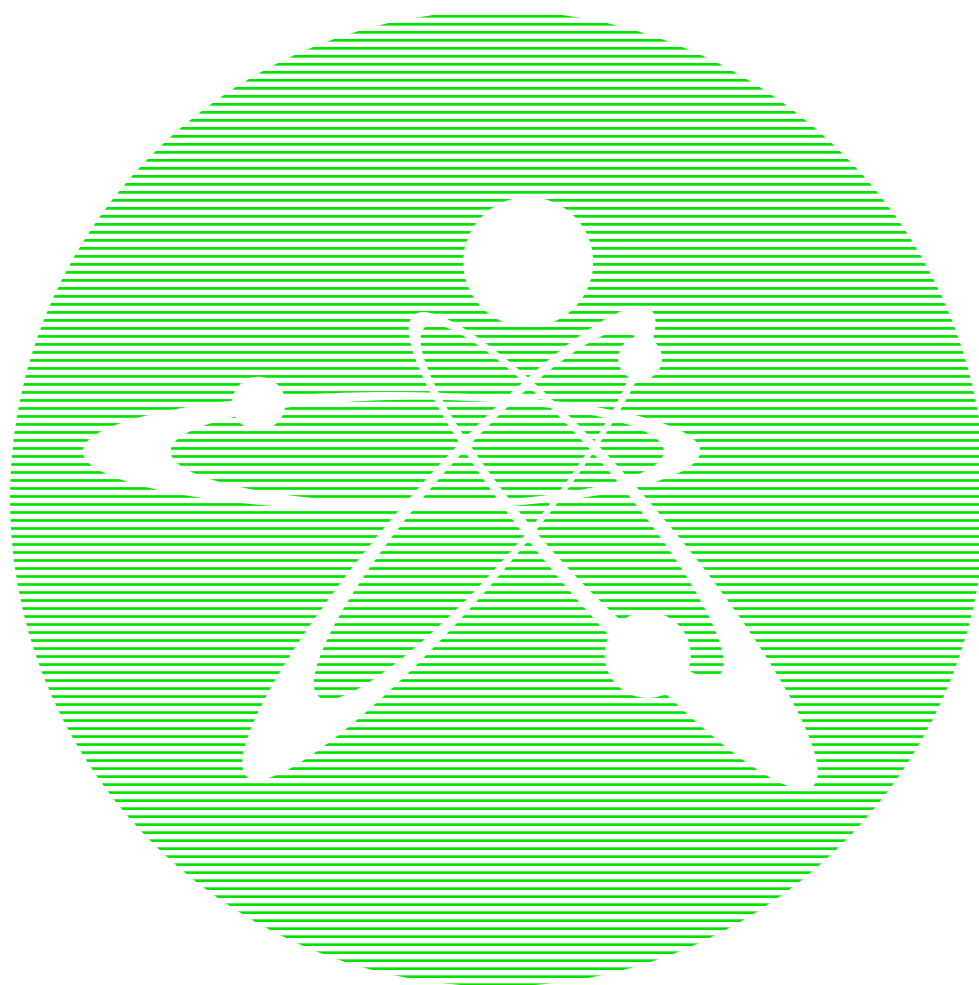


2023
ВЫПУСК 3

ISSN 1729-7516

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
Вестник



Вестник НЯЦ РК

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВЫПУСК 3(95), СЕНТЯБРЬ 2023

Издается с января 2000 г.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР – д.ф.-м.н., профессор БАТЫРБЕКОВ Э.Г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: д.ф.-м.н. СКАКОВ М.К. – заместитель главного редактора,
к.б.н. АЙДАРХАНОВ А.О., д.ф.-м.н. БУРТЕБАЕВ Н.Т., д.т.н. ВИЕЛЕБА В. (Польша), к.ф.-м.н. ВИТЮК В.А.,
к.ф.-м.н. ВУРИМ А.Д., д.т.н. ГРАДОБОЕВ А.В. (Россия), д.ф.-м.н. КОПНИЧЕВ Ю.Ф. (Россия),
д.ф.-м.н. МИХАЙЛОВА Н.Н., д.ф.-м.н. СОКОЛОВА И.Н., д.ф.-м.н. ТАЖИБАЕВА И.Л.,
Prof. Dr. Yoichi FUJII-E (Япония), PhD Takahiro HAYASHI (Япония)

ҚР ҰЯО Жаршысы

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ЯДРОЛЫҚ ОРТАЛЫҒЫНЫҢ
МЕРЗІМДІК ҒЫЛЫМИ-ТЕХНИКАЛЫҚ ЖУРНАЛЫ

3(95) ШЫҒАРЫМ, ҚЫРҚҮЙЕК, 2023 ЖЫЛ

NNC RK Bulletin

RESEARCH AND TECHNOLOGY REVIEW
NATIONAL NUCLEAR CENTER OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSUE 3(95), SEPTEMBER 2023

Журнал «Вестник НЯЦ РК» входит в перечень научных изданий, рекомендуемых Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности.

«ҚР ҰЯО жаршысы» журналы ғылыми қызметтің негізгі нәтижелерін жариялау үшін Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған ғылыми басылымдар тізбесіне кіреді.

The Journal “NNC RK Bulletin” is included in the list of scientific publications recommended by Committee for Quality Assurance in the Field of Science and Higher Education of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan for the publication of the main results of scientific activities.

СОДЕРЖАНИЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕАКТОРА БН-350	
Д. М. Асқар, Д. А. Мережко, М. С. Мережко, Д. Ж. Рахатов, Т. Е. Жарқынбек, В. К. Ю, К. В. Цай	5
СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ ВОСТОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ Г. ПАВЛОДАР	
А. А. Фаурат, Г. С. Ажаев, Е. З. Шакенов	13
ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ САВ-1 АМГ-2, ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ	
Ш. А. Аликулов, С. А. Байтелесов, Ф. Р. Кунгуров, Д. П. Таджибаев, Д. Д. Тожибоев	25
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ MgO НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ	
Д. И. Шлимас, А. Хаметова, А. Л. Козловский	33
ТРЕХМЕРНАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПОЛЕЙ РАДИОАКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЛЛИМИРУЮЩЕЙ ЗАЩИТЫ ДЛЯ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРА	
Ю. Е. Артамонов, П. Е. Кривицкий, А. А. Чернов, Ф. Ф. Жамалдинов, В. В. Божко	40
ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В АНИОННОЙ И КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ КРИСТАЛЛОВ $MgAl_2O_4$ ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА	
А. Акилбеков, А. Даулетбекова, А. Кирыков, Г. Аралбаева, Ж. Оспанова	48
ОЦЕНКА УЧАСТКА БАЛАПАН ПО СТЕПЕНИ РАЗВИТИЯ ПОСТВЗРЫВНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ	
И. О. Марченко, С. Б. Субботин, О. О. Марченко	54
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО-ПРОЧНОСТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОПЛИВНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОБЛУЧАТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА В ПРОГРАММЕ ANSYS	
Е. А. Қабдылқақов, А. С. Сураев	63
БИОЛОГИЯЛЫҚ ӨЗДІГІНЕН ЫДЫРАЙТЫН ПОЛИМЕР АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӨЗІРЛЕУ	
Қ. Ш. Шынжырбай, С. Азат, М. М. Матаев, Ұ. Е. Жантiekеев, Қ. Тоштай, Е. Сайлауханулы, Ж. Т. Тауанов, К. К. Кудайбергенов	72
ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТОЛУОЛА	
Е. А. Кожаметов, Н. М. Мухамедова, А. Ж. Миниязов, А. С. Уркунбай	81
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРОННО-ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЛУЧАТЕЛЬНОЙ КАПСУЛЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ РАДИАЦИОННОГО ОКРАШИВАНИЯ ТОПАЗОВ В РЕАКТОРЕ ВВР-К	
М. Т. Айткулов, Ш. Х. Гизатулин, А. М. Аханов, Н. К. Романова, К. С. Киселев, А. А. Шаймерденов, Ж. Т. Бугыбай, А. О. Бейсебаев	91
INFLUENCE OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF ACTIVATED CARBON “BAU-A” GRADE WITH HYDROGENIC ACID ON ITS SURFACE STRUCTURE	
E. Shaimardan, S. K. Kabdrakhmanova, M. M. Beisebekov, B. S. Selenova, N. Kantay, K. Akatan, Zh. Imangazinova, S. Sydykbayeva, Zh. Sagdollin	96
КҮКІРТ-ГИПС ҚОСПАСЫНЫҢ СУЛЫ СУСПЕНЗИЯСЫНЫҢ БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАР МЕН СУДА ЕРІГІШ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ КОМПОЗИЦИЯСЫ ҚАТЫСЫНДА ҚҰРЫЛЫМДАНУЫ	
Қ. Тоштай, Г. М. Абызбекова, С. Азат	103
ENCAPSULATION OF OIL SEEDS AS A SAFE SYSTEM FOR THE APPLICATION OF NON-TOXIC PLANT PROTECTION	
A. K. Kabdrakhmanova, E. Shaimardan, S. K. Kabdrakhmanova, K. Akatan, M. M. Beisebekov, E. Gerasimova, A. M. Maussumbayeva, R. A. Aubakirova, B. Oksikbaev	111

СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК ОРТОРОМБИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА В ТРЕКОВЫХ ТЕМПЛЕЙТАХ

Д. А. Джунисбекова, А. К. Даулетбекова, З. К. Баймуханов, Г. М. Баубекова, А. Д. Акылбекова..... 121

СИНТЕЗ БИОГЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭНДЕМИЧНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА

А. М. Жумабаев, Н. А. Айманова, А. Н. Алимханова, Н. Г. Сейтжапар, А. Т. Калкен, А. А. Машенцева, Д. Т. Нурпейсова..... 129

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТОКОВ В ЗОНЕ РАЗМЕЩЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ЛИТИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ТГА-ИССЛЕДОВАНИЙ

Е. В. Чихрай, Ж. А. Заурбекова, С. К. Аскербеков 137

ВЫБОР ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА-98 ИЗ ОТРАБОТАННЫХ $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – ГЕЛЬ-ГЕНЕРАТОРОВ

Д. С. Сайранбаев, А. Н. Гурин, Е. Т. Чакрова, З. В. Медведева, П. Рисс, М. Т. Айткулов, А. В. Кулаков, В. А. Захаров, Ж. Т. Бугыбай..... 148

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗВЕДКИ ПРИ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ РАЙОНОВ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ

В. Н. Шайторов, А. К. Жолдыбаев, Н. Н. Кушербаева, М. В. Шульга 153

STUDY OF THE INFLUENCE OF VARIATIONS IN THE PHASE COMPOSITION ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF FERROELECTRIC CaTiO_3 CERAMICS DOPED WITH Y_2O_3

М. V. Zdorovets, I. Zh. Zhumatayeva, A. L. Kozlovskiy, R. I. Shakirzyanov, A. V. Trukhanov 160

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Б. К. Рахадиллов, М. Б. Баяндинова, Д. Б. Буйткенов, Д. Н. Кәкімжанов, Л. Г. Журерова, Г. У. Ерболатова..... 168

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПОЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ЗАЛЕ РЕАКТОРА ИГР

А. К. Мухамедиев, А. Д. Вурим, И. В. Прозорова, А. А. Прозоров..... 174

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СПОСОБА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ

Л. Г. Сулюбаева, Б. К. Рахадиллов, Н. Е. Бердімуратов, З.А. Сатбаева 182

Исправление к статье**«ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДЕСОРБЦИИ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ ИЗ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ СТЕНКИ ТОКАМАКА КТМ»**

Е. Ю. Тулубаев, Ю. В. Понкратов, Ю. Н. Гордиенко, В. С. Бочков, К. К. Самарханов, С. В. Толмачев, А. Н. Слюянов, И. С. Карамбаева..... 192

Исправление к статье**«РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПЛАЗМЕННЫХ РАЗРЯДОВ НА ТОКАМАКЕ КТМ»**

С. А. Жүнісбек, Б. Ж. Чектыбаев, А. Д. Садыков, А. А. Жаксыбаева, Қ. Жәніс, Ә. Н. Мадиянова 193

СПИСОК АВТОРОВ..... 195

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-5-12>

УДК 620.193:620.197:669.017

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕАКТОРА БН-350

Д. М. Аскар^{1,2}, Д. А. Мережко¹, М. С. Мережко¹, Д. Ж. Рахатов¹,
Т. Е. Жаркынбек^{3,4}, В. К. Ю³, К. В. Цай^{1*}

¹ РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

² Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

³ АО «Институт химических наук им. А.Б. Бекутурова», Алматы, Казахстан

⁴ Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail для контактов: tsvkir@inp.kz

Статья посвящена исследованию стойкости конструкционных материалов реактора БН-350 к питтинговой коррозии в водной среде, содержащей ионы хлора, в присутствии органических ингибиторов коррозии. Представлены результаты ускоренных испытаний образцов аустенитных сталей 12X18H10T, 08X16H11M3T и феррито-мартенситной стали X13M2БФР (ЭП-450) на питтинговую коррозию в 10% водном растворе железа трихлорида гексагидрата без ингибитора и в присутствии различных концентраций ингибитора коррозии. Изучено влияние термообработки на питтингостойкость конструкционных сталей, обсуждается роль карбидных выделений типа МС и М₂₃С₆ в образовании питтинговых дефектов.

Ключевые слова: конструкционные стали, реактор, микроструктура, питтинговая коррозия, органические ингибиторы

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация в активных зонах ядерных реакторов под действием нейтронных потоков, градиентов температур и механических нагрузок приводит к накоплению радиационных дефектов и внутренних напряжений, повышению неоднородности химического состава и радиационно-индуцированным фазовым превращениям в структуре конструкционных сталей и сплавов. Изменение структурно-фазового состояния реакторных материалов ухудшает их стойкость к коррозионному воздействию (питтинговой (точечной) и интеркристаллитной (межзеренной) коррозии), что, в свою очередь, повышает риск хрупкого разрушения и может негативно сказаться на безопасности хранения отработавших конструкций активных зон [1–3]. Для предотвращения развития потенциально опасных коррозионных дефектов в отработавших тепловыделяющих сборках (ТВС) во время их нахождения в водных бассейнах выдержки актуальна разработка и совершенствование регламентов и средств уменьшения скорости коррозии реакторных материалов, находящихся в контакте с водной средой.

С целью уменьшения склонности сталей к питтинговой коррозии в промышленности широко используют неорганические ингибиторы, в состав которых входят соли цинка, меди, никеля, мышьяка и других металлов. Однако эффективность неорганических ингибиторов уменьшается в кислых средах, и наносит вред экологии из-за выработки токсичных для природы компонентов. Альтернативой может служить использование нетоксичных органических ингибиторов [4–7], которые представляют собой углеводородные или водно-спиртовые растворы орга-

нических фосфонатов и других полимеров с высокими ингибирующими свойствами. При этом фосфонаты выступают в роли поверхностно-активных веществ, замедляющих скорость коррозии путем формирования защитной пленки на поверхности стальных конструкций [8].

Цель настоящей работы: Определить стойкость реакторных нержавеющих сталей аустенитного и феррито-мартенситного класса к питтинговой коррозии в хлорсодержащей среде, без ингибитора и в присутствии органического ингибитора коррозии, и выявить структурный механизм образования питтинговых дефектов. Ингибитором служил синтезированный ранее 1-гидроксициклогексилдиметилфосфонат (оксифосфонат) [9].

МЕТОДЫ

Объектами исследования в работе являлись хромоникелевые нержавеющие стали аустенитного класса 12X18H10T, 08X16H11M3T и феррито-мартенситного класса X13M2БФР (ЭП-450), используемые в качестве материалов активных зон быстрых реакторов. В реакторе БН-350 (МАЭК, г. Актау, Республика Казахстан) из указанных аустенитных и феррито-мартенситных сталей были изготовлены защитные шестигранные чехлы ТВС и оболочки ТВЭЛОВ. В энергетических реакторах типа ВВЭР аустенитные нержавеющие стали используются в качестве материала выгородки активной зоны. Исходное состояние для аустенитных сталей – механико-термическая обработка (МТО) (20% ХД и последующий отжиг при 800 °С/1 час), для феррито-мартенситной стали – традиционная термическая обработка (ТТО) (нормализация при 1050 °С с закалкой в воду + отпуск при 720 °С/1 час с охлаждением на воздухе). Часть образ-

цов аустенитных сталей подвергли дополнительной термообработке – аустенизации при 1050 °С/30 минут в вакууме, не хуже 1 Па.

Химический состав исследуемых конструкционных сталей представлен в таблице 1. Содержание химических элементов в сталях определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью детектора X-Max (80 мм²) просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL). Содержание С, Р и S при ЭДС-анализе не рассматривалось.

Плоские образцы для исследований с размерами не менее 10 мм × 10 мм × 2 мм вырезали из стенок необлученных чехлов ТВС. Толщина образцов (2 мм) определялась толщиной стенки стандартного чехла. Поверхность образцов подготавливали согласно ГОСТ 9.912-89 с помощью механической шлифовки и полировки. Перед испытаниями образцы взвешивали на электронных аналитических весах KERN-770 с точностью 0,0001 г и измеряли их геометрические размеры. Микроструктуру конструкционных сталей исследовали с помощью оптических микроскопов Neophot-2 и MeF-2. Идентификацию вторичных выделений в сталях осуществляли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Для создания агрессивной коррозионной среды использовали 10% водный раствор железа треххлористого 6-водного FeCl₃ × 6H₂O (ГОСТ 4147). Раствор готовили из расчета 100 г кристаллогидрата соли на

900 мл дистиллированной воды и доводили до плотности 1,049 г/см³ (ГОСТ 9.912-89). До испытаний раствор выдерживали 24 часа в закрытой посуде. Испытания проводили в рамках гравиметрического метода, в стеклянных колбах объемом 100 мл при температуре 23–26 °С. Образцы выдерживали погруженными в коррозионный раствор последовательно в течение 5, 24, 48 и 72 часов. После каждого эксперимента образцы вынимали из раствора, продукты коррозии удаляли с помощью промывки образцов под струей водопроводной воды, ополаскиванием в дистиллированной воде и этиловом спирте с использованием ультразвуковой очистки, затем образцы высушивали и взвешивали.

В экспериментах использовали коррозионные растворы без ингибитора и с добавлением различных концентраций ингибитора. В качестве ингибитора коррозии использовали оксифосфонат – 1-гидроксидциклогексилди-метилфосфонат. Синтез оксифосфоната проводился в условиях реакции Абрамова (рисунок 1), при взаимодействии циклогексанона с эфиром фосфористой кислоты в соотношении 1:1 в 88 мл гексана при комнатной температуре, после охлаждения и добавления 3,5 мл метилата натрия в качестве катализатора. Готовый продукт был получен перекристаллизацией полученного осадка гексаном, в целях очистки от примесей.

Таблица 1. Химический состав исследуемых конструкционных сталей (в вес. %)

Материал	Источник данных	C	Fe	Cr	Ni	Ti	Si	Mo	Nb	V	Mn	Другие элементы
12X18H10T	ГОСТ 5632-72	<0,12	ост.	17,0–19,0	9,0–11,0	<0,8	<0,8	–	–	–	< 2,0	<0,035 P; <0,02 S; <0,4 Cu
	ЭДС-анализ	–	69,1	18,2	10,0	0,8	0,5	–	–	–	1,4	–
08X16H11M3T	ГОСТ 5632-2014	<0,08	ост.	15,0–17,0	10,0–12,0	≤0,1	0,4–0,8	2,0–2,5	–	–	1,0–1,7	<0,02 P; <0,02 S
	ЭДС-анализ	–	68,8	18,9	9,9	0,4	0,4	0,3	–	–	1,3	–
X13M2БФР (ЭП-450)	(12X12M2БФР) ТУ 14-3-1511-87	0,10–0,15	ост.	11,0–13,5	0,05–0,30	–	≤ 0,5	1,2–1,8	0,25–0,55	0,1–0,3	≤0,5	≤0,025 P; ≤0,015 S; ≤0,04 B
	ЭДС-анализ	–	84,9	12,8	0,2	–	0,3	1,0	0,1	0,2	0,5	–

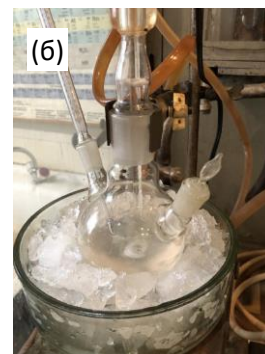
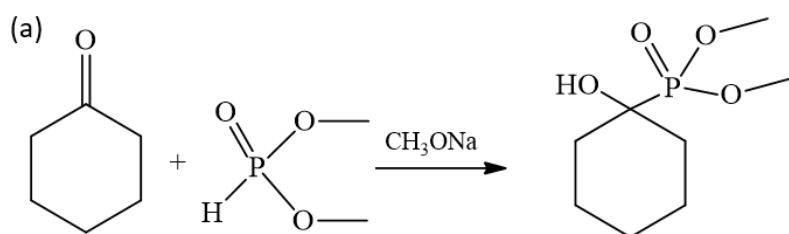


Рисунок 1. Базовая реакция синтеза оксифосфоната (а) и готовый продукт (б)

По результатам экспериментов были определены следующие показатели коррозионного повреждения: потери массы $\Delta m/S$ и средняя глубина коррозионного разрушения металла $[мм/год]$ $\Pi = 8,76 K_m/\rho$, где ρ – плотность стали $[г/см^3]$, S – площадь поверхности образца $[м^2]$. Здесь весовой показатель скорости коррозии $K_m = \Delta m / (S\tau)$ $[г/м^2 \cdot час]$, где τ – время нахождения образца в коррозионном растворе $[час]$.

Плотность стали определяли с помощью метода гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69, рабочая жидкость – этиловый спирт, плотность $0.801 г/см^3$) при комнатной температуре. Данные по плотности сталей с различной термической обработкой представлены в таблице 2.

Таблица 2/ Плотность конструкционных сталей чехлов ТВС в различном исходном состоянии

Материал	Плотность, $г/см^3$
08X16H11M3, МТО	$7,887 \pm 0,009$
08X16H11M3, аустенизация	$7,912 \pm 0,016$
12X18H10T, МТО	$7,883 \pm 0,008$
12X18H10T, аустенизация	$7,888 \pm 0,011$
X13M2БФР (ЭП-450), ТТО	$7,730 \pm 0,006$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потери массы в коррозионном растворе без ингибитора для конструкционных сталей реактора БН-350 в различном исходном состоянии приведены на рисунке 2.

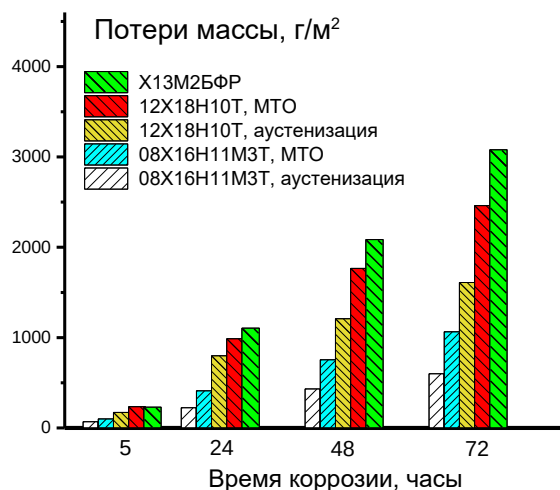


Рисунок 2. Потери массы образцов конструкционных сталей чехлов ТВС в растворе без ингибитора

Наибольшую склонность к питтинговой коррозии показала феррито-мартенситная сталь ЭП-450. Среди образцов аустенитных сталей наибольшую склонность к питтинговой коррозии имела сталь 12X18H10T в состоянии МТО, наименьшую – сталь 08X16H11M3T после аустенизации. Аустенизация повысила коррозионную стойкость материала по сравнению с исходной МТО-обработкой для аусте-

нитных сталей обоих марок. С увеличением времени нахождения в коррозионном растворе различия в потерях масс между образцами аустенитных сталей в разном исходном состоянии, возрастали.

Для объяснения полученных результатов проведен металлографический анализ структуры аустенитных сталей в состоянии МТО и после аустенизации (рисунок 3). В МТО-состоянии в сталях обоих марок наблюдалась высокая разнотернистость. На границах зерен и в матрице зерна присутствуют частицы вторичных выделений, которые можно идентифицировать на снимках по следам травления овальной формы. Размеры наиболее крупных выделений сравнимы с размерами мелких зерен. После аустенизации средний размер зерен увеличился, уменьшилась разнотернистость, повысилась доля равноосных зерен, размеры вторичных выделений, напротив, сократились. Таким образом, при аустенизации происходит частичное перерастование вторичных выделений в матрице, снижается площадь границ и дефектность зерен, что оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость стали. В результате, аустенитная сталь с более равновесной структурой зерен показала меньшую склонность к питтинговой коррозии, тогда как сталь в МТО-состоянии, с высокой гетерогенностью структуры зерен и наличием крупных выделений, имела гораздо большую склонность к развитию питтингов.

В стали 12X18H10T основным типом вторичных выделений являются глобулярные карбиды титана TiC, расположенные по границам зерен и в матрице (рисунок 4а). Часть карбидов достигает достаточно крупных размеров (до $0,5-1 мкм$ и более).

В стали 08X16H11M3T (рисунок 4б) преобладают карбиды титана, с размерами до $0,5 мкм$, образующие цепочки по границам зерен либо хаотично распределенные в матрице зерна. Локальный ЭДС-анализ показал повышенную концентрацию надразмерных атомов молибдена на частицах TiC, и, соответственно, обеднение матрицы зерна по титану и молибдену. Наличие остаточного высокотемпературного δ -феррита в аустенитной стали (рисунок 4б) также может усиливать ее склонность к образованию питтингов.

Микроструктура феррито-мартенситной стали ЭП-450 представлена на рисунке 5. Сталь имеет двухфазную структуру зерен феррита и мартенсита отпуска (сорбита) в соотношении 30% : 70%. Многочисленные глобулярные вторичные выделения типа $M_{23}C_6$ (где $M = Cr, Mo, Ni$), с размерами до $200 нм$, сосредоточены на границах пластин мартенситного пакета (рисунок 5б) или хаотично распределены в ферритном зерне. ЭДС – анализ частиц $M_{23}C_6$ показал обогащение по хрому и молибдену по сравнению с матрицей. Основная доля атомов ниобия связана с углеродом в крупных первичных карбидах MC-типа, с размерами от $0,2$ до $5 мкм$, в результате чего ЭДС-анализ показал низкое содержание Nb в матрице.

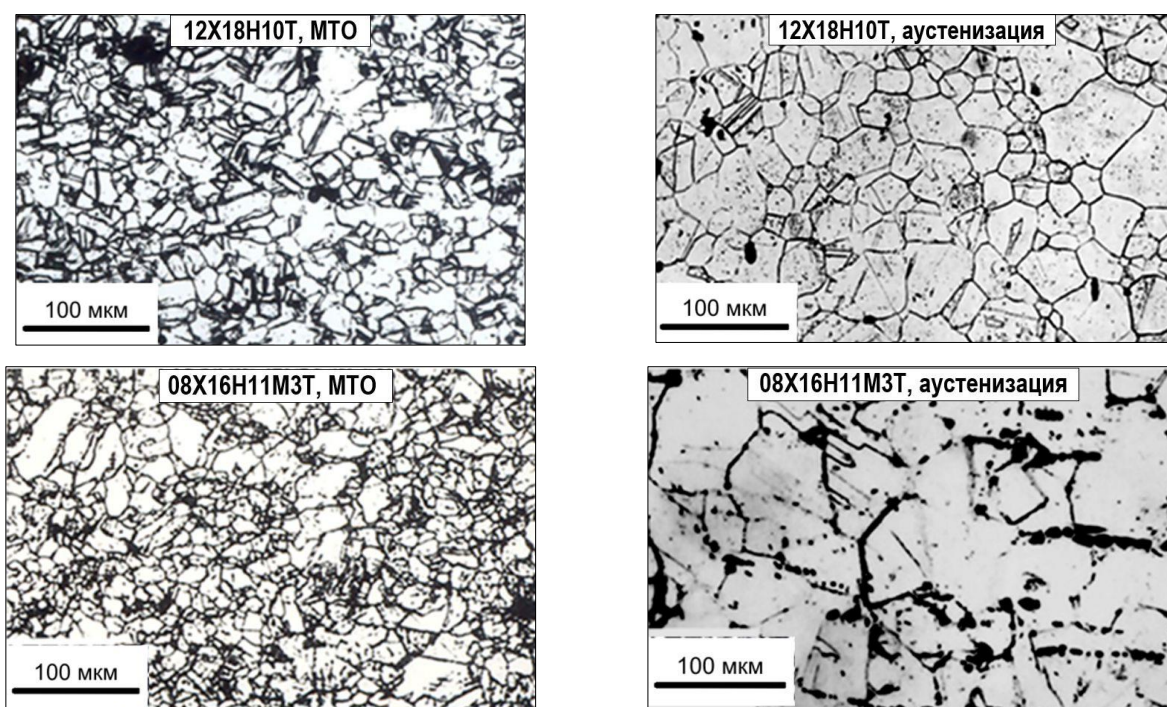


Рисунок 3. Металлографические снимки микроструктуры аустенитных сталей в МТО-состоянии и после аустенизации

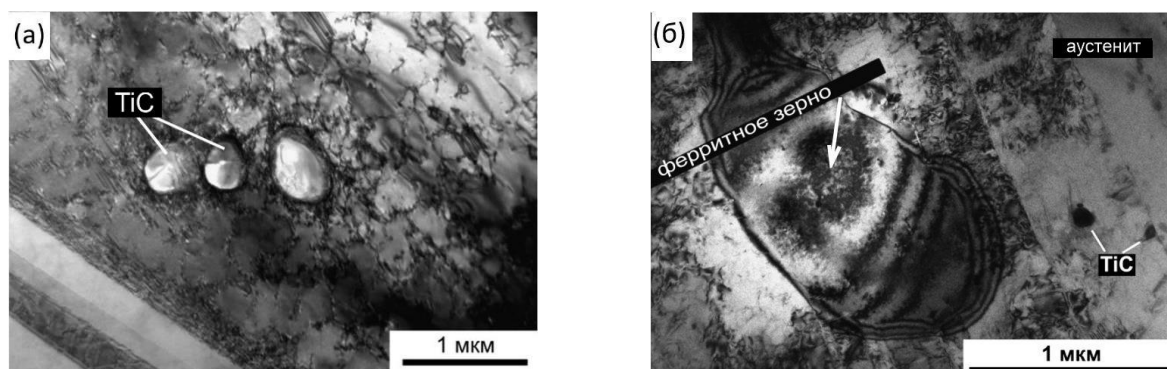
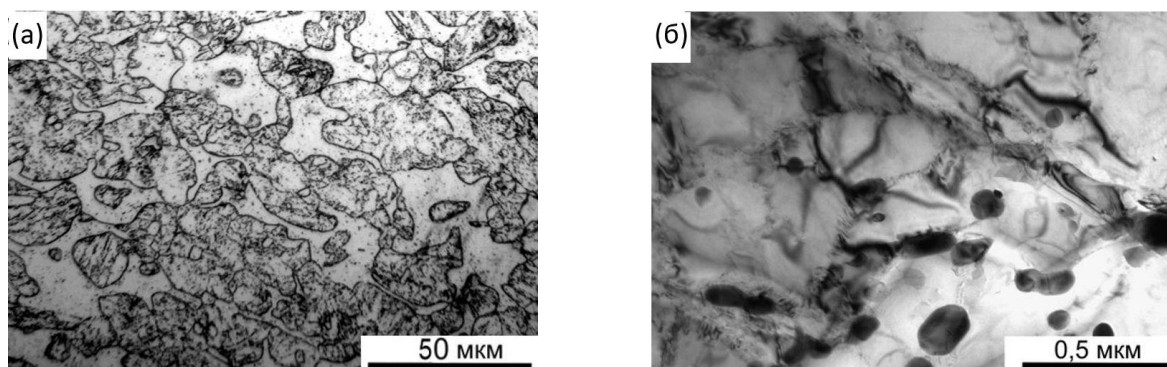


Рисунок 4. ПЭМ снимки микроструктуры аустенитных сталей: карбиды титана в стали 12X18H10T (а); карбиды титана и остаточный δ -феррит в стали 08X16H11M3T (б)



светлые области – феррит, темные области – мартенсит
отпуска с высоким содержанием карбидных частиц

карбидные частицы $M_{23}C_6$

Рисунок 5. Микроструктура феррито-мартенситной стали X13M2БФР (ЭП-450), полученная с помощью оптической микроскопии (а) и ПЭМ (б)

Для выявления областей зарождения питтингов были приготовлены шлифы со слабым травлением межзеренных границ для сталей 12X1810Т (МТО) и ЭП-450, обладающих наименьшей коррозионной стойкостью. После погружения в агрессивный 10% раствор $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ на 5 часов поверхность шлифов исследовали с помощью оптической микроскопии. Изображения питтингов на поверхности стальных образцов приведены на рисунке 6. Видно, что коррозионное повреждение аустенитной стали начиналось в контактном слое на границе матрица-вторичные выделения, в частности, на участках, прилегающих к цепочкам карбидов TiC. Далее коррозия развивалась вглубь образца по границам зерен с возможностью выпадения карбидных частиц и отдельных крупных конгломератов зерен в раствор. В стали ЭП-450 питтинговая коррозия имела место преимущественно в

области мартенситных зерен с высоким содержанием мелкодисперсных карбидов M_{23}C_6 . Крупные карбиды ниобия и ферритные зерна оказались более нейтральны к образованию питтингов. Заметим, что площадь коррозионного повреждения поверхности образцов стали ЭП-450 много больше по сравнению со сталью 12X18Н10Т.

Для испытаний с ингибитором коррозии было решено взять за начальную точку концентрацию ингибитора, равную 0,0125 г на 100 мл раствора, с постепенным увеличением концентрации в 4 раза. По окончании опытов полученные данные коррозионного повреждения сравнивались с данными экспериментов без ингибитора для аустенитных сталей в исходном МТО-состоянии и феррито-мартенситной стали (рисунок 7, таблица 3).

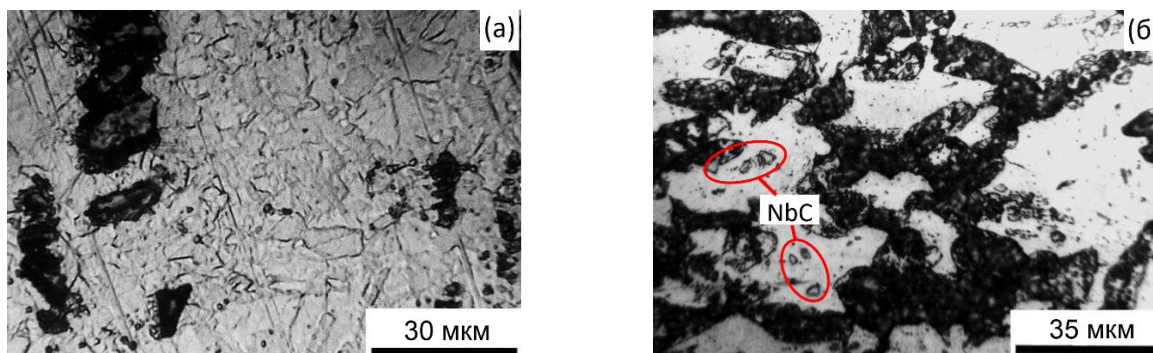


Рисунок 6 Питтинги (черные области) на поверхности стальных образцов после коррозии в 10% растворе $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в течение 5 часов для сталей 12X18Н10Т (МТО) (а) и ЭП-450 (б)

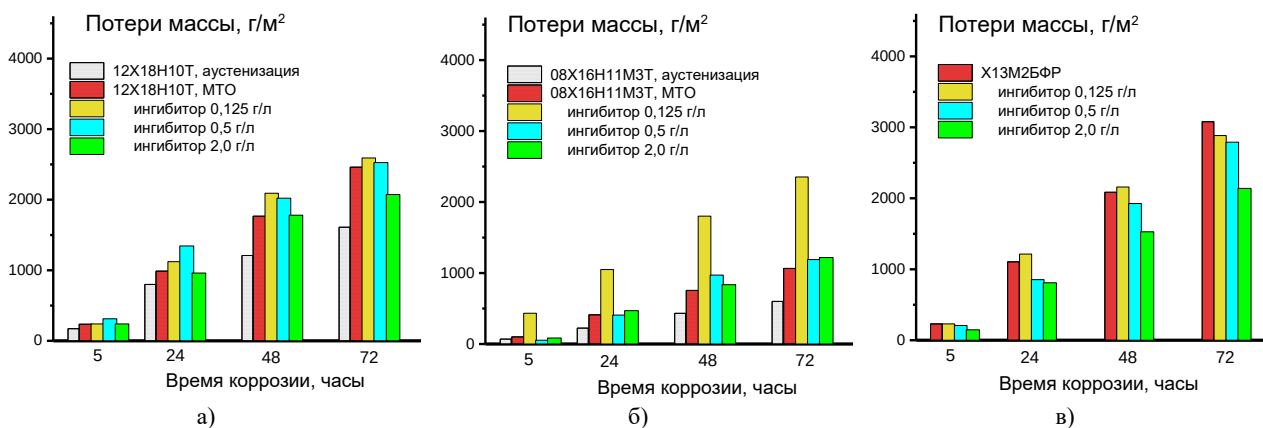


Рисунок 7. Потери массы для образцов сталей 12X18Н10Т (а), 08X16Н11М3Т (б) и X13М2БФР (в) в коррозионных растворах с различной концентрацией ингибитора

Таблица 3. Средняя скорость коррозии для образцов конструкционных сталей чехлов ТВС в растворах без ингибитора и с различной концентрацией ингибитора

Коррозионный раствор	12X18H10T		08X16H11M3T		X13M2БФР (ЭП-450)	
	Обработка	П, мм/год	Обработка	П, мм/год	Обработка	П, мм/год
Без ингибитора	МТО	38	МТО	16	ТТО	49
	аустенизация	25	аустенизация	9		
0,125 г/л ингибитора	МТО	40	МТО	36	ТТО	46
0,5 г/л ингибитора		39		18		44
2,0 г/л ингибитора		32		19		33

Из рисунка 7 видно, что для стали 12X18H10T в МТО-состоянии при низких концентрациях 0,125–0,5 г/л, ингибитор не дал положительных результатов торможения коррозии. Такой результат можно объяснить тем, что содержания ингибитора в растворе недостаточно для пассивации поверхности металла, адсорбция растворенного кислорода также недостаточна, а наличие неадсорбированного кислорода в растворе усиливает коррозионное воздействие. При более высокой концентрации ингибитора (2,0 г/л) скорость коррозионного повреждения сталей показала тенденцию к замедлению при больших временах выдержки в растворе. Однако, стойкости стали в аустенизированном состоянии в растворе без ингибитора, достичь не удалось.

В экспериментах на образцах стали 08X16H11M3T в МТО-состоянии наблюдалось повышение потерь массы и ускорение коррозии, наиболее сильное при самой низкой концентрации ингибитора (0,125 г/л). С увеличением концентрации ингибитора скорость коррозионного повреждения резко падала до уровня, сравнимого с коррозионным поведением стали в растворе без ингибитора. Можно предположить, что для данной стали для уменьшения скорости коррозии необходимо вводить в раствор более высокие концентрации ингибитора.

Для оценки эффективности действия ингибитора определяли степень защиты от коррозии $Z = 100 \times (K_{m1} - K_{m2}) / K_{m1}$ и коэффициент торможения коррозии, $Y = K_{m1} / K_{m2}$, где K_{m1} и K_{m2} – скорости коррозии в среде без ингибитора и с ингибитором. Эффективность ингибитора оценивали для случаев наибольшего замедления скорости коррозии. При введении 2,0 г/л ингибитора в раствор для стали 12X18H10T параметры Z и Y составляли 16% и 1,19%, а для стали ЭП-450 – 32% и 1,48%, соответственно. Таким образом, наибольший положительный эффект от введения ингибитора наблюдался в стали феррито-мартенситного класса, для которой было характерно наиболее обширное коррозионное повреждение поверхности. Влияние ингибитора на скорость коррозии усиливалось с ростом его концентрации в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована стойкость к питтинговой коррозии для сталей аустенитного и феррито-мартенситного класса – материалов защитных чехлов быстрого реактора БН-350, в рамках гравиметрического метода в 10% растворе $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Показано, что развитие питтинговой коррозии инициировалось на границах матрица/карбидные выделения MC-типа (TiC) для аустенитных сталей и в области мартенситных зерен, насыщенных карбидными частицами M_{23}C_6 , обогащенных по Cr и Mo, в феррито-мартенситной стали. Аустенизация повысила коррозионную стойкость аустенитных сталей по сравнению с исходной МТО-обработкой, что связано с перерастворением части карбидов в матрице, снижением уровня внутренних на-

пряжений и дефектности зерен, уменьшением площади межзеренных границ.

Исследования на питтинговую коррозию были продублированы для всех сталей при введении в коррозионный раствор оксифосфоната (1-гидроксициклогексилдиметил-фосфоната) в качестве ингибитора коррозии в различных концентрациях (0,125, 0,5, 2,0 г/л). Показано, что наиболее эффективно действие ингибитора по уменьшению скорости коррозии проявлялось при его концентрации 2,0 г/л для стали ЭП-450, для которой характерно наиболее обширное коррозионное повреждение поверхности.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ЛРМ РГП ИЯФ Турубаровой Л.Г. за консультативную помощь в работе над статьей. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства энергетики Республики Казахстан, Программа BR09158499 «Развитие комплексных научных исследований в области ядерной и радиационной физики на базе казахстанских ускорительных комплексов» и Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, Программы BR10965255 «Инновационные материалы полифункционального назначения на основе природного сырья и техногенных отходов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Поролло, С.И. Результаты исследования ТВЭЛов БН-600, облученных в активной зоне первого типа / С.И. Поролло, С.В. Шулепин, А.М. Дворяшин, Ю.В. Конобеев, Л.М. Забудько // Атомная энергия. – 2015. – Т. 118, вып. 6. – С. 313–319. http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t118-6_2015/go,12/
2. Кинев, Е.А. Внутритрубная коррозия оболочек из нержавеющей стали в условиях реакторного облучения / Е.А. Кинев // Известия ВУЗов. Ядерная энергетика. – 2008. – № 2. – С. 107–113. <https://static.nuclear-power-engineering.ru/journals/2008/02.pdf>
3. Максимкин, О.П. Коррозия сталей аустенитного и феррито-мартенситного классов материалов чехлов отработавших ТВС БН-350 / О.П. Максимкин, Т.А. Доронина, А.В. Яровчук, Л.Г. Турубарова // Вопросы атомной науки и техники. Сер. ФРП и РМ. – 2007. – Т. 91, № 6. – С. 97–102. <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/110635/18-Maksimkin.pdf>
4. Левашова, В.И. Обзор ингибиторов коррозии на основе борорганических соединений / В.И. Левашова, И.В. Янгирова, Е.В. Казакова // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=15408>
5. Tamalmani, K. Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues / K. Tamalmani, H. Husin // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 10. – No. 10. – P. 3389. <https://doi.org/10.3390/app10103389>
6. Бочкарев, П.С. Оптимизация применения технологических составов для обработки скважин на нефтяном месторождении «Х» (Томская область) / П.С. Бочкарев, науч. рук. Ю.А. Максимова // Выпускная квалификационная работа. НИТПУ, ИШПР, ОНД. – 2019. – 120 С. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/54585>

7. Prabakaran M. Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution / M. Prabakaran // Egyptian Journal of Petroleum. – 2014. – Vol. 23, No. 4. – P. 367–377. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.09.004>
8. Абрамов, В.С. О взаимодействии диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами. Новый метод получения эфиров а-оксиалкилфосфиновых кислот / В.С. Абрамов // Журнал общей химии. – 1952. – Т. 22, № 4. – С. 647 – 650.
9. Ингибиторы коррозии сталей для водных сред на основе фосфатов [Электронный ресурс]. <https://e-him.ru/?page=dynamic§ion=64&article=1339>
10. Levanova, V.I. Obzor ingibitorov korrozii na osnove bororganicheskikh soedineniy / V.I. Levanova, I.V. Yangirova, E.V. Kazakova // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. – 2014. – No. 6. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=15408>
11. Tamalmani, K. Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues / K. Tamalmani, H. Husin // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 10. – No. 10. – P. 3389. <https://doi.org/10.3390/app10103389>
12. Bochkarev, P.S. Optimizatsiya primeneniya tekhnologicheskikh sostavov dlya obrabotki skvazhin na neftyanom mestorozhdenii "X" (Tomskaya oblast') / P.S. Bochkarev, nauch. ruk. Yu.A. Maksimova // Vypusknaya kvalifikatsionnaya rabota. NITPU, IShPR, OND. – 2019. – 120 P. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/54585>
13. Prabakaran M. Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution / M. Prabakaran // Egyptian Journal of Petroleum. – 2014. – Vol. 23, No. 4. – P. 367–377. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.09.004>
14. Abramov, V.S. O vzaimodeystvii dialkilfosforistyykh kislot s al'degidami i ketonami. Novyy metod polucheniya efirov a-oksialkilfosfinovykh kislot / V.S. Abramov // Zhurnal obshchey khimii. – 1952. – Т. 22, No. 4. – P. 647 – 650.
15. Ingibitory korrozii staley dlya vodnykh sred na osnove fosfatov [Elektronnyy resurs]. <https://e-him.ru/?page=dynamic§ion=64&article=1339>

REFERENCES

1. Porollo, S.I. Rezultaty issledovaniya TVELov BN-600, obluchennykh v aktivnoy zone pervogo tipa / S.I. Porollo, S.V. Shulepin, A.M. Dvoryashin, Yu.V. Konobeev, L.M. Zabud'ko // Atomnaya energiya. – 2015. – Т. 118, Issue 6. – P. 313–319. http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t118-6_2015/go,12/
2. Kinev, E.A. Vnutritvel'naya korroziya obolochek iz nerzhavayushchey stali v usloviyakh reaktornogo oblucheniya / E.A. Kinev // Izvestiya VUZov. Yadernaya energiya. – 2008. – No. 2. – P. 107–113. <https://static.nuclear-power-engineering.ru/journals/2008/02.pdf>
3. Maksimkin, O.P. Korroziya staley austenitnogo i ferrito-martensitnogo klassov materialov chekhlov otrabotavshikh TVS BN-350 / O.P. Maksimkin, T.A. Doronina, A.V. Yarovchuk, L.G. Turubarova // Voprosy atomnoy nauki i

БН-350 РЕАКТОРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ПИТТИНГТІК КОРРОЗИЯҒА ТӨЗІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Д. М. Асқар^{1,2*}, Д. А. Мережко¹, М. С. Мережко¹, Д. Ж. Рахатов¹,
Т. Е. Жаркынбек^{3,4}, В. К. Ю³, К. В. Цай^{1*}

¹ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

² Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

³ АҚ «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан

⁴ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*Байланыс үшін E-mail: d.askar@inp.kz, tsvkir@inp.kz

Мақала органикалық коррозия ингибиторларының қатысуымен хлор иондары бар сулы ортада БН-350 реакторының құрылымдық материалдарының питтинг коррозиясына төзімділігін зерттеуге арналған. 12X18H10T, 08X16H11M3T аустенитті болаттардың және X13M2БФР (ЭП-450) феррито-мартенситті болаттың ингибиторсыз және коррозия ингибиторының әртүрлі концентрацияларының қатысуымен темір үшхлорид гексагидратының 10% сулы ерітіндісінде питтингтік коррозияға сынамаларының жеделдетілген нәтижелері ұсынылған. Құрылымдық болаттардың питтингке төзімділігіне термиялық өндеудің әсері зерттелді, питтинг ақауларының туындауындағы Мс және М₂₃С₆ типті карбидті бөлінулердің рөлі талқыланады.

Түйін сөздер: конструкциялық болаттар, реактор, микроқұрылым, питтингтік коррозия, органикалық ингибиторлар.

INVESTIGATION OF RESISTANCE TO PITTING CORROSION
OF STRUCTURAL MATERIALS OF THE BN-350 REACTOR

D. M. Askar^{1,2*}, D. A. Merezko¹, M. S. Merezko¹, D. Zh. Rakhatov¹,
T. Y. Zharkynbek^{3,4}, V. K. Yu³, K. V. Tsay^{1*}

¹ RSE “Institute of Nuclear Physics” ME RK, Almaty, Kazakhstan

² Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

³ JSC “A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences”, Almaty, Kazakhstan

⁴ al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail for contacts: d.askar@inp.kz, tsvkir@inp.kz

The article is devoted to the study of the resistance of structural materials of the BN-350 reactor to pitting corrosion in an aqueous medium containing chlorine ions in the presence of organic corrosion inhibitors. The results of accelerated testing of samples of austenitic steels 12Cr18Ni10Ti, 08Cr16Ni11Mo3Ti and Cr13Mo2NbVB (EP-450) ferrite-martensitic steel for pitting corrosion in a 10% aqueous solution of iron three-chloride hexahydrate without an inhibitor and in the presence of various concentrations of corrosion inhibitor are presented. The effect of heat treatment on the pitting resistance of structural steels is studied and the role of carbide precipitates of MC and M₂₃C₆ types in pitting defects formation is discussed.

Keywords: structural steels, reactor, microstructure, pitting corrosion, organic inhibitors.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-13-24>

УДК 504.054

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ ВОСТОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ Г. ПАВЛОДАР

А. А. Фаурат^{1*}, Г. С. Ажаев¹, Е. З. Шакенов²

¹ *Торайгыров Университет, Павлодар, Казахстан*

² *Национальный ядерный центр Республики Казахстан, Курчатов, Казахстан*

**E-mail для контактов: alina03.09@mail.ru*

В данной статье проведен анализ содержания тяжелых металлов в снеговом покрове промышленных территорий города Павлодар, что позволило выявить наличие проблемы экологического загрязнения. Были проанализированы данные о содержании различных элементов в снеге по классам опасности: в первом классе опасности наибольшее содержание имеет Zn, в среднем 187,5 мг/кг, наибольшая вариация содержания элементов наблюдается у Cd – коэффициент вариации составляет 118,5%, высокий коэффициент концентрации у Pb и Zn; во втором классе – наибольшее содержание имеет Cr, в среднем 259,1 мг/кг, наибольшая вариация наблюдается у Cu – коэффициент вариации составляет 92%, высокий коэффициент концентрации у Cr; в третьем классе – наибольшее содержание имеет Ba, в среднем 777,5 мг/кг, коэффициент вариации и концентрации у Mn. Исследования показали, что содержание тяжелых металлов в снегу увеличивается в северо-восточном направлении от промышленных предприятий восточной промышленной зоны г. Павлодар. Согласно расчетам, содержание в снегу всех тяжелых металлов первого класса опасности превышает ПДК почв. Содержание кадмия превышает предельно-допустимую концентрацию более, чем в 17 раз. Тяжелые металлы второго класса опасности находятся в диапазоне от 0,4–3,2 превышения ПДК. Стронций превышает ПДК в 25 раз. Проведенный анализ является важным шагом в понимании экологической ситуации в Павлодаре и может быть полезным для принятия мер по защите окружающей среды и улучшения экологической ситуации на этой территории.

Ключевые слова: *тяжелые металлы, промышленная зона, снежный покров, суммарное загрязнение, рассеивание, осаждение.*

ВВЕДЕНИЕ

Город Павлодар является одним из промышленных центров республики Казахстан. Основная часть промышленности приходится на металлургию – 42,6%, второе место занимает электроэнергетика – 17,8%, удельный вес производства нефтепродуктов составляет 13,3%. Также в городе развито машиностроение и химическая промышленность [1].

Крупнейшие предприятия представлены: металлургическая промышленность: АО «Алюминий Казахстана», АО «Казахстанский электролизный завод», Павлодарский филиал ТОО «KSP Steel», Павлодарский филиал ТОО «Кастинг»; отрасль энергетики: ТЭЦ АО «Алюминий Казахстана», ТЭЦ-2 АО «Павлодарэнерго», ТЭЦ-3 АО «Павлодарэнерго»; химическая промышленность: АО «Павлодарский нефтехимический завод», ТОО «Компания Нефтехим LTD», АО «Каустик»; машиностроение: АО «Казэнергокабель», АО «Павлодарский машиностроительный завод», ТОО «Павлодарский трубопрокатный завод». Северная промышленная зона включает основную часть предприятий. В Восточной зоне расположены: АО «Алюминий Казахстана», АО «Казахстанский электролизный завод», АО «Павлодарский машиностроительный завод». АО «Павлодарэнерго» представляет отрасль электроэнергетики и объединяет в своем составе различные объекты, включая Павлодарскую ТЭЦ-2, Павлодарскую ТЭЦ-3 и другие. Совокупная установленная электрическая мощность

электростанций ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3 составляет 665 МВт, а установленная мощность по тепловой энергии равна 1486 Гкал/час. Основным видом топлива, используемого на станции, является каменный уголь из Экибастузского бассейна [2].

В городе выделяется 5 районов: Центральный, Северный, Восточный, Южный и Западный. Северный и Восточный районы города являются комплексными и включают промышленный район.

Северная промышленная зона включает основную часть предприятий. В Восточной зоне расположены: АО «Алюминий Казахстана», АО «Казахстанский электролизный завод», АО «Павлодарский машиностроительный завод», ТЭЦ-1.

АО «Алюминий Казахстана» является единственным в Казахстане предприятием, выпускающим глинозем (сырье для производства алюминия), объем производства – 1,4 млн тонн Al_2O_3 глинозема в год. Предприятие производит глинозем из боксита и известняка, добываемых на рудниках в Костанайской и Павлодарской областях. Полученный глинозем направляется на Казахстанский электролизный завод для производства металлического алюминия [3]. Энергетическая составляющая представлена Павлодарской ТЭЦ-1. Павлодарская ТЭЦ-1 Павлодарского алюминиевого завода АО «Алюминий Казахстана», входящего в состав ERG (Евразийской Группы), введена в эксплуатацию в 1964 году. Установленная электрическая мощность станции – 350 МВт, тепло-

вая мощность – 1182 Гкал.

Столь развитое промышленное производство достаточно негативно сказывается на окружающей среде города. Также из-за большого количества промышленных выбросов и источников движения в городе больше всего страдают промышленные районы и территории вдоль городских дорог [4]. Основными источниками поступления тяжелых металлов в атмосферу являются промышленные предприятия. Кроме этого, наиболее загрязненные районы находятся вблизи металлургических заводов и дорог, а сточные воды, шлак и выхлопные газы от плавильных производств содержат повышенное содержание тяжелых металлов. В различных [4–6] исследованиях приводятся доказательства обширного загрязнения в прилегающих районах, которые достигают 40–70% окружающей территории.

Задача мониторинга за загрязнением окружающей среды – оценить степень накопления тяжелых металлов в различных средах для предотвращения негативного влияния поллютантов на здоровье людей. Для этого активно используются природные «планшеты», депонирующие среды, такие как почва или снежный покров [7]. В исследованиях Василенко и др., 1985 г. [8], выявлено, что концентрация загрязняющих веществ в снегу оказывается на 2–3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. Снежный покров имеет способность накапливать загрязняющие вещества, в том числе тяжелые металлы, что является хорошим объектом мониторинга загрязнения окружающей среды в зимнее время [9]. В результате осадения различных химических элементов из атмосферы, оседания твердых частиц, а также поглощения водорастворимых аэрозолей формируется химический состав снежного покрова (фильтрата). При исследовании снежного покрова, проводится двухфазный анализ. Определяют концентрацию микроэлементов в твердой и жидкой фазах снега [10].

В данном исследовании оценивается содержание тяжелых металлов в твердой составляющей снега.

В целом по Республике Казахстан проводились полномасштабные исследования по оценке оседения тяжелых металлов осадками на территории всей страны. Были исследованы метеорологические условия, влияющие на распространение загрязняющих веществ в Северном Казахстане [11]. Средние концентрации тяжелых металлов при пространственном распределении в снежном покрове на территории Павлодарской области составляют: свинец – 150 мкг/м²; медь – 1,5 мг/м²; мышьяк – 100 мкг/м²; кадмий – 10 мкг/м². Средние концентрации тяжелых металлов в снежном покрове в пересчете на мкг/л на территории Павлодарской области составляют: свинец – 3; медь – 30; мышьяк – 2; кадмий – 0,5 [12].

Основные источники загрязнения в Павлодарской области расположены в промышленных городах: Павлодар, Экибастуз, Аксу. Рассмотрим загрязнение промышленными предприятиями города Павлодар.

Согласно исследованиям [12] в городе Павлодар предприятия образуют территориально-промышленные узлы, очаги загрязнения имеют не один центр, к которому приурочено максимальное содержание в почве того или иного элемента, а несколько центров, различающихся по составу накапливаемых элементов и по интенсивности их накопления. Также в исследованиях [13] загрязнение носит характер концентрических ореолов загрязнения. Для условий г. Уфы это обусловлено наличием практически равнинного рельефа. Природные факторы, из которых наиболее весомыми являются рельеф и метеорологические параметры в совокупности со специфическими местными особенностями формируют очаги загрязнения, либо преобладающие направления ветров формируют повышенное загрязнение воздуха вдоль этой оси за счет максимального наложения выбросов от многих источников [14–15].

По классификации Ю.В. Сайет (Сайет и др., 1990) [16] снежный покров центральной части г. Павлодара относится к среднему умеренно-опасному уровню загрязнения, северная и восточная промзоны относятся к опасно высокому загрязнению.

Поскольку предприятия образуют в городе территориально-промышленные площадки, пятна загрязнений имеют не один очаг, имеющий максимальное содержание в снегу того или иного элемента, а несколько очагов, отличающихся по составу накопленных элементов по интенсивности их накопления (Шоманова и др., 2017) [17]. Твердая фракция снежного покрова г. Павлодара характерна для кадмий-бериллиевой, кадмий-марганцевой и цинково-бериллиевой геохимической специализации. В северной промзоне загрязняющими металлами являются кадмий, бериллий, стронций; восточная промзона – кадмий, марганец, молибден; центральные – кадмий, бериллий, стронций (Шоманова и др., 2014). Средний уровень загрязнения для указанной зоны – 34 [18].

Наиболее выраженные концентрации тяжелых металлов в твердой фракции снежного покрова определяются направлением господствующих ветров и расстоянием от промышленных центров [19]. Исследования [20] также доказывают данный вывод, где было определено, что контуры аномалий загрязнения вытянуты в меридиональном направлении в соответствии с местной спецификой рельефа и направлениями господствующих ветров. При ранее проведенном картировании по отдельным химическим элементам контуры аномалий имели аналогичную ориентацию [21].

Таким образом, при формировании пространственной структуры загрязнения окружающей среды большое значение имеют метеорологические факторы. Так, в результате загрязнения атмосферного воздуха, наблюдается перераспределение концентраций загрязняющих веществ в снежном покрове.

Следовательно, в задачу данного исследования входило исследование содержания тяжелых метал-

лов в твердой фракции снега в восточной промышленной зоне г. Павлодар, где функционирует алюминиевый завод для целей актуализации данных.

В целом, в результате работы всех технологических узлов алюминиевого производства в атмосферу выбрасываются: взвешенные вещества (пыль боксита, известняка, угля, глинозема), пары щелочей и газы: сернистый ангидрид, оксиды азота и углерода. По данным Департамента охраны окружающей среды, с действующей продукции завода в атмосферу попадает 46 видов загрязняющих веществ. Предприятие имеет три хранилища отходов: шламонакопитель, состоящий из двух частей, золоотвал ТЭЦ и ведомственный полигон промышленных и бытовых отходов.

При исследовании содержания тяжелых металлов в шламе завода [21] выявлено, что более высокую концентрацию имеют кремний (Si), кальций (Ca), медь (Cu) и железа (Fe). Меньшие концентрации были получены для марганца (Mn), ванадия (V), титана (Ti), Скандий (Sc).

Также проводились исследования снежного покрова в 2000–2001 радиусе действия алюминиевого завода (восточная промзона) [19] и получены данные, что основными загрязняющими компонентами твердой фракции снежного покрова являются цинк (260,4 мг/кг), стронций (215,1), марганец (213,5). Причем, среднее содержание марганца выше, чем в среднем по городу.

Таким образом, имеются достаточно устаревшие данные по пространственному распределению за-

грязнения в городе Павлодар, поэтому данное исследование имеет цель провести актуальную оценку загрязнения тяжелыми металлами восточной промзоны города.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование снежного покрова проводилось на территории города Павлодар. Весь город был разделен на квадраты, учитывая промышленные и жилые районы. Далее, были выявлены точки отбора проб (рисунок 1). Выбор был обусловлен наличием промышленных объектов, их типом, расстоянием от источника загрязнения. Таким образом, в городе был выделен восточный промышленный район с металлургической промышленностью: АО «Алюминий Казахстана», АО «Казахстанский электролизный завод»; машиностроением: АО «Павлодарский машиностроительный завод»; энергетикой: ТЭЦ-1, а также золоотвал ТЭЦ-1.

Пробы отбирались на различном расстоянии от промышленных объектов, в различных направлениях, на основании розы ветров для определения границы зоны влияния объекта на атмосферу. Роза ветров была построена на основании данных Казгидромет за 2022 год (рисунок 2) [22]. Основное направление ветра за весь 2022 год, согласно построенному графику, южное. Также преобладает западное и юго-восточное. Таким образом, точки отбора проб были выбраны по направлению преобладающих ветров. Кроме этого, было учтено направление ветра в зимний период, то есть во время накопления снежного покрова.



1 – АО «Алюминий Казахстана», 2 – АО «Казахстанский электролизный завод», 13 – АО «Павлодарский машиностроительный завод», 21 – золоотвал ТЭЦ-1

Рисунок 1. Карта г. Павлодар с указанием территории исследования

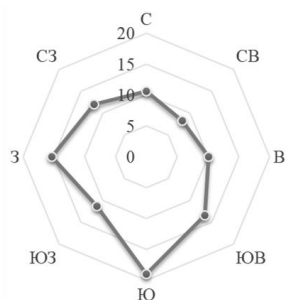


Рисунок 2. Роза ветров г. Павлодар (2022 год), построена авторами на основании данных из Метеорологической базы данных РГП «Казгидромет» [22]

Начало накопления снежного покрова обычно происходит в октябре, когда преобладали южное, западное направления, в ноябре и декабре – южное, юго-западное, юго-восточное направления (рисунок 3). Так, основные воздушные массы и соответственно загрязняющие вещества, были направлены в сторону города, где были взяты образцы для анализов. Образцы отбирались во всех направлениях от алюминиевого завода и ТЭЦ-1.

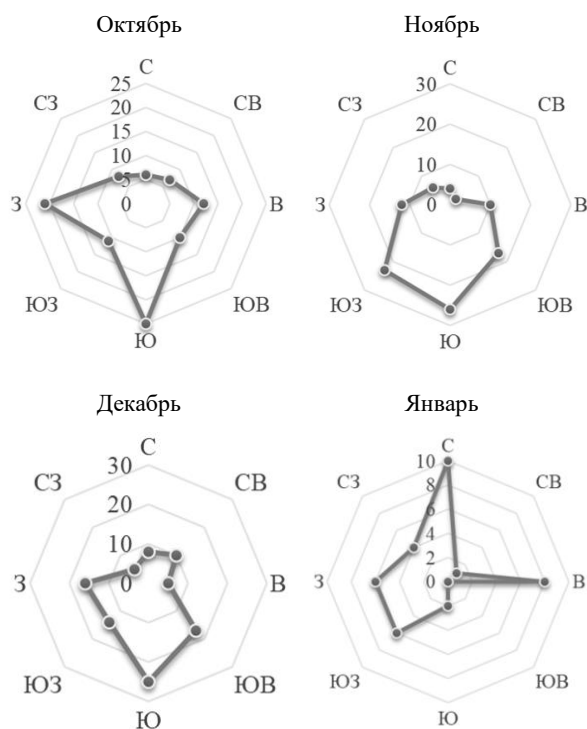


Рисунок 3. Роза ветров г. Павлодар (октябрь, ноябрь, декабрь 2022 года), построена авторами на основании данных из Метеорологической базы данных РГП «Казгидромет» [22]

Метеорологические условия и экологическая обстановка (загрязнение атмосферного воздуха)

Для оценки метеорологических условий, а также экологической обстановки в городе использованы данные филиала РГП «Казгидромет» по Павлодарской области. Период с октября по декабрь 2022 года

и январь 2023 года обусловлен влиянием выбросов загрязняющих веществ и накоплением его в снежном покрове. По данным наблюдений на метеостанции Павлодар, 09 ноября – дата установления устойчивого снежного покрова на 2022 г. Метеорологические условия период сентябрь-декабрь 2022 г. В 4 квартале 2022 г. в г. Павлодар преобладала погода с умеренными ветрами от 7–12 м/с до 9–14 м/с, порывы достигали 15–22 м/с. В отдельные дни наблюдался слабый ветер 3–8 м/с с дымкой и туманом. Температура атмосферного воздуха колебалась от +25,0 °С до –34,0 °С. Осадки наблюдались в виде дождя и снега от 0,0 до 10,4 мм. Влияние погодных условий на формирование загрязнения воздуха в 4 квартале 2022 года не отмечено, дней с НМУ (неблагоприятных метеоусловий) не зафиксировано. Повторяемость штиля (безветрие) за год составляет 11%.

По причине того, что фоновые показатели нашего исследования имели высокие показатели, обусловленные близостью населённого пункта, в данном исследовании мы также использовали фоновые значения, полученные в предыдущих исследованиях [19], проведенных на территории города Павлодар, по тем значениям, которые не были представлены в этих источниках, были использованы фоновые значения, полученные в ходе исследования.

В ходе отбора проб учитывалась роза ветров и перенос и осаждение загрязняющих веществ в зоне влияния алюминиевого завода и ТЭЦ-1 (рисунок 4), так как эти объекты являются ведущими экологическими факторами. Локации для отбора проб также включали окрестности золоотвалов теплоэлектроцентрали и шламовые поля завода, селитебная территория города (район Аллюминстрой), посёлки Жетикши и Кенжеколь.



Рисунок 4. АО «Алюминий Казахстана»

С целью уменьшения воздействия автомобильных выхлопов на образцы, пробы были отобраны не менее 25 м от дорожной трассы, согласно литературным источникам [23–25].

Отбор проб осуществлялся в январе, при средней высоте снежного покрова – 60 см. Метод, используемый для отбора – метод шурфа: измерялось углубление (глубина, ширина, высота) в снеговом покрове на

всю мощность. Отбор снега производился в полиэтиленовые пакеты, средний пробы вес составлял 6 кг.

Далее, снег обрабатывался в камеральных условиях, таяние снега происходило с естественных условий в течение 8–12 часов.

Талая вода фильтровалась через фильтры обеззоленные «Синяя лента», специализированные фильтры для отделения от раствора мелкокристаллических осадков типа холодно-осаждённого сульфата бария, оксида меди и т.д. Полученный осадок после фильтрации талой воды просушивался, взвешивался и упаковывался для дальнейшей работы по определению содержания тяжелых металлов.

Лабораторные испытания проводились в лаборатории филиала «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП на ПХВ «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» Министерства энергетики Республики Казахстан.

Анализ содержания химических элементов в составе твердой фазы снега проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием Agilent 7700 X ICP-MS согласно: МВИ № 499-АЭС/МС МКХА «Методика количественного химического анализа. Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами» KZ.07.00.03351-2016.

Коэффициент концентрации химического элемента K_c , рассчитывался по отношению реального (аномального) содержания загрязнителя в природном объекте (C) к его фоновому уровню (C_{ϕ}) в аналогичном объекте:

$$K_c = \frac{C}{C_{\phi}}.$$

Суммарный показатель загрязнения равен сумме коэффициентов концентраций химических элементов, содержание которых превышает фоновые значения, и выражен следующей формулой:

$$Z_c = \sum K_c - (n-1),$$

где n – число учитываемых аномальных элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа отчётов производственного контроля выявлены основные загрязняющие вещества, выбрасываемые предприятиями промышленности восточной промзоны г. Павлодар (рисунок 5, таблица 1). Данные по фактическим эмиссиям были получены из отчетов производственного экологического контроля организации. Объем фактических эмиссий загрязняющих веществ в атмосферный воздух АО «Алюминий Казахстана» за 2020 год – 89233 тонны, АО «Казахстанский электролизный завод» – 39368,45 тонн.

Информация по объему фактических эмиссий загрязняющих веществ в атмосферный воздух про-

мышленных предприятий с 1 января по 31 декабря 2020 года представлена в таблице 1. Для целей исследований были выделены только эмиссии тяжёлых металлов, т.к. интерес представляет накопление их в снежном покрове.



Рисунок 5. Восточная промышленная зона г. Павлодар

Таблица 1. Выбросы эмиссий загрязняющих веществ Павлодарского алюминиевого завода, включая теплоэлектроцентраль Восточной промзоны г. Павлодара (тонн/год) (по отчетам производственного экологического контроля)

Наименование загрязняющего вещества	АО «Алюминий Казахстана»	АО «Казахстанский электролизный завод»
Железо	9,255	0,101138
Марганец и его соединения	0,23	0,0036362
Алюминий	133,564	433,591175
Хром	0,0241	0,0000012
Хлор		0,1436759
Никель	0,0002774	
Свинец	0,000022	
Медь	0,0166	
Цинк	0,0000038	
Бензин	0,632	0,0113740
Керосин	1,657	
Пыль неорганическая	37457,9823 (твердые частицы)	806,296
Пыль абразивная		0,0324150
Пыль резины		0,039

В результате анализа выявлено, что максимальные выбросы алюминиевого производства приходится на алюминий – 133,5 т/год алюминиевого завода и 433,6 т/год электролизного. Количество тяжелых металлов, выброшенных за год является не высоким, однако пыль, которая содержит высокие концентрации тяжелых металлов, вносит основной вклад в загрязнение данной территории. Согласно исследованиям [8] химический состав золы и пыли Павлодарских ТЭЦ составляет: свинец – 2,86 мг/кг; кадмий – 0,23 мг/кг; ртуть – 6,59 мг/кг; мышьяк – 0,28 мг/кг; фтор – 10,0 мг/кг; сурьма – 0,37 мг/кг; бериллий – 0,017 мг/кг; селен – 0,53 мг/кг; теллур – 0,1 мг/кг.

Таблица 2. Статистические показатели содержания химических элементов в фильтрате снега (ТФС)
г. Павлодар, (мг/кг) – Восточная промышленная зона

Элемент	Интервал	Среднее содержание	Отклонение	Коэффициент вариации, %	Фон	Коэффициент концентрации
1 класс токсичности						
Zn	70–590	187,5±42,5	147,1	78	175/48,3	3,9
As	7–21	13,4±1,3	4,6	34	7/	1,9
Cd	1–33	8,8±3,0	10,5	118	0,8/0,16	55
Pb	38–180	98,4±15,1	52,4	53	42,5/23,2	4,2
2 класс токсичности						
Cr	140–460	259,1±24,9	86,6	33	755/18,4	14
Co	6–15	9,1±0,7	2,6	29	7,5/7,9	1,2
Ni	12–43	24,8±2,4	8,2	33	20,5/21,1	1,2
Cu	40–340	107,5±28,6	99,2	92	70/20,5	5,2
Mo	1,2–2,8	2±0,1	0,5	23	1,1/0,29	7
3 класс токсичности						
V	70–130	97,9±5,8	20,4	21	64/9,8	10
Mn	410–1400	658,3±74,1	256,8	39	560/24,3	27
Sr	200–440	258,3±18,7	64,9	25	205/29,8	8,7
Ba	570–1300	777,5±55,4	191,9	25	990/	0,8

Примечание: Объем выборки составляет 12 точек отбора проб. Среднее содержание – среднее арифметическое значение содержания тяжелых металлов в 12 точках отбора проб и ошибка.

В результате проведенного лабораторного анализа на содержание тяжелых металлов в осадке снега г. Павлодар, получены результаты, представленные в таблице 2.

Таблица 2 представляет результаты анализа содержания различных элементов в твердом осадке снега, а также характеризует степень их токсичности. Элементы в таблице разделены на три класса токсичности в соответствии с их коэффициентом концентрации.

Первый класс токсичности включает элементы Zn, As, Cd, Pb. Среди них наибольшее содержание имеет Zn, в среднем 187,5 мг/кг, а наименьшее – Cd, в среднем 8,8 мг/кг. Наибольшая вариация содержания элементов наблюдается у Cd – коэффициент вариации составляет 118,5%. Высокий коэффициент концентрации у Pb и Zn, указывает на их антропогенный источник. Второй класс токсичности включает элементы Cr, Co, Ni, Cu, Mo. Среди них наибольшее содержание имеет Cr, в среднем 259,1 мг/кг, а наименьшее – Mo, в среднем 2 мг/кг. Третий класс токсичности включает элементы V, Mn, Sr, Ba. Среди них наибольшее содержание имеет Ba, в среднем 777,5 мг/кг, а наименьшее – V, в среднем 97,9 мг/кг. Высокий коэффициент концентрации у Mn – 27 указывает на специфику производства алюминиевой промышленности.

Коэффициент вариации показывает, насколько велики отклонения в значениях концентрации элементов в снегу. Чем больше коэффициент вариации, тем больше разброс в значениях и тем менее точными являются данные. Наибольшие коэффициенты вариации демонстрируют следующие элементы: Cd, Mn, Cr.

На основании полученных данных был составлен ряд по среднему содержанию элементов: $Ba_{777,5} > Mn_{658,3} > Cr_{259,1} > Sr_{258,3} > Zn_{187,5} > Cu_{107,5} > Pb_{98,4} > V_{97,9} > Ni_{24,8} > As_{13,4} > Co_{9,08} > Cd_{8,84} > Mo_{2,03}$. Наибольшие концентрации составляют барий, марганец, хром и стронций, наименьшая концентрация кадмий и молибден.

Далее представлен ряд по варьированию: $Cd_{118} > Cu_{92} > Zn_{78} > Pb_{53} > Mn_{39} > As_{34} > Cr_{33} > Ni_{33} > Co_{29} > Sr_{25} > Ba_{25} > Mo_{23} > V_{21}$. Наибольший коэффициент вариации имеет кадмий – 118, медь – 92 и свинец – 53, т.е. содержание этих веществ очень разнится от местоположения точки отбора проб. Это может свидетельствовать о приуроченности загрязнением данным тяжелым металлом к определенному источнику загрязнения.

Коэффициент концентрации показывает, насколько сильно содержание элемента в грунте превышает естественный уровень (фон). Ниже приведен ряд элементов, отсортированных по убыванию коэффициента концентрации. На первом месте этого списка находится кадмий (Cd), за которым следуют марганец (Mn), хром (Cr), ванадий (V) и т.д. наименьшее значение имеет барий. Ряд по коэффициенту концентрации:

$Cd_{55} > Mn_{27} > Cr_{14} > V_{10} > Sr_{8,7} > Mo_7 > Cu_{5,2} > Pb_{4,2} > Zn_{3,9} > As_{1,9} > Ni_{1,2} > Co_{1,2} > Ba_{0,8}$. Таким образом, концентрации кадмия, марганца и хрома приурочены к городской промышленной среде.

Для определения влияния промышленных объектов на распространение загрязняющих веществ было проанализировано содержание тяжелых металлов в снегу в зависимости от направления от источника загрязнения (алюминиевый завод). Всего представлено

7 точек, расположенных на различном отдалении от завода в зависимости от розы ветров.

Так, для всех элементов проводился корреляционный анализ, выбраны элементы, наиболее скоррелированные и, для удобства анализа, размещены вместе (рисунок 6).

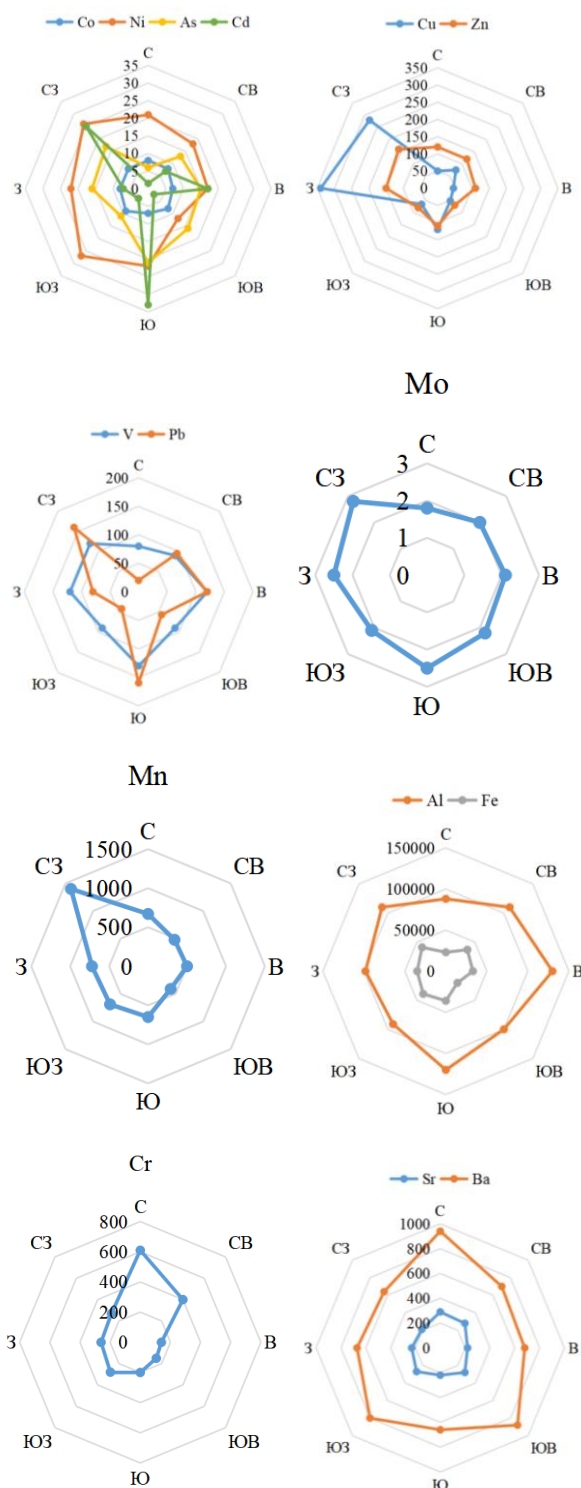


Рисунок 6. Концентрация тяжелых металлов в снегу по различным направлениям от источника загрязнения

Судя по преобладающему направлению содержания элементов, можно выделить северо-западное. Большинство тяжелых металлов имеют высокую концентрацию в этом направлении. Это связано с преобладающими ветрами (южное и юго-восточное), а также расположение точки отбора ближе к городу. В группе металлов кобальт, никель, свинец и кадмий преобладает северо-западное направление, т.е. в данном направлении расположены участки с наибольшими концентрациями указанных металлов.

Интерес представляет распределение элементов в общем по точкам отбора образцов, представленных на рисунке 7.

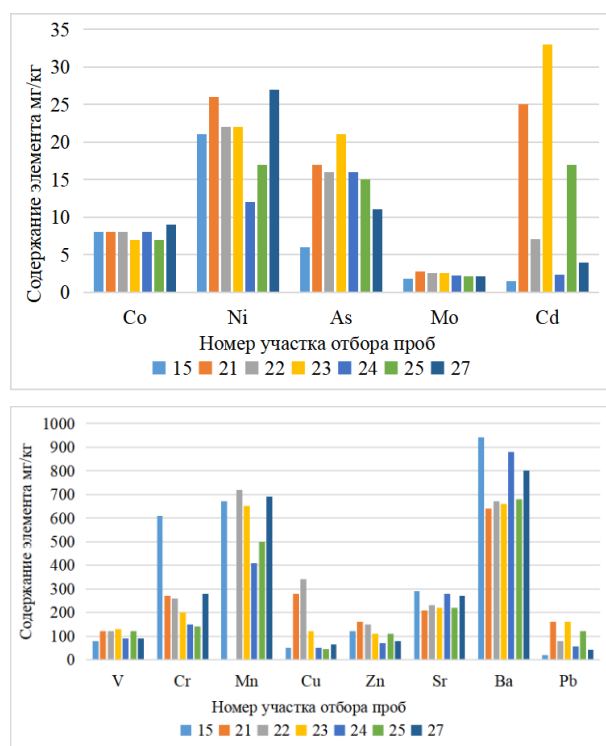


Рисунок 7. Содержание тяжелых металлов в твердой фазе снега на точках отбора Восточной промзоны

Содержание кобальта, молибдена и ванадия на всех участках не имеет очень больших отличий. Из этого следует, что загрязнение этими веществами является равномерным.

Содержание остальных тяжелых металлов варьируется от участка к участку. Наибольшее содержание никеля наблюдается на участке 27 и составляет 27 мг/кг. Повышенное содержание мышьяка отмечается в южном направлении от завода, на остальных участках варьируется, достигая наименьших значений на точке 15, наиболее отдаленной от промышленной зоны, однако на этом участке наблюдается высокое содержание хрома (610 мг/кг). Повышенное содержание кадмия наблюдается в непосредственной близости к алюминиевому заводу и варьирует от 25–33 мг/кг. В южном направлении от источника загрязнения (21 точка) преобладают концентрации свинца,

а также высокие концентрации меди, никеля, мышьяка. В целом, юго-восточное направление от алюминиевого завода и ТЭЦ-1 имеет наименьшее содержание тяжелых металлов, что в первую очередь связано с преобладающим направлением ветра.

На основании средних концентраций тяжелых металлов в твердом осадке снега, получены следующие карты, построенные по экстраполяции данных (рисунки 8, 9).

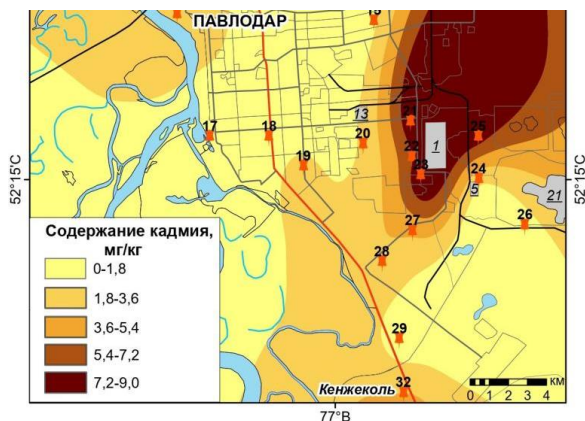


Рисунок 8. Содержание кадмия в твердой фазе снега в г. Павлодар

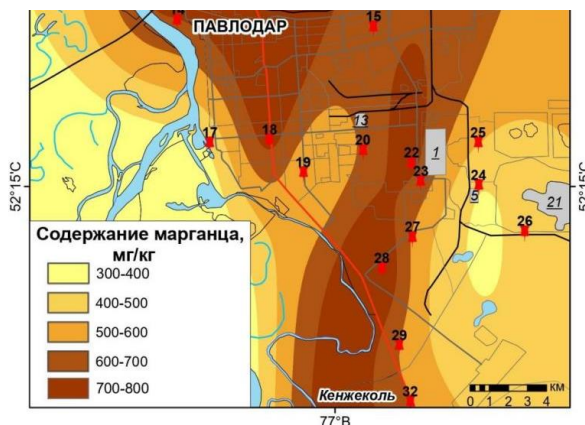


Рисунок 9. Содержание марганца в твердой фазе снега в г. Павлодар

Для снежного покрова отдельно не предусмотрены предельно допустимые концентрации. Однако необходимо провести анализ его загрязнения в соответствии со стандартами загрязнения. Так как в данном исследовании изучался твердый осадок снега после фильтрации талой воды, то возможно использование и сравнение полученных значений с предельно допустимой концентрацией тяжелых металлов в почве. Для свинца и мышьяка использовались ПДК согласно казахстанскому стандарту [27], для других металлов использовались данные литературных источников [20], либо российского ГОСТа [28] (таблица 3).

Согласно расчетам, содержание в снегу всех тяжелых металлов первого класса опасности превышает ПДК почв. Содержание кадмия превышает пре-

дельно-допустимую концентрацию более, чем в 17 раз. Тяжелые металлы второго класса опасности находятся в диапазоне от 0,4–3,2 превышения ПДК. Стронций превышает ПДК в 25 раз.

Таблица 3. Превышение показателей ПДК почв средними значениями содержания тяжелых металлов в твердом осадке снега в Восточной промзоне г. Павлодар

Элемент	Содержание элемента в твердом осадке снега	ПДК почв	Превышение значения ПДК
1 класс токсичности			
Zn	187,5	55 [28]	3,4
As	13,4	2,0 [27]	6,7
Cd	8,8	0,5 [28]	17,7
Pb	98,4	32 [27]	3,1
2 класс токсичности			
Cr	259,2	100 [20]	2,4
Co	9,1	5 [28]	1,8
Ni	24,8	20 [28]	1,2
Cu	107,5	33 [28]	3,2
Mo	2	5 [20]	0,4
3 класс токсичности			
V	97,9	150 [28]	0,6
Mn	658,3	700 [28]	0,9
Sr	258,3	10 [20]	25,8

Данная оценка содержания тяжелых металлов относительно ПДК является ориентировочной. Во-первых, содержание тяжелых металлов в твердом осадке всегда выше концентраций в почве, т.к. во время таяния происходит смывание, инфильтрация талой воды. Во-вторых, ПДК разрабатывается для сельскохозяйственных земель для предотвращения загрязнения растительной продукции, а в данном исследовании рассматривались промышленные земли.

Однако, почва является депонирующей средой и ежегодно достаточно высокие концентрации тяжелых металлов оседают на поверхности, проникают в более глубокие слои, а также выпадают на отдаленном расстоянии от промышленных предприятий с осадками. Также часть металлов концентрируется в растениях, что представляет собой угрозу особенно на дачных участках, где население выращивает растительную продукцию. Изучение миграции тяжелых металлов в этих средах предмет дальнейшего изучения в рамках данного исследования.

Для определения суммарного загрязнения Восточной промышленной зоны г. Павлодар были рассчитаны коэффициенты загрязнения по каждому элементу. В итоге суммарное загрязнение по сравнению с фоном данного исследования составило 18,2, что соответствует низкому уровню загрязнения, но некоторые авторы относят значения от 16–24 к общему городскому уровню загрязнения. Однако такой низкий индекс суммарного промышленной территории может свидетельствовать о высоких значениях фоновое содержания тяжелых металлов, т.е. на территорию для отбора фоновых образцов воздействовали антропогенные факторы.

Для сравнения полученных в исследовании данных были использованы данные по фоновому содержанию тяжелых металлов из литературных источников [19]. Так, в 2000–2001 годах на территории г. Павлодар проводились подобные исследования, фоновые участки были расположены в 80 км от города в противоположную сторону от розы ветров, где отсутствовали антропогенные источники загрязнения. При использовании данных фонового содержания тяжелых металлов предыдущих исследований, суммарное загрязнение составило 127,7 что соответствует высшему пределу среднего умеренно-опасного уровня загрязнения (Z_c 64–128).

Выводы

Данные, полученные из исследований содержания тяжелых металлов в снегу на промышленных территориях и городах, являются тревожными. Выбросы в атмосферный воздух промышленных предприятий и загрязнение автотранспортом являются основными причинами загрязнения снега на территории городов и промышленных зон.

Самое высокое содержание тяжелых металлов в снегу промышленной зоны города имеют барий, марганец, хром, стронций, цинк. Наибольшие коэффициенты вариации демонстрируют следующие элементы: Cd, Mn, Cr.

Кадмий превышает концентрацию естественного фона в 55 раз, за которым следуют марганец – в 27 раз, хром – в 14 раз, ванадий – в 10 раз, что отражает коэффициент концентрации. На основании коэффициента концентрации было рассчитано суммарное загрязнение восточной промышленной зоны, которое составляет 18,2.

Кроме того, исследования показали, что содержание тяжелых металлов в снегу увеличивается в северо-восточном направлении от промышленных предприятий восточной промышленной зоны г. Павлодар, что может свидетельствовать о осаждении загрязняющих частиц благодаря преобладающему ветру или перекрестном загрязнении другими промышленными предприятиями.

Таким образом, необходимо принимать меры по сокращению выбросов в атмосферный воздух промышленных предприятий, а также проводить мониторинг содержания тяжелых металлов в почве на территории городов и промышленных зон. Это позволит контролировать уровень загрязнения окружающей среды и принимать меры по уменьшению его воздействия на здоровье населения и экосистему в целом.

Работа выполнена в рамках проекта ИРН AP15473194 «Оценка накопления и распределения микроэлементов в атмосферных выпадениях (снеговой покров), почвах и овощных культурах урбанизированных территорий г. Павлодар» при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

1. О Генеральном плане города Павлодара Павлодарской области (включая основные положения). Постановление Правительства РК от 12 июня 2018 года. № 337. – <https://adilet.zan.kz/rus/docs/P1800000337>
2. АО «Павлодарэнерго» – <https://pavlodarenergo.kz/ru/home.html>
3. АО «Алюминий Казахстана» – <https://www.erg.kz/ru/content/deyatel-nost/ao-alyuminiy-kazahstana>
4. Y. Zhou, D.D. Jiang, D. Ding, Y.J. Wu, J. Wei, L.Y. Kong, T. Long, T.T. Fan, S.P. Deng. Ecological-health risks assessment and source apportionment of heavy metals in agricultural soils around a super-sized lead-zinc smelter with a long production history, in China // *Environ. Pollut.* – 2022. 307. Article 119487. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119487>
5. R. Xiao, F. Shen, J. Du, R.H. Li, A.H. Lahori, Z.Q. Zhang. Screening of native plants from wasteland surrounding a Zn smelter in Feng County China, for phytoremediation // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2018. 162. – P. 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.095>
6. Kuşçu, İ.S.K., Bayraktar, M.K., Tunçer, B. Determination of heavy metal (Cr, Co, and Ni) accumulation in selected vegetables depending on traffic density // *Water Air Soil Pollut.* – 2022. 233 (6). <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05697-4>
7. Бояркина А.П. Аэрозоли в природных ландшафтах Сибири / А.П. Бояркина, В. В. Бойковский, Н.В. Васильева и др. – Томск, 1993. – 157 с.
8. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 180 с.
9. Meshcheryakov, P.V., Prokopovich, E.V., Korkina, I.N. Transformation of ecological conditions of soil and humus substance formation in the urban environment // *Russian Journal of Ecology.* – 2005. – V. 36. – pp. 8–15.
10. Андросова Н.К. Геолого-экологические исследования и картографирование (Геоэкологическое картирование): Учебное пособие. – М.: Изд-во РУДН, 2000. – 98 с.
11. Ажаев, Г.С., Гельдымамедова, Э.А. Тяжелые металлы в окружающей среде / Г.С. Ажаев, Э.А. Гельдымамедова // *Материалы международной научно-практической конференции «Химия: наука, образование, промышленность. Возможности и перспективы развития».* – 2001. – С. 330–334.
12. Cherednichenko, V.S., Cherednichenko, A.V., Cherednichenko, A.I.V., Zheksenbaeva, A.K., Madibekov A.S. Heavy metal deposition through precipitation in Kazakhstan // *Heliyon.* – 2021. 7(1): e05844.
13. Галеева Э.М., Хафизова А.И., Хасанова Э.И. Пространственная структура загрязнений снежного покрова г. Уфы. // *Вестн. Удм. ун-та. Сер. Биология. Науки о Земле.* – 2014. Вып. 4. – С. 7–11.
14. Галеева Э.М., Теплова Д.С. Загрязнение атмосферного воздуха городских агломераций и влияющие неблагоприятные метеорологические условия (на примере г. Уфы. *Вестник Удмуртского университета.* – 2016. – Т. 26, вып. 1. – С. 7–14.
15. Теплова Д.С. Влияние природных факторов на формирование пространственной структуры загрязнения снежного покрова г. Уфы // *Ландшафтно-экологическое состояние регионов России: материалы Всерос. науч.-практ. конф. Воронеж: Истоки, 2015. С. 195–198.*

16. Сайет Ю.В., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Павлова, Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. (1990) Геохимия окружающей среды, Москва, с. 334.
17. Шоманова З.К., Ташмухамбетова З.К., Жармагамбетова А.К., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г. (2014). Комплексный подход к переработке отходов ферросплавного производства. Международный журнал химических наук, том. 12, нет. 4, с. 1569–1576.
18. Azhayev, G., Esimova, D., Sonko, S.M., Safarov, R., Shomanova, Zh. & Sambou, A. (2020). Geoecological Environmental Evaluation of Pavlodar Region of The Republic of Kazakhstan as a Factor of Perspectives for Touristic Activity. *GeoJournal of Tourism and Geosites*, 28(1), 104–113. <https://doi.org/10.30892/gtg.28108-455>
19. Ажаев, Г.С. Оценка экологического состояния г. Павлодара по данным геохимического изучения жидких и пылевых атмосферных выпадений: дисс. к.г.-м.н.: 25.00.36. – Павлодар, 2007. – 111 с. РГБ ОД, 61:07-4/81.
20. Галеева Э.М. Загрязнение снежного покрова г. Уфы как фактор изменения геохимического облика водных систем // Региональные проблемы водопользования в изменяющихся климатических условиях: материалы междунар. науч.-практ. конф. Уфа: Аэтерна, 2014. С. 280–284.
21. Shomanova, Zhanat, Safarov, Ruslan, Shomanov, Adai, Tleulessov, Askar, Berdenov, Zharas, David, Lorant. Aspects of Assessment of Ecological Impact of an Ash-Sludge Collector of Pavlodar Aluminum Plant (Kazakhstan). *Tájékoztatói Lapok* 17 (1): 47–62 (2019). <https://doi.org/10.56617/tl.3464>
22. Ежемесячный информационный бюллетень о состоянии окружающей среды. – <https://www.kazhydromet.kz/ru/ecology/ezhemesyachnyy-informacionnyy-byulleten-o-sostoyanii-okruzhayushchey-sredy>
23. Унифицированные методы мониторинга фоновое загрязнения природной среды. – М.: Гидрометеоздат, 1986. – С. 27.
24. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. – М.: ИМГРЭ, 1990. – С. 15.
25. Василенко, В.Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман и др. - Л.: Гидрометеоздат, 1985. – 182 с.
26. Об утверждении Гигиенических нормативов к безопасности среды обитания. Приказ Министерства здравоохранения Республики Казахстан от 21 апреля 2021 года № КР ДСМ-32. Зарегистрирован в Министерстве юстиции РК 22 апреля 2021 года № 22595. – <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2100022595>
27. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. – <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293850/4293850511.htm>
3. АО «Алюминий Казахстана» – <https://www.erg.kz/ru/content/deyatel-nost/ao-alyuminiy-kazakhstan>
4. Y. Zhou, D.D. Jiang, D. Ding, Y.J. Wu, J. Wei, L.Y. Kong, T. Long, T.T. Fan, S.P. Deng. Ecological-health risks assessment and source apportionment of heavy metals in agricultural soils around a super-sized lead-zinc smelter with a long production history, in China // *Environ. Pollut.* – 2022. 307. Article 119487. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119487>.
5. R. Xiao, F. Shen, J. Du, R.H. Li, A.H. Lahori, Z.Q. Zhang. Screening of native plants from wasteland surrounding a Zn smelter in Feng County China, for phytoremediation // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2018. 162. – P. 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.095>.
6. Kuşçu, İ.S.K., Bayraktar, M.K., Tunçer, B. Determination of heavy metal (Cr, Co, and Ni) accumulation in selected vegetables depending on traffic density // *Water Air Soil Pollut.* – 2022. 233 (6). <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05697-4>
7. Boyarkina A.P. *Aerozoli v prirodnih planshetah Sibiri* / A.P. Boyarkina, V. V. Bojkovskij, N.V. Va sil'eva i dr. – Tomsk, 1993. – 157 p.
8. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman SH.D. *Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova.* – Leningrad: Gidrometeoizdat, 1985. – 180 p.
9. Meshcheryakov, P.V., Prokopovich, E.V., Korkina, I.N. Transformation of ecological conditions of soil and humus substance formation in the urban environment // *Russian Journal of Ecology.* – 2005. – V. 36. – pp. 8–15.
10. Androsova N.K. *Geologo-ekologicheskie issledovaniya i kartografirovaniye (Geoekologicheskoe kartirovaniye): Uchebnoe posobie.* – Moscow.: Izd-vo RUDN, 2000. – 98 p.
11. Azhaev, G.S., Gel'dymamedova, E.A. Tyazhelye metally v okruzhayushchej srede / G.S. Azhaev, E.A. Gel'dymamedova // *Materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Himiya: nauka, obrazovanie, promyshlennost'. Vozmozhnosti i perspektivy razvitiya».* – 2001. – P. 330–334.
12. Cherednichenko, V.S., Cherednichenko, A.V., Cherednichenko, A.I., Zheksenbaeva, A.K., Madibekov, A.S. Heavy metal deposition through precipitation in Kazakhstan // *Heliyon.* — 2021. 7(1): e05844.
13. Galeeva E.M., Hafizova A.I., Hasanova E.I. Prostranstvennaya struktura zagryaznenij snezhnogo pokrova g. Ufy. // *Vestn. Udm. un-ta. Ser. Biologiya. Nauki o Zemle.* — 2014. Issue. 4. – P. 7–11.
14. Galeeva E.M., Teplova D.S. Zagryaznenie atmosfernogo vozduha gorodskih aglomeracij i vliyayushchie neblagopriyatnye meteorologicheskie usloviya (na primere g. Ufy. *Vestnik Udmurtskogo universiteta.* – 2016. – T. 26, issue. 1. – P. 7–14.
15. Teplova D.S. Vliyanie prirodnih faktorov na formirovaniye prostranstvennoj struktury zagryazneniya snezhnogo pokrova g. Ufy // *Landshaftno-ekologicheskoe sostoyaniye regionov Rossii: materialy Vseros. na- uch.-prakt. konf. Voronezh: Istoki,* 2015. P. 195–198.
16. Sajet Yu. V., Revich B. A., YAnin E. P., Smirnova R. S., Basharkevich I., L., Onishchenko T., L., Pavlova, L., N., Trefilova N., YA., Achkasov A., I., Sarkisyan S., Sh. (1990) *Geohimiya okruzhayushchey sredy*, Moscow, p. 334.
17. Shomanova Z. K., Tashmuhambetova Z. K., Zharmagambetova A. K., Safarov R. Z., Nosenko Yu. G. (2014).

REFERENCES

- Kompleksnyj podhod k pererabotke othodov ferro-splavnogo proizvodstva. Mezhdunarodnyj zhurnal himicheskikh nauk, Tom.12, net.4, P. 1569–1576.
18. Azhaye, G., Esimova, D., Sonko, S.M., Safarov, R., Shomanova, Zh. & Sambou, A. (2020). Geoecological Environmental Evaluation of Pavlodar Region of The Republic of Kazakhstan as a Factor of Perspectives for Touristic Activity. GeoJournal of Tourism and Geosites, 28(1), P. 104–113. <https://doi.org/10.30892/gtg.28108-455>
 19. Azhaev, G.S. Ocenka ekologicheskogo sostoyaniya g. Pavlodara po dannym geohimicheskogo izucheniya zhidkih i pylevyh atmosferyh vypadenij: dissertatsiya kandidata geologo-mineralogicheskikh nauk: 25.00.36. – Pavlodar, 2007. – 111 p. RGB OD, 61:07-4/81.
 20. Galeeva E.M. Zagryaznenie snezhnogo pokrova g. Ufy kak faktor izmeneniya geohimicheskogo oblika vodnyh sistem // Regional'nye problemy vodopol'zovaniya v izmenyayushchihsiya klimaticheskikh usloviyah: materialy mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Ufa: Aeterna, 2014. P. 280–284.
 21. Shomanova, Zhanat, Safarov, Ruslan, Shomanov, Adai, Tleulessov, Askar, Berdenov, Zharas, David, Lorant. Aspects of Assessment of Ecological Impact of an Ash-Sludge Collector of Pavlodar Aluminum Plant (Kazakhstan). Tájökölógiai Lapok 17 (1): 47–62 (2019). <https://doi.org/10.56617/tl.3464>
 22. Ezhemesyachnyj informacionnyj byulleten' o sostoyanii okruzhayushchej sredy. – <https://www.kazhydromet.kz/ru/ecology/ezhemesyachnyy-informacionnyy-byulleten-o-sostoyanii-okruzhayushchej-sredy>.
 23. Unificirovannye metody monitoringa fonovogo zagryazneniya prirodnoj sredy. – Moscow.: Gidrometeoizdat, 1986. – P. 27.
 24. Metodicheskie rekomendacii po ocenke stepeni zagryazneniya atmosfernogo vozduha naselennyh punktov metallami po ih sodержaniyu v snezhnom pokrove i pochve. – Moscow: IMGRE, 1990. – P. 15.
 25. Vasilenko, V.N. Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova / V.N. Vasilenko, I.M. Nazarov, SH.D. Fridman i dr. – Leningrad: Gidrometeoizdat, 1985. – 182 p.
 26. Ob utverzhdenii Gigienicheskikh normativov k bezopasnosti sredy obitaniya. Prikaz Ministra zdравоохранения Respubliki Kazahstan ot 21 aprelya 2021 goda No. QR DSM-32. Zaregistririvan v Ministerstve yusticii Respubliki Kazahstan. 22 aprelya 2021 goda No. 22595. – <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2100022595>
 27. Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) himicheskikh veshchestv v pochve Gigienicheskie normativy GN 2.1.7.2041-06. – <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293850/4293850511.htm>

ПАВЛОДАР ҚАЛАСЫНЫҢ ШЫҒЫС ӨНЕРКӘСІПТІК АЙМАҒЫНЫҢ ҚАР ЖАМЫЛҒЫСЫНДАҒЫ АУЫР МЕТАЛДАРДЫҢ ҚҰРАМЫ

А. А. Фаура^{1*}, Г. С. Ажаев¹, Е. З. Шакенов²

¹ *Торайғыров университеті, Павлодар, Қазақстан*

² *Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы, Курчатov, Қазақстан*

Байланыс үшін E-mail: alina03.09@mail.ru

Бұл мақалада Павлодар қаласының өнеркәсіптік аумақтарының қар жамылғысындағы ауыр металдардың құрамына талдау жүргізілді, бұл экологиялық ластану проблемасының болуын анықтауға мүмкіндік берді. Қауіптілік кластары бойынша қардағы әртүрлі элементтердің құрамы туралы деректер талданды: қауіптіліктің бірінші класында Zn ең жоғары мазмұнға ие, орташа есеппен 187,5 мг/кг, элементтер құрамының ең үлкен вариациясы Cd-де байқалады-вариация коэффициенті 118,5%, Pb және Zn-де жоғары концентрация коэффициенті; екінші класында-ең көп мазмұны – Cr, орта есеппен 259,1 мг/кг, ең үлкен вариация Cu-да байқалады-вариация коэффициенті 92%, жоғары концентрация коэффициенті – Cr; үшінші класында – ең жоғары мазмұн Ba, орта есеппен 777,5 мг/кг, вариация коэффициенті және концентрациясы – Mn. Зерттеулер көрсеткендей, қардағы ауыр металдардың мөлшері Павлодар қаласының шығыс өнеркәсіптік аймағының өнеркәсіптік кәсіпорындарынан солтүстік-шығыс бағытта артып келеді. Есептеулерге сәйкес, қардағы қауіптіліктің бірінші класындағы барлық ауыр металдардың мөлшері топырақтың ШРК-нан асады. Кадмий мөлшері шекті рұқсат етілген концентрациядан 17 еседен асады. Қауіптіліктің екінші класындағы ауыр металдар ШРК-дан 0,4–3,2 асатын диапазонда болады. Стронций ШРК – дан 25 есе асады. Жүргізілген талдау Павлодардағы экологиялық ахуалды түсінудегі маңызды қадам болып табылады және қоршаған ортаны қорғау және осы аумақтағы экологиялық ахуалды жақсарту жөнінде шаралар қабылдау үшін пайдалы болуы мүмкін.

Түйін сөздер: *ауыр металдар, өндірістік аймақ, қар жамылғысы, жалпы ластану, шашырау, тұндыру.*

**CONTENT OF HEAVY METALS IN THE SNOW COVER
OF THE EASTERN INDUSTRIAL ZONE OF PAVLODAR**

A. A. Faurat^{1*}, G. S. Azhaev¹, E. Z. Shakenov²

¹ *Torayhyrov University, Pavlodar, Kazakhstan*

² *National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan*

**E-mail for contacts: alina03.09@mail.ru*

This article analyzes the content of heavy metals in the snow cover of the industrial areas of the city of Pavlodar, which made it possible to identify the presence of the problem of environmental pollution. Data on the content of various elements in snow by hazard class were analyzed: in the first hazard class, Zn has the highest content, on average 187.5 mg/kg, the greatest variation in the content of elements is observed in Cd – the coefficient of variation is 118.5%, a high concentration coefficient for Pb and Zn; in the second class – Cr has the highest content, on average 259.1 mg/kg, the greatest variation is observed in Cu – the coefficient of variation is 92%, the concentration coefficient is high in Cr; in the third class – Ba has the highest content, on average 777.5 mg/kg, the coefficient of variation and concentration of Mn. Studies have shown that the content of heavy metals in the snow increases in the northeast direction from the industrial enterprises of the eastern industrial zone of Pavlodar. According to calculations, the content of all heavy metals of the first hazard class in the snow exceeds the maximum permissible concentration (MPC) of soils. The content of cadmium exceeds the maximum permissible concentration by more than 17 times. Heavy metals of the second hazard class are in the range of 0.4–3.2 times the MPC. Strontium exceeds MPC by 25 times. The analysis carried out is an important step in understanding the ecological situation in Pavlodar and can be useful for taking measures to protect the environment and improve the ecological situation in this area.

Keywords: *heavy metals, industrial zone, snow cover, total pollution, dispersion, deposition.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-25-32>

УДК 539.125.52+539.5

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ САВ-1 АМГ-2, ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ

Ш. А. Аликулов, С. А. Байтелесов, Ф. Р. Кунгуров*, Д. П. Таджибаев, Д. Д. Тожибоев

Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан

**E-mail для контактов: fkungurov@inp.uz*

Коллективом авторов проведено исследование состояний и радиационных повреждений сплава алюминия САВ-1 до и после облучения нейтронами дозами 10^{16} – 10^{20} н/см². Измерения проводились объемными методами (малоугловое рассеяние нейтронов и дифракция нейтронов) с целью анализа корреляции структурного состояния с результатами измерений прочности образца, полученными с помощью нагрузочной машины. Выявлены закономерности в зависимости от флюенса быстрых нейтронов прочностных параметров и определены закономерности взаимозависимости прочностных параметров.

Ключевые слова: сплав алюминия САВ-1; нейтронное облучение; нейтронное рассеяние; микроструктура; фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

В реакторе ВВР-СМ ИЯФ АН РУз из алюминиевого сплава САВ-1 (Al–Mg–Si) изготовлены конструкционные материалы и элементы активной зоны, такие как: трубопроводы, баки, вертикальные экспериментальные каналы, опорная решетка, вспомогательные конструкции в активной зоне реактора, в качестве матрицы сердечника дисперсионных твэлов и оболочек твэлов.

Построенный и запущенный в эксплуатацию в 1959 г. реактор ВВР-СМ работает до настоящего времени благодаря высоким функциональным свойствам используемых материалов, прежде всего сплавов алюминия. Фазовый состав сплавов данного типа (авиали) зависит от соотношения концентраций основных легирующих элементов — магния и кремния, поэтому основными фазами в сплаве САВ-1 являются $\alpha(\text{Al}) + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si}$. Кроме основных фаз в зависимости от химического состава могут присутствовать интерметаллические соединения (AlSiFe , $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Si}$, AlSiMnFe и др.).

Радиационные условия, в которых могут оказаться конструкционные материалы в реакторе, обычно предсказать трудно, влияние длительного облучения на материалы часто можно определить лишь опытным путем, в процессе работы реактора.

В связи с труднодоступностью измерения прочности и структуры конструкционных материалов является технически трудной задачей, кроме этого, они имеют большую активность в виде бета и гамма-излучений. Некоторые конструкционные материалы исследовательского ядерного реактора ВВР-СМ используются больше 60 лет без замены.

В литературных источниках имеются работы по определению параметров сплава САВ-1 и изменению свойств под действием нейтронного облучения.

В работе [1] получена микроструктура исходного сплава САВ-1 (до облучения). Показано, что в результате естественного старения происходит пере-

группировка атомов примесей внутри пересыщенного твердого раствора, которая приводит к образованию субмикроскопических областей с неоднородным распределением концентраций примесей (зоны Гинье-Престона).

В работе [2] методами малоуглового рассеяния нейтронов исследована надатомная структура на образцах сплава САВ-1 (исходном и облученном флюенсами быстрых нейтронов $3.48 \cdot 10^{22}$ н/см²). В результате в облученном материале обнаружено заметное уменьшение объемной доли рассеивающих структур (пор) радиусом 40–50 нм, которое в значительной мере компенсировалось ростом общей доли таких объектов радиусом менее 20 нм. Результаты нейтронных исследований коррелируют с данными механических испытаний облученных сплавов и изменением их элементного состава.

В работе [3] методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы образцы сплава САВ-1 — исходного и облученного флюенсом быстрых нейтронов $2 \cdot 10^{21}$ н/см². Показано, что наблюдаемые высокие значения сечений рассеяния связаны с наличием в материале нано размерных пор с радиусами $R \sim 5$ –50 нм, тогда как для возможных включений фаз Mg_2Si и Si факторы контраста и предельные объемные доли приводят к оценкам сечений на два порядка меньше наблюдаемых в эксперименте. В результате облучения обнаружено более чем двукратное уменьшение объемной доли рассеивающих объектов (пор) радиусом 40–50 нм, что в значительной мере компенсировалось ростом общей доли частиц с радиусами 5–8 и 20–25 нм при увеличении на 40% суммарной площади поверхности рассеивающих объектов.

В работе [4] исследовано влияние длительного нейтронного облучения и пострадиационного термического старения на микроструктуру и механические свойства реакторного алюминиевого сплава Al–Mg–Si (марки САВ-1). Материалом для исследований служила оболочка стержня тонкого автоматического

регулирования реактивности активной зоны исследовательского реактора ВВР-К. Проведены последовательные часовые отжиги в интервале температур 100–550 °С образцов сплава САВ-1, облученных до 0,001 и 5 сна. Изучены эволюция тонкой структуры и изменения механических характеристик материала. Обнаружен эффект ускорения старения сплава САВ-1 под действием высокого флюенса нейтронов при температуре облучения 80 °С, выражающийся в образовании в материале множественных строчечных зон Гинье-Престона. Показано, что прочностные свойства сплава САВ-1 в значительной степени определяются уровнем радиационно-термического старения.

Обнаружен эффект ускорения старения сплава САВ-1 под действием высокого флюенса нейтронного облучения (5 сна, $1,3 \cdot 10^{22}$ н/см²) при температуре 80 °С, выражающийся в образовании в материале множественных строчечных зон Гинье-Престона. Показано, что прочностные свойства сплава САВ-1 зависят как от дозы облучения, так и, в гораздо большей степени, от температуры нагрева. Показана возможность применения процедуры отжига для восстановления свойств и структуры данного реакторного материала после длительного облучения.

В работе [5] исследована коррозионная стойкость материала тепловыделяющих сборок исследовательского реактора ВВР-К - низколегированного алюминиевого сплава САВ-1. Представлены данные мониторинга о состоянии поверхности оболочки стержня автоматического регулирования и стержня-вытеснителя после полного срока эксплуатации в активной зоне реактора и длительного вылеживания во временном водном бассейне. Установлены закономерности развития коррозии в материале, облученном различным флюенсом нейтронов.

Выявлено, что коррозионная стойкость алюминиевого сплава САВ-1 определяется его структурным состоянием, которое при различных дозах воздействия нейтронного облучения определяет термодинамическую неустойчивость сплава и кинетику возникновения и развития дефектов.

В работе [6] приводятся данные по влиянию нейтронного облучения на склонность к коррозионному растрескиванию (КР) и межкристаллитной коррозии (МКК) низколегированного алюминиевого сплава САВ-1, являющегося основным конструкционным материалом исследовательского реактора ВВР-К. Установлено, что доза облучения играет основную роль в изменении коррозионных свойств низколегированного алюминиевого сплава. Найдено, что склонность к МКК максимальна у материала, облученного флюенсом нейтронов 10^{17} н/см², что обусловлено растворением частиц второй фазы и повторным возникновением зон Гинье-Престона под влиянием облучения. При этом материал переходит в структурное состояние, аналогичное термической обработке «возврат при старении». Повышение флюенса облучения

до 10^{22} н/см² ускоряет процесс старения, наблюдается рост и коагуляция включений упрочняющей фазы силицида магния, что повышает склонность сплава к питтинговой коррозии, которая усиливает возможность проявления коррозионного растрескивания.

Исследованиями установлено, что нейтронное облучение изменяет коррозионные свойства материала, при этом доза облучения играет основную роль в повышении скорости коррозии низколегированного алюминиевого сплава САВ-1. Получены данные об изменении химического состава материала в зоне локальных дефектов. Повышение дозы облучения увеличивает количество внесенных дефектов, вызывает образование ячеистой дислокационной структуры, приводит к коагуляции включений второй фазы, что снижает сопротивление питтинговой коррозии. По сравнению с необлученным материалом склонность к МКК также повышенная, однако она ниже, чем у слабо облученного материала.

Установлено, что в условиях ползучести при одновременном действии агрессивной среды и постоянной нагрузки сопротивление коррозии сильно облученного сплава после отжига при 75 и 150 °С минимально и почти в 3,5 раза меньше, чем у необлученных образцов. Увеличение гетерогенности структуры материала определяет повышение склонности к коррозии и коррозионному растрескиванию облученного и отожженного сплава САВ-1.

Несмотря на существенные достижения в исследовании конструкционных материалов реакторов, не проведен систематический анализ изменения прочностных свойств при различных флюенсах нейтронов, до сих пор механизмы этих процессов не были полностью выявлены, поэтому исследования закономерностей протекания радиационных процессов в конструкционных материалах являются одной из актуальных проблем радиационного материаловедения.

Целью исследования является установление механизма воздействия нейтронного облучения на структуры и прочностные свойства конструкционных материалов сплавов САВ-1 и АМГ-2.

Коллективом авторов проведен ряд исследований состояний и радиационных повреждений сплава алюминия до и после облучения нейтронами дозами 10^{16} – 10^{20} н/см² с помощью комплекса результатов, объемными методами (малоугловое рассеяние нейтронов и дифракция нейтронов) с целью исследования механизма воздействия нейтронного облучения на структуры и прочностные свойства конструкционных материалов сплавов САВ-1 и АМГ-2.

1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ И ПРОЧНОСТИ ОБРАЗЦОВ

Для определения микротвердости использовали стандартный прибор ПМТ-3, в котором испытание на твердость производится вдавливанием алмазной пирамиды под нагрузкой от 2(5) до 200 г [7].

Алмазная пирамида имеет квадратное основание и угол при вершине между противоположными гранями 136° . При испытании измеряли длину диагонали отпечатка; твердость H_μ определяется отношением нагрузки к площади поверхности отпечатка:

$$H_\mu = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

где P – нагрузка на пирамиду (Н), H_μ – микротвердость (ГПа), d – диаметр отпечатка индикатора (мм).

Измерения микротвердости облученных образцов проводились после спада наведенной радиоактивности до допустимой дозы.

Исследования прочностных параметров проводились на образцах алюминиевого сплава САВ-1 и АМГ-2 промышленной поставки, имеющих цилиндрическую форму с разными диаметрами и длинами. Измерения проводились с использованием нейтронного дифрактометра – Фурье-стресс-дифрактометра.

Для исследования внутренних напряжений на канале № 11А реактора ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна) создан специализированный Фурье-дифрактометр ФСД [8].

Данный прибор создавался с учетом накопленного мирового опыта в постановке исследований внутренних механических напряжений в объемных образцах и изделиях. Использовался опыт ПИЯФ, Гатчина (дифрактометр мини-СФИНС [9]), GKSS, Геестхахт (дифрактометр FSS [10]) и ЛНФ ОИЯИ, Дубна (дифрактометр ФДВР [11]) в применении корреляционной Фурье-техники в дифракции нейтронов.

На этом Фурье-дифрактометре ФСД проведены эксперименты по изучению для серии образцов из алюминиевого сплава САВ-1. Специальная корреляционная методика – использование быстрого фурье-прерывателя для модуляции интенсивности первичного нейтронного пучка и RTOF-метода для накопления данных – позволяет получать на ФСД дифракционные спектры с высоким разрешением ($\Delta d/d \approx 2 \cdot 10^{-3}$ при угле рассеяния $2\theta = 140^\circ$ и $\Delta d/d \approx 4 \cdot 10^{-3}$ при $2\theta = \pm 90^\circ$) в широком диапазоне межплоскостных расстояний, что обеспечивает необходимую точность регистрации небольших смещений дифракционных пиков и их уширения.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ МИКРОТВЕРДОСТИ САВ-1 И АМГ-2 ДО И ПОСЛЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Результаты измерений микротвердости для образцов сплава САВ-1 представлены на рисунке 1. Из рисунка видно, что зависимость $H_\mu(P)$ можно условно разделить на два интервала: при нагрузках от 0 до 50 г наблюдается резкая зависимость H_μ от нагрузки; с увеличением нагрузки кривые $H_\mu(P)$ становятся более пологими и выходят на насыщение.

Вследствие наличия трещин и пониженной прочности поверхностного слоя, а также из-за возможности поверхностного наклепа, изменение применя-

емой нагрузки приводит к проникновению алмазной пирамиды в различные по своим физическим и химическим свойствам слои. Полученные в эксперименте значения H_μ отражают особенности свойств этих слоев. На рисунке 1 можно отметить, что величина микротвердости особенно сильно возрастает с увеличением P для образцов, облученных флюенсами нейтронов 10^{16} , 10^{17} и 10^{20} см^{-2} .

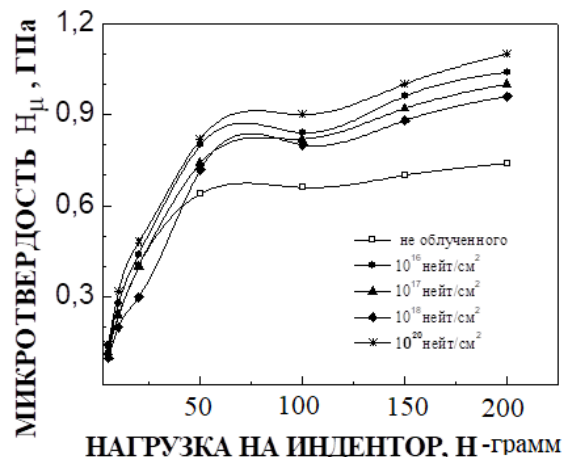
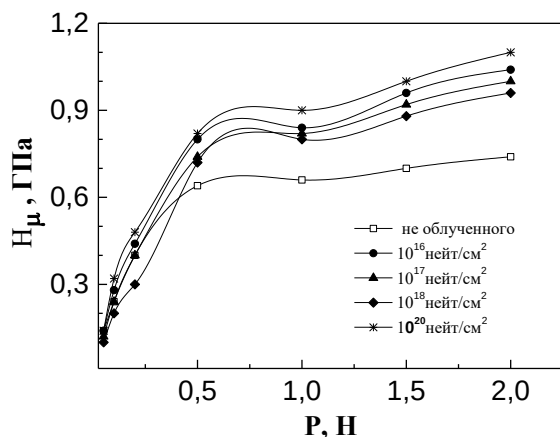


Рисунок 1. Зависимость микротвердости образцов сплава САВ-1 от нагрузки: (1) 10^{16} см^{-2} , (2) 10^{17} см^{-2} , (3) 10^{18} см^{-2} , (4) 10^{20} см^{-2}

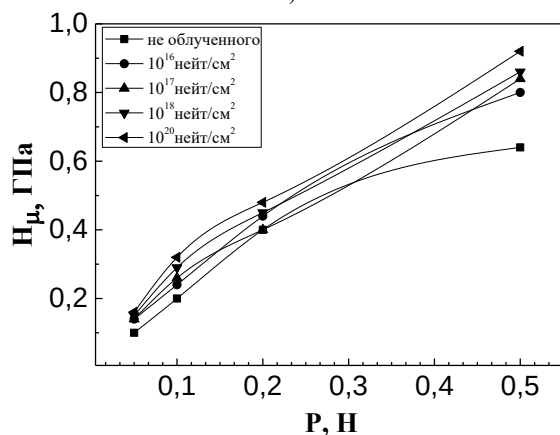
Результаты измерения микротвердости для образцов сплава САВ-1 представлены на рисунке 2. Из рисунков видно, что зависимость $H_\mu(P)$ можно условно разделить на два интервала: при нагрузках от 0 до 50 г наблюдается резкая зависимость H_μ от нагрузки; с увеличением нагрузки кривые $H_\mu(P)$ становятся более пологими и выходят на насыщение. Следует отметить, что при $P = 0,05$ Н микротвердость практически не меняется с дозой; следовательно, имеющаяся дефектность структуры почти не увеличивается при появлении радиационных дефектов. Зависимость $H_\mu(F)$ усиливается при увеличении нагрузки.

Начиная с дозы 10^{16} н/см² до 10^{18} н/см² можно увидеть уменьшение микротвердости за счет аннигиляции дефектов (как в процессе отжига). При дозе более 10^{18} н/см² можно увидеть увеличение микротвердости H_μ за счет дозированного введения дефектов в их кристаллическую и реальную структуры. Также Al–Mg–Si благодаря выделению частиц Mg_2Si и кремния в Al-матрице, повышение содержания кремния, который нарабатывается в процессе облучения в реакторе по реакции $\text{Al}(n, \gamma)\text{Si}$, присутствие Si вызывает увеличение прочности сплавов.

На рисунке 3 приведены зависимости H_μ образцов сплава САВ-1 от флюенса нейтронов при фиксированной нагрузке. Видно, что для сплава САВ-1 до $F = 10^{18}$ см^{-2} наблюдается снижение микротвердости, пропорциональное логарифму флюенса, затем, с дальнейшим набором флюенса, H_μ увеличивается и становится равным величине микротвердости при $F = 10^{16}$ см^{-2} .



а)



б)

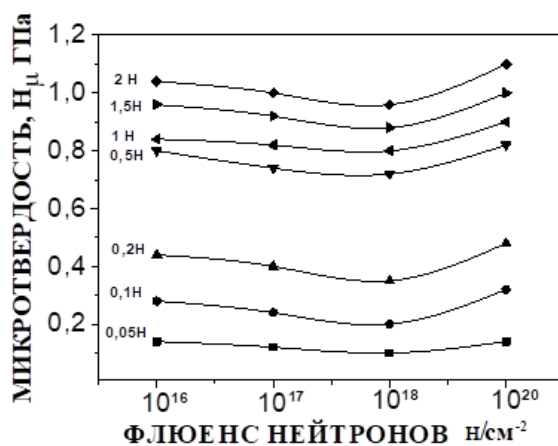
 Рисунок 2. Зависимость микротвердости образцов сплава САВ-1 от нагрузки: (1) 10^{16} нейт/см², (2) 10^{17} нейт/см², (3) 10^{18} нейт/см², (4) 10^{20} нейт/см²


Рисунок 3. Зависимость микротвердости облученных образцов сплава САВ-1 от флюенса нейтронов

Значения микротвердости облученных различными флюенсами образцов сплавов САВ-1 и АМГ-2 в зависимости от нагрузки представлены на рисунках 4 и 5.

Как и для сплава САВ-1, H_{μ} увеличивается с возрастанием нагрузки, переходя к очень слабому насыщению при $P > 100$ г. Следует отметить, что до

$P = 0,5$ Н микротвердость увеличивается приблизительно пропорционально нагрузке, т.е. зависимости $H_{\mu}(P)$ описываются почти линейной функцией.

В отличие от образцов сплава САВ-1, микротвердость АМГ-2 непрерывно уменьшается с набором флюенса, показывая линейную зависимость от логарифма потока нейтронов. Анализируя поведение микротвердости, можно предложить, что облучение приводит к деградации микротвердости АМГ-2, в то время как микротвердость сплава САВ-1 возрастает при флюенсе большем, чем 10^{19} см⁻² [1].

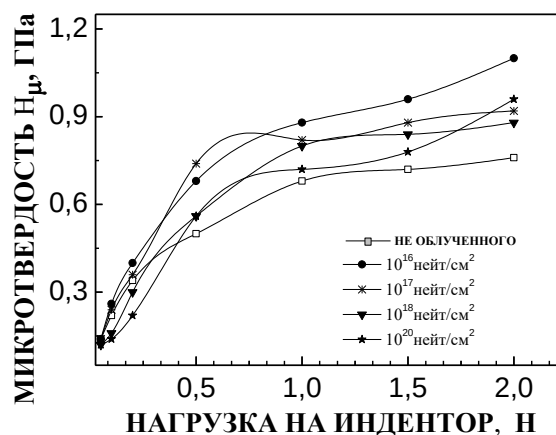
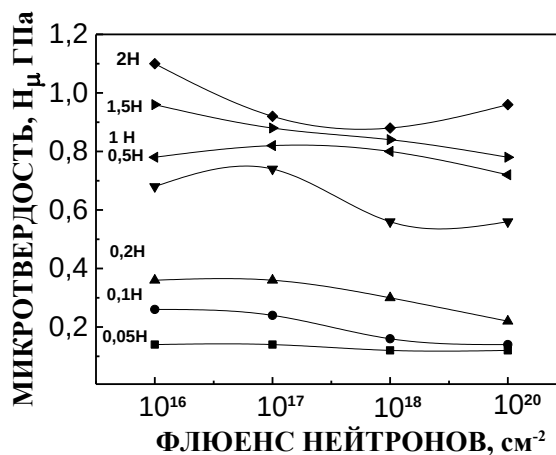

 Рисунок 4. Зависимость микротвердости образцов сплава АМГ-2 от нагрузки: (1) 10^{16} нейт/см², (2) 10^{17} нейт/см², (3) 10^{18} нейт/см², (4) 10^{20} нейт/см²


Рисунок 5. Зависимость микротвердости облученных образцов сплава АМГ-2 от флюенса нейтронов

Введение дефектов при ядерном облучении приводит к изменению кинетики и механизма изменения структуры твердых тел, чувствительной к нарушениям в сплавах и растворах, т.е. старение материала происходит и при ядерном облучении [12].

Нами обнаружена следующая закономерность изменения микротвердости в зависимости от флюенса нейтронов, и выявлена следующая эмпирическая формула:

$$H_{\mu} = -0,11 + 0,02 \ln F. \quad (2)$$

Эта формула позволяет с достаточной точностью определить микротвердость H_μ в труднодоступных местах конструкционных материалов реакторов, не нарушая целостность конструкции. Для этого достаточно определить расчетным путем флюенс нейтронов в данной точке конструкционных материалов.

В таблице 1 приведены наши экспериментальные данные микротвердости H_μ для необлученного и облученного сплава САВ-1 флюенсами 10^{16} , 10^{17} , 10^{18} и 10^{20} н/см² и расчетные данные с помощью эмпирической формулы микротвердости для флюенсов 10^{16} – 10^{22} н/см², а также приведены микротвердости H_μ для необлученного и облученного сплава САВ-1 из 2-х литературных данных. Наши данные для необлученных образцов совпадают со значениями приведенных литературных данных.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные микротвердости H_μ сплава САВ-1 в зависимости от флюенса нейтронов F , значения микротвердости H_μ при нагрузке 50 г

Флюенс F , н/см ²	Эксперимент, H_μ , ГПа	Наши расчеты, H_μ , ГПа
0	0,64 (настоящая работа)	
0	0,4 [1]	
0	0,6 [4]	
0	0,7 [13]	
10^{16}	0,80 (настоящая работа)	0,58
10^{17}	0,74 (настоящая работа)	0,62
10^{18}	0,72 (настоящая работа)	0,67
10^{19}		0,71
10^{20}	0,82 (настоящая работа)	0,76
$5,4 \cdot 10^{20}$	0,87 [13]	0,79
10^{21}	0,9 [4]	0,81
10^{22}	1,2 [4]	0,85

При больших дозах нейтронного облучения образцов экспериментальные значения их микротвердости H_μ хорошо согласуются с расчетными.

Изменения микропрочности сплава могут быть также связаны со значительным увеличением количества надатомных структур меньших размеров при разрушении более крупных и с образованием имеющих меньшие размеры фаз Mg_2Si в Al-матрице [3].

Обнаружена закономерность изменения микротвердости в зависимости от флюенса нейтронов, и выявлена эмпирическая формула, которая дает возможность оценить значение микротвердости в конструкционных материалах зная полученный флюенс быстрых нейтронов.

Так как при определении срока эксплуатации конструкционных материалов ядерных реакторов определяющую роль играют большие дозы нейтронов, мы выбрали эмпирическую формулу, которая хорошо согласуется при больших дозах нейтронов (более 10^{18} н/см²).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМИНЕВОГО СПЛАВА САВ-1, ОБЛУЧЕННОГО БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ В ЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ

Обнаружена зависимость предела текучести ($\sigma_{0,2}$) сплава САВ-1 от флюенса нейтронов, а также выявлена аналитическая формула для расчета предела текучести образцов в зависимости от флюенсов нейтронов в диапазоне от 10^{16} до $3,5 \cdot 10^{22}$ н/см² (таблица 2):

$$\sigma_{0,2} = 49,8097 F^{0,0322}. \quad (3)$$

При дозе 10^{16} н/см² можно увидеть резкое увеличение предела текучести $\sigma_{0,2}$, при флюенсе 10^{17} н/см² – происходит уменьшение за счет радиационного отжига и зоны Гинье-Престона, в соответствии с [16].

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные данные предела текучести ($\sigma_{0,2}$) сплава САВ-1 в зависимости от флюенса нейтронов (F)

Флюенс F , н/см ²	Расчет, $\sigma_{0,2}$, МПа	Эксперимент, $\sigma_{0,2}$, МПа	Примечание
10^{16}	151,47	180	настоящая работа
10^{17}	163,12	159	настоящая работа
10^{18}	175,68	162	настоящая работа
10^{19}	189,20		настоящая работа
10^{20}	203,76		настоящая работа
10^{21}	219,44	240	[14]
10^{22}	236,33	255	[15]

Из таблицы видно, что эмпирическая формула хорошо описывает результаты эксперимента.

При испытании образцов на растяжение определяют предел прочности (временное сопротивление) σ_b , предел текучести (физический) σ_t , предел текучести условный (технический) $\sigma_{0,2}$, предел пропорциональности $\sigma_{пл}$, предел упругости $\sigma_{уп}$, истинное сопротивление разрыву S_k , относительное удлинение δ и сужение ψ .

Обнаруженное различие между прочностью кристаллической решетки облученного и не облученного сплава объясняется, если предположить, что сплав САВ-1 представляет собой твердый раствор внедрения, поскольку кремний и магний не образуют химических соединений с алюминием [17]. Соответственно, атомы основных легирующих элементов кремния и магния увеличивают размер тех элементарных ячеек, в междоузлиях которых они располагаются.

В таблице 3 приведены условные напряжения деформации сплава САВ-1 при статическом растяжении, до и после облучения в реакторе ИБР-2 при разных флюенсах и литературные данные [14].

Нами выявлена закономерность зависимости предела текучести от величины микротвердости в диапазоне флюенса быстрых нейтронов от 10^{16} н/см² до 10^{23} н/см²:

$$\sigma_{0.2} = -3515,7668H_{\mu}^3 + 9461,3071H_{\mu}^2 - 8044,0815H_{\mu} + 2358,8189. \quad (4)$$

В таблице 4 приведены результаты расчетов предела текучести в зависимости от микротвердости по вышеуказанной формуле до флюенса 10^{23} н/см².

Таблица 3. Напряжение деформации сплава САВ-1 при статическом растяжении, до и после облучения в реакторе ИБР-2 при разных флюенсах

Флюенс F , н/см ²	Относительное удлинение δ , %	Напряжение-деформация Q , кг/мм ²
0	16	18,16
10^{16}	16,4	19,3
10^{17}	16,8	16,9
10^{18}	13,5	19,1
0 [14]	22,1	14
10^{17} [14]	25,2	15,2
10^{22} [14]	18,5	20,1

Таблица 4. Результаты расчетов предела текучести ($\sigma_{0.2}$) в зависимости от микротвердости по формуле (4) до флюенса (F) 10^{23} н/см²

Флюенс F , н/см ²	Эксперимент, H_{μ} , ГПа	Эксперимент, $\sigma_{0.2}$, МПа	Расчеты $\sigma_{0.2}$ через H_{μ} , МПа
10^{16}	0,8	180 (настоящая работа)	178,72
10^{17}	0,74	159 (настоящая работа)	162,54
10^{18}	0,72	162 (настоящая работа)	159,57
10^{19}	0,88		210,97
10^{20}	0,9		219,81
10^{21}	0,95	240 [14]	228,63
10^{22}	1,2	255 [15]	241,44
10^{23}			249,46

Полученные расчеты согласуются с экспериментальными данными: при малых дозах (10^{16} – 10^{19} н/см²) разница между данными в пределах 2%, при больших дозах (10^{20} – 10^{23} н/см²) – до 5%. Из этих данных можно сказать, что формула (4) при определении предела текучести $\sigma_{0.2}$ через значения микротвердости H_{μ} написана очень удачно. С помощью этой формулы можно предсказать срок эксплуатации конструкционного материала реактора основываясь на данные микротвердости. Микротвердость можно определять измерением мобильными твердомерами не разрушая конструкцию реактора.

4. ВЫВОДЫ

В результате исследования были обнаружены два интервала изменения микротвердости в зависимости от нагрузки на индентор, которые сохраняются во всем диапазоне набранных флюенсов. Сильная зависимость $H_{\mu}(P)$, вероятнее всего, обусловливается физико-химическим состоянием приповерхностного слоя. При нагрузках на индентор от 50 г и выше, зависимость микротвердости становится почти линейной. Из этого видно, что основные физико-химические процессы происходят на поверхности, поэтому

большое внимание уделялось измерениям поверхности образцов.

Анализ зависимостей H_{μ} от набранного флюенса нейтронов для сплава САВ-1 показал, что при дозах до 10^{18} см⁻² наблюдается уменьшение микротвердости (на 33%), с увеличением флюенса значения микротвердости вновь возрастают. Для сплава АМГ-2 также наблюдается снижение H_{μ} (на 10%), но меньше, чем для сплава САВ-1, оно сохраняется во всем исследованном диапазоне флюенсов. Это, по-видимому, связано с различным фазово-химическим составом сплавов.

Полученные экспериментальные результаты, а также закономерности, имеют важное значение как для практики, так и для фундаментальной науки. Эти данные позволяют построить модели воздействия нейтронного облучения на алюминиевые сплавы, выявить механизм деградации их механических свойств и, в конечном счете, прогнозировать эксплуатационные характеристики исследуемых сплавов.

Выявленные закономерности позволяют определить предел текучести (срок эксплуатации) конструкционных материалов в высокоактивных и труднодоступных частях конструкционных материалов ядерных реакторов неразрушающим методом с достаточной точностью. Это позволяет уменьшить риск получения больших доз персонала и повышает ядерную безопасность реакторов при эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

- У.С. Салихбаев, С.А. Байтелесов, И.Г. Хидиров, Ф.Р. Кунгуров, А.С. Саидов, В.Н. Сандалов. Влияние реакторного облучения на микроструктуру и микротвердость алюминиевых сплавов САВ-1 и АМГ-2. Журнал «Альтернативная энергетика и экология», №9 (65) 2008, с. 105–109
- В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, С.П. Орлов, Б.З. Марголин, А.М. Морозов. Исследование наноразмерной структуры сплава САВ-1, облученного быстрыми нейтронами до высоких флюенсов, методом малоуглового рассеяния нейтронов. Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 1, с. 160–164.
- В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, И.Н. Иванова, С.П. Орлов, Д.Н. Орлова. Структура алюминиевых сплавов, облученных нейтронами реактора. Физика твердого тела, 2010, том 52, вып. 5, с. 934–936.
- О.П. Максимкин, К.В. Цай, О.В. Рофман, Н.С. Сильягина. Влияние нейтронного облучения и пострadiaционного отжига на микроструктуру и свойства сплава Al–Mg–Si. Физика металлов и металловедение, 2016, том 117, № 9, с. 1–8.
- О.П. Максимкин, А.В. Яровчук, Д.С. Аулова, Л.Г. Турубарова, С.В. Карбышева. Коррозионная стойкость алюминиевого сплава САВ-1 после эксплуатации в активной зоне реактора ВВР-К и хранения в водном бассейне. Вопросы атомной науки и техники. – 2010. – № 5. – С. 78–83.
- О.П. Максимкин, А.В. Яровчук, Л.Г. Турубарова, Д.С. Аулова, С.А. Карбышева, А.В. Русакова. Влияние нейтронного облучения на межкристаллитную корро-

- зию и коррозионное растрескивание низколегированного алюминиевого сплава САВ-1 // Вопросы атомной науки и техники. – 2011. – № 2. – С. 108–115.
7. Глазов В.В. Микротвердость металлов. М. 1973, с. 272.
8. В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров, Г.Д. Бокучава и др., “Нейтронный фурье-дифрактометр ФСД для анализа внутренних напряжений: первые результаты”, Сообщение ОИЯИ Р13-2001-30 (2001).
9. P. Hiismaki, V.A. Trounov, O. Antson et al., Neutron Scattering in the ‘Nineties, Conf. Proc., Vienna, IAEA (1985), p. 453.
10. J. Schroder, V.A. Kudryashev, J.M. Keuter et al., New Developments of TOF Neutron Diffraction at the IBR-2 Pulsed Reactor J Neutron Research, 1994, v. 2, p.129.
11. V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.G. Simkin, V.A. Trounov, P. Hiismaki et al., Performance of the high resolution fourier diffractometer at the IBR2 pulsed reactor. J. Neutron Research, 1997, v. 5, p. 181.
12. Краст Х.Б., Лайвинш А.Г., Бялобжеский А.В., Тиликс Ю.Е. Исследование алюминиевой оболочки отработанных твэлов реактора ИТР-200. // Ж. «Атомная энергия» т. 27, в. 4, 1969, с. 286–289.
13. С.Н. Вотинов, Б.В. Шаров, С.В. Ярковой, В.К. Шамардин, Г.А. Серняев, В.М. Раецкий, А.С. Покровский. Ускорение структурных изменений в алюминиевом сплаве под действием реакторного облучения. Мелекес. – 1970. – с. 3–7.
14. В.И. Диденко, К.А. Коноплев, А.С. Полтавский, О.П. Якорев. Материаловедческие проблемы оценки срока службы конструкций исследовательских ядерных реакторов ВВР-М и ПИК. <http://www.pnpi.spb.ru/>
15. Hajewska E. Investigation of the properties of aluminium alloys used in the construction of nuclear research reactors. Raport IAE-2155/VI, Otwock-S’wierk, 1993. pp. 39–41.
16. Farrell K. and King R.T. Radiation-induced strengthening and embrittlement in aluminium // Metallurgical Transactions, 1973, v.4, № 5, pp. 1223–1231.
17. А. Хофман, А.Ю. Дидык, В. Штеке, Е. Хаевска, Т. Вагнер, В.К. Семина. Влияние ядерных реакций на свойства сплавов Al-Mg-Si после длительной эксплуатации в исследовательских реакторах. Сообщ. ОИЯИ (Дубна) 2004, № Р14-2004-174. 10 с.
- nykh neytronami reaktora. Fizika tverdogo tela. – 2010. – Tom 52. – Issue 5. – P. 934–936.
4. O.P. Maksimkin, K.V. Tsay, O.V. Rofman, N.S. Sil'nyagina. Vliyanie neytronnogo oblucheniya i postradiatsionnogo otzhiga na mikrostrukturu i svoystva splava Al–Mg–Si. Fizika metallov i metallovedenie. – 2016. – Tom 117. – No. 9. – P. 1–8.
5. O.P. Maksimkin, A.V. Yarovchuk, D.S. Aulova, L.G. Turubarova, S.V. Karbysheva. Korrozionnaya stoykost' alyuminievogo splava SAV-1 posle ekspluatatsii v aktivnoy zone reaktora VVR-K i khraneniya v vodnom bassejne. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. – 2010. – No. 5. – P. 78–83.
6. O.P. Maksimkin, A.V. Yarovchuk, L.G. Turubarova, D.S. Aulova, S.A. Karbysheva, A.V. Rusakova Vliyanie neytronnogo oblucheniya na mezhkristallitnyuyu korroziyu i korrozionnoe rastreskivanie nizkolegirovannogo alyuminievogo splava SAV-1 // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. – 2011. – No. 2. – P. 108–115.
7. Glazov V.V. Mikrotverdest' metallov. M. 1973, p. 272.
8. V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, G.D. Bokuchava i dr., “Neytronnyy fur'e-difraktometr FSD dlya analiza vnutrennikh napryazheniy: pervye rezul'taty”, Soobshchenie OIYaI R13-2001-30 (2001).
9. P. Hiismaki, V.A. Trounov, O. Antson et al., Neutron Scattering in the ‘Nineties, Conf. Proc., Vienna, IAEA (1985), p. 453.
10. J. Schroder, V.A. Kudryashev, J.M. Keuter et al., New Developments of TOF Neutron Diffraction at the IBR-2 Pulsed Reactor J Neutron Research. – 1994. – Vol. 2. – P.129.
11. V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.G. Simkin, V.A. Trounov, P. Hiismaki et al., Performance of the high resolution fourier diffractometer at the IBR2 pulsed reactor. J. Neutron Research. – 1997. Vol. 5. – P. 181.
12. Krast Kh.B., Layvin'sh A.G., Byalobzheskiy A.V., Tiliks Yu.E. Issledovanie alyuminievoy obolochki otrabotannykh tvelov reaktora ITR-200. // Zh. «Atomnaya energiya». – 1969. – T. 27. – Issue 4. – P. 286–289.
13. S.N. Votinov, B.V. Sharov, S.V. Yarkovoy, V.K. Shamardin, G.A. Sernyaev, V.M. Raetskiy, A.S. Pokrovskiy. Uskorenie strukturnykh izmeneniy v alyuminievom splave pod deystviem reaktornogo oblucheniya. Melekess. – 1970. – P. 3–7.
14. V.I. Didenko, K.A. Konoplev, A.S. Poltavskiy, O.P. Yakorev. Materialovedcheskie problemy otsenki sroka sluzhby konstruktсий issledovatel'skikh yadernykh reaktorov VVR-M i PIK. <http://www.pnpi.spb.ru/>
15. Hajewska E. Investigation of the properties of aluminium alloys used in the construction of nuclear research reactors. Raport IAE-2155/VI, Otwock-S’wierk, 1993. pp. 39–41.
16. Farrell K. and King R.T. Radiation-induced strengthening and embrittlement in aluminium // Metallurgical Transactions. – 1973. Vol. 4. – No. 5. – P. 1223–1231.
17. A. Khofman, A.Yu. Didyk, V. Shteke, E. Khaevska, T. Vagner, V.K. Semina. Vliyanie yadernykh reaktsiy na svoystva splavov Al-Mg-Si posle dlitel'noy ekspluatatsii v issledovatel'skikh reaktorakh. Soobshch. OIYaI (Dubna) 2004, No. R14-2004-174. 10 p.

REFERENCES

САВ-1 АЛЮМИНИЯЛЫҚ ҚОРЫТМАЛАРДЫҢ НЕЙТРОНДАРМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН БЕРІКТІЛІГІНІҢ ӨЗГЕРІСТЕРІ

Ш. А. Аликулов, С. А. Байтелесов, Ф. Р. Кунгуров*, Д. П. Таджибаев, Д. Д. Тожибоев

Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Ядролық физика институты

Байланыс үшін E-mail: fkungurov@inp.uz

Авторлар тобы 10^{16} – 10^{20} н/см² дозаларымен нейтронды сәулеленуге дейінгі және одан кейінгі САВ-1 алюминий қорытпасының күйлері мен радиациялық зақымдануын зерттеуді жүргізді. Өлшемдер көлемдік әдістермен (кіші бұрышты нейтрондардың шашырауы және нейтрондардың дифракциясы) құрылымдық күйдің тиеу машинасының көмегімен алынған үлгі беріктігін өлшеу нәтижелерімен корреляциясын талдау мақсатында жүргізілді. Беріктік параметрлерінің жылдам нейтрондардың ағынына байланысты заңдылықтары ашылып, беріктік параметрлерінің өзара тәуелділік заңдылықтары анықталды.

Түйін сөздер: алюминий қорытпасы САВ-1; нейтрондық сәулелену; нейтрондардың шашырауы; микроқұрылым; фазалық құрамы.

CHANGES IN THE STRENGTH OF SAV-1 ALUMINUM ALLOYS IRRADIATED BY NEUTRONS

Sh. A. Alikulov, S. A. Baytelesov, F. R. Kungurov*, D. P. Tadjibaev, D. D. Tojiboev

Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

**E-mail for contacts: fkungurov@inp.uz*

A team of authors conducted a study of the states and radiation damage of aluminum alloy SAV-1 before and after neutron irradiation with doses of 10^{16} – 10^{20} n/cm². The measurements were carried out by volumetric methods (small-angle neutron scattering and neutron diffraction) in order to analyze the correlation of the structural state with the results of sample strength measurements obtained using a loading machine. The regularities depending on the fluence of fast neutrons of the strength parameters are revealed, and the regularities of the interdependence of the strength parameters are determined.

Keywords: aluminum alloy SAV-1; neutron irradiation; neutron scattering; microstructure; phase composition.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-33-39>

УДК 54.548.4

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ MgO НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ

Д. И. Шлимас^{1,2*}, А. Хаметова¹, А. Л. Козловский^{1,2}

¹ НАО Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

² Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан

*E-mail для контактов: shlimas@inp.kz

В работе представлены результаты изучения влияния допирования оксидом магния (MgO) литийсодержащих керамик на основе метацирконата лития (Li_2ZrO_3) на изменение теплофизических параметров керамик. В качестве основного метода для получения керамик, а также осуществления процессов допирования MgO был выбран метод механохимического синтеза с последующим высокотемпературным отжигом при температуре 1300 °С, используемым для инициализации процессов фазовых трансформаций структурного упорядочения. В ходе проведенного рентгенофазового анализа было установлено, что увеличение концентрации допанта MgO выше 0,10 моль приводит к формированию в структуре керамик примесных включений в виде тетрагональной фазы $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$, содержание которой увеличивается при изменении концентрации допанта. В случае концентрации допанта 0,25 моль фазовый состав керамик представляет собой равновероятное распределение двух фаз – моноклинной Li_2ZrO_3 и тетрагональной $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$. В ходе измерения теплофизических параметров было установлено, что формирование фазы $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ в составе керамик приводит к увеличению коэффициента теплопроводности на 5–10%, а в случае равновероятного распределения фаз в двухфазных $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ – Li_2ZrO_3 керамиках увеличение теплопроводности составляет более 25% в сравнении с недопированными керамиками. Увеличение эффективности теплопроводящих свойств для двухфазных керамик обусловлено увеличением скорости фоновой передачи тепла за счет дополнительных межфазных границ, а также увеличения степени структурного упорядочения и плотности керамик.

Ключевые слова: литийсодержащие керамики, бланкетные материалы, теплопроводящие свойства, допирование, фоновые механизмы передачи тепла, структурное упорядочение.

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько лет большое внимание уделяется развитию альтернативных источников энергии в виду ужесточения контроля за экологической ситуацией в мире, истощением природных добываемых энергоресурсов, включая углеводороды, а также стремлением снижения вклада в энергетическом секторе доли углеводородного сырья. В качестве альтернативных источников энергии рассматриваются ветрогенераторы, солнечные батареи, гидроэлектроэнергия. Отдельное внимание уделяется ядерной, термоядерной и водородной энергетике, обладающих более высокой производительностью и энергоэффективностью, а также производят значительно меньше различных вредных веществ и отходов энергетического цикла [1, 2]. При этом, если в области ядерной энергетики основной упор делается на развитие новых типов ядерных реакторов поколения Gen IV, включающее в себя высокотемпературные ядерные реакторы или модульные реакторы, то в термоядерной энергетике основной упор делается на тритиевое топливо. Как известно, тритий в отличие от классического ядерного топлива обладает более высоким энерговыходом, а образующиеся ядерные отходы, обладают значительно меньшим периодом полураспада ($T_{1/2} = 12$ лет) [3, 4], что значительно упрощает их утилизацию и хранение. Сам процесс размножения трития основан на взаимодействии нейтронов с литием в бланкете реактора. Для этой цели

литийсодержащие керамики служат источником трития путем захвата нейтронов и последующего образования трития. Тритий, в свою очередь, может быть извлечен из керамики и использован в качестве топлива или в других приложениях. Для производства трития, как правило, используют литийсодержащие керамики на основе ортосиликата лития (Li_4SiO_4), метатитаната лития (Li_2TiO_3), метацирконата лития (Li_2ZrO_3), оксида лития (Li_2O). Преимущества использования Li_2ZrO_3 , включают высокую термическую стабильность, химическую инертность и способность эффективно удерживать и производить тритий [5–8]. Керамика на основе метацирконата лития обладает высокими термическими свойствами, что позволяет ей выдерживать высокие температуры, характерные для работы ядерных реакторов [9, 10]. При этом следует отметить, что разработка и применение литийсодержащих керамик в ядерных реакторах требует детального изучения и испытаний. Это включает в себя анализ и контроль радиационного воздействия на материалы, оценку их механических свойств, обеспечение долговечности и безопасности эксплуатации, определение теплофизических параметров и их устойчивости в зависимости от циклов испытаний, а также разработку эффективных методов извлечения трития из керамики.

В свою очередь допирование оксидом магния (MgO) литийсодержащих керамических материалов может привести к повышению их устойчивости к

внешним механическим воздействиям, а также изменению теплофизических свойств. Оксид магния (MgO) и оксид лития (Li_2O) являются распространенными компонентами керамических материалов, и их допирование может вносить значительные изменения в свойства материала. Так, к примеру, допирование оксидом магния может увеличить механическую прочность керамического материала, в виду того, что MgO обладает высокой твердостью, что приводит к упрочнению керамик [11–13]. Кроме этого MgO обладает высокой теплопроводностью, его применение может способствовать более эффективному отводу тепла от материала, а изменение коэффициента теплового расширения за счет изменения теплофизических параметров будет полезным при согласовании коэффициента теплового расширения с другими материалами или при создании материалов с определенными термическими свойствами. В ряде случаев концентрация подобных примесных включений приводит к увеличению прочностных или теплофизических свойств керамик, за счет изменения плотности, снижения пористости, а также заполнения пустот и уменьшения размеров зерен. В этой связи одним из важных параметров при анализе зависимостей теплофизических параметров является знание степени структурного упорядочения и фазового состава керамик, так как при больших концентрациях, эффект формирования примесных фаз может оказать существенное влияние на свойства керамик.

Целью данной работы является изучение влияния допирования керамик с вариацией концентраций от 0,05 до 0,25 моль на изменение теплофизических параметров керамик Li_2ZrO_3 оксидом MgO, а также определение различных факторов на изменение механизмов фононного переноса тепла. Интерес к данному направлению исследований обусловлен в первую очередь перспективами изучения фундаментальных аспектов изменения теплофизических характеристик литийсодержащих керамик в зависимости от фазового состава и степени структурного упорядочения. Практическая значимость полученных результатов заключается в определении потенциальных возможностей формирования двухфазных керамик при использовании их в качестве основы для материалов – бланкетов, а также в качестве материалов для размножения трития. Поиск новых типов литийсодержащих керамик для бланкетных материалов обусловлен необходимостью получения уникального сочетания прочностных, теплофизических характеристик.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез литийсодержащих керамик Li_2ZrO_3 , допированных MgO с различной концентрацией допанта, проводился с применением метода механохимического твердофазного перемалывания. В качестве исходных компонентов для синтеза использовались порошки $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ZrO_2 , MgO в заданных стехиометрических соотношениях, химическая чистота которых составила 99,95 %. Реактивы были приобрете-

ны у компании Sigma Aldrich (Sigma Aldrich, США). Концентрация допанта MgO для экспериментов составила от 0,05 до 0,25 моль.

Навеска образцов осуществлялась с применением высокоточных весов VIBRA HT (LOIP, Санкт-Петербург, Россия) (точность 0,001 г). Полученные составы после навески были подвергнуты механохимическому перемалыванию. Перемешивание проводилось с использованием планетарной мельницы PULVERISETTE 6 classic line (Fritsch, Берлин, Германия) при скорости помола 400 об/мин в течение 30 минут.

После перемалывания полученные смеси были подвергнуты термическому спеканию в муфельной печи RUS-universal (RUS-universal, Москва, Россия). Отжиг проводился в муфельной печи при температуре 1300 °C в течение 8 часов с последующим остыванием в течение 24 часов, скорость нагрева составила 10 °C/мин, контроль за температурой был осуществлен с применением термопар, в качестве нагревательных элементов использовались тэны из SiC. На рисунке 1 представлена схема, отображающая основные этапы изготовления литийсодержащих керамик, включающая в себя механохимический синтез, термический отжиг и последующую запрессовку образцов с целью изготовления таблеток для испытаний. Использование данной технологической схемы получения литийсодержащих керамик позволяет получать высокопрочные, структурно-упорядоченные керамики, с управляемым фазовым составом и прочностными характеристиками.



Рисунок 1. Схема получения литийсодержащих керамик

Анализ вариации фазового состава керамик при изменении концентрации допанта, а также оценка структурных особенностей и степени структурного упорядочения была выполнена с применением метода рентгеновской дифракции. Получение дифрактограмм было выполнено в геометрии Брегг-Брентано на порошковом дифрактометре D8 Advance ECO (Bruker, Берлин, Германия). Измерения проводились для серии образцов (не менее 5 образцов в серии) с

целью определения погрешности измерений, а также установления сходимости результатов и повторяемости предложенной методики синтеза керамик. Для расчетов использовалась методика, предложенная в работах [14, 15]. Функции псевдо-Фойгта, применяемые для аппроксимации профиля рентгеновских пиков на дифрактограмме [16]:

$$PV(x, x_0, \eta, b_L, b_G, A) = A[(1 - \eta) \cdot G(x, x_0, b_G) + \eta \cdot L(x, x_0, b_L)],$$

$$G(x, x_0, b_G) = \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{2b_G^2}\right],$$

$$L(x, x_0, b_L) = \frac{1}{1 + \left(\frac{x - x_0}{b_L}\right)^2}$$
(1)

где x – переменная, соответствующая углу отражения 2θ ; x_0 – задает положение максимума функции; η – удельная доля функции Лоренца; A – нормирующий множитель; b_G и b_L – параметры функций Гаусса $G(x, x_0, b_G)$ и Лоренца $L(x, x_0, b_L)$. В качестве критерия такого соответствия было использовано среднеквадратичное отклонение, минимальное значение которого при вариации этих параметров, соответствует их оптимальному набору:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (PV(x, x_0, \eta, b_L, b_G, A)_i - I_i)^2}{n}},$$
(2)

где $PV(x, x_0, \eta, b_L, b_G, A)_i$ – значение функции псевдо-Фойгта, I_i – значение экспериментальной интенсивности, i – номер точки профиля рефлекса, n – число точек в профиле.

Для определения влияния допанта на изменение теплофизических свойств керамик была применена стандартная методика определения коэффициента теплопроводности. Измерение разности температур проводилось с использованием прибора КИТ-800 (Москва, Россия). Измерение коэффициента теплопроводности проводилось с использованием метода определения разности температур при продольном тепловом потоке через образец при нагреве. Теплопроводящие характеристики оценивались с использованием формулы (3), позволяющей определить величину коэффициента теплопроводности.

$$\lambda = \frac{q\delta}{t_{c1} - t_{c2}},$$
(3)

где q – плотность теплового потока, Вт/м²; t_{c1} и t_{c2} – температуры образца с обеих сторон, К; δ – толщина образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, использование различных допантов, в частности оксидных соединений, таких как оксид магния, оксид иттрия, оксид кальция, позволяет увеличить степень структурного упорядочения, обу-

словленного эффектом частичного замещения или внедрения, а также заполнением вакансий и пустот. При этом, в случае больших концентраций оксидных допантов, может наблюдаться эффект формирования фаз замещения или сложных оксидов с перовскитоподобной или шпинельной структурой.

Согласно данным рентгенофазового анализа полученных образцов установлено, что использование предложенных условий синтеза позволяет получить однофазные керамики с фазой Li_2ZrO_3 с моноклинным типом кристаллической решетки. В случае добавления в состав керамик допанта MgO с концентрацией 0,05 моль происходит увеличение степени структурного упорядочения, связанного с уплотнением кристаллической структуры, а также снижением деформационных искажений. При концентрации допанта выше 0,10 моль в составе керамик наблюдается формирование $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ с тетрагональным типом кристаллической решетки. Установлено, что в случае концентрации 0,25 моль содержание фазы $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ составляет приблизительно 50%, что свидетельствует о формировании двухфазных керамик с равновероятным распределением двух фаз. Равновероятное распределение фаз в структуре керамик приводит к их уплотнению и уменьшению размеров кристаллитов с 70–80 нм до 40–50 нм, что свидетельствует об увеличении межфазных и межзеренных границ в составе керамик. В случае же недопированных керамик размер кристаллитов составляет более 80 нм, а плотность керамик составляет менее 3,9 г/см³, что приводит к образованию достаточно большого количества пустот в структуре, обуславливающих высокую пористость кристаллической структуры.

На рисунке 2 представлены результаты оценки степени структурного упорядочения синтезированных керамик в зависимости от концентрации допанта MgO.

Как видно из представленных данных, изменение концентрации допанта MgO в составе керамик приводит к двухстадийному изменению степени структурного упорядочения. Первая стадия характерна для малых концентраций допанта MgO и соответствует увеличению степени структурного упорядочения в сравнении с недопированным образцом на 5–10%, что свидетельствует о частичном снятии структурных искажений и релаксации деформационных включений в составе керамик. Вторая стадия характерна для процессов фазовых трансформаций типа $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ и характеризуется малыми изменениями степени структурного упорядочения. Такое изменение обусловлено в первую очередь тем, что процессы фазовых трансформаций сопровождаются деформационными искажениями кристаллической структуры за счет формирования примесных включений и характерных межфазных границ, что в свою очередь не дает возможности снизить концентрацию дефектных включений в составе керамики при увеличении концентрации примесной фазы.

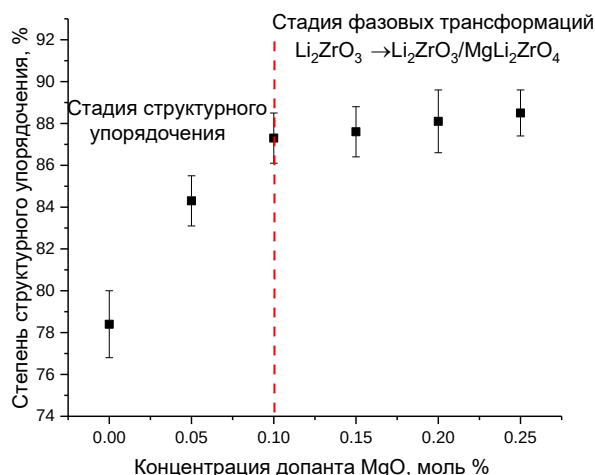


Рисунок 2. Результаты оценки степени структурного упорядочения синтезированных литийсодержащих керамик в зависимости от концентрации допанта MgO

На рисунке 3 представлены результаты оценки изменения коэффициента теплопроводности синтезированных литийсодержащих керамик в зависимости от концентрации допанта MgO. В случае исходных недопированных Li_2ZrO_3 керамик, коэффициент теплопроводности составляет 1,73 Вт/м·К, что соотносится с результатами литературных данных для литийсодержащих керамик на основе метацирконата лития [17, 18]. Анализ полученных зависимостей показал, что добавление допанта MgO в состав керамик при концентрациях 0,05 и 0,10 моль не приводит к значительному увеличению коэффициента теплопроводности, что свидетельствует о том, что структурное упорядочение, наблюдаемое для данных керамик, не оказывает существенного влияния на изменение теплофизических свойств и фоновые механизмы передачи тепла. Известно, что MgO обладает более высокой теплопроводностью (30–60 Вт/м·К), чем Li_2ZrO_3 , для которого величина теплопроводности практически на 2 порядка ниже, однако малая концентрация допанта не оказывает влияния на изменение теплофизических параметров.

В случае, когда в составе керамик наблюдается формирование примесной фазы $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$, происходит увеличение коэффициента теплопроводности, которое хорошо коррелирует с увеличением вклада фазы $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$. В случае равновероятного распределения двух фаз в составе керамик коэффициент теплопроводности составляет 2,23 Вт/м·К, что в 1,3 раза выше аналогичной величины для однофазных Li_2ZrO_3 керамик.

На основе полученных данных коэффициента теплопроводности была рассчитана эффективность коэффициента теплопроводности, результаты которого представлены на рисунке 4. Расчет проводился путем сравнительного анализа значений коэффициентов теплопроводности допированных образцов со значениями коэффициентов для недопированных керамик, представляющих собой моноклинную структуру

Li_2ZrO_3 . Величина эффективности теплопроводности, представленная на рисунке 4, выражена в процентном соотношении, величина погрешности измерений была определена для серии образцов, с целью отражения точности измерений, а также установления сходимости данных в ходе проведенных экспериментальных работ.

Анализ эффективности увеличения теплопроводности показал следующее. В случае стадии структурного упорядочения, характерной для малых концентраций допанта, эффективность увеличения теплопроводности составляет менее 1%, в то время как для керамик, в составе которых формируется примесная фаза $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$, эффективность теплопроводности резко увеличивается. Такое увеличение эффективности теплопроводящих свойств можно объяснить следующими факторами.

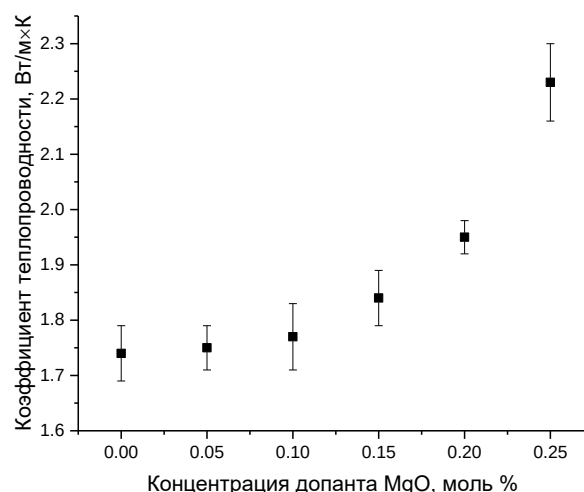


Рисунок 3. Результаты оценки изменения коэффициента теплопроводности в зависимости от концентрации допанта MgO в составе литийсодержащих керамик

Во-первых, наличие примесных включений и межфазных границ может способствовать рассеянию фононов, что может повысить теплопроводность материала. В свою очередь, фононы, являющиеся квантами колебаний решетки материала, могут испытывать рассеяние на границах раздела различных фаз, что приводит к более эффективной передаче тепла.

Во-вторых, примесные включения могут предоставлять дополнительные каналы для фононного транспорта в материале. Это способствует увеличению плотности состояний фононов и, следовательно, увеличению теплопроводности. Примесные фазы могут создавать дополнительные фононные моды, которые могут переносить тепло в материале. Это может изменять общий спектр фононных мод и вносить вклад в фононные механизмы передачи тепла.

В-третьих, наличие межфазных границ может способствовать переносу фононов между различными областями материала. Это приводит к созданию дополнительных каналов для передачи тепла и уве-

личивает теплопроводность. Межфазные границы могут действовать как места рассеяния фононов, что приводит к более эффективной передаче тепла. Рассеяние фононов на границах раздела фаз может изменять их энергию, направление движения и скорость, влияя на фононные механизмы теплопередачи. Примесные фазы и межфазные границы могут изменять фононные свойства материала, такие как длины свободного пробега фононов, времена релаксации и спектры фононных мод. Это приводит к изменению фононных механизмов передачи тепла и, следовательно, увеличению теплопроводности.

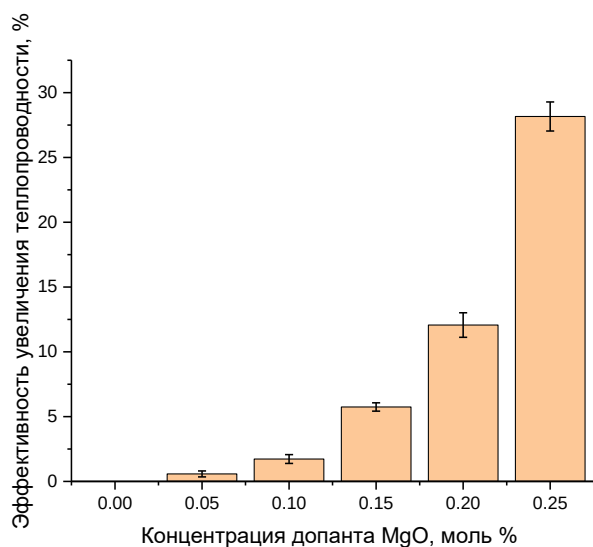


Рисунок 4. Результаты оценки эффективности увеличения коэффициента теплопроводности в зависимости от концентрации допанта

Установлено, что наличие примесной фазы $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ и межфазных границ оказывает значительное влияние на увеличение теплопроводности и фононные механизмы передачи тепла в материалах, в то время как структурное упорядочение при малых концентрациях допанта не оказывает значимого влияния на увеличение теплопроводности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода механохимического синтеза, совмещенного с термическим отжигом, были получены литийсодержащие керамики на основе Li_2ZrO_3 , допированные MgO. С использованием метода рентгенофазового анализа установлена динамика фазовых трансформаций, заключающаяся в формировании двухфазных керамик типа $\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$. Полученные результаты оценки коэффициента теплопроводности показали, что основные изменения теплофизических параметров связаны в первую очередь с формированием примесных включений в виде тетрагональной фазы $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$, формирование которой приводит к увеличению теплопроводности на 5–10%. В случае равновероятного распределения двух фаз в составе керамик увеличе-

ние теплопроводности составляет более чем 15 %. В случае же малых концентраций допанта MgO, приводящих к увеличению степени структурного упорядочения увеличение теплопроводности составляет менее 1%, что свидетельствует о малом вкладе в фононные механизмы передачи тепла структурного упорядочения.

Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы при проектировании бланкетных материалов для производства трития, что позволит учесть фактор повышенного теплообмена в сравнении с традиционными керамиками на основе метацирконата лития, и снизить тепловой перегрев в активной зоне при производстве трития.

В целом можно заключить, что литийсодержащие керамики на основе метацирконата лития имеют потенциал для использования в ядерных реакторах, но требуют продолжения дальнейших исследований перед их широким применением. Исследования в данном направлении будут направлены на изучение устойчивости данных типов керамик к радиационно-индуцированным повреждениям, вызывающим структурные искажения, способными оказать негативное влияние на устойчивость к радиационному охрупчиванию и снижению прочностных свойств.

Данное исследование выполнено в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования РК № AP14870105.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Khan I. et al. Alternate energy sources and environmental quality: The impact of inflation dynamics // *Gondwana Research*. – 2022. – Vol. 106. – P. 51–63.
2. Çakar N. D. et al. Nuclear energy consumption, nuclear fusion reactors and environmental quality: The case of G7 countries // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2022. – Vol. 54, №. 4. – P. 1301–1311.
3. Barabash V. et al. Materials challenges for ITER—Current status and future activities // *Journal of Nuclear Materials*. – 2007. – Vol. 367. – P. 21–32.
4. Janeschitz G. et al. Plasma–wall interaction issues in ITER // *Journal of Nuclear Materials*. – 2001. – Vol. 290. – P. 1–11.
5. Tanabe T. (ed.). Tritium: Fuel of fusion reactors. – Tokyo: Springer Japan, 2017. – P. 1–30.
6. Stefanelli E. et al. Li_4SiO_4 breeder pebbles fabrication by a sol-gel supported drip casting method // *Fusion Engineering and Design*. – 2022. – P. 113014–113020.
7. Lulewicz J. D. et al. Behaviour of Li_2ZrO_3 and Li_2TiO_3 pebbles relevant to their utilization as ceramic breeder for the HCPB blanket // *Journal of nuclear materials*. – 2000. – Vol. 283. – P. 1361–1365.
8. Lee Y. L. et al. Density functional theory study of the point defect energetics in $\gamma\text{-LiAlO}_2$, Li_2ZrO_3 and Li_2TiO_3 materials // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – Vol. 511. – P. 375–389.
9. Miller J. M., Verrall R. A. Performance of a Li_2ZrO_3 sphere-pac assembly in the CRITIC-II irradiation experiment // *Journal of nuclear materials*. – 1994. – Vol. 212. – P. 897–901.

10. Kordatos A. et al. Defect processes in Li_2ZrO_3 : insights from atomistic modelling // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28, No. 16. – P. 11789–11793.
11. Anokhina I. et al. Electrical Properties and Chemical Resistance of the Composites $(1-x) \text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \cdot x \text{MgO}$ in Li-Containing Chloride Melts // Processes. – 2023. – Vol. 11, No. 4. – P. 1217.
12. Nishio R. et al. Reduction of MHD pressure drop by electrical insulating oxide layers in liquid breeder blanket of fusion reactors // Nuclear Materials and Energy. – 2023. – Vol. 34. – P. 101382.
13. Manchanda V. K. Thorium as an abundant source of nuclear energy and challenges in separation science // Radiochimica Acta. – 2023. – Vol. 111, No. 4. – P. 243–263.
14. Rebuffi L. et al. MCX: a Synchrotron Radiation Beamline for X-ray Diffraction Line Profile Analysis // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2014. – Vol. 640. – No. 15. – P. 3100–3106.
15. Pinto C. C., Campelo P. H., Michielon de Souza S. Rietveld-based quantitative phase analysis of B-type starch crystals subjected to ultrasound and hydrolysis processes // Journal of Applied Polymer Science. – 2020. – Vol. 137. – No. 47. – P. 49529.
16. Puerta J., Martin P. Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape // Applied optics. – 1981. – Vol. 20. – No. 22. – P. 3923–3928.
17. Hoshino Tsuyoshi. Pebble fabrication of super advanced tritium breeders using a solid solution of $\text{Li}_2 + x\text{TiO}_3 + y$ with Li_2ZrO_3 . // Nuclear Materials and Energy. – 2016. – Vol. 9. – P. 221–226.
18. Leys, O., Kolb, M. H. H., Pucci, A., & Knitter, R. Study of lithium germanate additions to advanced ceramic breeder pebbles. // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – Vol. 518. – P. 234–240.

ЛИТИЙ МЕТАЦИРКОНАТ НЕГІЗІНДЕГІ КЕРАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРДІҢ ТЕРМОФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ MgO ДОПИНГІНІҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Д. И. Шлимас^{1,2*}, А. Хаметова¹, А. Л. Козловский^{1,2}

¹ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті КеАҚ, Астана, Қазақстан

² ҚР ЭМ Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

*Байланыс үшін E-mail: shlimas@inp.kz

Жұмыста литий метацирконат (Li_2ZrO_3) негізіндегі литийі бар керамиканың магний оксидімен (MgO) қоспалаудың керамиканың термофизикалық параметрлерінің өзгеруіне әсерін зерттеу нәтижелері берілген. Керамика алу үшін, сонымен қатар MgO қоспалау процестерін орындау үшін негізгі әдіс ретінде құрылымдық реттіліктен фазалық түрлену процестерін бастау үшін қолданылатын механикалық химиялық синтез, содан кейін 1300°C температурада жоғары температурада жасыту әдісі таңдалды. Зерттеулер барысында MgO қоспасының концентрациясының $0,10$ мольден жоғары жоғарылауы керамика құрылымында $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ тетрагональды фазасы түріндегі қоспа қосындыларының түзілуіне әкелетіні анықталды, олардың құрамы ұлғайған сайын артады. қоспаның концентрациясының жоғарылауы. Қоспа концентрациясы $0,25$ моль болған жағдайда керамиканың фазалық құрамы екі фазаның, моноклиникалық Li_2ZrO_3 және тетрагональды $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ тең ықтималды таралуы болып табылады. Термофизикалық параметрлерді өлшеу барысында керамиканың құрамында $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ фазасының түзілуі жылу өткізгіштіктің $5\text{--}10\%$ -ға артуына, ал фазалардың тең ықтимал таралуы жағдайында екі- фазалық $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4\text{--Li}_2\text{ZrO}_3$ керамика, қоспаланбаған керамикамен салыстырғанда жылу өткізгіштіктің жоғарылауы 25% -дан астам. Екі фазалы керамика үшін жылу өткізгіштік қасиеттерінің тиімділігінің артуы қосымша фазааралық шекаралардың есебінен фондық жылу беру жылдамдығының жоғарылауымен, сонымен қатар керамиканың құрылымдық реттілік дәрежесі мен тығыздығының жоғарылауымен байланысты.

Түйін сөздер: құрамында литий бар керамика, көрне материалдары, жылу өткізгіштік қасиеттері, қоспалау, фондық жылу алмасу механизмдері, құрылымдық реттілік.

STUDY OF THE INFLUENCE OF MgO DOPING ON THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES
OF CERAMICS BASED ON LITHIUM METAZIRCONATE

D. I. Shlimas^{1,2*}, A. Khametova¹, A. L. Kozlovskiy^{1,2}

¹ *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010008, Kazakhstan*

² *Institute of Nuclear Physics ME RK, Almaty, Kazakhstan*

**E-mail for contacts: shlimas@inp.kz*

The paper presents the results of studying the effect of doping with magnesium oxide (MgO) of lithium-containing ceramics based on lithium metazirconate (Li_2ZrO_3) on the change in the thermophysical parameters of ceramics. The method of mechanochemical synthesis followed by high-temperature annealing at a temperature of 1300 °C, used to initiate the processes of phase transformations from structural ordering, was chosen as the main method for obtaining ceramics, as well as for performing MgO doping processes. In the course of the studies, it was found that an increase in the concentration of the MgO dopant above 0.10 mol leads to the formation of impurity inclusions in the structure of ceramics in the form of a tetragonal phase $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$, the content of which increases with an increase in the concentration of the dopant. In the case of a dopant concentration of 0.25 mol, the phase composition of ceramics is an equiprobable distribution of two phases, monoclinic Li_2ZrO_3 and tetragonal $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$. In the course of measuring thermophysical parameters, it was found that the formation of the $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ phase in the composition of ceramics leads to an increase in the thermal conductivity by 5–10%, and in the case of an equiprobable distribution of phases in two-phase $\text{MgLi}_2\text{ZrO}_4$ – Li_2ZrO_3 ceramics, the increase in thermal conductivity is more than 25% in comparison with undoped ceramics. An increase in the efficiency of heat-conducting properties for two-phase ceramics is due to an increase in the rate of phonon heat transfer due to additional interfacial boundaries, as well as an increase in the degree of structural ordering and density of ceramics.

Keywords: *lithium-containing ceramics, blanket materials, heat-conducting properties, doping, phonon heat transfer mechanisms, structural ordering.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-40-47>

УДК: 621.039:631.438:539.166:539.1.074

ТРЕХМЕРНАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПОЛЕЙ РАДИОАКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЛЛИМИРУЮЩЕЙ ЗАЩИТЫ ДЛЯ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРА

Ю. Е. Артамонов*, П. Е. Кривицкий, А. А. Чернов, Ф. Ф. Жамалдинов, В. В. Божко

Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

*E-mail для контактов: artamonov@nnc.kz

В статье представлены результаты оценки комплексного подхода к трехмерной характеристике радиоактивного загрязнения в пространстве, позволяющего в режиме реального времени строить модели с полями радиоактивного загрязнения местности и объектов. Целью исследования являлась проверка эффективности более сложного комплексного подхода к изучению радиационной обстановки в основе которого лежит традиционный метод гамма-спектрометрической съемки. Научный интерес представляла также оценка возможности разграничения пространства с использованием коллимирующей защиты γ -спектрометра с целью осуществления трехмерной характеристики радиоактивного загрязнения. В результате установлено, что угловое и горизонтальное коллимирование γ -детектора позволяет разграничить пространство как по высоте, так и по направлениям. В сравнении с предлагаемым подходом существуют более оперативные методы локализации радиоактивного загрязнения, такие как традиционная гамма-съемка, с использованием же комплексного подхода становится возможным не только определение места расположения источника радиоактивного загрязнения, но и получение сведений о качественном и количественном содержании естественных и искусственных радионуклидов пространстве, которые в свою очередь могут лечь в основу трехмерной модели пространственного распределения радиоактивного загрязнения. Исследуемый подход имеет ряд преимуществ в сравнении с традиционными методами радиационного обследования, однако эффективен в работе с высокоактивными источниками радиоактивного загрязнения, активность которых не менее $9,5 \cdot 10^3$ Бк.

Ключевые слова: γ -спектрометрия, горизонтальное и угловое коллимирование, трехмерная характеристика радиоактивного загрязнения.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем в области контроля радиационной обстановки вокруг предприятий ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) является отсутствие инструментальных, позволяющих оперативно определять уровни и границы радиоактивного загрязнения, в случае возникновения нештатных радиационных ситуаций. В большинстве случаев контроль осуществляется посредством лабораторного анализа проб окружающей среды, отобранных в контрольных точках, установленных самим предприятием [1, 2]. Такой метод, как правило, требует длительного времени на проведение всех необходимых анализов, и, как следствие, теряется оперативность контроля, а значит и своевременное реагирование на возможный инцидент. В этой связи, актуальной задачей является отработка и внедрение методов и вариантов контроля, позволяющих в краткие сроки получить достоверную информацию о радиоактивном загрязнении, определить его характер и уровни, с высокой точностью выявить локальные очаги загрязнения.

В данной статье предлагается комплексный подход к изучению радиационной обстановки на основе γ -спектрометрического метода, оптимизированный под условия необходимости проведения первичной оценки масштабов радиоактивного загрязнения на предприятиях ЯТЦ [3]. Комплексный подход заключается в проведении γ -спектрометрических измерений с использованием горизонтальной и угловой кол-

лимирующей защиты для детектора и возможностью в режиме реального времени строить карты с полями радиоактивного загрязнения местности и объектов. Измерения при этом представляют из себя последовательный набор γ -спектров в контрольных измерительных точках, образующих сеть радиационного обследования объекта, как в горизонтальной, так и в вертикальной плоскости.

Данный подход дает возможность разграничить пространство за счет коллимации детектора и получить сведения о содержании естественных и искусственных радионуклидов в пространстве, осуществлять поиск и локализацию источников радиоактивного загрязнения. Гамма-спектрометрическая съемка при таком подходе может осуществляться по принципу геодезического 3-D сканирования или в совокупности с ним, что в свою очередь позволит строить детализированные 3-D модели, открывающие широкие возможности для характеристики радиационной обстановки и обеспечения оперативности принятия конкретных управленческих решений при эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов предприятий ЯТЦ, а также радиационно-загрязненных территорий [4].

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе проведения измерений γ -детектор с горизонтальным коллиматором последовательно фиксируется в контрольных точках на разных высотных уровнях с шагом в N см, на каждом уровне осуществляется набор и

запись γ -спектров с интервалом в N секунд. Данные параметры набора могут регулироваться и подстраиваться под цели и задачи радиационного обследования. Шаг измерений будет зависеть от таких условий как объем детектора, размер коллимационного окна в защите детектора, а также предполагаемые размеры искомых источников радиоактивного загрязнения. При этом чем больше время набора γ -спектров и количество точек измерений, тем полнее и информативнее будет картина радиоактивного загрязнения. После обнаружения высотной метки с аномальной интенсивностью γ -импульсов, на γ -детектор устанавливается угловой коллиматор и производятся поворотные измерения с вращением γ -детектора вокруг своей оси с интервалом в N° , угол вращения при этом также будет обусловлен размерами коллимационного окна защиты детектора. Использование угловой и горизонтальной коллимирующей защиты для γ -детектора позволяет разграничить пространство как по высоте, так и по направлениям, вследствие чего становится возможным определение места расположения источника радиоактивного загрязнения. Далее производится детектирование γ -полей, излучаемых радиоактивным источником и на основе полученных данных, строится 3-D модель пространственного распределения радиоактивного загрязнения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поиск и локализация источника радиоактивного загрязнения

При проведении исследований использовался γ -спектрометр со сцинтилляционным детектором на основе кристалла бромид лантана ($\text{LaBr}_3(\text{Ce})$). Разработанный метод апробирован в экспериментальных условиях, представляющих собой помещение со сторонами 3×7 м, в котором на разной высоте размещены радиоактивные источники. Пробы радиоактивного грунта массой по 50 кг, выступающие в качестве данных источников, содержат в своем составе γ -излучающие радионуклиды ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{152}Eu . Источник № 1 расположен на высоте 20-60 см, источник № 2 – на высоте 120–160 см от поверхности земли.

Схема расположения радиоактивных источников представлена на рисунке 1.

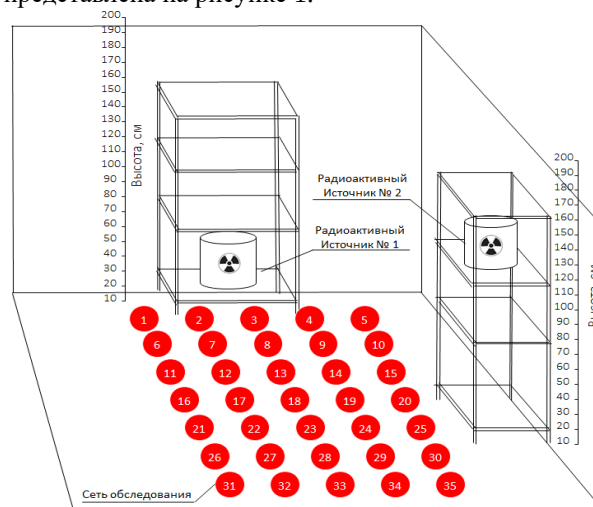


Рисунок 1. Схема расположения радиоактивных источников в экспериментальном помещении

Гамма-спектрометрические измерения проведены в 3 контрольных точках на разных высотных уровнях с интервалом в 10 см и с использованием горизонтальной коллимирующей защиты для γ -спектрометра. Полученный результат представлен в виде графика на рисунке 2.

Измерения, проведенные в контрольной точке № 18, расположенной в центре сети обследования, выявили ожидаемое аномальное повышение интенсивности γ -импульсов ^{137}Cs в диапазоне высот, на которых расположены радиоактивные источники № 1 и № 2, однако по линии ^{152}Eu и ^{241}Am очевидных пиков интенсивности не выявлено.

После чего на γ -спектрометр установлена угловая коллимирующая защита и в этой же точке выполнены поворотные измерения с шагом вращения γ -детектора 45° на высотах ожидаемой аномальной интенсивности γ -импульсов 50 и 150 см. Результаты измерений представлены в виде диаграмм на рисунках 3, 4).

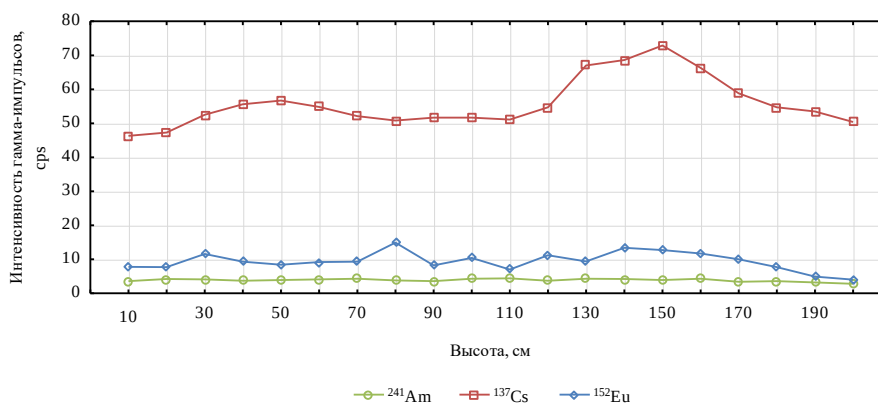


Рисунок 2. Интенсивность γ -импульсов (cps) ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{152}Eu на разных высотных уровнях в контрольной точке №18

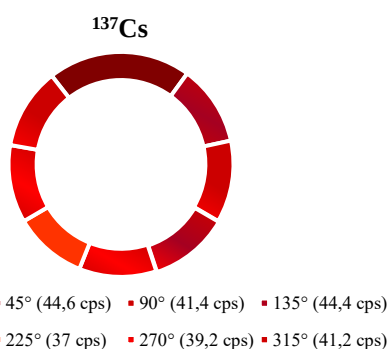


Рисунок 3. Интенсивность γ -импульсов (cps) ^{137}Cs в контрольной точке № 18 по разным направлениям на высоте 50 см

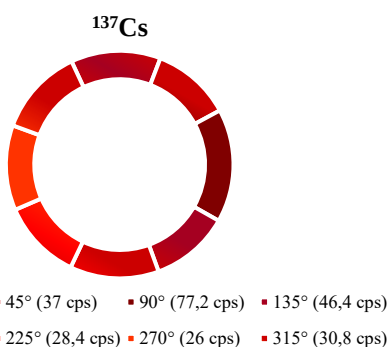


Рисунок 4. Интенсивность γ -импульсов (cps) ^{137}Cs в контрольной точке № 18 по разным направлениям на высоте 150 см

Посредством проведённых измерений, ориентируясь на максимальные значения интенсивности γ -импульсов ^{137}Cs определены направления залегания радиоактивных источников 0° (источник № 1) и 90° (источник № 2).

Далее выполнены проверочные γ -спектрометрические измерения в контрольных точках № 24 и № 8, расположенных рядом с предполагаемыми источниками радиоактивного загрязнения, которые подтвердили тот факт, что источники локализованы верно.

Результаты проверочных высотных и поворотных измерений в контрольных точках № 24 и № 8 представлены на рисунках 5–8.

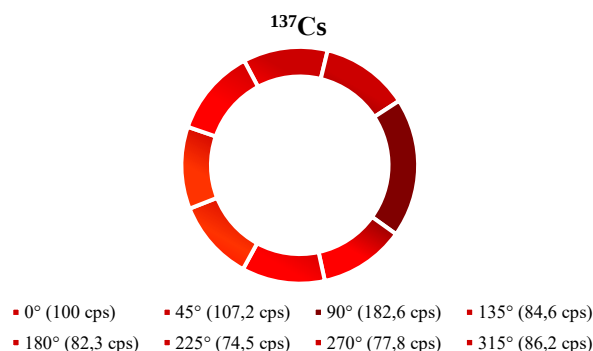


Рисунок 6. Интенсивность γ -импульсов (cps) ^{137}Cs в контрольной точке № 24 по разным направлениям на высоте 150 см

На графиках высотного распределения интенсивности γ -импульсов (рисунки 2, 5, 7) видно, что максимальное количество импульсов (cps) по ^{137}Cs зафиксировано именно в том диапазоне высот, на котором и были заведомо размещены радиоактивные источники, т.е. от 20 до 60 см для источника № 1 и от 120 до 160 см для источника № 2 соответственно. Диаграммы при этом демонстрируют повышение интенсивности γ -импульсов (cps) по ^{137}Cs в направлении расположения радиоактивных источников относительно контрольных точек сети обследования, а именно 0° для источника № 1 и 90° для источника № 2 соответственно.

Для получения первичной картины радиационной обстановки и локализации источников загрязнения в нашем случае оказалось достаточно 3 контрольных точек. Если условно представить, что расположение источников неизвестно, то измерения в центральной точке сети обследования № 18 позволили бы определить высоту и направление залегания источника, а измерения в точках № 8 и № 24 локализовали источник.

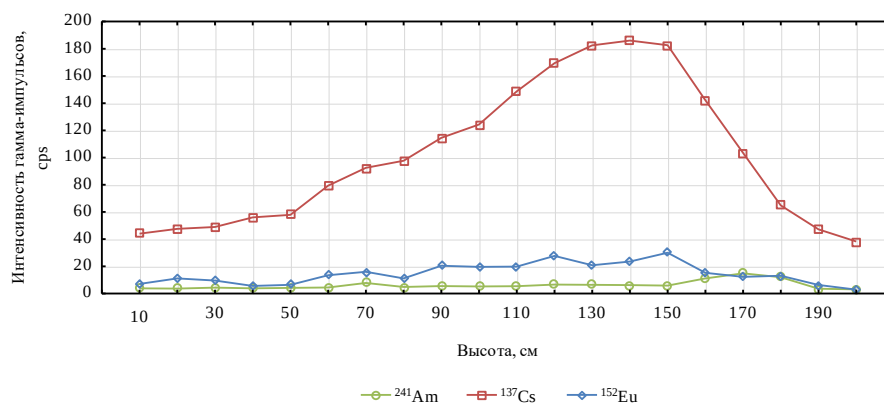


Рисунок 5. Интенсивность γ -импульсов (cps) ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{152}Eu на разных высотных уровнях в контрольной точке № 24

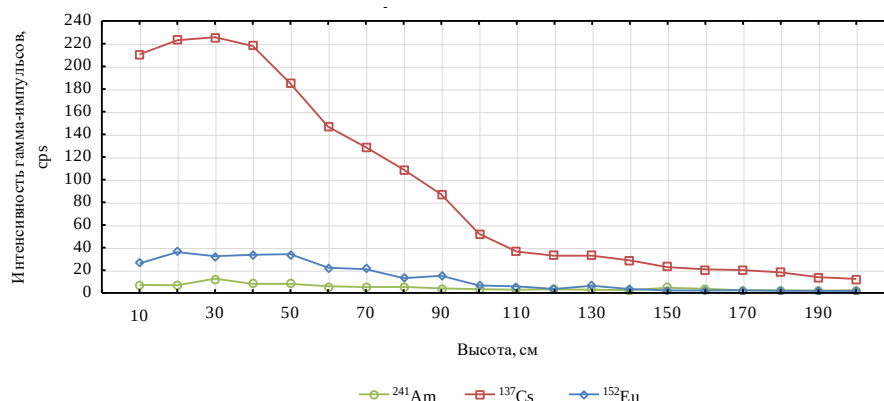


Рисунок 7. Интенсивность γ -импульсов (cps) ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{152}Eu на разных высотных уровнях в контрольной точке № 24

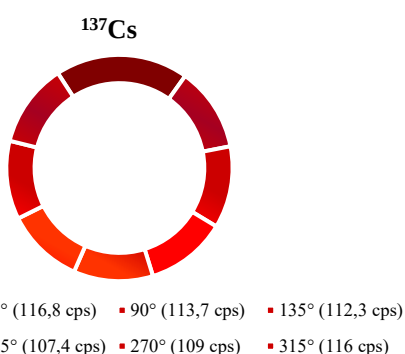


Рисунок 8. Интенсивность γ -импульсов (cps) ^{137}Cs в контрольной точке № 8 по разным направлениям на высоте 50 см

Количество точек в сети обследования может варьироваться в зависимости от целей обследования, характера, и масштабов загрязнения. После того как источники были условно локализованы, проведены измерения в ближайших от источника точках.

Трехмерная характеристика пространственного распределения радиоактивного загрязнения

Измерения в контрольных точках № 1-5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 на разных высотных уровнях проведены с целью детектирования γ -полей, излучаемых источниками с последующей их трехмерной визуализацией. По результатам измерений построены 3-D модели пространственного распределения радиоактивного загрязнения в экспериментальном помещении (рисунки 9–11).

Полученные результаты (см. рисунки 9–11) свидетельствуют о возможности визуализации распределения радиоактивного загрязнения в пространстве как по общей интенсивности γ -импульсов радионуклидов ^{152}Eu и ^{137}Cs , так и по интенсивности излучения отдельных радионуклидов с наглядным представлением границ очагов загрязнения. Для получения более детальной картины загрязнения можно разбить пространство на большее количество контрольных точек.

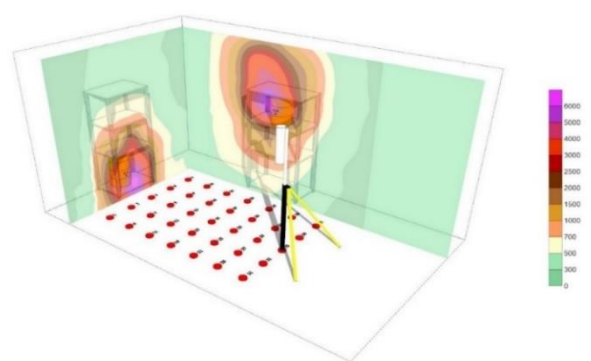


Рисунок 9. Трехмерная модель пространственного распределения радиоактивного загрязнения в экспериментальном помещении по общей интенсивности γ -импульсов (cps)

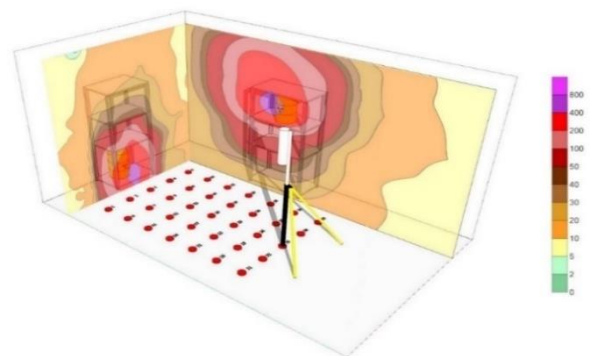


Рисунок 10. Трехмерная модель пространственного распределения радиоактивного загрязнения в экспериментальном помещении по интенсивности γ -импульсов (cps) ^{137}Cs

Построение трехмерной модели пространственного распределения радиоактивного загрязнения в экспериментальном помещении по интенсивности γ -импульсов радионуклида ^{241}Am не удалось вследствие получения большинства результатов измерений в виде пределов обнаружения используемого оборудования. Таким образом, при обработке γ -спектров не удалось выявить четкий пик полного поглощения ^{241}Am ввиду высокой подложки комптоновского рассеяния и невысокого разрешения γ -спектрометра.

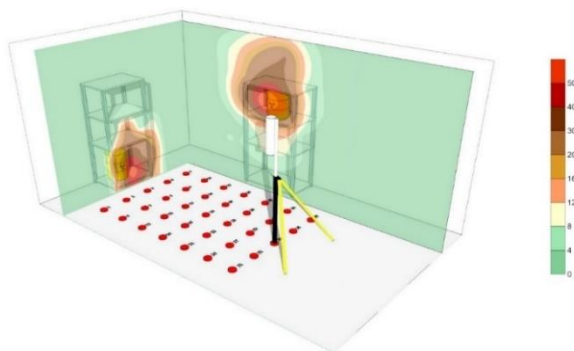


Рисунок 11. Трехмерная модель пространственного распределения радиоактивного загрязнения в экспериментальном помещении по интенсивности γ -импульсов (cps) ^{152}Eu

Тем не менее, подобное наглядное представление пространственного распределения радиоактивного загрязнения радионуклидами средних и высоких энергий в совокупности с полной его качественной и количественной оценкой может служить полезным подспорьем при принятии управленческих решений в случае возникновения нештатных ситуаций на объектах ЯТЦ.

Расчет минимально детектируемой активности для комплексного метода трехмерной характеристики радиоактивного загрязнения

В рамках выполнения данной задачи также выполнен расчет минимально детектируемой активности (МДА) для комплексного метода трехмерной характеристики радиоактивного загрязнения с угловым коллимированием γ -спектрометра. Для этого выполнена оценка возможности определения активности источника излучения с заданной геометрией с использованием полевого сцинтилляционного спектрометра на основе кристалла ($\text{LaBr}_3(\text{Ce})$). Для решения этой задачи применялось моделирование пространственно-энергетических параметров конкретного детектора методом Монте-Карло, проверка адекватности модели с помощью тестовых измерений и собственно расчёты кривых эффективности. В основу расчета лег консервативный подход, поэтому в качестве объекта измерения использовался точечный источник радиоактивного загрязнения. По условиям моделирования детектор располагался под углом 90° к объекту измерения. Расчеты кривых эффективности проводились для различных расстояний между детектором и объектом измерения (от 1 до 5 м). Результаты приведены в виде графика (рисунок 12).

Значение МДА определяется «мешающим» фоновым пьедесталом (включая комптоновский фон) в энергетическом интервале или зоне пика интересующего радионуклида и коэффициентами, устанавливающими доверительную вероятность и статистическую неопределенность полезного сигнала.

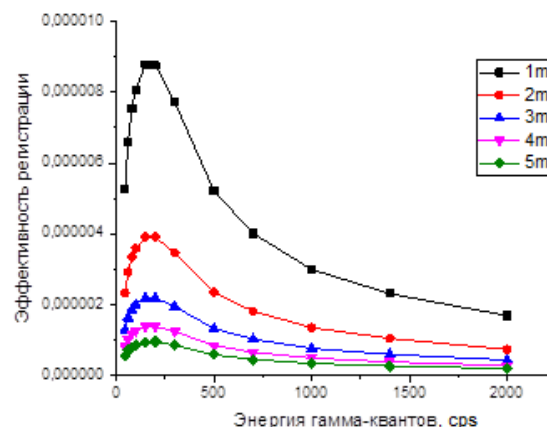


Рисунок 12. Кривая эффективности регистрации γ -квантов на различных расстояниях от источника излучения

На основе полученных данных по эффективности регистрации γ -излучения различных энергий для заданных условий измерений можно оценить МДА необходимого радионуклида по формуле (1):

$$\text{МДА} = \frac{k \cdot f_q}{\varepsilon \cdot Y \cdot T} \left[\left(2N_f \cdot T + \frac{f_q^2}{4} \right)^{1/2} + \frac{f_q}{2} \right], \quad (1)$$

где: k – коэффициент, устанавливающий доверительную вероятность ($k = 2$ для $P=0,95$); f_q – величина, обратная относительной статистической неопределенности δ_{st} ; N_f – скорость счета фона в зоне пика интересующего радионуклида; T – время измерения; ε – эффективность регистрации излучения; Y – выход γ -излучения при каждом акте распада интересующего радионуклида.

Если пренебречь членами в квадратных скобках, содержащими f_q , что допустимо в практике измерений, и выбрать $k = 2$ и $f_q = 2$ ($\delta_{st} = 0,5$), формула МДА (1) преобразуется к виду (2):

$$\text{МДА} = \frac{4\sqrt{2}}{\varepsilon \cdot Y \cdot T} \sqrt{N_f}. \quad (2)$$

В эксперименте использовался источник, содержащий в себе такие γ -излучающие радионуклиды как ^{152}Eu , ^{137}Cs , ^{241}Am . Удельные активности радионуклидов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Удельные активности радионуклидов в источнике и интенсивность γ -импульсов

Радионуклид	Активность, Бк/кг	Интенсивность γ -импульсов, cps
^{241}Am	$1,4 \cdot 10^3 \pm 0,3 \cdot 10^3$	71
^{137}Cs	$5,2 \cdot 10^4 \pm 1,0 \cdot 10^4$	1121
^{152}Eu	$3,7 \cdot 10^4 \pm 0,7 \cdot 10^4$	171

Используя кривую эффективности регистрации произведен расчет МДА для интересующих радионуклидов по наиболее интенсивным линиям γ -излучения 59,6 кэВ, 662 кэВ и 344 кэВ. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. МДА для заданных условий измерений

Расстояние до источника, м	МДА, Бк		
	²⁴¹ Am	¹³⁷ Cs	¹⁵² Eu
1	$3,4 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$
2	$1,4 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^4$
3	$3,3 \cdot 10^5$	$8,9 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^5$
4	$5,9 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$
5	$9,5 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^5$

Так как в ходе проведения γ -съемки, определяется не активность, а только скорость счета в окне регистрации интересующего радионуклида кроме значения МДА нами также взято значение нижнего предела измерений (НПИ), для этого проанализированы фоновые характеристики детектора по следующей формуле (3):

$$\text{НПИ}_{t_f} = \frac{3 \cdot \sqrt{N_f}}{t_f}, \text{ cps}, \quad (3)$$

где: N_f – сумма импульсов в окне регистрации определяемого радионуклида, в фоновом спектре; t_f – время измерения фона.

Для этого перед началом проведения исследования была выбрана площадка с низким содержанием техногенных радионуклидов ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu на которой проведены измерения фоновых спектров, время набора, для увеличения статистики, составляло 1800 с. Из анализа спектров, были установлены значения НПИ_{t_f} для скоростей счета в окнах регистрации таких радионуклидов как ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu равные 0,4 cps, 0,12 cps и 0,17 cps соответственно.

В связи с тем, что предлагаемый метод подразумевает меньшее время измерения, произведен пересчет НПИ для времени измерения равного 10 секундам по формуле (4):

$$\text{НПИ}_{t_i} = \text{НПИ}_{t_f} \cdot \sqrt{1 + \frac{t_f}{t_i}}, \text{ cps}, \quad (4)$$

где: t_f – время измерения фона; t_i – время измерения при проведении γ -спектрометрической съемки.

Таким образом, нижний предел измерения для 10 секунд составляет для ²⁴¹Am – 5 cps; ¹³⁷Cs – 1 cps и ¹⁵²Eu – 2 cps.

Расчет МДА и НПИ свидетельствует о том, что сложная геометрия измерений и уменьшение чувствительного объема детектора за счет использования свинцовой коллимирующей защиты снижает эффективность регистрации низкоэнергетических γ -квантов. Предлагаемый метод наиболее эффективно регистрирует и определяет интенсивность γ -квантов ¹³⁷Cs.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования показали, что наиболее точно расположение радиоактивных источников отслеживается по интенсивности γ -импульсов радионуклидов, энергетические спектры которых лежат в области средних и высоких энергий, как, например,

¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu. Определить местоположение источника ионизирующего излучения, содержащего радионуклиды с низкой энергией, наподобие ²⁴¹Am сложнее. Это объясняется особенностью сцинтилляционного детектора – обладая хорошей эффективностью, для него характерно невысокое разрешение по энергии. Известно, что в области измерения радионуклидов с малыми энергиями (десятки кэВ) основную роль играет фотоэффект. При обработке спектров, полученных в результате исследования, не удалось выделить четкий пик полного поглощения в области энергии 59,5 кэВ (²⁴¹Am) вследствие высокой подложки комптоновского рассеяния, а также получения большинства результатов измерений в виде пределов обнаружения используемого оборудования. По этой причине попытки построить трехмерную модель пространственного распределения радиоактивного загрязнения в экспериментальном помещении по интенсивности γ -импульсов ²⁴¹Am не дали результатов.

Калибровка детектора, с помощью которого проводилась апробация, также выполнялась по эталонному источнику ¹³⁷Cs.

Для сравнения все γ -спектрометрические измерения сопровождалось радиометрическими измерениями МЭД с помощью дозиметра-радиометра МКС-АТ 1117М без коллимирующей защиты для γ -детектора, результаты измерений хаотично варьировались в диапазоне от 0,44 до 0,75 мкЗв/ч с изменением положения детектора выявить каких-либо закономерностей не удалось. Ожидаемо, рост мощности эквивалентной дозы наблюдался с приближением детектора к источнику радиоактивного загрязнения. Совместимость спектрометрического оборудования с задачами первичной радиоэкологической оценки выше, поскольку оно обеспечивает возможность определения качественных (изотопный состав) и количественных характеристик источников, расширяя при этом диапазон полученной информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование не предлагает инновационных методов радиационного обследования, целью исследования являлась проверка эффективности более сложного комплексного подхода к изучению радиационной обстановки, в основе которого лежит метод традиционной гамма-спектрометрической съемки. Научный интерес представляла также оценка возможности разграничения пространства с использованием коллимирующей защиты γ -спектрометра с целью осуществления трехмерной характеристики радиоактивного загрязнения. В результате установлено, что угловое и горизонтальное коллиммирование γ -детектора позволяет разграничить пространство как по высоте, так и по направлениям.

В сравнении с предлагаемым подходом существуют, конечно, и более оперативные методы локализации радиоактивного загрязнения, такие как традиционная радиометрическая гамма-съемка, однако с использованием комплексного подхода становится воз-

возможным не только определение места расположения источника радиоактивного загрязнения, но и получение сведений о качественном и количественном содержании естественных и искусственных радионуклидов, которые в свою очередь могут лечь в основу трехмерной модели пространственного распределения радиоактивного загрязнения.

Исследуемый подход имеет ряд преимуществ в сравнении с традиционными методами радиационного обследования, однако из-за сложной геометрии измерений и за счет того, что при использовании свинцовой коллимирующей защиты уменьшается чувствительный объем детектора существенно снижается эффективность регистрации γ -квантов [5–7]. Комплексный подход трехмерной характеристики радиоактивного загрязнения с угловым коллимированием γ -спектрометра эффективен в работе с высокоактивными источниками радиоактивного загрязнения, активность которых не менее $9,5 \cdot 10^3$ Бк, причем МДА для низкоэнергетических γ -линий ниже, чем для низкоэнергетических. Данный подход может применяться исключительно для оперативной первичной оценки радиационной обстановки в условиях возникновения нештатных ситуаций на объектах хранения и использования высокоактивных источников.

В исследовании используются примитивные модели пространственного распределения радиоактивного загрязнения, в основе которых, лежит принцип построения стандартных карт загрязнения по изолиниям, так как цель исследования заключалась не в создании новых алгоритмов построения 3-D моделей, а в проверке возможности проведения гамма-спектрометрической съемки по принципу геодезического 3-D сканирования или в совокупности с ним, что в свою очередь позволит строить детализированные 3-D модели, открывающие широкие возможности для характеристики радиационной обстановки.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермилов А.Н., Ермилова Е.В. Природные и социальные аспекты радиоэкологической ситуации в Казахстане // Аридные экосистемы. – 2005. – Т. 1. – № 26–27. – С. 39–48.
2. Кузин Р.Е., Кожин О.В., Лебедев И.В., Могирев А.М., Писаненко С.С. Информационная поддержка системы радиационного контроля при большом потоке исследуемых проб // Прикладная информатика. – 2012. – № 2 (38). – С. 26–31.
3. Спиридонов С.И., Кузнецов В.К., Панов А.В., Титов И.Е. К вопросу об оптимизации радиоэкологического мониторинга в регионе размещения предприятий ядерного топливного цикла // Радиация и риск. – 2019. – Т. 28. – № 4. – С. 44–53.
4. Гаврилов П.М., Кохомский А.Г., Измestьев К.М., Сеелев И.Н., Силаев М.Е. Гамма-спектрометрический метод контроля активности и нуклидного состава низкоактивных твердых радиоактивных отходов // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 2. – С. 99–102.
5. Robert R. Finck, Christopher L. Rääf. A rotating-slit-collimator-based gamma radiation mapper. // Journal of Environmental Radioactivity. – 2017. – V. 177. – P. 225–232.
6. Канцелярский В.М., Лазарев Л.Н., Минаев И.Г., Сушко Н.И., Шулев В.И. Некоторые вопросы выбора оптимальных геометрических размеров цилиндрических коллиматоров для спектрометрирования сильных протяженных γ -источников // Известия Томского государственного политехнического университета им. С.М. Кирова. – 1973. – Т. 235. – С. 61–65.
7. Whetstone Z.D., Dewey S.C., Kearfott K.J. Simulation of a method for determining one-dimensional ^{137}Cs distribution using multiple gamma spectroscopic measurements with an adjustable cylindrical collimator and center shield // Applied Radiation and Isotopes. – 2011. – V. 69. – P. 790–802.
1. Ermilov A.N., Ermilova E.V. Natural and social aspects of radioecological situation in Kazakhstan // Arid ecosystems. – 2005. – T. 1. – No. 26–27. – P. 39–48.
2. Kuzin R.E., Kozhin O.V., Lebedev I.V., Mogirev A.M., Pisanenko S.S. Information support of radiation control system at a large flow of investigated samples // Applied informatics. – 2012. – No. 2 (38). – P. 26–31.
3. Spiridonov S.I., Kuznetsov V.K., Panov A.V., Titov I.E. On the optimization of radioecological monitoring in the region of nuclear fuel cycle enterprises location // Radiation and risk. – 2019. – T. 28. – No. 4. – P. 44–53.
4. Gavrilov P.M., Kokhomsky A.G., Izmetstev K.M., Seyelev I.N., Silaev M.E. Gamma-spectrometric method of controlling the activity and nuclide composition of low-active solid radioactive wastes // Proceedings of the Tomsk Polytechnic University. – 2007. – T. 310. – No. 2. – P. 99–102.
5. Robert R. Finck, Christopher L. Rääf. A rotating slit collimator-based gamma radiation mapper. Journal of Environmental Radioactivity. – 2017. – V. 177. – P. 225–232.
6. Kantsev V.M., Lazarev L.N., Minaev I.G., Sushko N.I., Shulev V.I. Some questions of choosing the optimal geometric dimensions of cylindrical collimators for spectrometry of strong extended γ -sources // Proceedings of the Tomsk Kirov Order of the October Revolution and the Order of the Labor Red Banner Polytechnic Institute. – 1973. – T. 235. – P. 61–65.
7. Whetstone Z.D., Dewey S.C., Kearfott K.J. Simulation of a method for determining one-dimensional ^{137}Cs distribution using multiple gamma spectroscopic measurements with an adjustable cylindrical collimator and center shield // Applied Radiation and Isotopes. – 2011. – V. 69. – P. 790–802.

**КҮРДЕЛІ ГАММА СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ӘДІСТІ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП,
РАДИОАКТИВТІ ЛАСТАНУ ӨРІСТЕРІН ҮШ ӨЛШЕМДІ БЕЙНЕЛЕУ**

Ю. Е. Артамонов*, П. Е. Кривицкий, А. А. Чернов, Ф. Ф. Жамалдинов, В. В. Божко

ҚР ҰАО РМК «Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

**Байланыс үшін E-mail: artamonov@nnc.kz*

Мақалада нақты уақыт режимінде Жер мен объектілердің радиоактивті ластану өрістерімен карталар құруға мүмкіндік беретін радиоактивті ластануды үш өлшемді сипаттаудың кешенді әдісін сынақтан өткізу нәтижелері келтірілген. Ұсынылған γ -спектрометриялық әдіс ЯТЦ кәсіпорындарында радиациялық жағдайды жедел бастапқы бағалауды жүргізу қажеттілігі жағдайларына оңтайландырылған және детектор үшін көлденең және бұрыштық коллимациялық қорғанысты пайдалана отырып γ -спектрометриялық өлшеулерді жүргізуден тұрады. Бұл жағдайда өлшеу объектінің радиациялық зерттеу желісін құрайтын бақылау өлшеу нүктелеріндегі γ -спектрлерінің дәйекті жиынтығы болып табылады.

Түйін сөздер: γ -спектрометрия, көлденең және бұрыштық коллимация, радиоактивті ластанудың үш өлшемді сипаттамасы.

**THREE-DIMENSIONAL VISUALIZATION OF RADIOACTIVE CONTAMINATION FIELDS
USING A COMPLEX GAMMA SPECTROMETRIC METHOD**

Yu. E. Artamonov*, P. E. Krivitskiy, A. A. Chernov, F. F. Zhamaldinov, V. V. Bozhko

Branch "Institute of Radiation Safety and Ecology" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

**E-mail for contacts: artamonov@nnc.kz*

The article presents the results of approbation of the complex method of three-dimensional characterization of radioactive contamination, which allows to build maps with the fields of radioactive contamination of areas and objects in real time. The proposed γ -spectrometric method is optimized for the conditions of necessity to carry out prompt primary assessment of radiation situation at NFC enterprises and consists in carrying out γ -spectrometric measurements using horizontal and angular collimating protection for the detector. Measurements in this case are a successive set of γ spectra in the control measuring points that form a network of radiation survey of the facility.

Keywords: γ -spectrometry, horizontal and angular collimation, three-dimensional characterization of radioactive contamination.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-48-53>

УДК 538.91; 538.971; 537.862

ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В АНИОННОЙ И КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ КРИСТАЛЛОВ $MgAl_2O_4$ ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА

А. Акилбеков¹, А. Даулетбекова¹, А. Кирыков², Г. Аралбаева^{1*}, Ж. Оспанова¹

¹ НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

² Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

*E-mail для контактов: agm_555@mail.ru

В работе представлены результаты исследования оптических характеристик алюмо-магниевого шпинели, облученной ионами 220 МэВ Хе, моделирующими воздействие осколков деления ядерного топлива. В ходе экспериментов измерялись спектры пропускания в инфракрасной (ИК) области ($240\text{--}12500\text{ см}^{-1}$), спектры оптического поглощения в диапазоне (2–7) эВ, Рамановские спектры измерялись по глубине проникновения иона, от поверхности до 30 мкм. В спектре оптического поглощения (2–8) эВ облученных кристаллов шпинели наблюдается широкая сложная полоса радиационно-индуцированного поглощения с пиком в районе 5,3 эВ, связанная с электронными центрами окраски типа F^+ и F , а дырочные центры окраски ответственны за оптическое поглощение при $\sim (3\text{--}4)$ эВ. В ближней ИК области кристалл сохраняет прозрачность. В Рамановском спектре помимо характерных для идеального кристалла Рамановских мод проявляются также дополнительные моды, A_{1g}^* (720 см^{-1}), и E_g^* (385 см^{-1}), в основном в виде ассиметричного плеча основной E_g моды. С ростом глубины отношение A_{1g}^*/E_g увеличивается, достигая максимального значения 0,05 на 6 мкм и остается практически неизменным до конца пробега иона Хе 14 мкм, с дальнейшим уменьшением до 0,045 на глубине 30 мкм. Таким образом, при облучении ионами 220 МэВ Хе происходит катионное перемешивание вдоль ионного пути.

Ключевые слова: монокристаллы $MgAl_2O_4$, спектры поглощения, быстрые тяжелые ионы, радиационные дефекты, Рамановские спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Среди огромного числа диэлектрических материалов широкощелевые оксиды, нитриды, перовскиты и алмазы обнаруживают высокую радиационную стойкость. Особое внимание привлекают MgO , Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, BeO , AlN - Si_3N_4 алмазы и другие диэлектрики [1–6]. Некоторые из них рассматриваются, как модельные объекты (MgO , Al_2O_3) [7–10]. Особое внимание уделяется шпинели ($MgAl_2O_4$), которая обладает исключительной радиационной стойкостью [11–13]. Оптические свойства $MgAl_2O_4$ можно изменять легированием переходными 3d-элементами, а также редкоземельными ионами [12–16]. Алюмо-магневая шпинель может использоваться в качестве лазерных сред [17], кристаллофосфоров и 3D печати [18, 19], сцинтилляторов и дозиметров [20, 21], матрицы высокотемпературных волоконно-оптических сенсоров [22, 23], пористого материала для датчиков влажности [24] и подложки для выращивания тонких пленок [25, 26].

Очень важным является тот факт, что $MgAl_2O_4$ шпинель предполагается использовать в качестве возможной матрицы для трансмутации актинидов путем захвата нейтронов в ядерных реакторах [14], как объект для хранения радиоактивных отходов. Среди множества возможных применений шпинели (медицина, космическая техника, оптоэлектроника и др.) особо важным является применение ее в качестве диагностических оптических окон, функционирующих в экстремальных условиях, в том числе в будущих установках термоядерного синтеза и в атомных реакторах нового поколения.

В алюмо-магневой шпинели доминирующим оптическим эффектом от радиационных повреждений является наведенное радиацией поглощение, связанное с созданием центров окраски, которые могут быть частично или полностью удалены термическим отжигом или оптическим обесцвечиванием. Информация о структуре и общем/термическом поведении радиационных дефектов (электронных F-типа центров окраски и дырочных V-типа дефектов) имеется только для бинарных оксидов: ионного MgO , частично ковалентного Al_2O_3 и структурных элементов $MgAl_2O_4$. Результаты термического отжига показали, что кинетические характеристики MgO и Al_2O_3 сильно зависят от дозы – энергии активации уменьшаются с дозой, а экспоненты зависят от активационной энергии, (так называемое правило Meyer-Neldel) [27]. В то же время исследования $MgAl_2O_4$ показывают совершенно противоположное поведение, которое вероятно связано со специфической ролью анти-сайт дефектов (АД) [9, 10] и требует более детального исследования. Присутствие катионного разупорядочения и, как следствие, появление заряженных АД дефектов является важной особенностью выращивания всех комплексных оксидов. Пороговые энергии смещения, а также некоторые оптические характеристики точечных дефектов можно найти в [12–14]. Следует подчеркнуть, что облучение быстрыми тяжелыми ионами моделирует воздействие осколков деления ядерного топлива.

В данной работе изучаются радиационно-индуцированные дефекты в анионной и катионной подре-

шетах, образовавшиеся в кристаллах шпинели после облучения быстрыми тяжелыми ионами ксенона с энергией 220 МэВ, методами оптической и Рамановской спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При проведении исследований использовались оптически прозрачные кристаллы шпинели MgAl_2O_4 с ненарушенной стехиометрией, размерами ($10 \times 10 \times 0.5$ мм) (фирма “ALINEASON”, Германия), выращенные методом Чохральского. Структура кристаллической решетки MgAl_2O_4 представляет собой плотно упакованную кубическую решетку отрицательных ионов кислорода и положительных ионов металла, относящуюся к пространственной группе O_h^7 (Fd3m). В естественной (нормальной) структуре шпинели ионы Mg^{2+} занимают 1/8 тетраэдрических позиций с T_d симметрией, а ионы Al^{3+} – 1/2 октаэдрических позиций с D_{3d} симметрией (рисунок 1). В частично обращенных кристаллах шпинели атомы трехвалентного металла Al^{3+} могут перейти в тетрапозиции вместо атомов двухвалентного Mg^{2+} , точно так же Mg^{2+} может перейти в октапозиции вместо Al^{3+} , создавая при этом анти-сайт дефекты.

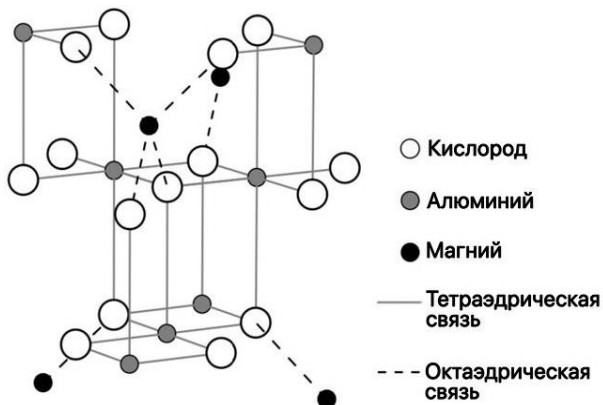


Рисунок 1. Фрагмент идеальной решетки MgAl_2O_4 : атомы Mg – черные, Al – серые и O – белые [28]

Используемые образцы были облучены высокоэнергетическими тяжелыми ионами Xe (220 МэВ) в диапазоне флюенса от 10^{10} до 10^{14} см $^{-2}$ при комнатной температуре перпендикулярно плоскости (111) на циклотроне ДЦ-60 (Астана, Казахстан). Основные параметры ионов ксенона в кристаллах MgAl_2O_4 , рассчитаны с помощью кода SRIM 2013 [29]. Полученные результаты показаны на рисунке 2: длина пробега иона 220 МэВ Xe R = 14,12 мкм, удельное ионизационное торможение или электронные потери энергии иона $S_e = 24,3$ кэВ/нм, а потери на упругие столкновения, так называемые ядерные потери энергии $S_n = 0,074$ кэВ/нм. Соотношение $S_e/S_n = 329$, то есть удельные ионизационные потери являются доминирующими и основной механизм создания дефектов связан с электронным возбуждением. Ядерные (упругие) потери энергии начинают доминировать в конце ионного пробега.

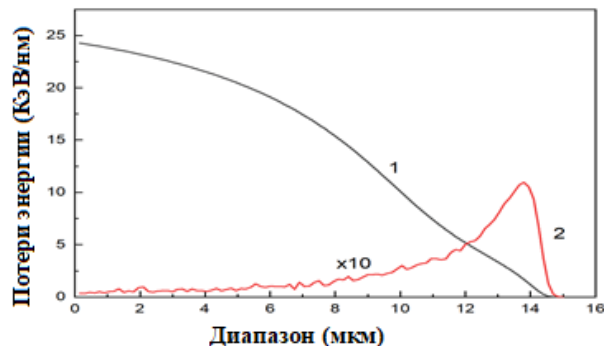


Рисунок 2. Основные параметры ионов ксенона в кристаллах MgAl_2O_4 , рассчитанные с помощью кода SRIM 2013

Рамановские спектры (PC) записывались с помощью конфокального спектрометра LabRam HR800 Evolution (Horiba, Япония), возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 514 нм. Следует отметить, что основным преимуществом конфокального метода измерений является возможность фокусировки пучка возбуждающего света и регистрация излучения исключительно в приповерхностном слое (~2 мкм) образца с достаточно высоким пространственным разрешением. Это позволяет не учитывать радиационные дефекты, образованные по каналу упругого торможения, принимая во внимание только дефекты, образованные в результате релаксации электронных возбуждений. Кроме этого, в результате локализации возбуждающего излучения в облученной области образца минимизируется вклад необлученной части кристалла и примесей. Спектры оптического поглощения (ОП) в интервале (2–8) эВ исходных и облученных образцов измерялись на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer). Инфракрасная (ИК) спектроскопия проводилась на спектрофотометре Shimadzu IR-Prestige-21 Fourier.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическое пропускание является важной характеристикой исследуемых кристаллов. Для алюмо-магневой шпинели окно оптической прозрачности лежит в диапазоне от вакуумного ультрафиолета $\lambda \sim 150$ нм до среднего ИК $\lambda \sim 6,5$ мкм. В исследуемых нами исходных кристаллах оптическое пропускание находится в обозначенных диапазонах. Спектр пропускания соответствует значению 88%. Поглощение в УФ диапазоне обусловлено преимущественно зонными переходами. Верхняя валентная зона состоит в основном из 2p-состояний O и гибридована с 3s-орбиталями Mg и 3p-орбиталями Al. В зону проводимости входят соединения как в состоянии Mg 3s, так и в состоянии Al 3p [30].

Основной вклад в поглощение длинноволновой спектральной части оптического пропускания вносят колебания Mg-O и Al-O, формируя длинноволновый край поглощения. В спектрах оптического пропускания исходного образца, а также образца, облученного максимальной дозой, регистрируются сигналы, связанные с колебаниями молекул воды H_2O , а также CO, присутствующие в воздухе (рисунок 3).

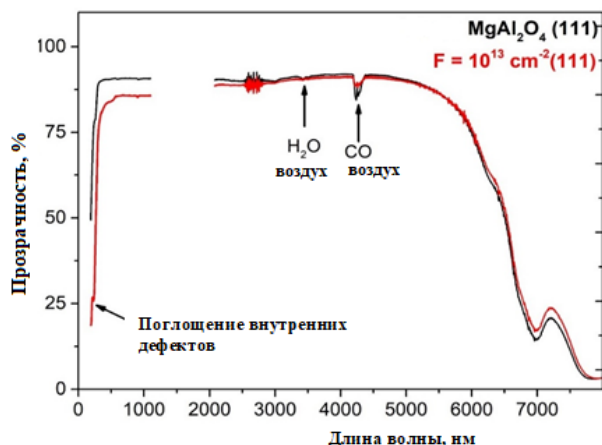


Рисунок 3. Спектры оптического пропускания кристаллов MgAl_2O_4 до (черным) и после (красным) облучения ионами ксенона с энергией 220 МэВ

При облучении ионами происходит снижение оптической прозрачности в УФ спектральном диапазоне, вызванное наведением собственных дефектов в анионной подрешетке. Кроме того, наблюдается небольшое просветление в длинноволновой области, которое, по всей видимости, связано с взаимодействием катионной составляющей матрицы с кислородным остовом. Ввиду того, что УФ область спектра проявила повышенную чувствительность к быстрым тяжелым ионам (БТИ), был проведен дополнительный анализ спектров оптического поглощения видимого и УФ диапазонов. Колебательные спектры также были более детально изучены с привлечением Рамановской спектроскопии.

Исходные и облученные монокристаллы слабо отличаются по прозрачности в видимом спектральном диапазоне. Основной вклад в изменение оптических характеристик происходит в УФ области, (рисунок 4). За указанную область ответственны в большей мере состояния, связанные с кислородной подрешеткой. В изученных работах по взаимодействию кристаллов и керамик шпинели с высокоэнергетическим излучением установлено, что УФ спектральная область модифицируется в результате формирования оптически-активных дефектов вакансионного типа. Согласно литературным данным [31–40] широкая сложная полоса радиационно-индуцированного ОП с пиком в районе 5,3 эВ в основном связана с электронными центрами окраски F^+ и F^- -типа, а дырочные центры окраски ответственны за ОП при ~3–4 эВ.

Зарегистрированы сигналы оптически-активных ионов Fe^{3+} , соответствующие переходам $6\text{A}_{1g} \rightarrow 4\text{E}_g$ (2,7 эВ), и $5\text{T}_2 \rightarrow 5\text{E}$. Fe^{2+} , локализованным в октаэдрических узлах решетки. В обоих случаях интенсивность сигналов крайне мала. ОП показывает, насколько чувствительна анионная подрешетка шпинели к облучению БТИ. Вместе с тем, рассчитанная фонная кривая, а также изменения в длинноволновой спектральной области оптического пропускания сви-

детельствуют о том, что в процессе облучения БТИ идет эффективное взаимодействие в катионной подрешетке. Одним из известных типов такого взаимодействия является формирование особого типа дефектов в матрице шпинели. Ввиду близкого ионного радиуса катионов Mg^{2+} и Al^{3+} возможно их частичное замещение в матрице с формированием анти-сайт дефектов $\text{Mg}^{2+}_{|\text{Al}^{3+}}$ и $\text{Al}^{3+}_{|\text{Mg}^{2+}}$. Причем, анти-сайт дефекты алюминия формируются с большим превалярованием. Магниевые анти-сайт дефекты формируются преимущественно благодаря достаточной термической стимуляции, увеличивая интенсивность колебаний «дышащей» моды кислородного октаэдра. При формировании пары анти-сайт дефектов алюминия и магния соблюдается локальная электронейтральность решетки. Регистрация дефектов указанного типа обычно затруднена из-за того, что пары таких дефектов представляют собой электронейтральный комплекс, неактивный для таких чувствительных методов как оптическая, так и ЭПР спектроскопия.

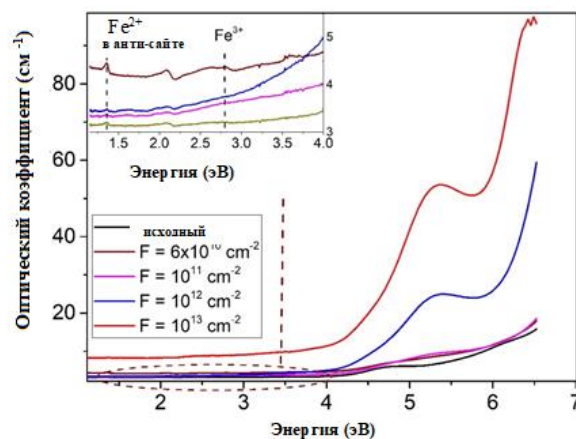


Рисунок 4. Спектры ОП монокристаллов шпинели, облученных ионами 200 МэВ Хе в зависимости от флюенса

Вместе с тем достаточная концентрация анти-сайт дефектов приводит к соответствующим искажениям в фоновом спектре. В [41] показано, что стимуляция керамик шпинели электронами с энергией 10 МэВ позволяет формировать дополнительные анти-сайт дефекты. В случае с ионным облучением пробег частиц гораздо ниже, однако создаваемый при этом каскад вторичных соударений должен генерировать катионное перемешивание.

На рисунке 5 представлены результат анализа Рамановских спектров, детектируемых с разной глубины фокусировки лазера, от кристаллической поверхности (111) при облучении флюенсом до 10^{13} cm^{-2} . Регистрируются характерные колебательные моды $\text{F}_{2g}(1)$ (312 cm^{-1}) E_g (408 cm^{-1}) $\text{F}_{2g}(3)$ (670 cm^{-1}) A_{1g} (768 cm^{-1}). Помимо характерных для идеального кристалла Рамановских мод регистрируются также дополнительные моды, A_{1g}^* (720 cm^{-1}), и E_g^* (385 cm^{-1} , в основном в виде ассиметричного плеча основной E_g моды).

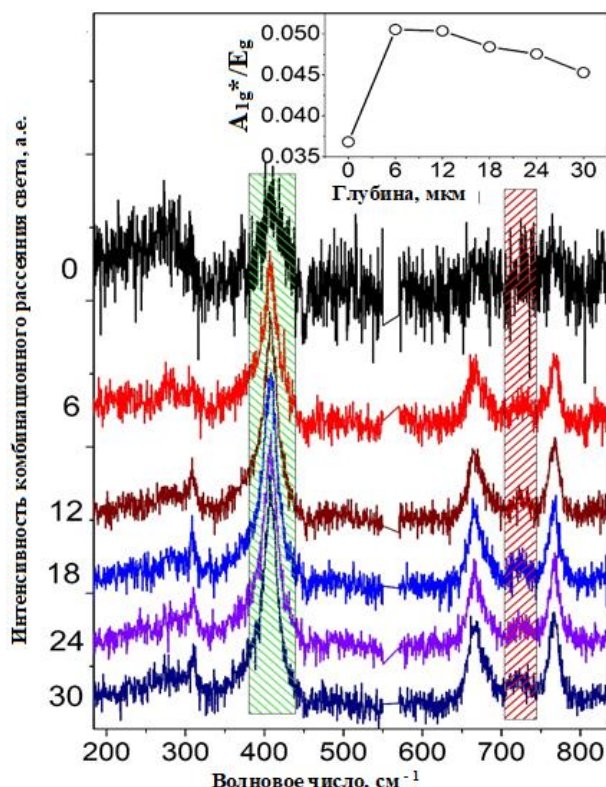


Рисунок 5. Рамановские спектры монокристаллов шпинели, облученных ионами 200 МэВ Хе до флюенса 10^{13} ион/ см^2 в зависимости от глубины

На вставке (рисунок 5) представлена зависимость A_{1g^*}/E_g от глубины фокусировки лазера. С ростом глубины отношение увеличивается, достигая максимального значения 0,05 на глубине 6 мкм и остается практически неизменным до конца пробега иона ксенона $R = 14$ мкм, с дальнейшим уменьшением до 0,045 на глубине 30 мкм. Согласно [42] Рамановский пик при $\sim 766 \text{ см}^{-1}$ обусловлен внутренними колебаниями структурных единиц MgO_4 , в то время как Рамановский пик при $\sim 722 \text{ см}^{-1}$ вызван процессом Mg–Al катионного разупорядочения (т. е. образованием структурных единиц AlO_4). Таким образом при облучении ионами 220 МэВ Хе происходит катионное перемешивание вдоль ионного пути.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллы MgAl_2O_4 обладают исключительной радиационной стойкостью, поэтому шпинель выбрана, как возможная матрица для трансмутации актинидов захватом нейтронов в ядерных реакторах, как матрица для хранения радиоактивных отходов, инертной матрицей ядерного топлива, диагностических окон устройств термоядерного синтеза. Другими направлениями применения являются фотоника, электроника, кристаллофосфоры, лазерные среды, скинтилляторы и дозиметры.

В работе исследовалось оптическое пропускание в ИК области (240–12,500) см^{-1} , ОП в интервале (2–7) эВ и РС алюмо-магниевого шпинели, облученной

БТИ Хе, моделирующими воздействие осколков деления ядерного топлива. РС измерялись в конфокальной геометрии, то есть по глубине проникновения иона, от поверхности до 30 мкм. В спектре ОП установлено создание дефектов в анионной подрешетке. Полоса 5,3 эВ, связанная с электронными центрами окраски F^+ и F типа. Дырочные центры окраски ответственны за полосу $\sim (3–4)$ эВ. В ближней ИК области облученный кристалл сохраняет прозрачность.

Анализ РС показал разупорядочение катионной подрешетки с созданием анти-сайт дефектов. В РС зарегистрированы дополнительные моды, A_{1g^*} (720 см^{-1}), и E_g^* (385 см^{-1} , в основном в виде асимметричного плеча основной E_g моды). Рамановский пик 766 см^{-1} связан со структурными единицами MgO_4 , а пик 722 см^{-1} вызван процессом Mg–Al катионного разупорядочения, (т. е. образование структурных единиц AlO_4).

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № AP09259669).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Bronuzzi J., Gkotse B., Glaser M., Gorine G., Mateu I., Pezzullo G. Radiation-hard instrumentation for the CERN Proton Facility // Advanced European Infrastructures for Detectors at Accelerators. – 2019. – No. AIDA-2020-D15. 7. – P. 1–22.
2. Borghi N., Lauritzen B., Lindvold L., Poolton N. Characterization of optical components for the ESS Target Imaging System // Radiation Measurements. – 2020. – V. 136. – P.106329.
3. <https://euro-fusion.org/eurofusion/roadmap/>
4. Feldbach E., Toldsepp E., Kirm M., Lushchik A., Mizohata K., Raisanen J. Radiation resistance diagnostics of wide-gap optical materials // Optical Materials. – 2016. – V. 55. – P.164-167
5. Ibarra A., Hodgson E. R. The ITER project: the role of insulators // Nucl. Instr. Meth. B. – 2004. – V. 218. – P. 29.
6. Gonzales de Vicente, S. G., Hodgson, E. R. & Shikama, T. Functional materials for tokamak in-vessel systems – status and applications // Nucl. Fusion. – 2017. – V.57. – P. 092009.
7. Baubekova G., Akilbekov A., Popov A.I., Shablonin E., Vasil'chenko E., Zdorovets M., Lushchik A. About complexity of the 2.16 eV absorption band in MgO crystals irradiated with swift Xe ions // Radiation Measurement. – 2020. – S. 135. – P. 106379.
8. Baubekova G., Akilbekov A., Kotomin E.A., Kuzovkov V.N., Popov A.I., Shablonin E., Vasil'chenko E., Zdorovets M., Lushchik A. Thermal annealing of radiation damage by swift ^{132}Xe ions in MgO single crystals // Nucl. Instr. Meth. B. – 2020. – V. 462. – P. 163–168.
9. Skuratov V.A., Bujnarowski G., Kovalev Yu. S., O'Connell J., Havanscak K. In situ and postradiation analysis of mechanical stress in Al_2O_3 : Cr induced by swift heavy-ion irradiation // Nucl. Instr. Meth. B. – 2010. – V. 268. – P. 3023–3026.
10. Skuratov V.A., Kirilkin N.S., Kovalev Yu.S., Strukova T.S., Havanscak K. Depth-resolved photo- and ionolumi-

- nescence of LiF and Al_2O_3 // Nucl. Instr. Meth. B. – 2012. – V. 286. – P. 61–66.
11. Gritsyna V. T., Afanasyev-Charkin I. V., Kobyakov V. A., Sickafus K. E. Neutron irradiation effects in magnesium-aluminate spinel doped with transition metals // Journal of nuclear materials. – 2000. – V. 283. – P. 927–931.
12. Seeman V., Feldbach E., Karner T., Maaros A., Shablonin E., Vasil'chenko E., Lushchik A., Mironova-Ulmane N., Popov A. I. Fast-neutron-induced and As-grown structural defects in magnesium aluminate spinel crystals with different stoichiometry // Optical Materials. – 2019. – V. 91. – P. 42–49.
13. Lushchik A., Feldbach E., Kotomin E. A., Kudryavtseva I., Kuzovkov V. N., Popov A. I., Seeman V., Shablonin E. Distinctive features of diffusion-controlled radiation defect recombination in stoichiometric magnesium aluminate spinel single crystals and transparent polycrystalline ceramics // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – P. 7810.
14. Wiss T., Matzke H. Heavy ion induced damage in MgAl_2O_4 , an inert matrix candidate for the transmutation of minor actinides // Radiation measurements. – 1999. – V. 31. – P. 507–514.
15. Weber W. J., Navrotsky A., Stefanovsky S., Vance E. R., Vernaz E. Materials Science of High-Level Nuclear Waste Immobilization // MRS bulletin. – 2009. – V. 34 (1). – P. 46–53.
16. Маматова, Н. Кирилкин, А. Акилбеков, А. Даулетбекова, А. Базарбек Фотолюминесценция алюмо-магнелиевой шпинели, облученной быстрыми тяжелыми ионами // Вестник КазАТК № 3 (126). – 2023. – С. 451–461. [Mamatova, N. Kirilkin, A. Akilbekov, A. Dauletbekova, A. Bazarbek Fotolyuminesentsiya alyumo-magneliyevoy shpineli, obluchennoy bystryimi tyazhelyimi ionami // Vestnik KazATK. – 2023. – No. 3 (126). – P. 451–461. (In Russian)]
17. Jouini A., Yoshikawa A., Brenier A., Fukuda T. & Boulon G.A. Optical properties of transition metal ion doped MgAl_2O_4 spinel for laser application // Physica Status Solidi C. – 2007. – V. 4. – P. 1380–1383.
18. Song E. et al. Thermally stable narrow-band green-emitting phosphor MgAl_2O_4 : Mn^{2+} toward Wide Color Gamut Backlight Display Application // J. Mater. Chem. C. – 2019. – V. 7. – P. 8192–8198.
19. Rumpungpisan T., Wattanathana W., Sukthavorn K., Nootsuwan N., Hanlumuayung Y., Veranitisagul C., Laobuthee A. Novel luminescent PLA/ MgAl_2O_4 : Sm^{3+} composite filaments for 3D printing application // Materials Letters. – 2019. – V. 237. – P. 270–273.
20. Chen C.-F., Doty F.P., Houk R.J.T., Loutfy R.O., Volz H.M., and Pin Yang. Characterizations of a hot-pressed polycrystalline spinel: Ce scintillator // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 93. – P. 2399–2402.
21. Pan L. et al., 2021. Magnesium aluminate spinel for optically stimulated luminescence dosimetry // J. Alloys Compd. Elsevier. 880. – P. 160503.
22. Jiang H., Zishu Cao, Ruidong Yang, Lei Yuan, Hai Xiao, Junhang Dong Synthesis and characterization of spinel MgAl_2O_4 thin film as sapphire optical fiber cladding for high temperature applications // Thin Solid Films. – 2013. – V. 539. – P. 81–87.
23. Aizawa, H., Ohishi, N., Ogawa, S., et al. Characteristics of chromium doped spinel crystals for a fiber-optic thermometer application // Review of Scientific Instruments. – 2002. – V. 73. – P. 3089–3092.
24. Klym, H., Ingram A., Hadzaman I., Karbovnyk I., Vasylychshyn I. and Popov A.I. Nanoporous characterization of modified humidity-sensitive $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ceramics by positron annihilation lifetime spectroscopy method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 503. – P. 012019.
25. Liu K, Zhang R.Y., Lu L., Mi S.B., Liu M., Wang H., Jia C.L. Formation of antiphase boundaries in CuFe_2O_4 films induced by rough MgAl_2O_4 (001) substrates // Thin Solid Films. – 2019. – V. 680. – P. 55–59.
26. Fukami, N., Wakamatsu, R., Shinozaki, N. & Wasai, K. Wettability between porous MgAl_2O_4 substrates and molten iron // Materialstransactions. – 2009. – V. 50. – P. 2552–2556.
27. Kotomin E., Kuzovkov V., Popov A. I., Maier J. and Vila R. Anomalous Kinetics of Diffusion-Controlled Defect Annealing in Irradiated Ionic Solids // J. Phys. Chem. A. – 2018. – V. 122. – P. 28.
28. Sickafus Kurt E. Structure of Spinel / K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82, no. 12. – P. 3279–329.
29. <http://www.srim.org/>
30. Hosseini, S.M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide // Phys. stat. sol. (b). – 2008. – V. 245. – P. 2800–2807.
31. Summers, G. P., White, G. S., Lee, K. H. & Crawford, J. H. Jr Radiation damage in MgAl_2O_4 // Physical Review B. – 1980. – V. 21. – P. 2578–2584.
32. White, G. S., Jones, R. V. & Crawford, J. H. Jr Optical spectra of MgAl_2O_4 crystals exposed to ionizing radiation. // J. Appl. Phys. – 1982. – V. 53. – P. 265–270.
33. Cain, L. S., Pogatshnik, G. J. & Chen, Y. Optical transitions in neutron-irradiated MgAl_2O_4 spinel crystals. // Physical Review B. – 1988. – V. 37. – P. 2645–2652.
34. Gritsyna, V. T., Afanasyev-Charkin, I. V., Kazarinov, Y. G. & Sickafus, K. E. Optical transitions in magnesium aluminate spinel crystals of different composition exposed to irradiation // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2004. – V. 218. – P. 264–270.
35. Costantini, J. M. et al. Color-center production and recovery in electron-irradiated magnesium-aluminate spinel and ceria // J. Phys.: Condens. Matter. – 2016. – V. 28. – P. 325901.
36. Ibarra, A., Lopez, F. J. & de Castro, M. J. V centers in MgAl_2O_4 spinels // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – P. 7256–7262.
37. Lushchik A., Dolgov S., Feldbach E., Pareja R., Popov A.I., Shablonin E., Seeman V. Creation and thermal annealing of structural defects in neutron-irradiated MgAl_2O_4 single crystal // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. – 2018. – V. 435. – P. 31–37.
38. Seeman V., Feldbach E., Kärner T., Maaros A., Mironova-Ulmane M., Popov A.I., Shablonin E., Vasil'chenko E., Lushchik A. Fast-neutron-induced and as-grown structural defects in magnesium aluminate spinel crystals with different stoichiometry // Optical Material. – 2019. – V. 91. – P. 42–49.
39. Alexander Platonenko, Denis Gryaznov, Eugene A. Kotomin Aleksandr Lushchik Viktor Seemanb, Anatoli I. Popov Hybrid density functional calculations of hyperfine coupling tensor for hole-type defects in MgAl_2O_4 // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. – 2020. – V. 464. – P. 60–64.

40. Lushchik A., Feldbach E., Kotomin E.A., Kudryavtseva I., Kuzovkov V. N., Popov A. I., Seeman V. & Shablonin E. Distinctive features of diffusion-controlled radiation defect recombination in stoichiometric magnesium aluminate spinel single crystals and transparent polycrystalline ceramics // Scientific reports. 2020. 10:7810 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64778>
41. Kiryakov. A. N., Zatselin A. F., Shchapova Yu. V., Golyeva E. V. and Pustovarov V. A. Optically Active Defects Induced by 10 MeV Electron Beam in Transparent MgAl_2O_4 Ceramics // ASRTU Conference on Alternative Energy Sino-Russian ASRTU Conference Alternative Energy: Materials, Technologies, and Device. – 2018. – P. 98–108.
42. Satoru Yoshioka, Konosuke Tsuruta, Tomokazu Yamamoto, Kazuhiro Yasuda, Syo Matsumura, Takeharau Sugiyama, Yojiro Oba, Norito Ishikawa, Eiichi Kobayashi, Koji Okudaira. Local structure investigations of accumulated damage in irradiated MgAl_2O_4 // Journal of American Ceramic Society. – 2020. – V. 103. – P. 4654–4663.

ЖОҒАРЫ ЭНЕРГИЯЛЫҚ КСЕНОН ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН MgAl_2O_4 КРИСТАЛДАРЫНЫҢ АНИОНДЫҚ ЖӘНЕ КАТИОНДЫҚ ҚАБІЛЕТТІЛІКТЕРІНДЕГІ АҚАУЛЫҚТАРДЫҢ ТҮЗІЛУІ

А. Акилбеков¹, А. Даулетбекова¹, А. Киряков², Г. Аралбаева^{1*}, Ж. Оспанова¹

¹ «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан

² Орал федералдық университеті, Екатеринбург, Ресей

*Байланыс үшін E-mail: agm_555@mail.ru

Бұл жұмыста ядролық отынның бөліну жарықшақтарының әсерін модельдейтін 220 МэВ Хе иондарымен сәулеленген алюминий-магний шпинельінің оптикалық сипаттамалары зерттелген. Тәжірибелер кезінде ИҚ аймағында (240–12500) см^{-1} трансмиссиялық спектрлері, (2–7) эВ диапазонындағы оптикалық жұту спектрлері, үлгі бетінен 30 мкм-ге дейінгі ионның ену тереңдігі бойынша Раман спектрі өлшенді. Сәулеленген шпинель кристалдарының оптикалық жұтылу спектрінде (2–8) эВ, F^+ және F типті электронды түс орталықтарымен байланысты 5,3 эВ аймағында шыңы бар сәулеленуден туындаған жұтылудың кең күрделі жолағы байқалады және саңылаулардың түс орталықтары ~ (3–4) эВ кезінде оптикалық жұтуға жауап берді, ал жақын ИК аймағында кристал өзінің мөлдірлігін сақтады. Раман спектрінде идеалды кристалға тән Раман режимдерінен (мод) басқа қосымша режимдер де A_{1g}^* (720 см^{-1}) және E_g^* (385 см^{-1}), негізгі E_g режимдері (мод) асимметриялық түрде көрінеді. Иондардың ену тереңдігі ұлғайған сайын A_{1g}^*/E_g қатынасы артып, максималды мәні 0,05 мкм ден 6 мкм-ге жетеді, Хе иондарының 14 мкм жүрісінің соңына дейін және одан әрі 30 мкм тереңдікте 0,045-ке дейін төмендейді.

Түйін сөздер: монокристаллдар, MgAl_2O_4 , жұтылу спектрлары, жылдам ауыр иондар, радиациялық ақаулар, Раман спектрі.

FORMATION OF DEFECTS IN THE ANION AND CATION SUBLATTICE OF MgAl_2O_4 CRYSTALS IRRADIATED BY HIGH ENERGY XENON IONS

A. Akilbekov¹, A. Dauletbekova¹, A. Kiriakov², G. Aralbayeva^{1*}, Zh. Ospanova¹

¹ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

² Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

*E-mail for contacts: agm_555@mail.ru

In this work, the optical characteristics of an aluminum-magnesium spinel irradiated with 220 MeV Xe ions, which simulate the effect of nuclear fuel fission fragments were studied. During the experiments, the transmission spectra were measured in the IR region (240–12500) cm^{-1} , the optical absorption spectra in the range (2–7) eV, the Raman spectra were measured by the ion penetration depth, from the surface to 30 μm . In the optical absorption spectrum (2–8) eV of irradiated spinel crystals, a wide complex band of radiation-induced absorption is observed with a peak in the region of 5.3 eV associated with electronic color centers of the F^+ and F type, and hole color centers are responsible for optical absorption at ~ (3–4) eV. In the near IR region, the crystal retains its transparency. In the Raman spectrum, in addition to the Raman modes characteristic of an ideal crystal, additional modes, A_{1g}^* (720 cm^{-1}), and E_g^* (385 cm^{-1}), appear mainly in the form of an asymmetric shoulder of the main E_g mode. As the depth increases, the A_{1g}^*/E_g ratio increases, reaching a maximum value of 0.05 at 6 μm , and remains practically unchanged until the end of the Xe ion range of 14 μm , and with a further decrease to 0.045 at a depth of 30 μm . That is, when irradiated with 220 MeV Xe ions, cation mixing occurs along the ion path.

Keywords: MgAl_2O_4 , single crystals, absorption spectra, swift heavy ions, radiation defects, Raman spectra.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-54-62>

УДК 504.64;504.5

ОЦЕНКА УЧАСТКА БАЛАПАН ПО СТЕПЕНИ РАЗВИТИЯ ПОСТВЗРЫВНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

И. О. Марченко^{1*}, С. Б. Субботин², О. О. Марченко²

¹ Филиал «Институт геофизических исследований» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

² Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

*E-mail для контактов: marchenko@igr.kz

Современные территории Семипалатинского испытательного полигона (СИП) недостаточно полно вовлечены в хозяйственную деятельность в связи с экологической обстановкой и отсутствием соответствующей инфраструктуры на них. Однако, рано или поздно, они могут быть использованы, например, для освоения на этих территориях, имеющих минеральных и строительных ресурсов. Поскольку на этих землях геологическая среда содержит множество ядерных полостей, существенно влияющих на механическую устойчивость поверхностных слоёв, требуются специальные исследования с целью оценки недр на их несущую способность для различных инфраструктурных и хозяйственных объектов.

В данной работе представлены данные по оценке соответствия границ площадки «Балапан» с учетом развития экологически значимых поствзрывных процессов. Предложены границы площадки, которые вмещают только территории, непосредственно несущие экологическую угрозу ведению хозяйственной деятельности.

Ключевые слова: Балапан, деструкция, поствзрывные процессы, радиоактивное загрязнение.

ВВЕДЕНИЕ

Исследовательская площадка «Балапан» была одной из самых значительных по объему и масштабности выполняемых работ. Предназначалась, в первую очередь, для испытаний в скважинах ядерных зарядов с максимальной пороговой мощностью.

По историческим данным [1] на территории площадки произведено 106 подземных испытаний в 105 скважинах (рисунок 1).

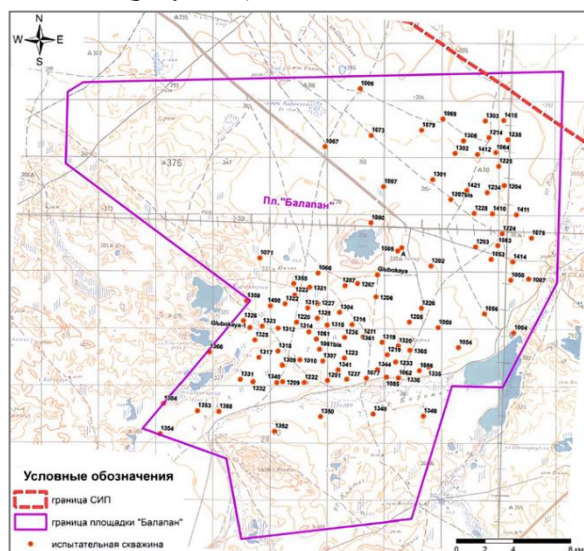


Рисунок 1. Карта-схема площадки «Балапан» с обозначением скважин

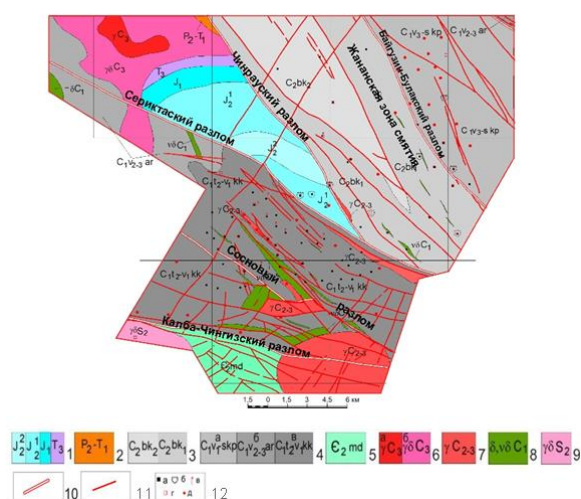
Проведение ядерных экспериментов, на площадке началось в 1965 году и продолжалось вплоть до 80-х годов. Средняя глубина закладки боезаряда на площадке «Балапан» составляла 650 м.

Общая мощность всех взорванных зарядов составила 8254 кТ. Ядерные взрывы выполнялись в осадочных, вулканогенно-осадочных и интрузивных породах, перекрытых осадочным песчано-глинистым чехлом мощностью от первых метров до 70–80 м [1].

Целевым назначением исследований ставилась оценка соответствия границ площадки «Балапан» и пространственных границ развития поствзрывных процессов в результате деструктивного действия подземных ядерных взрывов и радиоактивного загрязнения недр и дневной поверхности.

1. ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ КРИТЕРИЕВ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ ПОСТВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ

Геологическое строение площадки «Балапан» определяется его положением в юго-западном борту обширного Жарма-Саурского геотектоногена, сформированного в герцинскую эпоху и представленного преимущественно каменноугольными отложениями (рисунок 2). В южной части площадки прослеживается фрагмент глубинного Калба-Чингизского разлома, по которому Жарма-Саурский геотектоноген граничит с Чингиз-Тарбагатайским геотектоногеном антиклинорного типа с преимущественным развитием образований майданской свиты среднего кембрия. В центральной части площадки прослеживается глубинный Чинрауский разлом, разграничивающий нижнекаменноугольные и среднекаменноугольные отложения. В грабене между северной и южной ветвями этого разлома расположена мезозойская мульда, выполненная юрскими отложениями, к этому отделу приурочены наиболее мощные и выдержанные пласты угля (месторождение Каражыра). Региональные разрывные нарушения, где скорость движения подземных вод может быть более интенсивной по сравнению с водами в окружающих породах, рассматриваются как наиболее вероятные пути миграции радионуклидов за пределы площадки.



1 – Средняя юра – верхний триас: конгломераты, песчаники, алевролиты с прослоями и линзами углей в нижней толще средней юры. 2 – Верхняя пермь – нижний триас: песчаники, алевролиты. Каменноугольная система. 3 – Средний отдел, буконьская свита: конгломераты, песчаники, глинистые и углистые алевролиты, с прослоями и линзами углей в верхней подсвите и туфами среднего состава в нижней. 4 – Нижний отдел: конгломераты, песчаники, алевролиты с туфами основного и среднего состава в кокпектинской свите (а), известняками в аркалыкской свите (б), известняками, туфопесчаниками, туфами основного и среднего состава в коконьской свите (в). 5 – Средний кембрий, майданская свита: туфопесчаники и туфы среднего состава, кремнистые сланцы, алевролиты. Интрузивные породы. 6 – Позднекаменноугольные граниты (а) и гранодиориты (б). 7 – Средне-позднекаменноугольные граниты. 8 – Раннекаменноугольные диориты, гранодиориты. 9 – Позднесилурийские гранодиориты. 10 – Региональные разломы. 11 – Второстепенные разломы. 12 – Боевые скважины: а – с гипоцентрами ПЯВ в углефицированных горных породах; б – с провальными воронками; в – с газовойделением; г – с радиоактивным загрязнением приустьевых площадок; д – без углефицированных горных пород и аномальных явлений.

Рисунок 2. Площадка Балапан. Схематическая геологическая карта со снятым чехлом кайнозойских отложений

Для площадки «Балапан» характерно широкое развитие глин неогена, которые перекрывают охарактеризованные выше породы чехлом мощностью от первых метров до 70–80 м. Почти вся территория площадки «Балапан» перекрыта аллювиальными и аллювиально-делювиальными четвертичными отложениями.

В данном разделе применен геоэкологический метод оценки соответствия границ исследуемой территории, который включал в себя:

- оценку изучаемой территории по степени деструкции массивов горных пород;
- оценку территории по уровню радиоактивного загрязнения подземных и поверхностных вод;
- оценку территории по уровню радиоактивного загрязнения дневной поверхности.

Деструкция. Подземные ядерные взрывы (ПЯВ) являются одними из самых сильных техногенных воздействий, когда-либо оказанных человеком на геологическую среду, приводивших к изменению строения больших масс горной породы. При этом взрывы проводились в совершенно разных геологи-

ческих условиях по всей территории площадки «Балапан» на разных глубинах и разной мощности.

Теоретический расчет деструкции [2] (вторичной трещиноватости, возникшей в следствие ПЯВ) позволил построить карту изолиний суммарной пористости пород представленной в виде суммы исходной пористости и вторичной трещиноватости, на исследуемой территории. При этом зоны могут оказаться коллекторами подземных вод и радиоактивных продуктов взрывов, и, при стечении определенных гидрогеологических обстоятельств, могут служить локальными источниками экологически неприемлемых загрязнений окружающей геологической среды. Расчеты проведены с построением физической модели геологической среды, параметры которой определены по архивным данным о геологическом строении, физико-механических и упруго-прочностным свойствам пород на площадке Балапан.

Радиоактивное загрязнение. Помимо геолого-геофизических показателей при оценке границ территории, на которой производили ПЯВ, обязательным является изучение радиоактивного загрязнения дневной поверхности, подземных и поверхностных вод.

В результате анализа литературных данных [3–5] по этому вопросу установлено, что имеет место загрязнение следующими радионуклидами: ^{241}Am , ^{137}Cs , ^3H . Наибольшее распространение имеет, загрязнение ^3H , что связано с его высокой миграционной способностью. В связи с чем было проведено районирование площадки «Балапан» по радиоактивному загрязнению данным радионуклидом.

Таким образом, выбраны основные критерии по проведению оценки соответствия границ исследуемой территории. К ним относятся: степень деструкции, радиоактивное загрязнение поверхностных и подземных вод, а также дневной поверхности.

2. РАСЧЕТ И ПОСТРОЕНИЕ ЗОН ОБРАЗОВАНИЯ ПОСТВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ И ОЦЕНКА ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ

2.1 Оценка территории по степени деструкции массивов горных пород

При изучении влияния и прогнозировании различных последствий ядерных взрывов на участке недр испытательных полигонов большое значение имеют данные о механическом состоянии горных массивов. Одним из способов их оценки могут быть построения моделей на основе численных исследований.

В Институте геофизических исследований произведен расчет деструкции пород участка земных недр на площадке «Балапан» под действием серии ядерных взрывов в скважинах.

Для этого использован метод вычисления степени деструкции – вторичной трещиноватости, – горных пород под влиянием серии ПЯВ на основе теории сильного взрыва Седова-Неймана [6].

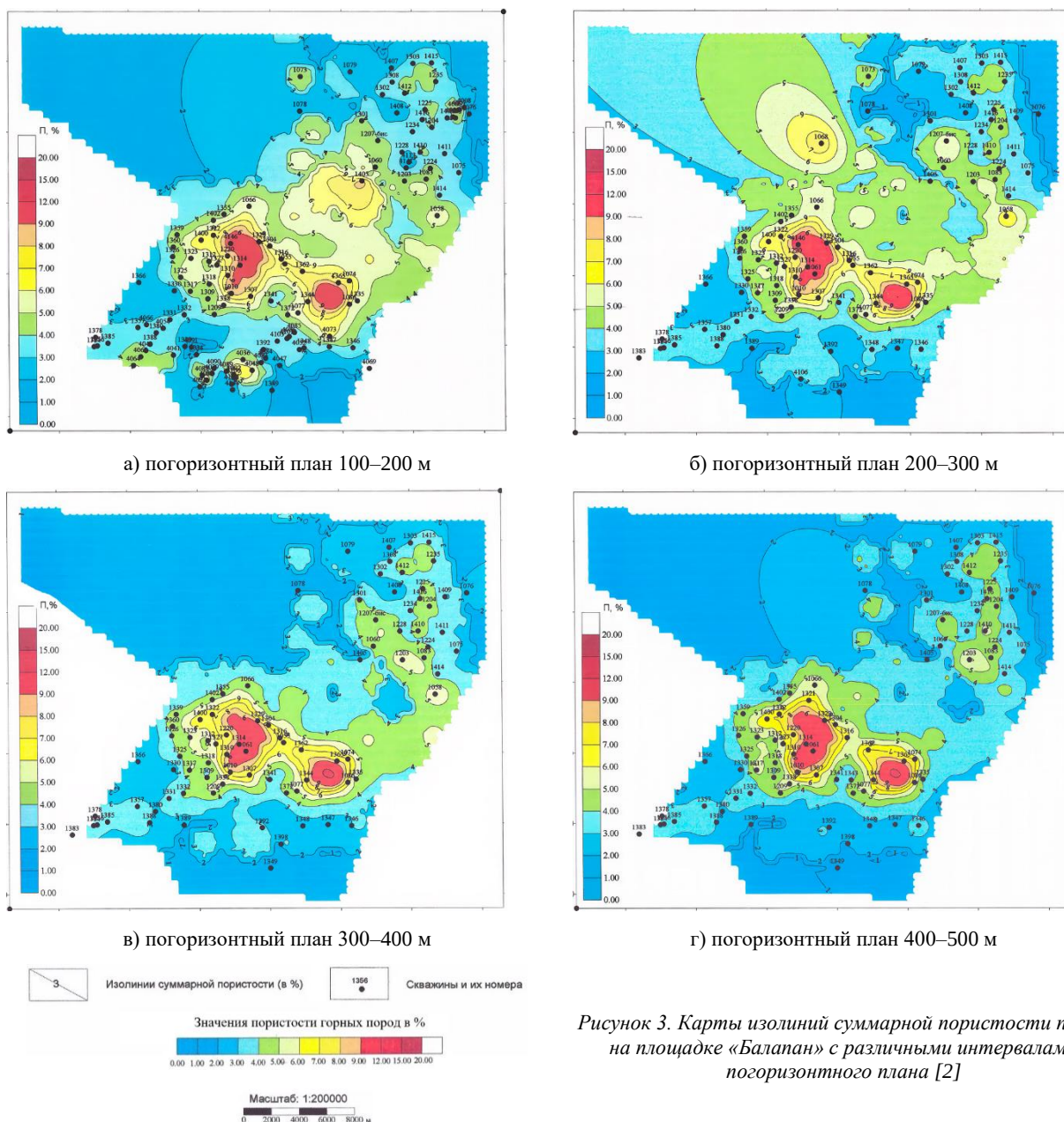


Рисунок 3. Карты изолиний суммарной пористости пород на площадке «Балапан» с различными интервалами погоризонтного плана [2]

Поле суммарной пористости горных пород было получено в результате сложения полей исходной пористости и вторичной трещиноватости горных пород. Результаты вычислений визуализированы в виде серии погоризонтных планов срезов участка. На рисунке 3 приведены погоризонтные планы 200 м, 300 м, 400 м, 500 м.

Полученные данные о пространственном распределении суммарной пористости горных пород сопоставлялись с имеющимися геолого-геофизическими данными по площадке. Анализировались местоположение, конфигурация аномальных зон и их интенсивность.

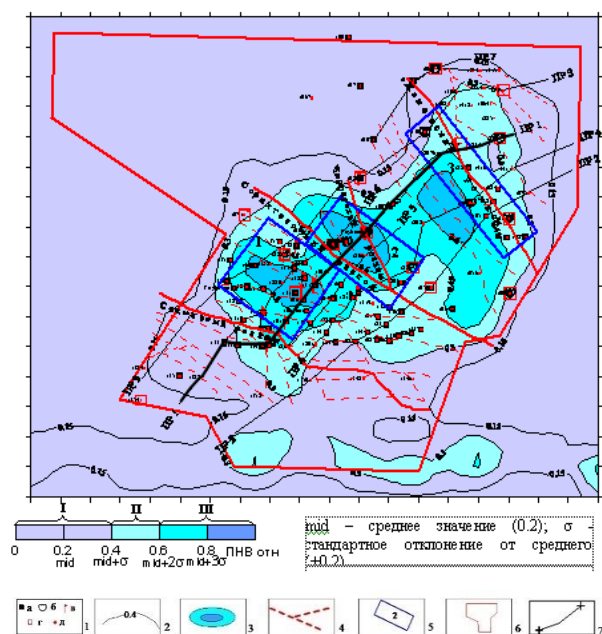
Установлено непротиворечие результатов расчетов имеющимся данным геолого-физических исследований. Показано, что наибольшая суммарная пори-

стость горных пород, т.е. наибольшая деструкция геологической среды изучаемой площадки, проявилась в ее средней части – в окрестности скважин 1314–1304, 1344–1363. В относительно меньшей степени пористость увеличилась в северо-западной части площадки, в районе скважин 1203.

С увеличением глубины суммарная пористость горных пород сначала растет вплоть до глубин 400–500 м, а затем уменьшается. Максимальное значение пористости в аномальных зонах деструкции горных пород составляет ~20%, минимальная ~1–2% – за пределами мест взрывов.

Наряду с картами изолиний суммарной пористости в Институте геофизических исследований составлена схема районирования по значению суммарного показателя неустойчивости геологической среды к

воздействию ПЯВ [7] с учетом упруго-деформационных свойств горных пород и совокупной проявленности факторов природного и техногенного происхождения (провальные явления, газовыделение). Выделены области, характеризующиеся неустойчивостью к термодинамическому воздействию с учетом максимальной поглощенной энергией деформаций (рисунок 4).



1 – боевые скважины: а - с гипоцентрами ПЯВ в горных породах, содержащих углефицированные образования; б - с визуально наблюдаемыми провальными воронками; в - с газовыделением; г - с радиоактивным загрязнением приустьевых площадок; д - не содержащие углистых горных пород и не отмеченные аномальными явлениями; 2 – изолинии (в у.е.) интегрального показателя неустойчивости и внешнего воздействия (ПНВ); 3 – контуры повышенных и максимальных значений ПНВ; 4 – основные тектонические нарушения; 5 – площадки с повышенным ПНВ, выделенные для детального обследования; 6 – контур участка Балапан; 7 – линии профилей комплексных геофизических исследований

Рисунок 4. Площадка «Балапан». Схема геоэкологического районирования по интегральному показателю неустойчивости и внешнего воздействия (ПНВ) ПЯВ [7]: I, II, III – области соответственно с минимальными, повышенными и максимальными значениями ПНВ

Фоновые значения интегрального показателя от 0 до 0,4 (в интервале стандартных отклонений от среднего) интерпретируются как характеристика геологической среды с минимальной реакцией на внешнее воздействие. По распределению максимальных значений интегрального параметра выделены три площадки: 1 – юго-западная (с газовыделяющими скважинами 1318, 1010, 1209); 2 – центральная (с газовыделяющими скважинами 1315, 1328, 1313, 1222, 1321 и со скважинами с радионуклидным загрязнением 1207, 1267, Глубокая); 3 – северо-восточная (со скважинами с радиоактивным загрязнением 1203, 1414, 1301, 1069).

Наиболее напряженными являются две области – центральная (охватывающая скважины 1207, 1267, Глубокая и 1361, где наиболее развиты провальные) и прилегающие к ней с юго-запада и юга, области, включающие, главным образом, газовыделяющие скважины 1222, 1321, 1313, 1328, 1315 и 1318, 1010, 1209. Эти области являются первоочередными для площадных и режимных исследований. На северо-востоке для детального изучения выделена область, включающая скважины 1301, 1203, 1414, характеризующиеся развитием провальных явлений и углистыми породами в гипоцентрах ПЯВ.

Сделанные модельно-прогнозные построения должны приниматься во внимание при решении задач, связанных с изучением поствзрывного состояния участка «Балапан», в т. ч. анализе возможных путей массопереноса радионуклидов, прогнозировании опасных явлений и реальных границ площадки.

2.2 Оценка территории по уровню радиоактивного загрязнения подземных и поверхностных вод

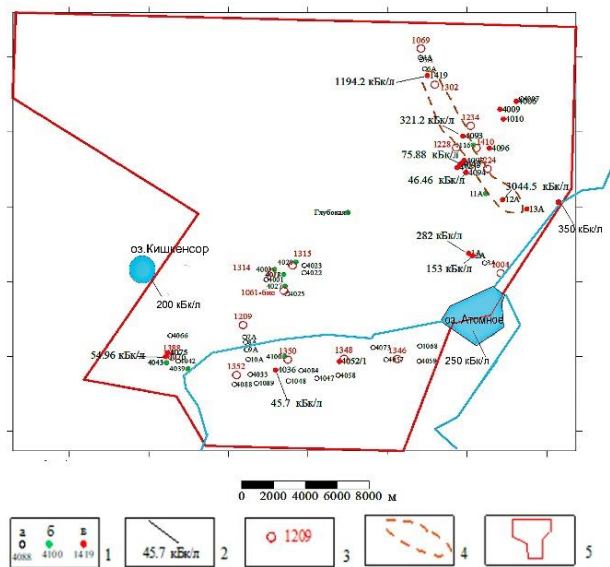
В настоящее время на территории площадки бывшего СИП существует ряд водных объектов, характеризующихся повышенным содержанием техногенных радионуклидов и отличающихся механизмами формирования. Основные из них распространены на площадке «Балапан», где существуют поверхностные воды р. Шаган, «Атомного» озера, озера Кишкенсор, а также подземные водоносные горизонты грунтовых и трещинных вод (рисунок 5) [3].

Ранее проведенные исследования водных объектов площадки «Балапан» позволили определить степень и характер распределения техногенных радионуклидов в водных объектах.

В поверхностных водах р. Шаган на расстоянии 5 км от «Атомного» озера вниз по течению локализованы участки с максимальными значениями ^3H , активностью до 350000 Бк/кг. В результате исследований водоема «Атомное» озеро получены данные о глубинном распределении техногенных радионуклидов ^3H в воде. Во всех случаях минимальные значения зафиксированы на глубине 10 м, максимальные на глубине 60–80 м, достигающие 250000 Бк/кг [4]. Стоит уточнить, что уровень вмешательства (УВ) согласно [9] в воде для ^3H составляет 7600 Бк/кг.

По данным регулярных мониторинговых наблюдений на озере «Кишкенсор» установлено, что содержание ^3H изменяется от 5000 Бк/кг до 200000 Бк/кг, с максимальной концентрацией в августе [5].

В грунтовых и трещинных водах обнаружено наличие повышенных концентраций ^3H на отдельных локальных участках площадки «Балапан». Максимальные значения ^3H в подземных водах достигают 3000 кБк/кг в скважине 12А [8].



1 – наблюдательные скважины: а – ^3H не обнаружен или его содержание $< 0,1$ УВ, б – содержание $^3\text{H} > 0,1$ Бк/л, в – содержание $^3\text{H} > \text{УВ}$; 2 – повышенные (более 5 УВ) содержания ^3H ; 3 – контролируемые боевые скважины; 4 – область максимального загрязнения подземных вод ^3H , контролируемая Жананским разломом; 5 – контур участка «Балапан»

Рисунок 5. Площадка Балапан. Схема загрязнения поверхностных и подземных вод ^3H

2.3 Оценка территории по уровню радиоактивного загрязнения дневной поверхности

Для решения данной задачи также был проведен анализ литературных данных. Установлено, что наибольшее распространение имеет загрязнение ^3H . Повышенные концентрации этого радионуклида установлены в области, прилегающей к скважинам 1010, 1207, 1267, 1224, 1228, 1234 [4]. Максимальное значение достигает 20000 Бк/кг. Области с повышенными значениями ^3H для дневной поверхности показаны на рисунке 6.

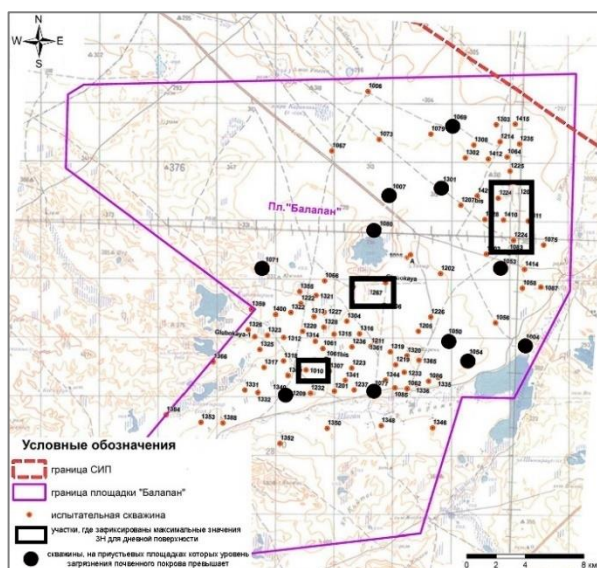


Рисунок 6. Площадка Балапан. Загрязнение почвенного покрова радионуклидами

Помимо этого, проведен анализ результатов исследований по загрязнению другими радионуклидами приустьевых площадок большинства скважин, которые можно отнести к территориям с фоновым уровнем содержания радионуклидов не превышающего МЗУА (минимально-значимая удельная активность), либо с незначительным превышением фоновых величин [10]. Повышенное содержание радионуклидов на таких скважинах сосредоточено, в основном, у оголовков скважин в виде локальных пятен, как показано на рисунке 7. По мере удаления от оголовков скважин значения радиационных параметров резко уменьшаются, и на расстоянии примерно 50–100 метров соответствуют фоновым значениям.

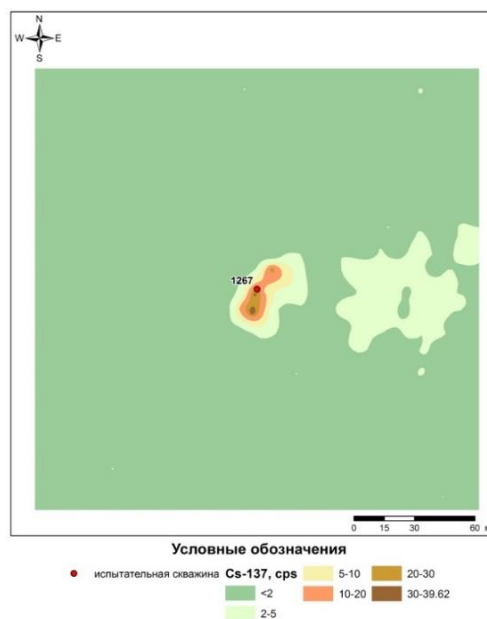


Рисунок 7. Распределение радионуклида ^{137}Cs на приустьевой площадке скважины 1267

Вместе с тем, на 11 скважинах, отмеченных на карте (рисунок 6), присутствует загрязнение почвенного покрова. На их приустьевых площадках уровень загрязнения почвенного покрова соизмерим с уровнем радиоактивных отходов и превышает МЗУА.

Максимальные уровни радиоактивного загрязнения зафиксированы на приустьевой площадке скважины 1080 (рисунок 8). Здесь хорошо просматривается основной след выброса радиоактивных веществ протяженностью до 300 метров. Ширина следа достигает 100 метров.

Самая большая область загрязнения образована следами радиоактивных выпадений от испытания на скважине 1004 («Атомное» озеро). След от выпадений имеет протяженность порядка 15 км (рисунок 9). Концентрации ^{137}Cs и ^{241}Am также превышают МЗУА.

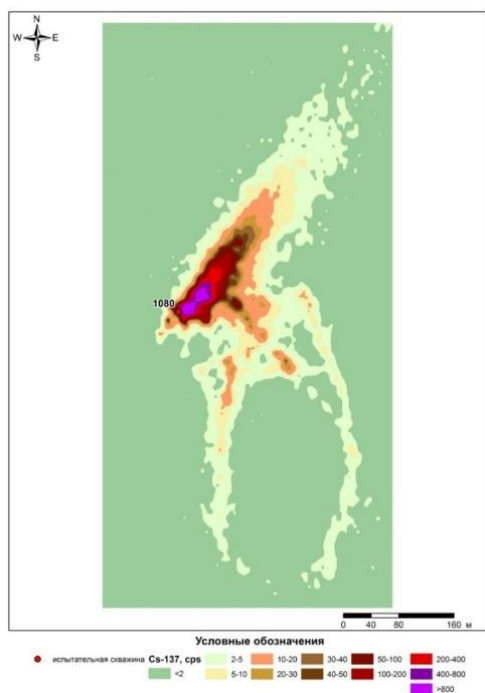


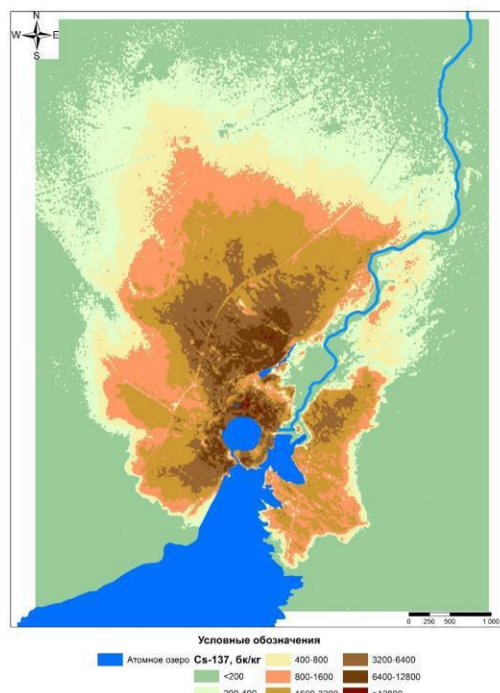
Рисунок 8. Распределение радионуклида ^{137}Cs на приустьевой площадке скважины 1080

3. Оценка соответствия границ площадки «Балапан» и пространственных границ развития поствзрывных процессов образующихся в результате подземных ядерных взрывов

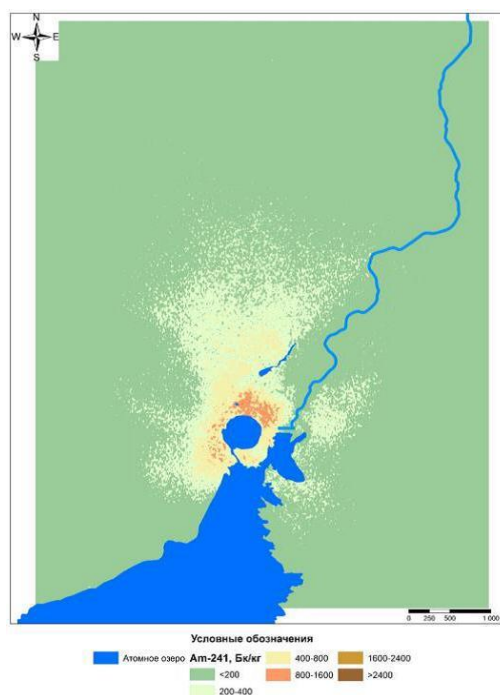
По результатам всей проведенной работы выполнена оценка соответствия границ площадки «Балапан» с учетом развития экологически значимых поствзрывных процессов. Предложены границы площадки, которые вмещают только территории, непосредственно несущие экологическую угрозу ведению хозяйственной деятельности (рисунок 10).

На данной карте учтены суммарная пористость горных пород на площадке «Балапан», рассчитанная теоретически, где максимальные значения отмечены в средней ее части, а также результаты геоэкологического районирования по интегральному показателю неустойчивости и внешнего воздействия ПЯВ.

Неотъемлемой частью в оценке соответствия границ послужили данные районирования площадки по радиоактивному загрязнению, где зафиксированы максимальные значения по ^3H . Удельная активность ^3H в поверхностной воде, превышающая УВ, отмечена у озера Кишкенсор, «Атомного» озера и в 5 км от него. Максимальные концентрации в подземных водах достигают 3000 кБк/кг. Также учтены повышенные концентрации ^3H дневной поверхности в области скважин 1010, 1207, 1267, 1224, 1228, 1234.

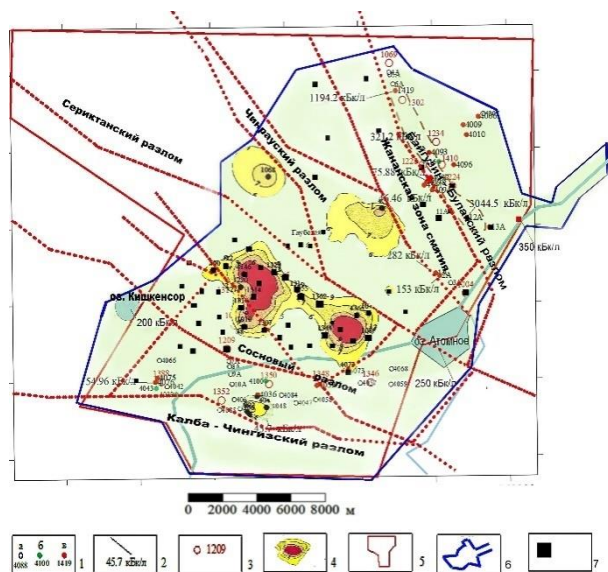


а)



б)

Рисунок 9. Карты площадного распределения на территории скважины 1004: а) ^{137}Cs ; б) ^{241}Am



1 – наблюдательные скважины: а – ^3H не обнаружен или его содержание $< 0,1$ УВ, б – содержание $^3\text{H} > 0,1$ Бк/л, в – содержание $^3\text{H} > \text{УВ}$; 2 – повышенные (более 5 УВ) содержания ^3H . 3 – контролируемые боевые скважины; 4 – область суммарной пористости пород выше 6%; 5 – контур участка «Балапан»; 6 – граница развития поствзрывных процессов; 7 – скважины в углефицированных породах

Рисунок 10. Скорректированные границы площадки, вмещающие территории, несущие потенциальную экологическую угрозу при ведении хозяйственной деятельности

Выводы

В рамках данной исследовательской работы проведена предварительная оценка соответствия границ площадки «Балапан» и областей развития поствзрывных экологически значимых процессов вследствие деструктивного воздействия ПЯВ, сопровождающихся радионуклидным загрязнением геологической среды.

Полагается, что:

1) Северо-западную границу площадки, в принципе, возможно переместить на юго-восток, но только после детального обследования прилегающих к ней скважин ПЯВ на предмет оценки проявленности деструктивных процессов в гипоцентральных зонах ПЯВ.

2) Границы площадки рационально расширить:

а) в районе приустьевой территории реки Шаган, где за пределами СИП до 25 км отмечаются аномальные значения (до 350 кБк/кг) удельной активности ^3H , и превышающие УВ, согласно [9], от 5 до 50 раз;

б) в районе озера «Кишкенсор» вблизи западной границы площадки и за ее пределами, где фиксируется содержание ^3H , превышающее УВ в 25 раз.

3) Для объективного расширения или уменьшения территории площадки «Балапан» и обеспечения безопасной хозяйственной деятельности в ее пределах, необходимо провести дополнительные исследования:

а) гидрогеологический анализ направления течения и определения бассейна вод скважин 1419 и 12А на северо-востоке площадки, где зафиксированы аномально высокие значения удельной активности, превышающие УВ в 157 и 400 раз.

б) в условиях высокого радиоактивного загрязнения подземных вод, развития вторичной трещиноватости, в следствие ПЯВ, вероятности обрушения котловых полостей с последующим выбросом радиоактивности и горючих газов в углефицированных горных породах требуется проведение геолого-геофизических исследований по оценке возможности развития этих процессов, следствием которых может быть экологически неприемлемое загрязнение окружающей геологической среды, противоречащее принципу безопасного ведения хозяйственной деятельности.

Разработанный подход для определения границ испытательных площадок СИП и возможности размещения на них объектов хозяйственной деятельности может приниматься во внимание при решении этих задач, как в комплексе с другими методиками, так и самостоятельно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ядерные испытания в СССР. Том II. Технологии ядерных испытаний СССР. Воздействие на окружающую среду. Меры по обеспечению безопасности. Ядерные полигоны и площадки. Глава 4. http://www.iss-atom.ru/sss2/4_3.htm.
2. Мурзадилов, Т.Д. Некоторые методы расчёта геофизических и геохимических следствий от подземных ядерных взрывов / Т.Д. Мурзадилов, Ю.А. Гринштейн. – Алматы: «Service Press», 2019. – 232 с.
3. Айдарханов А. О. Радиоактивное загрязнение вод реки Шаган (по результатам 2011-го года) / А.О. Айдарханов, С.Н. Лукашенко, С.В. Генова, О.Н. Ляхова, А.К. Айдарханова // Сборник трудов Национального ядерного центра Республики Казахстан за 2011–2012 гг. / под рук. С.Н. Лукашенко. – Павлодар: «Дом печати», 2013. – С. 249–256.
4. Актуальные вопросы радиозащиты Казахстана: сборник трудов Национального ядерного центра Республики Казахстан за 2007–2009 гг. / под рук. С.Н. Лукашенко. – Вып. 2. – 12 с.
5. Токтаганов Т.Ш., Айдарханов А.О., Актаев М.Р., Кокежанов Б.А., Пронин С.С., Искенов А.О. Оптимизация мониторинговых наблюдений вод на радиационно-опасных участках СИП при помощи метода изотопной гидрологии // Вестник НЯЦ РК. – 2018. – Вып. 4. – С. 44–48.
6. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. / Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. // Гидродинамика / М. «Наука», 1986, т. 6, с. 558–563.
7. Шайторов В.Н., Казакова Ю. И., Великанов А.Е., Жолдыбаев А.К. Геоэкологическое районирование территории СИП по геолого-геофизическим данным (на примере участков Балапан и Сары-Узень) // Вестник НЯЦ РК. – 2013. – Вып. 2. – С. 94–103.
8. Субботин С. Б., Лукашенко С. Н., Айдарханов А. О. // V Междунар. конф. «Ядерная и радиационная физика». Алматы: ИЯФ, 26–29 сентября 2005 г. С. 71–83.

9. Гигиенические нормативы «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности». Утверждены приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан от 02 августа 2022 года.
 10. Отчет о научно-технической деятельности Института радиационной безопасности и экологии НЯЦ РК, выполненной по РЦНТП «Развитие атомной энергетики в Казахстане» за 2001г.: отчет о НТД (информационный) / Институт радиационной безопасности и экологии НЯЦ РК (ИРБЭ НЯЦ РК); рук. Птицкая Л.Д. – Курчатова: ИРБЭ НЯЦ РК, 2001. – С. 77.
- REFERENCES**
1. Yadernye ispytaniya v SSSR. Tom II. Tekhnologii yadernykh ispytaniy SSSR. Vozdeystvie na okruzhayushchuyu sredu. Mery po obespecheniyu bezopasnosti. Yadernye poligony i ploshchadki. Glava 4. http://www.iss-atom.ru/sss2/4_3.htm.
 2. Murzadilov, T.D. Nekotorye metody rascheta geofizicheskikh i geokhimicheskikh sledstviy ot podzemnykh yadernykh vzryvov / T.D. Murzadilov, Yu.A. Grinshteyn. – Almaty: “Service Press”, 2019. – 232 p.
 3. Aydarkhanov A. O. Radioaktivnoe zagryaznenie vod reki Shagan (po rezul'tatam 2011-go goda) / A.O. Aydarkhanov, S.N. Lukashenko, S.V. Genova, O.N. Lyakhova, A.K. Aydarkhanova // Sbornik trudov Natsional'nogo yadernogo tsentra Respubliki Kazakhstan za 2011–2012 gg. / pod ruk. S.N. Lukashenko. – Pavlodar: “Dom pečhati”, 2013. – P. 249–256.
 4. Aktual'nye voprosy radioekologii Kazakhstana: sbornik trudov Natsional'nogo yadernogo tsentra Respubliki Kazakhstan za 2007–2009 gg. / pod ruk. S.N. Lukashenko. – Issue 2. – 12 p.
 5. Toktaganov T.Sh., Aydarkhanov A.O., Aktaev M.R., Kokezhanov B.A., Pronin S.S., Iskenov A.O. Optimizatsiya monitoringovykh nablyudeniy vod na radiatsionno-opasnykh uchastkakh sip pri pomoshchi metoda izotopnoy gidrologii // Vestnik NYaTs RK. – 2018. – Issue 4. – P. 44–48.
 6. Landau L.D. Teoreticheskaya fizika. / Landau L.D. Lifshits E.M. // Gidrodinamika / Moscow «Nauka», 1986, T. 6, P. 558–563.
 7. Shaytorov V.N., Kazakova Yu. I., Velikanov A.E., Zholdybaev A.K. Geoekologicheskoe rayonirovanie territorii SIP po geologo-geofizicheskim dannym (na primere uchastkov Balapan i Sary-Uzen') // Vestnik NYaTs RK. – 2013. – Issue 2. – P. 94–103.
 8. Subbotin S. B., Lukashenko S. N., Aydarkhanov A. O. // V Mezhdunar. konf. «Yadernaya i radiatsionnaya fizika». Almaty: IYAF, 26–29 sentyabrya 2005 g. P. 71–83.
 9. Gigenicheskie normativy «Sanitarно-epidemiologicheskie trebovaniya k obespecheniyu radiatsionnoy bezopasnosti». Utverzhdeny prikazom Ministra natsional'noy ekonomiki Respubliki Kazakhstan ot 02 avgusta 2022 goda.
 10. Otchet o nauchno-tehnicheskoy deyatel'nosti Instituta radiatsionnoy bezopasnosti i ekologii NYaTs RK, vypolnennoy po RTsNTP «Razvitie atomnoy energetiki v Kazakhstane» za 2001g.: otchet o NTD (informatsionnyy) / Institut radiatsionnoy bezopasnosti i ekologii NYaTs RK (IRBE NYaTs RK); ruk. Pitskaya L.D. – Kurchatov: IRBE NYaTs RK, 2001. – P. 77.

БАЛАПАН УЧАСКЕСІНДЕ ЖАРЫЛЫСТАН КЕЙІНГІ ГЕОЛОГИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІҢ ДАМУ ДӘРЕЖЕСІ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ МАҢЫЗДЫ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ БОЙЫНША БАҒАЛАУ

И. О. Марченко^{1*}, С. Б. Субботин², О. О. Марченко²

¹ ҚР ҰЯО РМК «Геофизикалық зерттеулер институты» филиалы, Курчатова, Қазақстан

² ҚР ҰЯО РМК «Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» филиалы, Курчатова, Қазақстан

*Байланыс үшін E-mail: marchenko@igr.kz

Семей сынақ полигонының (ССП) қазіргі аумақтары экологиялық жағдайға және оларда тиісті инфрақұрылымның болмауына байланысты шаруашылық қызметке толық тартылмаған. Алайда, ерте ме, кеш пе, мысалы, оларды осы аумақтарда қолда бар минералды және құрылыс ресурстарын игеру үшін пайдалануға болады. Бұл жерлерде геологиялық ортада жер үсті қабаттарының механикалық тұрақтылығына айтарлықтай әсер ететін көптеген ядролық қуыстар болғандықтан, жер қойнауын әртүрлі инфрақұрылымдық және шаруашылық объектілері үшін олардың көтергіштігін бағалау үшін арнайы зерттеулер қажет.

Бұл жұмыста экологиялық маңызды жарылыстан кейінгі процестердің дамуын ескере отырып, «Балапан» алаңының шекараларының сәйкестігін бағалау бойынша деректер ұсынылған. Экономикалық қызметті жүргізуге экологиялық қауіп төндіретін аумақтарды ғана қамтитын алаңның шекаралары ұсынылған.

Түйінді сөздер: Балапан, жойылу, жарылыстан кейінгі процестер, радиоактивті ластану.

ASSESSMENT OF THE BALAPAN SITE ACCORDING TO THE DEGREE OF DEVELOPMENT OF POST-
EXPLOSIVE GEOLOGICAL PROCESSES AND ENVIRONMENTALLY SIGNIFICANT FEATURES

I. O. Marchenko^{1*}, S. B. Subbotin², O. O. Marchenko²

¹ Branch “Institute of Geophysical Research” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

² Branch “Institute of Radiation Safety and Ecology” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

*E-mail for contacts: marchenko@igr.kz

Modern territories of the Semipalatinsk Test Site (STS) are not sufficiently involved in economic activities due to environmental conditions and lack of appropriate infrastructure on them. However, sooner or later they can be used, for example, for development of available mineral and building resources on these territories. Since in these lands the geological environment contains many nuclear cavities that significantly affect the mechanical stability of the surface layers, special studies are required in order to assess the subsurface for their carrying capacity for various infrastructure and economic facilities.

This paper presents data on assessing the compliance of the Balapan site boundaries with regard to the development of environmentally significant post-explosive processes. The boundaries of the site, which contain only territories posing direct ecological threat to economic activity, are proposed.

Keywords: Balapan, destruction, post-explosive processes, radioactive contamination.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-63-71>

УДК 519.876.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО-ПРОЧНОСТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОПЛИВНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОБЛУЧАТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА В ПРОГРАММЕ ANSYS

Е. А. Кабдылкаков*, А. С. Сураев

Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

*E-mail для контактов: kabdylkakov@nnc.kz

В работе проведен сопряженный термо-прочностной анализ для модели экспериментального устройства (ЭУ) ID-7. Расчет проведен с использованием связей программ Ansys Fluent и Static Structural в среде ANSYS Workbench через метод Fluid-Structure-Interaction (FSI). Расчет теплового состояния ЭУ проведен с учетом результатов нейтронно-физических расчетов, с применением пользовательской функции UDF (User Defined Function) программы Ansys Fluent. По результатам нестационарного расчета получены значения температуры, которые меняются по времени и по высоте ЭУ. По результатам теплофизического расчета проведен прочностной расчет в программе Static Structure. Получены распределения величины термического расширения и механического расширения (von-Mises) в элементах ЭУ.

Ключевые слова: безопасность, внутриреакторные эксперименты, Ansys Fluent, междисциплинарный анализ, термические нагрузки.

ВВЕДЕНИЕ

При проведении анализа безопасности реакторных экспериментов в Филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК используется лицензионное программное обеспечение Ansys [1]. Данный комплекс программ предназначен для выполнения большого числа инженерных расчетов, в том числе для теплофизического и гидравлического анализа систем [2–5], а также для решения задач аэродинамики и моделирования химических реакций [6–10].

Во время реакторных экспериментов температура топливных материалов ЭУ может достигать значения нескольких тысяч градусов Кельвина [11–12]. При данных температурах образуется расплав топлива, который взаимодействует с конструкционными материалами ЭУ. Для обеспечения экспериментов необходимо разрабатывать расчетные методы, которые позволяют проводить моделирования данных процессов.

Во время реакторного эксперимента температурное поле в ЭУ неоднородно. Температура меняется по координатам и времени, в зависимости от диаграммы мощности реактора и свойств самого ЭУ. Поэтому проверку материалов и конструкций на термомеханические нагрузки следует осуществлять методом математического моделирования, поскольку данный метод позволяет точно определить распределения температуры, проводить расчеты с различными начальными и граничными условиями.

Расчетное обоснование безопасности реакторных экспериментов выполняется, в основном, с использованием программы Ansys Fluent и заключается в моделировании тепло-гидравлического состояния экспериментальных устройств (ЭУ) во время реакторных испытаний. Решатель данной программы не предназначен для решения задач, связанных с расчетом прочности материалов, конструкций и т.д.

Для решения подобных задач в программном пакете Ansys используется программа Static Structure. Это программный модуль для решения широкого спектра задач механики деформируемого твердого тела с учетом нелинейных свойств материалов, пластичности и контактного взаимодействия, в том числе задач линейной/нелинейной динамики, теплообмена, акустики, а также выполнения различных междисциплинарных расчетов.

Для проверки материалов и конструкций на термомеханические нагрузки необходимо разработать методику расчета в программе Static Structure, которая позволит учитывать результаты расчета тепло-гидравлического состояния ЭУ в программе Ansys Fluent. Поскольку прочностные свойства материалов меняются в зависимости от температуры.

Для примера можно привести работу [13], где между программами Ansys Fluent и Static Structural проводится междисциплинарный расчет. В первой программе проводится расчет теплового состояния графитового блока, результаты которого экспортируются в программу Static Structural, где проводится расчет прочностных свойств.

Цель данной работы заключается в моделировании термомеханических нагрузок, возникающих в экспериментальном устройстве (ЭУ) во время реакторного эксперимента с помощью программного пакета Ansys.

Задачи исследований:

1. Построить геометрическую и расчетную модель типового ЭУ;
2. Выполнить расчет теплового состояния ЭУ в программе Ansys Fluent;
3. Выполнить структурный анализ ЭУ в программе Static Structural с учетом результатов теплового расчета.

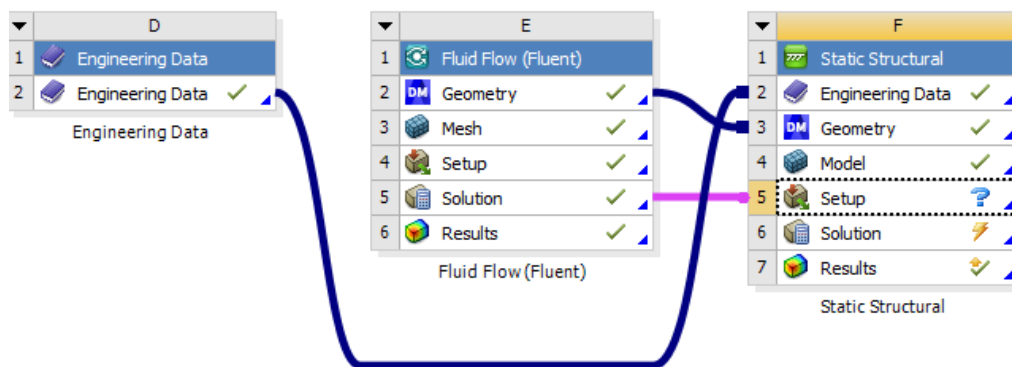


Рисунок 1. Схема реализации FSI метода в ANSYS Workbench

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТА

Метод Fluid-Structure-Interaction

Программа Ansys Mechanical имеет функциональную возможность задавать термические нагрузки на материалы и конструкции, но поскольку во время реакторных экспериментов ЭУ охлаждаются теплоносителем и необходимо осуществить моделирования движения жидкостей и газов, что решатель программы Static Structure не может. Поэтому моделирования теплогидравлического состояния ЭУ следует осуществлять в программе Ansys Fluent.

При проведении совместного теплового и структурного анализа необходимо осуществить загрузку результатов расчета в программе Ansys Fluent в программу Static Structure. Для решения данной задачи необходимо применить функциональную возможность *Fluid-Structure-Interaction*.

Fluid-Structure-Interaction (FSI) – метод междисциплинарного анализа, с помощью которого моделируется деформация конструкции на основе нагрузок, возникающих при обтекании конструктивных элементов потоком жидкости или газа. При использовании метода FSI могут быть переданы не только газодинамические, но и термические нагрузки. При этом учитываются механические и температурные деформации исследуемой конструкции. Схема взаимодействия модулей Fluent Flow и Static Structural в окне Workbench показана на рисунке 1. Данные модули включают в себя построения геометрической и расчетной моделей, настройка условий расчетов для решателей Ansys Fluent и Static Structure.

При использовании FSI метода значения температуры и давления, полученные в результате расчетов в программе Ansys Fluent передаются в модуль Static Structural для выполнения структурного анализа. Программный модуль Static Structural предназначен для выполнения стационарного структурного анализа. В данном модуле имеется возможность анализировать стационарные механические процессы с различными конструкциями. Имеется возможность задавать все виды механических граничных условий: давление, сила, ускорение, трение и т.д.

Построение геометрической и расчетной модели ЭУ

Для проведения численных расчетов в программном пакете Ansys осуществляется построение геометрической модели объекта исследования. Из данной геометрической модели генерируется конечно-объемная расчетная модель (сетка), которая далее загружается в соответствующий решатель (Ansys Mechanical, Ansys Fluent, Ansys Explicit и т.д.).

Геометрическая модель ЭУ строится на основании чертежно-технической документации. Для построения геометрических моделей в данной работе использовалась программа Design Modeler. Основой для построения модели послужила конструкция ЭУ ID-7.

ЭУ ID-7 предназначена для исследований заключительной стадии тяжелой аварии реактора на быстрых нейтронах, направленных на исключение возможности формирования повторно-критической конфигурации расплавленного топлива, а также на определение условий, обеспечивающих удержание расплава внутри корпуса реактора [14]. На рисунке 2 представлено поперечное сечение геометрической модели ЭУ.

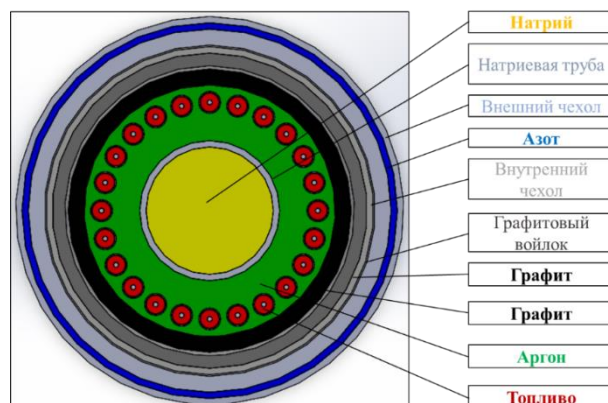
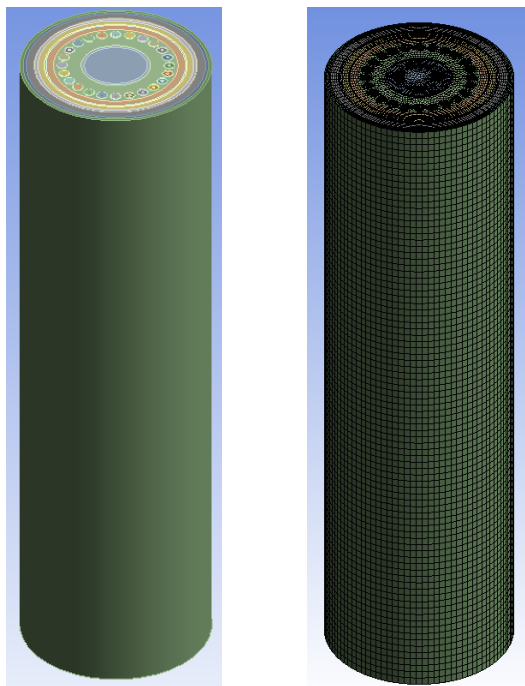


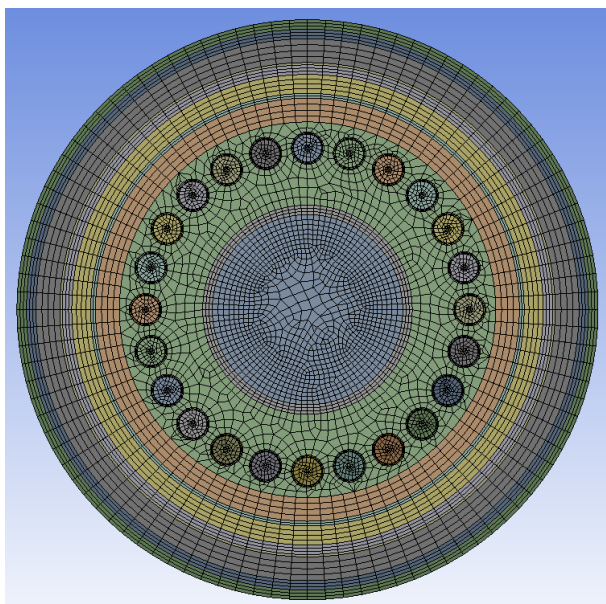
Рисунок 2. Поперечное сечение ЭУ

Во время эксперимента образуется расплав ТВС, который по внутренней стальной трубе перемещается в ловушку расплава. Во время эксперимента топ-

ливо очень быстро достигает температуры плавления, в результате которого в конструкционных материалах могут образоваться градиенты температуры, вызывающие механические напряжения.



а) трехмерная геометрическая модель ЭУ б) трехмерная расчетная модель ЭУ



в) поперечное сечение расчетной модели ЭУ

Рисунок 3. Конечно-объемная расчетная модель ЭУ

ЭУ состоит из внутреннего и внешнего корпуса, графитового войлока, углепластика, графитового стакана, ТВС, внутренней натриевой трубы и натрия. ТВС состоит из 24 твэлов, размещенных по кольцу радиусом 34 мм. Высота топливного столба составляет 435 мм. В составе твэлов применены топливные таблетки типа БН-350 из диоксида урана с обогащением 17% по ^{235}U . Общая высота ТВС составляет 466 мм. На рисунке 3а представлена трехмерная геометрическая модель ЭУ. После построения геометрической модели ЭУ была загружена в программный модуль Ansys Meshing, где осуществляется построение конечно-объемной расчетной модели ЭУ (рисунки 3б, 3в). Построенная конечно-объемная расчетная модель ЭУ состоит из 718000 элементов и 683000 узлов.

Постановка задачи

Для расчета теплового состояния ЭУ в программе Ansys Fluent необходимо задать начальные и граничные условия расчета, теплофизические свойства материалов. В устройстве ID-7 охлаждение внутреннего и внешнего корпуса осуществляется азотом, с массовым расходом 200 г/с. Температура азота на входе составляет 300 К. Начальная температура в ЭУ составляет 648 К. Теплофизические свойства материалов заимствованы из источников [15–17].

Для определения энергетических параметров топлива и конструктивных элементов ЭУ с учетом их радиационного разогрева был выполнен ряд нейтронно-физических расчетов реактора и ЭУ в программном комплексе MCNP5 с библиотекой ENDF/B-VII, в процессе которых во внимание принимался разогрев графитовой кладки реактора ИГР и перемещение расплава топлива и конструкционных материалов ЭУ в процессе реализации диаграммы изменения мощности реактора (рисунок 4). Интегральное энерговыделение в реакторе ИГР составило 1398 МДж [14]. По результатам нейтронно-физических расчетов для заданной диаграммы мощности реактора получены значения внутреннего энерговыделения.

По заданным начальным и граничным условиям расчета необходимо провести расчет теплового состояния ЭУ. Получить распределения температуры в объеме ЭУ, определить максимальные значения температуры в элементах ЭУ.

По результатам теплофизического расчета в программе Ansys Fluent провести расчет термомеханических нагрузок в программе Static Structural. Определить распределения термического расширения элементов ЭУ и механического напряжения (по методу von-Mises).

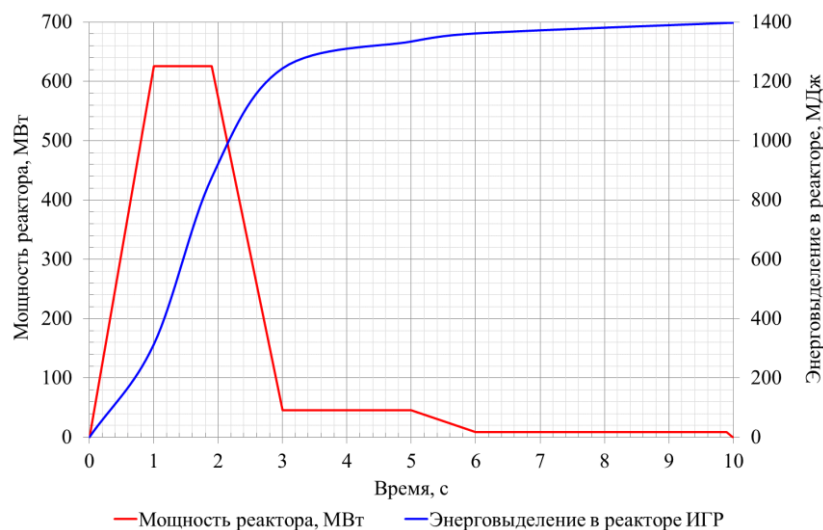


Рисунок 4. Диаграмма изменения мощности реактора ИГР [14]

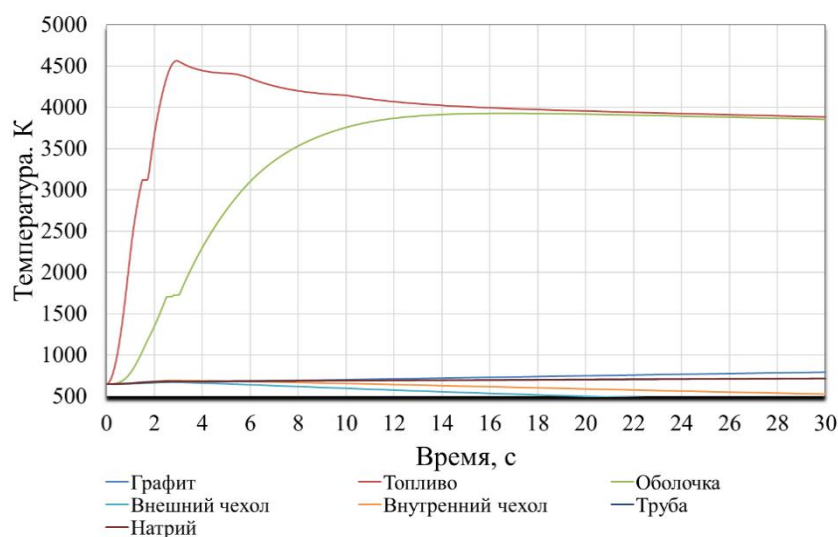


Рисунок 5. Диаграмма изменения максимальной температуры в элементах ЭУ

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты расчета теплового состояния ЭУ в программе Ansys Fluent

Результаты нейтронно-физических расчетов заданы применением пользовательской функции (User Defined Function – UDF). Применение данных функций позволяют задавать значения энерговыведения по определенному распределению в объеме ЭУ. Также, данные функции позволяют задавать энерговыведение по определенной диаграмме, что соответствует условиям реакторного эксперимента.

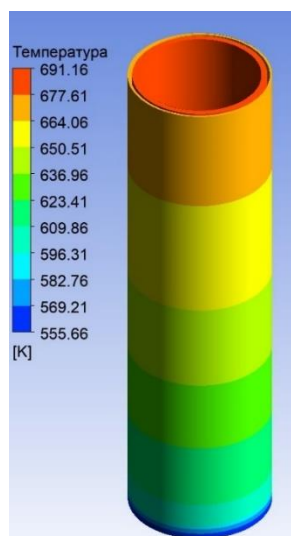
По результатам расчета теплового состояния в программе Ansys Fluent получена диаграмма изменения максимальной температуры элементов ЭУ (рисунок 5). Расчет проводился для промежутка времени от 0 до 30 с.

Температура топлива достигает точки плавления 3173 К при 1,77 с и в дальнейшем увеличивается. Оболочка топлива достигает температуру плавления

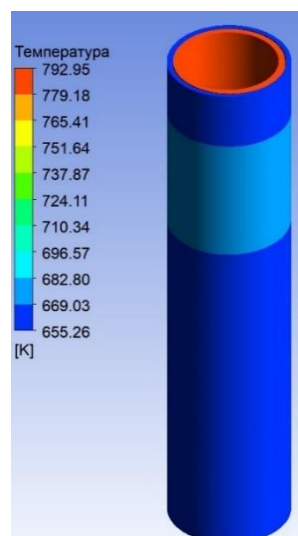
стали 1700 К при 2,5 с. Температура графитового стакана увеличивается до конца расчета и достигает максимального значения 793 К в конце расчета. Внутренний чехол ЭУ достигает максимальной температуры 691 К при 2,85 с, а внешний чехол достигает максимальной температуры 672 К при 2,55 с.

Поскольку температура топлива и его оболочки достигают точки плавления, образуется расплав топлива и его оболочки. Данный расплав взаимодействует с внутренней трубой ЭУ, в котором находится натрий. На рисунке 6 а-б представлены распределения температуры внешнего и внутреннего чехла и графитового стакана ЭУ.

После завершения теплофизических расчетов в программе Ansys Fluent результаты загружаются в программу Static Structural. В дереве проекта программы Static Structural выбирается вкладка *Imported Load*, после чего осуществляется загрузка значений температуры (рисунок 7).

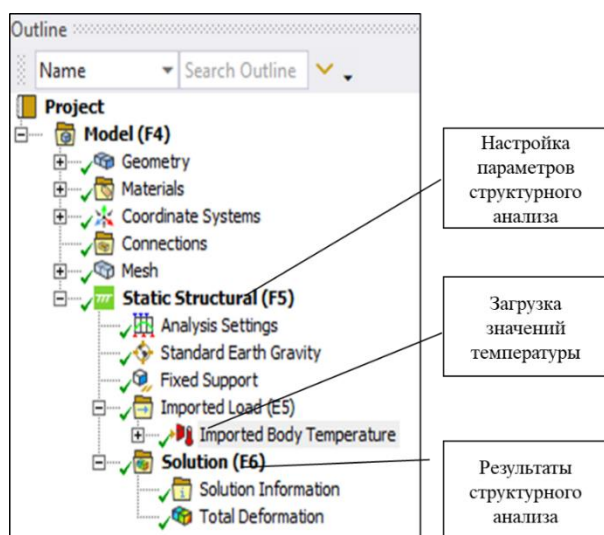


а) распределение температуры внутреннего и внешнего чехла ЭУ при 2,85 с

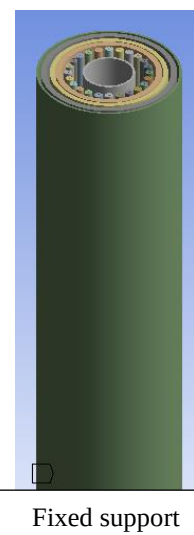


б) распределение температуры графитового стакана ЭУ при 30 с

Рисунок 6. Распределения температуры в элементах ЭУ



а) загрузка результатов теплофизического расчета через дерево проекта программы Static Structural



б) нижняя грань модели закреплена

Рисунок 7. Настройка условий расчета в программе Static Structural

Условия расчета. При проведении расчетов в программе Static Structural необходимо задать места закрепления модели. Согласно конструкторской документации, графитовый стакан, внутренний и внешний стальной чехол крепятся с нижней стороны к силовому корпусу ЭУ, поэтому, в модели, данные элементы имеют жесткое закрепление нижних граней с помощью функции *Fixed Support* (рисунок 8). Также учитывается влияние сил гравитации.

Программный пакет Ansys располагает собственной библиотекой материалов *Engineering Data*. В данной библиотеке свойства материалов задаются в зависимости от температуры. Имеется возможность создавать собственные материалы, и менять свойства

существующих. В ЭУ ID-7 внутренние и наружные чехлы изготовлены из стали марки 12X18H10T, поэтому в модели задаются теплофизические и механические свойства данной марки. Данные по механическим свойствам материалов заимствованы из источников [18–20].

В результате расчетов в программе Static Structural получены значения распределения двух величин:

- термической деформации;
- механического напряжения (von-Mises).

На рисунке 8 представлены распределения термической деформации в элементах ЭУ при 30 с.

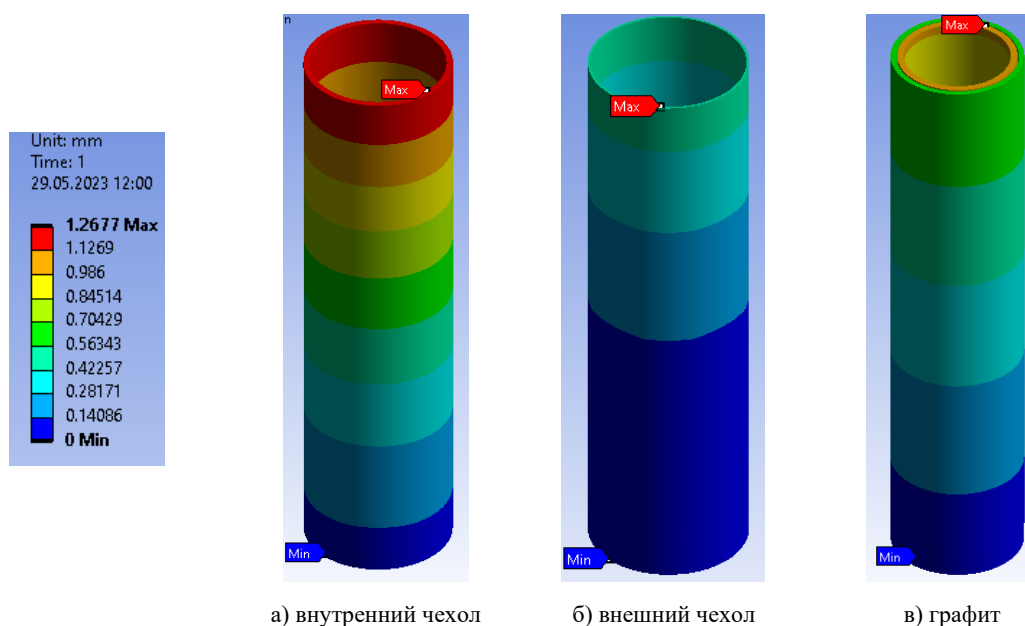


Рисунок 8. Распределения термической деформации в элементах ЭУ (30 с)

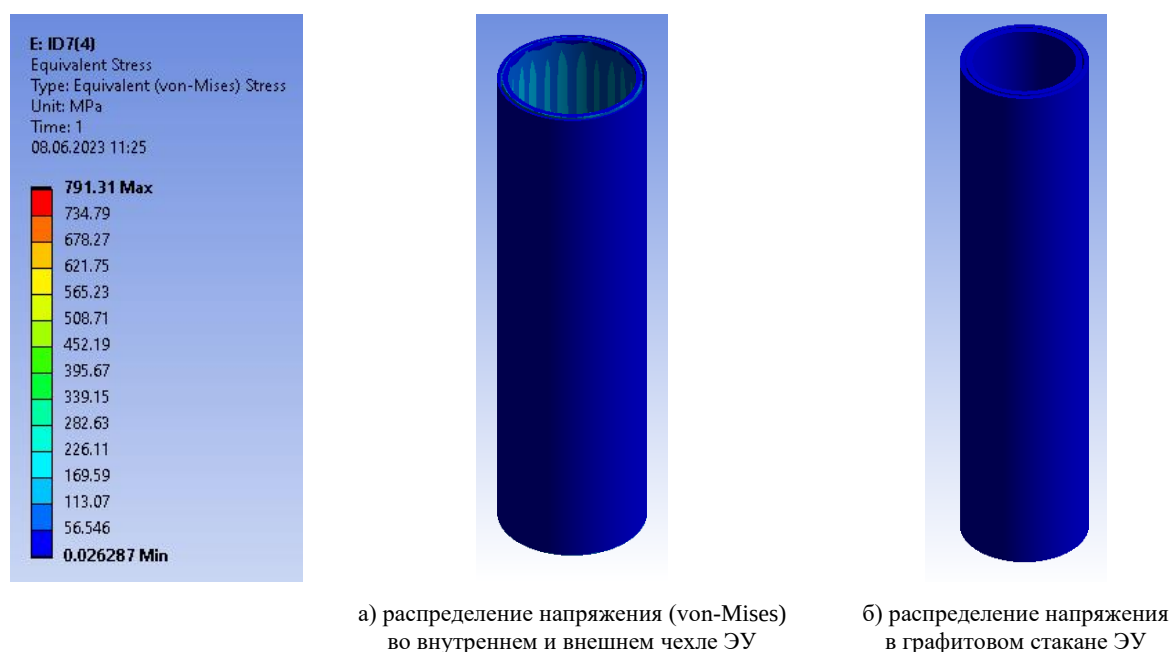


Рисунок 9. Распределения напряжения (von-Mises) в ЭУ (30 с)

Термическая деформация элементов ЭУ происходит в продольном направлении. Во внутреннем чехле ЭУ термическая деформация имеет большее значения относительно деформации в графите и внешнего чехла ЭУ. Во внутреннем чехле ЭУ термическая деформация равна 1,2 мм, в графите 1 мм, во внешнем чехле 0,5 мм. Коэффициент термического расширения стали больше относительно графита ($1,2 \cdot 10^{-5} \text{ C}^{-1}$ и $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ при $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и во внутреннем чехле ЭУ большая температура относительно внешнего чехла.

По результатам расчета в программе Static Structure получены распределения напряжения по ме-

тоду von-Mises [21–22]. При расчете в программе Static Structure применяется функция Fixed Support, которая обеспечивает неподвижное закрепления нижней грани модели ЭУ (рисунок 10). Вследствие применения данной функции на нижней грани модели ЭУ возникают точечные механические напряжения до 791 МПа, что превышает предел прочности стали 12X18H10T (600–700 МПа при комнатной температуре). В остальном объеме ЭУ напряжения значительно ниже (см. рисунок 9 а-б). Например, среднее напряжение во внутреннем чехле ЭУ – 44 МПа, тогда как во внешнем чехле – 19,75 МПа.

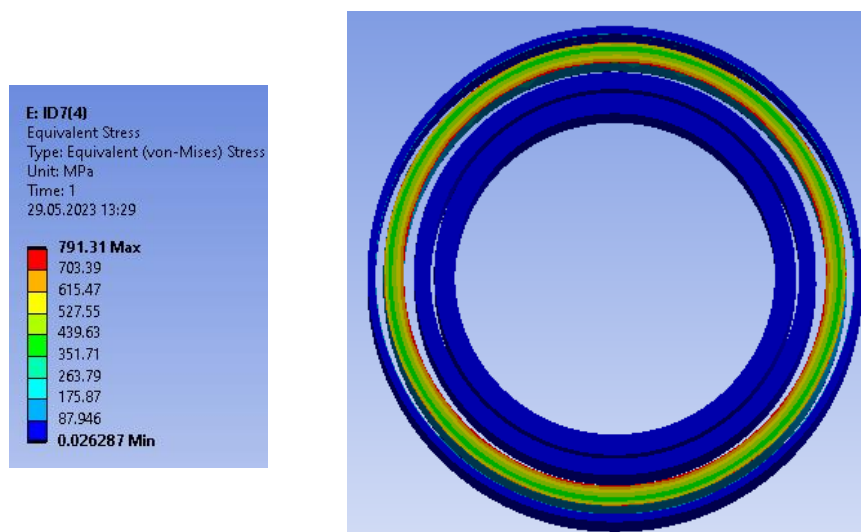


Рисунок 10. Распределения напряжения в нижней грани ЭУ (30 с)

Механическое напряжение в объеме графитового стакана распределено однородно и при 30 с не превышает 56 МПа. Термическое расширение графита происходит в продольных и поперечных направлениях, также воздействует сила тяжести. Поскольку движение графита ограничено в нижней грани, возникающие напряжения являются напряжениями на сжатие и растяжение. Предел прочности при комнатной температуре графита марки R4340, который применяется в устройстве ID-7, на сжатие составляет 90 МПа, на изгиб 45 МПа [23]. Данные по значению прочности графита при более высоких температурах и на растяжение на данный момент отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на примере ЭУ показано, что с использованием связки программ Ansys Fluent и Static Structural в среде Ansys Workbench имеется возможность проводить сопряженный термо-прочностной анализ экспериментального устройства, предназначенного для реакторных экспериментов. На правильность результатов такого анализа влияют данные о теплофизических и механических свойствах материалов, граничные условия теплового и структурного анализа, а также качество построения сеточной модели.

По результатам расчета получено распределение температуры, оценено линейное термическое расширение элементов и показаны эпюры напряжений (von-Mises) в элементах ЭУ.

Установлено, что при заданной диаграмме энерговыделения в объеме ЭУ и выбранном в качестве примера способе закрепления модели, максимальное линейное расширение в графитовом стакане достигает значения 1 мм в продольном направлении. При этом, среднее напряжение (von-Mises) в графитовом стакане составляет 1,76 МПа.

Установлено, что при заданной диаграмме энерговыделения в объеме ЭУ и выбранном в качестве примера способе закрепления модели, максимальное

линейное расширение во внутреннем чехле составляет 1,2 мм в продольном направлении. Значение среднего напряжения (von-Mises) во внутреннем чехле ЭУ составляет 44 МПа.

Таким образом можно сделать вывод о том, что FSI метод моделирования экспериментальных устройств может быть применен при проведении анализа безопасности реакторных испытаний.

Работа выполнена в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (BR09158470).

ЛИТЕРАТУРА

1. ANSYS, Inc. Products Release 2021 R1. Academic research Mechanical and CFD.
2. Yadav A. S. et al. CFD analysis of heat transfer performance of ribbed solar air heater // Materials Today: Proceedings. – 2022.
3. Gibreel M., Zhang X., Elmouazen H. Numerical study on enhanced heat transfer and flow characteristics of supercritical hydrogen rocket engine's chamber wall using cylindrical ribs structure // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – No. 39. – P. 17423–17441.
4. Huang J. et al. Heat transfer analysis of heat pipe cooled device with thermoelectric generator for nuclear power application // Nuclear Engineering and Design. – 2022. – V. 390. – P. 111652.
5. Choudhary T. et al. Computational analysis of a heat transfer characteristic of a wavy and corrugated channel // Materials Today: Proceedings. – 2022. – T. 56. – P. 263–273.
6. Lee J. et al. Vehicle Aerodynamic Drag for Tire Shape Parameters Using Numerical Analysis // International Journal of Automotive Technology. – 2022. – T. 23. – No. 2. – P. 335–344.
7. Basit A., Hidayatulloh R. S., Royana M. Aerodynamic analysis and car body optimization of saving energy “WARAK” using software Ansys Fluent R15. 0 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – T. 788. – No. 1. – P. 012073.

8. Sakipova S. E., Tanasheva N. K. Modeling aerodynamics of the wind turbine with rotating cylinders // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – Т. 16. – No. 1 (31). – P. 88–93.
9. Qu Q. et al. Numerical study of aerodynamics of a wing-in-ground-effect craft // Journal of Aircraft. – 2014. – Т. 51. – No. 3. – P. 913–924.
10. Mohan B., Cui X., Chua K. J. Development of chemical reaction kinetics of VOC ozonation // Procedia engineering. – 2017. – Т. 180. – P. 1372–1378.
11. Отчет о научно-исследовательской работе. Анализ результатов эксперимента FD. 2006 г.
12. Отчет о научно-исследовательской работе. Анализ результатов эксперимента ID 4. 2011 г.
13. Surayev A. S. et al. Impact assessment of the IGR graphite block uneven impregnation with uranium on thermal strength properties // Вестник. Серия Физическая (ВКФ). – 2022. – Т. 82. – № 3. – С. 52–59
14. Технический отчет о научно-исследовательской работе. Анализ условий безопасного проведения испытательного экспериментального устройства ID-7, 2020 г.
15. International Atomic Energy Agency. Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data. – 2008.
16. Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics, (Internet Version 2011) // Taylor Francis Group: Boca Raton, FL. – 2011.
17. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В.С. Чиркин. – М.: Атомиздат, 1968. – 121–128, 291–294, 237–239 с.
18. https://metallcheckiy-portal.ru/marki_metallov/stk/12X18H10T
19. <https://areal-metal.ru/spravka/stal-12h18n10t>
20. <https://metal.place.ru/wiki/12kh18n10t/>
21. <https://www.simscale.com/docs/simwiki/fea-finite-element-analysis/what-is-von-mises-stress/>
22. <https://www.continuummechanics.org/vonmisesstress.html>
23. <https://www.sglcarbon.com/pdf/SGL-Datasheet-SIGRAFINE-R4340-EN.pdf>
- application // Nuclear Engineering and Design. – 2022. – V. 390. – P. 111652.
5. Choudhary T. et al. Computational analysis of a heat transfer characteristic of a wavy and corrugated channel // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Т. 56. – P. 263–273.
6. Lee J. et al. Vehicle Aerodynamic Drag for Tire Shape Parameters Using Numerical Analysis // International Journal of Automotive Technology. – 2022. – Т. 23. – No. 2. – P. 335–344.
7. Basit A., Hidayatulloh R. S., Royana M. Aerodynamic analysis and car body optimization of saving energy “WARAK” using software Ansys Fluent R15. 0 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 788. – No. 1. – P. 012073.
8. Sakipova S. E., Tanasheva N. K. Modeling aerodynamics of the wind turbine with rotating cylinders // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – Т. 16. – No. 1 (31). – P. 88–93.
9. Qu Q. et al. Numerical study of aerodynamics of a wing-in-ground-effect craft // Journal of Aircraft. – 2014. – Т. 51. – No. 3. – P. 913–924.
10. Mohan B., Cui X., Chua K. J. Development of chemical reaction kinetics of VOC ozonation // Procedia engineering. – 2017. – Т. 180. – P. 1372–1378.
11. Отчет о научно-исследовательской работе. Анализ результатов эксперимента FD. 2006 г.
12. Отчет о научно-исследовательской работе. Анализ результатов эксперимента ID 4. 2011 г.
13. Surayev A. S. et al. Impact assessment of the IGR graphite block uneven impregnation with uranium on thermal strength properties // Вестник. Серия Физическая (ВКФ). – 2022. – Т. 82. – No. 3. – P. 52–59
14. Технический отчет о научно-исследовательской работе. Анализ условий безопасного проведения испытательного экспериментального устройства ID-7, 2020 г.
15. International Atomic Energy Agency. Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data. – 2008.
16. Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics, (Internet Version 2011) // Taylor Francis Group: Boca Raton, FL. – 2011.
17. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В.С. Чиркин. – Москва: Атомиздат, 1968. – 121–128, 291–294, 237–239 с.
18. https://metallcheckiy-portal.ru/marki_metallov/stk/12X18H10T
19. <https://areal-metal.ru/spravka/stal-12h18n10t>
20. <https://metal.place.ru/wiki/12kh18n10t/>
21. <https://www.simscale.com/docs/simwiki/fea-finite-element-analysis/what-is-von-mises-stress/>
22. <https://www.continuummechanics.org/vonmisesstress.html>
23. <https://www.sglcarbon.com/pdf/SGL-Datasheet-SIGRAFINE-R4340-EN.pdf>

REFERENCES

**ANSYS БАҒДАРЛАМАСЫНДА СӘУЛЕЛЕНДІРГІШ ҚҰРЫЛҒЫЛАРДАҒЫ КОНСТРУКЦИЯЛЫҚ
ЖӘНЕ ОТЫНДЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ЖЫЛУ-БЕРІКТІК ӘРЕКЕТТЕСУІН МОДЕЛЬДЕУ**

Е. А. Қабдылқақов*, А. С. Сураев

ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

**Байланыс үшін E-mail: kabdylkakov@nnc.kz*

Жұмыста эксперименталдық құрылғы (ЭҚ) ID-7 моделі үшін жылулық және механикалық есептеулер жүргізілді. Есептеу Fluid-Structure-Interaction (FSI) әдісі арқылы Ansys Workbench ортасында Ansys Fluent және Static Structural бағдарламаларының қолдану арқылы жүзеге асырылады. ЭҚ-ның жылу күйін есептеу Ansys Fluent бағдарламасының UDF (User Defined Function) функциясымен және нейтрондық-физикалық есептеулердің нәтижелерін ескере отырып жүргізілді. Стационарлық емес есептеу нәтижелері бойынша температура мәндері алынды. Температура мәндері уақыт және ЭҚ көлемі бойынша өзгеріске ұшырайды. Термофизикалық есептеу нәтижелері бойынша Static Structure бағдарламасында беріктік есебі жүргізілді. ЭҚ элементтеріндегі жылулық кеңею және механикалық кеңею (von-Mises) шамасының мәндерінің таралуы алынды.

Түйін сөздер: қауіпсіздік, реакторлік эксперименттер, Ansys Fluent, пәнаралық талдау, жылулық жүктемелер.

**MODELING OF HEAT-STRENGTH INTERACTION OF FUEL AND STRUCTURAL MATERIALS
OF AN IRRADIATING DEVICE IN THE ANSYS SOFTWARE**

Y. A. Kabdylkakov*, A. S. Suraev

RSE NNC RK Branch “Institute of Atomic Energy”, Kurchatov, Kazakhstan

**E-mail for contacts: kabdylkakov@nnc.kz*

In the work, a conjugate thermo-strength analysis was carried out for the ID-7 experimental device (ED) model. The calculation was carried out using bundles of Ansys Fluent and Static Structural programs in the Ansys Workbench environment using the Fluid-Structure-Interaction (FSI) method. The calculation of the thermal state of the ED was carried out taking into account the results of neutron-physical calculations, using the user function UDF (User Defined Function) of the Ansys Fluent program. According to the results of the non-stationary calculation, the temperature values are obtained, which vary in time and in the height of the ED. Based on the results of the thermophysical calculation, a strength calculation was carried out in the Static Structure program. Distributions of the magnitude of thermal expansion and mechanical expansion (von-Mises) in the elements of the ED are obtained.

Keywords: safety, in-reactor experiments, Ansys Fluent, interdisciplinary analysis, thermal loads.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-72-80>

УДК 547-3

БИОЛОГИЯЛЫҚ ӨЗДІГІНЕН ЫДЫРАЙТЫН ПОЛИМЕР АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӨЗІРЛЕУ

**Қ. Ш. Шыңжырбай¹, С. Азат², М. М. Матаев¹, Ұ. Е. Жантукеев^{2*}, Қ. Тоштай²,
Е. Сайлауханұлы², Ж. Т. Тауанов², К. К. Кудайбергенов²**

¹ Қазақ Ұлттық қыздар педагогикалық Университеті, Алматы, Қазақстан

² Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Байланыс үшін E-mail: nurlybekov_ulan@mail.ru

Пластмассаның ластануының маңызды технологиялық шешімі қоршаған ортаның ластануының себебі Пластмассаның ластануының маңызды технологиялық шешімі қоршаған ортаның ластануының себебі болып табылатын дәстүрлі биодеградацияланбайтын полимерлерді, физика-механикалық қасиеттері бар биологиялық ыдырайтын полимерлі материалдарды ауыстыру болып табылады. Өздігінен ыдырайтын биополимерлер мен қалдықтардың биодеградациясын азайту және осындай материалдардың құнын төмендету жолдарын табу, соның ішінде биологиялық ыдырайтын полимерлердің аналогтары болуы мүмкін заттарды осы мақсаттар үшін пайдалану өзекті мәселе болып табылады. Зерттеу жұмысы әртүрлі органикалық қышқылдардың (лимон қышқылы, сірке қышқылы, сүт қышқылы) және пластификаторлардың (глицерин, поливинил спирті, наноматериал) қатысуымен крахмал шикізатына негізделген биологиялық ыдырайтын биополимерді алуға бағытталған. Әр түрлі қышқылдар мен пластификаторлардан алынған өнімдерден тиімді материал таңдалды. Әртүрлі органикалық қышқыл мен пластификаторлардың көмегімен, жоғары температура қатысында биополимерлердің 15 үлгісі синтезделінді. Синтезделген биополимерлер физика-химиялық зерттеулерден сәтті өтті. Биопластиктерді өндіру технологиясын жетілдіру жөніндегі шаралар қаралды. Биологиялық қалдықтарды, соның ішінде құрамында крахмал бар қоқыстарды қайта өңдеуге және биологиялық ыдыратуға қабілетті берік және үнемді лимон қышқылы мен жүгері крахмал негізінде және құрамында күміс нанобөлшектері бар биополимер алынды. Алынған өнімдер барлық физика-химиялық сынақтардан сәтті өтті және жаппай өндіріске дайын.

Түйін сөздер: биополимер, крахмал, органикалық қышқыл, пластификатор, күміс нанобөлшектер, пластик.

КІРІСПЕ

Жұмыстың өзектілігі: Дүние жүзінде жыл сайын 400 миллион тонна пластмасса өндіріледі және олардың 9%-дан азы қайта өңделеді [1]. Мәселенің маңызды технологиялық шешімі қоршаған ортаның ластануының себебі болып табылатын дәстүрлі биодеградацияланбайтын полимерлерді, физика-механикалық қасиеттері бар биологиялық ыдырайтын полимерлі материалдарды ауыстыру болып табылады. Алайда, биополимердің жоғары өндірісі мен бағасына байланысты оны қолдану шектеулі. Өздігінен ыдырайтын биополимерлер мен қалдықтардың биодеградациясын азайту және осындай материалдардың құнын төмендету жолдарын іздеу өте маңызды, соның ішінде биодеградацияланбайтын полимерлердің аналогы болуы мүмкін шикізатты пайдалану.

Қазіргі қоғам өміріндегі полимерлі материалдардың маңыздылығын асыра бағалау қиын. Полимерлерді өндіру мен тұтынудың өсуі әлемдік экономиканы дамытудың негізгі бағыттарының бірі болып табылады. Соңғы жылдары Полимерлі материалдар өндірісінің өсу қарқыны тұрақты түрде артып келеді. Сонымен қатар, материалдар мен олардың негізіндегі өнімдерді пайдалану мерзімі аяқталғаннан кейін полимерлі қалдықтарды кәдеге жарату мәселесі өзекті мәселеге айналды. Компосттау-кейбір Еуропа елдерінде полимерлі қалдықтарды жоюдың ең кең таралған әдісі [2]. Алайда синтетикалық полимерлер

қоршаған орта факторларының әсеріне инертті және табиғи жағдайда іс жүзінде ыдырамайды. Осыған байланысты Әлемдегі зерттеушілердің назарын синтетикалық полимерлік жүйелердің биологиялық деградация міндеті көбірек тартады, олар тұтынушылық қасиеттерін өмір бойы сақтайды, содан кейін белгілі бір жағдайларда физикалық, химиялық және биохимиялық өзгерістерге ұшырайды, тез бұзылады және зиянсыз компоненттерге ыдырайды [3, 4].

Қазіргі уақытта ғылыми қауымдастық мұнай-газ шикізатынан жасалған пластмассалар сияқты дәстүрлі материалдарды ауыстыру кезінде балама шешімдер жасау үшін жаңа биологиялық ыдырайтын композицияларды іздеуде. Зерттеулер крахмал, целлюлоза және хитин сияқты табиғи көздерден биологиялық ыдырайтын материалдарды олардың қол жетімділігі мен шикізат құнының төмендігіне байланысты дамытудың маңыздылығын көрсетеді. Крахмал-полисахарид, оны өндірудің негізгі көздері картоп, күріш, бидай, жүгері. Оның химиялық құрылымы ауыспалы қабаттарда кристалды және аморфты аймақтарды құрайтын амилоза мен амилопектиннен тұрады. Өсімдік көзіне байланысты оның құрамында 18–33% амилоза және 72–82% амилопектин болуы мүмкін [5–6].

Бұл жұмыста биологиялық ыдырайтын крахмалдан және әртүрлі органикалық қышқылдардан (сірке қышқылы, сүт қышқылы, лимон қышқылы) және пластификаторлардан (поливинил спирті мен глице-

рин) және күміс нанобөлшектерінен тұратын биологиялық ыдырайтын биополимердің бірнеше үлгілері жасалды. Алынған биополимерлердің сапасы мен биодеградациясы зерттеліп, талданды.

Жұмыстың мақсаты-крахмал шикізатына негізделген және әртүрлі органикалық қышқылдардың (лимон қышқылы, сірке қышқылы, сүт қышқылы) және пластификаторлардың (глицерин, поливинил спирті, күміс нанобөлшектері) қатысуымен биологиялық ыдырайтын биополимер алу.

Жұмыстың практикалық маңызы: Физикалық-механикалық қасиеттері бар, биологиялық ыдырайтын, жаңартылған шикізаттан жасалған биополимер алу.

Жұмыстың міндеттері:

– Экологияға зияны жоқ өндірістік жағдайда негізгі шикізат бола алатын және стандарттарға сай биополимер алу.

– Биоыдырағыш полимер дайындау технологиясын жетілдіру шараларын қарастыру.

– Алынған үлгілерді биоыдырағыштыққа тексеру.

Объект – крахмал, биополимер.

Зерттеу әдістері мен қондырғылар: биодеградацияға төзімділігін анықтау, ИҚ Фуре спектрометр, СЭМ, термогравиметрлік анализ, Рентгенфазалық талдау, Атомдық-күштік микроскоп, оптикалық микроскоп, адробиялық активтілігін метилен көгімен анықтау.

МАТЕРИАЛДАР МЕН ӘДІСТЕР

Реагенттер: жүгері крахмалы, сірке қышқылы, 0,1 М NaOH, дистилденген су, глицерин, сүт қышқылы, лимон қышқылы, поливинил спирті, 0,0001 М күміс нитраты, 0,01 М натрий бор гидридi, 0,0001 М мыс нитраты.

Синтездеу нәтижесінде алынған биополимерлердің функционалдық топтарын яғни құрылымын ИҚ спектрометр арқылы анықталынды. Сонымен қатар, алынған үлгілердің беттік морфологиясын бақылау үшін оптикалық микроскопия мен polychlorinated электронды микроскоп қолданылды. Және де АҚМ арқылы биополимерлердің морфологиясы мен механикалық қасиеттері зерттелді.

НӘТИЖЕЛЕР

Жүгері крахмалы мен органикалық қышқылдың қатысуымен биополимер алу технологиясы **Жүгері крахмалы мен сірке қышқылының қатысуымен биополимер алу әдісі**

Сыйымдылығы 150 мл стаканға 60 мл тазартылған су және 6 г жүгері крахмалын қосамыз. Дайын болған ерітіндіге 5 мл глицерин және 5 мл концентрацияланған сірке қышқылы қосып, мұқият араластырамыз және су моншасында 1-суретте көрсетілгендей тұтқыр масса пайда болғанға дейін 5–10 минут қыздырамыз. Тұтқыр массаға 2 мл 0,1 М NaOH қосамыз. Шыны таяқшаны қолданып, үлгіні петри табақшаға құямыз. Ақ ауа көпіршіктерін кетіріп, біздің үлгімізді толық құрғағанға дейін бірнеше күн бойы зертханада кептіруге қалдырамыз.



а)

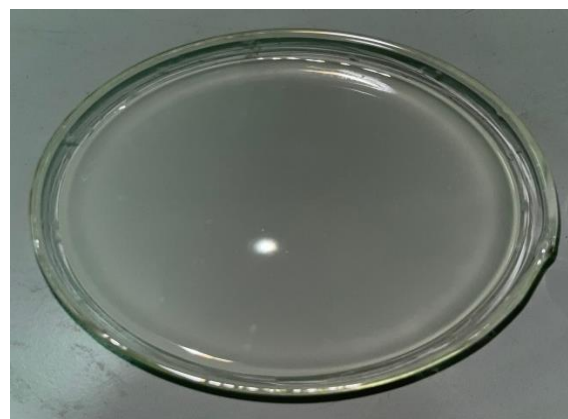


б)

1-сурет. Жүгері крахмалы (а) және сірке қышқылы қатысындағы биополимер (б)

Жүгері крахмалы мен сүт қышқылы қатысындағы биополимер алу әдістемесі

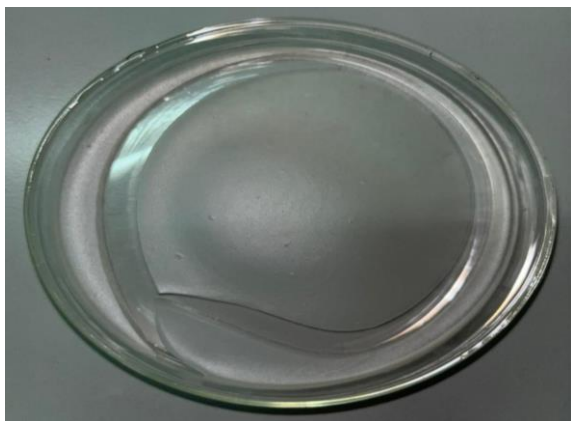
Сыйымдылығы 150 мл стаканға 60 мл тазартылған су және 6 г жүгері крахмалын қосамыз. Дайын болған ерітіндіге 5 мл глицерин және 5 мл сүт қышқылы қосып, мұқият араластырамыз және су моншасында тұтқыр масса пайда болғанға дейін 5–10 минут қыздырамыз. Тұтқыр массаға 2 мл 0,1 М NaOH қосамыз. Шыны таяқшаны қолданып, үлгіні петри табақшаға құямыз. Ақ ауа көпіршіктерін кетіріп, біздің үлгімізді толық құрғағанға дейін бірнеше күн бойы зертханалық үстелде кептіреміз. Жүгері крахмалы мен сүт қышқылы қатысындағы биополимер 4 күннен соң (2-сурет).



2-сурет. Жүгері крахмалы мен сүт қышқылы қатысындағы биополимер

Жүгері крахмалы мен лимон қышқылы қатысындағы биополимер алу әдістемесі

Сыйымдылығы 150 мл стаканға 60 мл тазартылған су және 6 г жүгері крахмалын қосамыз. Дайын болған ерітіндіге 5 мл глицерин және 5 мл лимон қышқылы қосып, мұқият араластырамыз және су моншасында тұтқыр масса пайда болғанға дейін 5–10 минут қыздырамыз. Тұтқыр массаға 2 мл 0,1 М NaOH қосамыз. Шыны таяқшаны қолданып, үлгіні петри табақшаға құямыз. Ақ ауа көпіршіктерін кетіріп, біздің үлгімізді толық құрғағанға дейін бірнеше күн бойы зертханалық үстелде кептіреміз (3-сурет).



3-сурет. Жүгері крахмалы мен лимон қышқылы қатысындағы биополимер

Жүгері крахмалы мен лимон қышқылы және поливинил спирті қатысындағы биополимер алу

Сыйымдылығы 150 мл стаканға 60 мл дистилденген су құйып қайнатып, 1 г лимон қышқылы мен 1 г поливинил спирті салып ерітеміз. Пайда болған ерітіндіге 6 г жүгері крахмалын өлшеп, жақсылап араластырамыз. Тұтқыр ерітінді пайда болған соң, 2 мл глицерин қосып, алынған үлгімізді петри табақшаға құямыз. Зертханада толығымен кепкені күтеміз, шамамен 3–4 күн. Толық кепкен соң, ары қарай физика-химиялық анализге жібереміз.

Нәтижелерді талдау

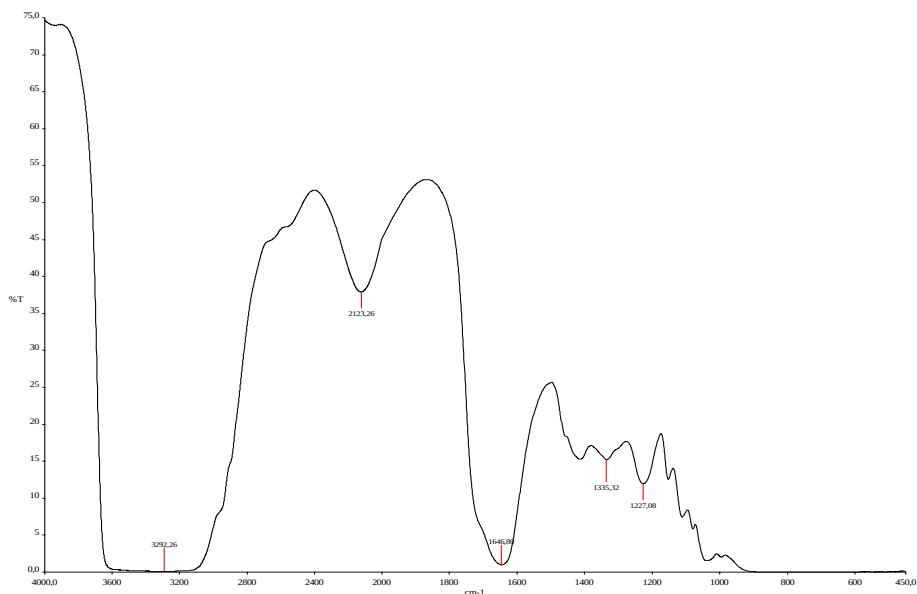
Инфрақызыл спектроскопиялық (IR) талдау

Синтездеу нәтижесінде алынған биополимерлердің функционалдық топтарын яғни құрылымын

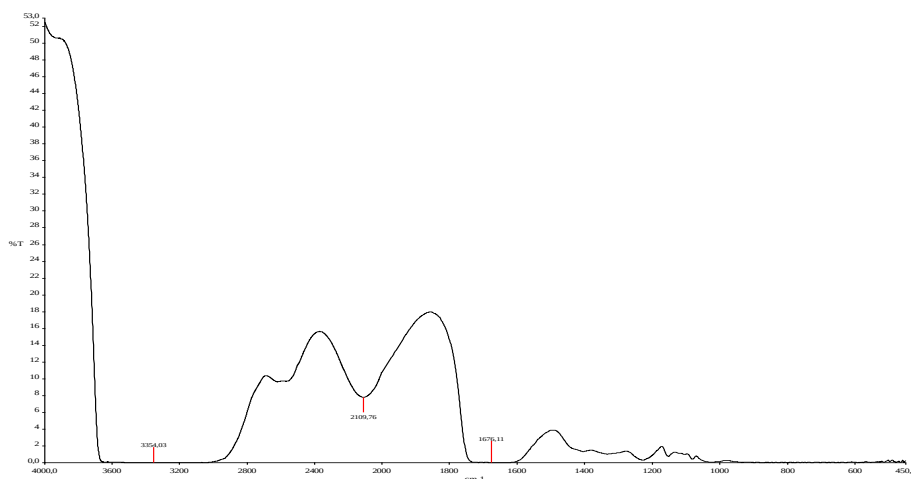
ИҚ спектрометр арқылы анықталынды. Лимон қышқылы мен жүгері крахмал негізіндегі биополимердің ИҚ спектрі мен функционалдық топтары 4-суретте көрсетілген.

Синтездеу барысында әртүрлі органикалық қышқылдардың ішінен лимон қышқылы мен жүгері крахмалы негізінде алынған биополимердің ИҚ спектріне назар аударсақ, $3250\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ сіңіру жолағында —OH гидроксид топтарын көруге болады, ал $2100\text{--}2150\text{ см}^{-1}$ -да C—O карбоксилды функционалды тобын көреміз (4-кесте). Құрамында лимон қышқылы болғандықтан, $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ сіңіру жолағынан —N байланыстары бар қышқылдық топты байқадық және $1335\text{--}1227\text{ см}^{-1}$ шыңы арқылы құрамында одан бөлек =C—O—C функционалдық тобы бар екенін анықтадық [7–8].

Биополимерге күміс нанобөлшектерін қосқанда құрамындағы функционалдық топтарының өзгерісі 5-суретте көрсетілген. $3250\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ сіңіру жолағында —OH гидроксид топтарын көруге болады. Айырмашылығы =C—O—C функционалдық тобының жоюлуы. Цитратты әдіспен алынған күміс нанобөлшектері мен лимон қышқылы негізіндегі биополимер комплекс түзіп, нәтижесінде төмен интенсивті O—Ag функционалды тобының пайда болуына әсер еткенін көре аламыз. Құрамында лимон қышқылы болғандықтан, $2100\text{--}2150\text{ см}^{-1}$ -да C—O карбоксилды функционалды тобы мен $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ сіңіру жолағынан —N байланыстары бар қышқылдық топты байқай аламыз [9].



4-сурет. Лимон қышқылы мен жүгері крахмал негізіндегі биополимердің ИҚ спектрі

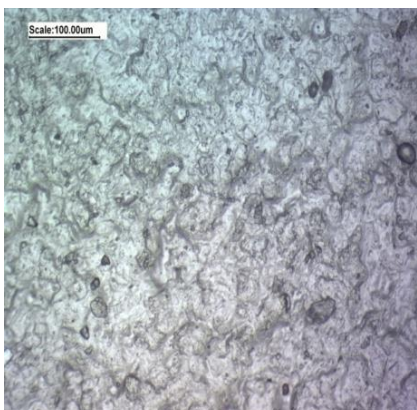
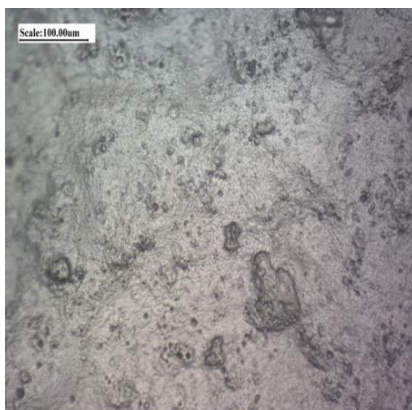


5-сурет. Цитратты әдіспен алынған күміс нанобөлшектері мен жүгері крахмал негізіндегі биополимердің ИҚ спектрі

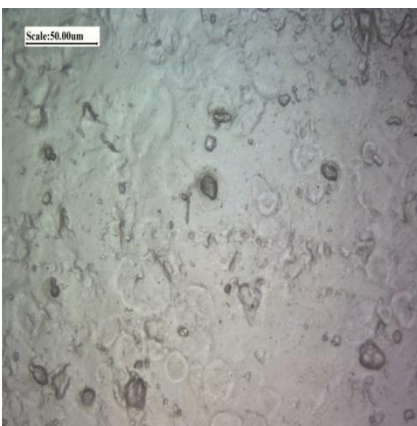
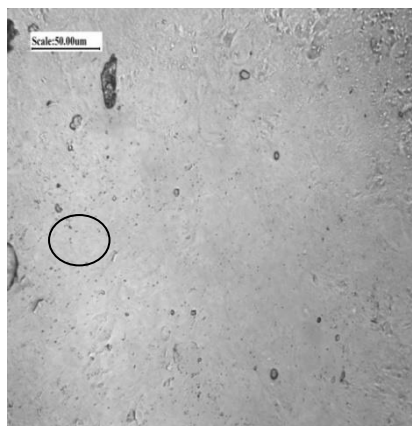
Оптикалық микроскоптан алынған нәтижелер

Синтездеу барысында күміс нанобөлшектерін алғандықтан, биополимердің құрамында нанобөлшектердің бар екенін көру қажеттілігі туындады. Оптикалық микроскоп арқылы құрамында күміс нанобөлшектері бар және нанобөлшектері жоқ биополимерлердің морфологиялық қасиеттері бір-бірінен

ерекшеленетінін көруге болады, 6–7-суретте көрсетілген. Құрамында нанобөлшек жоқ полимердің беттік морфологиясы тегіс, әрі бетінде ұсақ бөлшектердің қонғанын көреміз, ал құрамында нанобөлшек жоқ биополимерлердің беттік морфологиясы түйіршіктер орналасқан, бүдір болып келеді. Және бетінде ұсақ бөлшектердің жоқтығын аңғаруға болады.



6-сурет. Биополимердің оптикалық микроскоппен түсірілген суреті

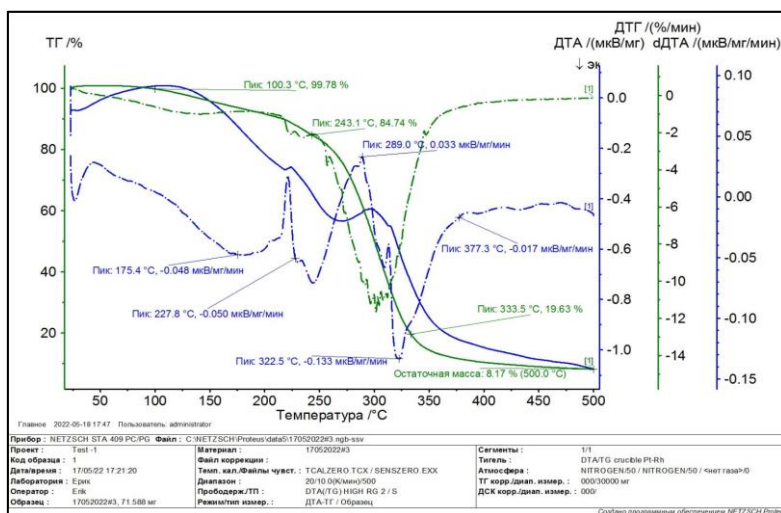


7-сурет. Құрамында күміс нанобөлшектері бар және лимон қышқылы мен жүгері крахмал қатысындағы биополимер

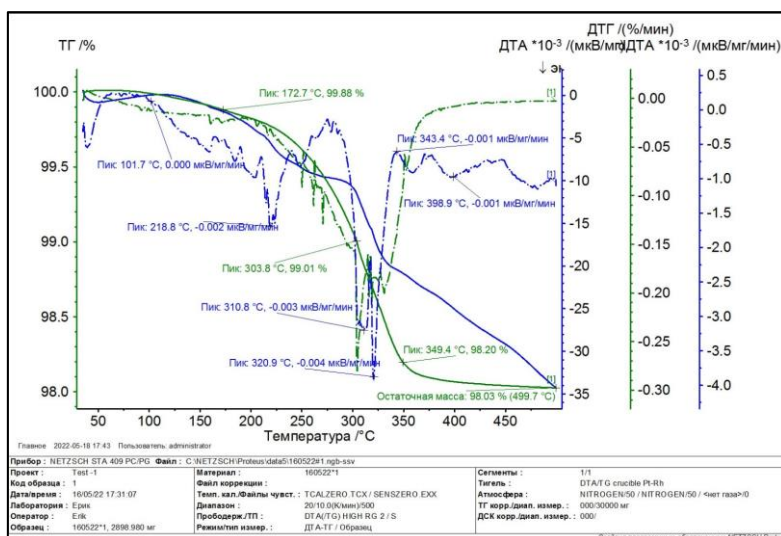
Термогравиметрлік анализ

Құрамында крахмал/ПВС/глицериннен жасалған композиттік полимерлердің ТГ талдау қисықтары 8-суретте көрсетілген, сондай-ақ бастапқы ыдырау температурасы, соңғы ыдырау температурасы және 600 °С кезінде массалық шығымы туралы мәліметтер суретте көрсетілген. Бірнеше композиттік пленкалардың салмақ жоғалту қисықтары ұқсас болды және олардың ТГ қисықтарында үш түрлі кезеңді көруге болады. 8-суреттен масса жоғалтудың бірінші кезеңі 25–200 °С аралығында болғанын және негізінен барлық полимер үлгілері үшін адсорбцияланған судың булануына байланысты болғанын көруге болады. Екінші кезеңде массаның жоғалуы (200–350 °С) негізінен полимерлі ПВС мен крахмалдың ыдырауына байланысты. Үшінші кезеңде (350–600 °С) полимерлі тізбектердің ыдырап, көміртекті соңғы өнімдер қалуына байланысты.

Құрамында күміс нанобөлшектері мен лимон қышқылы бар биополимердің максималды массалық шығымдылығын көрсететін шың 322,5 °С, – 0,133 мкВ/мг/мин. қалдық массаның соңғы шығымы 8,17% (500,0 °С) құрайды. 500 °С-тан кейін массаның шығымы тұрақтанды. Тұнбада күл массасы мен күмістің өте аз мөлшері қалды. Ең төменгі массалық өнімділік 100,3 °С шыңында 99,78% құрайды. Осы уақыт аралығында судың буланып, массасы 0,22%-ға азайғанын көруге болады. Құрамында крахмал/сүт, қышқылы/глицерин бар биополимерлердің ТГ талдау қисықтары 9-суретте, сондай-ақ бастапқы ыдырау температурасы, соңғы ыдырау температурасы және 600 °С температурада массалық шығу туралы мәліметтер көрсетілген. 9-суретте массаның жоғалуының бірінші кезеңі 25–200 °С аралығында болды және негізінен барлық полимер үлгілері үшін адсорбцияланған судың булануына байланысты болғанын көруге болады [10–11].



8-сурет. Құрамында күміс нанобөлшектері мен лимон қышқылы қатсындағы биополимердің термогравиметрлік анализі



9-сурет. Сүт қышқылы мен жүгері крахмал негізіндегі биополимердің термогравиметрлік анализі

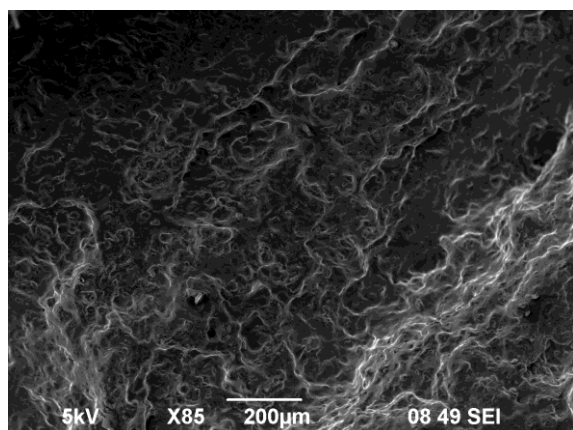
Екінші кезеңде массаның жоғалуы (200–350 °C) негізінен полимерлі ПВС мен крахмалдың ыдырауына байланысты болды. Бірақ салыстырмалы түрде бірінші үлгіден қарағанда масса жоғалу пайызы өте төмен 2%-ді құрайды. Үшінші кезең (350–600 °C) негізінен полимерлі тізбектердің ыдырауына байланысты болды, ал соңғы өнімдер – көміртегі мен көмірсутектердің ұсақ молекулалары.

Глицериннің биополимерлердің қасиетіне, құрылымына және морфологиясына әсері
Сканерлеуші электронды микроскоп

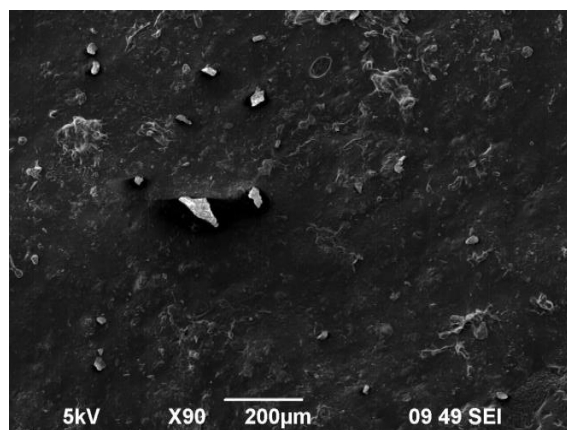
Сканерлейтін электронды микроскоп 10-суретте көрсетілген (SEM) кескін жасау үшін бағытталған электрондар ағынын жобалайды және сканерлейді. Сәуледегі электрондар үлгімен өзара әрекеттеседі, осылайша топография мен беттің құрамы туралы ақпарат алу үшін қолданылатын әртүрлі сигналдар пайда болады. Сканерлейтін электронды микроскоп (SEM) жоғары энергиялы электронды сәулемен үлгіні сканерлеу арқылы кескіндер жасайды. Электрондар үлгімен әрекеттескен кезде олар қайталама электрондар, кері шашырау электрондары

және тән рентген сәулелерін шығарады. Бұл сигналдарды кескіндерді қалыптастыру үшін бір немесе бірнеше детекторлар жинайды, содан кейін олар компьютер экранында көрсетіледі. Үлгінің бетіне электронды сәуле түскен кезде, ол үлгінің үдеткіш кернеуі мен тығыздығына байланысты бірнеше МКМ тереңдікке енеді. Үлгі ішіндегі осы өзара әрекеттесу нәтижесінде қайталама электрондар мен рентген сәулелері сияқты көптеген сигналдар пайда болады [12–13].

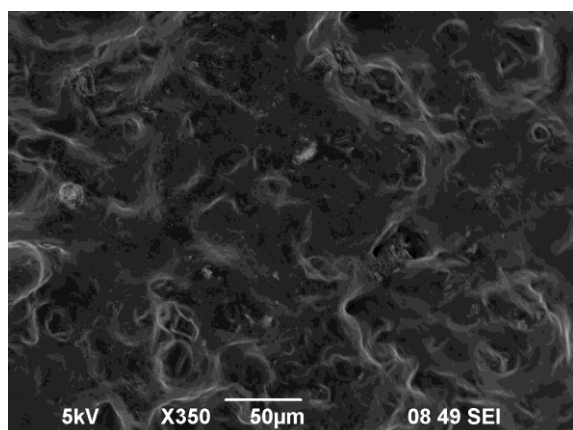
СЭМ фотосуреттері әртүрлі биополимерлердің беткі морфологиясын талдау үшін кеңінен қолданылады. Жоғарғы беттің фотосуреттері глицериннің крахмал/ПВС/глицериннен жасалған композиттік пленкалардың беткі морфологиясына айтарлықтай әсер ететіндігін көрсетті (10-сурет). Глицеринмен біріктірілген композитті пленкалардың беті глицеринсіз пленканың бетіне қарағанда ықшам және тегіс болды. Бұл нәтижелер глицериннің композиттік пленкалардың матрицасында таралуына, қосылуына және интеграциясына ықпал ете алатындығын көрсетті.



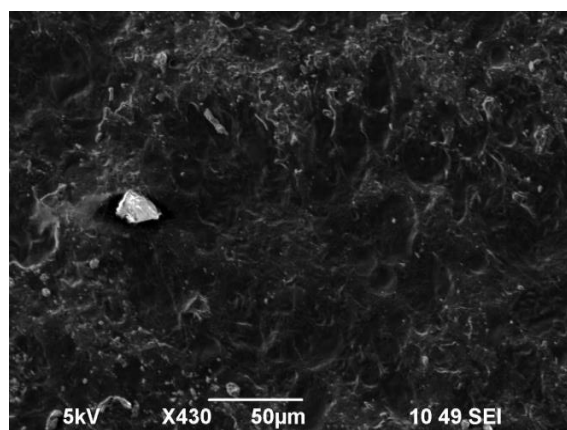
а)



б)



в)



г)

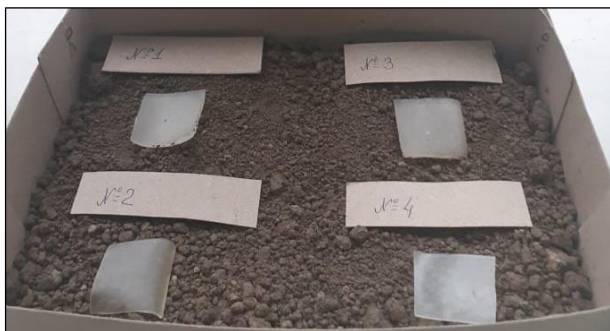
10-сурет. Эксперимент арқылы алынған материалдардың электронды микроскопиядағы микро суреттері (а, в – сірке қышқылы/жүгері крахмалы, б, г – лимон қышқылы/жүгері крахмалы)

1-үлгіде сірке қышқылы бар, яғни сірке қышқылы байланыстырғыш ретінде әрекет ететіндіктен крахмал негізінде өте қатты полимер түзіледі. Осылайша, морфологиялық қабат тегіс және біркелкі болады. СЭМ микрограммалары морфологияның биодеградацияның 60 күнінде айтарлықтай өзгергенін көрсетеді. Бірақ алғашқы 30 күнде биодеградация баяу жүрді және морфология айтарлықтай өзгерген жоқ.

2-үлгіде лимон қышқылы болды. Алынған үлгілердің биодеградациясын анықтауда жақсы биодеградация процесі бар биополимерлердің бірі. 10-суретте беткі қабат тегіс емес, құрамында сірке қышқылы бар биополимермен салыстырғанда түйіршікті. Сонымен қатар, оның морфологиялық өзгерістерінен биодеградацияның жақсы жүріп жатқанын көруге болады.

Биодеградацияға төзімділік пен биополимерлердің беріктігін анықтау

Алынған 4 үлгі 11-суретте көрсетілгендей олардың биодеградацияға төзімділігін анықтау үшін биотестациядан өтті. Үлгілер бірдей пішінді қалыптарға құйылды, олардың массасы өлшенді, олар топыраққа орналастырылды және күн шуақты жерге қойылды. Бөлмедегі температура мен ылғалдылықты психрометрлік гигрометрмен өлшеу керек. 11-суретте бөлмедегі ылғалдылық пен температура, сондай-ақ полимердің құрамы 75 күн ішінде биодеградацияға қалай әсер еткені көрсетілген. 4 түрлі биополимерлердің ыдырауы олардың құрамындағы органикалық қышқылдарға байланысты әртүрлі массалық өнімділікті көрсетті. 1-кестеден ПВС мен крахмалдың қатысуымен алынған биополимер 1-үлгі алғашқы 15 күнде 4 үлгінің ішіндегі ең төменгі массалық өнімділікті көрсеткенін көруге болады, бірақ 75-ші күні өнімділік 2%-дан 33%-ға дейін өсті.



11-сурет. Биоыдырағыштыққа тексеру процесі

1-үлгі ПВС пен крахмал қатысында алынған биополимер алғашқы 15 күнде 4 үлгінің ішіндегі ең төменгі массалық өнімділікті көрсеткенін көруге болады, бірақ 75-ші күні өнімділік 2%-дан 33%-ға дейін өсті.

2-үлгі сүт қышқылы мен крахмал қатысында алынған биополимер, деградация өте жақсы жүрген үлгілердің бірі, бірақ механикалық тұрғыдан ең тұрақсызы. Себебі құрамындағы сүт қышқылы крах-

малмен әрекеттескенде сірке қышқылы сияқты тігінші қызметін атқармайды құрылымына байланысты, сондықтан құрамына глицерин қосқандықтан беркітігі одан ары азайды.

Кесте-1. Алынған биополимерлердің биодеградациясы

Үлгілер	Күн	Ылғалдылық, %	Температура, °C	Масса шығымы
1-үлгі	15	86	20	2
	30	75	21,5	5,5
	64	73	22	18
	75	69	25	33
2-үлгі	15	86	20	4,5
	30	75	21,5	20,2
	64	73	22	30,3
	75	69	25	39,3
3-үлгі	15	86	20	4,8
	30	75	21,5	9
	64	73	22	14,8
	75	69	25	19
4-үлгі	15	86	20	3,75
	30	75	21,5	18,5
	64	73	22	30,88
	75	69	25	41

3-үлгі сірке қышқылы мен жүгері крахмал қатысында алынған биополимер, биодеградациясы басқа үлгілермен салыстырғанда төмен, бірақ алғашқы 15 күнде көп масса шығымын көрсеткен болатын, оның себебі құрамындағы ылғалдың мөлшерінің көптігі.

4-үлгі лимон қышқылы мен жүгері крахмал қатысында алынған биополимер. Деградация 75 күн ішінде 41%-ды құрайды. 4 үлгі ішіндегі ең биодеградация көрсеткіші жоғары, әрі экологиялық таза полимер.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Әртүрлі органикалық қышқыл (сірке қышқылы, лимон қышқылы, сүт қышқылы) мен пластификаторларды (ПВС, глицерин, мыс нитраты, күміс нанобөлшектері) пайдалана отырып, 60 °C, 70 °C, 100 °C температура қатысында биополимерлердің 15 үлгісі синтезделініп алынды.

2. Синтезделген биологиялық ыдырай алатын 6 полимер үлгілері барлық физика-химиялық зерттеулерден сәтті өтті:

– ИҚ спектроскопиялық әдіс арқылы құрамында күміс нанобөлшек бар және нанобөлшек жоқ биополимерлердің функционалдық топтары анықталды. Алынған нәтиже бойынша, 2 үлгіні салыстыра келе, құрамында нанобөлшек бар биополимерде О–Ag тән шыңның пайда болғаны анықталды.

– Оптикалық микроскоп пен сканирлеуші электронды микроскоп және АҚМ арқылы биополимерлердің морфологиясы мен механикалық қасиетіне құрамындағы органикалық қышқылдар және пластификаторлар әсер ететін көрдік. Ең оптималды пластификатор ретінде поливинил спирті мен глицерин таңдалды.

Қорытындылай келе, лимон қышқылы мен жүгері крахмал негізінде және құрамында күміс нанобөлшектері бар биополимер экологияға зияны жоқ, экономикалық тиімді әрі биологиялық ыдырайтын материал ретінде таңдалынды.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің гранттық қаржыландыруымен жүргізілді. ИРН AP14869499 – 2022–2024 жж.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Lim X. Microplastics are everywhere – but are they harmful? // Nature 593, 22–25 (2021). <https://doi.org/10.1038/d41586-021-01143-3>
2. Liu T., Chen H., Zhou Y., Awasthi S.K., Qin S., Liu H., Zhang Z., Pandey A., Varjani S., Awasthi M.K. // Composting as a sustainable technology for integrated municipal solid waste management, Biomass, Biofuels, Biochemicals, Elsevier, 2022, P. 23–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88511-9.00002-1>
3. Machado, C.R., Hettiarachchi, H. (2020). Composting as a Municipal Solid Waste Management Strategy: Lessons Learned from Cajicá, Colombia. In: Hettiarachchi, H., Caucchi, S., Schwärzel, K. (eds) Organic Waste Composting through Nexus Thinking. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36283-6_2
4. Felix H. Otey, Richard P. Westhoff, Biodegradable Films from Starch and Ethylene-Acrylic Acid Copolymer // American Chemical Society, Chicago, 1977. – No. IIIA. – P. 305–308.
5. С.А. Апостолов, под общ. ред. проф., д.т.н. Ю.В. Поконовой и проф., В.И. Страхова. Новый справочник химика и технолога. В 2 ч. Ч. II: Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ / – СПб.: Профессинал, 2007. – 1142 с.
6. R.K. Salar S.K. Gahlawat P. Siwach J.S. Duha. Biotechnology: Prospects and Applications // Starch: Its Functional, In Vitro Digestibility, Modification and Applications. P. 39–53.
7. Общая химия. Учебник / Под ред. Дунаева С.Ф.. – М.: Academia, 2017. – 160 с.
8. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / Под ред. Денисова В.В., Таланова В.М.. – Рн/Д: Феникс, 2018. – 144 с.
9. Аликина, И.Б. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : Учебное пособие для вузов / И.Б. Аликина, С.С. Бабкина, Л.Н. Белова и др. – Люберцы: Юрайт, 2016. – 477 с.
10. Бабков, А.В. Общая, неорганическая и органическая химия / А.В. Бабков. – М.: МИА, 2016. – 568 с.
11. Волков, А. Химия: общая, неорганическая и органическая. Полный курс подготовки к ЕГЭ: 2150 тестовых заданий с решениями / А. Волков. – М.: Омега-Л, 2017. – 304 с.

12. Гаршин, А. П. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях: Учебное пособие / АП Гаршин. – СПб.: Питер, 2018. – 128 с.
13. Глинка, Н.Л. Общая химия (для спо) / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2019. – 360 с.

REFERENCES

1. Lim X. Microplastics are everywhere – but are they harmful? // Nature 593, 22–25 (2021). <https://doi.org/10.1038/d41586-021-01143-3>
2. Liu T., Chen H., Zhou Y., Awasthi S.K., Qin S., Liu H., Zhang Z., Pandey A., Varjani S., Awasthi M.K. // Composting as a sustainable technology for integrated municipal solid waste management, Biomass, Biofuels, Biochemicals, Elsevier, 2022, P. 23–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88511-9.00002-1>
3. Machado, C.R., Hettiarachchi, H. (2020). Composting as a Municipal Solid Waste Management Strategy: Lessons Learned from Cajicá, Colombia. In: Hettiarachchi, H., Caucchi, S., Schwärzel, K. (eds) Organic Waste Composting through Nexus Thinking. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36283-6_2
4. Felix H. Otey, Richard P. Westhoff, Biodegradable Films from Starch and Ethylene-Acrylic Acid Copolymer // American Chemical Society, Chicago, 1977. – No. IIIA. – P. 305–308.
5. S.A. Apostolov, pod obshch. red. prof., d.t.n. Yu.V. Pokonovoy i prof., V.I. Strakhova. Novyy spravochnik khimika i tekhnologa. V 2 ch. Ch. II: Syr'e i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv / – SPb.: Professional, 2007. – 1142 p.
6. R.K. Salar S.K. Gahlawat P. Siwach J.S. Duha. Biotechnology: Prospects and Applications // Starch: Its Functional, In Vitro Digestibility, Modification and Applications. P. 39–53.
7. Obshchaya khimiya. Uchebnik / Pod red. Dunaeva S.F.. – Moscow: Academia, 2017. – 160 p.
8. Obshchaya i neorganicheskaya khimiya: uchebnoe posobie / Pod red. Denisova V.V., Talanova V.M.. – Rn/D: Feniks, 2018. – 144 p.
9. Alikina, I.B. Obshchaya i neorganicheskaya khimiya. Laboratornyy praktikum : Uchebnoe posobie dlya vuzov / I.B. Alikina, S.S. Babkina, L.N. Belova i dr. – Lyubertsy: Yurayt, 2016. – 477 p.
10. Babkov, A.V. Obshchaya, neorganicheskaya i organicheskaya khimiya / A.V. Babkov. – Moscow: MIA, 2016. – 568 p.
11. Volkov, A. Khimiya: obshchaya, neorganicheskaya i organicheskaya. Polnyy kurs podgotovki k EGE: 2150 testovykh zadaniy s resheniyami / A. Volkov. – M.: Omega-L, 2017. – 304 p.
12. Garshin, A. P. Obshchaya i neorganicheskaya khimiya v skhemakh, risunkakh, tablitsakh, khimicheskikh reaktsiyakh: Uchebnoe posobie / AP Garshin. – SPb.: Piter, 2018. – 128 p.
13. Glinka, N.L. Obshchaya khimiya (dlya spo) / N.L. Glinka. – Moscow: KnoRus, 2019. – 360 p.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИМЕРА

**К. Ш. Шынжырбай¹, С. Азат², М. М. Матаев¹, У. Е. Жантикеев^{2*}, К. Тоштай²,
Е. Сайлауханулы², Ж. Т. Тауанов², К. К. Кудайбергенов²**

¹ *Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан*

² *Satbayev University, Алматы, Казахстан*

*E-mail для контактов: nurlybekov_ulan@mail.ru

Важным технологическим решением для загрязнения пластмасс является замена традиционных биоразлагаемых полимеров, биоразлагаемых полимерных материалов с физико-механическими свойствами, которые являются причиной загрязнения окружающей среды. Актуальной проблемой является поиск способов уменьшить саморазложение биополимеров и отходов, а также снизить стоимость таких материалов, в том числе использование для этих целей веществ, которые могут быть аналогами биоразлагаемых полимеров. Исследовательская работа направлена на получение биоразлагаемого биополимера на основе крахмального сырья в присутствии различных органических кислот (лимонная кислота, уксусная кислота, молочная кислота) и пластификаторов (глицерин, поливиниловый спирт, наноматериал). Из продуктов, полученных из различных кислот и пластификаторов, был выбран эффективный материал. Рассмотрены меры по совершенствованию технологии производства биопластиков. Получен прочный и экономичный биополимер, способный перерабатывать и биоразлагать биологические отходы, в том числе крахмалосодержащий мусор. Полученные продукты успешно прошли все физико-химические испытания и готовы к массовому производству. Для изучения физико-химических параметров полученных биополимеров использовались сканирующий электронный микроскоп и термогравиметрический анализ с ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: биополимер, крахмал, органическая кислота, пластификатор, наночастицы серебра, пластик.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING A BIODEGRADABLE POLYMER

**K. Sh. Shynzhyrbai¹, S. Azat², M. M. Mataev¹, U. Ye. Zhantikeev^{2*}, K. Toshtay²,
Ye. Sailaukhanuly², Zh. T. Tauanov², K. K. Kudaibergenov²**

¹ *Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan*

² *Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

*E-mail for contacts: nurlybekov_ulan@mail.ru

An important technological solution for plastic pollution is the replacement of traditional biodegradable polymers, biodegradable polymer materials with physico-mechanical properties that cause environmental pollution. An urgent problem is the search for ways to reduce the self-decomposition of biopolymers and waste, as well as to reduce the cost of such materials, including the use for these purposes of substances that can be analogues of biodegradable polymers. The research work is aimed at obtaining a biodegradable biopolymer based on starch raw materials in the presence of various organic acids (citric acid, acetic acid, lactic acid) and plasticizers (glycerin, polyvinyl alcohol, nanomaterial). An effective material was selected from the products obtained from various acids and plasticizers. Measures to improve the technology of bioplastics production are considered. A durable and economical biopolymer capable of processing and biodegrading biological waste, including starch-containing garbage, has been obtained. The resulting products have successfully passed all physico-chemical tests and are ready for mass production. A scanning electron microscope and thermogravimetric analysis with IR spectroscopy were used to study the physicochemical parameters of the obtained biopolymers.

Keywords: biopolymer, starch, organic acid, plasticizer, silver nanoparticles, plastic.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-81-90>

УДК 538.91; 669

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТОЛУОЛА

Е. А. Кожаметов, Н. М. Мухамедова, А. Ж. Миниязов, А. С. Уркунбай*

Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

*E-mail для контактов: urkunbay@nnc.kz

В настоящей работе изучалось влияние агентов управления технологическим процессом на морфологию и структурно-фазовое состояние порошковых смесей системы Ti-Al-Nb. Для совершенствования методики измельчения порошковых смесей системы Ti-Al-Nb в планетарно-шаровой мельнице были приготовлены два вида порошков с добавлением агентов управления технологическим процессом на основе стеариновой кислоты и жидкого толуола. Процесс измельчения составов с добавлением агентов проводили при 550 об/мин в течение 30, 60, 120, 180 минут.

В ходе исследований было установлено, что эволюция морфологий частиц с применением стеариновой кислоты и жидкого толуола имела схожий характер. Эффект агента как регулятора процесса стеариновой кислоты на эволюцию морфологии порошков был больше, чем у жидкого толуола, поскольку он более эффективнее ингибировал процесс холодной сварки порошков. При высокоэнергетическом измельчении с применением толуола в течении 120 и 180 мин образуются нежелательные карбидные фазы.

Ключевые слова: Высокоэнергетическое измельчение (ВИ), холодная сварка, химические агенты, система Ti-25Al25Nb (ат.%), диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе алюминидов титана находят все более широкое применение в промышленных и научных областях.[1]. Среди всего разнообразия сплавов, Ti₂AlNb представляют повышенный интерес, благодаря комплексу уникальных механических свойств, таких как высокая удельная прочность, модуль упругости, сохраняющиеся до высоких температур, высокая жаропрочность, жаростойкость и сопротивление к ползучести [2]. Ограниченность использования традиционных сплавов на основе фазы Ti₂AlNb, получаемых по технологии плавки/лития, заключается в большом различий между температурами плавления и коэффициентами диффузии Ti, Al, Nb, что усложняет обеспечение однородности микроструктуры. При этом воспроизводимость испытаний является весьма сложной задачей. [3].

Методы порошковой металлургии, в отличие от традиционных, позволяют значительно улучшить сегрегацию компонентов и получать однородную микроструктуру [4–8]. Однако, при проведении спекания, мелкозернистая структура укрупняется из-за длительного времени воздействия на порошки, что ограничивает дальнейшее улучшение комплексных механических свойств подобных сплавов. Для решения данной проблемы необходимо использовать предварительную обработку. Предварительная обработка элементарных порошков методом высокоэнергетического измельчения (ВИ) эффективно сокращает время процесса спекания, в результате чего позволяет получать сплавы системы Ti-25Al25Nb (ат.%) с мелкозернистой структурой [1–5].

ВИ – это процесс, который зависит от высокой энергии, обеспечиваемой системой шаровой мельни-

цы для достижения диффузии атомов твердых порошков. Процесс ВИ не ограничен степенью атомарного твердого раствора и может эффективно избежать нежелательных явлений, вызванных различиями в температуре плавления и коэффициентах диффузии элементов. Основными параметрами, влияющими на процесс высокоэнергетического измельчения, являются: ускорение вращения, длительность процесса, соотношение массы размольных шаров к измельчаемому порошку [9].

ВИ в планетарно-шаровой мельнице является одним из наиболее эффективных способов получения металлических порошков в сильно неравновесном состоянии (метастабильные нанокристаллические или аморфные фазы, пересыщенные твердые растворы и др. [1]). Существенным условием успешного процесса механического легирования является баланс между холодной сваркой и разрушением. Однако этот баланс в большинстве случаев не может быть достигнут самим процессом измельчения, особенно если используются мягкие материалы. Проблема холодной сварки между частицами порошка, а также налипание на мелющие инструменты (чаша и шары), решается использованием агента управления процессом. Агенты интенсифицируют измельчение в случае пластичных систем, так как смачивание поверхности частиц предотвращает типичную для этих систем агломерацию. Количество агента, используемого в процессе измельчения, зависит от свойств частиц порошка и типа агента. Наиболее распространенными агентами для сплавов на основе Ti₂AlNb являются стеариновая кислота и жидкий толуол. Процентное содержание стеариновой кислоты и жидкого толуола, используемых в процессе высокоэнергетического

измельчения, составляет примерно 1–5 мас.% от веса порошка, в зависимости от свойств измельчаемых материалов. В то же время использование агента может привести к загрязнению полученного порошка остаточным углеродом. Реакционноспособный элемент, присутствующий в измельчаемой композиции, может реагировать с такими загрязнениями.

Целью данной работы является решение проблем холодной сварки путем оптимизации процесса ВИ добавлением агента и исследование влияния агента на порошковую смесь системы Ti-25Al25Nb (ат.%).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных порошков использовали элементарные порошки Ti (60 мкм, чистота 99,5%), Al (180 мкм, чистота 99,9%) и Nb (60 мкм, чистота 99,9%). В качестве агента управления технологическим процессом были приняты стеариновая кислота (чистота 99,8%) и жидкий толуол (чистота 99,5%). На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии частиц порошков Ti, Al, Nb. Порошки Ti, Nb и Al имеют многоугольную форму.

Идентификацию фаз проводили с предварительным энергодисперсионным элементным анализом (EDS) в процессе сканирующей электронной микроскопии (электронная микрофотография), выполненной на приборе JSM 7500FA (JEOL, Япония).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при Cu-K α излучении в диапазоне углов 2 θ от 15 до 90 градусов с шагом 0,02 градуса.

Работы по количественной и качественной оценке микроструктуры порошковых смесей проводились на оптическом микроскопе (ТМ 5) с применением ПО для анализа микроструктуры объектов AXALIT, предназначенного для измерения линейных размеров объектов на изображениях, полученных с помощью видеокамер микроскопа.

Линейные размеры фракции порошковой смеси определяли с использованием автоматизированных методик ПО AXALIT. Перед началом работ проводилось вычисление значения в международную систему единиц (СИ) каждого пикселя на изображении с помощью объект-микрометра типа ОМ-О (длина основной шкалы 1,0 мм, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений $\pm 0,001$ мм)

Эксперименты по ВИ выполнялись на планетарной шаровой мельнице P100CM. Для ВИ применялась размольная гарнитура из оксида циркония (мелющие шары и защитное покрытие из оксида циркония на размольном стакане). Объем размольного стакана составляет 100 мл. Параметры ВИ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры ВИ

Наименование	Параметры
Скорость, об/мин / время, мин. смешивания	150/30
Скорость ВИ, об/мин	550
Время ВИ, мин	30/60/120/180
Соотношение шариков и порошка, мас. %	10:1
Диаметр шарика, мм	10
Атмосфера ВИ	аргон высокой чистоты

Для оценки влияния агентов, регулирующих процесс (стеариновая кислота и жидкий толуол) на процесс ВИ смешанных порошков Ti, Al и Nb, был проведен ряд экспериментов (4 эксперимента с добавлением стеариновой кислоты, 4 с толуолом и 1 эксперимент без добавления химических агентов). Для удобства эксперименты в зависимости от используемого химического агента были условно разделены на три группы. Материалы и содержание каждого эксперимента перечислены в таблице 2.

Таблица 2. Материалы и содержание экспериментов

Группа	Ti-25Al-25Nb (ат.%) / количество экспериментов	Стеариновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$, мас. % порошка	Жидкий толуол $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_{2,5}$, мас. % порошка
A	15 г / 1	–	–
B	15 г / 4	0,45 г (3%)	–
C	15 г / 4	–	0,75 г (5%)

В настоящей работе номинальный химический состав исследуемой порошковой смеси выбран Ti-25Al-25Nb (ат.%). Выбор данного соотношения обусловлен тем, что с увеличением содержания ниобия в смеси в процессе ВИ увеличивается свободная энергия в системе, которая сопровождается сменой типа решетки.

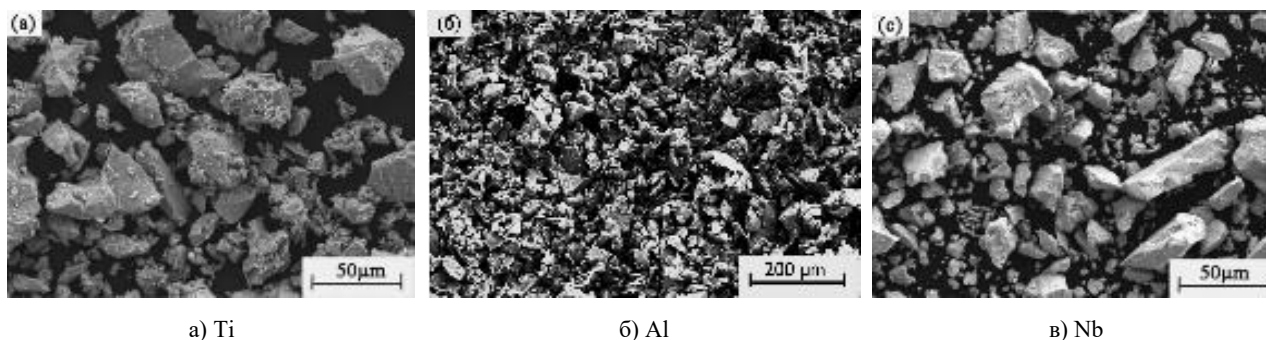


Рисунок 1. Электронные микрофотографии элементарных металлических порошков

Массы стеариновой кислоты и жидкого толуола, регулирующие технологический процесс были подобраны по результатам обширного анализа научнотехнической литературы и пробных экспериментальных работ. Соотношение регулирующих химических агентов рассчитывались от общей массой смешанных порошков (Ti, Al, Nb). Объем мелющих шаров и порошковой смеси составил 1/3 объема размольного стакана. В рамках данной работы для упрощения наименований экспериментов использовалась специальная маркировка. Например, «В/3-180» представляет собой эксперимент группы **В** со скоростью вращения 550 об/мин в течение 180 минут с добавлением стеариновой кислоты.

Перед каждым экспериментом порошковая смесь равномерно перемешивалась со скоростью 150 об/мин в течение 30 мин. Предварительное смешивание порошков обеспечивает повышение химической активности и равномерное распределение частиц в смеси [5–6]. Поскольку поверхностные атомы частиц порошка обладают высокой энергией и легко окисляются в процессе МА, порошки вынимали в перчаточном боксе, заполненном высокочистым аргоном.

Для исследования механизмов образования твердых растворов в порошковых смесях (Ti, Al, Nb) группы **В** и **С** во время процесса ВИ были проведены рентгеновские дифракционные исследования (XRD). Порошковые смеси группы **А**, без добавления агентов, после получасовой ВИ практически полностью были подвергнуты холодной сварке и налипанию. На рисунке 2 представлена фотография полученной порошковой смеси и состояние размольной гарнитуры после проведения ВИ в течении 30 минут. Исходя из полученных неудовлетворительных результатов, последующие эксперименты с порошками данной группы не проводились.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высокоэнергетическое измельчение

Электронные микрофотографии и рентгенограмма порошковой смеси системы Ti-25Al25Nb (ат.%) после

предварительного смешивания при 150 об/мин в течение 30 мин приведены на рисунке 3.

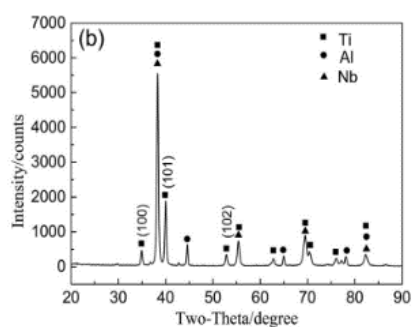
Рентгенограмма (рисунок 3а) показывает, что в фазовом составе порошковой смеси после смешивания изменений не наблюдаются. Порошковая смесь характеризуется четко выраженными линиями элементарных металлических порошков Ti, Al и Nb. Кроме того, как видно на электронных микрофотографиях (рисунок 3б), частицы порошка после смешивания постепенно приобрели многогранную неправильную форму с увеличением размера. Средний размер частиц после предварительного смешивания порошков составлял 222 мкм (рисунок 3в).

Вероятнее всего из-за постоянно повторяющихся процессов трения, столкновения и пластических деформаций мягкий алюминий налипал на частицы ниобия и титана, тем самым увеличивая средний размер частиц в порошковой смеси.

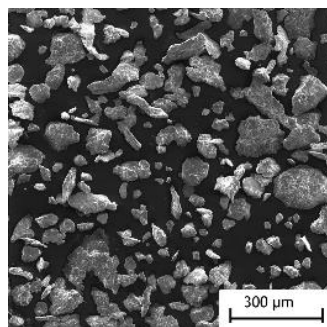
Контроль потерь после каждого эксперимента по ВИ порошков, осуществлялся с помощью взвешивания массы полученных порошковых смесей. График потери массы порошковых смесей с применением агентов и внешний вид образцов после ВИ в течении 30 мин приведены на рисунке 4. После 30 мин обработки ожидаемо было зафиксировано снижение массы порошковых смесей. Это связано с образованием на поверхности размольного инвентаря слоя состоящего из элементов обрабатываемого материала. Подобный слой выполняет роль защитного покрытия и минимизирует загрязнение порошковой смеси элементами размольной гарнитуры. Заметная потеря массы порошка, наблюдаемая после обработки порошковой смеси в течение 180 мин в стеариновой кислоте, связана с началом процесса налипания частиц порошка на размольную гарнитуру. Увеличение времени обработки порошка привело к увеличению температуры в объеме размольной гарнитуры и испарению части стеариновой кислоты. Соответственно смачивающий эффект стеариновой кислоты с увеличением температуры заметно снизился.



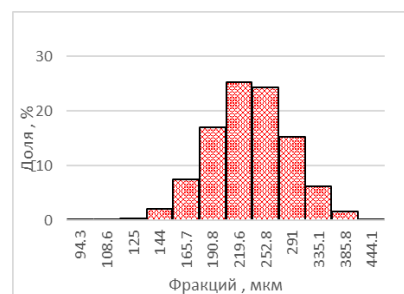
Рисунок 2. Внешний вид порошковой смеси и размольной гарнитуры после ВИ в течение 30 мин



а) спектр рентгеновской дифракции

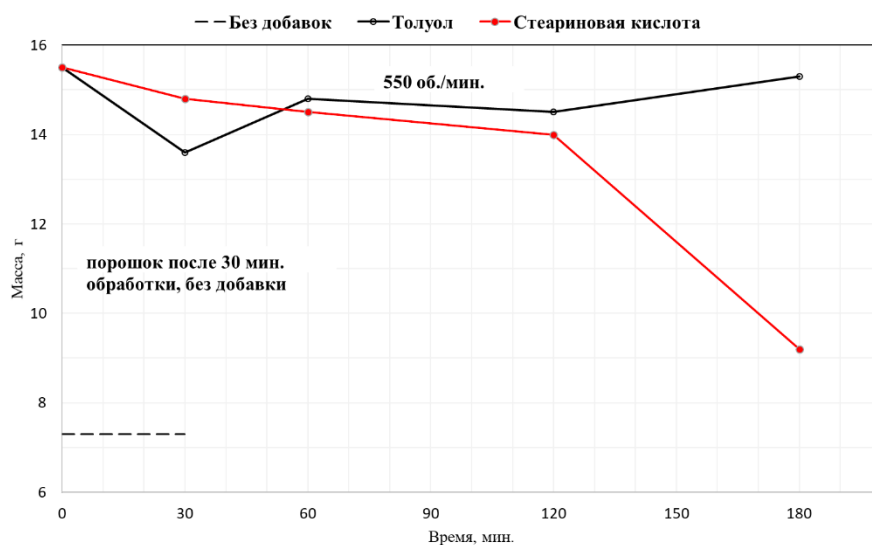


б) электронная микрофотография



в) средний размер частиц

Рисунок 3. Электронные микрофотографии и результаты спектра рентгеновской дифракции порошковой смеси системы Ti-25Al25Nb (ат.%) после смешивания при 150 об/мин в течение 30 минут



а) график потери массы после ВИ



б) А-30



в) В/3-30



г) В/5-30

Рисунок 4. График потери массы после ВИ с применением агентов (а) и внешний вид порошков после ВИ в течение 30 минут (б–г)

В то же время стоит отметить, что в процессе ВИ наблюдалось разрушение размольных шаров из оксида циркония (рисунок 5). Подобный характер разрушения шаров был характерен для порошковых смесей, подвергнутых ВИ в течение 180 мин с применением стеариновой кислоты. Вероятнее всего, это связано с увеличением температуры в объеме размольного стакана, которая приводила к образованию трещин на керамических шарах в результате постоянных ударно-истирающих процессов. С увеличением температуры в объеме размольного стакана, определенное количество частиц порошка в трещинах увеличивается в размерах [19], создавая внутренние напряжения и разрушая размольные шары. Более подробный анализ разрушения керамических шаров в процессе ВИ представлен в работе [20]. Подобный эффект отрицательно влияет на качество проводимых работ и увеличивает вероятность загрязнения порошковых смесей элементами размольной гарнитуры. В то же время, частицы ZrO_2 могут упрочнить матрицу основной композиции за счет упрочнения Орована, механизмы подобных упрочнений систематически анализируются авторами работы [21].

С целью изучения морфологии и распределения частиц по размерам, полученные порошки смеси системы Ti-25Al25Nb (ат.%) заливались в акриловую смолу. Подготовка поверхности образцов проводи-

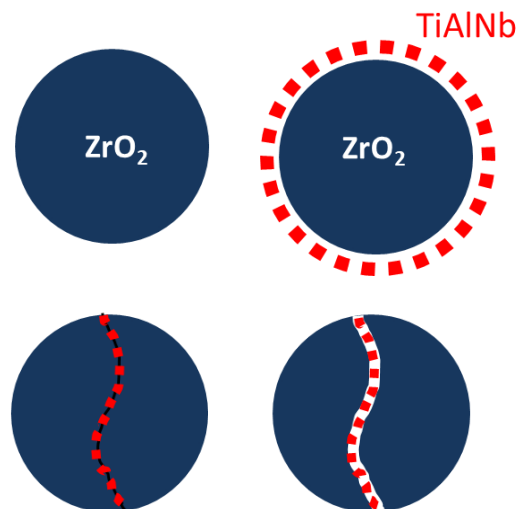
лась на шлифовально-полировальном станке DualPrep-3 с использованием абразивной бумаги зернистостью P600, P800, P1200 и применением водяного охлаждения.

Электронные микрофотографии частиц порошка в группе **В** представлены на рисунке 6, из которого видно, что морфология частиц имела на начальной стадии грубую, многогранную, плоскую форму, а с увеличением времени приобретала более сферическую форму. Эволюция морфологии частиц в группе **С** была примерно такой же, как в группе **В**, где более крупные частицы образовались за счет слияния мелких.

В процессе обработки порошковых смесей характерно образование слоистых структур, состоящих из множества мелких частиц (рисунки 6 и 7 (а, б)). Это в основном связано с добавлением агентов, которые препятствуют сварке металлических частиц (Ti, Al и Nb) в порошковой смеси, где пластически деформированные частицы слегка слипаются друг с другом на ранней стадии процесса ВИ, увеличиваясь в размерах. В последующем крупные слабо слипшиеся частицы диспергировались и распадались на мелкие чешуйчатые частицы, которые с увеличением времени склонны приобретать более сферическую форму (рисунки 6 и 7 (в, г)).



а) внешний вид керамических шаров после ВИ



б) механизм разрушения размольных шаров

Рисунок 5. Внешний вид размольных шаров из оксида циркония после ВИ с добавлением стеариновой кислоты в течение 180 минут

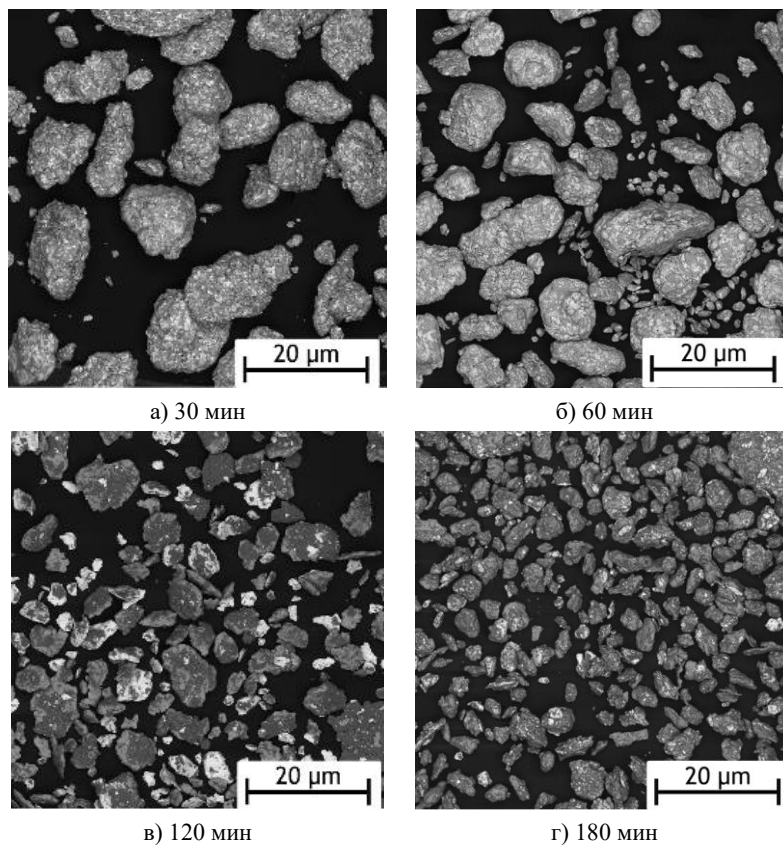


Рисунок 6. Внешний вид порошков после ВИ с добавлением стеариновой кислоты

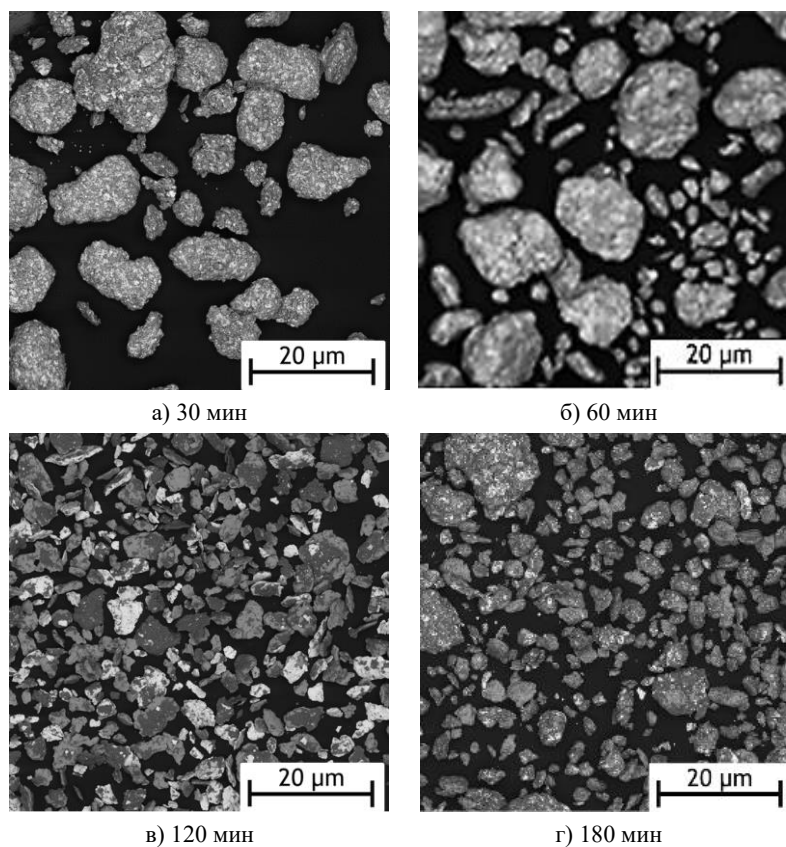


Рисунок 7. Внешний вид порошков после ВИ с добавлением жидкого толуола

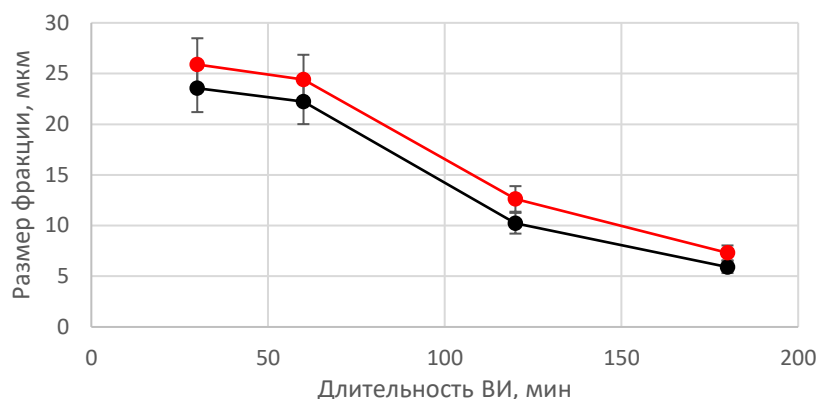


Рисунок 8. Изменение среднего размера частиц в зависимости от времени ВИ

Постепенное уменьшение размеров частиц с добавлением химических агентов в контролируемой среде, также представлены в работах [15–16], где указано, что, как и эффект укрупнения, вызванный сваркой, так и эффект измельчения, вызванный деформационным упрочнением, заставляют средний размер частиц проявлять определенную регулярность. Изменение размера порошка в группах **B** и **C** можно разделить на три стадии, согласно рисункам 6, 7 и 8: этап I – стадия резкого увеличения, этап II – стадия быстрого уменьшения и этап III – стадия медленного уменьшения.

Более мелкие исходные частицы порошка легко спаивались между собой под действием мелющих шаров и становились более крупными, что привело к резкому увеличению среднего размера частиц на этапе I. На этапе II по мере увеличения времени ВИ наблюдалось резкое уменьшение размеров частиц. Это связано с тем, что на этапе II частицы порошка получили больше энергии высвобождения, которая увеличила выравнивание поверхности, которая привела к уменьшению толщины плоских частиц и увеличению среднего размера, вызывая деформационное упрочнение. С увеличением времени измельчения, усилие упрочняющего воздействия на форму отдельных частиц, ускорило возникновение и развитие трещин, что приводило к быстрому уменьшению среднего размера.

Когда средний размер частиц уменьшался до менее 10 мкм, эффекты укрупнения и измельчения постепенно уравнивались. На этапе III скорость измельчения частиц порошка уменьшалась с увеличением времени ВИ до 180 мин. Следовательно, средний размер частиц в группе **B** уменьшился до 5 мкм после МА в течение 180 мин.

Как показано на рисунке 8, средний размер частиц группы **B** был заметно меньше, чем у группы **C**, что связано с добавлением стеариновой кислоты, которая привела к более эффективному измельчению частиц порошка, в сравнении с жидким толуолом, и эффект регулятора процесса стеариновой кислоты на эволюцию морфологии порошков был больше, чем у жидкого толуола, поскольку он более эффективнее инги-

бирова процесс холодной сварки порошков. Кроме того, стеариновая кислота имеет тенденцию разбивать порошки на отдельные частицы на поздних стадиях ВИ, оказывая очищающее действие на частицы.

Структурно-фазовое состояние образцов после ВИ

Рентгенограммы смешанных порошков группы **B** представлены на рисунке 9. После ВИ в течение 30 и 60 мин по-прежнему четко видны дифракционные пики отдельных элементов Ti, Al и Nb. После ВИ в течение 120 и 180 мин дифракционные пики Al на углах $2\theta = 44,7^\circ$, $65,1^\circ$ и $78,2^\circ$ практически исчезли. Это связано с тем, что элемент Al первым подвергается диффузии и формирует твердые растворы (Ti,Al) и (Nb,Al) [22–23]. Холодная сварка пластического Al между частицами Ti и Nb может способствовать образованию твердого раствора за счет объединения и налипания.

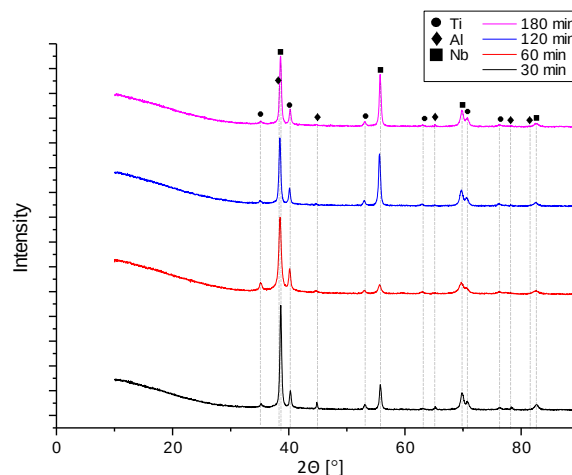


Рисунок 9. Спектры рентгеновской дифракции порошков со стеариновой кислотой

Как видно из рентгенограмм (рисунки 9 и 10) эволюция порошковой смеси группы **C** аналогична группе **B** и имеет схожий характер. После ВИ вне зависимости от времени обработки дифракционные пики Ti и Nb отчетливо сохраняются. Однако по мере увеличения времени ВИ дифракционные пики элементар-

ного Al уменьшаются и расширяются (рисунок 10). Следовательно, жидкий толуол оказывает существенное влияние на степень и скорость ВИ, а также может значительно увеличить время образования твердых растворов, тогда как стеариновая кислота снижает степень легирования. В процессе ВИ добавление стеариновой кислоты образовывало на поверхности порошков пленку, препятствующую сварке между порошками, тем самым препятствуя образованию твердого раствора между металлическими частицами.

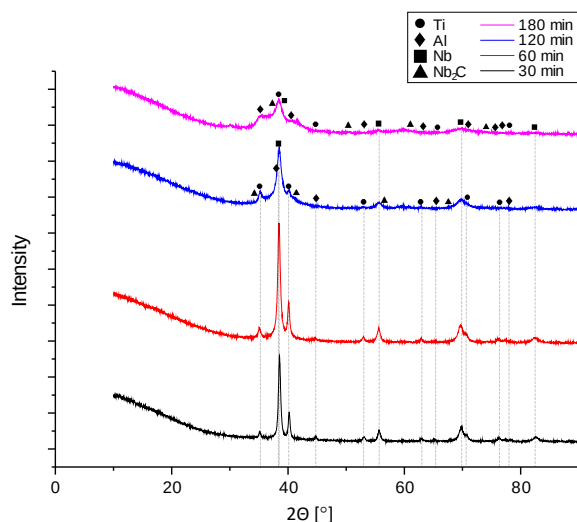


Рисунок 10. Спектры рентгеновской дифракции порошков с толуолом

Добавление химических агентов не оказывает явного влияния на фазовое развитие смешанных порошков при ВИ, как показано на рисунках 9 и 10. В процессе ВИ интенсивность дифракционного пика Ti и Nb постепенно уменьшалась, а значение полной ширины увеличивалось с повышением времени измельчения. Это вызвано измельчением зерна и увеличением микродеформаций атомарного твердого раствора на основе (Ti,Al) и (Nb,Al) [24].

Однако, как можно заметить, при ВИ с применением толуола в порошковых смесях в течение 120 и 180 мин наблюдается образования нежелательных карбидных фаз. Этому способствуют повышение температуры, которая ускоряет не только образования твердых растворов, но и способствует пиролизу углеводородного сырья [25]. Таким образом, повышение температуры в объеме размольного стакана приводит к термическому разложению толуола из-за недостатка воздуха, где в последующем из-за высокой скорости диффузии атомов углерода образуются фазы карбиды ниобия.

В соответствии с полученными результатами и анализу научно-технической литературы [26–27] была создана модель эволюции частиц Ti, Al и Nb в порошковой смеси группы В и С в процессе ВИ, как показано на рисунке 11.

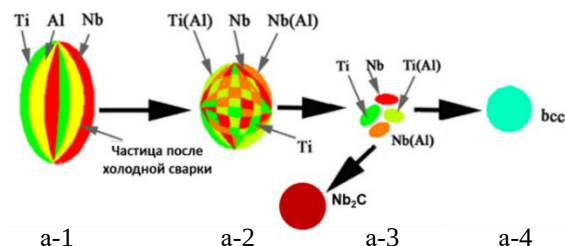


Рисунок 11. Модель эволюции частиц Ti, Al и Nb в порошковой смеси группы В и С в процессе ВИ

Таким образом по мере увеличения времени ВИ элементарные частицы смеси подвергались непрерывным процессам холодной сварки, измельчения (рисунок 11 а-1) и однородно перемешивались, образуя крупные частицы за счет легкого сваривания (рисунок 11 а-2). В это время различные элементарные частицы смеси находилось на близком расстоянии, что способствовало процессу диффузии и образованию твердых растворов (Ti Al) и (Nb Al) при большей энергии. Уменьшение размеров частиц, вследствие разрушения и увеличения расстояния между ними, усложняет и тормозит процесс диффузии и образования твердых растворов между оставшимися частицами. Впоследствии после ВИ наблюдалось образование твердых растворов (Ti Al) и (Nb Al) и элементарных частиц Ti и Nb, как показано на рисунок 11 а-3. В то же время, согласно результатам XRD, в случае ВИ с добавлением жидкого толуола, обработка порошковых смесей в течение 120 мин и 180 мин вместе с образованием твердых растворов и отдельных элементарных частиц, еще и привела к образованию карбидов ниобия. Кроме того, согласно рентгенограмме порошковой смеси после ВИ с добавлением толуола в течение 180 мин при последующем увеличении длительности процессе ВИ близок к образованию твердого раствора с ОЦК-структурой, как показано на рисунке 11 а-4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итогом настоящей работы является оптимизация процесса ВИ, с помощью добавления агентов, устраняющих эффект холодной сварки. Также было изучено влияние агентов на порошковую смесь после ВИ и выявлены следующие закономерности:

В ходе экспериментов, было установлено, что влияние стеариновой кислоты на эволюцию морфологии порошков было больше, чем у жидкого толуола. Кроме того, было установлено свойство стеариновой кислоты разбивать порошки на отдельные частицы на более поздних стадиях ВИ, тем самым, оказывая очищающее действие на частицы. Также отмечено, что при проведении ВИ в течение 30 и 60 мин четко видны дифракционные пики отдельных элементов Ti, Al и Nb. Однако, после ВИ в течение 120 и 180 мин., дифракционные пики Al не обнаружены. Это объясняется тем, что Al первым подвергается диффузии и формирует твердые растворы (Ti, Al) и (Nb, Al).

На поздних стадиях ВИ с применением толуола в течение 120 и 180 мин наблюдаются образование нежелательных карбидных фаз. Кроме того, согласно рентгенограмме порошковой смеси, после ВИ с добавлением толуола в течение 180 мин, при последующем увеличении длительности процесса ВИ близок к образованию твердого раствора с ОЦК-структурой.

Таким образом установлено, что оптимальным химическим агентом при ВИ для смеси Ti-25Al25Nb (ат.%) является стеариновая кислота, так как она не только позволяет избежать эффекта «холодной сварки», а также позволяет избежать карбидизации поверхности элементов данной системы.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РК № BR10965284 «Разработка технологий производства и хранения водорода для развития альтернативной энергетики в Республике Казахстан», а также в рамках стипендий генерального директора РГП НИЦ РК.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. K. R. Cardoso, C. A. D. Rodrigues, "Processing of Aluminium Alloys Containing Titanium addition by Mechanical Alloying", Materials Science and Engineering A, vol. 375, (2004), 1202–1207.
2. Z. M. Sun, H. Hashimoto, "Fabrication of TiAl alloys by MA-PDS process and mechanical properties", Intermetallics, vol. 11, (2003), 826–830.
3. K. Uenishi, T. Marsobara, "Nanostructured Titanium - Aluminides and Their Composites Formed by Combustion Synthesis of Mechanically Alloyed Powders", Scripta Materialia, vol. 44, (2001), 2094–2098.
4. S. H. Kim, H. H. Chung, "Effect of B on the Microstructure and Mechanical Properties of Mechanically milled TiAl Alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 20, (1998), 2273–2276.
5. E. Szwczak, J. Paszula, A. V. Lenov and H. Matyja, "Explosive Consolidation of Mechanically Alloyed TiAl Alloys", Materials Science and Engineering A, vol. 226, (1997), 115–118.
6. S. Dymek, M. Wrobel, "Effect of 5at% Addition of Cr, V and W on Microstructure and Mechanical Properties of γ -TiAl Based Alloys", Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 5, (2006), 97–101.
7. L. Lu, M. O. Lai and F. H. Froes, "The Mechanical Alloying of Titanium Aluminides", JOM, vol. 54, (2002), 62–66.
8. C. Suryanarayana, "Recent Developments in Mechanical Alloying", Rev. Adv. Mater. Sci., vol. 18, (2008), 203–211.
9. E. Paransky, E. Y. Gutmanas, I. Gotman and M. Koczek, "Pressure Assisted Reactive Synthesis Of Titanium Aluminides From Dense 50Al-50Ti Elemental Powder Blends", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 27, (1996), 2130–2135.
10. S. C. Tjong and Hayden Chen, "Nanocrystalline Materials and Coatings", Materials Science and Engineering R, vol. 45, (2004), 14–36.
11. F. H. Froes, C. Suryanarayana, K. Russel and C. G. Li, "Synthesis of Intermetallics by Mechanical Alloying", Materials Science and Engineering A, vol. 192, (1995), 612–623.
12. Y. Mishin, Chr. Herzig, "Diffusion in the Ti-Al system", Acta Materials, vol. 48, (2000), 591–562.
13. M. Sherif El-Eskandarany, "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials", William Andrew Publication, USA, (2001).
14. L. Shaw, M. Zawarach, "Effect of Process-control_agent on Mechanical Alloying of Nanostructured Alluminum Alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 34, (2003), 159–166.
15. Y. F. Zhang, L. Lu and S. M. Yap, "Prediction of The Amount of PCA for Mechanical Milling", Materials Processing Technology, vol. 89–90, (1999), 260–264.
16. S. Kleiner, F. Bertocco, F. A. Khalid and O. Beffort, "Decomposition of Process Control Agent During Mechanical Milling and Its Influence on Displacement Reactions in the Al-TiO₂ System", Materials Chemistry and Physics, vol. 89, (2005), 362–366.
17. C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science, vol. 46, (2001), 100–140.
18. L. Lu, M. O. Lai, "Mechanical Alloying", Kluwer Academic Publishers, Boston, (1998).
19. Абдильменова Е. В. Влияние температуры отжига на структуру порошкового никелида титана / Е. В. Абдильменова, О. Ю. Ваулина, С. Н. Кульков // Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения: сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции, г. Томск, 26–30 ноября 2018 г. – Томск : Изд-во ТПУ. – 2018. – С. 333–334. [Abdul'menova E. V. Vliyanie temperatury otzhiga na strukturu poroshkovogo nikelida titana / E. V. Abdul'menova, O. Yu. Vaulina, S. N. Kul'kov // Perspektivnye materialy konstruktivnogo i meditsinskogo naznacheniya: sbornik trudov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy molodezhnoy konferentsii, g. Tomsk, 26–30 noyabrya 2018 g. – Tomsk : Izd-vo TPU. – 2018. – P. 333–334. (In Russian)]
20. I. Matuła, M. Zubko and G. Dercz "Role of Sn as a Process Control Agent on Mechanical Alloying Behavior of Nanocrystalline Titanium Based Powders" vol. 13, (2020).
21. L. Y. Chen, J. Q. Xu, H. Choi, Processing and properties of magnesium containing a dense uniform dispersion of nanoparticles, Nature 528 (2015) 539.
22. M. Bououdina, Z. X. Guo, Characterization of structural stability of (Ti(H₂)+22Al +23Nb) powder mixtures during mechanical alloying, Mater. Sci. Eng., A 332 (2002) 210–222.
23. M. Bououdina, Z. Luklinska, Z. X. Guo, Effect of milling conditions on structural evolution and phase stability of [Ti(H₂)+Al+Nb] powder mixtures, Mater. Sci. Eng., A 474 (2008) 173–180.
24. T. Ungár, Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening, Scr. Mater. 51 (2004) 777–781.
25. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. A. Hsieh, Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system, J. Alloys Compd. 481 (2009) 768–775.
26. N. J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, J. Iron Steel Instit. 174 (1953) 25–28.
27. Y. Wang, H. Choo, Influence of texture on Hall-Petch relationships in an Mg alloy, Acta Mater. 81 (2014) 83–97.

**СТЕАРИН ҚЫШҚЫЛЫ МЕН ТОЛУОЛДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН Ti-Al-Nb ЖҮЙЕСІНІҢ ҰНТАҚ
ҚОСПАЛАРЫН ЖОҒАРЫ ЭНЕРГИЯЛЫ ҰНТАҚТАУ ӘДІСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ**

Е. А. Кожакметов, Н. М. Мухамедова, А. Ж. Миниязов, А. С. Уркунбай*

ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

**Байланыс үшін E-mail: urkunbay@nnc.kz*

Бұл жұмыста технологиялық процесті басқару агенттерінің Ti-Al-Nb жүйесінің ұнтақ қоспаларының морфологиясы мен құрылымдық-фазалық күйіне әсері зерттелді. Ti-Al-Nb жүйесінің ұнтақ қоспаларын ұнтақтау әдістемесін жетілдіру үшін планетарлық-шарлы диірменде стеарин қышқылы мен сұйық толуол негізіндегі технологиялық процесті басқару агенттері қосылған ұнтақтардың екі түрі дайындалды. Агенттер қосылған композицияларды ұнтақтау процесі 550 айн/мин температурада 30, 60, 120, 180 минут бойы жүргізілді.

Зерттеу барысында стеарин қышқылы мен сұйық толуолды қолдану арқылы бөлшектер морфологиясының эволюциясы ұқсас сипатта болғандығы анықталды. Агенттің стеарин қышқылы процесінің реттеушісі ретіндегі ұнтақ морфологиясының эволюциясына әсері сұйық толуолға қарағанда көбірек болды, өйткені ол ұнтақтарды суық дәнекерлеу процесін тиімдірек бәсеңдетті. Толуолды қолдана отырып, 120 және 180 минут ішінде жоғары энергиялы ұнтақтау кезінде қажетсіз карбид фазалары пайда болады.

Түйін сөздер: Жоғары энергетикалық ұнтақтау (ЖҰ), суық дәнекерлеу, химиялық агенттер, Ti-25Al25Nb (ат.%) жүйесі, диффузия.

OPTIMIZATION OF A METHOD FOR HIGH-ENERGY GRINDING OF POWDER MIXTURES OF THE Ti-Al-Nb SYSTEM IN THE PRESENCE OF STEARIC ACID AND TOLUENE

E. A. Kozhakhmetov, N. M. Mukhamedova, A. Zh. Miniyazov, A. S. Urkunbay*

Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov. Kazakhstan

**E-mail for contacts: urkunbay@nnc.kz*

In this work, the influence of process control agents on the morphology and structural-phase state of powder mixtures of the Ti-Al-Nb system was studied. To improve the technique for grinding powder mixtures of the Ti-Al-Nb system in a planetary ball mill, two types of powders were prepared with the addition of process control agents based on stearic acid and liquid toluene. The process of grinding the compositions with the addition of agents was carried out at 550 rpm/m for 30, 60, 120, 180 minutes.

During the studies, it was found that the evolution of particle morphologies using stearic acid and liquid toluene was similar. The effect of the agent as a process regulator of stearic acid on the evolution of powder morphology was greater than that of liquid toluene, since it inhibited the cold welding process of powders more effectively. During high-energy grinding using toluene for 120 and 180 minutes, undesirable carbide phases are formed.

Keywords: High energy grinding (HG), cold welding, chemical agents, system Ti-25Al25Nb (at.%), diffusion.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-91-95>

УДК 621.039.84

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРОННО-ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЛУЧАТЕЛЬНОЙ КАПСУЛЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ РАДИАЦИОННОГО ОКРАШИВАНИЯ ТОПАЗОВ В РЕАКТОРЕ ВВР-К

М. Т. Айткулов, Ш. Х. Гизатулин, А. М. Аханов, Н. К. Романова,
К. С. Киселев, А. А. Шаймерденов*, Ж. Т. Бугыбай, А. О. Бейсебаев

Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

*E-mail для контактов: aashaimerdenov@gmail.com

В данной работе представлены результаты исследования нейтронно-физических характеристик облучательной капсулы, предназначенной для радиационного окрашивания топазов. Исследования проведены в активной зоне критического стенда. Использовался сэндвич экран из порошка карбида бора и фольги тантала для отсеечения тепловых нейтронов внутри капсулы. Показано, что при использовании сэндвич экрана поток тепловых нейтронов снижается в 8 раз, а плотность потока быстрых нейтронов практически не изменяется. Активация танталового монитора снижается более чем в 2 раза. Эффект реактивности от загрузки облучательной капсулы с экраном в активную зону составляет минус 0,9% $\Delta k/k$.

Ключевые слова: топазы, критический стенд, капсула, сэндвич экран, энергетический спектр нейтронов.

ВВЕДЕНИЕ

С целью повышения эффективности радиационного окрашивания топазов в реакторе ВВР-К были рассмотрены несколько разных конструкций облучательной капсулы и на основании проведенных комплексных расчетов была выбрана конструкция облучательной капсулы, позволяющая создать условия для эффективного окрашивания топазов [1]. Однако, только расчетных данных недостаточно для заключения об эффективности конструкции облучательной капсулы. Исходя из этого, были запланированы экспериментальные работы в два этапа. На первом этапе исследуются нейтронно-физические характеристики капсулы на критическом стенде (без проверки активации камней). На втором этапе проводятся полноценные эксперименты на реакторе ВВР-К. Основной целью экспериментов на критическом стенде является определение формирования нейтронного поля внутри облучательной капсулы с заданными характеристиками. В капсуле для отсеечения тепловых нейтронов используется порошкообразный карбид бора. Для этого была изготовлена кольцеобразная матрица куда был засыпан порошок карбида бора. Важными аспектами экспериментов на критическом стенде также являются отработка технологии изготовления отсекающего экрана и изучение влияния капсулы на реактивность активной зоны.

Радиационное окрашивание топазов происходит за счет взаимодействия с быстрыми нейтронами (с энергией выше 1 МэВ), что приводит к формированию радиационно-индуцированных дефектов в кристаллической решетке топазов. Тепловые и эпитепловые нейтроны взаимодействуя с примесями, содержащимися в топазах, образуют радионуклиды. Такая активация радионуклидов приводит к увеличению времени охлаждения/отстоя камней и соответственно к увеличению времени оборота камней (время поставки Заказчику). [2–5].

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных работ, проведенных на критическом стенде с макетом облучательной капсулы. Полученные результаты будут основой для разработки программы экспериментальных работ на реакторе ВВР-К.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Облучательная капсула представляет собой капсулу с радиационным сэндвич экраном (рисунок 1). Капсула изготовлена из алюминиевого сплава САВ-1. Радиационный сэндвич экран состоит из внешнего танталового экрана толщиной 0,1 мм и внутреннего экрана из карбида бора толщиной 1 мм. Используются боковые и торцевые экраны. Капсула имеет отверстия для протока теплоносителя и охлаждения топазов. Высота полезного объема в капсуле составляет 50 мм, с учетом установленного экрана.

Карбид бора используется в качестве порошка и для сохранения кольцеобразной и дисковой формы экрана были изготовлены соответствующие матрицы из алюминиевого сплава САВ-1. Кольцеобразная форма экрана представляет собой два коаксиальных цилиндра с зазором 1 мм, в который засыпается порошок карбида бора. Дисковая форма экрана представляет собой два диска с зазором 1 мм, в который также засыпается порошок карбида бора. Засыпная плотность карбида бора составила 1,53 г/см³. После засыпки порошка в формы они герметизировались с помощью аргонодуговой сварки.

Танталовый экран был изготовлен из металлической фольги тантала. Плотность тантала составляет 16,65 г/см³.

Порядок загрузки экранов в капсулу был следующий: загружаются нижние торцевые экраны из карбида бора и тантала, затем устанавливаются боковые экраны и далее сверху устанавливаются верхние торцевые экраны.



Рисунок 1. Компоненты облучательной капсулы:
(а) капсула, (б) боковой экран из тантала, (в) торцевой экран из карбида бора, (г) боковой экран из карбида бора, (д) торцевой экран из тантала

Качество изготовленного экрана из карбида бора было проверено с помощью неразрушающего метода нейтронной радиографии на установке ТИТАН [7]. Проведены радиографические/томографические исследования внутренней структуры экрана и изучено распределение порошка карбида бора в алюминиевой матрице. При нейтронной радиографии исследуемый объект облучается коллимированным потоком нейтронов, где различие в нейтронных сечениях поглощения для разных элементов объекта дает информацию о внутреннем распределении неоднородностей исследуемых материалов [8].

Облучательная капсула была установлена в ячейку 9-9 (центральная позиция) активной зоны критического стенда (см. рисунок 2). Критический стенд является реактором нулевой мощности и предназначен для моделирования активных зон легководных реакторов и исследования нейтронно-физических характеристик различных конфигураций активных зон и конструкций экспериментальных устройств [6]. Критический стенд состоит из критической сборки и комплекса аппаратуры для контроля ядерно-физических процессов. Критическая сборка позволяет моделировать активную зону исследовательского реактора ВВР-К. Основные физико-технические характеристики критического стенда приведены в таблице 1.

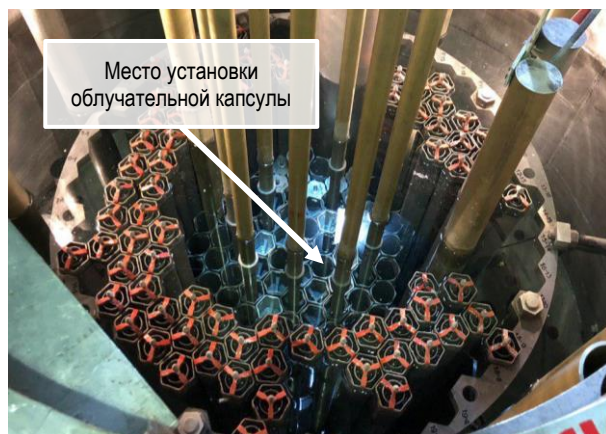


Рисунок 2. Активная зона критического стенда

Для измерения энергетического распределения нейтронов в капсуле применялся нейтронно-активационный метод, суть которого заключается в облучении в исследуемом нейтронном поле активационных детекторов и дальнейшем измерении наведенной активности детектора, и последующем определении плотности потока нейтронов [9].

Таблица 1. Характеристики критической сборки

Тип реактора	баковый
Тепловая мощность, Вт	100
Отражатель	легкая вода и/или бериллий
Замедлитель	легкая вода и/или бериллий
Максимальный поток тепловых нейтронов, см ⁻² с ⁻¹	3·10 ⁹
Максимальный поток быстрых нейтронов, см ⁻² с ⁻¹	2·10 ⁸
Топливная композиция	UO ₂ +Al
Обогащение по изотопу U-235, %	19,7
Диаметр экспериментальных каналов, мм	65, 96, 140

Исследование энергетического спектра нейтронов в капсуле проводилось для двух областей: тепловая область ($E_n < 0,625$ эВ) и быстрая область ($E_n > 1,15$ МэВ). Плотность потока тепловых нейтронов измерялась с помощью активационных детекторов из золота, активация которых проходила по ядерной реакции радиационного захвата $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$. Детекторы из золота облучались в кадмиевых экранах и без них. По разности наведенной активности в золотых детекторах в кадмиевом экране и без него определялась плотность потока тепловых нейтронов. Плотность потока быстрых нейтронов измерялась с помощью активационных детекторов из индия, активация которых проходила по следующей ядерной реакции $^{115}\text{In}(n,n')^{115m}\text{In}$. Детекторы из индия облучались в кадмиевых экранах. При этом индиевый детектор является пороговым. Детекторы располагались внутри капсулы и среди топазов. Плотность потока нейтронов рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Phi = \frac{S}{\varepsilon \cdot \varphi \cdot t_{изм}} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{10^{24}}{\sigma} \times \frac{t_{изм} \cdot \lambda}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_{обл}}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_{изм}}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_{охл}}}, \quad (1)$$

где η – количество ядер на детектор, $t_{обл}$ – время облучения, λ – постоянная распада, $t_{изм}$ – время измерения, $t_{охл}$ – время охлаждения, σ – эффективное сечение, S – площадь пика, ε – эффективность регистрации, φ – квантовый выход;

Дополнительно использовался танталовый монитор для оценивания его активации при разных конфигурациях облучательной капсулы. Монитор представляет собой тонкую пластину из фольги тантала с размером 5×2 мм.

Наведенная активность гамма-излучения активационных детекторов измерялась с помощью широкодиапазонного (от 3 кэВ до 3 МэВ) германиевого гамма-спектрометра Canberra GX 2518, с относительной эффективностью 25%. Перед началом работ гамма-спектрометр был откалиброван набором образцовых источников ОСГИ, по изотопам Eu-152, Cs-137, Co-60.

Следует отметить, что при исследовании энергетического спектра нейтронов были использованы натуральные бесцветные топазы (страной происхождения топазов является Бразилия). Они загружались в капсулу. Хотя интенсивности потока нейтронов на критическом стенде недостаточно для их окрашивания, они использовались для формирования реальных условий при радиационном окрашивании топазов в реакторе ВВР-К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Неразрушающим методом исследована внутренняя структура экрана из карбида бора. Результаты исследования показали, что получена хорошая однородность распределения порошка карбида бора внутри экрана (рисунок 3). Коэффициент неравномерности засыпки по высоте не превышает 9%.

Исследовано распределение плотности потока нейтронов для двух энергетических групп и для четырех конфигураций капсулы:

- Вариант 1: капсула без экрана, т.е. пустая капсула;
- Вариант 2: капсула с топазами;
- Вариант 3: капсула с экраном из карбида бора и топазами;
- Вариант 4: капсула с сэндвич экраном и топазами.

Облучение активационных детекторов проводили при мощности критического стенда около 40 Вт и не менее трех раз для каждого типа измерения и дальнейшего определение плотности потока нейтронов осуществлялось по формуле (1). Полученные результаты энергетического распределения нейтронов приведены в таблице 2. Следует отметить, что данные,

приведенные в таблице 2, соответствуют усредненным значениям плотности потока нейтронов.

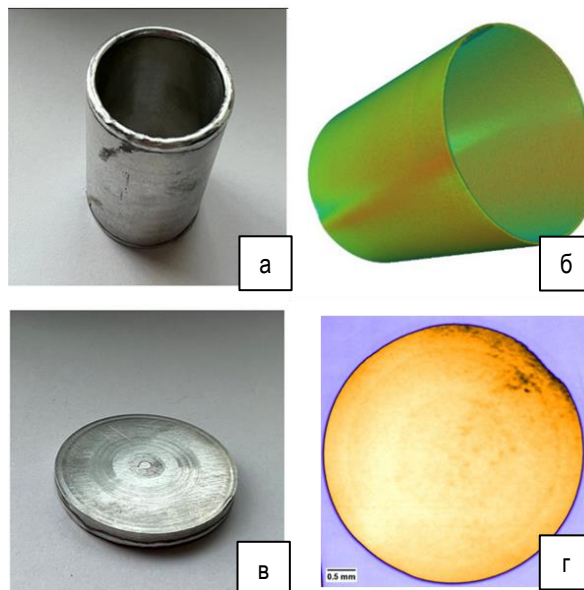


Рисунок 3. Экран из карбида бора: (а) фото бокового экрана, (б) томографический снимок экрана, (в) фото торцевого экрана, (г) радиографический снимок торцевого экрана

Таблица 2. Плотность потока тепловых и быстрых нейтронов в капсуле

Конфигурация	Плотность потока нейтронов, см ⁻² с ⁻¹	
	$E_n < 0,625 \text{ эВ}$	$E_n > 1,15 \text{ МэВ}$
Вариант 1	$(1,28 \pm 0,11) \cdot 10^9$	$(2,38 \pm 0,20) \cdot 10^8$
Вариант 2	$(8,76 \pm 0,62) \cdot 10^8$	$(2,45 \pm 0,19) \cdot 10^8$
Вариант 3	$(1,72 \pm 0,14) \cdot 10^8$	$(2,15 \pm 0,18) \cdot 10^8$
Вариант 4	$(1,54 \pm 0,62) \cdot 10^8$	$(2,28 \pm 0,17) \cdot 10^8$

Из таблицы 2 видно, что при использовании сэндвич экрана плотность потока тепловых нейтронов снижается более чем в 8 раз (или в 5,7 раз при сравнении с заполненной камнями капсулы), что также приведет к снижению активации примесей, содержащихся в топазах. При этом плотность потока быстрых нейтронов снижается незначительно, на 4%.

Другим важным аспектом проверки эффективности разработанной конструкции капсулы является исследование активации примесей в камнях. Для этого использовался монитор из тантала, а также определялся радионуклидный состав камней, использованных в экспериментах на критическом стенде. Динамика изменения гамма-активности монитора из тантала при изменении конфигурации капсулы показана на рисунке 4.

Из рисунка 4 видно, что использование сэндвич экрана приводит к уменьшению активации монитора из тантала в 2,2 раза, что приведет к уменьшению времени охлаждения (отстоя) камней в 2 раза (по данному радиоизотопу).

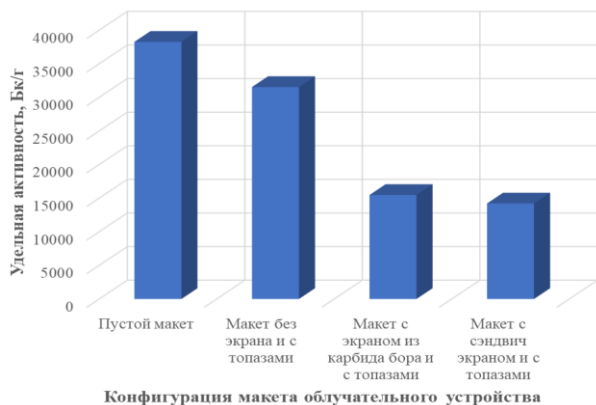


Рисунок 4. Динамика изменения наведенной активности монитора из тантала

Проведен радионуклидный анализ топазов. Обнаружены только три эмиттера гамма-излучения: Ga-72, Na-24 и Ta-182 (см. рисунок 5). Количественная оценка приведена в таблице 3.

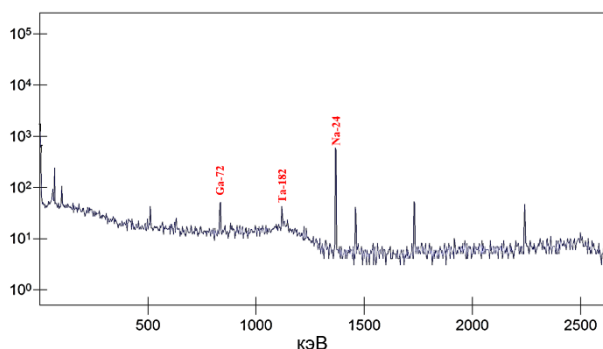


Рисунок 5. Гамма-спектр топазов, облученных в критическом стенде

Таблица 3. Радионуклидный состав топазов после облучения в капсуле с разными конфигурациями экранов

Тип макета	Удельная активность, Бк/г		
	Ga-72 ($T_{1/2}=14,1$ ч)	Na-24 ($T_{1/2}=14,9$ ч)	Ta-182 ($T_{1/2}=114$ д)
Вариант 1	1290±70	28658±1146	23±3
Вариант 3	316±16	12600±447	15±4
Вариант 4	302±43	13666±548	ниже предела обнаружения

Из данных, приведенных в таблице 3, отчетливо видно снижение активации примесей в топазах (не менее, чем в два раза). Данные, приведенные в таблице 3, соответствуют концу облучения. Наведенная активность тантала (Ta-182) ниже пределов чувствительности гамма-спектрометра при использовании сэндвич экрана. Из чего можно сделать вывод, что тантал практически не активировался. Но в случае других нуклидов прослеживается существенное снижение активностей после облучения в капсуле с сэндвич экраном. Конечно же полноценную эффективность разработанного экрана можно будет определить по экспериментам на реакторе ВВР-К (такие работы запланированы на следующем этапе работ) так

как из-за маленькой мощности критического стенда примеси в топазах активируются незначительно.

Еще одной важной нейтронно-физической характеристикой является эффект реактивности, вносимый от загрузки/выгрузки облучательной капсулы в/из активной зоны. Данная характеристика влияет на ядерную безопасность реактора. Экспериментальное значение эффекта реактивности от загрузки макета облучательной капсулы с сэндвич экраном в активную зону составило минус 0,9% $\Delta k/k$.

Выводы

В данной работе приведены результаты исследования энергетического распределения нейтронов в облучательной капсуле с различными конфигурациями. Плотность потока тепловых нейтронов в капсуле с топазами составила $1,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, а плотность потока быстрых нейтронов $2,4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. При использовании экрана из карбида бора плотность потока тепловых нейтронов снижается в 7 раз, а плотность потока быстрых нейтронов на 11%. А при использовании сэндвич экрана из карбида бора и тантала плотность потока тепловых нейтронов снижается в 8 раз, а плотность потока быстрых нейтронов на 4%. Кроме того, использование монитора из тантала показывает снижение его активности более чем в 2 раза. Результаты радионуклидного анализа облученных топазов показали, что происходит уменьшение наведенной активности радиоизотопов Ga-72, Na-24 и Ta-182 не менее чем в 2 раза. Однако, из-за малой мощности критического стенда топазы не окрашиваются и слабо активируются, что делает невозможным оценивание влияния экрана на активацию камней. Загрузка капсулы с сэндвич экраном и топазами приводит к введению отрицательной реактивности равной 0,9% $\Delta k/k$, что необходимо учитывать при проведении перегрузочных работ.

Финансирование

Данное исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. BR10965174).

Благодарности

Авторы благодарят Кенесарина Мурата за помощь в проведении нейтроннографических исследований на установке TITAN.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. A.M. Akhanov, M.T. Aitkulov, D.S. Sairanbayev, Sh.Kh. Gizatulov, N.K. Romanova, A.A. Shaimerdenov, Y.V. Chikhray, Zh. Ualzhayev, T.K. Zholdybayev, Irradiation capsule design for neutron coloration of topaz in a WWR-K reactor, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 190, 2022, 110472, ISSN 0969-8043 <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110472>.
2. Leal A.S., Krambrock K., Ribeiro L.G.M., Menezes M.A., Vermaercke P., Sneyers L., 2007. Study of neutron irradiation-induced colors in Brazilian topaz. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 580, 423–426. <https://doi.org/doi:10.1016/j.nima.2007.05.069>

3. International Atomic Energy Authority (IAEA), 2001. The Applications of Research Reactors IAEA-TECDOC-1234. IAEA.
4. Mohamed Nader M.A., Gaheen M.A., 2016. Design of fast neutron channels for topaz irradiation. Nuclear Engineering and Design. 310, 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.11.001>
5. Baitelesov S.A., Ibragimova E.M., Kungurov F.R., Salikhbaev U.S., 2011. Effect of the VVR-SM neutron spectrum on the radioactivity and color of natural topazes. Atomic Energy. 109, 355–361.
6. А. А. Шаймерденов, Ф.М. Аринкин, Ш.Х. Гизатулин, Д.С. Дюсамбаев, С.Н. Колточник, П.В. Чакров, Л.В. Чекушина, И.В. Шаманин Пуск и нейтронно-физические характеристики критического стэнда РГП «Институт ядерной физики» РК с низкообогащенной активной зоной // Альтернативная энергетика и экология, № 23 (187), С. 51–59, – Саров, Россия – 2015. [A. A. Shaymerdenov, F.M. Arinkin, Sh.Kh. Gizatulin, D.S. Dyusambayev, S.N. Koltochnik, P.V. Chakrov, L.V. Chekushina, I.V. Shamanin Pusk i neytronno-fizicheskie kharakteristiki kriticheskogo stenda RGP «Institut yadernoy fiziki» RK s nizkoobogashchennoy aktivnoy zonoj // Al'ternativnaya energetika i ekologiya, No. 23 (187), P. 51–59, – Sarov, Rossiya – 2015. (In Russian)]
7. D.S. Dyussambayev, M.T. Aitkulov, A.A. Shaimerdenov, B. Mukhametuly, K. Nazarov, A. Kaestner, N. Pessoa Barradas, D.S. Sairanbayev, A.S. Dikov, E.M. Bazarbayev, TITAN neutron imaging facility performance, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 1039, 2022, 167078, ISSN 0168-9002, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.167078>.
8. Nazarov K.M., Mukhametuly B., Kichanov S.E., Zholdybayev T.K., Shaimerdenov A.A., Karakozov K.B., Dyussambayev D.S., Aitkulov M.T., Yerdauletov M., Napolskiy P., Kenessarin M., Kalymkhan E.K., Imamverdiyev N.A., Jabarov S.H. Non-destructive analysis of materials by neutron imaging at the TITAN facility / Eurasian Journal of Physics and Functional Materials 2021, 5(1), 6–14
9. Aitkulov M.T., Dyussambayev D.S., Romanova N.K., Gizatulin Sh. Kh., Shaimerdenov A.A., Bugybay Zh. T., Kisselyov K.S. and Beisebayev A.O., Measurement of the spatial-energy distribution of neutrons in the irradiation channel of the critical facility / 2022 J. Phys.: Conf. Ser. 2155 012021

ССР-Қ РЕАКТОРЫНДА ТОПАЗДАРДЫ РАДИАЦИЯ АРҚЫЛЫ ТҮСІН ӨЗГЕРТУГЕ ТАҒАЙЫНДАЛҒАН СӘУЛЕЛЕНДІРУ КАПСУЛАСЫНЫҢ НЕЙТРОНДЫҚ-ФИЗИКАЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

**М. Т. Айтқұлов, Ш. Х. Гизатулин, А. М. Аханов, Н. К. Романова,
К. С. Киселев, А. А. Шаймерденов*, Ж. Т. Бұғыбай, А. О. Бейсебаев**

Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

**Байланыс үшін E-mail: aashaimerdenov@gmail.com*

Бұл мақалада ССР-Қ реакторында топаздардың түсін радиация арқылы өзгертуге арналған сәулелендіру капсуласының нейтрон-физикалық сипаттамаларын зерттеудің нәтижелері ұсынылған. Зерттеу сындық стэндтің белсенді аймағында жүргізілді. Капсуланың ішіндегі жылу нейтрондарын бөлу үшін ұнтақты карбид борынан және тантал фольгасынан тұратын сэндвич экран пайдаланылды. Сэндвич экранды пайдаланған кезде жылу нейтрондарының тығыздығы 8 есе төмендейтіні, ал жылдам нейтрондар тығыздығы өзгермейтіндігі көрсетілген. Тантал монитормының белсенділігі екі еседен көп төмендейді. Сәулелендіру капсуласын белсенді аймаққа салған кездегі реактивтілік әсерінің мәні минус 0,9% $\Delta k/k$ құрады.

Түйін сөздер: топаз, сындық стэнд, капсула, сэндвич экран, нейтрондардың энергетикалық спектрі.

INVESTIGATION OF NEUTRON-PHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE IRRADIATION CAPSULE DESIGNED FOR RADIATION COLORING OF TOPAZ IN THE WWR-K REACTOR

**M. T. Aitkulov, Sh. Kh. Gizatulin, A. M. Akhanov, N. K. Romanova,
K. S. Kisselyov, A. A. Shaimerdenov*, Zh. T. Bugybay, A. O. Beisebayev**

Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

**E-mail for contacts: aashaimerdenov@gmail.com*

This paper presents the results of the study of neutron-physical characteristics of an irradiation capsule designed for radiation coloring of topazes. The studies were performed in the core of the critical facility. Sandwich screen made of boron carbide powder and tantalum foil was used to cut off thermal neutrons inside the capsule. It is shown that using sandwich screen the thermal neutron flux is reduced by 8 times, and the fast neutron flux density is practically unchanged. The activation of the tantalum monitor is reduced by more than a factor of 2. The reactivity effect from loading the irradiation capsule with the screen into the core is minus 0.9% $\Delta k/k$.

Keywords: topazes, critical facility, capsule, sandwich screen, neutron energy spectrum.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-96-102>

УДК 544.022.6

INFLUENCE OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF ACTIVATED CARBON “BAU-A” GRADE WITH HYDROGENIC ACID ON ITS SURFACE STRUCTURE

E. Shaimardan^{1,2}, S. K. Kabdrakhmanova^{1*}, M. M. Beisebekov², B. S. Selenova¹,
N. Kantay³, K. Akatan³, Zh. Imangazinova⁴, S. Sydykbayeva⁴, Zh. Sagdollar³

¹ Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

² Scientific Center of Composite Materials, Almaty, Kazakhstan

³ S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

⁴ I. Zhansugurov Zhetysay University, Taldykorgan, Kazakhstan

*E-mail for contacts: sanaly33@mail.ru

Activated carbon is often used as a carrier, in the manufacture of catalysts and as a sorbent in medicine and pharmaceuticals, as well as in the purification of natural and waste water from various compounds and the concentration of metal ions in the metallurgical industry. A variety of applications for activated carbon causes different requirements for it. The sorption, structural and textural characteristics predetermine the main properties of activated carbon. Improvement of any characteristics of activated carbons, in order to create materials with the required performance properties, is carried out by surface modification with various agents. In this work, liquid-phase oxidation of commercial activated carbon of the brand “BAU-A” with hydrochloric acid was carried out to improve its surface structure and morphology. The IR spectroscopy established oxygen-containing hydroxyl and phenolic, as well as carboxylic, lactone and quinone groups after modification with hydrochloric acid. This in turn affected the morphology of the coal material, which became relatively organized and distinct. Pore volumes after modification with hydrochloric acid decreased to 4.264–5.778 μm , macrocell sizes correspond to 31.57–73.32 μm . XRD analysis has established a decrease in the intensity of areas 20 – 29° and 43° after modification, indicating the removal of certain minerals with a specific crystal structure, such as Na, Ca and Mg.

Keywords: *modification, hydrochloric acid, textural characteristics, morphology, activated carbon.*

1. INTRODUCTION

In recent years, porous activated commercial carbons have been used in many studies and interest in them is increasing. Due to the developed porosity, activated carbon is of great practical importance as an applied material [1].

Activated carbon is an amorphous carbon with a highly developed porous structure, large specific surface, various chemical characteristics and high surface activity [2]. It is used as an adsorbent [3], catalyst carrier [4], electrode material [5], as well as for separation, concentration and decolorization [6]. The surface of activated carbon reacts with strong oxidizing agents at the appropriate temperature to improve the content of oxygen-containing functional groups such as carboxyl, phenolic hydroxyl, ether and carbonyl, to increase the polarity and increase the hydrophilicity of the surface [7]. Commonly used basic oxidizing agents are HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₃, H₂O₂ etc. [8]. Various oxidizing agents change the types and amount of oxygen functional groups on the surface by interacting with activated carbon. The higher the oxidation state, the greater the number of oxygen functional groups [9].

An important step in the development of catalytic systems is the search for a catalyst support, which has a great influence on the structure and catalytic properties of the systems. One of the most promising materials for use in catalysis are carbon carriers, which is due to their purity, developed porous structure, high specific surface area and reactivity. Carbon materials are resistant to the

action of acidic and alkaline media, they compare favorably in terms of technical, economic and environmental aspects, as well as in terms of the technology for extracting components from spent catalysts [10–11].

Activated carbon (AC) is widely used as a carrier in the production of catalysts for the disposal of persistent organic pollutants [12–13]. This is primarily due to the high porosity and specific surface area (500–2500 m²/g), which is the optimal parameter for the adsorption of pollutants. In addition, activated carbon can be obtained from naturally occurring, easily renewable materials (e.g. coconut, hardwood, bamboo, lignite, peanut husk, rice husk, coconut heart, etc.) [14].

Therefore, the introduction of a certain functional group and a change in the pore structure by physical and chemical transformation of activated carbon will expand the scope of its application and allow obtaining multi-purpose, functional and high-quality activated carbon.

In this work, commercial charcoal of the brand “BAU-A” was investigated, modified and the physical and chemical properties were studied before and after modification.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

For the study, commercial charcoal of the “BAU-A” brand (STST 6217-74, Russia) was chosen: adsorption activity for iodine is not less than 60%, ash mass fraction and moisture mass fraction, are not more than 6%. The hydrochloric acid was used as a modifier HCl 35%

(STST 3118-77, Russia). The reagents were used without further purification.

2.2 Activated carbon modification "BAU-A"

Activated carbon (AC) was modified with hydrochloric acid, concentration 35% in ratios AC:acid – 1:3 (mass.) by continuous stirring at a temperature of 90 °C for two hours [15]. After cooling, the suspension is washed with deionized water at a temperature of 25 °C to pH=6 and placed in a desiccator for 24 hours. After the time has elapsed, they are calcined in an oven at a temperature of 130–150 °C for 4 hours. After the modification, modified AC is designated as AC_m.

2.3 FTIR spectroscopy

The chemical structure of AC and AC_m was studied by IR spectroscopy. FTIR analysis was performed on a spectrometer FTIR FT-801 (Simex, Russia), with a resolution of 1 cm⁻¹ and a wavelength 500–4000 cm⁻¹ according to the standard procedure with the production of a tablet with potassium bromide in a ratio of 1/10 substances, at a temperature of 25 °C and a number of scans of 100. Before use, potassium bromide was crushed and calcined at 200 °C for 3 hours.

2.4 Scanning electron microscopy

The morphology and structure of samples of the original AC and modified AC_m were studied on a Zeiss Auriga Crossbeam 540 high-vacuum scanning electron microscope (Germany). The elemental composition of the carrier and catalysts was determined on an energy-dispersive particle distribution analyzer "Thermo Fisher Scientific" (USA).

2.5 Adsorption porosimetry

The textural characteristics of AC and AC_m before and after modification were determined using adsorption porosimetry (low-temperature nitrogen adsorption) on Autosorb 1 (Quantachrome Instruments, USA) and ASAP-2020 (Micromeritics, USA) devices after preliminary evacuation for 20 hours at a temperature of 200–220 °C for sample degassing, followed by experimental data processing by BET and BJH methods (Barrett-Joyner-Halenda). In order to determine the dependence of V on P at a constant temperature (adsorption isotherm), the adsorbent (sample) is degassed in vacuum at a temperature of 200–300 °C. The specific surface area was measured using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The error in measuring the specific surface area (Δ) of standard samples on the above instrument is ±2.8 rel. %. The distribution of total volume and pore size was determined by the Barrett-Joyner-Halend (BJH) method from the desorption isotherm curve. The BJH method is used to generate adsorption and desorption isotherm curves and pore volume size distributions in porous materials.

2.6 X-ray diffractometry

The crystal structures of substances studied by X-ray diffraction on X'PertPRO diffractometer (Malvern Panalytical Empyrean, Netherlands) using monochromatized copper (CuKα) radiation with a scan step of 0.02°,

K-Alpha1 [Å] 0.1542. The measurement angle was 10–45°, the X-ray tube voltage was 45 kV, the current intensity was 30 mA, and the measurement time at each step was 0.5 s and an aluminium rectangular multi-purpose sample holder ((PW1172/01) was used for the measurement in reflection mode.

2.7 TGA analysis

The thermal characteristics of the original and modified activated carbon were studied on a differential thermogravimetric analyzer STA449C (NETZSCH, Germany) in an argon atmosphere within the temperature range of 30±5–700±5 °C. The heating rate was 10±1 °C/minutes and mass of the samples was about 20±2 mg.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Physical and chemical characteristics of AC and AC_m

The IR spectra of the initial activated carbon AC are characterized by the presence of a weak line at 2904–1053 cm⁻¹, corresponding to the stretching vibration of the C–H bond and a weak absorption of the stretching vibration of 3500 cm⁻¹, characteristic of the OH group of carboxylic acid, phenols and adsorbed water (Figure 1a).

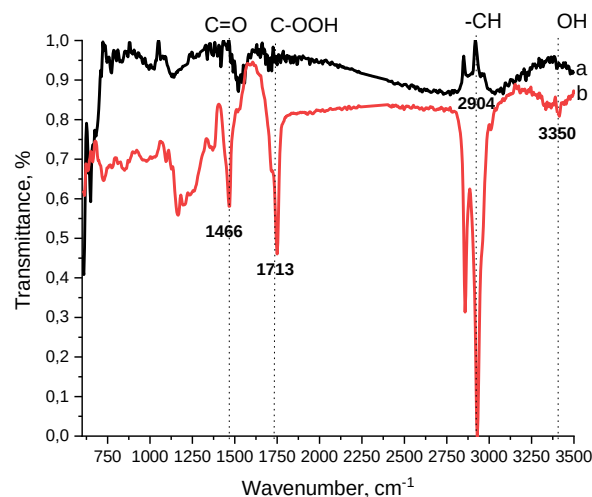


Figure 1. IR spectra: initial AC (a); activated carbon modified by hydrochloric acid AC_m (b)

After modification of AC with hydrochloric acid (AC_m) increases the phenolic hydroxyl group (Figure 1b). In spectrum of AC_m there is a band in the region of 1713 cm⁻¹, related to the C=O stretching vibrations of carboxylic and lactone groups (Figures 1 and 2). The band in the AC_m spectrum at 1495 cm⁻¹ can be attributed to strongly conjugated carbonyls (quinone group) and ν(C=C) vibrations in the aromatic ring. The results obtained are in good agreement with previous studies.

The acid treatment of activated carbon removes ions such as Ca, Mg, K and thus increases the carboxyl groups, which contributes to an increasing in polarity. In general, during acid modification, the nature of the surface and the porosity of activated carbon undergoes a certain change, while maintaining the original structure.

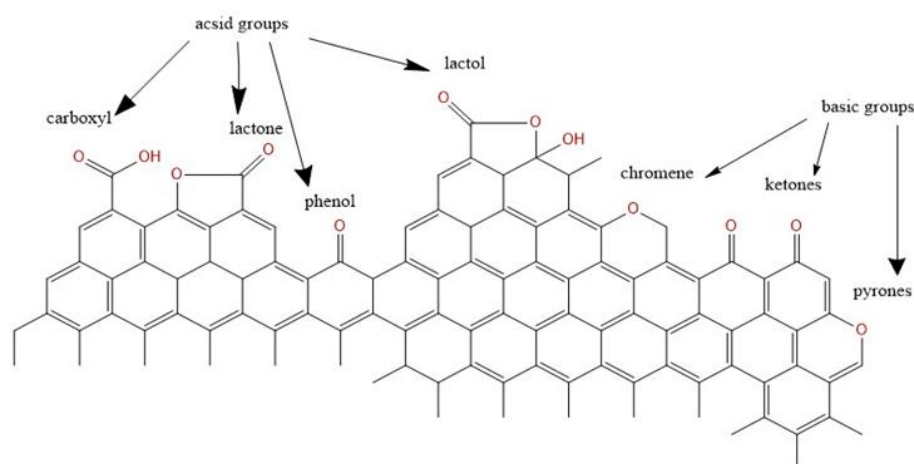


Figure 2. A fragment of the structural formula of modified activated carbon AC_m

The results of SEM with energy dispersive analysis are shown in Figures 3a–3b and in Table 1. The initial **AC** is heterogeneous in its dispersed and morphological composition and has a capillary-tubular structure. Separate fragments are characterized by a sieve-like structure with through cylindrical holes with small white particles on the surface of the pores (Figure 3a). The pores are characterized by relatively the same shape, their sizes are in the range of 1.517–10.97 microns.

The modification of activated carbon with hydrochloric acid resulted in a slight change in the morphology of the carbon material (Figure 3b). A decrease in the number of various fragments is observed. The cellular-porous structure became relatively organized and clear, the number of white particles on the surface of the pores decreases. There is an increase in the number of pores that have acquired the correct shape and the same size. It has been established that hydrochloric acid modification of “BAU-A” activated carbon leads to the destruction of pore walls, contributing to the transition from micro- and mesopores to macropores, which is consistent with previous studies [16–17]. Pore volumes after modification with acid are in the range of 4.264–5.778 μm , the partition between the pores has a size of 1.618–3.580 μm (Figure 3b). In places, a macrocell is observed, the dimensions of which correspond to 31.57–73.32 microns (Figure 3b).

Comparative data of EDS analysis indicates the absence of elements such as calcium, magnesium, potassium, sulfur and phosphorus after modification with hydrochloric acid (Figure 3a and 3b, Table 1). This agrees with the results of X-ray diffraction analysis, which are presented below. There is also a decrease in the carbon content, while the oxygen content increases (Table 1).

Table 1. Results of EDS analysis of the initial **AC** and hydrochloric acid-modified activated carbon AC_m

Sample	Elements (mass., %)						
	C	O	K	Mg	Ca	S	P
AC	89,85±0,06	8,39±0,07	0,71±0,01	0,24±0,01	0,57±0,01	0,05±0,00	0,19±0,01
AC_m	80,21±0,03	19,79±0,06	–	–	–	–	–

Textural characteristics of the initial and modified activated carbon according to nitrogen adsorption isotherms are presented in Table 2 and in Figures 4–5. According to the obtained data, the initial activated carbon can be classified as mesoporous (Table 2). As can be seen from Table 2, when activated carbon is modified, the specific surface area of the sample decreases from 280.8 to 233.8 m^2/g , with a corresponding decrease in the total pore volume from 0.22 to 0.19 ml/g and the pore size from 141.19 up to 122.12 nm. The initial and modified activated carbon has a similar pore size distribution (Figure 4). Both samples contain mesopores down to 19 nm with an additional peak at 26 nm indicating the presence of some macropores.

Table 2. Characteristics of the porous structure of the initial **AC** and hydrochloric acid-modified activated carbon AC_m

Sample	SW (specific pore surface), m^2/g	Dv(r) (Pore Radius – pore size), nm	V _p (total pore volume), ml/g
AC	280,8	141,19	0,19
AC_m	233,8	122,12	0,22

The treatment of activated carbon with hydrochloric acid increases its adsorption capacity, due to the dissolution of inorganic constituents, and the oxidation of precipitated carbon, as determined by an increase in the oxygen content after **AC** modification by SEM with EDS analyzes (Table 1). This, in turn, affects the porous structure of coal, being localized in the walls of the pores. Liquid-phase modification of activated carbon with concentrated acid increases the number of oxygen functional groups on the surface of carbon, which we have established by IR spectroscopy, with a slight change in the porous structure of activated carbon (Figures 1–2).

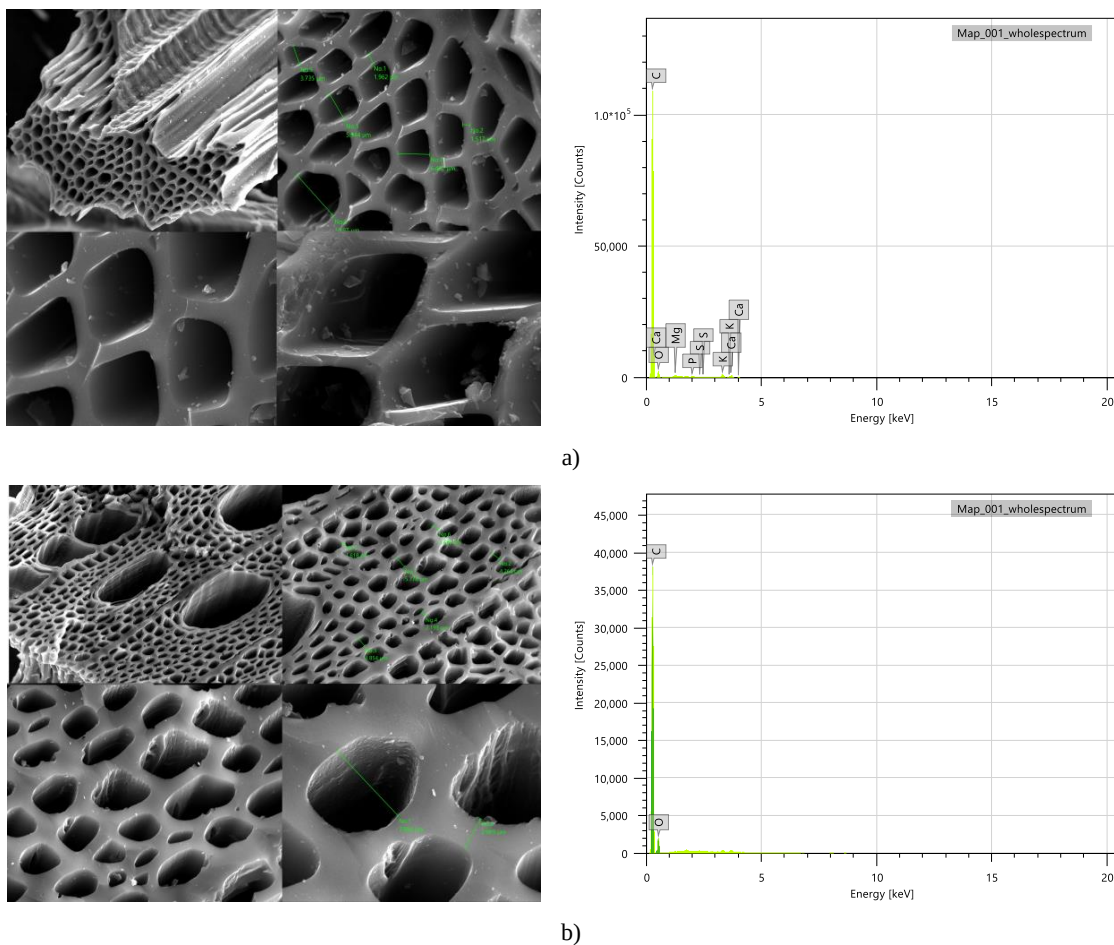


Figure 3. SEM microphotographs with EDS analyses: initial AC (a); hydrochloric acid modified activated carbon AC_m (b)

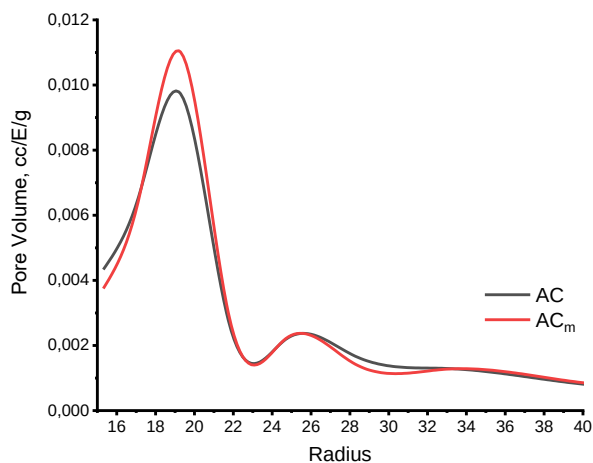


Figure 4. Distribution of pores by size of the initial and modified with hydrochloric acid activated carbon AC_m

The nitrogen adsorption curve belongs to type IV and confirms it as a mesoporous material with the possible presence of interparticle pores (Figure 5). The adsorption and desorption isotherms for the original AC sample are slightly higher than for the modified AC_m sample, which indicates that the total pore volume of AC is greater than.

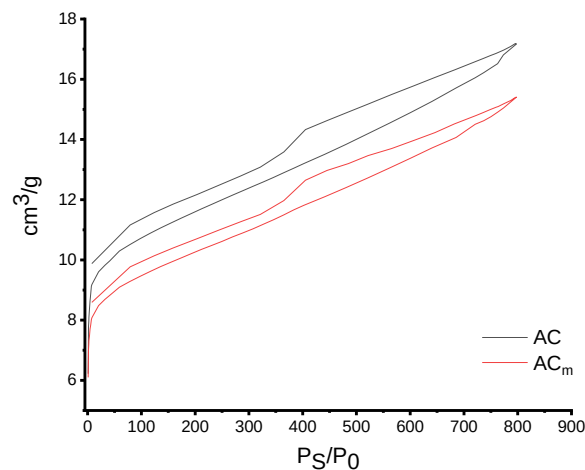


Figure 5. N₂ adsorption-desorption isotherms of the initial and modified activated carbon

SEM data with energy dispersive analyzers and texture characteristics are confirmed by the results of X-ray phase study. X-ray phase analysis of AC and AC_m are presented in Figures 6a and 6b. The X-ray diffraction pattern of AC and AC_m has a similar appearance (Figures 6a and 6b). The activated charcoal is naturally amorphous. According to

the obtained X-ray pattern of the original AC, the diffraction peaks, $2\theta - 23^\circ$ (002), 29° ($\bar{2}04$), 43° (101) and 50° (151) indicate a disordered amorphous structure of the substance, which is in good agreement with previous studies [18–20]. The initial AC is characterized by a monoclinic carbon lattice C (002), C (101) and Miller indices C–H–O ($\bar{2}04$) and C–H–O (151), the intensity of which after modification decreases in the regions $2\theta - 29^\circ$ and 43° . This indicates a decrease in some minerals with a certain crystal structure, such as Na, Ca and Mg. After modification with hydrochloric acid, AC_m retains its original amorphous state (Figure 6b). This confirms the broad peaks in the 2θ region at 23.86° ($d - 3.71$), 44.08° ($d - 2.00$) and 51.45° ($d - 1.77$). It should be noted that the peak in the region $2\theta - 29^\circ$ ($\bar{2}04$) disappeared, which indicates the absence of phosphate and polyphosphate bonds after modification. Perhaps this is due to the hydrochloric acid decomposition of phosphates and polyphosphates during the modification of activated carbon.

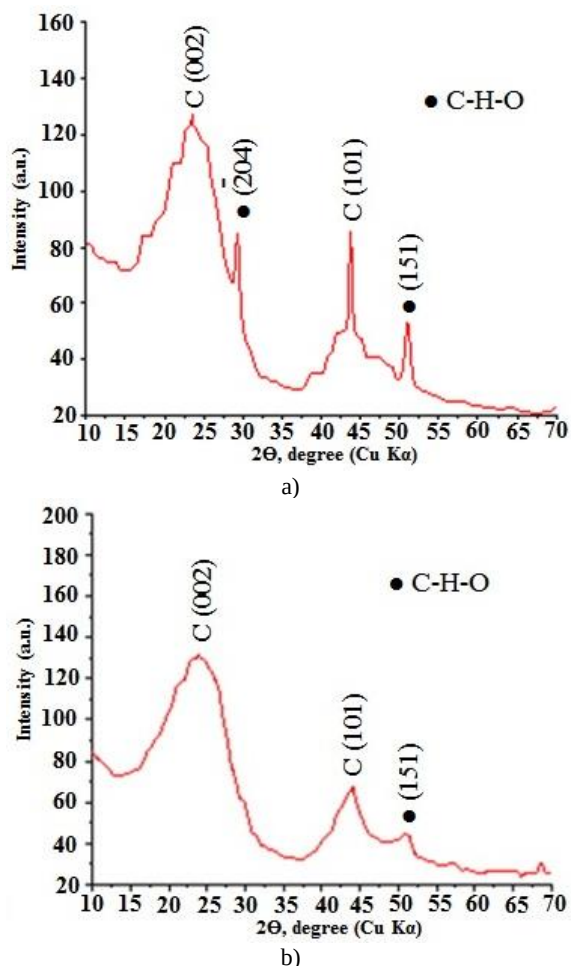


Figure 6. XRD diffraction of: initial AC (a); activated carbon modified with hydrochloric acid AC_m (b)

Figure 7 shows the results of thermogravimetric analysis of the initial and modified activated carbon of the "BAU-A" brand. As shown in Figure 7, the decrease

in the bulk of the initial activated carbon occurs in the temperature ranges of $40\text{--}150^\circ\text{C}$ and $250\text{--}700^\circ\text{C}$. A sharp decrease in mass in the low-temperature zone, i.e. between $40\text{--}120^\circ\text{C}$, is due to the evaporation of moisture, i.e. release of surface and adsorption water. In the temperature range of $120\text{--}700^\circ\text{C}$, there is a gradual decrease in the mass of the initial "BAU-A", which is due to the combustion of organic compounds (Figure 7a). After modification with hydrochloric acid, there is a sharp decrease in the bulk in the temperature range of $220\text{--}250^\circ\text{C}$ compared to the initial AC (Figure 7b).

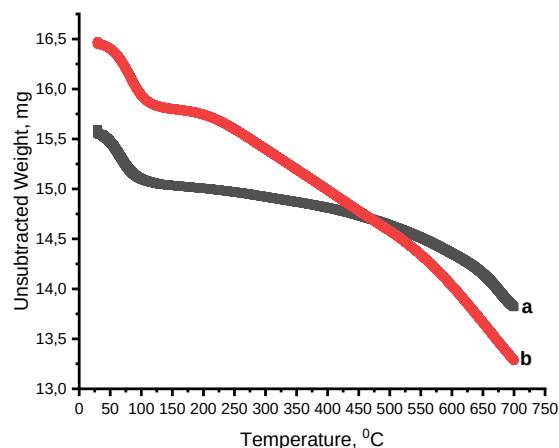


Figure 7. TGA curves of initial AC (a) and hydrochloric acid-modified activated carbon AC_m (b)

This is possibly due to the decrease in mineral constituents and the presence of additional carboxylic, lactone and quinone functional groups after modification, which confirms the above results. In general, the degree of thermal decomposition depends on the functional groups located on the surface of activated carbon. Therefore, an increase or decrease in the thermal decomposition of AC indicates the presence of certain functional groups on its surface. Carboxylic acids, carboxylic acid anhydrides and lactone groups decompose at about 400°C , while other surface functional groups (phenolic, carbonyl, quinones and pyrone structures) require more energy to decompose (above 400°C).

4. CONCLUSION

Thus, the "BAU-A" charcoal was studied before and after modification with hydrochloric acid. The hydrochloric acid modification of activated carbon leads to an increase in hydroxyl and phenolic groups, as well as the appearance of additional carboxylic, lactone and quinone groups. This, in turn, leads to the fact that activated carbon after acid modification retains its amorphous structure, and the cellular-porous structure becomes relatively organized and clear, due to the washing out of mineral components. This increases the adsorption capacity, polarity and thermal stability of activated carbon. The N₂ adsorption-desorption isotherm of the original and modified activated carbon established mesoporousness with the possible presence of interparticle pores in the structure.

REFERENCES

- Joanna Sreńscek-Nazzal, Adrianna Kamińska, Piotr Miądlicki, Agnieszka Wróblewska, Karolina Kielbasa, Rafał Jan Wróbel, Jarosław Serafin, Beata Michalkiewicz Activated Carbon Modification towards Efficient Catalyst for High Value-Added Products Synthesis from Alpha-Pinene // *Materials* 2021, 14 (24), 7811. <https://doi.org/10.3390/ma14247811>
- T.M. Alslaibi, I. Abustan, M.A. Ahmad.; A review: Production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating // *J Chem technol biot* 88, – 1183–1190 (2013). <https://doi.org/10.1002/jctb.4028>
- Agarwal, B., Thakur, P. K, Balomajumder, C.; Use of iron-impregnated granular activated carbon for co-adsorptive removal of phenol and cyanide: insight into equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Communications*, 200(9), 1278–1292 (2013). <https://doi.org/10.1080/00986445.2012.744749>
- O. Ioannidou, A. Zabaniotou.; Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review// *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 11, Issue 9, December 2007, P. 1966–2005 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- M. Kubota, A. Hata, H. Matsuda; Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating // *Carbon* Volume 47, Issue 12, October 2009, P. 2805–2811. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.024>
- Yafei Liu, Zhonghua Hu, Kun Xu, Xiangwei Zheng, Qiang Gao.; Surface Modification and Performance of Activated Carbon Electrode Material // *Acta Physico-Chimica Sinica* Volume 24, Issue 7, July 2008, P. 1143–1148. [https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(08\)60049-2](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(08)60049-2)
- Teck Nam Ang, Brent R. Young, Rob Burrell, Matthew Taylor, Mohamed Kheireddine Aroua, Saeid Baroutian; Oxidative hydrothermal surface modification of activated carbon for sevoflurane removal // *Chemosphere*, Vol. 264, Part 2, February 2021, 128535; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128535>
- N.Wibowo, L.Setyadi, D.Wibowo, J.Setiawan, S.Isma-dji.; Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption// *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.011>
- Mengran Liu, Cong Xiao.; Research progress on modification of activated carbon // *E3S Web of Conferences* 38, 02005 (2018). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183802005>
- Sonia Żółtowska, Zuzanna Bielán, Joanna Zembruska, Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, Adam Piasecki, Anna Zielińska-Jurek, Teofil Jesionowski. Modification of structured bio-carbon derived from spongin-based scaffolds with nickel compounds to produce a functional catalyst for reduction and oxidation reactions: Potential for use in environmental protection // *Science of The Total Environment* Vol. 794, 10 November 2021, 148692. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148692>
- G. Yuan, M. A. Keane.; Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols over Pd/C and Pd/Al₂O₃: a consideration of HCl//catalyst interactions and solution pH effects *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 52, Issue 4, 8 October 2004, P. 301–314. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.015>
- Ana M. Carvajal-Bernal, Fernando Gómez, Liliana Giraldo, Juan C. Moreno Pirajá.; Chemical modification of activated carbons and its effect on the adsorption of phenolic compounds/ *Ingeniería Y Competitividad*, Vol. 17, No. 1, P. 109–119 (2015).
- H. M. Roy, C. M. Wai, T. Yuan, J. K. Kim, W. D. Marshall.; Catalytic hyrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions // *Applied Catalysis A: General* Vol. 271, Issues 1–2, 10 September 2004, P. 137–143, 271, 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.02.053>
- S. B. Halligudi, B. M. Devassay, A. Ghosh, V.; Ravikumar. Kinetic study of vapor phase hydrodechlorination of halons by Pd supported catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 184, Issues 1–2, 17 June 2002, P. 175–181. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00391-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00391-0)
- Abdel-Nasser A. El-Hendawy. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon // *Carbon* 41 (2003) 713–722; [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00029-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00029-0)
- Guo, Y., Li, Y., Wang, J., Zhu, T., & Ye, M. (2014).; Effects of activated carbon properties on chlorobenzene adsorption and adsorption product analysis // *Chemical Engineering Journal*, 236, 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.017>
- Yakout SM, Sharaf El-Deen G.; Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones // *Arabian Journal of Chemistry* 2016; 9: S1155–S1162. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>
- Kabdrakhmanova S., Shaimardan E., Akatan K., Selenova B., Zhilkashinova A., Erbolatuly D., Skakov M. Preparation and Characterization of the Catalyst Based on the Copper Nanoparticles // *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 18, No. 1, 2022, P. 1–10.
- Akatan K., Kabdrakhmanova S.K., Shaimardan E., Ospanova Zh., Selenova S., Toktarbay Zh. Application of X-Ray Diffraction Method for Research of Copper Nanoparticles Obtained by Using Chemical Method // *Oxidation Communications*. – 2019. –42(4), P. 462–467.
- L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, D. Harris.; Quantitative x-ray diffraction analysis and its application to various coals // *Carbon* 39 (2001) 1821–1833. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00318-3)

**«БАУ-А» БЕЛСЕНДІРІЛГЕН КӨМІРДІ ТҰЗ ҚЫШҚЫЛЫМЕН СҰЙЫҚ-ФАЗАЛЫ ТОТЫҚТЫРУДЫҢ
ОНЫҢ БЕТТІК ҚҰРЫЛЫМЫНА ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ**

**Е. Шаймардан^{1,2}, С. Қ. Қабдрахманова^{1*}, М. М. Бейсебеков², Б. С. Селенова¹,
Н. Қантай³, Қ. Ақатан³, Ж. Имангазинова⁴, С. Сыдықбаева⁴, Ж. Сағдоллин³**

¹ *Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан*

² *Композиттік материалдар ғылыми орталығы, Алматы, Қазақстан*

³ *С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан*

⁴ *Жетісу Университеті, Талдықорған, Қазақстан*

**Байланыс үшін E-mail: sanaly33@mail.ru*

Белсендірілген көмір көп жағдайда тасымалдаушы ретінде катализатор өндірісінде және медицинада мен фармацевтикада саласында сорбент ретінде, сонымен қатар табиғи және металлургия өнеркәсібінің қалдық суын әртүрлі қосылыстардан тазарту және де металл иондарын концентрациялау үшін кеңінен қолданылады. Белсендірілген көмірді әр салада қолдану, оған қойылатын талаптың да әр қилы болуына жол ашады. Сорбциялық, құрылымдық және текстуралық сипаттамалар белсендірілген көмірдің негізгі қасиеттерін анықтайтындығы белгілі. Қасиеті алдын ала белгіленген материалдар алу үшін белсендірілген көмірлердің беттік құрылымын алдын ала түрлі агенттермен модификациялау жүзеге асырылады. Зерттеу жұмысында «БАУ-А» маркалы тауарлық белсендірілген көмірді тұз қышқылымен сұйық-фазалы тотықтыру арқылы оның беттік – құрылымы мен морфологиясын жақсарту жұмысы орындалды. ИҚ-спектроскопия әдісі көмегімен тұз қышқылымен модификацияланған белсендірілген көмір құрылымынан оттекті гидроксил және фенол, сонымен қатар карбоксил, лактон және хинон функционалды топтарды анықталды. Модификация үрдісі өз кезегінде көмірдің морфологиясына әсер етіп, оның құрылымын ұйымдасқан түрге ауыстырады. Тұз қышқылымен модификациядан кейін кеуек өлшемі 4,264–5,778 мкм дейін төмендеп, макрокеуек өлшемдері 31,57–73,32 микронға сәйкес келді. XRD талдауы модификациядан кейін 2θ – 29° және 43° аймақтардың қарқындылығының төмендеуін анықтады, бұл белгілі бір кристалдық құрылымы бар кейбір минералдардың, мысалы, Na, Ca, Mg жойылғанын көрсетеді.

Түйін сөздер: модификация, тұз қышқылы, текстуралық сипаттама, морфология, белсендірілген көмір.

**ВЛИЯНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ МАРКИ «БАУ-А»
СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТНУЮ СТРУКТУРУ**

**Е. Шаймардан^{1,2}, С. К. Қабдрахманова^{1*}, М. М. Бейсебеков², Б. С. Селенова¹,
Н. Кантай³, К. Ақатан³, Ж. Имангазинова⁴, С. Сыдықбаева⁴, Ж. Сағдоллин³**

¹ *Сатпаев Университет, Алматы, Казахстан*

² *Научный центр композитных материалов, Алматы, Казахстан*

³ *Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан*

⁴ *Жетісу Университет, Талдықорған, Казахстан*

**E-mail для контактов: sanaly33@mail.ru*

Активированный уголь часто применяется в качестве носителя, в изготовлении катализаторов и как сорбент в медицине и фармацевтике, а также при очистке природных и сточных вод от различных соединений и концентрирования ионов металлов в металлургической промышленности. Разнообразие областей применения активированного угля обуславливает и различные требования к нему. Сорбционная, структурная и текстурная характеристика предопределяет основные свойства активированного угля. Улучшение каких-либо характеристик активированных углей, с целью создания материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами, осуществляется путем модификации поверхности различными агентами. В работе проведено жидкофазное окисление коммерческого активированного угля марки «БАУ-А» соляной кислотой для улучшения его поверхностной структуры и морфологии. ИК-спектроскопия установила кислородсодержащие гидроксильные и фенольные, а также карбоновые, лактоновые и хиноновые группы после модификации соляной кислотой. Это в свою очередь повлияло на морфологию угольного материала, которая стала относительно организованной и четкой. Объемы пор после модификации соляной кислотой уменьшилась до 4,264–5,778 мкм, размеры макроячеек соответствуют 31,57–73,32 мкм. XRD-анализ установил уменьшение интенсивности в областях 2θ – 29° и 43° после модификации, указывающей на удаление некоторых минеральных веществ с определенной кристаллической структурой, таких как Na, Ca, Mg.

Ключевые слова: модификация, соляная кислота, текстурные характеристики, морфология, активированный уголь.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-103-110>

УДК 541.18

КҮКІРТ-ГИПС ҚОСПАСЫНЫҢ СУЛЫ СУСПЕНЗИЯСЫНЫҢ БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАР МЕН СУДА ЕРІГІШ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ КОМПОЗИЦИЯСЫ ҚАТЫСЫНДА ҚҰРЫЛЫМДАНУЫ

Қ. Тоштай^{1*}, Г. М. Абызбекова², С. Азат³

¹ *әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*

² *Қорқыт ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда, Қазақстан*

³ *Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан*

*Байланыс үшін E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com

Бұл мақалада коллоидтық химияның әдістерін қолданып, мұнай өндірісіндегі жинақталған күкіртті қолданысқа жарату жолы және күкірттің гипспен қоспасының беттік-активті заттар мен полимерлер комплекстерінің қатысында құрылымдандыру мүмкіндігі көрсетілді. Анионды полиэлектролит (NaКМЦ) мен катионды (ЦТАБ), катионды полиэлектролит (ПДМДААХ) пен анионды сульфано́л беттік-активті заттардан тұратын композициялар дайындалып, олардың судың беттік керілуіне әсері, ζ -потенциалы, күкірт бөлшектеріне жасалынған полимер мен беттік активті заттың жұғу әсері анықталды. Полимер-БАЗ композициясының салыстырмалы концентрациясы артқан сайын, суспензияның пластикалық беріктілігі артатыны, белгілі шектен соң беріктіліктің төмендейтіні анықталды. Бұл полимердің полюсті бөлігіне БАЗ-дың полюсті бөлігі келіп қосылғанда полимер гидрофобтана түсетіндіктен, ол күкірт бөлшектеріне жақсырақ адсорбцияланып, жалпы жүйенің беріктілігі арттыратындығымен түсіндіріледі. Ал полимердің барлық полюсті бөліктері БАЗ-дың полюсті бөліктерімен нейтралданғанда БАЗ молекулалары полимерге гидрофобты бөлігімен адсорбциялана бастайды. Соның нәтижесінде полимер жиырылып, глобула түзе бастайды. Бұл жағдайда жүйенің пластикалық беріктілігі төмендейді.

Түйін сөздер: күкірт, гипс, беттік-активті заттар, полимерлер, беттік керілу құрылымдану.

КІРІСПЕ

Бүгінде қазақстан ТМД территориясындағы алдыңғы қатардағы мұнай өндіруші мемлекеттердің бірі. Жоғары күкіртті мұнай кен орындары көп шоғырланған Батыс Қазақстан аймағында мұнай өндірудің қарқынды дамуы нәтижесінде, күкірттің миллиондаған тоннасы жинақталған. Батыс Қазақстанның климаттық жағдайына байланысты (температураның күрт өзгеруі, жел т.б.) уақыт өте келе үлкен аумақтағы күкіртпен ластану орын алуда [1–6]. Мұндай экологиялық жағдай тек батыс Қазақстанда ғана емес, сонымен қатар әлемдік деңгейде туындап отыр. Осыған байланысты күкіртті халық шаруашылығында тиімді пайдалануды зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Бұл затты әдетте медицинада, ауыл шаруашылығында, ветеринарияда, химиялық тыңайтқыш және нанокөмпазитті литий батареяларын алуда пайдаланады [7–10]. Көптеген жұмыстарда мұнай өндірісіндегі жинақталған күкіртті тұрмыста бос жерлердегі, көкөніс, астық қоймаларындағы, шөп сақтайтын орындардағы, шарап қоймаларындағы, тоңазытқыш камералар мен жылыжайлардағы ауру қоздырғыштарды, бактерияларды инфекцияларды, зейінді саңырауқұлақтарын, жәндіктерді жоюдағы тиімді құрал ретінде отандық өнім ретінде түтіндеуші күкіртті (күкірт шашкалары) өндіру жолы ұсынылды. Бұл жұмыста ұнтақталған күкірттің гипспен қоспасының судағы ортада полимерлер мен беттік-активті заттар композициясы қатысында құрылымдану ерекшеліктері зерттелді.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Кристалды күкірт

Жұмыста батыс Қазақстан облысында орналасқан Тенгиз-Шевройл өнеркәсіп орнының мұнай өнімдерін өңдеу барысында қосымша өнім ретінде өндірілетін кристалды күкірт қолданылды. Күкірт – ақшыл-сары түсті, ромб пішінде модификацияланған үлкен кристал түрде болады.

Беттік активті зат (БАЗ) ретінде қолданылғандар: сульфано́л (додесилбензолсульфанат натрий), сүзбе секілді массаға ие ақ түсті "Unilever Research Laboratory Port Sunlight, Birkenhead, Cheshire, England", фирмасында өндірілген. Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) тазалығы 99%, Loba Chemie Pvt. Ltd., (India).

Суда ерігіш полимерлер ретінде (СЕР) карбоксилметилцеллюлоза (NaКМЦ) тазалығы 99%, компания «Алтей», полидиметилдиаллиламмоний (ПДМДААХ). Аталған БАЗ-дармен СЕР-тің химиялық құрылымдық формуласы 1-кестеде көрсетілген. Минералды қоспа: Гипс

Жұғу бұрышын анықтау әдістемесі

Жұғу бұрышы θ гониометрлік қондырғысы және арнайы жылжымалы үстелшесі бар горизонтальды микроскоп көмегімен анықталды. Микроскоптағы жылжымалы үстелшеге сұйықтықтың булануын болдырмау мақсатымен, тамшы үстінде қаныққан будың тепе-теңдік қысымын тудыру үшін тік бұрышты кювета орналастырылады. Көлемі 0,04–0,05 см³ ерітінді немесе су тамшысын кюветада орналасқан кварц немесе тефлон табақшасына микрошприц көмегімен тамызады. Үлгі бетінде тамшы түзілгеннен кейін 5

минуттан соң жұғу бұрышының мәнін бақылайды. Осы уақыт ішінде бұрыш мәні $5-10^\circ$ -қа төмендеп, әрі қарай тұрақты болады. Бақылау өлшеулерді 5 сағат бойы әрбір 30 минуттан соң жүргізеді.

**Беттік керілуді анықтау әдістемесі
(Вильгельми әдісі)**

Синтетикалық полиэлектролиттер мен БАЗ ерітінділерінің беттік керілуі (σ) Вильгельми әдісімен Surface tensiometer DCAT-21 (Date physics, Германия) құралының көмегімен бөлме температурасында ($28 \pm 0,5^\circ \text{C}$) анықталды.

**Электрокинетикалық потенциалынды
электрофорез әдісімен өлшеу**

Күкірт бөлшектерінің электрофоретикалық қозғалғыштығын қозғалмалы шекара әдісімен Рабинович пен Фодиманның түрі өзгерген приборларында өлшедік. Бұйырлық сұйықтық ретінде калий хлориді ерітіндісі пайдаланылды. Электрокинетикалық потенциал Смолуховский теңдеуі бойынша есептелді:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{H\varepsilon} \cdot U \cdot 300^2 \quad (1)$$

U – электрофоретикалық жылдамдық; η – ортаның тұтқырлығы; H – потенциал градиенті, В/см.

**Конустық пластометр көмегімен дисперсті
жүйенің пластикалық беріктігін өлшеу**

Конусты пластометрде суспензияның беріктілігін анықтау үшін, суспензияны металдан жасалған қалыпқа салады. Форманы күшті есептеу үшін қолданылатын лабораториялық таразының үстіне қояды.

Конустың жоғарғы жағындағы горизонталь бөлігі суспензияның бетімен теңескенше конусты суспензияға батырамыз. Конустың биіктігі батыру тереңдігіне сәйкес келеді ($0,5 \text{ см}$). Содан кейін зерттеп отырған жүйемізге пластометрдің конусын белгілі h тереңдікке батыру үшін қандай F күш қажет екенін жазып алады.

Созыңқы (иімді) беріктілік мәні P_m мына өрнекпен анықталады:

$$P_m = K \left(F / h_m^2 \right) \quad (2)$$

$$K_\alpha = \frac{100}{\pi} \cdot g \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \text{ctg} \frac{\alpha}{2} \quad (3)$$

K_α – конустың ұшындағы α бұрышқа тәуелді сандық коэффициент. $\alpha = 40^\circ$ болғанда $K=0,77$. Конусты әр рет метал форманың периметрі бойынша сынамааның жаңа бөлігіне батырады.

**Сканерлеуші-электронды микроскопиялық
түсірілімдер**

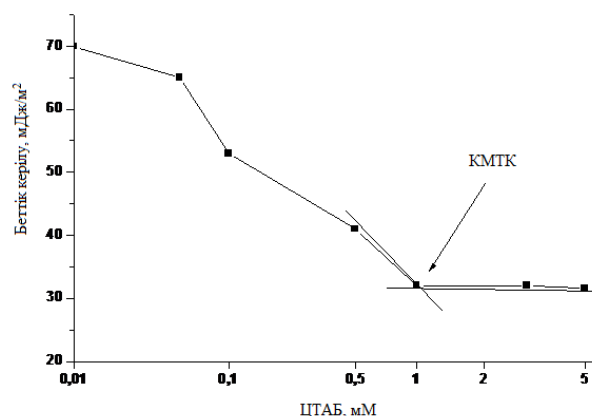
Өңделмеген күкірт бөлшектерінің бетінің, БАЗ, полимер және олардың комплекстерімен өңделген күкірттің электронды-микроскопиялық суреттері сканерлеуші-электронды микроскопиялық әдіс арқылы алынды.

ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

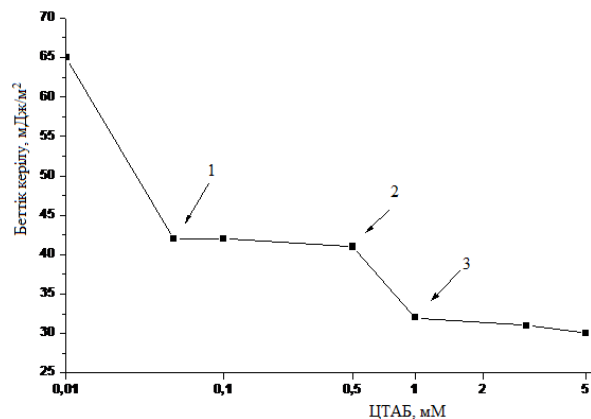
Композициялық БАЗ-дарды халық шаруашылығының көптеген саласына қолдану үшін олардың

әртүрлі фазааралық шекарадағы қасиеттерін зерттеу қажет. БАЗ-полимер ассоциаттарының әрекеттесу заңдылықтары шетел және отандық ғалымдардың еңбектерінде анықталып, мұндай ассоциаттарды, не комплекстерді БАЗ-дардың жаңа тобына жатқызуға болатыны көрсетілді [11–16].

Осыған байланысты, осы жұмыста анионды полиэлектролит NaKMЦ мен катионды ЦТАБ, катионды ПДМДААХ пен анионды сульфано́л беттік-активті заттардан тұратын композициялар құрастырылып, олардың беттік керілуі өлшенді. Өйткені беттік керілу қандайда болсын заттың беттік активтілігін бағалайтын шама болып табылады.



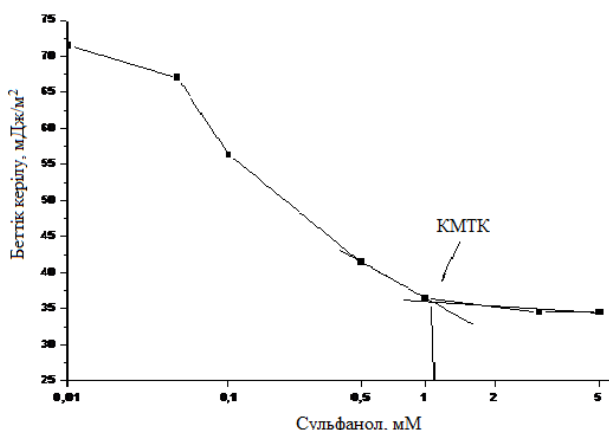
1-сурет. ЦТАБ-тың сулы ерітіндісінің беттік керілу изотермасы



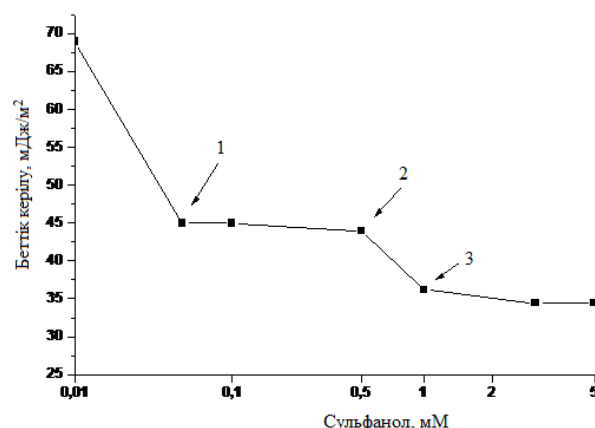
2-сурет. СТАБ пен 0,01%-тік NaKMЦ композициясының сулы ортадағы беттік керілу изотермасы

2-, 4-суреттерден СЕП/БАЗ композициясының беттік керілу изотермасы, суреттен СЕП/БАЗ композициясы судың беттік керілуін жылдам төмендетіп, критикалық агрегаттану концентрациясына жеткенде қайтадан аздап өседі де тұрақтанады. Сосын критикалық қанығу концентрациясына, сосын КМТК-дейін төмендейді, ерітіндідегі мицелла түзілуінің себебінен екінші ойыс пайда болады. БАЗ-дың таза судағы графигі тек қана бір КМТК-ын көрсетеді, ал NaKMЦ , ПДМДААХ қатысында 3 критикалық концентрация пайда болады, (1 – критикалық агрегаттану концентрациясы, 2 – критикалық қанығу

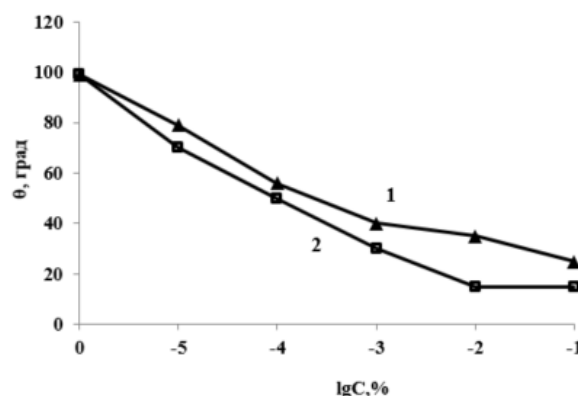
концентрациясы, 3 – критикалық мицелла түзілу концентрациясы) бұл NaKMЦ -ның катионды БАЗ ЦТАБ-тің ерітіндісімен, ПДМДААХ-тың анионды БАЗ сульфанола ерітіндісімен ассоциаттар түзетінін көрсетеді. Беттік активті заттың критикалық қанығу концентрациясында БАЗ-дың полиэлектролит бетімен байланысып адсорбциялануының себебінен полиэлектролит бетінде байланысады (ұстасады). Ассоциациялану процесі кезінде (1-ойыс) ерітіндінің беттік керілуі БАЗ-дың полиэлектролит молекулаларымен ассоциациялануынан тұрақтанады, сондай-ақ БАЗ-дің бос молекулалары ерітіндінің беттік қасиеттерін өзгертуге болмайтындығын көрсетеді. БАЗ-дың катиондық, аниондық полярлы топтары электростатикалық тартылыс салдарынан полимер бетінде аниондық карбоксил, катиондық аммоний группаларымен байланысады. Полимер молекулалары беттік-активті зат молекулаларымен байланысып қаныққан кезде беттік керілу БАЗ-дың концентрациясының артуымен БАЗ-дың белгілі бір тұрақты концентрациясына дейін төмендейді. Бұл МТКК деп аталады. Бұл БАЗ-полимер жүйесі екі басқышпен жүреді: бірінші БАЗ-полимер бетінде электростатикалық тартылыс күші арқылы байланысады. екіншіде МТКК кезінде полимер мицелламен қапталып ерімейтін полимер-БАЗ комплексі түзіледі [17–19].



3-сурет. Сульфанола сулы ерітіндісінің беттік керілу изотермасы



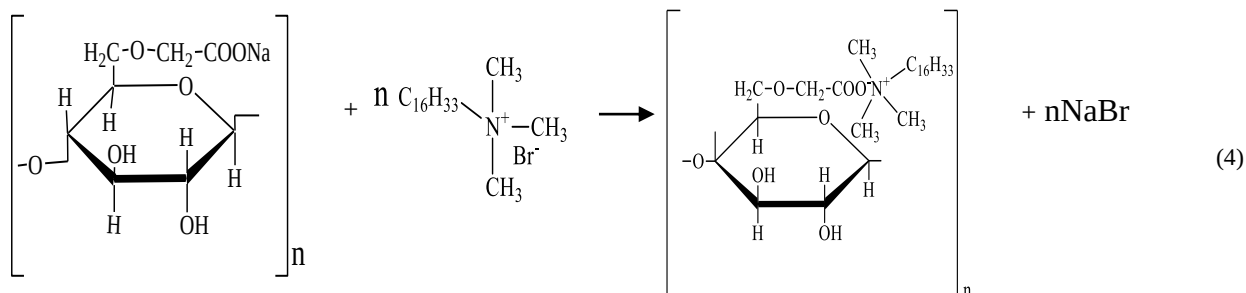
4-сурет. ЦТАБ пен 0,1%-тік ПДМДААХ композициясының сулы ортадағы беттік керілу изотермасы



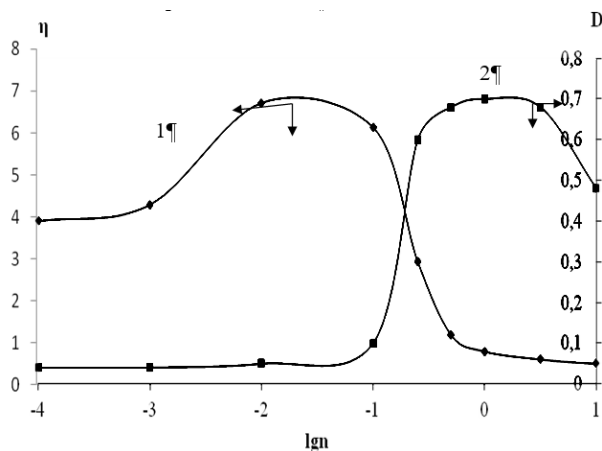
5- сурет. Престелген күкірт бетіне ЦТАБ пен NaKMЦ (1) және Сульфанол мен ПДМДААХ композициясының (2) судағы ерітінділерінің жұғу изотермалары, $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

БАЗ-полимер композициясының судағы ерітінділерінің сығылған күкірт бетіне жұғу изотермасы зерттелді (5-сурет). Суреттен адсорбцияланған БАЗ-полимер композициясының әсерінен жеке БАЗ және полимерлерге қарағанда күкірт бетінің едәуір гидрофильденетінін байқаймыз және өз кезегінде БАЗ-полимер композициясы дисперстік жүйедегі контактылар санын арттырады.

ЦТАБ- NaKMЦ ерітінділерінде ионалмасу реакциясының нәтижесінде мынадай комплекс түзіледі:



Мұндай реакцияның жүру нәтижесінде NaKMЦ тізбегінің гидрофильді-липофильді балансы өзгереді де, оның беттік активтілігі артады. Бірақ та ЦТАБ пен NaKMЦ -нің әрекеттесу реакциясы рН-тың өзгеруіне алып келмейді. Бұл NaKMЦ -нің ЦТАБ-пен әрекеттескенде бейтарап өнім- тұз түзілуіне байланысты. Сол себепті электростатикалық әрекеттесуді әлсіз негіз бен әлсіз қышқылдың электростатикалық әрекеттесуін анықтау үшін қолданылатын дәстүрлі әдіс – ортаның рН-ның өзгеруіне негізделген әдіспен есептеу мүмкін емес. Сондықтан ЦТАБ пен NaKMЦ -ның әрекеттесуін тұтқырлықтың, оптикалық тығыздықтың және олардың бинарлы ерітінділерінің электростатикалық қасиеттерінің өзгеруіне негізделі отырып болжадық.

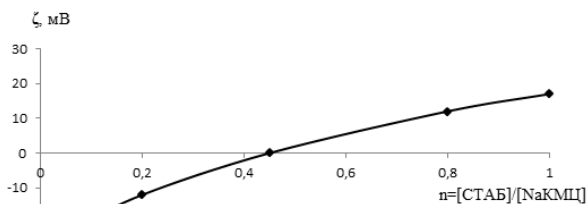


6- сурет. Келтірілген тұтқырлық (1) пен оптикалық тығыздықтың (2) ЦТАБ- NaKMЦ композициясының салыстырмалы концентрациясына (n) тәуелділігі.
 $C_{\text{NaKMЦ}}=0,01\%$

Поликомплексдердің түзілуі келтірілген тұтқырлықтың алдымен артып, содан кейін төмендеуімен жүреді. Келтірілген тұтқырлықтың артуы мына себептен болады: толығымен жайылмаған NaKMЦ -ның макромолекуласы ЦТАБ-тың молекуласымен әрекеттесіп, жайылады. Сол кезде келтірілген тұтқырлық арта бастайды. Келтірілген тұтқырлықтың төмендеуі оптикалық тығыздықтың артуымен қатар жүреді. Бұл БАЗ-дың мөлшерінің артуымен макромолекулалардың өте күшті сығыла бастауын көрсетеді. Полиэлектролиттің заряды ЦТАБ-тың қарама-қарсы зарядымен толығымен нейтралданғанда полиэлектролит тұна бастайды.

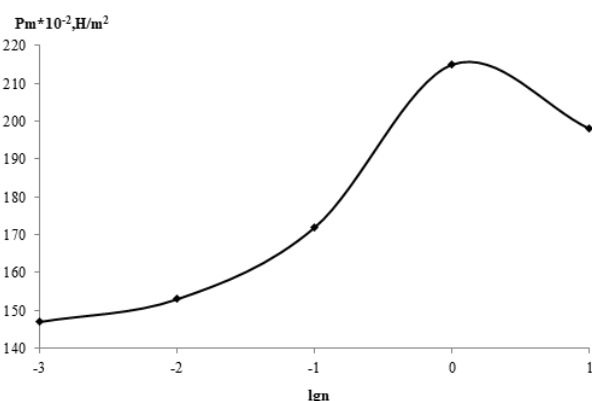
ЦТАБ пен NaKMЦ -ның әрекеттесуі туралы қосымша мәліметті NaKMЦ -ның сулы ерітіндісін ($C=0,01\%$) ЦТАБ-тың ерітіндісімен титрленгендегі поликомплексінің электрокинетикалық потенциалының өзгеруін зерттеу арқылы анықтадық.

7-суретте ЦТАБ- NaKMЦ поликомплексінің ζ -потенциалының титранттың салыстырмалы концентрациясына (n) тәуелділігі көрсетілген. NaKMЦ -ның тұрақты концентрациясына ЦТАБ-ты қосқанда $n \approx 0,01$ -де ζ -потенциал -38 мВ-тен $n \approx 1,0$ -де $+20$ мВ-ка дейін өзгереді. ζ -потенциал $n \approx 0,45$ -те 0-ге тең.



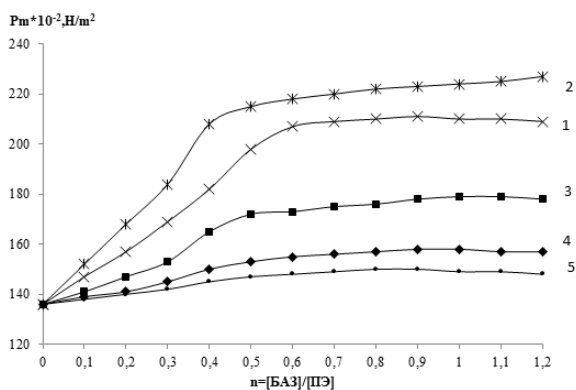
7-сурет. NaKMЦ -ЦТАБ комплексінің электрокинетикалық (ζ) потенциалының ЦТАБ-тың салыстырмалы концентрациясына (n) тәуелділігі

Қарама-қарсы зарядталған полиэлектролит пен беттік активті заттың қоспасын қолдану жүйенің беріктілігін арттырып, құрылымын жақсартады. Макромолекулалар мен беттік активті заттардың бинарлы қоспаларының адсорбциясы жайлы қазіргі көзқарастар бойынша полиэлектролит және беттік активті заттың полярлы топтарының әрекеттесуі нәтижесінде, алдымен беттік активті ион адсорбцияланады, сосын электростатикалық әрекеттесулердің нәтижесінде қарсы зарядталған макромолекулалар адсорбцияланады. Бұл жүйенің беріктілігінің жоғарылауына алып келеді (8-сурет).



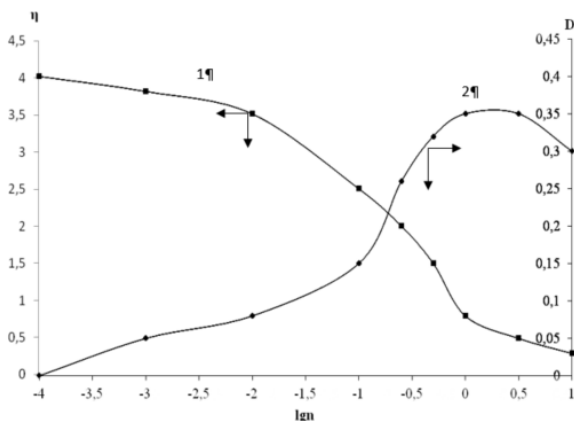
8-сурет. Күкірт-гипс қоспасының суспензиясы құрылымының беріктілігінің ЦТАБ- NaKMЦ композициясының салыстырмалы концентрациясына тәуелділігі,
 $C_{\text{NaKMЦ}}=0,01\%$, $t=25^\circ\text{C}$

9-суреттен көрініп тұрғандай, полимер-БАЗ композициясының салыстырмалы концентрациясы артқан сайын беріктілік жоғарылап, содан кейін төмендейді. Полимердің полюсті бөлігіне БАЗ-дың полюсті бөлігі келіп қосылғанда полимер гидрофобтана түседі. Сол себепті ол күкірт бөлшектеріне жақсырақ адсорбцияланып, жалпы жүйенің беріктілігі артады. Ал полимердің барлық полюсті бөліктері БАЗ-дың полюсті бөліктерімен нейтралданғанда БАЗ молекулалары полимерге гидрофобты бөлігімен адсорбциялана бастайды. Соның нәтижесінде полимер жиырылып, глобула түзе бастайды. Бұл жағдайда жүйенің беріктілігі төмендейді.



9-сурет. NaKМЦ-ЦТАБ комплексінің қатысындағы күкірт-гипс қоспасының суспензиясы құрылымының беріктілігінің ЦТАБ-тың салыстырмалы концентрациясына (n) тәуелділігі. 1 – 0,1%; 2 – 0,01%; 3 – 0,001%; 4 – 0,0001%; 5 – 0,00001%. $C_{NaKМЦ}=0,01\%$, $t=25^\circ\text{C}$

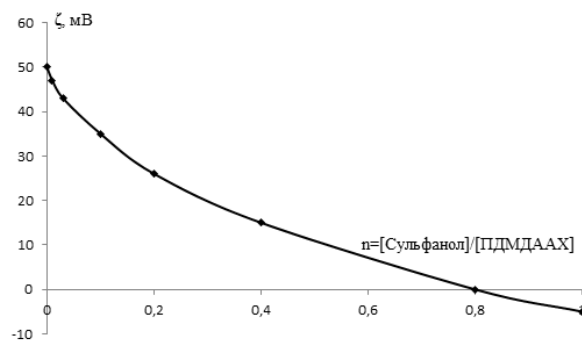
Сульфано́л мен ПДМДААХ-тың әрекеттесуін тұтқырлықтың, оптикалық тығыздықтың және олардың бинарлы ерітінділерінің электростатикалық қасиеттерінің өзгеруіне негізделе отырып зерттедік.



10-сурет. Келтірілген тұтқырлық (1) пен оптикалық тығыздықтың (2) сульфано́л-ПДМДААХ композициясының салыстырмалы концентрациясына тәуелділігі.

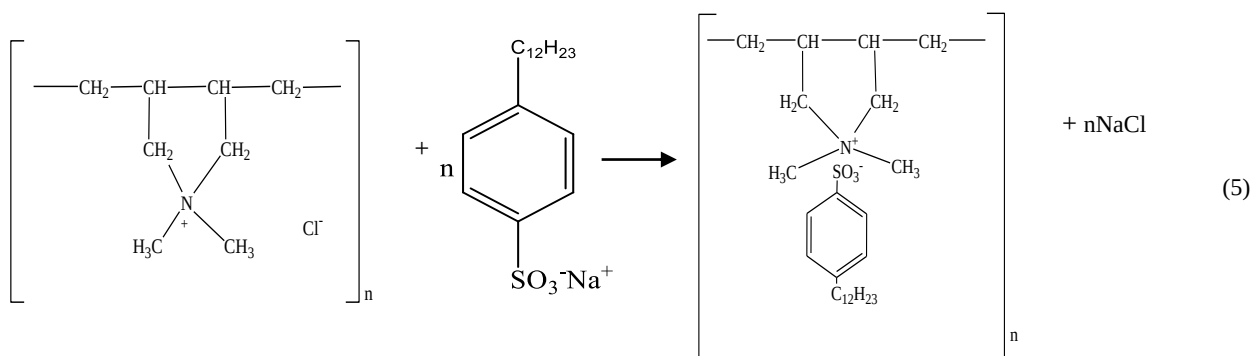
Поликомплексстердің түзілуі келтірілген тұтқырлықтың төмендеуімен және оптикалық тығыздықтың артуымен қатар жүреді. Бұл БАЗ-дың мөлшерінің артуымен макромолекулалардың өте күшті сығыла бастауын көрсетеді. ПДМДААХ-тың заряды қосылған сульфано́лдың қарама-қарсы зарядымен толығымен нейтралданғанда макромолекула тұна бастайды. Сульфано́л-ПДМДААХ ерітінділерінде ионалмасу реакциясының нәтижесінде мынадай комплекс түзіледі (5).

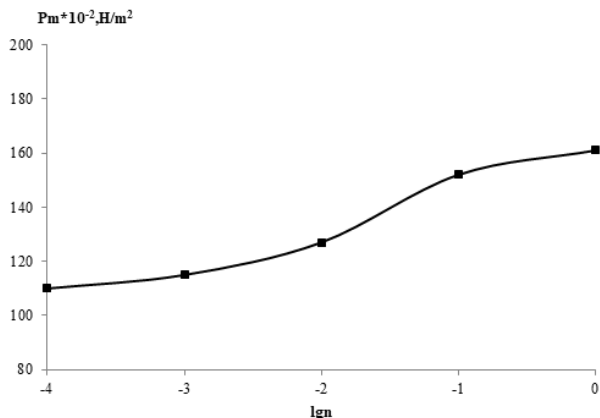
Мұндай реакцияның жүру нәтижесінде ПДМДААХ тізбегінің гидрофильді-липофильді балансы өзгереді де, оның беттік активтілігі артады. Сульфано́л мен ПДМДААХ-тың әрекеттесуі туралы қосымша ақпаратты ПДМДААХ-тың сулы ерітіндісін ($C=0,1\%$) сульфано́лдың ерітіндісімен титрленгендегі поликомплексстің электрокинетикалық потенциалының өзгеруін зерттеу арқылы анықтадық.



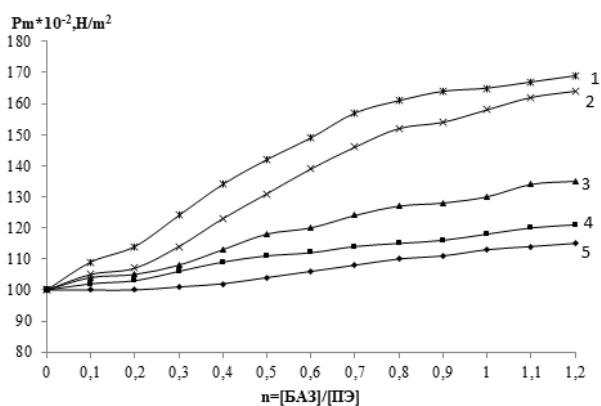
11-сурет. ПДМДААХ-сульфано́л комплексінің электрокинетикалық (ζ) потенциалының сульфано́лдың салыстырмалы концентрациясына (n) тәуелділігі

12-суретте сульфано́л-ПДМДААХ поликомплексінің ζ -потенциалының титранттың салыстырмалы концентрациясына (n) қатынасы көрсетілген. Полимердің тұрақты концентрациясына беттік активті заттың ерітіндісін қосқанда $n \approx 0,01$ -де ζ -потенциал +47 мВ-тен $n \approx 1,0$ -де –8 мВ-қа дейін өзгереді. ζ -потенциалдың таңбасы $n \approx 0,8$ -те ауысады.

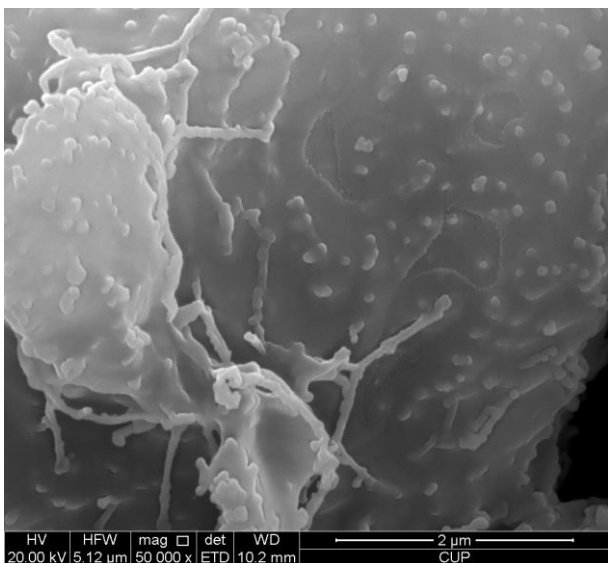




12-сурет. Күкірт-гипс қоспасының суспензиясы құрылымының беріктілігінің сульфано-ПДМДААХ композициясының салыстырмалы концентрациясына тәуелділігі, $C_{\text{ПДМДААХ}}=0,1\%$, $t=25^\circ\text{C}$



13-сурет. ПДМДААХ-сульфано-комплексінің қатысындағы күкірт-гипс қоспасының суспензиясы құрылымының беріктілігінің сульфано-ПДМДААХ композициясына (n) қатынасы 1 – $10^{-1}\%$; 2 – $10^{-2}\%$; 3 – $10^{-3}\%$; 4 – $10^{-4}\%$; 5 – $10^{-5}\%$. $C_{\text{ПДМДААХ}}=0,1\%$, $t=25^\circ\text{C}$



14-сурет. Күкірт-гипс қоспасымен полимер-БАЗ комплексінің (НаКМЦ-ЦТАБ) СЭМ фотографиясы

Полимер-БАЗ композициясының салыстырмалы концентрациясы артқан сайын беріктік жоғарылайды. Полимердің полюсті бөлігіне БАЗ-дың полюсті бөлігі келіп қосылғанда полимер гидрофобтана түседі. Сол себепті ол күкірт бөлшектеріне жақсырақ адсорбцияланып, жалпы жүйенің беріктілігі артады. Күкірт-гипс қоспасының суспензиясына полимер-БАЗ композициясының құрылым түзілуін СЭМ көрінісі нақты дәлелдейді, 14-суреттен күкірт-гипс қоспасы бетін полимер-БАЗ композициясының толық жапқанын көреміз.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жұмыста полимер-БАЗ жүйесін реттей отырып, жүйенің пластикалық беріктілігін реттеуге болатыны анықталды. Полимер-БАЗ (НаКМЦ-ЦТАБ, ПДМДААХ-сульфано) композициясының түзілу үрдісі анықталып, күкірт-гипс суспензиясында полимер-БАЗ композициясының салыстырмалы концентрациясы артқан сайын беріктік жоғарылайды. Полимердің полюсті бөлігіне БАЗ-дың полюсті бөлігі келіп қосылғанда полимер гидрофобтана түседі. Сол себепті ол күкірт бөлшектеріне жақсырақ адсорбцияланып, жалпы жүйенің беріктілігі артатыны анықталды. Жасалынған полимер-БАЗ композициясы судың беттік керілуіне, күкірттің ζ -потенциалына едәуір әсер ететіні көрсетілді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР/REFERENCES

1. Alimbaev T., Yermagambetova K., Kabylytayeva S., Issayev A., Kairat, Z., Mazhitova Z. Environmental problems of the oil and gas industry in Kazakhstan //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2020. – Vol. 215. – P. 03008. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202021503008>
2. Gossen L. P., Velichkina L. M. Environmental problems of the oil-and-gas industry //Petroleum Chemistry. – 2006. – Vol. 46. – P. 67–72. <https://doi.org/10.1134/S0965544106020010>
3. Bødtker G., Thorstenson T., Lillebø B. L. P., Thorbjørnsen B. E., Ulvøen R. H., Sunde E., Torsvik T. The effect of long-term nitrate treatment on SRB activity, corrosion rate and bacterial community composition in offshore water injection systems //Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. – 2008. – Vol. 35. – No. 12. – P. 1625–1636. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0406-x>
4. Kalb P. D. et al. Sustainable Development in Kazakhstan: Using Oil & Gas Production by-Product Sulfur for Cost-Effective Secondary End-Use Products //REWAS 2004 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Madrid, Испания, Eylül. – 2004.
5. Zharylkassyn P. et al. Formulation of Composite Materials Containing Tengiz Sulfur-Oil Production Waste // Ecological Engineering & Environmental Technology. – 2021. – Vol. 22.
6. Lee J. W., Tai S. W. Environmental management and sustainable development in the oil and gas industry: A case study from Kazakhstan //Environmental Management, Sustainable Development and Human Health. – CRC Press, 2008. – P. 201–214.
7. Sung S., Kim B. H., Lee S., Choi S., Yoon W. Y. Increasing sulfur utilization in lithium-sulfur batteries by a Co-

- MOF-74@ MWCNT interlayer //Journal of Energy Chemistry. – 2021. – Vol. 60. – P. 186–193.
<https://doi.org/10.1016/j.jchem.2020.12.033>
8. Valle S. F., Giroto A. S., Klaic R., Guimaraes G. G., Ribeiro C. Sulfur fertilizer based on inverse vulcanization process with soybean oil //Polymer degradation and stability. – 2019. – Vol. 162. – P. 102–105.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.02.011>
9. Turganbay S., Aidarova S. B., Bekturganova N. E., Li C. S., Musabekov K. B., Kumargalieva S. S., Toshtay K. Nanoparticles of sulfur as fungicidal products for agriculture //Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2012. – Vol. 14. – No. 4. – P. 313–319.
<https://doi.org/10.18321/ectj128>
10. Rai M., Ingle A. P., Paralikar P. Sulfur and sulfur nanoparticles as potential antimicrobials: from traditional medicine to nanomedicine //Expert review of anti-infective therapy. – 2016. – Vol. 14. – No. 10. – P. 969–978.
<https://doi.org/10.1080/14787210.2016.1221340>
11. Banerjee S., Cazeneuve C., Baghdadi N., Ringeissen S., Leermakers F. A. M., Luengo G. S. Surfactant–polymer interactions: molecular architecture does matter //Soft Matter. – 2015. – Vol. 11. – No. 12. – P. 2504–2511.
<https://doi.org/10.1039/C5SM00117J>
12. Bhardwaj P., Kamil M., Panda M. Surfactant–polymer interaction: effect of hydroxypropylmethyl cellulose on the surface and solution properties of gemini surfactants //Colloid and Polymer Science. – 2018. – Vol. 296. – P. 1879–1889. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4409-5>
13. Stubenrauch C., Albouy, P. A., Klitzing R., Langevin D. Polymer/surfactant complexes at the water/air interface: a surface tension and X-ray reflectivity study //Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – No. 7. – P. 3206–3213.
<https://doi.org/10.1021/la991277j>
14. Hill C., Abdullahi W., Dalglish R., Crossman M., Griffiths P. C. Charge modification as a mechanism for tunable properties in polymer–surfactant complexes //Polymers. – 2021. – Vol. 13. – No. 16. – P. 2800.
<https://doi.org/10.3390/polym13162800>
15. Suksamranchit S., Sirivat A., Jamieson A. M. Polymer–surfactant complex formation and its effect on turbulent wall shear stress //Journal of colloid and interface science. – 2006. – Vol. 294. – No. 1. – P. 212–221.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.001>
16. Guzmán E., Llamas S., Maestro A., Fernández-Peña L., Akanno A., Miller R., Rubio, R. G. Polymer–surfactant systems in bulk and at fluid interfaces //Advances in colloid and interface science. – 2016. – Vol. 233. – P. 38–64.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.11.001>
17. Wang C., Tam K. C. New insights on the interaction mechanism within oppositely charged polymer/surfactant systems //Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – No. 17. – P. 6484–6490. <https://doi.org/10.1021/la025573z>
18. Chakraborty T., Chakraborty I., Ghosh S. Sodium carboxymethylcellulose–CTAB interaction: a detailed thermodynamic study of polymer–surfactant interaction with opposite charges //Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – No. 24. – P. 9905–9913. <https://doi.org/10.1021/la0621214>
19. Sardar N., Kamil M. Interaction between nonionic polymer hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and cationic gemini/conventional surfactants //Industrial & engineering chemistry research. – 2012. – T. 51. – No. 3. – P. 1227–1235. <https://doi.org/10.1021/ie2010725>

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ СЕРНО-ГИПСОВОЙ СМЕСИ В ПРИСУТСТВИИ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

К. Тоштай^{1*}, Г. М. Абызбекова², С. Азат³

¹ *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

² *Кызылординский университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан*

³ *Сатбаев университет, Алматы, Казахстан*

*E-mail для контактов: kainaubek.toshtay@gmail.com

В данной статье методами коллоидной химии показаны пути использования накопленной серы в нефтедобыче и возможность структурирования смеси серы с гипсом в присутствии поверхностно-активных веществ и полимерных комплексов. Приготовлены композиции, состоящие из анионного полиэлектролита (NaKMC) и катионного (ЦТАБ), катионного полиэлектролита (ПДМДААХ) и анионного сульфанолевого ПАВ, изучено их влияние на поверхностное натяжение воды, ζ -потенциал и влияние полимера и ПАВ на серу. Установлено, что с увеличением относительной концентрации композиции полимер-ПАВ пластическая прочность суспензии увеличивается, а через определенное время прочность снижается. Это объясняется тем, что при добавлении полярной части ПАВ к полярной части полимера – полимер становится гидрофобным, лучше адсорбируется на частицах серы, повышается прочность всей системы. И когда все полярные части полимера нейтрализуются полярными частями ПАВ, молекулы ПАВ начинают своей гидрофобной частью адсорбироваться на полимере. В результате полимер начинает сжиматься и образовывать глобулу. В этом случае снижается пластическая прочность системы.

Ключевые слова: сера, гипс, поверхностно-активные вещества, полимеры, структурирование поверхностного натяжения.

**STRUCTURING OF AN AQUEOUS SUSPENSION OF A SULFUR-GYPSUM MIXTURE IN THE
PRESENCE OF A COMPOSITION OF SURFACTANTS AND WATER-SOLUBLE POLYMERS**

K. Toshtay^{1*}, G. M. Abyzbekova², S. Azat³

¹ al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

² Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda, Kazakhstan

³ Satbayev university, Almaty, Kazakhstan

***E-mail for contacts: kainaubek.toshtay@gmail.com**

In this article, the methods of colloidal chemistry show the ways of using accumulated sulfur in oil production and the possibility of structuring a mixture of sulfur with gypsum in the presence of surfactants and polymer complexes. Compositions consisting of anionic polyelectrolyte (NaKMC) and cationic (CTAB), cationic polyelectrolyte (PDMDAAH) and anionic sulfanol surfactant were prepared, their effect on the surface tension of water, ζ -potential and the effect of polymer and surfactant on sulfur were studied. It was found that with an increase in the relative concentration of the polymer-surfactant composition, the plastic strength of the suspension increases, and after a certain time the strength decreases. This is explained by the fact that when the polar part of the surfactant is added to the polar part of the polymer, the polymer becomes hydrophobic, is better adsorbed on sulfur particles, and the strength of the entire system increases. And when all the polar parts of the polymer are neutralized by the polar parts of the surfactant, the surfactant molecules begin to adsorb on the polymer with their hydrophobic part. As a result, the polymer begins to shrink and form a globule. In this case, the plastic strength of the system decreases.

Keywords: sulfur, gypsum, surfactants, polymers, structuring of surface tension.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-111-120>

UDC 57.044

ENCAPSULATION OF OIL SEEDS AS A SAFE SYSTEM FOR THE APPLICATION OF NON-TOXIC PLANT PROTECTION

**A. K. Kabdrakhmanova^{1,2}, E. Shaimardan², S. K. Kabdrakhmanova¹, K. Akatan³, M. M. Beisebekov^{2*},
E. Gerasimova⁴, A. M. Maussumbayeva⁵, R. A. Aubakirova³, B. Oksikbaev⁵**

¹ Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

² Scientific Center of Composite Materials, Almaty, Kazakhstan

³ Amanzholov University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

⁴ Pilot Farm of Oil Plants, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

⁵ I. Zhansugurov Zhetysu University, Taldykorgan, Kazakhstan

*E-mail for contacts: make1987@mail.ru

One of the urgent problems of the agricultural industry in Kazakhstan is the low yield of oilseeds, depending on various factors. The primary factor is the vulnerability of sunflower seeds to different phytopathogens and pests. Diseases develop during almost the entire growing season, starting from the moment of seed germination. In order to avoid mass infection, a large number of fungicides are used, which requires additional financial costs and, on the other hand, worsens the ecological state of the environment, also contradicts the principles of organic farming. In this regard, much attention of researchers is attracted by the development of new technologies for pre-sowing treatment of agricultural seeds, which provide: improving the sowing qualities of seeds, stimulating the physiological and biochemical processes of growth also development of seedlings, reducing the consumption of seed material and increasing the resistance of seedlings to pathogenic microorganisms. Encapsulation or drageeing of seeds solves the problem of their morbidity and death under adverse soil-climatic also extreme conditions of cultivation. Of particular relevance are the tasks of insecticidal and fungicidal activity of encapsulation, the solution of which would increase crop yields by including in its composition the substances necessary for active plant growth (growth regulators, microelements, drugs against fungal diseases). The high cost of the constituent components of polymer shells is noted and, accordingly, the actual problem is to find methods to reduce their cost.

This work is devoted to the selection of the optimal encapsulating composition from gelatin (G) and polyvinyl alcohol (PVA), in a combination of fungicides “Maxim” and “Kruizer” to obtain an encapsulating composition of sunflower seeds.

Keywords: encapsulating composition of fungicidal action, gelatin, polyvinyl alcohol, seeds, germination, biometric and agrotechnical indicators.

1. INTRODUCTION

Sunflower (*Helianthus annuus* L.) is one of the important agricultural products among vegetable oilseeds, which performs good in various climatic and soil conditions. In addition, low cholesterol and a high content of unsaturated fatty acids in sunflowers contribute to the widespread usage of the oil of this crop not only in the food industry, but also for medical purposes [1–2]. Therefore, one of the leading places in the economy of Kazakhstan is the production of sunflower and products of its processing.

Kazakhstan, like other CIS countries, is characterized by an unfavorable phytosanitary state of crop production, the widespread distribution of pests, pathogens and weeds on agricultural lands [3]. One of the main reasons for the shortage of sunflower yields is the activity of various pests due to the weediness of fields, violations of the tillage system and unfavorable phytosanitary conditions [4]. Sunflower seeds infected with pathogens and damaged by soil pests lose their germination capacity up to 60–70% [5–6]. It has been established that the decreasing in seed oil yield in the conditions of the East Kazakhstan region due to susceptibility to various phytopathogens and pests is 15–20% [7–8]. At the same time,

the decrease in sunflower yield is directly proportional to the field germination of sunflower seeds.

One of the most promising and innovative technologies for protecting seeds from diseases with minimal environmental impact is the creation of a protective and stimulating polymer shell that provides protection and development at early stages of development [9–14]. The advantage of this method is that the polymer can be used to apply fungicides, growth regulators and other physiologically active compounds without much harm to the environment and human health. Science-based pre-sowing seed treatment increases the field germination of sunflower seeds, reduces the susceptibility of plants to pests and diseases [9–10], allows you to increase the number of seedlings [15–16], increases seed viability at low temperatures [13], soil permeability and aeration [11], has a positive effect on plant productivity [17]. Currently relevant for usage in agricultural chemistry is the material that combines such properties as non-toxicity, complete biodegradability, fungicidal activity and environmental friendliness. Therefore, intensive research is being carried out to obtain optimal encapsulating composites that are effective at minimally low consumption rates,

while at the same time being biodegradable in natural conditions to ensure toxicological and environmental safety. These factors necessitate the production of composites based on raw materials, which can be polymers of natural origin. Such types of polymers as cellulose derivatives, starch, gelatin, alginate, chitosan, agar, etc. have found wide application [12]. The matrix of natural biopolymers does not always meet the requirements for obtaining a protective and stimulating shell for seed encapsulation [12, 18]. Sunflower sprouts were encapsulated in an alginite medium with sucrose and salicylic acid [13]. The influence of storage time and temperature on the viability of sunflower sprouts has been studied. The wheat, cabbage, basil, and radish seeds pretreated in calcium chloride solution were successfully encapsulated with sodium alginate [19]. This procedure showed that this matrix is optimal for encapsulating various nutrients. The use of a 1% solution of carboxymethyl cellulose (CMC) with a 4–10% solution of cytosine and 3–10% N-oxyquinoline found that the energy of seed germination increases by 13 and 6%, respectively [20]. Cytosine in combination with CMC increased field germination by 9%, yield – by 4 c/ha, N-hydroxy-quinoline with CMC slightly reduced these indicators. In another study, CMC in combination with gellan found an increase in field germination and planting density of sugar beets before closing, compared with control samples [16].

Biodegradable synthetic polymers include polyvinyl alcohol (PVA), due to the presence of numerous hydroxyl groups, which easily form a hydrogen bond. In addition, PVA belongs to the category of materials that are recyclable, biocompatible, non-toxic and cheap. PVA is also characterized by chemical resistance and good mechanical properties. These properties make PVA widely used for the preparation of composites with biopolymers, in particular with polysaccharides [9, 21–25]. Among the polysaccharides, gelatin is a valuable polymer for obtaining a biodegradable film due to its unique properties, incl. easy availability, biocompatibility, biodegradability, good film-forming ability, stability and flexibility [26–31]. Due to the poor solubility (thermodynamically) of gelatin, it is difficult to obtain an optimal encapsulation formulation. A good combination of gelatin with PVA has been established to obtain a homogeneous composition [32].

This work is devoted to the study of the encapsulating properties of gelatin and PVA in combination with fungicides and the study of their effect on the germination, growth and development of sunflower seeds.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

In order to prepare the encapsulation formulation, PVA molecular weight 89,000–98,000 having a degree of hydrolysis in the range of 99+% and gelatin from cold water fish skin with a molecular weight of ~60 kDa, solubility in water 40–50% was used (Sigma-Aldrich). All reagents were used without additional purification.

For encapsulation of seeds, hybrid sunflower seeds “Kazakhstan 2011 F1465” were chosen. Two fungicides widely used in the cultivation of sunflower in the East Kazakhstan region were chosen as protectants. The first of them is the fungicidal disinfectant Maxim KS (LLC, Syngenta) with the active ingredient 25 g/l fludioxonil with fungicidal and insecticidal properties (chemical class – phenylpyrroles). The second is a systemic insecticidal seed disinfectant for cereals, sunflower, rapeseed and potato tubers “Cruiser KS” (LLP, “Syngenta”) with the active ingredient 350 g/L thiamethoxam (chemical class neonicotinoids).

2.2 Method for obtaining an encapsulating composition

In order to obtain an optimal encapsulating composition, PVA with a concentration of 5% and Gelatin 0.5% concentrations were prepared in five ratios: [PVA]:[Gelatin] = 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 and 80:20 % (vol.), respectively. Fungicides “Maxim” and “Kruizer” were taken in three concentrations of 1%, 5% and 5%. Further, depending on the volume fraction of gelatin, the ratios of polymers were designated as G20, G40, G50, G60 and G80, indicating the concentration of fungicides 1M, 5M and 10M (Maxim) and 1K, 5K and 10K (Cruiser) (table 1).

Table 1. Compositions of Gelatin/PVA blends

Code sample	Gelatin, vol. %	PVA, vol. %	Maxim (M), wt. %	Kruizer (K), wt. %
G20/1M(5M;10M)	20	80	1 (5; 10)	0
G40/1M(5M;10M)	40	60	1 (5; 10)	0
G50/1M(5M;10M)	50	50	1 (5; 10)	0
G60/1M(5M;10M)	60	40	1 (5; 10)	0
G80/1M(5M;10M)	80	20	1 (5; 10)	0
G20/1K(5K;10K)	20	80	0	1 (5; 10)
G40/1K(5K;10K)	40	60	0	1 (5; 10)
G50/1K(5K;10K)	50	50	0	1 (5; 10)
G60/1K(5K;10K)	60	40	0	1 (5; 10)
G80/1K(5K;10K)	80	20	0	1 (5; 10)

The preparation of encapsulating films was carried out according to the procedure [9].

2.3 Physical and chemical methods for studying the encapsulating composition

The viscosity of polymers was measured on Ubbelohde viscometer at 25±0.1 °C.

IR-Fourier analysis was carried out on an FT-801 spectrometer (Russia) at a resolution of 1 cm⁻¹ and a wavelength of 450–4700 cm⁻¹ according to the standard method using a universal holder for solid samples of various thicknesses and films at a temperature of 25 °C.

2.4 Mycological characteristics

Mycological characteristics were determined on a monocular microscope “Micros” OVE-MG 8751/1 (Austria).

2.5 Laboratory and field tests of the encapsulating composition

The germination of encapsulated sunflower seeds under laboratory conditions was determined according to state standard (STST 12038-84) [33].

Small plot experiments were carried out on the basis of the East Kazakhstan Research Institute of Agriculture (Republic Kazakhstan) according to the methodology described in Kabdrakhmanova et al. (2018) [9–10]. Sunflower seeds were treated with encapsulating compounds G50/1K (5K, 10K) and G50/1M (5M, 10M) with polymer solutions of optimal concentrations in combination with fungicides of different concentrations (table 1). After treatment, the seeds were dried and sown in triplicate, 5 seeds in each cell. The harvesting of the experiments was carried out in 2 stages, cutting the heads, pricking them on their own shortened stem, in the phase of biological or economic seed ripeness. The economic ripeness of sunflower was determined by the ripeness of the heads – when about 10% of plants with yellow heads remained in the array and the rest with yellow-brown, brown and dry.

Phenological observation of the development of sunflower in the field was carried out taking into account the following characteristics: seedlings – when cotyledon leaves appear on the soil surface; the beginning of flowering (10%) – when at least one straightened and colored reed flower is visible; full bloom (75%); beginning of maturation (10%); full ripening (75%) – at the time of yellow ripeness on the back of the basket. The beginning of the phase was taken as the day when at least 10–15% of the plants have entered this phase and the full onset of the phase was taken when it has spread to at least 75% of the plants. For this purpose, in 2 repetitions, all plants were counted without a choice and for these plants, how many of them have entered this phase were taken into account.

The nature, humidity and oil content of sunflower seeds grown in the field were determined on the oil content and moisture analyzer VMTL-12 (Russia) at a temperature of +25 °C. The measurement range was within: humidity: 6–12%±1.0%; oil content: 40–60%±2.5%; nature: 300–500 g/l.

Determination of the weight of 1000 seeds was carried out as follows: from the fraction of pure seeds after their analysis for purity, two samples of 500 seeds were counted. In this case, the seeds were taken in a row without a choice. The selected seed samples were weighed with an accuracy of 0.1 g. If the discrepancy between the average weights of 1000 seeds did not exceed 3%, then the weight of 1000 seeds was calculated as the arithmetic mean of these two samples with an accuracy of 0.1 g. If the discrepancies between the weights of two samples more than 3%, then the 3rd sample was counted and weighed, after the weight of 1000 seeds was determined by those two samples that have the smallest discrepancy.

In order to determine the harvest, the harvested crop from the plot was weighed and at the same time samples were taken to determine the moisture content of the seeds and an average sample for laboratory analyzes (mass of 1000 seeds, nature, moisture and oil content) and determine the percentage of purity. The yield was determined by the formula:

$$\text{Harvest} = \frac{\text{net seed weight} \times \text{number of plants} \times S \text{ coefficient}}{\text{number of baskets removed}}$$

To conduct a biometric measurement of sunflower, two weeks before ripening in the field, measurements were taken on five consecutive plants (the height of a straightened plant from the soil surface to the point of attachment of the basket to the stem; the height from the soil surface to the central basket in the natural standing of the plant and the diameter of the main basket). Calculate the average.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Establishing the optimal concentration of encapsulating agents

Preliminary studies on the viscosity of PVA showed that the average value of the flow time is $\Delta\tau=1015.77$ sec., and the maximum increase in viscosity with the formation of a viscous gel occurs already at 4–5% PVA solution [9]. In gelatin, the increase in viscosity with the formation of a viscous gel was carried out at a concentration of 0.5–0.75 (figure 1).

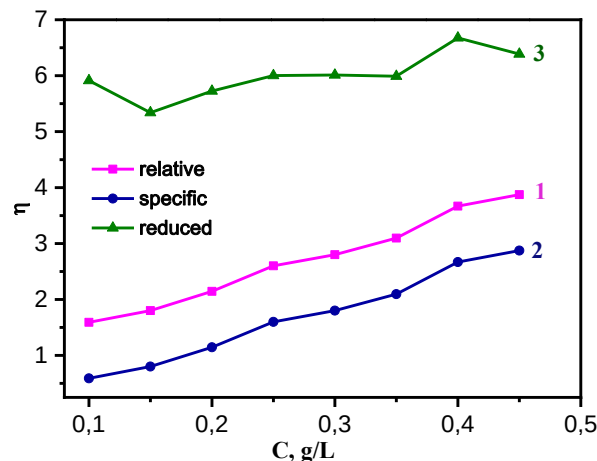


Figure1. Viscosity of gelatin at various concentrations

An increasing in the concentration of gelatin leads to higher value in viscosity, therefore, the possibility of obtaining encapsulating films by the casting method decreases. Therefore, to obtain encapsulating films, a gelatin solution with a concentration of 0.5% and a 5% PVA solution in various volume ratios were used (table 1).

3.2 FTIR Characterization of encapsulating composition

As can be seen from figures 2, 3, 4, the original gelatin has an absorption band at a frequency of 3373 cm^{-1} , characteristic of vibrations of the –NH group

(amide A) and 3271 cm^{-1} , indicating the presence of CH groups of the aromatic ring. Peaks in the region $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ are associated with S-H stretching. The absorption frequency at 1650 cm^{-1} is inherent in the stretching vibrations of the C=O and CN groups (Amide I). The absorption bands in the region of 1540 cm^{-1} and 1238 cm^{-1} correspond to the N-H, CN (amide II) and CN, N-H (amide III) vibrations, respectively [28, 34]. 1442 cm^{-1} characterizes the absorption bands of NH_2 in the NH group.

The incorporation of fungicides “Maxim” and “Kruizer” into the volume of the encapsulating composition in various concentrations did not affect the chemical structure of Gelatin:PVA, which is clearly visible from the IR spectra (figures 3–4).

The incorporation of PVA into the gelatin composition leads to the appearance of absorption bands at 3486 cm^{-1} , which indicates the presence of the PVA hydroxyl group and a secondary amide (figure 2). The absorption band that appeared at 2942 cm^{-1} is more indicative of the presence of a hydrocarbon chromophore in the esterified Gelatin:PVA product [30]. The esterification of carboxyl groups of gelatin is indicated by the shift of the absorption bands characteristic of C=O stretching to a higher frequency region up to 1674 cm^{-1} . The weak band appearing at 2127 cm^{-1} is associated with the combined absorption frequency of $\text{CH-C}\equiv\text{C}$. The absorption spectra at $852\text{--}1093\text{ cm}^{-1}$ are due to the C–O–C stretching vibration, which indicates the formation of ether bonds between gelatin and PVA.

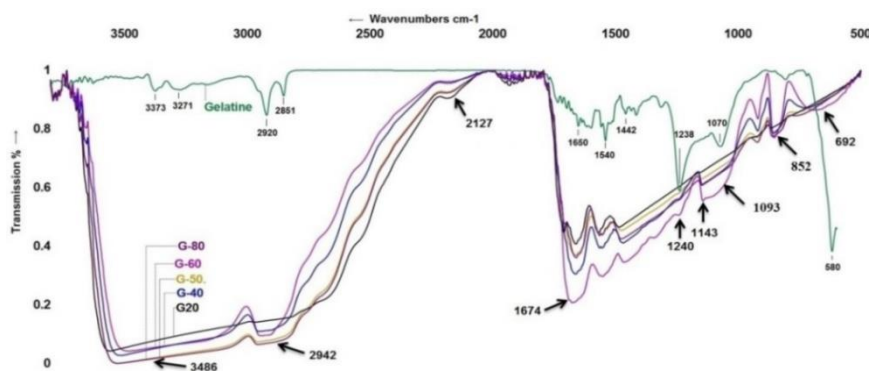


Figure 2. FTIR of Gelatin and Gelatin-co-PVA G20, G40, G50, G60, G80

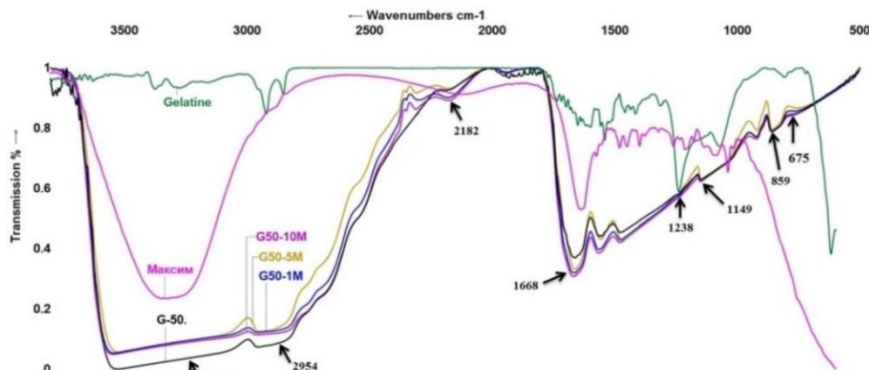


Figure 3. FTIR of Gelatin; Maxim and Gelatin-co-PVA/Maxim G50/1M; G50/5M; G50/10M

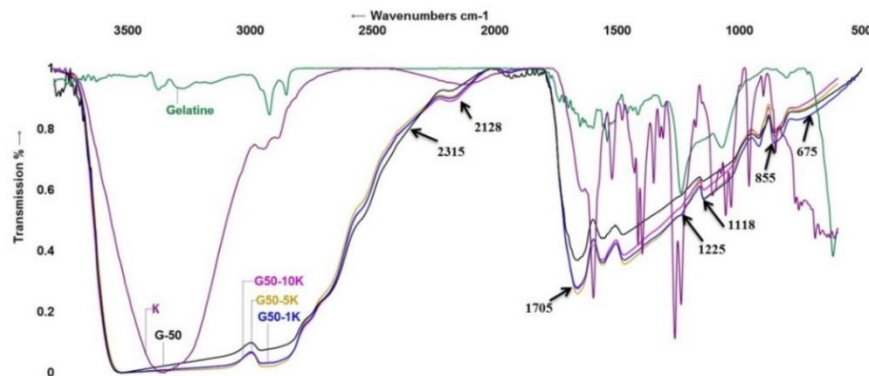


Figure 4. FTIR of Gelatin; Kruizer and Gelatin-co-PVA/Kruizer G50/1K; G50/5K; G50/10K

3.3 Study of the encapsulating composition effect on seed germination, growth and development of plants in laboratory and field conditions

The germination of sunflower seeds encapsulated [PVA]:[Gelatine] = 50:50 in combination with fungicides “Maxim” and “Kruizer” were tested in laboratory and field conditions (table 2, figures 5–6). It was found that increasing the concentration of both fungicides promotes the growth of germination with high germination, reducing the number of germinated, but diseased seeds. As can be seen from figures 5–6, the application of the encapsulating composition greatly affects the germination of sunflower seeds in laboratory conditions, increasing the proportion of seeds with high germination by 1.5 times with both fungicides at a concentration of 10% (table 2). Germination remained at high and medium levels when used encapsulating formulations G50/1K, G50/5K, G50/5M and G50/10K (figures 5–6). At the same time, the usage of G50/1K and G50/10K gave a good germination in the field (table 2). There is a complete absence of germinated, but diseased sunflower seeds in favor of non-germinated seeds (36.6% – in laboratory conditions) and 32.6 – in field conditions when used the G50/10K encapsulating composition. Given this fact, it can be concluded that 5% and 10% solutions of fungicides are acceptable for the destruction of fungal diseases both in laboratory and in the field. Of the two types of fungicides, the systemic insecticidal seed treater “Kruizer” turned out to be optimal for the usage of sunflower in combination with an encapsulating composition.

3.4 Phytosanitary characteristic

Among the most common and harmful sunflower diseases transmitted by seeds are downy mildew, white, gray, dry and ashy rot, *Fusarium*, *Alternaria*, *Phomopsis*, *Verticillium* and some others [35]. It was found that the highest occurrence on control sunflower seeds when grown under labo-

ratory conditions was noted in pathogens of *Alternaria* (*Alternaria*) (figure 7a). The gray mold pathogen *Botrytis cinerea*, which is the most common and harmful disease, was found (figure 7b). In addition to phytopathogenic fungi, sunflower seeds were attacked by saprotrophic molds, including *Mucor* (figure 7c). Perhaps this is due to the fact that mucosal fungi are easily isolated and develop well in pure culture on agar media and a favorable condition for their development is a humid environment, which occurs with the roll method for determining germination. This assumption is also confirmed by the fact that mucor fungi were not found in the field, where moisture enters in a moderate amount. In general, the infestation of control seeds by all pathogens in laboratory conditions is 15.65% (table 2).

Table 2. The average indicator of laboratory and field germination of sunflower seeds when using an encapsulating composition, %

Code sample	High germination		Not sprouted		Sprouted, but sick	
	lab	field	lab	field	lab	field
Control	46.2±10	48.2±10	38.15±10	32.9±10	15.65±10	18.89±10
G50/1M	58.9±8	51±8	20.5±8	20.3±8	20.5±8	28.7±8
G50/1K	68.2±9	65.7±9	28.4±9	34.3±9	2.2±9	0
G50/5M	70.8±7	51±7	14.4±7	17±7	14.8±7	32±7
G50/5K	65.4±8	49±9	22.2±8	32.7±9	12.4±8	18.3±9
G50/10M	69.2±8	59.7±7	17.9±8	17±7	12.8±8	23.3±7
G50/10K	73.4±9	67.4±9	36.6±9	32.6±9	0	0

Conducting a mycological analysis of sunflower grown in the field also established the presence of pathogens of the species: *Alternaria* (*Alternaria*), and *Sepedonium chrysospeium* in the cells of *Botrytis cinerea* in the amount of 18.89% (table 2). Damage to sunflower seeds after encapsulation with composites with the addition of fungicides is significantly reduced (table 2). In some cases, there were a complete absence of affected seeds.



Figure 5. Germination of sunflower seeds in laboratory conditions

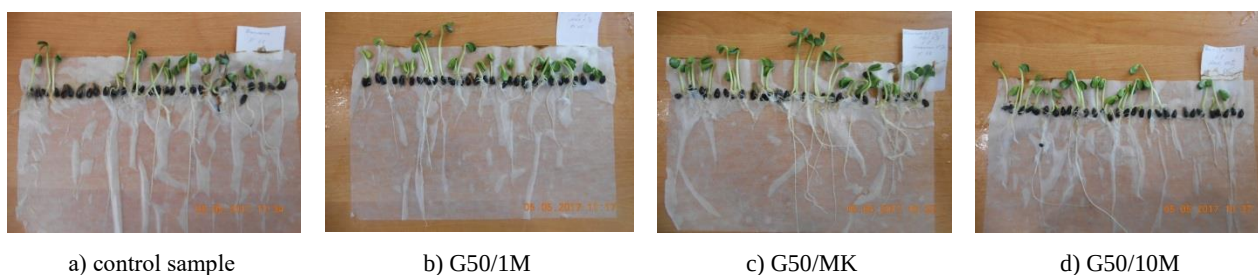


Figure 6. Germination of sunflower seeds in laboratory conditions



Figure 7. Types of pathogens found in sunflower seeds

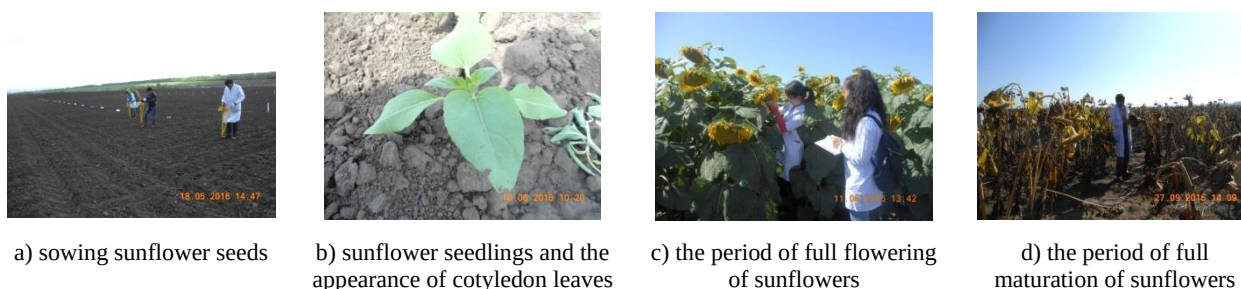


Figure 8. The results of phenological observations of the development of sunflower in the field

In general, the problem of the phytosanitary state of sunflower seeds is relevant, due to the multifactorial influence of the following indicators – genetic resistance to diseases and primary infection of seed material, storage conditions, weather, climate factors and harmful pathogens.

3.5 Phenological observation of sunflower development

The data of the phenological study of field experiments established that the growing season of the control samples lasts 55 days, until ripening – 98 days. It takes from 58 to 61 days for flowering, maturation was extended from 92 to 103 days for sunflower seeds encapsulated with polymer composites (figure 8).

3.6 Biometrics index of sunflower

Biometrics index of sunflower are shown in table 3. Seed encapsulation has been observed to affect biometrics, in particular the height, head diameter and tilt of the sunflower plant. If the plant height of the control trial is 189 cm, then the maximum height when using the encapsulating composition 0.5GL:5PVA/1M is 217 cm. composition 0.5GL: 5PVA / 1M, 1K, 10K (table 3).

3.7 Technological qualities of sunflower

It is known, that, when solving many issues of post-harvest processing, such indicators as high oil content, low mechanical strength of the shell, density, nature, windage, speed of soaring and increased graininess of sunflower seeds are very important. From these indicators, it was determined the oil content, moisture content, nature and weight of 1000 seeds (table 4). When using the encapsulating composition, there is a barely noticeable increase in the oil content of sunflower (up to 49.04)

by 1.61% compared with the control experiment (47.43%) (table 4). Polymer composites also contributed to an increase in sunflower weight up to 385–405 g/dm³. High quality compared to the control sample was found in virtually all samples of encapsulated seeds.

Equilibrium moisture content of sunflower seeds, it means the humidity at which the seeds do not give or absorb moisture depends on temperature, relative humidity of atmospheric air and oil content. The organic and weed impurities contained in the mass of sunflower seeds are highly hygroscopic and this contributes to a decrease in the productivity, quality of the equipment, as well as the safety of raw materials. The equilibrium moisture content of encapsulated sunflower seeds corresponded to the standard and ranged from 7.7–8.0% (table 4). The weight of 1000 sunflower seeds in the experiments was in the range from 74.08 to 79.9 g. The most full weight were encapsulated G50/1M seeds, more than 79 g.

Table 3. Biometrics index of sunflower

Name of samples	Height of plant, cm	Tilt of the sunflower plant, cm	Head diameter, cm
Control	189±2,5	174±5,6	18±3,7
G50/1M	217±5,6	199±6,7	21±3,2
G50/1K	189±4,9	175±4,9	21±4,1
G50/5M	187±5,8	172±5,1	19±3,5
G50/5K	190±5,6	170±3,9	20±2,9
G50/10M	200±4,8	182±4,9	19±2,4
G50/10K	205±5,4	192±3,8	21±2,5

Table 4. Physical, mechanical and technological properties of sunflower seed mass grown from encapsulated seeds

Sample name	Oil content, %	Humidity*, %	Mass of 1000 seeds", g	Nature, g/dm ³
Control	47,43	7,8 (0,18)	79,42 (3,5)	380±2,6
G50/1M	49,04	7,8 (0,16)	79,39 (2,35)	390±1,9
G50/5M	47,76	7,8 (2,1)	74,08 (2,25)	390±1,7
G50/10M	47,76	7,8 (1,86)	74,08 (2,56)	390±2,4
G50/1K	47,76	7,7 (1,97)	75,83 (2,31)	405±1,8
G50/5K	48,4	8 (1,93)	75,37 (2,28)	385±2,6
G50/10K	47,9	7,7 (2,34)	77,08 (2,32)	390±2,5

* difference between parallel determinations

** allowable difference between the weighing results of two samples

The effect of the encapsulating composition on the growth, development and yield of sunflower under field conditions are shown in table 5. The table shows values from 3 replicates for 65 plants. According to the data obtained, the yield of encapsulated seeds is 10.53 c/ha, with a control experiment of 9.97 c/ha. From the obtained results it follows that the proposed method of encapsulating sunflower seeds significantly improves growth and development, which leads to an increase in sunflower yield.

Table 5. The influence of the encapsulating composition on the growth, development and yield of sunflower in the field

Experiment options	Height of plant, cm	Sunflower yield c/ha
Control experience	189±2,5	9.97±1,5
Polymer encapsulated seeds with adding fungicides	198±5,35	10.53±1,8

It follows from the results of the experiments that the increasing in yield is primarily due to an increase in plant density, due to an earlier, more favorable regime for seedling germination. The obtained data once again confirms, that the resulting polymer film-forming composites do not only have a protective effect on seeds during their growth period, but also improve the technological performance of sunflower.

CONCLUSIONS

The optimal concentrations and ratios of gelatin:polyvinyl alcohol, as well as their combinations with fungicides, were determined. The viscosity of a gelatin solution of different concentrations was studied, and the chemical structure of the encapsulating composition gelatin:PVA and gelatin:PVA/fungicide was established by the IR spectroscopic method. Seed germination, growth and development of sunflower in laboratory and field conditions were determined. A phytosanitary study of encapsulated seeds was carried out. Obtained phenological, biometric and technological indicators of sunflower in the field.

It was found that in gelatin, the increasing in viscosity with the formation of a viscous gel was carried out at 0.5–0.75%, respectively, the optimal concentration of gelatin for the formation of a film with PVA was determined to be 0.5% solution. The formation of ester bonds between

the molecules of gelatin and PVA was established by the IR spectroscopic method. The influence of the composition [Gelatine]:[PVA]=50:50 in combination with fungicides “Maxim” and “Kruizer” on the germination and formation of sunflower were studied.

An optimal composition has been developed based on gelatin and PVA in combination with the Maxim and Kruizer disinfectants for encapsulating sunflower seeds, which positively affects the germination of seeds, the formation and development of seedlings.

It has been established that the interaction between gelatin and PVA is due to the formation of ester bonds. The introduction of fungicides of the fludioxonil and neonicotinoid classes into the composition of gelatin and PVA do not affect the chemical structure of the composites. It was revealed that the usage of fungicides “Kruizer” and “Maxim”, with a concentration of 10%, increases the germination of sunflower seeds by 1.6 and 1.5 times in laboratory conditions and 1.4 and 1.2 times in the field, respectively. This, in turn, reduces the amount of protectants by 10 times and improves the harmful effects of chemical plant protection products on the environment. Carrying out a phytosanitary analysis of sunflower grown in laboratory and field conditions, established the presence of pathogens of the species: *Alternaria* (*Alternaria*), *Sepedonium chrysospeimum* in the cells of *Botrytis cinerea* and *Mucor*. The usage of G50/1K and G50/10K has been shown to be effective against fungal pathogens. G50/10K turned out to be the optimal composite that positively affects the germination of sunflower seeds, both in the laboratory and in the field. It is also observed that presowing treatment of seeds affects biometric parameters, in particular, plant height, head diameter and tilt of sunflower plants. It has been established that the yield of encapsulated seeds is 10.53 c/ha, with a control experiment of 9.97 c/ha.

Acknowledgments

This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP09260644).

REFERENCES

1. Flagella, Z.T., Rotundo, E., Tarantino, R., Di Caterina, De Caro, A., 2002. Changes in seed yield and oil fatty acid composition of high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrids in relation to the sowing date and water regime // *Agronomy Journal* 17: 221–230.
2. Guo S, Ge Y, Na Jom K, 2017. A review of phytochemistry, metabolite changes, and medicinal uses of the common sunflower seed and sprouts (*Helianthus annuus* L.) // *Chemistry Central Journal* (2017) 11:95. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0328-7>
3. Sagitov A.O. Plant protection // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Agrarian Sciences Series*, 1 (1). January-February 2011, pp. 60–68.
4. Esimov A.D. Terms and signs of manifestation of the main sunflower diseases in the east of Kazakhstan / A.D.

- Esimov // Problems of intensification of agriculture in Kazakhstan. – Almaty, 1985. – P. 43–45. (In Russian)
5. Yildirim I., Turhan H., Özgen B. The effects of head rot disease (*Rhizopus stolonifer*) on Sunflower genotypes at two different growth stages // Turkish Journal of Field Crops, 2010, 15(1): 94–98.
6. Lagopodi A. L. and Thanassouloupoulos C.C. 1998. Effect of a Leaf Spot Disease Caused by *Alternaria Alternata* on Yield of Sunflower in Greece, // Plant Disease. – Vol. 82. – No. 1. – P. 41–44.
7. Kazenas L. D. Diseases of agricultural plants of Kazakhstan / – Almaty, 1974. – 367 p. (In Russian)
8. Kochorov A. S. Dynamics of the development of sunflower diseases with leaf spot infection in Eastern Kazakhstan // Actual problems of protection and quarantine of plants. – Alma-Ata, 2006. – P. 48–50. (In Russian)
9. Kabdrakhmanova S., Shaymardan. E., Akatan K., Kabdrakhmanova A., Kantai N., Abilev M., 2018. Synthesis, characteristics and antibacterial activity of polymeric films based on starch and polyvinyl alcohol // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. Vol. 53, Issue 1, 2018, P.50–60
10. Utility model patent RK No. 7462 dated 09/23/2022. Composition for encapsulation of sunflower seeds, sugar beet and fodder beet with polymer composites. (In Russian)
11. Estefânia Vangelie Ramos Campos, Jhones Luiz de Oliveira, Leonardo Fernandes Fraceto, Baljit Singh, 2015. Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals // Agronomy for Sustainable Development, 2015, 35 (1), pp. 47–66. <https://doi.org/10.1007/s13593-014-0263-0>
12. Puoci F., Iemma F., Spizzirri U. G., Cirillo G., Curcio M., Picci N., 2008. Polymer in Agriculture: a Review // American Journal of Agricultural and Biological Sciences 3 (1): 299–314, 2008. <https://doi.org/10.3844/ajabssp.2008.299.314>
13. Seyede Sharifeh Salehi Katouzi, Ahmad Majd, Fathollah Fallahian, Francoise Bernard, 2011. Encapsulation of shoot tips in alginate beads containing salicylic acid for cold preservation and plant regeneration in sunflower (*Helianthus annuus L.*) // Australian Journal of Crop Science, Vol. 5, No. 11, 2011, P. 1469–1474.
14. Rashidova S. Sh. Polymers in cotton production and others. // Agricultural economy of Uzbekistan. – 1983. – No. 3. – P. 10–13. (In Russian)
15. Castañeda, Leticia & Genro, Cayane & Roggia, Isabel & Bender, Stefan & Bender, Renar & Pereira, Cláudio. (2014). Innovative Rice Seed Coating (*Oryza Sativa*) with Polymer Nanofibres and Microparticles Using the Electrospinning Method // Journal of Research Updates in Polymer Science. 3. 33–39. <https://doi.org/10.6000/1929-5995.2014.03.01.5>
16. Konyzbekov K., Kalibaev B.S., Kabdrakhmanova A.K., Tolendi G.N. Effect of encapsulation of seeds of sugar beet in combination with various preservatives on their productivity // Materials of international science conference “The system of creating a fodder base of animal husbandry based on the intensification of plant breeding and the use of natural fodder areas”. // Almalybak: “AsylKitab” LLP (Publishing house), 2016. – P. 80–84. (In Russian)
17. Rashidova S., 2016. Application of chitosan Bombyxmori and its derivatives in cotton-growing // Sch. Acad. J. Biosci., July 2016; 4(7):583–588. <https://doi.org/10.21276/sajb.2016.4.7.6>
18. Xiao, C., Y. Lu, H. Liu and L. Zhang, 2000. Preparation and Characterization of Blend Films of Poly(Vinyl Alcohol) and Sodium Alginate // J. Macromol. Sci. A 37: 1663–1675.
19. Sarrocco Sabrina, Raeta R., Vannacci Giovanni. (2004). Seeds encapsulation in calcium alginate pellets // Seed Science and Technology. 32. 649–661. <https://doi.org/10.15258/sst.2004.32.3.01>
20. Kandrashina T.F. Influence of encapsulation of cotton seeds with polymer compositions on their germination. / T. F. Kandrashina // Author's abstract. Candidate Dissertation. – 2006. – 24 p.
21. Tănase, Elisabeta & Popa, Mona & Răpă, Maria & Popa, Ovidiu. (2015). Preparation and characterization of bio-polymer blends based on polyvinyl alcohol and starch // Romanian Biotechnological Letters. 20. 10306–10315.
22. Mirela Teodorescu, Maria Bercea & Simona Morariu (2018) Biomaterials of Poly(vinyl alcohol) and Natural Polymers // Polymer Reviews, 58:2, 247–287. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1403928>
23. Cristallini C., Guerra G.D., Barbani N., Bianchi F., Biodegradable bioartificial materials made with chitosan and polyvinyl alcohol. Part I: physicochemical characterization // J Appl. Biomater. Biomech, 2007; 5(3):184–191.
24. López-Velázquez, Julio & Rodríguez-Rodríguez, Rogelio & Espinosa-Andrews, Hugo & Qui, Joaquín & García-Morales, Soledad & Navarro-López, Diego & Luna-Barcenas, Gabriel & Vassallo-Brigneti, Ettore & García-Carvajal, Zaira. (2019). Gelatin–Chitosan–PVA Hydrogels and Their Application in Agriculture // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. <https://doi.org/10.1002/jctb.5961>
25. M.S. El-Hassan, M.A. Abbo, E.A. Hassan, Ahmed M. Ismaiel. Effect of Plasticizer in Crosslinking of Polyvinyl alcohol (PVA)/ Gelatin Blend // Chemistry Research Journal, 2018, 3(3):84–87.
26. Marina Ramos, Arantzazu Valdés, Ana Beltrán and Maria Carmen Garrigós. Gelatin-Based Films and Coatings for Food Packaging Applications // Coatings 2016, 6, 41. <https://doi.org/10.3390/coatings6040041>
27. Yasser Shahbazi, 2017. The properties of chitosan and gelatin films incorporated with ethanolic red grape seed extract and Ziziphora clinopodioides essential oil as biodegradable materials for active food packaging // International Journal of Biological Macromolecules, 99, P. 746–753. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.065>
28. Gamal S. El Bahy, El-Sayed M. El-Sayed, Abdel Aziz Mahmoud and Noha M. Gweily. Preparation and Characterization of Poly Vinyl Alcohol /Gelatin Blends // Journal of Applied Sciences Research, 8(7): 3544–3551, 2012.
29. Sweetie R. Kanatt, Tanvi Jethwa, Kirti Sawant and S.P. Chawla. PVA-Gelatin Films Incorporated with Tomato Pulp: A Potential Primary Food Packaging Film Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci. (2017) 6(10): 1428–1441. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.610.169>
30. Kunal Pal, Ajit K. Banthia, and Dipak K. Majumdar. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-gelatin hydrogel membranes for biomedical applications // AAPS PharmSciTech 8 (2007): E142–E146.
31. Alessandra Marrella, Alberto Lagazzo, Elena Dellacasa, Camilla Pasquini, Elisabetta Finocchio, Fabrizio Barberis, Laura Pastorino, Paolo Giannoni and Silvia Scaglione. 3D

- Porous Gelatin/PVA Hydrogel as Meniscus Substitute Using Alginate Micro-Particles as Porogens // Polymers 2018, 10, 380. <https://doi.org/10.3390/polym10040380>
32. Patent No. RU 2 592 117 C1 Method for obtaining a homogeneous composition of gelatin and polyvinyl alcohol. (In Russian)
33. STST 12038-84. Seeds of agricultural crops. Methods for determination of germination // Moscow: Standard-Form., 2011. – P. 64. (In Russian)
<http://docs.cntd.ru/document/gost-12038-84>
34. Muyonga J, Cole C, Duodu K. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Latesniloticus*) // Food Chem. 2004; 86(3):325–332. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.09.038>
35. Rudakov O.L. Mycophilic fungi, their biology and practical significance. – Moscow: Nauka, – 1981. – P. 160. (In Russian)

МАЙЛЫ ДАҚЫЛДАР ТҰҚЫМЫН КАПСУЛАЛАУ АРҚЫЛЫ ӨСІМДІКТІ ҚОРҒАУДЫҢ ҚАУІПСІЗ ЖҮЙЕСІН ҚОЛДАНУ

А. Қ. Қабдрахманова^{1,2}, Е. Шаймардан², С. Қ. Қабдрахманова¹, Қ. Ақатан³, М. М. Бейсебеков^{2*},
Е. Г. Герасимова⁴, А. М. Маусумбаева⁵, Р. А. Аубакирова³, Б. Қ. Өксікбаев⁵

¹ *Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан*

² *Композиттік материалдар ғылыми орталығы, Алматы, Қазақстан*

³ *С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан*

⁴ *Майлы дақылдардың тәжірибелік шаруашылығы, Солнечное с., Глубокое ауданы, Өскемен, Қазақстан*

⁵ *І. Жансүгіров атындағы Жетісу университеті, Талдықорған, Қазақстан*

*Байланыс үшін E-mail: make1987@mail.ru

Қазақстан ауыл шаруашылығы саласындағы өзекті мәселенің бірі – майлы дақылдардың әртүрлі факторларға байланысты төмен өнім беруі болып табылады. Оның негізгі себебі майлы дақылдардың әртүрлі фитопатогендер мен зиянкестерге төзімділігінің төмендігі екендігі белгілі. Ауру – тұқымның өну сәтінен бастап, бүкіл вегетациялық кезеңді қамтиды. Аурудың таралуын тоқтату мақсатында қосымша қаржылық шығындарды қажет ететін, қоршаған ортаның экологиясына кері әсер беретін, сонымен қатар органикалық егіншілік принциптеріне қайшы келетін фунгицидтер қолданылады. Осыған байланысты зерттеушілердің негізгі назарын тұқымның сапасын арттыру, өскіндердің өсіп-дамуының физиологиялық және биохимиялық үрдісін ынталандыру, тұқымдық материалдың шығынын азайту және олардың патогендік микроорганизмдерге төзімділігін арттыруды қамтамасыз ететін ауыл шаруашылығы тұқымдарын себу алдындағы өңдеу технологиясын дамытуға ден қойып отыр. Тұқымды капсулалау немесе дражирлеу қолайсыз топырақ-климаттық және өсірудің экстремалды жағдайларындағы олардың ауруға төзімділігі мәселесін шешеді. Тұқымды капсулалауда инсектицидтік және фунгицидтік белсенділігін арттыру, өсімдіктердің қарқынды өсуіне қажетті заттарды (өсу реттегіштері, микроэлементтер, саңырауқұлақ ауруларына қарсы препараттар) қосу арқылы дақылдардың өнімділігін жоғарылату мәселесін шешуге көмектеседі. Капсулалауда қолданылатын полимер қабатына қажетті материалдар құны жоғары болғандықтан, оны төмендету әдісін реттеу өзекті мәселе болып табылады. Зерттеу жұмысында күнбағыс тұқымын капсулалау үшін желатин мен поливинил спирті (ПВС) «Максим» және «Круйзер» фунгицидтері қатысында зерттеп, тиімді құрам алу мүмкіншілігі анықталды.

Түйін сөздер: *фунгицидтік әсері бар капсулалаушы құрам, желатин, поливинил спирті, тұқым, өну, биометриялық және агротехникалық көрсеткіштер.*

КАПСУЛИРОВАНИЕ СЕМЯН МАСЛИЧНЫХ КУЛЬТУР КАК БЕЗОПАСНАЯ СИСТЕМА ПРИМЕНЕНИЯ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

А. Қ. Қабдрахманова^{1,2}, Е. Шаймардан², С. Қ. Қабдрахманова¹, Қ. Ақатан³, М. М. Бейсебеков^{2*},
Е. Г. Герасимова⁴, А. М. Маусумбаева⁵, Р. А. Аубакирова³, В. Б. Оксикбаев⁵

¹ *Сатпаев Университет, Алматы, Казахстан*

² *Научный центр композитных материалов, Алматы, Казахстан*

³ *Восточно-Казахстанский университет имени С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан*

⁴ *Опытное хозяйство масличных культур, с. Солнечное, Глубоковский район, Усть-Каменогорск, Казахстан*

⁵ *Жетісуский университет имени И. Жансүгірова, Талдықорған, Казахстан*

*E-mail для контактов: make1987@mail.ru

Одной из актуальных проблем аграрной промышленности Казахстана является низкая урожайность масличных культур в зависимости от различных факторов. Основная причина – это подверженность семян масличных куль-

тур к различным фитопатогенам и вредителям. Болезни развиваются практически в течение всего вегетационного периода, начиная с момента прорастания семян. Во избежание массового заражения используется большое количество фунгицидов, что требует дополнительных финансовых расходов и, с другой стороны, ухудшает экологическое состояние окружающей среды, а также противоречит принципам органического земледелия. В связи с этим, особое внимание исследователей привлекает разработка новых технологий предпосевной обработки семян сельского хозяйства, обеспечивающих: повышение посевных качеств семян, стимулирование физиолого-биохимических процессов роста и развития проростков, снижение расхода посевного материала и повышение устойчивости проростков к патогенным микроорганизмам. Капсулирование или дражирование семян решает проблему их заболеваемости и гибели при неблагоприятных почвенно-климатических и экстремальных условиях возделывания. Особую актуальность имеют задачи инсектицидной и фунгицидной активности капсулирования, решение которых позволило бы повысить урожайность культур путем включения в его состав веществ, необходимых для активного роста растений (регуляторы роста, микроэлементы, препараты против грибковых болезней). Отмечается дороговизна составляющих компонентов полимерных оболочек, и соответственно актуальной проблемой является изыскание методов их удешевления.

Данная работа посвящена подбору оптимального капсулирующего состава из желатина и поливинилового спирта (PVA), в сочетании фунгицидов «Максим» и «Круйзер» для получения капсулирующего состава семян подсолнечника.

Ключевые слова: капсулирующий состав фунгицидного действия, желатин, поливиниловый спирт, семена, всхожесть, биометрические и агротехнические показатели.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-121-128>

УДК 538.9

СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК ОРТОРОМБИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА В ТРЕКОВЫХ ТЕМПЛЕЙТАХ

Д. А. Джунисбекова*, А. К. Даулетбекова*, З. К. Баймуханов, Г. М. Баубекова, А. Д. Акылбекова

НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

*E-mail для контактов: diana911115@gmail.com, alma_dauletbek@mail.ru

В данной работе проведен синтез орторомбических нанопроволок (НП) SnO_2 методом электрохимического осаждения в подготовленный ионно-трековый темплейт SiO_2/Si -р. Трекообразования в структуре SiO_2/Si создавались путем облучения на циклотроне ДЦ-60 быстрыми тяжелыми ионами Хе с энергией 200 МэВ ($\Phi = 10^8 \text{ см}^{-2}$). Для формирования нанопористых шаблонов использовали 4% водный раствор фтористоводородной кислоты (HF). Электрохимическое осаждение (ЭХО) SnO_2 в трековый темплейт осуществляли при комнатной температуре, напряжение на электродах составляла 1,75 В. При процессе ЭХО, был использован электролит со следующим химическим составом: 6 г/л SnCl_2 (Sigma-Aldrich) – 25 мл H_2O – 2 мл HCl («хч»; 35%; $\rho = 1,1740 \text{ г/см}^3$). Морфология поверхности образцов, после процесса ЭХО, исследовались на двухлучевом сканирующем микроскопе Zeiss Crossbeam 540. Фазовый состав, кристаллографическая структура наногетероструктур ($\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$) с заполнением нанопор диоксидом олова исследовали с помощью рентгеновской дифракции (XRD) на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab. Фотoluminesценция измерялась в оптическом диапазоне 320–600 нм с использованием спектрофлуориметра CM2203 (Solar). Исследование электрических характеристик синтезированных нанопроволок диоксида олова проводилось с использованием патенциостата VersaStat 3 фирмы Ametek.

В результате была получена наногетероструктура SnO_2 -НП/ SiO_2/Si с орторомбической кристаллической структурой нанопроволок SnO_2 . Фотoluminesценция, возбуждаемая светом с длиной волны 240 нм, имеет низкую интенсивность, возникающую в основном за счет таких дефектов, как кислородные вакансии и междоузельное олово или олово поврежденными связями. Измерение ВАХ показало, что полученная таким образом наногетероструктура SnO_2 -НП/ SiO_2/Si содержит массивы р-п переходов.

Ключевые слова: трековые технологии, трековый темплейт SiO_2/Si , электрохимическое осаждение, оксидные полупроводники, нанопроволоки.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из трендов современного материаловедения является разработка новых материалов и технологий для оксидной фотоники, сенсорики и оптоэлектроники [1]. Также продолжается тренд миниатюризации размеров устройств. Действительно активно развиваются оптоэлектронные устройства, базирующиеся на одномерных нанопроволоках (1D НП), такие как эмиттеры [2, 3], детекторы [4, 5], и транзисторы [6, 7].

Ярким представителем оксидных полупроводников является оксид олова с шириной запрещенной зоны $E_g = 3,6 \text{ эВ}$, при 300 К и проводимостью n-типа. Благодаря его уникальным электрическим и оптическим свойствам, таким как низкое электрическое сопротивление, высокая электропроводность и высокая оптическая прозрачность в видимой области спектра были рассмотрены для многих приложений. SnO_2 широко применяется в прозрачных проводниках [8], транзисторах [9], оптоэлектронных устройствах [10, 11], газовых сенсорах [12] и т. д.

Существуют различные наноформы оксида олова. Синтез и дизайн низкоразмерных наноструктур на основе полупроводниковых оксидов открывают доступ к системам материалов с новыми свойствами, которые иначе были бы невозможны. Например, нано-

проволоки (НП) могут выступать в качестве опор для наночастиц, других нанопроволок, нанолитов, что приводит к созданию архитектур практически недоступных для традиционной тонкопленочной технологии. Химическое осаждение из паровой фазы (CD) или молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE) используются как контролируемый способ получения высококачественных наноматериалов. Оксидные широкощелевые полупроводники (WBG) представляют собой отличную технологическую платформу, основанную на синергии между физическими свойствами оксидов и 1D морфологией НП.

Основной проблемой в области оксидных наноматериалов является воспроизводимость наноструктур с выбранной морфологией и физическими свойствами. К сожалению, изготовление таких структур не всегда простое и менее изучено по сравнению с технологией полупроводников III–V групп. Механизмы самосборки обычно обеспечивают необходимую воспроизводимость наноструктур и облегчают процесс изготовления по стратегии «снизу вверх» [13].

Одним из наиболее простых способов формирования нанопроволок является использование нанопористых шаблонов (темплейтов) [14–16]. С помощью данного метода можно получить разные структуры

благодаря самоорганизации WBG внутри наноканалов. Шаблон создавался из структуры SiO_2/Si с помощью трековых технологий, которая включает в себя облучение быстрыми тяжелыми ионами и процесс химического травления [17, 18]. Далее осуществляется процесс заполнения нанопор различными материалами. В нашем случае мы рассматриваем возможность осаждения диоксида олова.

Привлекательной стороной темплейтного синтеза [19] является возможность адаптивирования физических, химических и электронных свойств наноматериала путем контролируемого манипулирования морфологией, плотностью пор, формой и размером.

Целью настоящего исследования является формирование наногетероструктур $\text{SnO}_2\text{-НП}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ с массивами p-n переходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовалась структура SiO_2/Si , (p-типа) которая формируется термическим оксидированием кремниевой подложки в атмосфере влажного кислорода $T = 900^\circ\text{C}$. По данным эллипсометрии толщина оксидного слоя составляет 700 нм. Облучение образцов SiO_2/Si размером 10×10 мм для создания латентных треков в слое SiO_2 проводили на ускорителе ДЦ-60 (Астана, Казахстан). Образцы бомбардировали при нормальном падении ионами 200 МэВ ^{132}Xe до флюенсов 10^8 см^{-2} .

Для формирования нанопористых слоев диоксида кремния, облученных БТИ, проводилось травление в 4% водном растворе HF. В состав травителя входил $m(\text{Pd}) = 0,025$ г. Травление проводили при комнатной температуре в течение определенного времени. Размеры нанопор регулировались в зависимости от времени травления. После обработки в HF образцы промывали в деионизованной воде (18,2 МОм).

Для заполнения наноканалов использовали электрохимическое осаждение (ЭХО) [20].

Для получения $\text{SnO}_2\text{-НП}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, использовали электролит со следующим составом: 6 г/л SnCl_2 – 25 мл H_2O – 2 мл HCl . Раствор с данным составом перемешиваем магнитной мешалкой и добавляем по каплям соляной кислоты до достижения pH раствора в интервале от 2 до 4 при непрерывном перемешивании до получения прозрачного раствора. Для проведения ЭХО использовали специально подготовленную ячейку и потенциостат VersaStat 3. Процесс ЭХО проводился при комнатной температуре. Процесс заполнения нанопор контролировался двухлучевым сканирующим микроскопом Zeiss Crossbeam 540 (Germany).

Полноценная информация о различных свойствах структуры, а также о фазовом составе образцов получены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Дифрактограммы регистрировали с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab (Tokyo, Japan) с высокоэнергетическим разрешением 2D HPAD-детектора NuPiX3000 в диапазоне 2θ от 5 до 70° при 40 кВ. На основе полученных дифракто-

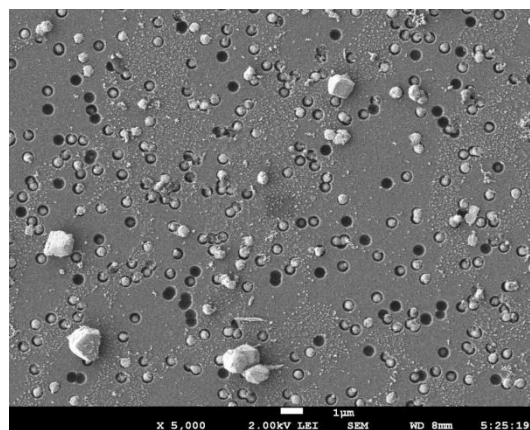
грамм проводится стандартное определение фазового состава и определение параметров элементарной ячейки с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2 и международная база данных ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB), которые позволяют определить структуры веществ более 200 тысяч различных соединений.

Спектры фотолюминесценции регистрировали при комнатной температуре с использованием спектрофлуориметра CM2203 (Solar) в спектральном диапазоне от 320 до 600 нм при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 240$ нм. Использование двух двойных монохроматоров обеспечивает минимальный уровень помех, что гарантирует высокую точность измерений.

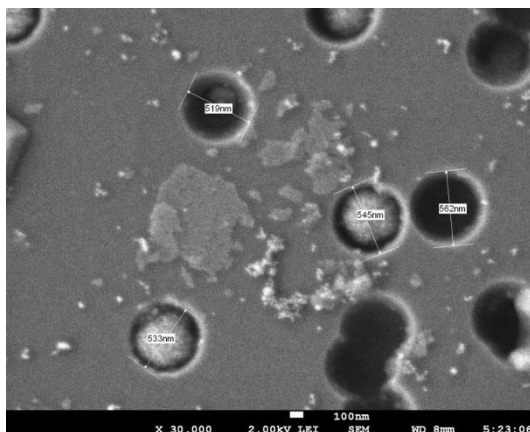
Для исследования электрических свойств массивов полученных нанопроволок использовали потенциостат/гальваностат VersaStat 3 (Ametek). Вольтамперные характеристики измерялись с массива заполненных наноканалов площадью $0,7 \text{ см}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены СЭМ снимки поверхности после осаждения.



а) СЭМ изображения поверхности SiO_2/Si



б) размеры нанопор

Рисунок 1. СЭМ изображение поверхности темплейта p-типа после ЭХО при напряжении 1,75 В в течение 10 минут

Как видно из рисунка 1а, отчетливо видны заполненные наноканалы при электрохимическом осаждении в течение 10 минут при напряжении на электродах $U = 1,75$ В. Из анализа СЭМ изображений (рисунок 1б)), мы видим, что диаметр нанопор варьируется в интервале от 519 нм до 562 нм. Степень заполнения наноканалов составляет 87%.

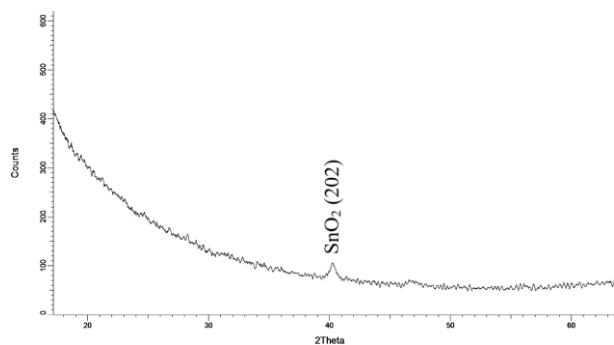


Рисунок 2. Рентгеновская дифрактограмма образцов SnO_2 полученных методом ЭХО в течении 10 минут, при напряжении 1,75 В

Согласно данным PCA (рисунок 2) электрохимическое осаждение в хлоридном растворе в трековый темплейт SiO_2/Si привело к образованию нанопроволок SnO_2 с орторомбической структурой и пространственной группой симметрии $\text{Pbca}(61)$. В таблице 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа для нашего образца.

Таблица 1. Кристаллографические параметры нанопроволок SnO_2 в трековом темплейте SiO_2/Si (-р) по результатам PCA

Параметры	Фаза
	SnO_2
Тип структуры	orthorhombic
Пространственная группа	$\text{Pbca}(61)$
(hkl)	202
2θ , °	40,219
d, Å	2,24046
L, nm	19,39
FWHM	0,485
Параметр ячейки, Å	a = 9,97195; b = 5,11601; c = 5,03283
Объем, $\text{V}(\text{Å}^3)$	256,76
Плотность, (g/cm^3)	7,819
Степень кристалличности, %	41,8
Содержание фазы, %	100

Известно, что SnO_2 кристаллизуется в виде монокристалла в фазе рутила (касситерита) ($\text{SnO}_2\text{-I}$), когда этот материал синтезировался в виде наноструктуры, то в качестве кристаллической фазы, как правило, использовался рутил. Однако, как и для многих других материалов, при особых условиях, например, таких как высокое давление, кристаллическая решетка изменялась, и кристаллографическая фаза становится

другой. Так, по данным [21] от простой структуры $\text{Pbcn SnO}_2\text{-II}$ и позднее в [22] кристаллическая фаза $\text{SnO}_2\text{-II}$, но с отличающимися параметрами. Для образования орторомбической фазы требуется давление свыше 15 МПа. Были необходимы исследования этой фазы и более детальный кристаллографический анализ, в частности, для уточнения различий, существующих между параметрами решетки [21, 22]. В [23] показали существование орторомбической фазы, и, по мнению авторов образующейся под давлением за счет локального напряжения при окислении малых капель жидкого олова полученных магнетронным распылением [24]. Кроме того, было отмечено, что в этом случае характеристики сенсора CO полученных на нанозернах орторомбического SnO_2 улучшаются по сравнению со структурой рутила. В данном случае сферическая ограниченность в сочетании с различными параметрами решетки SnO_2 относительно олова, SnO и другим оксидам олова, по-видимому, являются причиной формирования решетки SnO_2 при продвижении процесса окисления от внешней части капли олова к внутренней. К настоящему времени созданы такие успешные методы, как твердоотно-паровые для выращивания нанопроволок на соответствующих подложках. Монокристаллические наноленты/нанопроволоки SnO_2 последовательно синтезированы термическим испарением либо порошков SnO_2 (температура плавления: 1630°C) при температуре 1350°C , либо порошков SnO (температура плавления: 1080°C) при 1000°C [25, 26]. В качестве носителя используется инертный газ Ar , и выращенные наноструктуры собираются на подложке из поликристаллического алюминия, помещенной ниже по потоку в печи при контролируемой температуре ниже 1000°C . В качестве альтернативы предлагаются также смеси слоев Sn фольга/ SnO в качестве источника, а для сборки образцов использовать холодную пластинку [25, 26]. Эта орторомбическая фаза была идентифицирована как идентичная той, о которой сообщали в [21] для получения монокристаллов при высоком давлении. Появление в синтезированных нанопроволоках нетрадиционных структур, которые возникают только при экстремальных условиях роста (высокое давление и температуры), были отмечены и для некоторых других материалов [27–29]. В работе [30] сообщается о синтезе чистых монокристаллических орторомбических нанопроволок SnO_2 и декорированных нанокластерами касситерита SnO_2 . Кристаллическая фаза, наблюдаемая в этих нанопроволоках, содержит четыре октаэдра $[\text{SnO}_6]^{8-}$ на каждой прямой единице зигзагообразной цепи ($\text{SnO}_2\text{-II B}$), что отличает ее от простой структуры Pbcn состоящей всего из двух октаэдров ($\text{SnO}_2\text{-II A}$). Эта структура была смоделирована как неупорядоченная фаза касситерита, в которой беспорядок обусловлен наличием близко расположенных дефектов двойникования, приводящих к орторомбической сверхструктуре. Наличие такого периодического эф-

факта двойникования было связано с экстремальными условиями деформации малых нанопроволок в процессе роста. Однако для более широких НП обнаружено, что они кристаллизуются на структуре SnO_2 -I. Последний результат предполагает две возможности: более широкие НП релаксировали к стабильной структуре рутила в процессе роста, либо они уже начали рост как рутил и росли быстрее из-за разной скорости роста рутила. Было установлено, что эта орторомбическая фаза SnO_2 -II В обладает более высокой чувствительностью к СО, чем обычная.

Согласно [30] рисунок 3 показывает, что орторомбическая фаза может быть описана как фаза касситерита с параллельными плоскостями двойникования, упорядоченно распределенными вдоль решетки и дающими зигзагообразные цепочки в направлении [001] с прямыми элементами, состоящими из двух или четырех октаэдров, рисунок 3б и 3в соответственно. Плоскости двойникования отмечены пунктирными линиями. Все орторомбические структуры, описываемые этой моделью, будут иметь совершенно одинаковые а и b параметры ячеек:

$$a = a_{\text{SnO}_2\text{-I}} = 4,737 \text{ \AA}$$

$$b = 5,702 \text{ \AA}$$

$c = (2n-1) \cdot 2,644 \text{ \AA}$, поскольку c будет зависеть от числа октаэдров n в зигзагообразной цепочке.

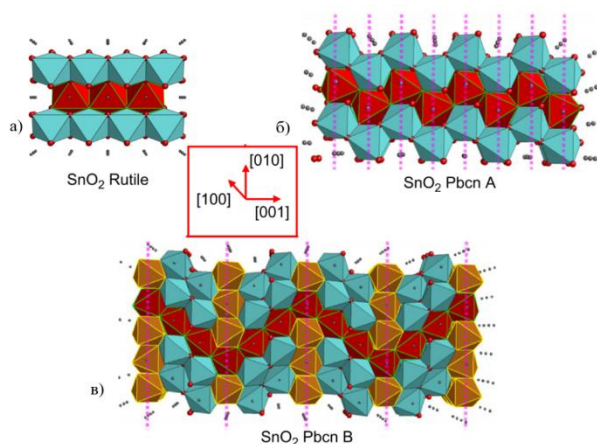


Рисунок 3. Модели структур SnO_2 [21, 22]: касситерит (а); Pbcn A (б); Pbcn B (в)

Оптические методы исследования, такие как фотолюминесценция (ФЛ), очень полезны для определения структуры, дефектов и примесей в нанокристаллах. Предыдущие исследования люминесценции нанокристаллов SnO_2 можно найти в следующих статьях и ссылках в них [31–35]. Люминесценция наблюдается в диапазоне 350–550 нм (УФ и видимая области), что может быть обусловлено наличием таких дефектов, как кислородные вакансии и интерстициалы олова или поврежденные связи [36–40].

Фотолюминесценция (ФЛ) наногетероструктуры SnO_2 -НП/ SiO_2 /Si была исследована в спектральном диапазоне от 300 до 600 нм при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 240$ нм. На рисунке 4 приведено

гауссовское разложение спектра фотолюминесценции структур SnO_2 -НП/ SiO_2 /Si.

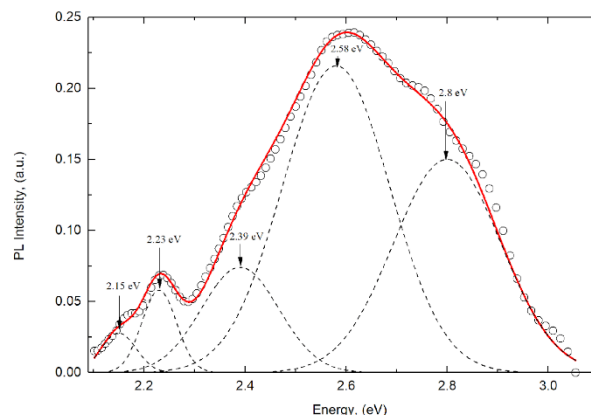
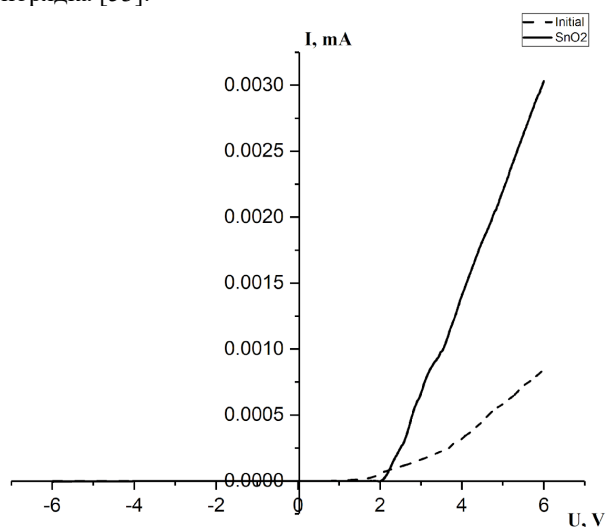


Рисунок 4. Разложение на гауссианы спектра фотолюминесценции структур SnO_2 -НП/ SiO_2 /Si (в спектре ФЛ учтена люминесценция SiO_2)

Наблюдалась сильная зеленая полоса излучения в области ~481 нм. Эта ФЛ объясняется дефектами кристалла или электронными переходами, связанными с дефектными уровнями кислородных вакансий, междоузельного олова и т.д. возникающие в запрещенной зоне в процессе роста. Как правило, кислородные вакансии являются наиболее распространенными дефектами и обычно выступают в качестве излучающих центров в процессах люминесценции. Кислородные вакансии находятся в трех различных зарядовых состояниях V_o^0 , V_o^+ , V_o^{2+} в полупроводниковых оксидах [41]. V_o^0 является очень мелким донором ему соответствует пик 2,39 эВ (518,76 нм) [42], большинство кислородных вакансий будут находиться в парамагнитном состоянии V_o^+ пик 2,58 эВ (480 нм) [43, 44]. Излучение синего цвета с максимумом при 2,8 эВ (442,8 нм) может быть связано с переходом из триплетного состояния в основное для V_o^0 [45]. Аналогичное наблюдение ранее было сделано в спектре ФЛ наноструктурного SnO_2 в работе [46]. Максимум фиолетового излучения при 2,9 эВ (427,53 нм) можно отнести к центрам люминесценции, которые были образованы междоузельным оловом или с поврежденными связями. Пик при 2,15 эВ (575 нм) можно объяснить излучением ловушки. Предполагается, что данное излучение происходит в результате не прямого электронного перехода, а через уровни дефектов в запрещенной зоне, такими как кислородные вакансии. В данной наногетероструктуре, SnO_2 -НП/ SiO_2 /Si внутренние дефекты, такие как кислородные вакансии, которые выступают в качестве люминесцентных центров, могут образовывать дефектные уровни, расположенные высоко в запрещенной зоне, захватывая электроны из валентной зоны, и вносит свой вклад в люминесценцию [47, 48]. Обнаруженный максимум 2,23 эВ (554 нм) вероятно, связан с кислородными вакансиями, которые возникают

во время осаждения [49, 50]. Похожие результаты были получены и для нанопоясов SnO_2 [51] и клововидных наностержней [52]. В целом известно, что кислородные вакансии являются наиболее распространенными дефектами и обычно выступают в качестве излучательных в процессах люминесценции.

Исследование вольт-амперной характеристики (ВАХ) структуры SnO_2 -НП/ SiO_2 /Si позволяет определить тип проводимости синтезированной структуры. ВАХ измерялась с массива заполненных наноканалов площадью $0,7 \text{ см}^2$. ВАХ были построены с использованием полиномиальной аппроксимации 2-го порядка [53].



пунктирная кривая – исходный образец,
сплошная кривая – с осажденным SnO_2 ($t_{\text{осажд.}} = 10 \text{ мин.}$)

Рисунок 5. Вольт-амперная характеристика SnO_2 -НП/ SiO_2 /Si

Как видно из рисунка 5 ВАХ имеет диодную природу, т.е. ток возрастает экспоненциально с ростом напряжения в прямом направлении. Постоянный ток обусловлен электронами, поскольку подложка Si р-типа.

Из ВАХ анализа можно сделать вывод, что структура SnO_2 -НП/ SiO_2 /Si имеют электронный тип проводимости. Рассчитаем удельную проводимость массивов нанопроволок по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{dI}{dU} \cdot \frac{l}{A},$$

где l – длина нанопроволоки (примерно соответствует толщине оксидного слоя подложки порядка 700 нм); A – площадь; dI/dU – тангенс угла наклона I – U . Значения для $A = 2\pi r^2 = 57173,525 \text{ нм}$, $\sigma = 1,5 \cdot 10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, можно утверждать о создании массива p-n переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые были получены нанопроволоки оксида олова (SnO_2) методом электрохимического осаждения в трековый темплайт SiO_2 /Si, которые имеют орторомбическую кристаллическую структуру с параметрами решетки: $a = 9,97195$; $b = 5,11601$; $c = 5,03283$. Исследования спектра ФЛ показало широкую полосу излучения в спектральном диапазоне 400–600 нм, в котором установлено что доминирующими дефектами являются кислородные вакансии, также обнаружены максимумы, которые образованы междоузельным оловом или оловом с поврежденными связями. Анализ ВАХ гетероструктуры SnO_2 -НП/ SiO_2 /Si с орторомбической кристаллической структурой показал, что синтезированы наногетероструктуры SnO_2 -НП/ SiO_2 /Si с массивами p-n переходов.

Благодарности

Исследования выполнены в рамках грантового проекта AP14871479 «Темплайтный синтез и экспериментально-теоретическое исследование нового типа гетероструктур для нано и оптоэлектронных применений» Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Lorenz M., Ramachandra Rao M.S., Venkatesan T., Fortunato E., Barquinha P., Branquinho R. Topical Review: The oxide electronic materials and oxide interfaces roadmap // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – V. 49. – P. 433001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/43/433001>
2. Varghese B., Hoong T.C., Yanwu Z., Reddy M.V., Chowdari B.V.R., Wee A.T.S., Vincent T. B.C., Lim C.T., Sow C.H. Co_3O_4 nanostructures with different morphologies and their field-emission properties // Advanced Function Materials. – 2007. – V. 17. – P. 1932–1939. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700038>
3. Fang X.S., Yan J., Hu L.F., Liu H., Lee P.S. Thin SnO_2 nanowires with uniform diameter as excellent field emitters: a stability of more than 2400 minutes // Advanced Function Materials. – 2012. – V. 22. – P. 1613–1622. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102196>
4. Bie Y.Q., Liao Z.M., Zhang H.Z., Li G.R., Ye Y., Zhou Y.B., Xu J., Qin Z.X., Dai L., Yu D.P. Self-powered, ultrafast, visible-blind UV detection and optical logical operation based on ZnO/GaN nanoscale p-n junctions // Advanced Function Materials. – 2011. – V. 23. – P. 649–653. <https://doi.org/10.1002/adma.201003156>
5. Rigutti L., Tchernycheva M., Bugallo A.D., Jacopin G., Julien F.H., Zagonel L.F., March K., Stephan O., Kociak M., Songmuang R. Ultraviolet photodetector based on GaN/AlN quantum discs in a single nanowire // Nano Letters. – 2010. – V. 10. – P. 2939–2943. <https://doi.org/10.1021/nl1010977>

6. Tang J.S., Wang C.Y., Xiu F.X., Lang M.R., Chu L.W., Tsai C.J., Chueh Y.L., Chen L.J., Wang K.L. Oxide-confined formation of germanium nanowire heterostructures for high-performance transistors // *American Chemical Society Nano*. – 2011. – V. 5. – P. 6008–6015. <https://doi.org/10.1021/nn2017777>
7. Kulmala T.S., Colli A., Fasoli A., Lombardo A., Haque S., Ferrari A.C. Self-Aligned coupled nanowire // *American Chemical Society Nano*. – 2011. – V. 5 – P. 6910–6915. <https://doi.org/10.1021/nn201203s>
8. Vaseashta A., Dimova-Malinovska D. Nanostructured and nanoscale devices, sensors and detectors // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2005. – V. 6. – P. 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.02.018>
9. Chou J.C., Wang Y.F. Preparation and study on the drift and hysteresis properties of the tin oxide gate ISFET by the sol-gel method // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2002. – V. 86. – P. 58–62. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00147-8)
10. Lee J.S., Sim S.K., Min B., Cho K., Kim S.W., Kim S. Structural and optoelectronic properties of SnO₂ nanowires synthesized from ball-milled SnO₂ powders // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V. 267. – P. 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.03.030>
11. Ying Z., Wan Q., Song Z.T., Feng S.L. Controlled synthesis of branched SnO₂ nanowhiskers // *Materials Letters*. – 2005. – V. 59. – P. 1670–1672. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.044>
12. Fan Y., Liu J., Lu H. Hierarchical structure SnO₂ supported Pt nanoparticles as enhanced electrocatalyst for methanol oxidation // *Electrochimica acta*. – 2012. – V. 76. – P. 475–479. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.067>
13. Heiss M., Fontana Y., Gustafsson A., Wust G., Magen C., O'Regan D., Luo J., Ketterer B., Conesa-Boj S., Kuhlmann A., et al. Self-assembled quantum dots in a nanowire system for quantum photonics // *Nature materials*. – 2013. – V. 12. – P. 439–444. <https://doi.org/10.1038/nmat3557>
14. Jones M.R., Osberg K.D., MacFarlane R.J., Langille M.R. and Mirkin C.A. Templated techniques for the synthesis and assembly of plasmonic nanostructures // *Chemical reviews*. – 2011. – V. 111. – P. 3736–3827. <https://doi.org/10.1021/cr1004452>
15. Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M. and Xu J.M. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – V. 100. – P. 14037–14047. <https://doi.org/10.1021/jp952910m>
16. Zhang F., Zhao D. Fabrication of ordered magnetite-doped rare earth fluoride nanotube arrays by nanocrystal self-assembly // *Nano Research*. – 2009. – V. 2. – P. 292–305. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9027-6>
17. Kaniukov E., Bundyukova V., Kutuzau M. and Yakimchuk A. Peculiarities of Formation and Characterization of SiO₂/Si Ion-Track Template // *Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics II: THz Circuits, Materials, Devices*. – Springer Netherlands, 2019. – P. 41–57. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1687-9_3
18. Dallanora A. et al. Nanoporous SiO₂/Si thin layers produced by ion track etching: Dependence on the ion energy and criterion for etchability // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 104. – P. 024307. <https://doi.org/10.1063/1.2957052>
19. Giniyatova S., Dauletbekova A., Baimukhanov Z., Vlasukova L., Akilbekov A., et al. Structure, electrical properties and lum. of ZnO NCs deposited in SiO₂/Si track templates // *Radiation Measurements*. – 2019. – V. 125. – P. 52–56. <http://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.04.001>
20. Dauletbekova A.K., Alzhanova A.Ye., Akilbekov A.T., et al. Synthesis of Si/SiO₂/ZnO nanoporous materials using chemical and electrochemical deposition techniques // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2016. – V. 1767. – P. 020005. <https://doi.org/10.1063/1.4962589>
21. Suito K., Kawai N., Masuda Y. High pressure synthesis of orthorhombic SnO₂ // *Materials Research Bulletin*. – 1975. – V. 10. – P. 677–680. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90050-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90050-1)
22. Mueller E. RHEED-Untersuchungen einer grenzschichtstruktur von SnO₂ auf quarz // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1984. – V. 40. – P. 359–363. <https://doi.org/10.1107/S0108768184002305>
23. Sangaletti L., Depero L.E., Dieguez A., Marca G., Morante J.R., Romano-Rodriguez A., Sberveglieri G. Microstructure and morphology of tin dioxide multilayer thin film gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1997. – V. 44. – P. 268–274. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00218-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00218-9)
24. Sberveglieri G., Faglia G., Groppelli S., Nelli P., Taroni A. A novel PVD technique for the preparation of SnO₂ thin films as C₂H₅OH sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1992. – V. 7. – P. 721–726. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80392-B](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80392-B)
25. Dai Z.R., Gole J.L., Stout J.D., Wang Z.L. Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – V. 106. – P. 1274–1279. <https://doi.org/10.1021/jp013214r>
26. Dai Z. R., Pan Z. W., Wang Z. L. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – V. 13. – P. 9–24. <https://doi.org/10.1002/adfm.200390013>
27. Ihn S.G., Song J.I., Kim T.W., Leem D.S., Lee T., Lee S.G., Koh E.K., Song K. Morphology-and orientation-controlled gallium arsenide nanowires on silicon substrates // *Nano letters*. – 2007. – V. 7. – P. 39–44. <https://doi.org/10.1021/nl0618795>
28. Arbiol J., Kalache B., Roca i Cabarrocas P., Morante J.R., Fontcuberta i Morral A. Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour–solid–solid mechanism // *Nanotechnology*. – 2007. – V. 18. – P. 305606. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/18/30/305606>
29. Dauletbekova A., Vlasukova L., Baimukhanov Z., Akilbekov A., Kozlovskiy A., Giniyatova S., Seitbayev A., Usseinov A., Akyzbekova A. Synthesis of ZnO Nanocrystals in SiO₂/Si Track Template: Effect of Electrodeposition Parameters on Structure // *Physica Status Solidi B*. – 2019. – V. 256. – P. 1800408. <https://doi.org/10.1002/pssb.201800408>
30. Arbiol J., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., Morante J.R. Orthorhombic Pbcn SnO₂ nanowires for gas sensing applications // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – V. 310. – P. 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.10.024>
31. Gu F., Wang S.F., Lu M.K., Zhou G.J., Xu D., Yuan D.R. Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol–gel method // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – P. 8119–8123. <https://doi.org/10.1021/jp036741e>

32. Chowdhury P.S., Saha S., Patra A. Influence of nanoenvironment on luminescence of Eu^{3+} activated SnO_2 nanocrystals // *Solid State Communications*. – 2004. – V. 131. – P. 785–788. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.06.040>
33. Faglia G., Baratto C., Sberveglieri G., Zha M., Zappettini A. Adsorption effects of NO_2 at ppm level on visible photoluminescence response of SnO_2 nanobelts // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86. – P. 011923. <https://doi.org/10.1063/1.1849832>
34. Maestre D., Cremades A., Piqueras J. Growth and luminescence properties of micro- and nanotubes in sintered tin oxide // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 97. – P. 044316. <https://doi.org/10.1063/1.1851602>
35. Gu F., Wang S.F., Song C.F., Lu M.K., Qi Y.X., Zhou G.J., Xu D., Yuan D.R. Synthesis and luminescence properties of SnO_2 nanoparticles // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – V. 372. – P. 451–454. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00440-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00440-8)
36. Munnix S., Schmeits M. Electronic structure of tin dioxide surfaces // *Physical Review B*. – 1983. – V. 27. – P. 7624. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.7624>
37. Chiodini N., Paleari A., DiMartino D., Spinolo G. SnO_2 nanocrystals in SiO_2 : A wide-band-gap quantum-dot system // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81. – P. 1702–1704. <https://doi.org/10.1063/1.1503154>
38. Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A., Gnade B.E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – V. 79. – P. 7983–7990. <https://doi.org/10.1063/1.362349>
39. Liu Y., Yang Q., Xu C. Single-narrow-band red upconversion fluorescence of ZnO nanocrystals codoped with Er and Yb and its achieving mechanism // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 104. – P. 064701. <https://doi.org/10.1063/1.2980326>
40. Godinho K.G., Walsh A., Watson G.W. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO_2 // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 439–448. <https://doi.org/10.1021/jp807753t>
41. Zhang W.F., Zhang M.S., Yin Z., Chen Q. Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals // *Applied Physics B*. – 2000. – V. 70. – P. 261–265. <https://doi.org/10.1007/s003400050043>
42. Bhatnagar M., Kaushik V., Kaushal A., Singh M., Mehta B. Structural and photoluminescence properties of tin oxide and tin oxide: C core-shell and alloy nanoparticles synthesised using gas phase technique // *AIP Advances*. – 2016. – V. 6. – №. 9. – P. 095321. <https://doi.org/10.1063/1.4964313>
43. Rani S., Roy S., Karar N., Bhatnagar M. Structure, microstructure and photoluminescence properties of Fe doped SnO_2 thin films // *Solid state communications*. – 2007. – V. 141. – P. 214–218. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.10.036>
44. Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A., Gnade B.E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – V. 79. – P. 7983–7990. <https://doi.org/10.1063/1.362349>
45. Her Y.C., Wu J.Y., Lin Y.R., Tsai S.Y. Low-temperature growth and blue luminescence of SnO_2 nanoblades // *Applied physics letters*. – 2006. – V. 89. – P. 043115. <https://doi.org/10.1063/1.2235925>
46. Hu J.Q., Bando Y., Golberg D. Self-catalyst growth and optical properties of novel SnO_2 fishbone-like nanoribbons // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – V. 372. – P. 758–762. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00503-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00503-7)
47. Cai D., Su Y., Chen Y., Jiang J., He Z., Chen L. Synthesis and photoluminescence properties of novel SnO_2 asterisk-like nanostructures // *Materials Letters*. – 2005. – V. 59. – P. 1984–1988. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.045>
48. Sinha S.K., Bhattacharya R., Ray S.K., Manna I. Influence of deposition temperature on structure and morphology of nanostructured SnO_2 films synthesized by pulsed laser deposition // *Materials letters*. – 2011. – V. 65. – P. 146–149. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.076>
49. Duan J., Gong J., Huang H., Zhao X., Cheng G., Yu Z., Yang S. Multifunctional structures of SnO_2 nanobelts // *Nanotechnology*. – 2007. – V. 18. – P. 055607. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/5/055607>
50. Zhang L., Ge S., Zuo Y., Zhang B., Xi L. Influence of oxygen flow rate on the morphology and magnetism of SnO_2 nanostructures // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 7541–7547. <https://doi.org/10.1021/jp9065604>
51. Hu J.Q., Bando Y., Liu Q.L., Golberg D. Laser-ablation growth and optical properties of wide and long single-crystal SnO_2 ribbons // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – V. 13. – P. 493–496. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304327>
52. He J.H., Wu T.H., Hsin C.L., Li K.M., Chen L.J., Chueh Y.L., Chou L.J., Wang Z.L. Beaklike SnO_2 nanorods with strong photoluminescent and field-emission properties // *Small*. – 2006. – V. 2. – P. 116–120. <https://doi.org/10.1002/sml.200500210>
53. Dauletbekova A., Akylbekova A., Sarsekhan G., Usseinov A., Baimukhanov Z., Kozlovskiy A., Vlasukova L., Komarov F., Popov A. and Akilbekov A. Ion-Track Template Synthesis and Characterization of ZnSeO_3 Nanocrystals // *Crystals*. – 2022. – V. 12. – P. 817. <https://doi.org/10.3390/cryst12060817>

ТРЕКТІ ТЕМПЛЕЙТТЕРДЕ ОРТОРОМБТЫ ҚАЛАЙЫ НАНОСЫМДАРЫН СИНТЕЗДЕУ

Д. А. Джунисбекова*, А. К. Даулетбекова*, З. К. Баймуханов, Г. М. Баубекова, А. Д. Ақылбекова

«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан

**Байланыс үшін E-mail: diana911115@gmail.com, alma_dauletbek@mail.ru*

Берілген жұмыста даярланған ионды-тректі темплейттерге SiO_2/Si -р электрохимиялық тұндыру әдісімен орторомбты SnO_2 наносымдарын (НС) синтездеу жүргізілді. SiO_2/Si құрылымындағы треक्टरдің түзілуі ДЦ-60 циклотронында энергиясы 200 МэВ ($\Phi = 10^8 \text{ см}^{-2}$) Хе жылдам ауыр иондарымен сәулелену арқылы жүзеге асырылды. Нанокеукті шаблондарды қалыптастыру үшін фтор қышқылының (HF) 4% сулы ерітіндісі пайдаланылды. Тректік темплейтке SnO_2 электрохимиялық тұндыру (ЭХТ) процесі бөлме температурасында жүргізілді, электродтардағы кернеу 1,75 В болды. ЭХТ процесі кезінде келесі химиялық құрамы бар электролит пайдаланылды: 6 г/л SnCl_2 (Sigma-Aldrich) – 25 мл H_2O – 2 мл HCl («хт»; 35%; $\rho = 1,1740 \text{ г/см}^3$). ЭХТ процесінен кейін, үлгілердің беттік морфологиясы Zeiss Crossbeam 540 қос сәулелі сканерлеуші микроскоп көмегімен зерттелді. Қалайы диоксидімен толтырылған нанокеуктері бар наноэтерокұрылымдардың ($\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$) фазалық құрамы мен кристаллографиялық құрылымы Rigaku SmartLab көп функционалды рентгендік дифрактометрде рентгендік дифракция (XRD) көмегімен зерттелді. CM2203 спектрофлуориметрін (Solar) қолдану арқылы 320–600 нм аралығындағы оптикалық диапазонда фотолуминесценция спектрлері өлшенді. Синтезделген қалайы диоксиді наносымдарының электрлік сипаттамалары Ametek фирмасының VersaStat 3 потенциостатының көмегімен зерттелді.

Нәтижесінде SnO_2 наносымдарының орторомбты кристалдық құрылымы бар $\text{SnO}_2\text{-HC/SiO}_2/\text{Si}$ наноэтерокұрылымы алынды. Толқын ұзындығы 240 нм болатын жарықпен қоздырылған фотолуминесценция төмен қарқындылыққа ие, ол негізінен оттегінің бос орындары мен интерстициалды қалайы немесе зақымдалған байланысы бар қалайы сияқты ақауларға байланысты пайда болады. Вольт-амперлік сипаттаманың зерттеуі бойынша, осындай жолмен алынған $\text{SnO}_2\text{-HC/SiO}_2/\text{Si}$ наноэтерокұрылымында р-п ауысымы бар массивтердің болатыны көрсетті.

Түйін сөздер: *тректі технологиялар, SiO_2/Si тректі темплейті, электрохимиялық тұндыру, оксидті жартылай өткізгіштер, наносымдар.*

SYNTHESIS OF ORTHORHOMBIC TIN DIOXIDE NANOWIRES IN TRACK TEMPLATES

D. A. Junisbekova*, A. K. Dauletbekova*, Z. K. Baimukhanov, G. M. Baubekova, A. D. Akylbekova

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**E-mail for contacts: diana911115@gmail.com, alma_dauletbek@mail.ru*

In this work, the synthesis of orthorhombic SnO_2 nanowires (NWs) was carried out by electrochemical deposition into prepared SiO_2/Si -p ion-track template. Track formations in the SiO_2/Si structure were created by irradiation on a DC-60 cyclotron with swift heavy Xe ions with an energy of 200 MeV ($\Phi = 10^8 \text{ cm}^{-2}$). A 4% aqueous solution of hydrofluoric acid (HF) was used to form nanoporous templates. Electrochemical deposition (ECD) of SnO_2 into the track template was carried out at room temperature, the voltage at the electrodes was 1.75 V. During the ECD process, an electrolyte with the following chemical composition was used: 6 g/l SnCl_2 (Sigma-Aldrich) – 25 ml H_2O – 2 ml HCl (“reagent grade”; 35%; $\rho = 1.1740 \text{ g/cm}^3$). The surface morphology of the samples, after the ECD process, was studied on a Zeiss Crossbeam 540 two-beam scanning microscope. The phase composition and crystallographic structure of nanoheterostructures ($\text{SnO}_2\text{-NP/SiO}_2/\text{Si}$) with nanopores filled with tin dioxide were studied using X-ray diffraction (XRD) on a multifunctional X-ray diffractometer Rigaku SmartLab. Photoluminescence was measured in the optical range of 320–600 nm using a CM2203 spectrofluorimeter (Solar). The electrical characteristics of the synthesized tin dioxide nanowires were studied using a VersaStat 3 potentiostat from Ametek.

As a result, a $\text{SnO}_2\text{-NWs/SiO}_2/\text{Si}$ nanoheterostructure with orthorhombic crystal structure of SnO_2 nanowires was obtained. Photoluminescence excited by light with a wavelength of 240 nm has a low intensity, arising mainly due to defects such as oxygen vacancies and interstitial tin or tin with damaged bonds. Measurement of the current-voltage characteristic showed that the $\text{SnO}_2\text{-NP/SiO}_2/\text{Si}$ nanoheterostructure obtained in this way contains arrays of p-n junctions.

Keywords: *track technologies, SiO_2/Si track template, electrochemical deposition, oxide semiconductors, nanowires.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-129-136>

УДК 544.64:544.032.4

СИНТЕЗ БИОГЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭНДЕМИЧНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА

А. М. Жумабаев^{1,2}, Н. А. Айманова¹, А. Н. Алимханова^{1,2}, Н. Г. Сейтжапар^{1,2},
А. Т. Калкен², А. А. Машенцева^{1,2*}, Д. Т. Нурпейсова²

¹ РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

² НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

*E-mail для контактов: a.mashentseva@inp.kz

Быстрое развитие нанотехнологий и интенсивное использование наноразмерных материалов в биологических и медицинских приложениях являются движущим фактором в разработке новых и улучшении существующих методов и технологий синтеза наноматериалов. Особое внимание исследователей привлекают методы зеленой химии, основанные на использовании высокоэффективных, недорогих и нетоксичных биологических ресурсов для синтеза наночастиц металлов и биогенных композитов на их основе. В отличие от традиционных методов синтеза, протоколы зеленой химии не только экологически безопасны, но также позволяют получать наноматериалы без следов примесей прекурсоров и восстановителей, используемых при синтезе. В данной работе с использованием эндемичного растительного сырья были синтезированы биогенные композиты на основе наночастиц серебра и вегетативных органов березы повислой. В качестве биогенной подложки для иммобилизации наночастиц использовали внутреннюю кору березы и березовую чагу (трутовик скошенный). Структура и состав образцов были комплексно охарактеризованы. Было изучено влияние времени допирования наночастиц на их каталитическую активность композитов в модельной реакции разложения ионов хрома (VI) под действием видимого света. Исследованы кинетические параметры реакции.

Ключевые слова: биогенные композиты, наночастицы серебра, береза повислая, удаление ионов хрома, катализ.

ВВЕДЕНИЕ

Хром является седьмым по распространенности элементом на Земле, который распределяется в подземных и поверхностных водах из-за его обширных промышленных применений, таких как добыча хрома, кожевенная, текстильная и гальваническая промышленность, производство стали и резины, синтез пигментов и др. Южная Африка, Турция и Казахстан являются ведущими странами в мире с самым высоким мировым производством хрома [1]. Хром может существовать в различных формах двухвалентного (Cr(II)), трехвалентного (Cr(III)) и шестивалентного (Cr(VI)), из которых Cr(III) и Cr(VI) являются его наиболее стабильными и преобладающими формами [2]. Cr(VI) считается его наиболее вредной формой и обычно представлен в виде ионов хромата (CrO_4^{2-}) или дихромата ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Cr(VI) входит в число 14 наиболее значительных химических веществ, представляющих угрозу для человека, даже при концентрациях 1 нг/г: Агентство по охране окружающей среды (EPA) определило его как загрязнитель группы А и предложило максимально допустимый предел концентрации Cr(VI) в питьевой воде 0,05 мг/л [3]. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), максимально допустимые пределы содержания Cr(VI) в питьевой воде и его сброса во внутренние воды также составляют 0,05 мг/л и 0,1 мг/л соответственно. В Республике Казахстан предельно допустимая концентрация ионов хрома (VI) в воде составляет также 0,05 мг/л. Соединения Cr(VI) токсичны для всех форм живых организмов из-за высокой про-

ницаемости и свойств биотрансформации, они не только обладают потенциально канцерогенными и мутагенными свойствами [4], но и могут вызывать множество пагубных последствий для здоровья, таких как аллергические реакции, ослабленная иммунная система, повреждения почек и печени, язвы желудка, кожная сыпь, генетические изменения, раздражение эпидермиса и даже смерть [5].

Из-за вышеупомянутого серьезного воздействия Cr(VI) на здоровье человека и окружающую среду вопрос очистки водных сред, содержащих соединения Cr(VI) или преобразование их в менее токсичные формы является актуальным и весьма востребованным. В литературе описано значительное количество различных примеров каталитического удаления разнообразных классов загрязнителей воды, в том числе на основе наноматериалов и нанокомпозитов [6, 7]. Однако многие из существующих катализаторов нуждаются в улучшении с точки зрения производственных затрат, эффективности и стабильности свойств. Разработка композиционных наноматериалов, обладающих высокими каталитическими и сорбционными свойствами, является одной из перспективных задач в отрасли современного материаловедения. Такой тип материалов позволяет успешно использовать комбинацию свойств подложки и активной фазы носителя, решая при этом такую основную проблему использования наночастиц, как затрудненное извлечение из реакционной среды и обусловленная этим непродолжительная эксплуатация [8]. Наночастицы (НЧ) металлов, синтезированные экологически чисты-

ми методами, в комбинации с материалами-подложками, имеющими биологическую природу, предоставляют достойную альтернативу решения вышеописанной проблемы [9, 10]. Последние тенденции повсеместного внедрения технологий, адаптированных требованиям «зеленой химии» также затронул и процессы получения наноматериалов и нанокomпозитов. Применение сырья растительного и животного происхождения затрагивает не только процессы синтеза наноматериалов: различные части растений, волокна и угли на их основе являются идеальными кандидатами для применения в качестве подложек для иммобилизации наночастиц [11]. Биодоступность, низкая себестоимость, низкая токсичность и превосходные физико-химические характеристики таких природных материалов обуславливают высокий интерес к ним со стороны исследователей.

В данной работе нами рассматривается синтез биогенных композитов на основе различных вегетативных частей березы повислой *Betula Pendula Roth*, произрастающей на территории Северного Казахстана и наночастиц серебра. Представлялось также интересным изучение возможности их применения для каталитического удаления ионов хрома в модельных системах. Для приготовления композитов было использовано сырье на основе внутренней коры березы повислой (*Betula Pendula Roth*) и трутовика скошенного (*Inonotus Obliquus*), которые имеют пористую структуру и, соответственно, высокую удельную поверхность, что является одним из наиболее благоприятных факторов, обеспечивающих эффективность иммобилизации активной фазы в виде наночастиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы и реагенты

Серебро азотнокислое, гидразин гидрат, кислота муравьиная и дихромат калия производства Sigma Aldrich ч.д.а.) использовались без дополнительной очистки. Во всех экспериментах использовалась деионизированная вода (18,2 МОм/см, «Аквилон – Д301», АО «Аквилон»).

Сбор сырья

Сбор растительного сырья выполнялся с середины марта до середины июня 2022 г. Район сбора сырья – Мещанский лес Северо-Казахстанской области, удаленность от трассы более 1 км. После сбора растительное сырье тщательно высушивалось при комнатной температуре в течение недели в сухом, прохладном и проветриваемом помещении при постоянном переворачивании во избежание порчи и загнивания.

Синтез биогенных композитов

Для получения композитов исходное растительное сырье вручную нарезалось на равные части массой 100 ± 10 мг. Иммобилизацию ионов серебра проводили следующим образом: образец растительного сырья помещали в 25 мл насыщенного раствора AgNO_3 (10,0 М) и встряхивали на шейкере

(100 об/мин, IKA KS 3000, (IKA, Königswinter, Германия) при температуре 25 °С в течение 14–72 ч.

Для восстановления сорбированных ионов серебра до атомарного серебра использовали раствор гидразин гидрата (50 об.%). Восстановление проводили при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего образцы промывали деионизированной водой и высушивали в течение 2-х часов при температуре 100 °С до их полного высыхания. Готовые образцы композитов хранили в герметичной посуде в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Массу иммобилизованных НЧ определяли гравиметрически на весах AND BM-252G (AND, Япония). Все экспериментальные исследования проводились в пяти параллелях с последующей статистической обработкой данных в программном пакете Excel.

Исследование структуры и состава наночастиц

Морфологию и размерность композитов, а также энергодисперсионный анализ исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM3030 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ и на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-1400Plus (Jeol, Япония). Кристаллическая структура наночастиц была исследована на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в угловом диапазоне 2θ 0–100° с шагом $2\theta = 0,02^\circ$, время измерения 1 с; режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Средний размер кристаллитов определяли по уширению рефлексов рентгеновской дифракции с использованием формулы Шерера.

Исследование каталитических свойств

Каталитическую активность биогенных композитов изучали с помощью реакции восстановления ионов шестивалентного хрома из водного раствора дихромата калия [12]. К 25 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2,0 \cdot 10^{-4}$ М) добавляли 1 мл HCOOH (88%) и интенсивно перемешивали при заданной температуре в течение 20 мин, после чего в реакционную смесь помещали образец катализатора (композита). Температуру реакции варьировали в диапазоне от 10 до 30 °С. Аликвоту реакционной смеси объемом 1,0 мл отбирали каждую минуту и измеряли на спектрофотометре Specord-250 (Jena Analytic, Германия) в интервале длин волн 250–600 нм. Степень разложения ионов хрома ($D\%$) определяли по формуле (1):

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где A_0 и A_t – значения оптической плотности раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в начальный момент времени и момент времени t ; C_0 и C_t – значение концентрации раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в начальный момент времени и момент времени t при длине волны 350 нм [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры поверхности биогенных композитов

На рисунках 1а-б представлены электронные микрофотографии поверхности образцов композитов, на которых видно, что НЧ серебра иммобилизованы во всем объеме пористой поверхности растительной подложки. Образцы на основе березовой чаги (Ag@Ch) имеют тубулярную структуру, ширина растительных микротрубок порядка 4–5 мкм. Исследование химического состава методом энергодисперсионного анализа показало, что в составе поверхности композитов имеются примеси углерода (порядка 7% для Ag@B и 20% для Ag@Ch), что подтверждает биогенную природу композита. Равномерное распределение серебра на поверхности биогенной подложки подтверждается данными ЭДС-картирования (рисунок 2а-б). Содержание серебра составило (ат.%) для образцов Ag@B и Ag@Ch соответственно. Размерность НЧ серебра в составе композитов исследовали методом ПЭМ (рисунок 2в), установлено, что средний диаметр НЧ серебра не превышает 40 нм (вкладка к рисунку 2в).

На рентгеновской дифрактограмме композита Ag@B (рисунки 1в-г) были идентифицированы диф-

ракционные пики, характерные для фазы Ag при $2\theta = 38,27^\circ$ (111), $44,50^\circ$ (200), $64,31^\circ$ (220), $77,38^\circ$ (311), $81,56^\circ$ (222), $98,10^\circ$ (400), что указывает на кубическую структуру фазы серебра [14].

Соотношение интенсивностей в полученных спектрах характерно для классического типа ГЦК серебра с выделенным направлением ориентации структуры [111]. При этом при оценке параметров кристаллической решетки было учтено влияние вкладов всех рефлексов и их положение. Значения параметров ГЦК ячейки для синтезированных композитов для образцов Ag@Ch и Ag@B представлены в таблице 1 и вполне согласуются с данными PDF-03-065-2871.

Средний размер кристаллитов в композите Ag@Ch, вычисленный по уравнению Шерера, составил $28,30 \pm 7,04$ нм, а в композите Ag@B – $26,61 \pm 13,33$ нм. Все иммобилизованные наночастицы характеризуются высокой степенью кристалличности, вычисленной путем аппроксимации величин ширины зарегистрированных линий FWHM необходимым числом симметричных функций псевдо-Фойгта [15]. Так для наночастиц в композите Ag@B значение степени кристалличности составило 69,4%, а в Ag@Ch – 69,3%.

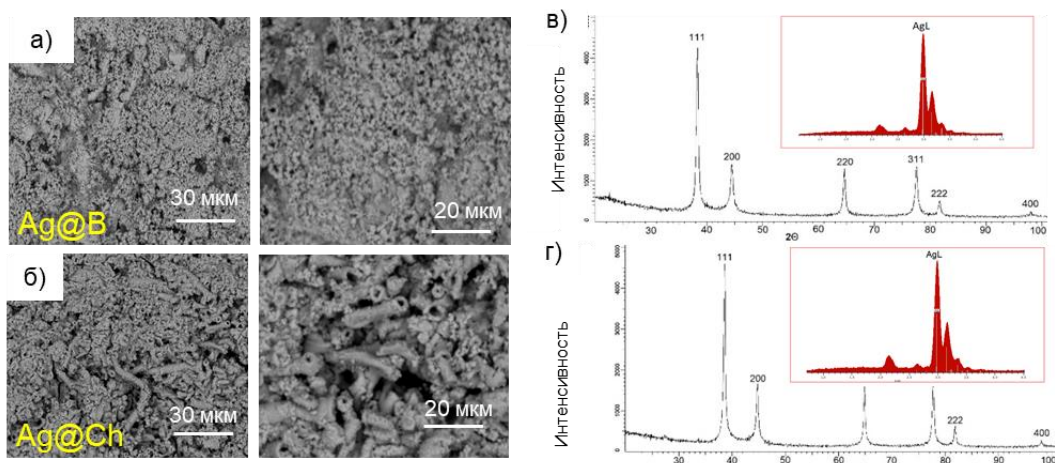


Рисунок 1. Электронные микрофотографии поверхности композитов Ag@B (а) и Ag@Ch (б), спектр рентгеновской дифракции поверхности композитов Ag@B (в) и Ag@Ch (г)

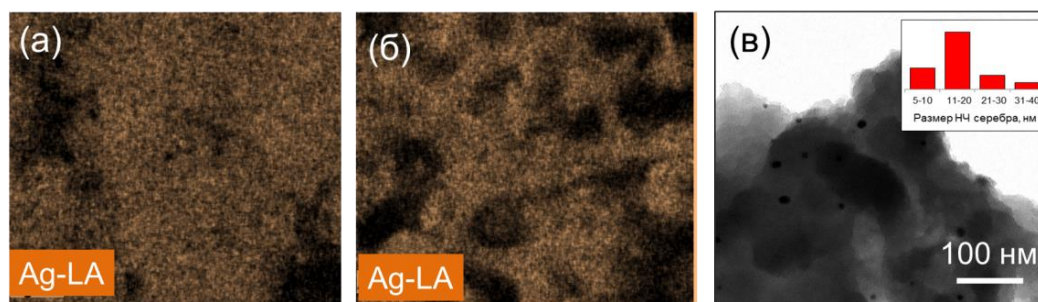


Рисунок 2. ЭДС картирование поверхности композитов Ag@B (а) и Ag@Ch (б), электронная микрофотография ПЭМ Ag@Ch композита (в)

Таблица 1. Данные рентгеноструктурного анализа исследуемых биогенных композитов

Композит	Фаза / содержание фазы	Тип структуры / Пространственная группа	hkl	2 θ	d, Å	L, нм	FWHM	a, Å	V, Å ³
Ag@Ch	Ag	кубическая / Fm-3m(225)	111	39,86	2,326	23,82	0,393	a=4,04524	66,20
			200	44,71	2,025	22,92	0,416		
			220	64,72	1,439	28,85	0,363		
			311	77,67	1,228	28,07	0,404		
			222	81,77	1,177	29,18	0,400		
			400	98,21	1,019	37,00	0,364		
Ag@B	Ag	кубическая/ Fm-3m(225)	111	38,28	2,350	23,88	0,391	a=4,06031	66,94
			200	44,50	2,034	17,53	0,544		
			220	64,31	1,447	23,42	0,446		
			311	77,38	1,232	23,26	0,487		
			222	81,57	1,179	27,38	0,426		
			400	98,11	1,020	44,20	0,304		

Исследование степени загрузки наночастиц серебра на биогенные подложки

На рисунке 3 представлены результаты изменения степени загрузки НЧ серебра на поверхность биогенных подложек в зависимости от времени иммобилизации. Для всех исследуемых образцов значение степени загрузки НЧ прямо пропорционально увеличивается с увеличением времени нахождения растительного сырья в растворе нитрата серебра. Для обоих типов образцов композитов наибольшее значение степени загрузки НЧ было установлено при 72-часовой сорбции. При дальнейшем увеличении продолжительности сорбции степень загрузки остается практически неизменной.

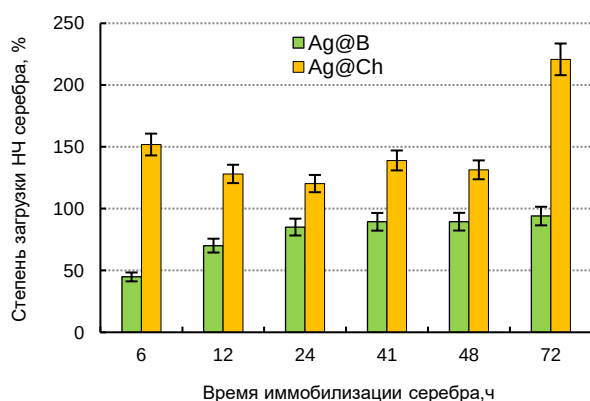


Рисунок 3. Влияние степени загрузки НЧ серебра в зависимости от времени сорбции для исследуемых биогенных композитов

Исследование каталитической активности композитов Ag@B и Ag@Ch в водном растворе с ионами шестивалентного хрома

Из представленных на рисунках 4а-б спектров оптической плотности разложения $K_2Cr_2O_7$ в присутствии исследуемых биогенных композитов видно, что композиты состава Ag@B полностью удаляют ионы хрома в течение 10 мин реакции, в то время как композит на основе трутовика скошенного (чага) – толь-

ко после 12 мин. Интенсивность характеристического пика поглощения при 350 нм для $Cr_2O_7^{2-}$, который обусловлен переносом заряда лиганда (кислород) на металл (Cr(VI)), уменьшается со временем (рисунок 4а), подтверждая быстрое восстановление Cr(VI). Эффективность восстановления Cr(VI) после 10 мин реакции составила порядка 98% для образцов Ag@B (время иммобилизации серебра – 72 ч) и 95% после 24 мин реакции в присутствии Ag@Ch (время иммобилизации серебра – 72 ч). Примечательно, что восстановление Cr(VI) в присутствии муравьиной кислоты и без добавления композитного катализатора не приводит к эффективному спектральному изменению поглощения Cr(VI) даже при повышении времени реакции до 180 мин (рисунок 4в). Каталитические свойства синтезированных композитов также подтверждаются визуальным наблюдением изменения цвета реакционной смеси, содержащей ионы Cr(VI), от насыщенного желтого до бесцветного в течение 10–12 мин (рисунок 4г), появление зеленого цвета, после добавления избытка раствора гидроксида натрия, указывает на образование гексагидроксохромата (III) [16].

На рисунке 5 представлены данные по изменению величины D в зависимости от времени сорбирования наночастиц в матрице растительного сырья. Как видно из представленных данных, все полученные образцы достаточно эффективно катализируют реакцию разложения бихромата калия. При этом композиты состава Ag@B ускоряют реакцию разложения за вдвое меньшее время, нежели образцы на основе чаги. Предполагаем, это обусловлено «вымыванием» НЧ серебра в раствор с поверхности чаги ввиду малоэффективного ковалентного связывания наночастиц с биогенной подложкой [17, 18]. Это подтверждается данными гравиметрического анализа: после проведения первого цикла испытаний катализаторы состава Ag@Ch (время осаждения 72 ч) теряют порядка 47% активной фазы (НЧ Ag).

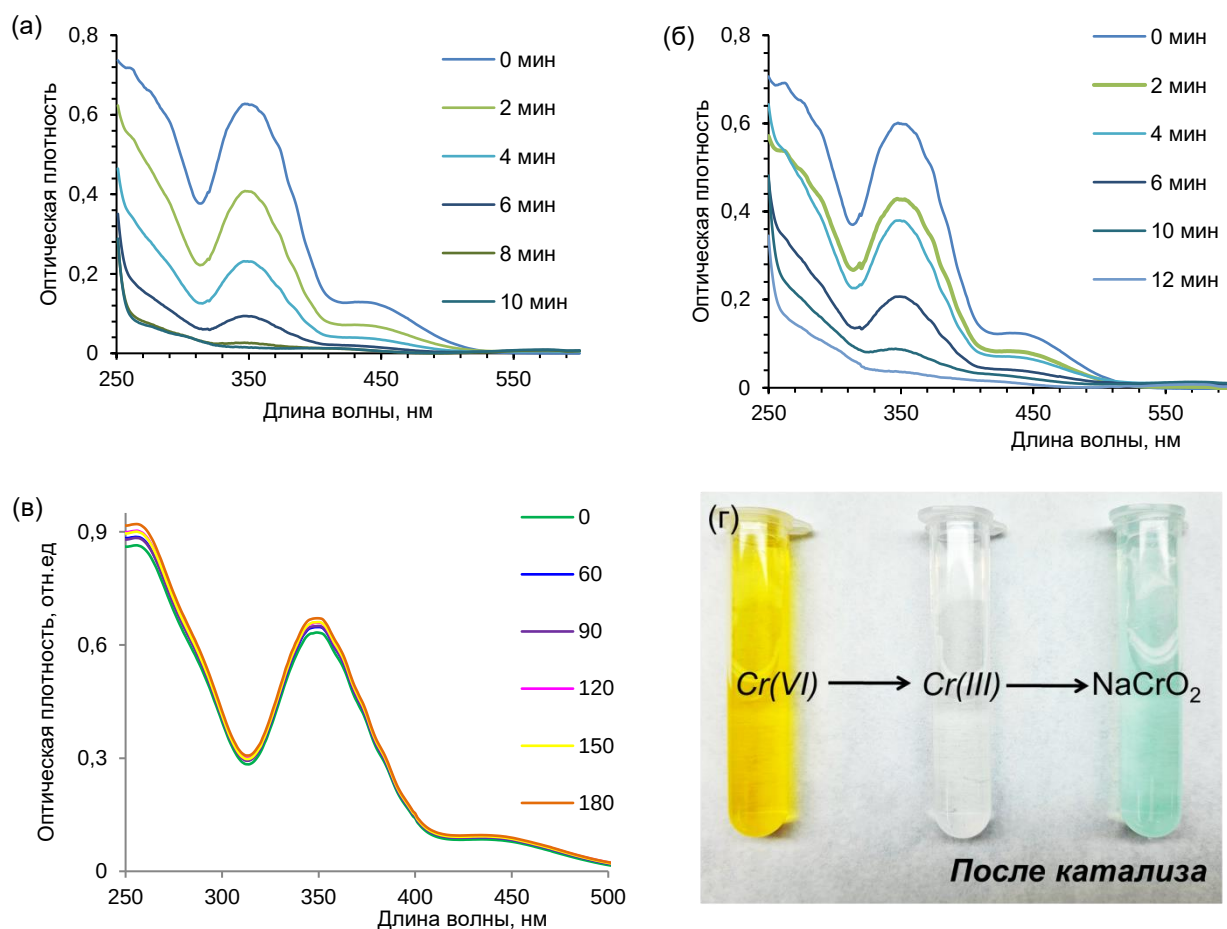


Рисунок 4. Изображение исходного раствора ионов Cr(VI) до и после катализа и после добавления избытка NaOH (а), изменение оптической плотности реакции разложения K₂Cr₂O₇ (концентрация K₂Cr₂O₇ – $4 \cdot 10^{-4}$ М, pH = 2,0) в присутствии: Ag@B (б) и Ag@Ch (в) и без добавления катализатора (г)

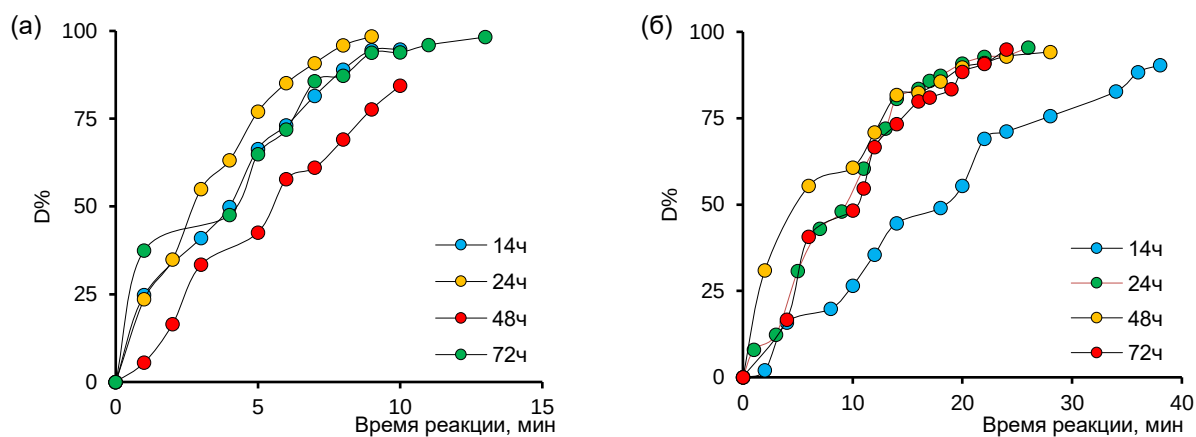


Рисунок 5. Изменение степени разложения в зависимости от времени для Ag@B (а) и Ag@Ch (б)

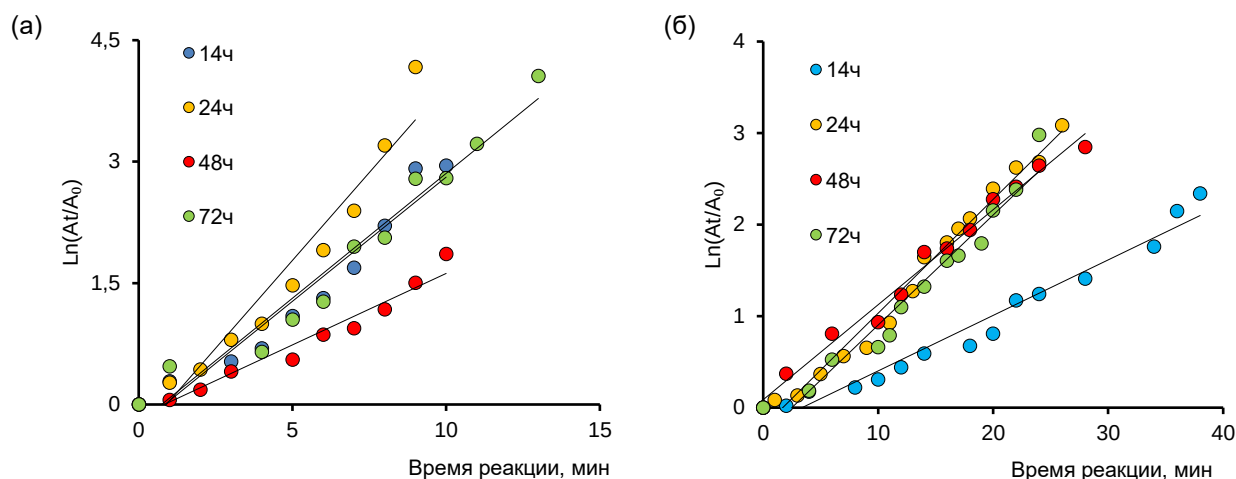


Рисунок 6. Кинетические кривые разложения ионов хрома (VI) в присутствии биогенных композитов Ag@B (а); Ag@Ch (б), полученных при различном времени иммобилизации серебра

Для обоих типов синтезированных композитов оптимальным временем иммобилизации наночастиц серебра из насыщенного раствора AgNO_3 можно считать сорбирование в течение 24 ч.

Реакция разложения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда [12] и имеет псевдопервый порядок, что позволяет вычислять константу скорости по изменению концентрации бихромата калия [5]. На рисунке 6 представлены кинетические кривые зависимости $\ln(A_0/A_t) = f(t)$ с использованием которых были рассчитаны значения констант скоростей (таблица 2). Значения коэффициента детерминации R^2 , близкие к единице, указывают на то, что используемая нами кинетическая модель адекватно описывает полученные экспериментальные данные.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции разложения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии биогенных композитов

Время иммобилизации серебра, ч	Ag@B			Ag@Ch		
	$D_{\text{max}}, \%$	$k, \text{мин}^{-1}$	R^2	$D_{\text{max}}, \%$	$k, \text{мин}^{-1}$	R^2
14	94,76	0,307	0,94	90,37	0,061	0,97
24	98,45	0,434	0,96	95,43	0,124	0,98
48	84,40	0,177	0,96	94,19	0,104	0,99
72	98,27	0,308	0,96	94,91	0,120	0,96

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе нами исследованы особенности получения биогенных композитов на основе растительного сырья березы повислой, произрастающей на территории Северного Казахстана, и наночастиц серебра, иммобилизованных на поверхности биогенных подложек - коры и березовой чаги. Исследовано влияние продолжительности процесса иммобилизации на эффективность сорбции серебра, установлено оптимальное время, обеспечивающее максимальную степень иммобилизации наночастиц серебра – 72 ч для обоих типов образцов. Морфология и химичес-

кий состав композитов был изучен современными физико-химическими методами анализа. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии размерность наночастиц серебра составляет порядка 10–20 нм; анализ спектров рентгеновской дифракции указывает, что кристаллическая структура НЧ серебра в составе композитов соответствует структуре классического типа ГЦК серебра с выделенным направлением ориентации структуры [11].

Влияние продолжительности загрузки серебра на каталитическую активность полученных композитов была исследована на примере реакции восстановления ионов хрома(VI) под воздействием солнечного света. Показано, что все полученные образцы достаточно эффективно катализируют реакцию разложения бихромата калия. При этом композиты состава Ag@B ускоряют реакцию разложения за вдвое меньшее время, нежели образцы на основе чаги Ag@Ch. Установлено, что наиболее высокую степень разложения ионов хрома обеспечивают образцы композитов, полученные при 24-часовой иммобилизации серебра.

Полученные в рамках исследования результаты открывают широкие перспективы получения multifunctional композиционных материалов на основе недорогого и доступного эндемичного биосырья.

Работа выполнена в рамках проекта ГФ АР09057856, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Saha B., Orvig C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents // Coord. Chem. Rev. – 2010. – Vol. 254. – No. 23–24. – P. 2959–2972.

2. Tumolo M. et al. Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview // Int. J. Environ. Res. Public Health. – 2020. – Vol. 17. – No. 15. – P. 5438.
3. Islam M.A., Angove M.J., Morton D.W. Recent innovative research on chromium (VI) adsorption mechanism // Environ. Nanotechnology, Monit. Manag. – 2019. – Vol. 12. – P. 100267.
4. Kimbrough D.E. et al. A Critical Assessment of Chromium in the Environment // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 29. – No. 1. – P. 1–46.
5. Zhitkovich A. Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks // Chem. Res. Toxicol. – 2011. – Vol. 24. – No. 10. – P. 1617–1629.
6. Guerra F.D. et al. Nanotechnology for environmental remediation: Materials and applications // Molecules. – 2018. – Vol. 23. – No. 7. – P. 1760.
7. Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment // Water Res. Elsevier Ltd. – 2013. – Vol. 47. – No. 12. – P. 3931–3946.
8. Shokouhimehr M. Magnetically separable and sustainable nanostructured catalysts for heterogeneous reduction of nitroaromatics // Catalysts. – 2015. – Vol. 5. – No. 2. – P. 534–560.
9. Sharma D., Kanchi S., Bisetty K. Biogenic synthesis of nanoparticles: A review // Arab. J. Chem. – 2019. – Vol. 12. – No. 8. – P. 3576–3600.
10. Kuppurangan G. et al. Biogenic synthesis and spectroscopic characterization of silver nanoparticles using leaf extract of *Indoneesiella echinoides*: in vitro assessment on antioxidant, antimicrobial and cytotoxicity potential // Appl. Nanosci. Springer Berlin Heidelberg. – 2016. – Vol. 6. – No. 7. – P. 973–982.
11. Ahmed S.F. et al. Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges // Environ. Res. – 2022. – Vol. 204. – P. 111967.
12. Mashentseva A.A. et al. Application of the Cu@PET Composite Track-Etched Membranes for Catalytic Removal of Cr(VI) Ions // Bull. Karaganda Univ. “Chemistry” Ser. – 2022. – Vol. 107. – No. 3. – P. 227–238.
13. Celebi M. et al. Palladium Nanoparticles Decorated Graphene Oxide: Active and Reusable Nanocatalyst for the Catalytic Reduction of Hexavalent Chromium(VI) // ChemistrySelect. – 2017. – Vol. 2. – No. 27. – P. 8312–8319.
14. Mashentseva A.A. et al. Application of Silver-Loaded Composite Track-Etched Membranes for Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue under Visible Light // Membranes (Basel). – 2021. – Vol. 11. – No. 1. – P. 60.
15. Mashentseva A.A. et al. Cu/CuO Composite Track-Etched Membranes for Catalytic Decomposition of Nitrophenols and Removal of As(III) // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – No. 8. – P. 1552.
16. Huang Y. et al. Efficient catalytic reduction of hexavalent chromium using palladium nanoparticle-immobilized electrospun polymer nanofibers // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – Vol. 4. – No. 6. – P. 3054–3061.
17. Qi L. et al. Highly efficient flow-through catalytic reduction of methylene blue using silver nanoparticles functionalized cotton // Chem. Eng. J. – 2020. – Vol. 388. – P. 124252.
18. Misson M., Zhang H., Jin B. Nanobiocatalyst advancements and bioprocessing applications // J. R. Soc. Interface. – 2015. – Vol. 12. – No. 102. – P. 20140891.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ЭНДЕМИКАЛЫҚ ШИКІЗАТТАР НЕГІЗІНДЕГІ БИОГЕНДІК КОМПОЗИТТЕРДІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ХРОМ ИОНДАРЫН КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖОЮ ҮШІН ҚОЛДАНЫЛУЫ

**А. М. Жұмабаев^{1,2}, Н. А. Айманова¹, А. Н. Алимханова^{1,2}, Н. Г. Сейтжапар^{1,2},
А. Т. Калкен², А. А. Машенцева^{1,2*}, Д. Т. Нурпейсова²**

¹ ҚР ЭМ «Ядролық физика институты», Алматы, Қазақстан

² «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан

*Байланыс үшін E-mail: a.mashentseva@inp.kz

Нанотехнологияның қарқынды дамуы және олардың биологиялық және медициналық қолдануда наноөлшемді материалдарды қарқынды пайдалану наноматериалдарды синтездеудің жаңа әдістері мен технологияларын жетілдірудің қозғаушы факторы болып табылады. Зерттеушілердің ерекше назары металл нанобөлшектерін және олардың негізіндегі биогенді композиттерді синтездеу үшін тиімділігі жоғары, қымбат емес және улы емес биологиялық ресурстарды пайдалануға негізделген жасыл химия әдістеріне аударылады. Дәстүрлі синтез әдістерінен айырмашылығы, жасыл химия әдістері экологиялық таза ғана емес, сонымен қатар синтезде қолданылатын прекурсорлар мен тотықсыздандырғыш агенттердің іздері жоқ наноматериалдарды алуға мүмкіндік береді. Бұл жұмыста эндемикалық өсімдік шикізатын пайдалана отырып, нанобөлшектерді иммобилизациялау үшін биогендік субстрат ретінде қолданылатын күміс нанобөлшектері мен қайыңның вегетативті мүшелері (ішкі қабығы мен саңырауқұлағы (чага)) негізінде биогенді композиттер синтезделді. Үлгілердің құрылымы мен құрамы жан-жақты сипатталды. Көрінетін жарық әсерінен хром (VI) иондарының ыдырауының модельдік реакциясында нанобөлшектерді қоспалау уақытының композиттердің каталитикалық белсенділігіне әсері қарастырылды. Реакцияның кинетикалық параметрлері зерттелді.

Кілттік сөздер: биогенді композиттер, күміс нанобөлшектері, қайың, хром иондарын жою, нанокатализ.

SYNTHESIS OF BIOGENIC COMPOSITES BASED ON ENDEMIC RAW MATERIALS
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN AND THEIR APPLICATION
FOR CATALYTIC REMOVAL OF CHROMIUM IONS

A. M. Zhumabayev^{1,2}, N. A. Aimanova¹, A. N. Alimkhanova^{1,2}, N. G. Seitzhapar^{1,2},
A. T. Kalken², A. A. Mashentseva^{1,2*}, D. T. Nurpeisova²

¹ RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan

² L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

*E-mail for contacts: a.mashentseva@inp.kz

The rapid development of nanotechnology and the intensive use of nanoscale materials in biological and medical applications is the driving factor in the development of new and improvement of existing methods and technologies for the synthesis of nanomaterials. Special attention from researchers is attracted to the green chemistry methods based on the use of highly efficient, inexpensive and non-toxic biological resources for the synthesis of metal nanoparticles and their oxides. Unlike traditional methods of synthesis, green chemistry approaches are not only environmentally friendly but also make it possible to obtain nanoparticles without trace impurities used in the synthesis of precursors and reducing agents. In this work, using endemic plant materials, biogenic composites were synthesized based on silver nanoparticles and vegetative organs of silver birch (inner bark and tinder fungus (birch chaga)) used as biogenic support for the immobilization of nanoparticles. The structure and composition of the samples were comprehensively characterized. The effect of nanoparticles' loading time on the catalytic activity of resulting composites was studied in the model reaction of decomposition of chromium (VI) ions under visible light. The kinetic parameters of the reaction have been studied.

Keywords: biogenic composites, silver nanoparticles, *Betula Pendula* Roth, removal of chromium ions, nanocatalysis.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-137-147>

УДК 620.193.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТОКОВ В ЗОНЕ РАЗМЕЩЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ЛИТИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ТГА-ИССЛЕДОВАНИЙ

Е. В. Чихрай¹, Ж. А. Заурбекова^{1,2*}, С. К. Аскербек^{1,3}

¹ ТОО «Институт прикладных наук и информационных технологий», Алматы, Казахстан

² Филиал «Институт атомной энергии» НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

³ РГП «Институт ядерной физики», Алматы, Казахстан

*E-mail для контактов: zzha@physics.kz

Моделирование термогравиметрических экспериментов является неотъемлемым инструментом для понимания физических и химических процессов, протекающих во время исследований. Этот подход помогает улучшить качество данных и получить более полное представление о происходящих процессах во время термогравиметрического анализа.

В данной работе приведено описание процедуры моделирования ТГА-эксперимента на гравиметре Mettler Toledo TGA/DSC 3+, который совместно с масс-спектрометром, генератором влажности и аналитическими весами входит в состав аналитического комплекса ТиГРа (НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан). Приводится описание задачи моделирования процессов теплопереноса в гравиметре, процесса массопереноса реакционного газа и продуктов реакций в камере гравиметра, а также процессов химического взаимодействия литиевой керамики с реакционным газом во время проведения ТГА-экспериментов. В качестве продувочного газа рассматривался гелий с примесью кислорода и паров воды.

Расчеты, проведенные с использованием разработанной модели, показывают, что при скорости подачи продувочного газа 100 мл/сек градиент температуры по образцам будет составлять 2–2,5 °С, а скорость движения газа в засыпке не будет превышать 0,5 мм/сек. Установлено, что концентрации CO₂, уносимого потоком гелия, над засыпкой и в зоне выхода (в зоне пробозабора масс-анализатора) при различных температурах могут отличаться до 22 раз.

Таким образом, с помощью разработанной модели можно рассчитывать концентрации CO₂, СО и Н₂ в любой точке печи термогравиметра непосредственно над исследуемым образцом, внутри и/или вне засыпки, в области напуска реакционной смеси и в области пробозабора масс-анализатора и т.д. Также, при необходимости, можно определять коэффициенты перерасчета концентраций в различных участках засыпки относительно измеренного значения. С помощью данной модели можно определить параметры химических реакций – начальную концентрацию углерода в засыпке, энергию активации реакций и концентрацию примесей O₂ и H₂O в продувочном гелии, добиваясь совпадения расчетных и зарегистрированных с помощью масс-анализатора кривых. Разработанная модель имеет практический потенциал для дальнейшего расширения ее аналитических возможностей за счет уточнения списка химических реакций.

Ключевые слова: моделирование, метод конечных элементов, термогравиметрический анализ, литиевая керамика, реакционный газ.

ВВЕДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ (ТГА) – это метод анализа, в котором масса вещества измеряется как функция температуры и/или времени, при этом исследуемый образец нагревается по определенной температурной программе при контролируемой атмосфере внутри экспериментальной камеры.

ТГА широко применяется в различных областях, таких как материаловедение, химия, фармацевтика и др. Однако, для правильной интерпретации результатов ТГА, необходимо проводить моделирование процессов, которые происходят во время эксперимента. Существует несколько ключевых причин, почему моделирование процессов термогравиметрических экспериментов является важным:

1. *Оптимизация условий эксперимента:* Моделирование позволяет определить оптимальные условия

эксперимента, такие как скорость нагрева или температурный диапазон. Это может быть полезно для улучшения качества данных и повышения чувствительности метода. Моделирование позволяет определить оптимальные значения параметров, таких как длительность эксперимента и состав атмосферы, чтобы получить наиболее информативные данные и избежать возможных ошибок.

2. *Прогнозирование свойств материалов:* Моделирование процессов ТГА может помочь предсказать свойства материалов, таких как температура разложения и термическая стабильность. Это важно для разработки новых материалов с определенными свойствами.

3. *Сокращение времени и ресурсов:* Моделирование может сэкономить время и ресурсы, которые могут быть затрачены на проведение физических экспе-

риментов. Предварительное моделирование может помочь исключить неподходящие условия эксперимента и сосредоточиться только на наиболее перспективных вариантах.

4. *Объяснение неожиданных результатов:* Иногда результаты ТГА могут быть неожиданными или сложными для интерпретации. Моделирование может помочь объяснить эти результаты и понять, какие процессы или реакции могут вызвать такие изменения.

В целом, моделирование термогравиметрических экспериментов является неотъемлемым инструментом для понимания физических и химических процессов, протекающих во время исследований. Этот подход помогает улучшить качество данных и получить более полное представление о происходящих процессах во время термогравиметрического анализа.

Вычислительная гидродинамика (computational fluid dynamics (CFD) или трехмерное гидравлическое моделирование) – полезный инструмент для исследования физических явлений в процессах, которые включают перенос тепла и текучих субстанций (газа или жидкости) [1–5]. Применение CFD в калориметрии и гравиметрии является необходимым из-за сложной природы явлений нагрева, плавления и затвердевания, внутренних фазовых превращений в исследуемом материале, особенно в многокомпонентных системах, таких как: ортосиликат (Li_4SiO_4) и метатитанат (Li_2TiO_3) лития или их смесь. В качестве инструмента проектирования CFD имеет неоценимое значение для исследования физических явлений, исследования чувствительности процессов и виртуального планирования экспериментов термогравиметрии, калориметрии и систем выращивания кристаллов. Так, в [3, 4] исследовался рост кристаллов CdZnTe и с помощью CFD-моделирования описывались неочевидные явления в процессе строения граней. Авторы [4] с помощью CFD исследовали влияние схем прерывания роста на переохлаждение и стабильность зоны разделения фаз в CdTe . Как и в кристаллографии, в термогравиметрии CFD позволяет оценить зоны однородного нагрева печи, движение температурных фронтов внутри как монолитных, так и дискретных образцов, движение газовых потоков в порошкообразных средах и засыпках, а также движение фронтов фазовых превращений в них, т.е. вещи, которые недоступны обычным средствам и методам измерений [1, 2, 6, 7]. В качестве сред для разработки CFD моделей в большинстве случаев используются пакеты программ ANSYS [8, 2] и COMSOL Multiphysics [7, 9].

Понятно, что все примеры использования CFD-моделирования привязаны к уникальным геометриям и тепло-гидравлическим условиям моделируемого прибора или установки, но используемые параметры и подходы будут интересны при CFD-моделировании аналогичных систем и приборов. Моделирова-

ние процессов термогравиметрического эксперимента с образцами литиевой керамики – задача нетривиальная, так как требует учета синергетического взаимодействия процессов тепло-/массопереноса в твердых телах печи (камеры) гравиметра и в потоках реакционного газа, обдувающего тигель с образцами, а также учета химического взаимодействия газообразных продуктов реакционного газа с материалом образцов. Рабочая камера, особенно у высокотемпературных гравиметров, с температурой нагрева до 1600 °C, имеет сложную конструкцию, что обусловлено наличием в печи внутренних рефлекторов, экранов и т.п. Поэтому создание адекватной геометрической модели для таких гравиметров можно считать отдельной важной и трудоемкой задачей. Сама по себе геометрия рабочей камеры и ее компьютерное описание, обладают самостоятельной ценностью, поскольку могут быть использованы во множестве других аналогичных задач.

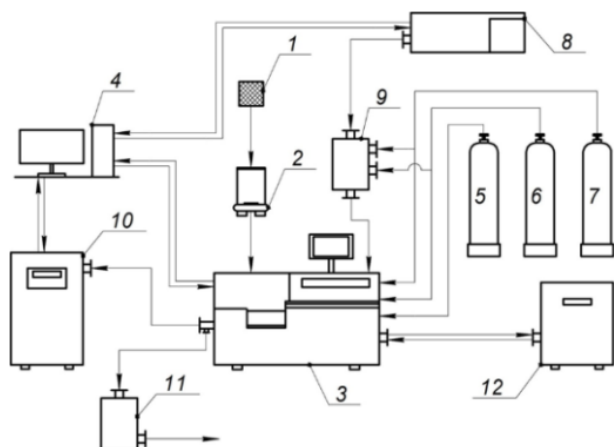
В настоящей работе впервые предпринята попытка в среде COMSOL Multiphysics создать воспроизводимую модель CFD расчета температурных полей и газовых потоков термогравиметра Mettler-Toledo DSC-3+ с образцами литиевой керамики в виде засыпки шариками, а также дополнить CFD-модель возможностью учета температурно-зависимых гибридных химических реакций компонентов продувочного газа с образцом.

МЕТОДЫ

Гравиметр Mettler Toledo TGA/DSC 3+ совместно с масс-спектрометром, генератором влажности и аналитическими весами входит в состав аналитического комплекса ТиГРа (НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан) [10]. Данный комплекс позволяет проводить одновременно 3 метода анализа: термогравиметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию и газовую масс-спектрометрию в диапазоне температур от 22 до 1600 °C, согласно заданной температурой программе. Скорость нагрева исследуемого образца может задаваться в диапазоне от 0,02 до 100 °C/мин с шагом 0,01 °C/мин. Состав газовой среды, влажность и условия проведения экспериментов могут задаваться оператором.

На сегодняшний день на установке ТиГРа были проведены исследования по определению теплофизических характеристик (теплоемкости, температуры плавления, теплоты фазовых переходов и др.) образцов оловянно-литиевой эвтектики различного состава [11–14]. Также исследовалась высокотемпературная коррозия графита марки IG-110, используемого в реакторных установках [15].

На рисунке 1 представлена общая принципиальная схема установки ТиГРа. На рисунке 2 показана рабочая камера гравиметра Mettler Toledo TGA/DSC 3+, входящего в состав установки.



1 – образец; 2 – аналитические весы; 3 – термогравиметрический анализатор; 4 – ПК; 5 – реагирующий газ; 6 – продувочный газ; 7 – защитный газ; 8 – генератор влажности; 9 – бак приготовления парогазовой смеси; 10 – масс-спектрометр; 11 – газовый фильтр; 12 – криостат

Рисунок 1. Схема установки ТГ/А

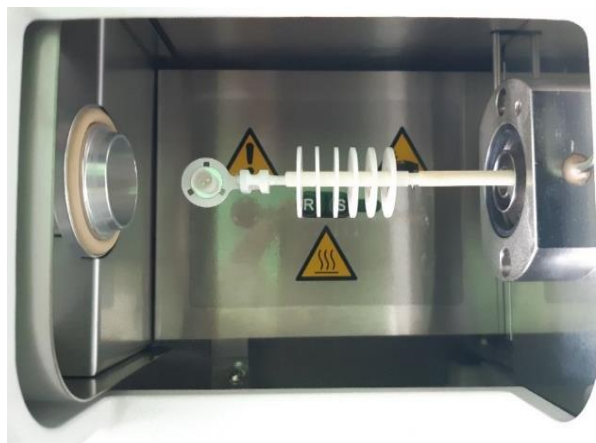


Рисунок 2. Печь TGA/DSC 3+ в открытом состоянии

Для проведения моделирования процессов, происходящих в ТГА-экспериментах, была построена трехмерная модель печи гравиметра TGA/DSC 3+ встроенными средствами COMSOL Multiphysics. Твердотельные элементы модели, обозначенные как Solid_1 и Solid_2, показаны на рисунке 3. Элемент Solid_1 включает в себя левый и правый рефлексоры с дисками, входную трубку, держатель образцов, тигель с образцами, нагреватель, концевые поверхности излучения. Solid_2 включает трубку печи с входными и выходными отверстиями. Fluid – газовая полость печи, полученная логическим вычитанием твердотельных областей между Solid_2 и Solid_1.

Понятно, что нет смысла вводить в рассматриваемую модель обширную реальную конструкцию печи, а следует ограничиться только ее высокотемпературной частью. Для создания адекватной геометрии модели принципиально важно сохранить геометрические размеры внутренней области печи (объем, размеры и положение компонентов, рефлексоры, держатель образцов, тигель), а также на внешней поверхности – нагреватель, теплоизоляция, при этом мини-

мизировать количество несущественных компонентов. Окончательный вид разработанной геометрии представлен на рисунке 4.

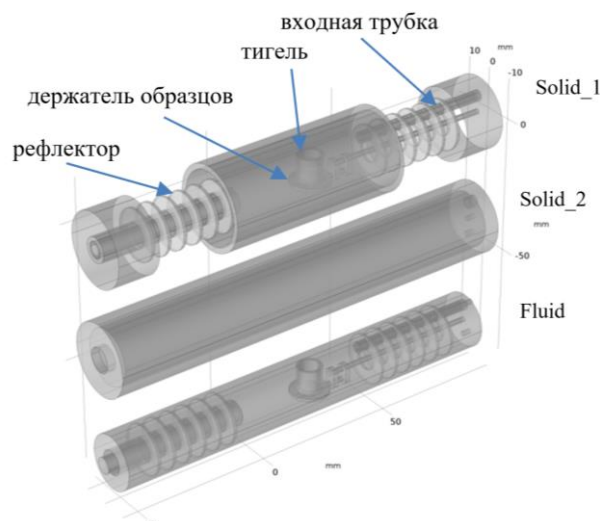


Рисунок 3. Геометрия модели высокотемпературной печи гравиметра TGA/DSC 3+ с прорисованными скрытыми элементами

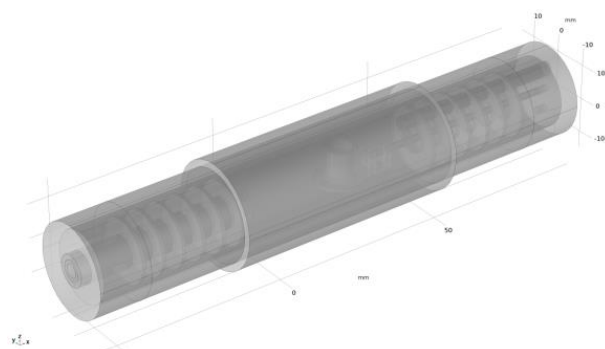


Рисунок 4. Геометрия модели высокотемпературной печи гравиметра TGA/DSC 3+ в сборе (в снаряженном состоянии)

Моделируемый ТГА-эксперимент состоит в следующем. Образец, засыпка из 230 шариков литиевой керамики ортосиликата лития диаметром 1 мм, помещается в тигель из оксида алюминия, который устанавливается на держатель образцов в печи (прибор выключен, нагрев печи отключен). Далее включается прибор, начинается продувка печи с образцами подготовленным реакционным газом (обычно это гелий с добавками кислорода, паров воды и т.п.) и запускается программа нагрева образца. Вес образца и тигля регистрируется с точностью 1 мкг в ходе всего эксперимента. Также регистрируется температура образца и масс-спектр газовой среды в продувочном газе на выходе печи (в имеющемся варианте гравиметра существует такая возможность). Давление реакционного газа в печи не превышает атмосферного, скорость потока газов составляет 100 мл/мин.

Задача состояла в создании модели, описывающей распределение температуры по всей геометрии,

приведенной на рисунке 4 (включая исследуемые образцы литиевой керамики), а также распределение скорости и направления потоков реакционного газа в газовой области печи в ходе ее разогрева до температуры 1250 °С.

Моделирование проводилось с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics [9], предназначенного для моделирования комплексных физических задач. Для моделирования теплопереноса использовалась аналитическая система фундаментальных уравнений теплопереноса, приведенная ниже (модуль Heat Transfer in Fluids), учитывающая теплопроводность, конвекцию и тепловое излучение. Использовался модуль Nonisothermal Flow, объединяющий уравнения теплопроводности в твердой и газовой средах с уравнением Навье-Стокса (модуль Laminar Flow) для ламинарного потока реакционного газа внутри печи.

Стандартные уравнения теплопроводности и конвекции [9], использованные в модели выглядят следующим образом:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q + Q_p + Q_{vd},$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T,$$

где ρ – плотность (кг/м³); C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении (Дж/(кг·К)); T – абсолютная температура (К); $\mathbf{u}$ – вектор скорости (м/с); $\mathbf{q}$ – вектор теплового потока (Вт/м²); Q – внутренние источники тепла (Вт/м³); Q_p – тепло, вызванное давлением (Вт/м³); Q_{vd} – тепло внутреннего трения (Вт/м³); k – теплопроводность (Вт/(м·К)).

Уравнения для теплопередачи излучением с поверхностей [9], использованные в модели:

$$-n \cdot \mathbf{q} = \varepsilon (G - e_b(T)),$$

$$(1 - \varepsilon)G = j - \varepsilon e_b(T),$$

$$G = G_m(j) + G_{amb} + G_{ext},$$

$$G_{amb} = F_{amb} e_b(T_{amb}),$$

$$G_{ext} = G_{extDir} + G_{extDiff},$$

$$e_b(T) = n^2 \sigma T^4,$$

где n – показатель преломления для прозрачной среды (безразмерный); ε – коэффициент излучения поверхности (безразмерный); μ – динамическая вязкость (Па·с); G – падающий поток (Вт/м²); j – поток излучения (Вт/м²); G_{amb} – поток внешней среды (Вт/м²); G_{ext} – внешний поток (Вт/м²); G_m – взаимное поверхностное излучение (Вт/м²); F_{amb} – фактор внешнего вида (безразмерный); T_{amb} – температура внешней среды (К); σ – постоянная Стефана-Больцмана (Вт/(м²·К⁴)); $e_b(T)$ – полная мощность излучения черного тела (Вт/м²); ∇ – оператор дифференцирования, Набла (м⁻¹).

Уравнениями для ламинарного потока являются уравнения Навье-Стокса для сохранения импульса и уравнения непрерывности для сохранения массы [9]:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \\ = \nabla \cdot \left[-p \mathbf{I} + \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] + \\ + F + \rho g + \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \end{aligned}$$

Для моделирования тепловых и газодинамических процессов использовалась трехмерная геометрия системы в размерах, как показано на рисунках 3–4.

Описание сред

Все элементы печи (основная труба, трубки и диски рефлекторов, держатель образцов, тигель) изготовлены из высококачественного оксида алюминия (стандартный материал библиотеки COMSOL).

Засыпка из шариков литиевой керамики (pebble bed) (рисунок 5) в модели описывалась как пористая среда Porous Medium с объемной долей литиевой керамики 0,63 (т.е. доля пор равна 0,37 [16]). Ортосиликат лития в модели описывается как стандартный материал из библиотеки материалов COMSOL. Более точное определение теплофизических свойств образца в данной модели не существенно, ввиду его незначительного влияния на свойства теплопереноса (температуру и газовые потоки) в ходе ТГА-эксперимента. Засыпка обладает высокой газовой проницаемостью для реакционного газа.

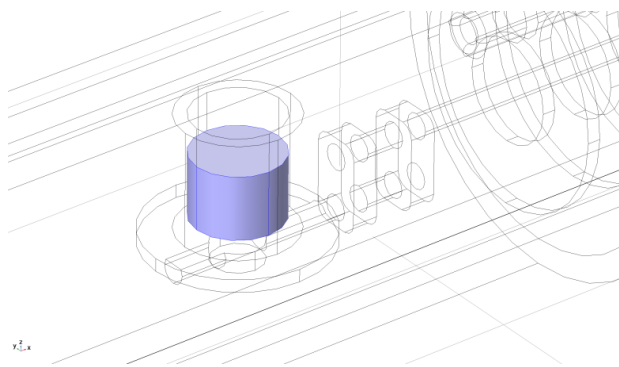


Рисунок 5. Засыпка образцов литиевой керамики в модели представлена как гомогенная пористая среда

Продувочный и реакционный газ в модели описан как гелий с примесью кислорода и паров в ламинарном потоке под действием входного давления, источников тепла и силы тяжести. Все твердые среды (материалы), описываются как Solid-элементы со способностью излучать и принимать тепловую энергию по закону Стефана-Больцмана.

Источник тепла

На рисунке 6 указано расположение нагревателя – единственного источника тепла в модели. Согласно расчетам, максимальная удельная мощность нагревателя, обеспечивающая нагрев печи до 1250 °С, равна

18 Вт/см³. При этом внешняя поверхность нагревателя в модели описана как идеальный теплоизолятор, а остальные свободные наружные поверхности печи (серые поверхности на рисунке 6) описываются как излучающие во внешнюю среду поверхности с излучательной способностью $\varepsilon=0,3$. Все внутренние поверхности печи из оксида алюминия имеют излучательную способность $\varepsilon=0,6$.

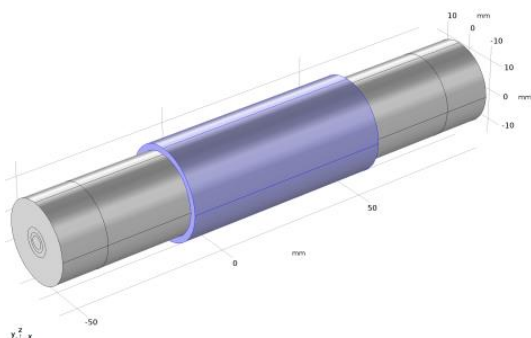


Рисунок 6. Источник тепла в модели

Источник и сток реакционного газа

Подача реакционного газа во входную трубку (правый рефлектор) производится с правой боковой стенки модели через отверстие диаметром 2 мм (рисунок 3). Скорость подачи равна 100 мл/мин. Далее газ движется по трубке и выходит в полость печи на расстоянии примерно 20 мм от верхнего края тигля с образцами. Выход газа из зоны нагрева производится через трубку левого рефлектора, в которой конечный диаметр (на левой поверхности) равен 4 мм (рисунок 3).

Начальные и граничные условия

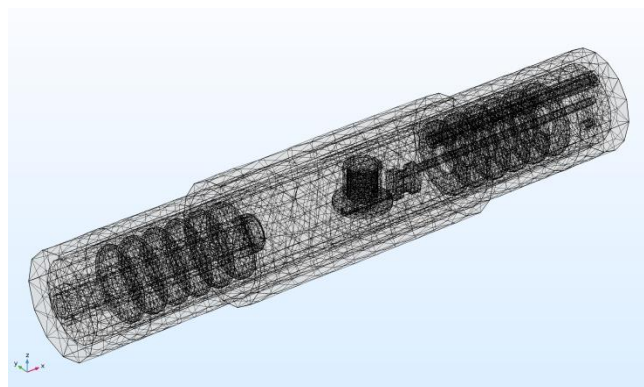
В начальном состоянии все элементы устройства находятся при комнатной температуре, давление рабочей смеси равно 100 кПа. Отвод тепла от нагретых тел осуществляется излучением горячих частей по закону Стефана-Больцмана. Излучательные поверхности описаны как излучающие тепло диффузионно только наружу, но воспринимающие аналогичное излучение от других поверхностей. Эмиссионная способность поверхности засыпки образцов керамики равна $\varepsilon = 0,85$.

Здесь и далее использовалась стандартная библиотека материалов COMSOL для оксида алюминия, гелия и литиевой керамики. Это означает, что все необходимые для теплового расчета параметры (теплопроводность k , теплоемкость при постоянном давлении C_p и плотность ρ) и их температурные зависимости взяты из апробированного источника. Для гелия дополнительно использовалась динамическая вязкость μ .

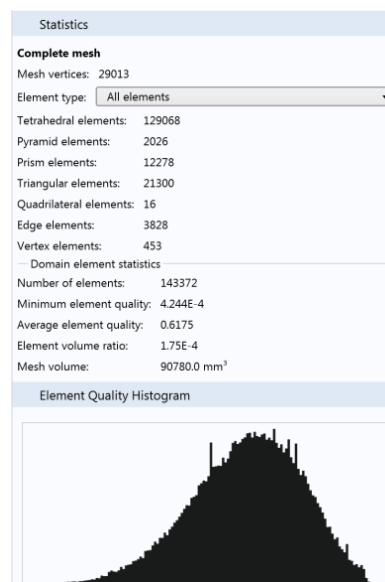
Конвективный поток рабочей смеси описывается как ламинарный, протекающий под действием входной энергии газонапуска, силы тяжести и нагрева. Движение гелия в приповерхностных слоях гелий-оксид алюминия описывается как ламинарное, с учетом поверхностного трения.

Аппроксимация конечными элементами

Следующим важным шагом в создании работоспособной и устойчивой модели является – разбиение созданной геометрии модели сеткой конечных элементов. Следует заметить, что почти все автоматические сетки, так называемые «Physics controlled mesh», оказались неудовлетворительными для данной задачи. Пример оптимальной сетки, построенной на ручной, по-доменной аппроксимации, а также ее параметры, приведены на рисунке 7. Здесь имеется в виду, что аппроксимация проводилась не автоматически по всей геометрии модели, а с выбранными вручную оптимальными параметрами сетки для каждого отдельного домена (элемента геометрии и соответствующего материала).



а)



б)

Рисунок 7. Рабочая сетка аппроксимации (meshing) (а) и ее параметры (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчет проводился как в режиме стационарного состояния (температурных полей в керамике и в газовом потоке и картины устоявшегося течения газа в газовой полости печи) так в режиме Time Dependent.

В качестве начальных значений было принято, что в момент времени $t=0$ все тела в системе нагреты до комнатной температуры, при этом газ не движется и находится под давлением 100 кПа по всей длине трубы (без учета гидростатической добавки).

На рисунке 8 приведены результаты расчета распределения температуры по печи через 2000 с после включения нагрева. При этом поле скоростей реакционного газа выглядит так, как показано на рисунке 9.

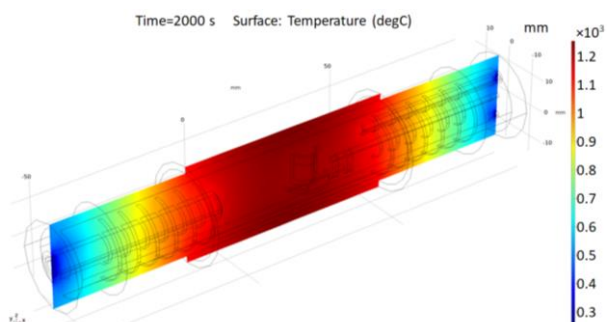


Рисунок 8. Распределение температуры печи через 2000 с после включения нагрева (стационарное значение)

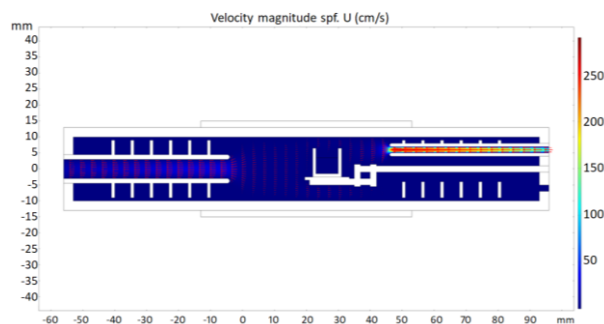
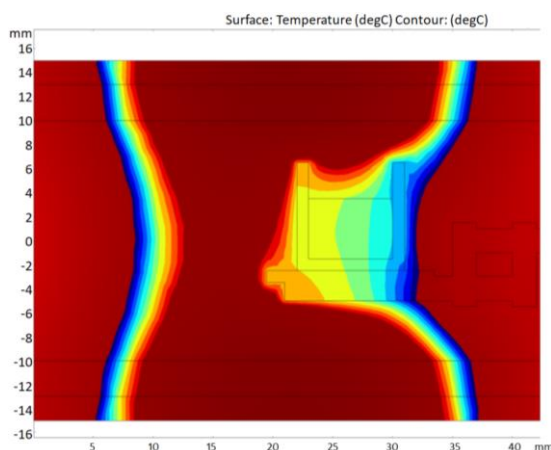
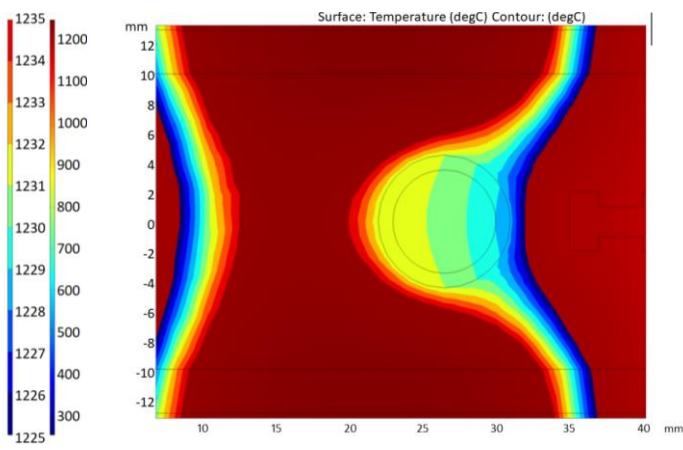


Рисунок 9. Общий вид распределения скоростей и направлений потока по камере гравиметра при скорости подачи реакционной смеси 100 мл/мин

Как видно из рисунка 9, при скорости подачи рабочей смеси 100 мл/мин на входном фланце печи, скорость течения газа на выходе входной трубки достигает 300 см/с, при этом в области тигля и образцов керамики формируется перепад температур 2 °С. Более подробные картины распределения температур и скоростей в зоне тигля с образцами приведены ниже на рисунках 10 и 11.

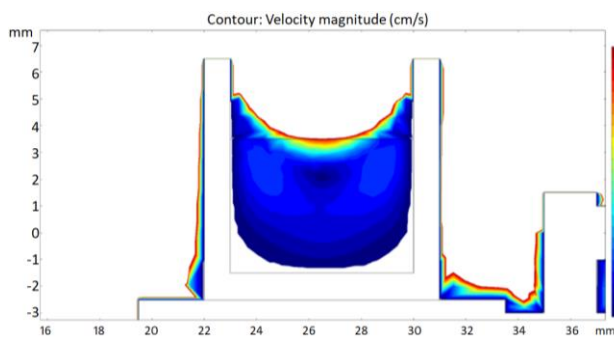


а)

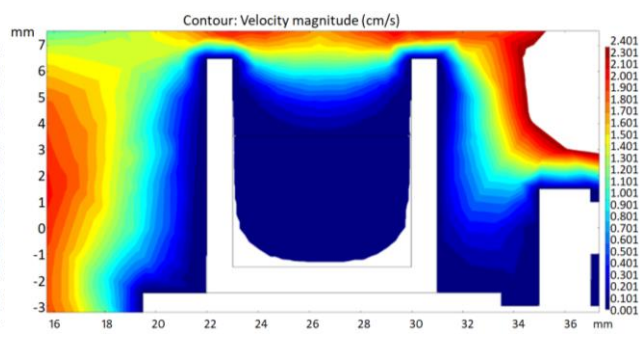


б)

Рисунок 10. Стационарное распределение температуры по тиглю с образцами при скорости подачи реакционной смеси 100 мл/мин: а) вертикальное сечение, $Y=0$; б) поперечное сечение, $Z=0$



а) в диапазоне до 0,5 мм/с



б) в диапазоне до 24 мм/с

Рисунок 11. Стационарное распределение скорости потока реакционного газа по тиглю с образцами литиевой керамики при скорости подачи реакционной смеси 100 мл/мин

На рисунке 12 приведено графическое отображение векторов и величины скорости движения продувочного газа в засыпке. Из рисунка видно, что в засыпке вполне сохраняется вихревая структура газовых потоков, хотя максимальная средняя скорость газа в засыпке ниже скорости на ее поверхности на 1–2 порядка. Как показывают расчеты, скорость в засыпке вполне предсказуемо зависит от радиуса одиночного шарика керамики (или пористости засыпки). Также видно, что в нижних углах засыпки образуются застойные зоны, и находящиеся там образцы могут избежать химического воздействия реакционного газа.

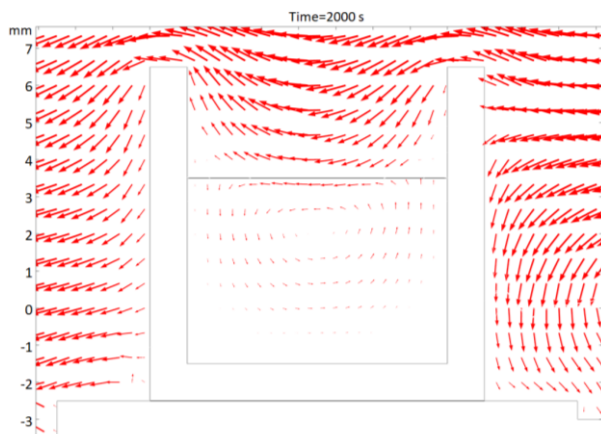


Рисунок 12. Графическое отображение векторов и величины скорости движения продувочного газа в засыпке

На рисунке 13 показан график распределения x-компоненты скорости газа по диаметру засыпки, равному 7 мм, на разных высотах засыпки.

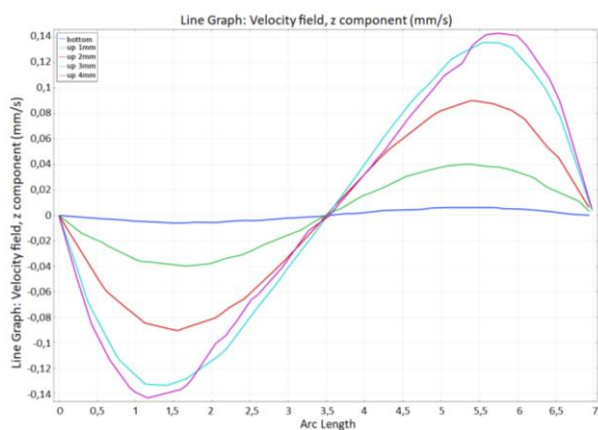
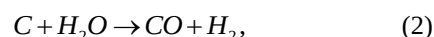


Рисунок 13. Распределение z-компоненты скорости по ширине засыпки (в x-плоскости)

Дальнейшее развитие модели проводится путем дополнения ее средствами описания химических реакций (модуль Chemistry) и переноса инертным продувочным газом (в рассматриваемом случае это гелий), реагирующих с засыпкой и друг с другом активных газов – кислорода, водяного пара, CO, CO₂ и H₂

(модуль Transport of Diluted Species – TDS (перенос растворенных веществ)). Причем модуль TDS обладает возможностью описания химических реакций в пористых средах и в средах с регулярной структурой, типа засыпки из шариков одного или нескольких диаметров. В рассматриваемом случае с помощью домена Porous Media описывается засыпка из шариков ортосиликата лития.

Как известно, метатитанат лития термостабилен и химически инертен почти до 1400 °С, чего нельзя сказать об образцах ортосиликата лития Li₄SiO₄, который и при комнатной температуре довольно активно сорбирует из воздуха пары воды и CO₂ с образованием карбоната лития Li₂CO₃ и гидроксида лития LiOH в приповерхностных областях и в порах [17]. Причем, как показывают исследования, сорбированный углерод в Li₄SiO₄ в значительном количестве присутствует на поверхности в виде сорбционно-десорбционных C-C связей [18]. Поэтому исследование химизма в поведении Li₄SiO₄ методами термогравиметрии совместно с масс-спектрометрией вполне целесообразно. Следовательно, в рассматриваемую модель целесообразно включить две поверхностные реакции:



которые являются наиболее типичными реакциями для углерод-содержащих материалов, имеющих Аррениусовскую зависимость скорости реакции от температуры.

Далее в разработанную термо-газодинамическую модель были добавлены два физических модуля Chemistry и TDS. Далее в статье приводятся несколько иллюстрационных результатов по расчету процесса газовыделения CO₂ из засыпки массой 0,29 г шариков ортосиликата лития диаметром 1 мм после запуска реакционного газа. На рисунке 14 показан профиль концентрации CO₂ в тигле установки TGA при стационарной температуре 600 °С в засыпке и над ней на момент 200 с после начала напуска гелия с примесью O₂. Красными стрелками обозначено направление и скорость продувки.

На рисунке 15 показана динамика протекания реакции (1) во времени по мере «выгорания» углерода в литиевой керамике. Из рисунка видно, что концентрации CO₂, уносимого потоком гелия, над засыпкой и в зоне выхода (в зоне измерения масс-анализатора) при различных температурах могут отличаться до 22 раз. Таким образом, соотношения амплитуд пиков выделения газа, зарегистрированные в данной точке относительно такого же пика над образцом, являются постоянными для каждой точки печи. Аналогичные результаты можно получить для всех газов, участвующих в реакциях (1)–(2).

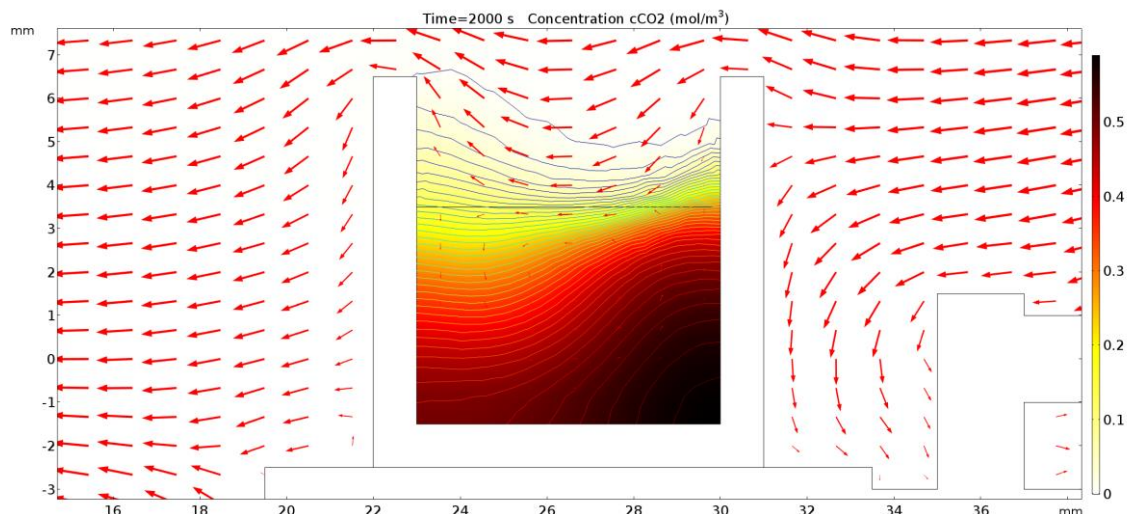


Рисунок 14. Концентрация CO_2 по сечению тигля с Li_4SiO_4 через 200 с после начала реакции при температуре 600°C . Высота засыпки 5 мм

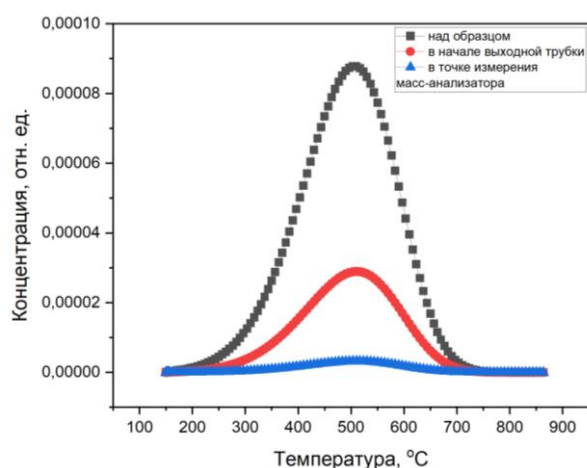


Рисунок 15. Кривые изменения выхода CO_2 из засыпки ортосиликата лития от температуры при линейном нагреве $40^\circ\text{C}/\text{мин}$

Таким образом, с помощью разработанной модели можно рассчитывать концентрации CO_2 , CO и H_2 в любой точке печи термогравиметра непосредственно над исследуемым образцом, внутри и/или вне засыпки, в области напуска реакционной смеси и в области пробозабора масс-анализатора и т.д. Также, при необходимости, возможно определять коэффициенты перерасчета концентраций относительно измеренного значения. С помощью данной модели можно также определить параметры химических реакций – начальную концентрацию углерода в засыпке, энергию активации реакций и концентрацию примесей O_2 и H_2O в продувочном гелии, добиваясь совпадения расчетных и зарегистрированных с помощью масс-анализатора кривых.

Стоит отметить, что данная модель может быть достаточно просто настроена на симуляцию ТГА исследований любых других твердотельных образцов и их химических реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана модель для описания процессов разогрева и газового массопереноса в высокотемпературной печи термогравиметра TGA/DSC 3+, позволяющая рассчитать поля температур и скоростей газовых потоков, а также процессов химического взаимодействия литиевой керамики с реакционным газом во время проведения ТГА-экспериментов в любой пространственной точке печи для заданных значений скорости подачи реакционного газа, его входной температуры и мощности нагревателя.

2. Расчеты, проведенные с использованием разработанной модели, показывают, что при скорости подачи реакционного газа 100 мл/сек градиент температуры по образцам будет составлять $2\text{--}2,5^\circ\text{C}$, а скорость движения газа в засыпке не будет превышать $0,5\text{ мм}/\text{сек}$. Для снижения градиента температуры по засыпке образцов следует снизить скорость подачи реакционного газа. Для прецизионных измерений, требующих сильной температурной однородности образцов, рекомендуется реакционный газ подавать на второй вход камеры – "Продувочный газ".

3. Установлено, что концентрации CO_2 , уносимого потоком гелия, над засыпкой и в зоне выхода (в зоне измерения масс-анализатора) при различных температурах могут отличаться до 22 раз.

Таким образом, с помощью разработанной модели можно рассчитывать концентрации CO_2 , CO и H_2 в любой точке печи термогравиметра непосредственно над исследуемым образцом, внутри и/или вне засыпки, в области напуска реакционной смеси и в области пробозабора масс-анализатора и т.д. Также, при необходимости, возможно определять коэффициенты перерасчета концентраций относительно измеренного значения. С помощью данной модели можно определить параметры химических реакций – начальную концентрацию углерода в засыпке, энергию активации реакций и концентрацию примесей O_2

и H₂O в продувочном гелии, добиваясь совпадения расчетных и зарегистрированных с помощью масс-анализатора кривых.

Разработанная модель имеет практический потенциал для дальнейшего расширения ее аналитических возможностей за счет уточнения набора необходимых химических реакций и типов взаимодействующих газов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках проекта AP14871241.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Kononov, G.V., Kosovtseva, T.R., Tsybizov, A.V. Numerical simulation of gas dynamics of in-furnace chamber // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). – 2019. – Т. 10. – Issue 2. – P. 1251–1257.
2. Бугрин, И.С. Денисов, М.А. Соловьев, К.Г. Разработка математической модели нагревательной печи с использованием математического пакета ANSYS / Уральский федеральный университет, 2012 г. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/27861/1/ivmim_2011_22.pdf. (Дата обращения 05/08/2023). [Bugrin, I.S. Denisov, M.A. Solov'ev, K.G. Razrabotka matematicheskoy modeli nagrevatel'noy pechi s ispol'zovaniem matematicheskogo paketa ANSYS / Ural'skiy federal'nyy universitet, 2012 g. [Electronic resource]. Access mode: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/27861/1/ivmim_2011_22.pdf. (Date Accessed 05/08/2023). (In Russian)]
3. Lin, K., et al. Numerical methods for industrial vertical Bridgman growth of (Cd,Zn)Te / K. Lin, S. Boschert, P. Dold, K.W. Benz, O. Kriessl, A. Schmidt, K.G. Siebert, G. Dziuk // Journal of Crystal Growth. – 2002. – Т. 173. – P. 237–239.
4. Liu, X., Jie, W., Zhou, Y. Numerical analysis on HgCdTe growth by ACRT-VBM / Journal. Crystal Growth. – 2000. – Т. 219. – P. 22–34.
5. Kuppura, S., Brandon, S., Derby, J.J. Analysis of interrupted growth strategies for cadmium telluride and cadmium zinc telluride / Journal of Crystal Growth. – 1996. – Т. 158. – P. 459–470.
6. Reed, M.D., Szeles, Cs., Cameron, S.E. Computational modeling of heat transport in a multi-zone high-pressure vertical electro-dynamic gradient CdZnTe furnace / Journal. Crystal Growth. – 2006. – Т. 289. – P. 494–501.
7. Liu Jing, et al. Numerical Simulation to Optimize Heating System in Vacuum Carburizing Furnace / Liu Jing, Li Jia-dong, Wang Hao-jie, Wang Zhao-dong // Journal of Northeast University (Natural Science). – 2019. – Т. 40. – P. 641–645.
8. ANSYS FLUENT 12.0 User's Guide [Electronic resource]. Access mode: https://www.afs.enea.it/project/neptunius/docs/fluent/html/ug/main_pre.htm. (Date Accessed 05/08/2023).
9. COMSOL Multiphysics Simulation Software / Software Developers web-site [Electronic resource]. Access mode: <https://www.comsol.com/comsol-multiphysics> (Date Accessed 11.05.2023).
10. Gordienko, Yu., et al. Research facilities of IAE NNC RK (Kurchatov) for investigations of tritium interaction with structural materials of fusion reactors / Gordienko Yu., Ponkratov Yu., Kulsartov T., Zaurbekova Zh., Koyanbayev Ye., Chikhray Ye. // Fusion Science and Technology. – 2020. – Т. 76 (6). – P. 703–709.
11. Ponkratov, Y., et al. Methodology of Corrosion Testing of Nuclear and Fusion Reactors Materials Using TGA/DSC and MS Complex Techniques / Ponkratov Y., Bochkov V., Samarkhanov K., Karambayeva I., Askerbekov S. // Eurasian Chemical-Technological Journal. – 2019. – Т. 21. – P. 35–40.
12. Tazhibayeva, I., et al. Study of liquid tin-lithium alloy interaction with structural materials of fusion reactor at high temperatures / Tazhibayeva I., Ponkratov Y., Lyublinsky I., Gordienko Y., Vertkov A., Tulubayev Y., Samarkhanov K., Bochkov V., Kozhakhmetov Y., Orazgaliyev N. // Nuclear Materials and Energy. – 2022. – Т. 30. – 101152.
13. Ponkratov, Yu.V., et al. Investigation of the interaction of liquid tin-lithium alloy with austenitic stainless steel at high temperatures / Ponkratov Yu.V., Samarkhanov K.K., Baklanov V.V., Gordienko Yu.N., Kenzhina I.E., Bochkov V.S., Tulubayev Ye.Yu., Orazgaliyev N.A., Saparbek E. // Fusion Engineering and Design. – 2023. – Т. 191. – 113560.
14. Bochkov, V., et al. Determination of thermophysical properties of prototypes of tin-lithium alloy by differential scanning calorimetry / V. Bochkov, Y.u. Ponkratov, N. Nikitenkov, Y.u. Baklanova, Y.u. Gordienko, T. Ye, K. Samarkhanov, I. Karambayeva // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Т. 2155. – P. 012016.
15. Chikhray, Y., et al. Hydrogen isotopic effect during the graphite high-temperature corrosion in water vapours / Chikhray Y., Askerbekov S., Kenzhina I., Gordienko Yu., Bochkov V., Nesterov E., Varlamova N. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Т. 44 (55). – P. 29365–29370.
16. Gan, Y. et al. / Yixiang Gan, Marc Kamlah, Jörg Reimann // Fusion Engineering and Design. – 2010. – Т. 85. – P. 1782–1787.
17. Qi, Z., et al. Analysis of CO₂ sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li₄SiO₄ / Qi, Z., Daying, H., Yang, L., Qian, Y., & Zibin, Z. // AIChE Journal. – 2012. – Т. 59(3). – P. 901–911.
18. Zarins, Arturs, et al. Influence of chemisorption products of carbon dioxide and water vapour on radiolysis of tritium breeder / Arturs Zarins, Gunta Kizane, Arnis Supe, Regina Knitter, Matthias H.H. Kolb, Juris Tiliks Jr., Larisa Baumanne // Fusion Engineering and Design. – 2014. – Т. 89. – P. 1426–1430.

ТГА-ЗЕРТТЕУЛЕР ЖҮРГІЗУ КЕЗІНДЕ ЛИТИЙ КЕРАМИКА ҮЛГІЛЕРІН ОРНАЛАСТЫРУ
АЙМАҒЫНДА ТЕМПЕРАТУРА ӨРІСТЕРІН ЖӘНЕ ГАЗ-ДИНАМИКАЛЫҚ
АҒЫНДАРДЫ МОДЕЛЬДЕУ

Е. В. Чихрай¹, Ж. А. Заурбекова^{1,2*}, С. К. Аскербеков^{1,3}

¹ «Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институты» ЖШС, Алматы, Қазақстан

² «Атом энергиясы институты» филиалы, ҰЯО ҚР, Курчатов, Қазақстан

³ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

*Байланыс үшін E-mail: zzha@physics.kz

Термогравиметриялық эксперименттерді модельдеу зерттеу барысында болатын физикалық және химиялық процестерді түсінудің ажырамас құралы болып табылады. Бұл тәсіл деректердің сапасын жақсартуға және термогравиметриялық талдау кезінде болып жатқан процестер туралы толық түсінік алуға көмектеседі.

Бұл жұмыста Mettler Toledo TGA/DSC 3+ гравиметріндегі ТГА-экспериментті модельдеу процедурасының сипаттамасы келтірілген, ол масс-спектрометрмен, ылғалдылық генераторымен және аналитикалық таразымен бірге ТиГРа аналитикалық кешенінің құрамына кіреді (ҚР ҰЯО, Курчатов, Қазақстан). Гравиметрдегі жылу беру процестерін модельдеу міндеті, реакциялық газды жаппай тасымалдау процесі және гравиметр камерасындағы реакциялар өнімдері, сондай-ақ ТГА-эксперименттерін жүргізу кезінде литий керамикасының реакциялық газбен химиялық әрекеттесу процестері сипатталған. Оттегі мен су буларының қоспасы бар гелий үрлеу газы ретінде қарастырылды.

Өзірленген модельді қолдана отырып жүргізілген есептеулер көрсеткендей, үрлеу газының жылдамдығы 100 мл/сек болғанда, үлгілер бойынша температура градиенті 2–2,5 °C болады, ал толтырудағы газдың жылдамдығы 0,5 мм/сек аспайды. Гелий ағынымен толтырылған қабаттың үстінде және шығу аймағында (масса анализатордың сынама алу аймағында) әртүрлі температурада тасымалданатын CO₂ концентрациясы 22 есеге дейін өзгеруі мүмкін екендігі анықталды. Осылайша, өзірленген модельдің көмегімен термогравиметр пешінің кез келген нүктесінде CO₂, CO және H₂ концентрациясын тікелей зерттелетін үлгінің үстінде, толтырғыштың ішінде және/немесе сыртында, реакция қоспасын жіберу аймағында және масс-анализаторды сынау аймағында және т. б. есептеуге болады. Сондай-ақ, қажет болған жағдайда өлшенген мәнге қатысты толтырудың әртүрлі учаскелеріндегі концентрацияны қайта есептеу коэффициенттерін анықтауға болады. Осы модельдің көмегімен химиялық реакциялардың параметрлерін анықтауға болады-толтырудағы көміртектің бастапқы концентрациясы, реакциялардың активтену энергиясы және үрлеу гелийіндегі O₂ және H₂O қоспаларының концентрациясы, есептелген және массалық анализатордың көмегімен тіркелген қисықтардың сәйкестігіне қол жеткізуге болады. Өзірленген модель химиялық реакциялар тізімін нақтылау арқылы оның аналитикалық мүмкіндіктерін одан әрі кеңейтуге практикалық әлеуетке ие.

Түйін сөздер: модельдеу, соңғы элементтер әдісі, термогравиметриялық талдау, литий керамика, реакциялық газ.

MODELING OF TEMPERATURE FIELDS AND GAS-DYNAMIC FLOWS IN THE ZONE
OF PLACEMENT OF LITHIUM CERAMICS SAMPLES DURING TGA STUDIES

Ye. V. Chikhray¹, Zh. A. Zaurbekova^{1,2*}, S. K. Askerbekov^{1,3}

¹ LLP “Institute of Applied Sciences and Information Technologies”, Almaty, Kazakhstan

² Branch “Institute of Atomic Energy” NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

³ RSE “Institute of Nuclear Physics”, Almaty, Kazakhstan

*E-mail for contacts: zzha@physics.kz

Modeling of thermogravimetric experiments is an essential tool for understanding the physical and chemical processes that occur during research. This approach helps improve data quality and gain a better understanding of what is going on during thermogravimetric analysis.

This paper describes the procedure for modeling a TGA experiment on a Mettler Toledo TGA/DSC 3+ gravimeter, which, together with a mass spectrometer, a humidity generator, and an analytical balance, is part of the TiGРа analytical complex (NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan). A description is given of the problem of modeling heat transfer processes in a gravimeter, the process of mass transfer of the reaction gas and reaction products in the gravimeter chamber, as well as the processes of chemical interaction of lithium ceramics with the reaction gas during TGA experiments. Helium with an admixture of oxygen and water vapor was considered as the purge gas.

Calculations carried out using the developed model show that at a purge gas supply rate of 100 ml/s, the temperature gradient across the samples will be 2–2.5 °C, and the gas velocity in the pebble bed will not exceed 0.5 mm/s. It has been established that the concentrations of CO₂ carried away by the helium flow above the backfill and in the exit zone (in the sampling zone of the mass analyzer) at different temperatures can differ up to 22 times. Thus, using the developed model, it is possible to calculate the concentrations of CO₂, CO, and H₂ at any point of the thermogravimeter furnace directly above the test sample, inside and/or outside the pebble bed, in the area of the reaction mixture inlet and in the sampling area of the mass analyzer, etc. Also, if necessary, it is possible to determine the coefficients for recalculating concentrations in different sections of the pebble bed relative to the measured value. Using this model, it is possible to determine the parameters of chemical reactions – the initial concentration of carbon in the pebble bed, the activation energy of the reactions, and the concentration of O₂ and H₂O impurities in the purge helium, achieving the coincidence of the calculated and recorded curves using a mass analyzer. The developed model has a practical potential for further expansion of its analytical capabilities by refining the list of chemical reactions.

Keywords: *modeling, finite element method, thermogravimetric analysis, lithium ceramics, reaction gas.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-148-152>

УДК 669.28; 631.432.33

ВЫБОР ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА-98 ИЗ ОТРАБОТАННЫХ $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – ГЕЛЬ-ГЕНЕРАТОРОВ

Д. С. Сайранбаев^{1*}, А. Н. Гурин¹, Е. Т. Чакрова¹, З. В. Медведева¹, П. Рисс²,
М. Т. Айткулов¹, А. В. Кулаков¹, В. А. Захаров¹, Ж. Т. Бугыбай¹

¹ Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

² Майнцский университет имени Иоганна Гутенберга, Майнц, Германия

*E-mail для контактов: d.sairanbayev@inp.kz

Производство радиофармпрепарата «Натрия пертехнетат $^{99\text{m}}\text{Tc}$, раствор для инъекций» из транспортируемого генератора $^{99\text{m}}\text{Tc}$ – это сложный многостадийный процесс, который включает в себя сбор и утилизацию радиоактивных отходов, образующихся на различных технологических стадиях производства, а также после возвращения отработанного в клиниках генератора. В настоящее время для наработки материнского изотопа ^{99}Mo на исследовательском реакторе ВВР-К используется оксид молибдена природного состава, но по мере увеличения потребности клиник Казахстана в генераторах $^{99\text{m}}\text{Tc}$, встает вопрос об использовании дорогостоящего оксида молибдена, обогащенного изотопом ^{98}Mo , поэтому возникает задача регенерации облученного молибдена. В работе представлены экспериментальные данные по выбору оптимальной системы выщелачивания для выделения молибдена-98 из отработанных $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генераторов.

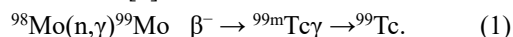
Ключевые слова: $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генератор, радиохимия, отработанное сырьё, переработка, выщелачивание, молибден-98.

ВВЕДЕНИЕ

Использование дорогостоящего оксида молибдена, обогащенного изотопом ^{98}Mo , дает ряд преимуществ в отрасли производства $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генераторов. Обогащение оксида молибдена изотопом ^{98}Mo позволяет повысить производительность и эффективность ядерно-физических исследований и методов диагностики в ядерной медицине [1]. Использование этого обогащенного изотопа может значительно повысить эффективность и производительную мощность в радиофармацевтической отрасли.

Получают радиоизотоп $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в результате β -распада ^{99}Mo , который в свою очередь получают двумя путями:

- получение изотопа ^{99}Mo как одного из продуктов осколков деления;
- получение изотопа ^{99}Mo путем захвата нейтрона на изотопе ^{98}Mo [2]:



В Институте ядерной физики г. Алматы производят наработку радиоизотопа ^{99}Mo , используя второй метод на основе мишени природного состава оксида молибдена (VI). Выбор оксида молибдена (VI) в качестве мишени обуславливается тем, что при облучении образуются продукты распада в основном молибдена, что обеспечивает чистоту производимого генератора. При производстве ^{99}Mo из продуктов деления, процесс сопровождается сложной радиохимией и большим количеством радиоактивных отходов [3], что в свою очередь исключено при использовании оксида молибдена (VI).

Однако использование дорогостоящего оксида молибдена, обогащенного изотопом ^{98}Mo , вызывает опасения относительно стоимости и экономической

целесообразности. Производство и обогащение оксида молибдена (VI) изотопом ^{98}Mo может быть дорогостоящим процессом, что может ограничивать его широкое использование в определенных отраслях промышленности. Необходимо также учитывать наличие и доступность этого обогащенного изотопа, поскольку он может создавать проблемы с точки зрения спроса и предложения. Поэтому необходим тщательный анализ затрат и результатов и рассмотрение альтернативных вариантов для определения экономической целесообразности использования этого обогащенного изотопа.

Несмотря на соображения стоимости, существуют потенциальные области применения и отрасли, которые могут извлечь выгоду из использования оксида молибдена, обогащенного изотопом ^{98}Mo . Например, в области ядерной медицины производство технеция- $^{99\text{m}}$, жизненно важного радиоизотопа, используемого в диагностической визуализации, в значительной степени зависит от молибденовых мишеней, обогащенных изотопом ^{98}Mo [1]. Кроме того, исследования и разработки в области материаловедения и металлургии могут найти ценность в использовании оксида молибдена (VI), обогащенного изотопом ^{98}Mo , для конкретных применений. Таким образом, хотя стоимость остается важным фактором, существуют потенциальные выгоды и преимущества в различных областях, которые могут быть реализованы за счет использования этого обогащенного изотопа.

Сравнительно невысокая стоимость изготовления и эксплуатации генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Доступность генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ для любых подразделений радионуклидной диагностики, благодаря налаженной системе регулярных поставок [4]. Простота технологии полу-

чения элюата $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из генератора, делает технологию производства $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генераторов наиболее востребованной в ядерной медицине. В связи с тем, что значительная часть молибдена-98 не активируется в ходе облучения обогащенной по изотопу молибдена-98 мишени, необходимо разработать процесс регенерации и возврат в процесс производства $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генераторов, а при переходе от мишени природного состава к обогащенной данная задача становится более актуальной.

При элюировании колонки физиологическим раствором (элюентом) происходит обмен ионами Cl^- и $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$, давая на выходе элюат $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в виде пертехнетата натрия $\text{Na}^+(\text{^{99m}TcO}_4)^-$, оставляя молибден-98 в структуре геля. Через 10 - 12 часов в генераторе снова накапливается $^{99\text{m}}\text{Tc}$, и тогда можно снова повторять процесс элюирования, подобная процедура может производиться несколько раз в день в течение двух недель, после чего требуется замена генераторных колонок. Отработанный генератор может ещё некоторое время использоваться в исследовательских целях, но становится непригодным для медицинских нужд.

Данная работа по сравнению с аналогичными позволяет повысить выход целевого продукта и сократить, времена процесса, и, в конечном счёте, повысить эффективность процесса выщелачивания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ образующихся при производстве радиофармпрепарата «Натрия пертехнетат $^{99\text{m}}\text{Tc}$, раствор для инъекций» из $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генератора на всех технологических стадиях и способы обращения с ними показали следующее. Твёрдые радиоактивные отходы в виде отработанных кварцевых ампул из-под облученного оксида молибдена, упаковочной алюминиевой фольги и фильтровальной бумаги собирают в полиэтиленовую коробку и захоранивают на площадке захоронения радиоактивных отходов согласно Санитарным правилам [5]. Отработанный гель (^{99}Mo) полимолибдата циркония собирают в емкости и хранят в специальных сейфах.

Структура геля – аморфная, химически устойчивый катионит с открытой структурой, при пропускании через который физиологического раствора ион $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ свободно диффундирует в раствор. Химическая связь в структуре геля между цирконием и молибденом, в отличие от хроматографических генераторов, где молибден удерживается лабильной связью адсорбции, не позволяет молибдену переходить в раствор с пертехнетатом, но позволяет получать чистый пертехнетат, что является сущностью использования такого типа генераторов. Трёхмерная структура геля состоит из сшитых цепей, $[\text{ZrO}_3(\text{OH})_2\text{O}_2]$ пятиугольных и бипирамидальных искаженных $[\text{cis-MoO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ – октаэдров, что обуславливает его химическую и механическую стойкость.

Для определения качественного и количественного состава жидких радиоактивных отходов полного цикла производства одной серии генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$,

полученной из 15 г облученного природного оксида молибдена, действующая установка была доукомплектована емкостью для сбора жидких радиоактивных отходов. В полиэтиленовую емкость были собраны все фильтраты и жидкие отходы после промывки геля полимолибдата(^{99}Mo) циркония и установки. Объем отходов составил 10,5 литров. Для уменьшения активности отходы отстаивались в хранилище РХК в течение двух месяцев.

Через два месяца радиоактивные отходы были отфильтрованы через фильтр «красная лента» с помощью перистальтического насоса. Твёрдые отходы, оставшиеся на фильтре, высушены и взвешены. Вес твердых отходов составил 0,1 г. Твёрдые отходы были проанализированы методами γ -спектрометрии и рентгенофлуоресцентного анализа. Жидкие отходы – методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Навеска 0,0145 г была взята для приготовления мишени для γ -спектрометрии, остальные 0,0855 г проанализированы рентгенофлуоресцентном спектрометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты γ -спектрометрии: сухой остаток содержит $^{92\text{m}}\text{Nb}$ ($T_{1/2}=10$ дней) : $1,95 \cdot 10^5$ Бк, ^{95}Nb ($T_{1/2}=35$ дней): $9,79 \cdot 10^4$ Бк. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа: сухой остаток состоит на 99% из молибдена, на 1 % – из железа и меди.

Отфильтрованная жидкая фаза проанализирована методами γ -спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Результаты γ -спектрометрии: жидкая фаза содержит $^{99\text{m}}\text{Tc}$ – $3,57 \cdot 10^4$ Бк в объеме 10,5 л. Результаты АЭС-ИСП: Концентрация ионов железа в жидких отходах – 7,1 мкг/мл; ионов марганца – 1,6 мкг/мл; ионов никеля – 2,1 мкг/мл; ионов свинца – 34,5 мкг/мл. Молибден в жидких радиоактивных отходах не обнаружен.

Результаты анализа жидких и твердых радиоактивных отходов показали, что интерес для дальнейшей регенерации представляют только отфильтрованные твердые отходы. Жидкие отходы для дальнейшей регенерации не нужны, содержат незначительную концентрацию тяжелых металлов и могут быть слиты в спецканализацию.

Для разработки технологии переработки радиоактивных отходов производства $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (рисунок 1) была проведена серия экспериментов с целью выбора условий выщелачивания молибдена из отработанного геля молибдата (^{99}Mo) циркония для дальнейшей регенерации молибдена.

Проведено экспериментальное определение коэффициента выщелачивания молибдена и циркония различными растворителями: дистиллированной водой, растворами соляной кислоты и гидроксида аммония. Выбор растворителя был обусловлен доступностью на рынке реактивов, а также химической природой молибдена. Основным критерием было селек-

тивное выщелачивание молибдена, в то время как другие элементы должны были находиться в твердой фазе. Эксперимент продолжался в течение 32 рабочих дней и заключался в выщелачивании молибдена из геля ежедневными свежими порциями растворителей, при комнатной температуре и периодическом перемешивании вручную. Перед добавлением свежей порции растворителя, отстоявшийся раствор над осадком геля декантировали для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Основная задача процесса выщелачивания – селективно извлечь молибден из отработанного геля генератора в виде оксида молибдена (IV) с предельно допустимым количеством примесей:



Для проведения эксперимента взят отработанный гель из нескольких серий производства генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Методом квартования отобрана навеска в количестве 25 г. Гель размолот до однородного порошка, просеян и высушен при температуре 100 °С до постоянного веса. Определено соотношение молибдена и циркония в подготовленной пробе методом рентгенофлуоресцентного анализа, которое составило $\text{Mo}:\text{Zr} = 0,46:0,54$.



Рисунок 1. Технологическая схема процесса

Для проведения эксперимента по выщелачиванию геля дистиллированной водой взяты 3 навески по 1,0 г, помещены во флаконы и залиты 20 мл воды. Через каждые 24 часа 15 мл отстоявшегося раствора над пробой декантировали для анализа на содержание молибдена и циркония методом атомно-эмиссионной спектроскопии. После декантации в пробу с остатком раствора добавляли свежую порцию 15 мл дистиллированной воды.

Для проведения эксперимента по выщелачиванию геля 0,1М раствором соляной кислоты взяты 3 навески геля по 1,0 г, помещены во флаконы и залиты 20 мл 0,1М раствора соляной кислоты для выщелачивания металлов при перемешивании и последующем отстаивании. Через каждые 24 часа 15 мл отстоявшегося над пробой раствора декантировали для проведения анализа. После декантации в пробу с остатком раствора добавляли свежую порцию 15 мл 0,1М раствора соляной кислоты.

Аналогично проведен эксперимент по выщелачиванию геля 0,1М раствором гидроксида аммония.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии проведен анализ проб растворов воды, 0,1М раствора соляной кислоты и 0,1М раствора гидроксида аммония, декантируемых ежедневно с поверхности проб геля в течение 30 дней.

Результаты измерения концентраций молибдена и циркония показали, что выщелачивание молибдена заканчивается на 10 день при действии на гель 0,1М раствором гидроксида аммония, влияние соляной кислоты и дистиллированной воды на выщелачивание незначительно. Цирконий незначительно выщелачивался раствором соляной кислоты, в среде гидроксида аммония и воды выщелачивание практически не обнаружено. Результаты эксперимента представлены на рисунках 2 и 3.

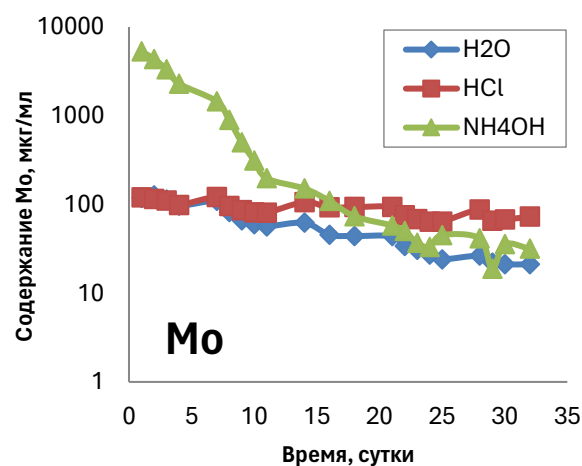


Рисунок 2. Результаты выщелачивания Mo из отработанного геля различными растворителями, достоверность различий результатов при применении каждого растворителя $p < 0,05$

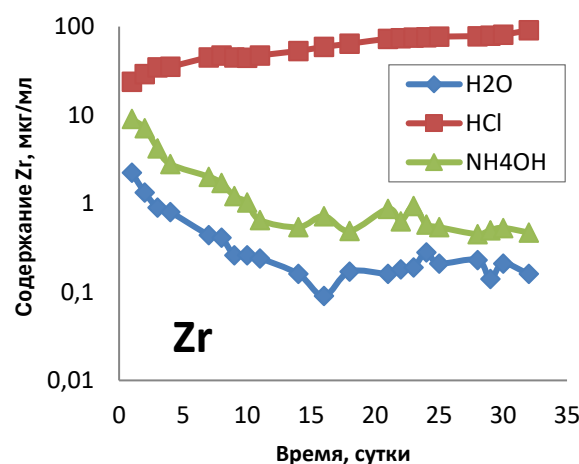


Рисунок 3. Результаты выщелачивания Zr из отработанного геля различными растворителями, достоверность различий результатов при применении каждого растворителя $p < 0,05$

Выводы

Результаты эксперимента подтверждены результатами рентгенофлуоресцентного анализа. После выщелачивания проб отработанного геля молибдата (^{99}Mo) циркония дистиллированной водой, раствором соляной кислоты и раствором гидроксида аммония в течение 32 дней пробы геля были отфильтрованы и высушены на воздухе. Определено соотношение содержания молибдена и циркония в пробах методом РФА. После ежедневного выщелачивания дистиллированной водой соотношение Mo:Zr в пробе равно 0,41:0,59. В исходной пробе геля соотношение Mo:Zr было равно 0,46:0,54. Коэффициент выщелачивания молибдена составил 10,9%. После выщелачивания 0,1М раствором соляной кислоты соотношение Mo:Zr в пробе равно 0,42:0,58. Коэффициент выщелачивания молибдена составил 8,7%. После выщелачивания 0,1М раствором гидроксида аммония соотношение Mo:Zr в пробе равно 0,16:0,84. Коэффициент выщелачивания молибдена составил 65,2%. Влияние дистиллированной воды и соляной кислоты на извлечение молибдена незначительно. Раствор гидроксида аммония значительно извлек молибден из отработанного геля. Извлечение циркония незначительно при воздействии воды и гидроксида, а при извлечении раствором соляной кислоты достигло 5,5%.

Проведенный длительный эксперимент показал, что даже при пассивном выщелачивании 0,1М раствором гидроксида аммония из отработанного геля возможно извлечение более 65% молибдена за один этап выщелачивания, очевидно, что при повторном процессе можно получить более высокий выход. Данная работа будет продолжена по определению оптимальных параметров выщелачивания и очистки молибдена от незначительных количеств циркония. В настоящее время, были проведены предварительные эксперименты по осаждению молибдена, без осажде-

ния циркония, цирконий остается в растворе, результаты которых будут опубликованы в следующей статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках программы грантового финансирования по научным и научно-техническим проектам № AP19679975.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Kelmar R., Manukyan K.V., Simon A., Aprahamian A. Preparation and Characterization of Isotopically Pure Mo targets for nuclear science measurements // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2022. – Vol. 1034. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166763>
2. Stene, Riane Elizabeth. Development of dry and non-aqueous techniques for the separation of molybdenum from uranium and investigations of group six metal fluoride and oxyfluoride chemistry. Technische University München (TUM) (Germany). Fakultät für Physik. 28 Jul 2020; 290 p; Available from: <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss-20200909-1550342-1-5>; Diss. (Dr.rer.nat.)
3. Welsh J, Bigles CI, Valderrabano A, Future US (2015) Supply of Mo-99 production through fission-based LEU/LEU technology. J Radioanal Nucl Chem.:305(1):9–12. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4090-9>
4. Ross, Carl K. and William T. Diamond. “Predictions regarding the supply of ^{99}Mo and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ when NRU ceases production in 2018” *arXiv: Medical Phys.* (2015): n. pag.
5. Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 25 августа 2022 года № ҚР ДСМ-90. Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 26 августа 2022 года № 29292. [Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 25 августа 2022 года №. ҚР ДСМ-90. Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 26 августа 2022 года № 29292. (In Russian)]

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ГЕЛЬ ГЕНЕРАТОРЛАРЫНАН МОЛИБДЕН-98 ОҚШАУЛАУ ҮШІН ШАЙМАЛАУ ЖҮЙЕСІН ТАҢДАУ

Д. С. Сайранбаев^{1*}, А. Н. Гуринов¹, Е. Т. Чакрова¹, З. В. Медведева¹, П. Рисс²,
М. Т. Айтқұлов¹, А. В. Кулаков¹, В. А. Захаров¹, Ж. Т. Бұғыбай¹

¹ Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

² Иоганн Гутенберг атындағы Майнц университеті, Майнц, Германия

*Байланыс үшін E-mail: d.sairanbayev@inp.kz

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ тасымалданатын генератордан «Натрий пертехнетаты $^{99\text{m}}\text{Tc}$, инъекцияға арналған ерітінді» радиофармацевтикалық препаратын өндіру-бұл өндірістің әртүрлі технологиялық кезеңдерінде, сондай-ақ клиникаларда пайдаланылған генератор қайтарылғаннан кейін пайда болатын радиоактивті қалдықтарды жинау мен жоюды қамтитын күрделі көп сатылы процесс. Қазіргі уақытта ВВР-К реакторында ^{99}Mo аналық изотопын жасау үшін табиғи құрамдағы Молибден оксиді пайдаланылады, бірақ Қазақстан клиникаларының $^{99\text{m}}\text{Tc}$ генераторларына қажеттілігі артқан сайын ^{98}Mo изотопымен байытылған қымбат Молибден оксидін пайдалану туралы мәселе туындайды, сондықтан Сәулеленген молибденді қалпына келтіру міндеті туындайды. Жұмыста пайдаланылған $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ генераторларынан молибден-98 оқшаулау үшін оңтайлы шаймалау жүйесін таңдау бойынша эксперименттік деректер берілген.

Түйін сөздер: $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генератор, радиохимия, қалдық шикізат, қайта өңдеу, шаймалау, молибден-98.

SELECTION OF A LEACHING SYSTEM FOR THE EXTRACTION OF MOLYBDENUM-98
FROM USED $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ GEL GENERATORS

D. S. Sairanbayev^{1*}, A. N. Gurin¹, Ye. T. Chakrova¹, Z. V. Medvedeva¹, P. Riss²,
M. T. Aitkulov¹, A. V. Kulakov¹, V. A. Zakharov¹, Zh. T. Bugybay¹

¹ *Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

² *Johannes Gutenberg University Mainz, Mainz, Germany*

*E-mail for contacts: d.sairanbayev@inp.kz

The production of the radiopharmaceutical “Sodium pertechnetate $^{99\text{m}}\text{Tc}$, solution for injection” from the transported $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator is a complex multi-stage process that includes the collection and disposal of radioactive waste generated at various technological stages of production, as well as after the return of the generator used in clinics. Currently, natural molybdenum oxide is used for the development of the parent isotope ^{99}Mo at the WWR-K reactor, but as the need for $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators in Kazakhstan increases, the question arises about the use of expensive molybdenum oxide enriched with the isotope ^{98}Mo , therefore, the task of regenerating irradiated molybdenum arises. The paper presents experimental data on the choice of an optimal leaching system for the isolation of molybdenum-98 from spent $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators.

Keywords: $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator, radiochemistry, waste raw materials, processing, leaching, molybdenum-98.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-153-159>

УДК 550.34.06, 550.8.056

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗВЕДКИ ПРИ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ РАЙОНОВ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ

В. Н. Шайторов*, А. К. Жолдыбаев, Н. Н. Кушербаева, М. В. Шульга

Филиал «Институт геофизических исследований» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

**E-mail для контактов: shaitorov@kndc.kz*

Для ослабления влияния индукционных помех на данные электроразведки методом дипольных зондирований с регистрацией вызванной поляризации (ДЭЗ-ВП) показана эффективность обработки данных полевых наблюдений на основе дифференциального фазового параметра (ДФП) с использованием результатов спектральных измерений ВП аппаратурой ВПФ-8к.

Ключевые слова: электроразведка, индукционные помехи, электрическое сопротивление, поляризуемость, дифференциальный фазовый параметр (ДФП), обводнённость.

ВВЕДЕНИЕ

Применение электроразведки при решении задач по геоэкологической диагностике районов расположения объектов атомной отрасли вполне закономерно и обосновано. Прежде всего, это связано с тем, что именно геоэлектрические параметры (электрическое сопротивление и поляризуемость), как показано в работах [1–3 и др.], наиболее чувствительны к изменению влажности геологических сред и проявлениям в них геодинамических и деформационных процессов. При реализации этих предпосылок методами сопротивлений и вызванной поляризации актуальной задачей для техногенно-нагруженных территорий, прилегающих к объектам атомной отрасли, является ослабление влияния индукционных помех, формирующих значительные аномалии вызванной поляризации, превышающие природные ожидаемые эффекты.

Целевым назначением исследований ставилось развитие технологии электроразведки в параметрах электрического сопротивления и поляризуемости для выделения целевых аномальных эффектов, связанных с обводнённостью геологической среды, на фоне индукционных помех. Результаты этих исследований являются предметом рассмотрения в настоящей статье.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приводятся результаты анализа литературных данных и полевых экспериментов по повышению достоверности данных электроразведки в условиях электрических помех.

Результаты анализа литературных данных и полевых экспериментов по повышению достоверности данных электроразведки геологической среды в условиях электрических помех

Еще в 70-х годах прошлого столетия [4] установлено, что промышленные помехи характеризуются большим разнообразием в отношении интенсивности (до единиц В/м), частоты и поведения во времени. Из-за их влияния электроразведка на постоянном токе в ряде районов оказывается не эффективной и ре-

комендовано такие работы проводить на переменном токе.

Решение задачи подавления помех в низкочастотной электроразведке на основе разработанного специализированного программного обеспечения для различных типов фильтрации наблюдаемого сигнала представлено в работе [5]. Показана эффективность существенного ослабления низкочастотного тренда, визуально наблюдаемых наводок 50 Гц и спорадических помех.

Природа аномальных эффектов в электрическом сопротивлении при наличии в геологической среде металлических электропроводящих неоднородностей в геологической среде, существенно изменяющих измеряемые значения кажущегося сопротивления приведена в работах [6, 7]. Линейный или локальный проводник при приближении к нему питающего электрода становится заряженным телом, что создает ложные аномальные эффекты повышенной электропроводности и поляризуемости.

Согласно инструкции [8] основными способами ослабления индукционных помех являются проведение измерений на переменном токе, в интервалах времени, когда интенсивность помех минимальна, увеличение силы поляризующего тока. В статье [9] для решения этой задачи рекомендуются ортогональные дипольные установки, измерения с установками и на частотах, в пределах которых влияние индукционных эффектов не превышает некоторой наперед заданной величины или влияние индукции на поле линейно зависит от частоты. В последнем случае при проведении измерений на двух или трёх частотах согласно [10], можно в процессе обработки выделить из наблюдаемого поля его линейную часть, связанную с индукцией. Особенностью приведённых рекомендаций является их недостаточная эффективность в условиях интенсивных индукционных помех и необходимость привлечения данных по их фазо-частотным характеристикам, получение которых при обычном способе измерений ($\Delta U_{ВП}$) требует значительных трудозатрат.

Эффективное решение задачи подавления индукционных помех стало возможным лишь с применением фазового метода измерения вызванной поляризации. В работах [11, 12] показано, что для борьбы с явлениями электромагнитной индукции, которая, как и вызванная поляризация может приводить к значительным фазовым сдвигам сигнала, эффективно использование дифференциального фазового параметра (ДФП). Применение ДФП основано на том, что фаза индукции прямо пропорциональна частоте. Дифференциальный фазовый параметр построен таким образом, что он подавляет линейную компоненту фазы, не меняя её постоянной составляющей.

Учитывая актуальность задачи подавления индукционных помех в электроразведке ВП в районе объекта КИР «Байкал-1», проведены эксперименты по повышению достоверности данных этого метода в части совершенствования технологии обработки данных на основе ДФП с использованием результатов спектральных измерений ВП аппаратурой ВПФ-8к (разработка ИГИ) [13]:

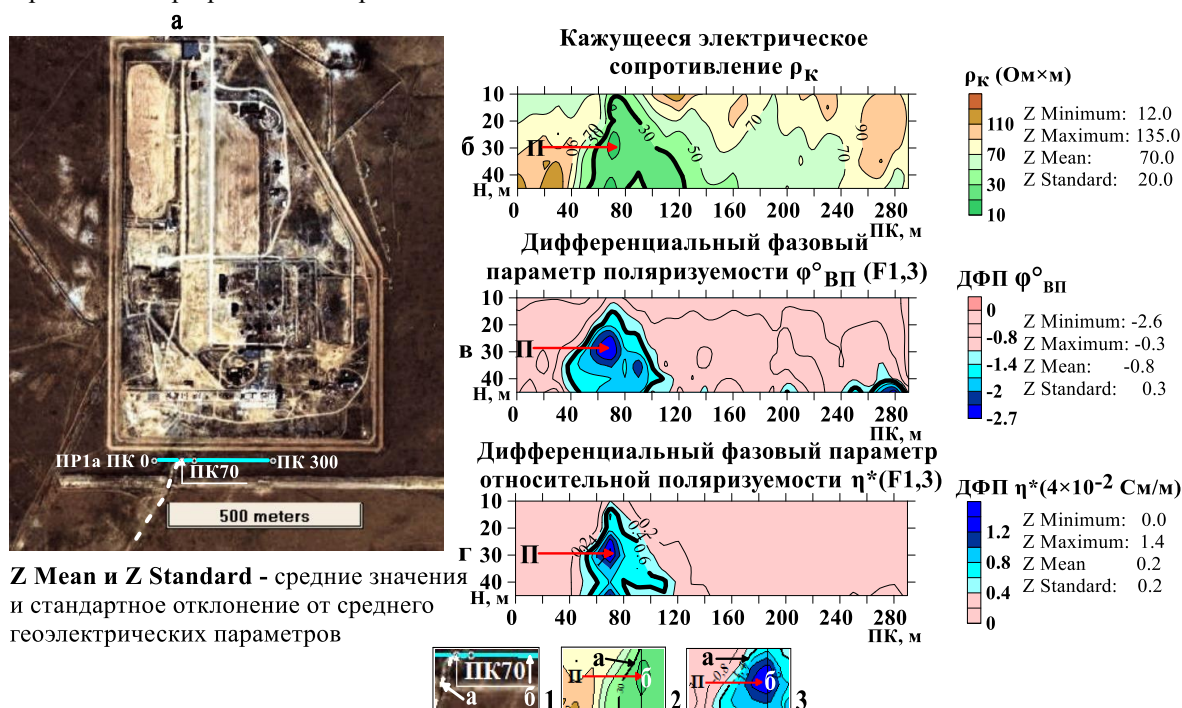
$$\text{ДФП}\Delta\varphi = [\varphi(\omega_2)\omega_2 - \varphi(\omega_1)\omega_1] / (\omega_2 - \omega_1),$$

где φ – измеренные фазы на 1,3; 3,9; 5,15; 7,21 гармониках частоты ω .

При этом для ослабления влияния электрического сопротивления разреза на измеряемые значения

поляризуемости использован параметр относительной поляризуемости η^* , для которого, как показано в статье [14], в ионопроводящих средах справедливо соотношение $\eta^* \approx \eta/\rho$, где: η – поляризуемость ($\eta = -2,5 \cdot \Delta\varphi$), ρ – удельное электрическое сопротивление. Пример входных данных, полученных на частоте 0,152 Гц с привлечением традиционно применяемого ДФП по гармоникам F1,3, приведён на рисунке 1.

Как видно из этого рисунка, основной закономерностью распределения геоэлектрических параметров в разрезе на глубину до 45 метров является наличие в нём контрастной электропроводящей зоны (рисунок 1 б) и повышенной поляризуемости (рисунки 1 в, г) в интервале ПК 45-55 – 115-120 на глубинах от 15 до 45 метров. При этом максимальные аномальные эффекты в электрическом сопротивлении и поляризуемости приурочены к ПК 70. В целом, как следует из приведённого рисунка, ДФП, рассчитанный по первой и третьей гармоникам, индукционную помеху практически не ослабляет. В этой связи проведён анализ ДФП по всем гармоникам, зарегистрированным измерителем ВПФ-8к на частоте 0,152 Гц (рисунок 2).



Z Mean и Z Standard - средние значения и стандартное отклонение от среднего геоэлектрических параметров

- 1 – фрагмент предполагаемого металлического трубопровода (а) и линия профиля 1а (б);
- 2, 3 – области значений геоэлектрических параметров, превышающие удвоенное стандартное отклонение от среднего (а) и максимальной проявленности индукционной помехи П (б)

Рисунок 1. Площадка КИР «Байкал-1» (а). Результаты электроразведки ДЭЗ-ВП в области влияния индукционной помехи при традиционной обработке данных: геоэлектрические разрезы по профилю 1а в параметрах кажущегося сопротивления (б), дифференциальных фазовых параметров поляризуемости (в) и относительной поляризуемости (г), рассчитанных для первой и третьей гармоник (F1,3) сигнала

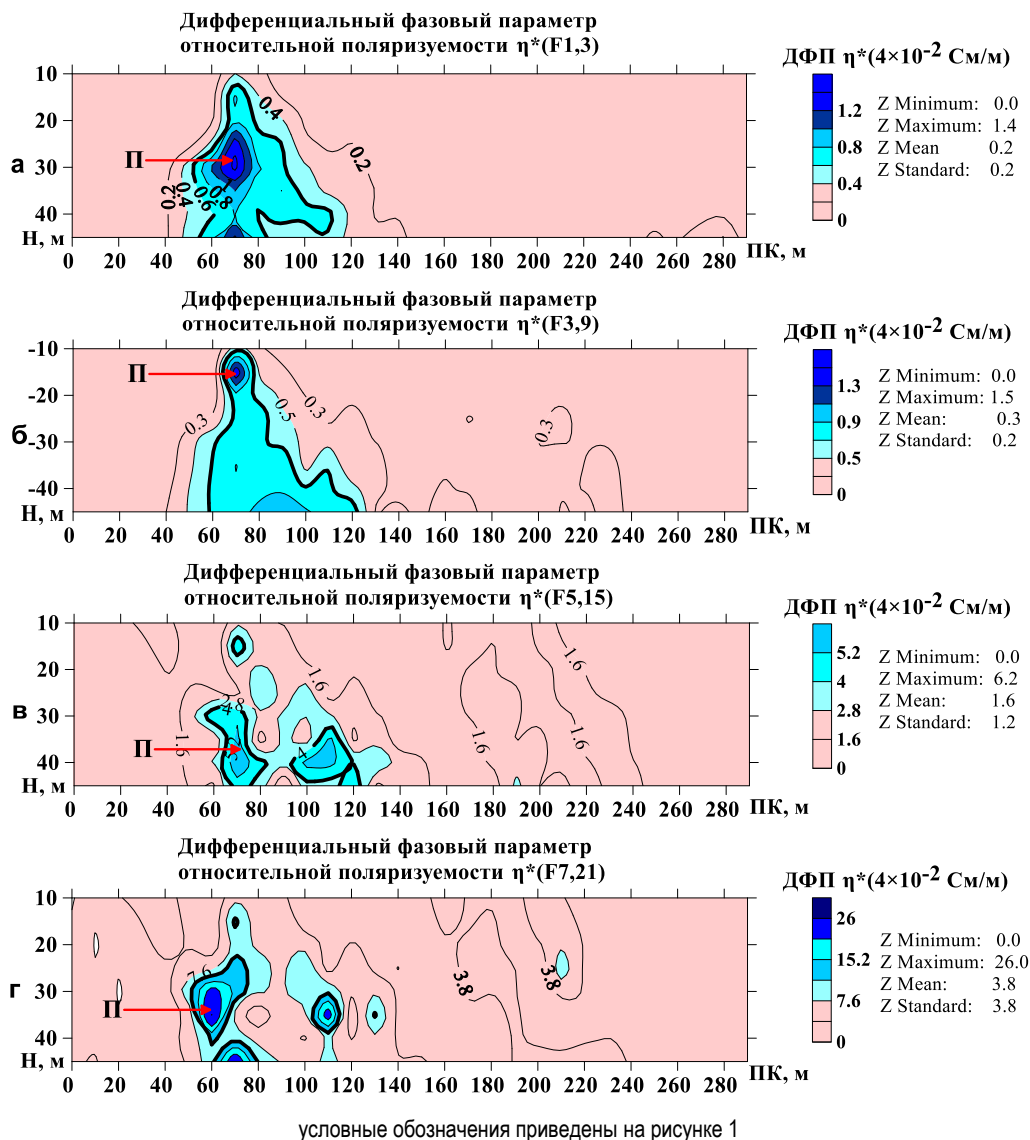


Рисунок 2. Площадка КИР «Байкал-1», профиль 1а. Геоэлектрические разрезы в дифференциальных фазовых параметрах относительной поляризуемости η^* для гармоник F1,3 (а), F3,9 (б), F5,15 (в) и F7,21 (г)

Как следует из данных, приведённых на рисунке 2, имеет место явная частотная зависимость пространственного распределения зон аномально повышенных значений ДФП. В диапазоне 0,152–0,456 Гц (рисунок 2 а гармоника F1,3) и 0,456–1,368 Гц (рисунок 2 б гармоника F3,9) аномальными значениями ДФП фактически отобразилась единственная зона, включающая индукционную помеху «П». Главное различие между этими зонами заключается в глубине залегания областей с максимальными значениями ДФП – порядка 30 метров для гармоник F1,3 и 15 метров для F3,9.

На более высоких частотах (рисунки 2 в, г) область аномальных значений ДФП в гармониках F1,3 и F3,9 распалась на две группы аномалий, одна из которых в интервале пикетов 50–80 на глубинах 25–45 метров пространственно увязывается с помехой «П». Другая – в интервале пикетов 65–120, наиболее про-

явленная в гармониках F5,15 (0,76–2,28 Гц), в совокупности представляет собой крутопадающую в восточном направлении зону мощностью порядка 20 метров. В меньшей степени она проявлена в гармониках F7,21. Наблюдаемые эффекты в гармониках F5,15 и F7,21 вызваны, как показано в работе [15], наличием в фазо-частотной характеристике относительной поляризуемости области максимальных значений этого параметра.

Принимая во внимание эти обстоятельства, для повышения соотношения сигнал/помеха на стадии обработки многочастотных наблюдений опробована технология расчёта ДФП по двум парам гармоник наблюдаемого сигнала согласно формуле, приведённой в работе [11]:

$$\Delta\varphi = \left[f_2^{3/2} \phi_{1,2}(f_1) - f_1^{3/2} \phi_{1,2}(f_2) \right] / (f_2^{3/2} - f_1^{3/2}).$$

Результаты расчётов приведены на рисунке 3.

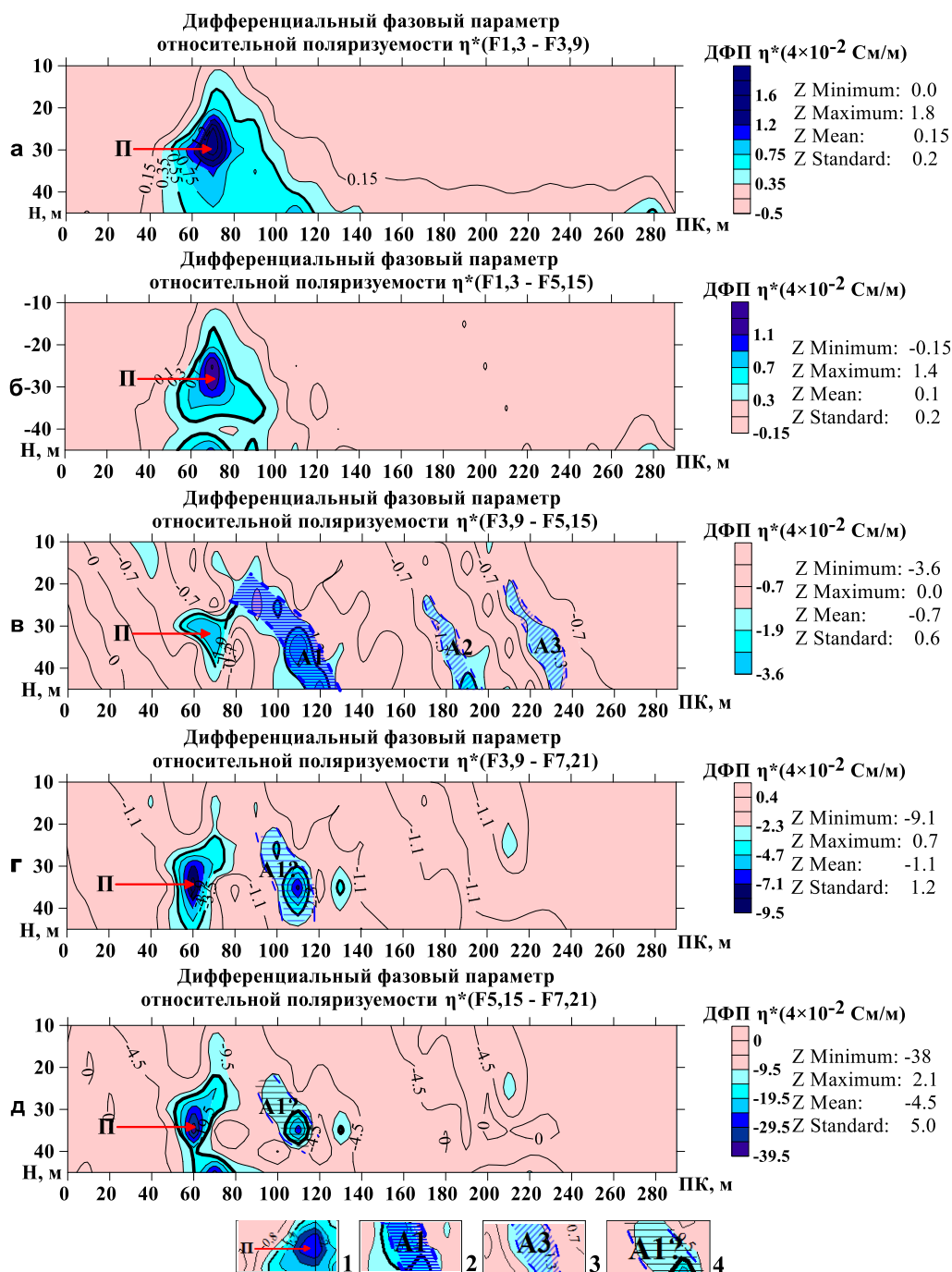


Рисунок 3. Площадка КИР «Байкал-1», профиль 1а. Повышение достоверности выявления обводнённых проницаемых структур по данным электроразведки ДЭЗ-ВП в условиях индукционных помех по ДФП относительной поляризуемости по двум парам различных гармоник

Как видно из этого рисунка, после применения такой процедуры расчёта ДФП, в разрезах с участием низкочастотных гармоник F1,3 (рисунки 3 а, б) область аномально повышенных значений поляризуемости в интервале ПК50-100-120, представленная, главным образом помехой, не претерпела существен-

ных изменений. Совершенно другая картина распределения поляризуемости в разрезе по этому профилю получена при смещении ДФП в сторону высоких частот.

По всем трём парам гармоник (F3,9-F5,15; F3,9-F7,21 и F5,15-F7,21), как показано на рисунках

З в, г, д, область аномально повышенных абсолютных значений ДФП относительной поляризуемости в интервале ПК50-100-120 ожидаемо трансформировалась, как минимум, в две зоны с горизонтальной мощностью порядка 20 метров каждая. Одна из них, вызванная индукционной помехой «П», локализовалась в интервале ПК 50-70. На удалении от неё порядка 20-30 метров (ПК 70-120) в этих гармониках прослежена зона А1 аномально повышенных абсолютных значений этого параметра в интервале глубин 20-45 метров различной протяженности. Наиболее проявленные эффекты повышения ДФП относительной поляризуемости получены в гармониках F3,9-F5,15 (рисунок 3 в).

Согласно этому рисунку, область влияния помехи «П» ограничена пространством размером не более 10×30 метров с центром ПК 66 на глубине 31 метр. Практический интерес представляет наличие в этом разрезе ДФП трёх линейно вытянутых зон повышенной поляризуемости. По превышению абсолютных значений ДФП относительно фоновых (до двух и более стандартных отклонений от среднего) наиболее значимой и уверенно выделенной представляется зона А1.

Принимая во внимание сведения, приведённые в работе [16] по корреляции областей максимальных значений этого параметра с повышенной влажностью грунтов, также расположение зоны А1 в наиболее электропроводящей части разреза (рисунок 1 б), она проинтерпретирована как обусловленная линейной ослабленной структурой с повышенной влажностью. Зоны А2 и А3, аномальные превышения ДФП в которых составляют до двух стандартных отклонений от среднего, отнесены к предполагаемым обводнённым структурам.

В целом, как следует из приведённых данных, анализ двухчастотных ДФП по всем гармоникам, зарегистрированным измерителем ВПФ-8к, позволил отранжировать их по степени ослабления индукционной помехи и подобрать оптимальный четырехчастотный ДФП, обеспечивающий наиболее эффективное ослабление индукционной помехи и повышение достоверности выявления и картирования обводнённых структур в условиях техногенных электромагнитных помех.

Таким образом, показана эффективность привлечения ДФП для ослабления влияния индукционных помех при проведении съёмки методом вызванной поляризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены исследования по развитию технологии электроразведки в параметрах электрического сопротивления и поляризуемости для получения достоверной информации по обводнённым структурам в местах расположения объектов атомной отрасли в условиях интенсивных промышленных электрических помех.

На примере площадки КИР «Байкал-1» показана эффективность ослабления индукционных помех на

основе анализа всего спектра двухчастотных ДФП, зарегистрированных измерителем ВПФ-8к, и экспериментального обоснования четырехчастотного ДФП при обработке данных, получаемых методом ДЭЗ-ВП.

Принимая во внимание частотную зависимость пространственного распределения зон аномально повышенных значений ДФП, последующие исследования в этом направлении будут продолжены в части оценки эффективности использования ДФП как при снижении частоты зондирования, где индукционные эффекты снижаются, так и на повышенных частотах – в области максимума фазо-частотной характеристики грунта при различной его влажности.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шарапанов Н.Н., Черняк Г.Я., Барон В.А. Методика геофизических исследований при гидрогеологических съёмках с целью мелиорации земель // М.: Недра, 1974. – 176 с.
2. Кузьмин Ю.О., Жуков В.С. Современная геодинамика и вариации физических свойств горных пород – 2-е изд. // М.: Горная книга, 2012. – 264 с.
3. Огильви А. А. Основы инженерной геофизики // М.: Недра, 1990. – 501 с.
4. Рекомендации по геофизическому обследованию закарстованных территорий, предназначенных для строительства. Москва – 1971.
5. Гераськин А. И. Подавление помех в низкочастотной электроразведке с искусственным источником тока. Пример применения на рудном месторождении в Магаданской области // Вестник МГОУ. 2010. – № 3. – С. 27–38.
6. Хмелевской В.К., Шевнин В.А. Электрическое зондирование геологической среды // Москва, МГУ. 1992. – 198 с. <http://geophys01.geol.msu.ru/shevnin/publ/63.pdf>
7. Кузин А.В. Трёхэлектродные ВЭЗ вблизи электропроводной линейной помехи // Известия Уральского государственной горно-геологической академии. Научно-технический журнал. Вып. 18. Серия геология и геофизика. Екатеринбург, 2003.
8. Инструкция по электроразведке // Ленинград: Недра. Ленинградское отделение, 1984.
9. Метод вызванной поляризации. <https://helpiks.org/3-99573.html>
10. Доброхотова И.А., Новиков К.В. Электроразведка // Учебное пособие. М.: РГГРУ, 2009.
11. Куликов А.В., Шемякин Е.А. Электроразведка фазовым методом вызванной поляризации // М.: Недра, 1978. – 157 с.
12. Куликов В.А., Зорин Н.И., Манжеева И.Т., Яковлев А.Г. Разделение аномалий вызванной поляризации по частотным характеристикам дифференциального фазового параметра // Журнал «Геофизика», 2013. – № 6. – С. 23–31.

13. Зорин Н.И., Мариненко В.А. Спектральные измерения ВП горных пород в естественном залегании с использованием высокоточной аппаратуры // Приборы и системы разведочной геофизики (60)/2017.
14. Комаров В.А. О природе электрических полей вызванной поляризации и возможностях их использования при поисках рудных месторождений // Вестник Ленинградского гос. ун-та. Серия геол. и геогр. 1957. – № 16. – С. 37–46.
15. Шевнин В.А. Бобачев А.А., Баранчук К.И. Лабораторные измерения сопротивления и параметров вызванной поляризации рыхлых грунтов для определения литологического строения разреза. Инженерные изыскания, 2014. – № 9–10. – С. 53–58.
16. Binley A., Slater L.D., Fukes M., and Cassiani G., 2005. Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone. Water resources research, Vol. 41, W12417.
7. Kuzin A.V. Trekhelektrodnye VEZ vblizi elektroprovodnoy lineynoy pomekhi // Izvestiya Ural'skoy gosudarstvennoy gorno-geologicheskoy akademii. Nauchno-tekhnicheskii zhurnal. Issue 18. Seriya geologiya i geofizika. Ekaterinburg, 2003.
8. Instruksiya po elektrorazvedke // Leningrad: Nedra. Leningradskoe otdelenie, 1984.
9. Metod vyzvannoy polarizatsii. <https://helpiks.org/3-99573.html>
10. Dobrokhotova I.A., Novikov K.V. Elektrorazvedka // Uchebnoe posobie. Moscow: RGGRU, 2009.
11. Kulikov A.V., Shemyakin E.A. Elektrorazvedka fazovym metodom vyzvannoy polarizatsii // Moscow: Nedra, 1978. – 157 p.
12. Kulikov V.A., Zorin N.I., Manzheeva I.T., Yakovlev A.G. Razdelenie anomalii vyzvannoy polarizatsii po chastotnym kharakteristikam differentsial'nogo fazovogo parametra // Zhurnal "Geofizika", 2013. – No. 6. – P. 23–31.
13. Zorin N.I., Marinenko V.A. Spektral'nye izmereniya VP gornykh porod v estestvennom zaleganii s ispol'zovaniem vysokotochnoy apparatury // Pribory i sistemy razvedochnoy geofiziki (60)/2017.
14. Komarov V.A. O prirode elektricheskikh poлей vyzvannoy polarizatsii i vozmozhnostyakh ikh ispol'zovaniya pri poiskakh rudnykh mestorozhdeniy // Vestnik Leningradskogo gos. un-ta. Seriya geol. i geogr. 1957. – No. 16. – P. 37–46.
15. Shevnin V.A. Bobachev A.A., Baranchuk K.I. Laboratornye izmereniya soprotivleniya i parametrov vyzvannoy polarizatsii rykhlykh gruntov dlya opredeleniya litologicheskogo stroeniya razreza. Inzhenernye izyskaniya, 2014. – No. 9–10. – P. 53–58.
16. Binley A., Slater L.D., Fukes M., and Cassiani G., 2005. Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone. Water resources research, Vol. 41, W12417.

REFERENCES

АТОМ САЛАСЫ ОБЪЕКТІЛЕРІ ОРНАЛАСҚАН АУДАНДАРДЫ ГЕОЭКОЛОГИЯЛЫҚ ДИАГНОСТИКАЛАУ КЕЗІНДЕ ЭЛЕКТР БАРЛАУДЫ ҚОЛДАНУ

В. Н. Шайторов*, А. К. Жолдыбаев, М. В. Шульга, Н.Н. Кушербаева

ҚР ҰЯО РМК «Геофизикалық зерттеулер институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

*Байланыс үшін E-mail: shaitorov@kndc.kz

Индукциялық кедергілердің электр барлау деректеріне әсерін әлсірету үшін туындаған поляризацияны (ПТ-ДЭЗ) тіркей отырып, дипольді зондтау әдісімен ВПФ-8к аппаратурасымен спектрлік өлшеу нәтижелерін пайдаланып, дифференциалды фазалық параметр (ДФП) негізінде далалық бақылаулар деректерін өңдеудің тиімділігі көрсетілген.

Түйін сөздер: электр барлау, индукциялық кедергі, электр кедергісі, поляризация, дифференциалды фазалық параметр (ДФП), геологиялық ортаның сулануы.

**ELECTRIC PROSPECTING FOR GEOLOGICAL AND ECOLOGICAL DIAGNOSTICS
OF REGIONS HAVING NUCLEAR FACILITIES**

V. N. Shaitorov^{*}, A. K. Zholdybaev, M. V. Shulga, N. N. Kusherbaeva

Branch "Institute of Geophysical Research" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

**E-mail for contacts: shaitorov@kndc.kz*

The effectiveness of field observation data processing based on differential phase parameter using the results of spectral measurements of induced polarization using VPF-8k instrument to minimize the inductive noise effects on electric prospecting data using the method of dipole sounding is shown.

Keywords: *electric prospecting, inductive noise, electrical resistance, polarization, differential phase parameter (DPP), watering of geological environment.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-160-167>

УДК 54.548.4

STUDY OF THE INFLUENCE OF VARIATIONS IN THE PHASE COMPOSITION ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF FERROELECTRIC CaTiO_3 CERAMICS DOPED WITH Y_2O_3

M. V. Zdorovets^{1,2*}, I. Zh. Zhumatayeva¹, A. L. Kozlovskiy^{1,2}, R. I. Shakirzyanov¹, A. V. Trukhanov³

¹ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

² Institute of Nuclear Physics ME RK, Almaty, Kazakhstan

³ GO "SPC NAS of Belarus for Materials Science", Minsk, Belarus

*E-mail for contacts: mzdorovets@gmail.com

The study of the relationship between the effect of phase composition variation on the dielectric characteristics of ferroelectric ceramics is one of the most important fundamental questions, the answer to which will allow us to determine the potential of using ferroelectrics in microelectronic applications and the creation of alternative energy sources (solid oxide fuel cells). The purpose of this study is to explore the effect of the Y_2O_3 dopant on the phase formation processes and the properties of the synthesized ferroelectric ceramics of calcium titanate, as well as to establish the connection between the influence of the formation of impurity phases on the change in the dielectric properties of ceramics. According to the data of X-ray phase analysis, it was found that the addition of Y_2O_3 with a concentration above 0.15 M leads to the formation of an orthorhombic CaY_2O_4 phase in the ceramic structure, the weight contribution of which increases with the dopant concentration growth. An analysis of the dependence of the specific electrical conductivity (σ_{DC}) with varying dopant concentration showed that the maximum value of σ_{DC} is achieved at dopant concentrations of 0.05 M, which leads to structural ordering due to the effect of adding yttrium oxide acting as a stabilizer, as well as the formation of impurity donor conductivity in the structure. An analysis of the dependence of the specific electrical conductivity (σ_{DC}) from dopant concentration was carried out. It has been established that the maximum value of σ_{DC} is achieved at a dopant concentration of 0.05 M. This is explained by structural ordering due to the addition of a stabilizer – yttrium oxide, as well as the formation of impurity donor conductivity in the synthesized sample. At the same time, the established dependences of the change in dielectric characteristics are in good agreement with the change in the phase composition, and an increase in the concentration of charge carriers due to the introduction of a donor impurity in the form of Y^{3+} leads to the appearance of volume-charge polarization in ceramics.

Keywords: ferroelectrics, doping, phase transformations, mechanochemical synthesis, dielectrics.

INTRODUCTION

Today, much attention in the world is paid to expanding the range of practical applications of various ferroelectric ceramics with a perovskite or perovskite-like structure in microelectronic applications, in particular, in the creation of piezoelectric devices, resonators, ultrasonics, integrated circuits, capacitors or anode materials for solid oxide fuel cells. Interest in these types of ceramics is due to their high dielectric characteristics, which can ensure the creation of high-precision devices with a low level of dielectric losses, as well as high resistance to external influences, including large temperature fluctuations, mechanical stress, etc. [1–3, 8–12]. At the same time, among the variety of ferroelectric ceramics, structures of the ABO_3 type occupy a special place, where A – are rare-earth or alkali elements, B – transition metal elements. In this case, each B cation is surrounded by O anions, while the A cation occupies more advantageous positions at the sites [4, 5]. Interest in these types of structures is primarily due to their ferroelectric characteristics, which can form dipoles when exposed to external forces (mechanical pressure or electric fields). At the same time, in the case of external influences, the resulting dipoles are able to change their orientation, which in turn leads to the appearance of polarization effects and electric charges [6, 7]. Under the

influence of external forces, the dipoles are reoriented. That causes a change in polarization and the creation of an additional charge, which enhances efficiency [8–12].

The aim of this work is to establish the relationship between the variation in the phase composition with a change in the concentration of the Y_2O_3 dopant in the composition of ferroelectric ceramics based on calcium titanate (CaTiO_3), as well as its effect on the dielectric properties of ceramics. The choice of ceramics based on CaTiO_3 as objects of study is due to the prospects of using them as anode materials for solid oxide fuel cells, as well as the basis for creating capacitors, due to the high dielectric constant and low dielectric losses. At the same time, doping with yttrium oxide (Y_2O_3) will not only solve the problem of accelerating the processes of phase transformations, but also at high concentrations will make it possible to create two-phase ceramics, the formation of which enables to influence the change in dielectric characteristics. As shown earlier in [13–15], the use of the mechanochemical synthesis method to obtain ferroelectric ceramics based on titanates is accompanied by the formation of impurity inclusions in the form of titanium dioxide (in the form of anatase or rutile phases), which has a significant effect on the dielectric properties of ceramics. Precipitation of inclusions in the form of impurity phases of anatase or rutile

(the formation of which occurs as a result of the initialization of polymorphic transformations) is primarily due to insufficient sintering temperature (annealing was carried out at a temperature of 1000–1300 °C). In this case, the use of Y_2O_3 as a dopant will make it possible to avoid the formation of impurities in the form of inclusions of titanium dioxide phases, as well as to increase the degree of structural ordering.

MATERIALS AND METHODS

Synthesis of ferroelectric ceramics based on calcium titanate doped with yttrium oxide was carried out using the method of mechanochemical synthesis followed by thermal annealing of the resulting mixture. CaCO_3 , TiO_2 (anatase), Y_2O_3 were chosen as the initial components of the powders. The chemical purity of the initial components was 99.95%, purchased from Sigma Aldrich (Sigma, St. Louis, Missouri, USA). The Y_2O_3 dopant concentration was chosen from 0.05 to 0.25 M. The synthesis of selected mixtures after grinding was subjected to thermal annealing at a temperature of 1300 °C for 5 hours, followed by cooling inside a muffle furnace (Snol, Lithuania) for 24 hours to eliminate the effects associated with hardening and the formation of oxides or nonequilibrium inclusions.

The phase composition of ceramics was determined via the X-ray phase analysis method implemented using a D8 Advance ECO X-ray diffractometer (Bruker, Germany). X-ray diffraction patterns were taken in the Bragg-Brentano geometry in the angular range $2\theta = 20\text{--}90^\circ$, with a step of 0.03° . The DiffracEVA v.4.2 software was used to determine the phases and refine the structural characteristics (lattice parameters and volume). The refinement of the parameters was carried out by a comparative analysis with the card values of the standards from the PDF-2 database (2016). The phase ratio was determined by comparative analysis of the areas of diffraction

reflections for each established phase, followed by determination of the weight contribution of each phase.

The measurement of porosity was carried out on the basis of changes in the structural parameters of the crystal lattice and its volume, taking into account the variation in the molecular weight of the samples. This technique is one of the simplest for determining the porosity of ceramics.

The dielectric properties of the synthesized samples were measured on pressed tablets, for the preparation of which a binder was first introduced from a solution of polyvinyl alcohol with water. The pressing of powders with a binder was carried out in a hydraulic press (Sorokinstrument, Russia) with a maximum load of 200 MPa. Next, the tablets were dried in an oven at 60°C to remove moisture. The dry residue of polyvinyl alcohol in pressed tablets was no more than 5% by weight. The measurement of the frequency spectra of the capacitance and the dielectric loss tangent in the frequency range of 2–200 000 Hz at room temperature was carried out on a HIOKI IM3533-01 impedance meter by applying silver paste on the surface of the tablets. The permittivity value was made through recalculation according to the capacitance formula of a flat parallel capacitor.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the results of X-ray diffraction of the studied ceramics with the perovskite structure, obtained at different concentrations of the Y_2O_3 dopant and without the addition of that of. Also, for comparison and determination of the main structural and phase changes, an X-ray diffraction pattern of perovskite ceramics obtained without the addition of a Y_2O_3 dopant is presented. According to the X-ray analysis, it was found that in the initial state, the ceramics obtained are the structure of perovskite CaTiO_3 with an orthorhombic crystal lattice, spatial syngony $Pbnm(62)$.

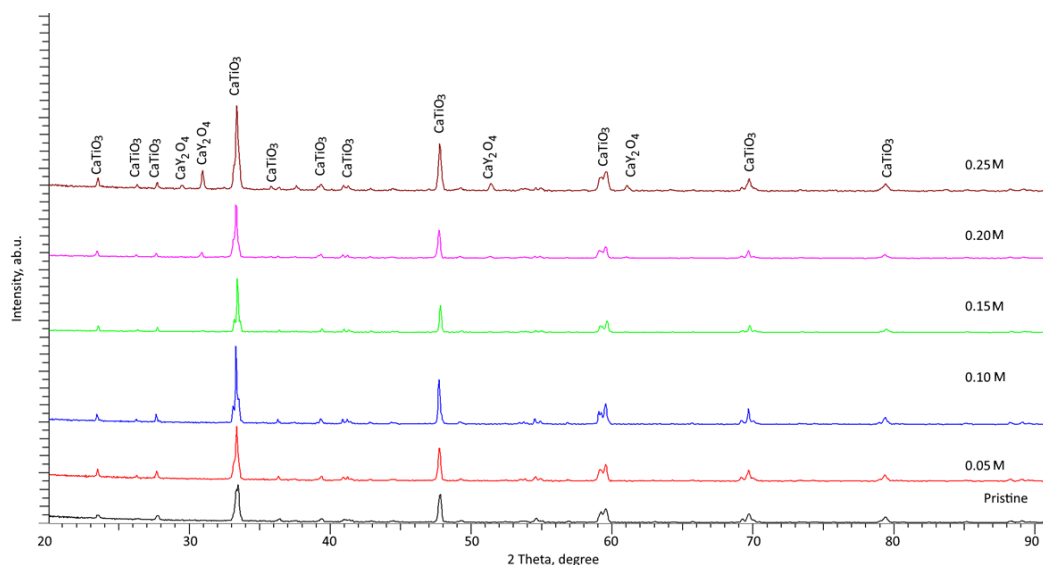


Figure 1. Results of X-ray diffraction of the studied perovskite ceramics depending on the change in the Y_2O_3 dopant concentration

At the same time, an analysis of the shape and position of the diffraction lines showed that the observed sample does not contain any impurity phases or inclusions, which indicates the complete completion of the processes of phase formation of the perovskite structure under the selected conditions of thermal annealing. An estimate of the symmetry degree of the X-ray reflections for the observed phase showed that the structure of the samples contains defective inclusions and regions of disorder, the presence of which is confirmed by the asymmetry of the diffraction reflections with respect to the position of the maximum.

In the case of doping with Y_2O_3 at a concentration of 0.05–0.10 M, was observed. This implies the defective fraction reduction and the crystallinity degree growth. At the same time, the appearance of new diffraction reflections for this range was not established, which indicates that at the given concentrations of the Y_2O_3 dopant, the processes of phase transformations or the formation of new structural inclusions do not occur, or the content of new inclusions is less than 1%, which cannot be identified. In turn, changes in the shape of diffraction reflections, as well as changes in the position of the maxima, indicate that the addition of Y_2O_3 results in structural ordering in the ceramic structure, which is manifested in a decrease in the concentration of the defect fraction and an increase in the crystallinity degree.

At a Y_2O_3 dopant concentration of 0.15 mol, low-intensity diffraction reflections are observed in the region $2\theta = 32\text{--}33^\circ$ and $52\text{--}54^\circ$, which are characteristic of the CaY_2O_4 orthorhombic phase of the $Pbnm(62)$ spatial system, the formation of which is due to the processes of structural and phase transformations when titanium is replaced by yttrium, followed by the formation of a new phase inclusion. At the same time, the assessment of the contribution of this phase showed that its content is no more than 5%, and the sizes of these inclusions are no more than 15–20 nm, with grain sizes of the main phase of 50–60 nm.

General conclusions about the observed changes in phase transformations can be formulated as follows. An analysis of phase changes in the composition of ferroelectric perovskite ceramics with an increase in the Y_2O_3 dopant concentration showed that, at a dopant concentration of more than 0.10 M, the formation of an orthorhombic CaY_2O_4 phase occurs, the concentration of which increases from 5% to 20% with an increase in concentration from 0.15 M to 0.25 M. At the same time, the formation of the CaY_2O_4 phase leads to compaction of the ceramic structure due to a decrease in porosity, as well as an increase in the degree of structural ordering. On the basis of a calculated estimate of the weight contributions of each established phase, a phase diagram was constructed reflecting changes in the phase ratio depending on the variation in the Y_2O_3 dopant concentration. The results of these calculations are shown in Figure 2a.

During the studies carried out, the phase transformation processes in ferroelectrics upon doping with Y_2O_3

can be written as follows: $\text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{CaTiO}_3/\text{CaY}_2\text{O}_4$. It should be noted that the formation of two-phase ceramics is observed at a dopant concentration above 0.15 mol, which indicates that the yttrium content in the composition must be very high for the formation of the orthorhombic CaY_2O_4 phase. The formation of the CaY_2O_4 phase, depending on the increase in the dopant concentration from 0.15 to 0.25 M, obeys an almost linear law, which indicates the possibility of controlled synthesis of ceramics with a given concentration of the impurity phase.

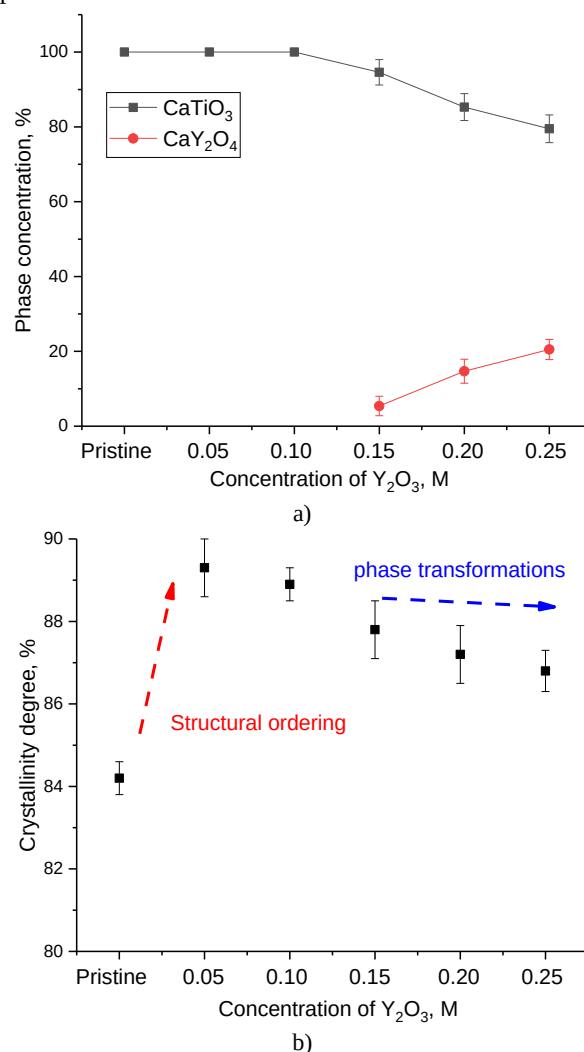


Figure 2. Diagram of the phase composition in ferroelectric ceramics with varying Y_2O_3 dopant concentration (a) and results of the alteration in the structural ordering degree (crystallinity degree) of ceramics depending on the Y_2O_3 dopant concentration (b)

The data on changes in the structural ordering degree (crystallinity degree) presented in Figure 2b reflect the positive effect of the addition of the Y_2O_3 dopant on the decrease in the concentration of defective inclusions in the composition of ceramics at low dopant concentrations (0.05–0.10 M). In this case, two characteristic regions can be distinguished, corresponding to different types of

structural changes. The first region is typical for dopant concentrations of 0.05–0.10 M, and corresponds to an increase in the degree of structural ordering associated with the compaction of ceramics and a decrease in the concentration of defective inclusions and residual stresses caused by mechanochemical grinding and subsequent annealing. The second region is typical for dopant concentrations above 0.15 M, for which a new phase is formed. At the same time, annealing with the addition of a Y_2O_3 dopant concentration leads to a more intense ordering of the structure in comparison with undoped ceramics annealed at the same temperature. In this case, it is possible that the addition of Y_2O_3 at low concentrations to the composition leads to an acceleration of the processes of structural ordering during thermal annealing due to a change in the magnitudes of thermal vibrations of the crystal lattice, as well as the filling of vacancy positions. At Y_2O_3 dopant concentrations above 0.15 mol, which are characterized by the formation of CaY_2O_4 phase inclusions, a slight decrease in the degree of structural ordering is observed, the decrease of which is inversely proportional to the increase in the weight contribution of the CaY_2O_4 phase in the composition of ceramics. Such a decrease can be explained by the effects associated with the deformation of the structure due to the increase in interfacial boundaries with a rise in the CaY_2O_4 content contribution.

Based on the obtained X-ray diffraction patterns, the structural parameters were calculated, the dynamics of which reflects the effect of the dopant on the deformation distortion of the crystal lattice. Table 1 presents data on changes in the parameters and volume of the crystal lattice of perovskite ceramics depending on the Y_2O_3 dopant concentration.

As can be seen from the data, in the case of varying the concentration of the Y_2O_3 dopant from 0.05 to 0.10 M, a decrease in the parameters of the crystal lattice, as well as its volume, is observed, which indicates the structural ordering of the ceramics and the perfection of the crystal lattice. This leads to an increase in the density of ceramics due to its compaction with a partial decrease in deformation distortions and residual stresses that have arisen during mechanochemical grinding. In this case, the Y_2O_3 dopant acts as a stabilizing additive, which is used to accelerate the processes of structural ordering during thermal sintering [16, 17]. During the formation of the

CaY_2O_4 phase in the case of concentrations of 0.15–0.20 M, the volume of the crystal lattice becomes denser and its structural parameters decrease, which indicates a decrease in deformation distortions in the ceramic composition. However, in the case of a dopant concentration of 0.25 M, a slight increase in the lattice volume is observed, which may be due to the effects of interfacial boundaries, leading to volume deformation.

Figure 3 shows the dependences of the real part of the permittivity ϵ' and the dielectric loss tangent for the obtained composites. The obtained values of the permittivity and loss tangent clearly indicate the dielectric properties of the obtained samples. As can be seen from Figure 1a, the permittivity value ϵ' decreases with the frequency f growth. This is due to the delay in following the electric charges in ceramics, which contribute to the polarization, behind the alternating field. In the low-frequency region, interfacial polarization, ion hopping polarization (displacement of polarons, point defects) can contribute to the polarization. This dependence is well described by the Debye relaxation model [18]. In the high-frequency region, the value of ϵ' decreases due to the contribution of only the ionic and dipole orientational polarizations. The measured value of ϵ' of pure CaTiO_3 is less than reported in other works [19–21]. This is due to the powder form of ceramics and the imperfection of the crystal structure. The pronounced frequency dependence of the dielectric permittivity in the frequency range of 2–300 Hz for samples with a dopant concentration of 0.05, 0.10 mol is associated with volume-charged polarization in a heterogeneous medium at the grain-with-semiconducting properties/dielectric grain boundary interface (Maxwell-Wagner mechanism) [22]. An increase in grain conductivity is associated with the incorporation of Y^{3+} ions into the B position of the perovskite crystal lattice with the substitution of the Ti^{4+} ion and the formation of a donor pair, as a result of which the concentration of charge carriers grows [21].

The frequency dependences of the dielectric loss tangent (see the data in Figure 3b) indicate that the decrease in the value of $\tan \delta$ with increasing frequency is also associated with polarization processes. When the polarization mechanisms are switched off, the energy dissipation due to charge reorientation decreases with increasing f , which reduces the value of $\tan \delta$ [23].

Table 1. Structural parameter data

Phase		Y_2O_3 dopant concentration, M					
		0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
CaTiO_3 – Orthorhombic	Crystal lattice parameter, Å	a=5.4008, b=7.6203, c=5.3607	a=5.3943, b=7.6052, c=5.3564	a=5.3868, b=7.5981, c=5.3521	a=5.3709, b=7.5876, c=5.3385	a=5.3742, b=7.6189, c=5.3521	a=5.3784, b=7.6249, c=5.3563
	Crystal lattice volume, Å ³	220.33	219.71	219.06	217.56	219.14	219.67
CaY_2O_4 – Orthorhombic	Crystal lattice parameter, Å				a=5.3742, b=7.6189, c=7.6843	a=5.3602, b=5.6454, c=7.6647	a=5.3465, b=5.6432, c=7.6572
	Crystal lattice volume, Å ³				232.95	321.94	231.03

In the low-frequency region for the 0.05 mol sample, high dielectric losses are also associated with through conduction in ceramics due to the influence of Y^{3+} impurity ions. The difference in the values of the permeability, dielectric loss tangent, in addition to the influence of the alloying component and phase composition, is also associated with the morphology of the powder particles and ceramic porosity.

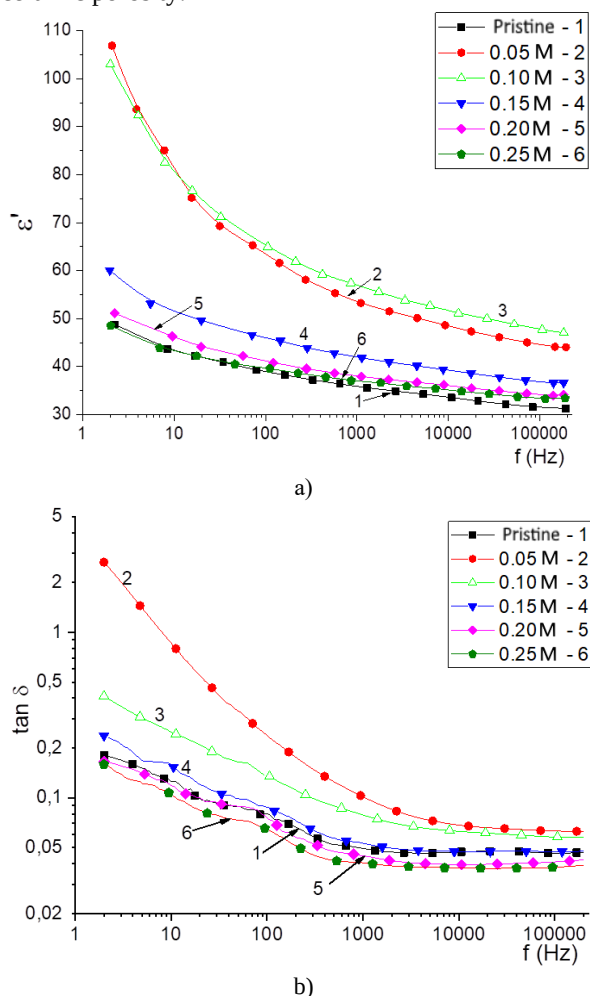


Figure 3. Frequency dependences of the real part of the permittivity (a) and the dielectric loss tangent (b) of the obtained samples

Figure 4a shows the dependences of the dc electrical conductivity σ_{DC} on the dopant concentration. It can be seen that the dependence passes through a maximum, which is due to the influence of impurity donor conductivity. When the concentration exceeds 0.15 M, the electrical conductivity decreases, which is associated with the formation of a new CaY_2O_4 phase, which reduces the doping effect in CaTiO_3 . The through conductivity of grains can also be judged from the Cole-Cole dependences $-Z''(Z')$ in Figure 4b. It can be seen that only for the 0.05 M sample, the dependence $Z''(Z')$ has the form of a semicircle, while for other samples this dependence is a straight line. This indicates the mechanism of current flow through grains with semiconductor properties [24].

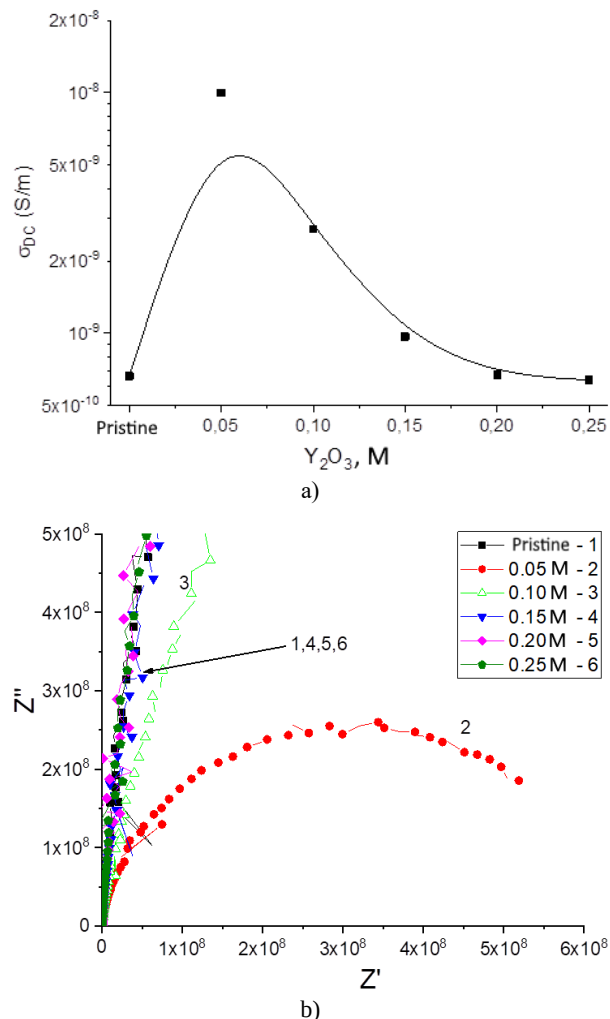


Figure 4. Dependence of the electrical conductivity at direct current on the concentration of the dopant (a) and the Cole-Cole diagram (b) of the obtained samples

From Table 2, it can be seen that the value of ϵ' in the low frequency range varies from 43.32 to 81.64, while in the high frequency range from 33.59 to 51.83. The pronounced increase in the permittivity, in addition to the reasons described above, is also associated with an improvement in the crystal structure in the CaTiO_3 phase.

Table 2. Comparison of permittivity ϵ' , dielectric dissipation tangent $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ at 10 Hz, 10 000 Hz and DC electrical conductivity σ_{DC}

Concentration of Y_2O_3 , M	ϵ' (10 Hz)	ϵ' (10 000 Hz)	$\tan \delta$ (10 Hz)	$\tan \delta$ (10 000 Hz)	$\sigma_{DC} \cdot 10^{-10}$, S/m
0.00	43.38	33.59	0.13	0.047	6.65
0.05	81.64	48.49	0.93	0.068	99.70
0.10	81.00	51.83	0.26	0.063	27.2
0.15	51.57	39.26	0.12	0.047	9.70
0.20	46.07	36.02	0.12	0.040	6.70
0.25	43.32	35.08	0.10	0.038	6.40

It should be noted that the values of the high-frequency permittivity of the doped samples are higher than those of the original CaTiO_3 . This can be related to the fact that some entry of Y^{3+} ions into grains of the perovskite phase is realized, which increases the value of the high-frequency ε' . Similar results were obtained in studies on doping MgTiO_3 with Fe^{3+} and Cr^{3+} ions at a concentration of 1 at.% [25]. The dependences of the concentration of dielectric characteristics correlate with the change in dc conductivity, which may indicate the dominant effect of electrical conductivity processes on the dielectric properties of the resulting ceramics.

CONCLUSION

The paper presents the results of studies of the effect of Y_2O_3 doping on the change in the phase composition, structural parameters, and dielectric characteristics of synthesized ceramics based on calcium titanate. Ceramics were obtained using mechanochemical solid-phase synthesis followed by thermal sintering of the resulting powders at a temperature of 1300 °C. During the studies, it was found that the addition of Y_2O_3 at low concentrations of 0.05–0.10 M leads to an increase in the degree of structural ordering, and at concentrations above 0.15 M, inclusions are formed in the form of an orthorhombic CaY_2O_4 phase, the weight contribution of which increases in direct proportion to the change in dopant concentration. Impedance spectroscopy on the obtained samples revealed that the synthesized ceramic powders are dielectrics with the value of ε' in the low-frequency region in the range from 43.32 to 81.64, and in the high-frequency region in the range from 33.59 to 51.83. Alterations in the dielectric characteristics (ε' , $\tan \delta$) as a function of the Y_2O_3 concentration correlate with changes in the electrical conductivity, which is associated with the doping of CaTiO_3 with Y^{3+} ions. At the same time, Y^{3+} is a donor impurity, which increases the concentration of charge carriers and causes a pronounced volume-charge polarization in ceramics. In addition, the dielectric properties depend on the imperfection of the crystal structure, the morphology of ceramic particles.

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (No. AP09259182).

REFERENCES

1. Karban O. V. et al. Effect of ultrasonic vibration on the structure and composition of the interface regions in Ba–W–Ti–O ceramics // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – No. 1. – P. 497–502.
2. Li Z. et al. Sodium lithium niobate lead-free piezoceramics for high-power applications: Fundamental, progress, and perspective // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2023. – Vol. 12. – No. 1. – P. 1–23.
3. Semenov A. et al. Mn-doped BaTiO_3 ceramics: Thermal and electrical properties for multicaloric applications // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – No. 21. – P. 3592.
4. Ji Q. et al. The role of oxygen vacancies of ABO_3 perovskite oxides in the oxygen reduction reaction // *Energy & Environmental Science*. – 2020. – Vol. 13. – No. 5. – P. 1408–1428.
5. Sando D. Strain and orientation engineering in ABO_3 perovskite oxide thin films // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2022. – Vol. 34. – No. 15. – P. 153001.
6. Xu P. et al. Search for ABO_3 type ferroelectric perovskites with targeted multi-properties by machine learning strategies // *Journal of chemical information and modeling*. – 2021. – Vol. 62. – No. 21. – P. 5038–5049.
7. Peña M. A., Fierro J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // *Chemical reviews*. – 2001. – Vol. 101. – No. 7. – P. 1981–2018.
8. Athayde D. D. et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – No. 6. – P. 6555–6571.
9. Ye X. et al. Emergent physical properties of perovskite-type oxides prepared under high pressure // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – No. 5. – P. 1745–1753.
10. De Souza R. A. Transport properties of dislocations in SrTiO_3 and other perovskites // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2021. – Vol. 25. – No. 4. – P. 100923.
11. Vailionis A. et al. Misfit strain accommodation in epitaxial ABO_3 perovskites: Lattice rotations and lattice modulations // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – No. 6. – P. 064101.
12. Ge W. et al. Lead-free and lead-based ABO_3 perovskite relaxors with mixed-valence A-site and B-site disorder: Comparative neutron scattering structural study of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 88. – No. 17. – P. 174115.
13. Karakozov B. K. et al. Study of phase transformation dynamics, structural and optical properties of ferroelectric SrTiO_3 ceramics // *Optical Materials*. – 2021. – Vol. 121. – P. 111625.
14. Karakozov B. K. et al. Solid-phase synthesis and study of the structural, optical, and photocatalytic properties of the ATiO_3 , A= Ca, Sr, Ba ceramic // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2021. – Vol. 32. – No. 19. – P. 24436–24445.
15. Zdorovets M. V. et al. Synthesis, Properties and Photocatalytic Activity of CaTiO_3 -Based Ceramics Doped with Lanthanum // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – No. 13. – P. 2241.
16. Zhao M., Pan W. Effect of lattice defects on thermal conductivity of Ti-doped, Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 // *Acta materialia*. – 2013. – Vol. 61. – No. 14. – P. 5496–5503.
17. Guo H. et al. Cold sintering process for 8 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37. – No. 5. – P. 2303–2308.
18. Bovtun V. et al. Structure of the dielectric spectrum of relaxor ferroelectrics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21. – No. 10–11. – P. 1307–1311.
19. Yoon M. S., Ur S. C. Effects of A-site Ca and B-site Zr substitution on dielectric properties and microstructure in tin-doped BaTiO_3 – CaTiO_3 composites // *Ceramics International*. – 2008. – Vol. 34. – No. 8. – P. 1941–1948.
20. Zaman A. et al. Effect of Zr^{4+} on the structural and microwave dielectric properties of CaTiO_3 ceramics // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 577. – No. 1. – P. 143–152.

21. Neirman S., Burn I. Dielectric properties of polycrystalline CaTiO_3 doped with yttrium oxide // Journal of materials science. – 1984. – Vol. 19. – P. 737–744.
22. Kotnala R. K. et al. Investigation of structural, dielectric, and magnetic properties of hard and soft mixed ferrite composites // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – No. 5. – P. 1–10.
23. Gurevich V. L., Tagantsev A. K. Intrinsic dielectric loss in crystals // Advances in Physics. – 1991. – Vol. 40. – No. 6. – P. 719–767.
24. Macdonald, J. Ross; Barsoukov E., eds. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. // John Wiley & Sons. 2018. – P. 1–100.
25. Ferreira V. M. et al. DiC12 : Magnesium titanate microwave dielectric ceramics // Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 133. – No. 1. – P. 127–132.

Y_2O_3 ДОПИРЛЕНГЕН CaTiO_3 ФЕРРОЭЛЕКТРЛІК КЕРАМИКАЛАРЫНЫҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМНЫҢ ВАРИАЦИЯСЫНЫҢ ДИЭЛЕКТРЛІК ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

М. В. Здоровец^{1,2*}, И. З. Жуматаева¹, А. Л. Козловский^{1,2}, Р. И. Шакирзянов¹, А. В. Труханов³

¹ *Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті КеАҚ, Астана, Қазақстан*

² *ҚР ЭМ Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан*

³ *«Материалтану бойынша Беларусь ҰҒА ҒӨО» МҰ, Минск, Беларусь*

Байланыс үшін E-mail: mzdorovets@gmail.com

Фазалық құрамның вариациясының ферроэлектрлік керамиканың диэлектрлік сипаттамаларына әсерінің өзара байланысын зерттеу, ең маңызды іргелі сұрақтардың бірі болып табылады, оның жауабы микроэлектрондық қосымшаларда ферроэлектриктерді қолдану және баламалы энергия көздерін (қатты оксидті отын элементтері) құру әлеуетін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл зерттеудің мақсаты – Y_2O_3 допантының фазалық түзілу процестеріне және синтезделген кальций титанаты ферроэлектрлік керамикаларының қасиеттеріне әсерін зерттеу, сонымен қатар керамиканың диэлектрлік қасиеттерінің өзгеруіне қоспа фазаларының пайда болуының әсерін анықтау. Рентгендік фазалық талдау деректеріне сәйкес концентрациясы 0,15 мольден жоғары Y_2O_3 қосылуы құрылымда CaY_2O_4 орторомбиялық фазасының керамикасының пайда болуына әкелетіні анықталды, оның салмақтық үлесі допант концентрациясының жоғарылауымен артады. Допант концентрациясының вариациясындағы меншікті электр өткізгіштігінің (σ_{DC}) тәуелділігін талдау σ_{DC} максималды мәніне допанттың 0,05 моль концентрациясында қол жеткізілетінін көрсетті, бұл тұрақтандырғыш ретінде әрекет ететін иттрий оксидін қосу әсеріне, сондай-ақ құрылымдағы қоспа донорлық өткізгіштіктің қалыптасуына байланысты құрылымдық ретке келтіруге әкеледі. Бұл ретте диэлектрлік сипаттамалардың өзгеруінің белгіленген тәуелділіктері фазалық құрамның өзгеруімен сәйкес келеді, ал Y^{3+} түрінде донорлық қоспаны енгізуге байланысты заряд тасымалдаушылардың концентрациясының артуы керамикада көлемдік зарядтау поляризациясының пайда болуына әкеледі.

Түйін сөздер: ферроэлектриктер, допирлеу, фазалық ауысулар, механохимиялық синтез, диэлектриктер.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАРИАЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КЕРАМИК CaTiO_3 ДОПИРОВАННЫХ Y_2O_3

М. В. Здоровец^{1,2*}, И. З. Жуматаева¹, А. Л. Козловский^{1,2}, Р. И. Шакирзянов¹, А. В. Труханов³

¹ *НАО Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

² *Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан*

³ *ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь*

**E-mail для контактов: mzdorovets@gmail.com*

Изучение взаимосвязи влияния вариации фазового состава на диэлектрические характеристики сегнетоэлектрических керамик является одним из наиболее важных фундаментальных вопросов, ответ на который позволит определить потенциал применения сегнетоэлектриков в микроэлектронных приложениях и создании альтернативных источников энергии (твердооксидных топливных элементов). Целью данного исследования является изучение влияния допанта Y_2O_3 на процессы фазообразования и свойства синтезированных сегнетоэлектрических керамик титаната кальция, а также установление взаимосвязи влияния формирования примесных фаз на изменение диэлектрических свойств керамик. Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что добавление Y_2O_3 с концентрацией выше 0,15 моль приводит к формированию в структуре керамик орторомбической фазы CaY_2O_4 , весовой вклад которой увеличивается при увеличении концентрации допанта. Анализ зависимости удельной электропроводности (σ_{DC}) при вариации концентрации допанта показал, что максимальное значение

σ_{DC} достигается при концентрациях допанта 0,05 моль, приводящей к структурному упорядочению, обусловленному эффектом добавления оксида иттрия выступающим в качестве стабилизатора, а также формированием в структуре примесной донорной проводимости. При этом установленные зависимости изменения диэлектрических характеристик имеет хорошее согласие с изменением фазового состава, а увеличение концентрации носителей заряда, обусловленное внедрением донорной примеси в виде Y^{3+} приводит к возникновению объемно-зарядной поляризации в керамики.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, допирование, фазовые превращения, механохимический синтез, диэлектрики.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-168-173>

УДК 621.45.038.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Б. К. Рахадиллов¹, М. Б. Баяндинова^{2*}, Д. Б. Буйткенов^{1,2},
Д. Н. Кәкімжанов^{1,2}, Л. Г. Журерова^{1,2}, Г. У. Ерболатова³

¹ Plasma Science LLP, Усть-Каменогорск, Казахстан

² Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

³ Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

*E-mail для контактов: shohmanova_m@mail.ru

Детонационное напыление является одним из наиболее перспективных вариантов термического напыления для нанесения износостойких покрытий. Данное исследование направлено на изучение трибологических свойств покрытий, осажденных детонационным методом, на примере WC-12%Co и Al₂O₃ – двух распространенных материалов покрытий, широко применяемых в износостойких областях. Для нанесения покрытий использовалась компьютеризированный комплекс детонационного напыления CCDS2000 (Computer-Controlled Detonation Spraying). Параметр шероховатости покрытия WC-Co имеет значение Ra = 3,95 мкм, а покрытия Al₂O₃ – Ra = 2,53 мкм. Для исследования детонационных покрытий охарактеризованы материалы покрытий и проведены измерения микротвердости. Микротвердость для нержавеющей стали 12X18H10T – 392,32 Hv; для покрытий WC-12Co – 1332,3 Hv и Al₂O₃ – 805,50 Hv. По результатам исследований наибольшую стойкость всем видам износа имеет покрытие WC-12%Co. Для работы в условиях износа скольжения покрытия также можно рекомендовать покрытия из Al₂O₃.

Ключевые слова: детонационное напыление, покрытие, износостойкость, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко используются различные методы нанесения покрытий, такие как газотермическое напыление [1], плазменное напыление [2]. Однако они могут не удовлетворять требуемым свойствам. Относительно низкая адгезия покрытий к подложке ограничивает их применение в транспортном оборудовании и их механизмах. Детонационное напыление является одним из наиболее перспективных методов термического напыления для получения высококачественных износостойких покрытий [3, 4]. Покрытия с высокой износостойкостью позволяют продлить срок службы изделия без существенного увеличения стоимости изделия. Поэтому большой интерес представляют методы детонационного напыления.

Детонационное напыление обычно используется для нанесения износо-, коррозионно- и жаростойких покрытий, в основном сплавов на основе оксида алюминия и карбида вольфрама [5]. В связи с этим в настоящем исследовании было интересно провести сравнительное исследование трибологических свойств (шероховатость, пористость, твердость и износостойкость) детонационного напыления для двух типов покрытий: керамического (Al₂O₃) и керметного (WC-12Co).

Целью данной работы являлось определение износостойкости, твердости и исследование механизмов изнашивания детонационных покрытий из сплава оксида алюминия и карбида вольфрама в условиях

сухого вращательного трения и сравнение с сталью 12X18H10T.

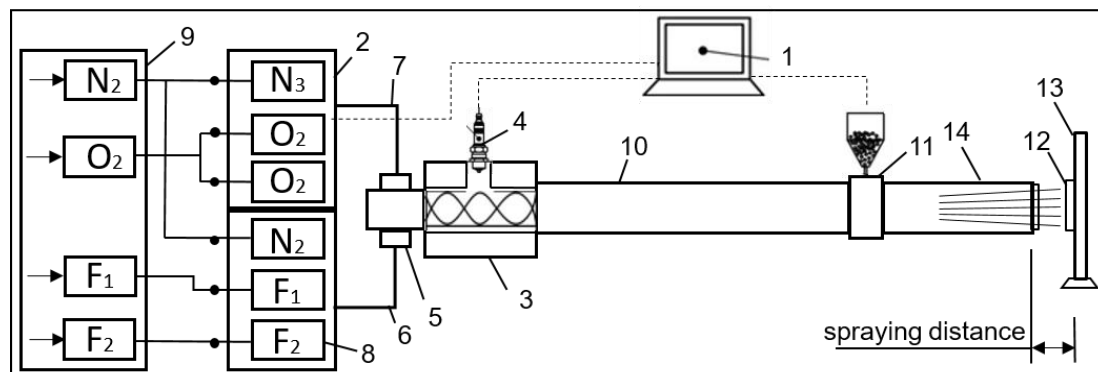
МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В этом исследовании в качестве подложки была использована нержавеющая сталь 12X18H10T. Для нанесения покрытий были применены сферические порошки на основе карбида вольфрама WC-12Co со средним размером частиц в диапазоне от 10 до 38 мкм, а также оксида алюминия Al₂O₃ с размерами частиц около 34±6 микрон.

Для нанесения покрытий использовалась компьютеризированный комплекс детонационного напыления CCDS2000 (Computer-Controlled Detonation Spraying). Процесс нанесения покрытий осуществлялся с использованием промышленных газов в качестве горючего вещества. В частности, для получения покрытия были применены кислород, ацетилен и пропан. Эти газы служили источниками энергии для детонации и формирования покрытий на поверхности материала. Принципиальная схема процесса детонационного напыления представлена на рисунке 1. Основные параметры нанесения покрытия приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры нанесения покрытия

Порошок	Объем заполнения ствола, %	Дистанция напыления, мм	Количество выстрелов	Соотношение O ₂ /C ₂ H ₂
WC-Co	64	150	15	1,028
Al ₂ O ₃	63	250	15	1,856



1 – управляющий компьютер; 2 – газораспределитель; 3 – камера смешения-зажигания; 4 – свеча зажигания; 5 – ствольный клапан; 6 – топливная линия; 7 – кислородная линия; 8 – газовые клапаны; 9 – блок подачи газов; 10 – казенная часть ствола; 11 – дозатор порошка; 12 – обрабатываемая деталь; 13 – манипулятор; 14 – дульная часть ствола

Рисунок 1. Принципиальная схема детонационного комплекса CCDS2000

Для оценки абразивного износа детонационных покрытий была измерена скорость убыли массы в единицу времени в процессе абразивного износа. Испытания проводились с использованием установки для абразивного износа, в соответствии с методом, описанным в источнике [6]. Условия испытания: нагрузка 18 Н, время выдержки 15 мин., абразивный материал – порошок корунда зернистостью <100 мкм.

Для измерения коэффициента трения использовался универсальный трибометр TRB³ (Anton Paar, Австрия) с применением схемы трения «шар–диск» с линейной скоростью 0,03 м/с при комнатной температуре 25±1 °С [7]. Вертикальная нагрузка 5 Н. Материал контртела – 100Сг6. Коэффициент трения испытуемых материалов определяли после прохождения пути трения (L) равного 60 м.

Объем износа и шероховатость поверхности образцов исследовали с помощью профилометра модели 130.

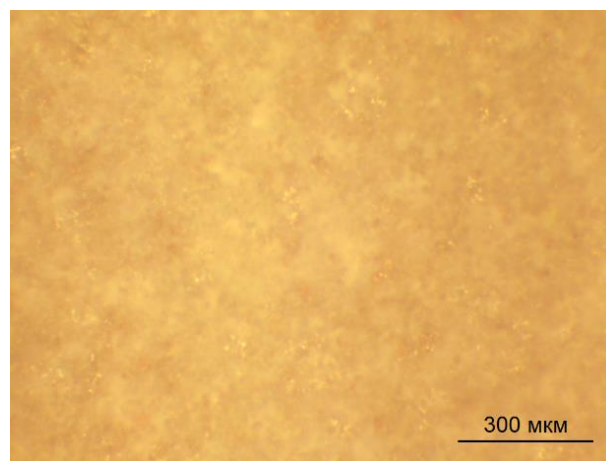
Микротвердость образцов измерялась с использованием прибора Металаб 502 по методике Виккерса [8]. Параметры измерения: нагрузка 100 г, время выдержки 10 с. Число Виккерса (HV) рассчитывается по формуле:

$$HV = 1,854 \cdot P/d^2,$$

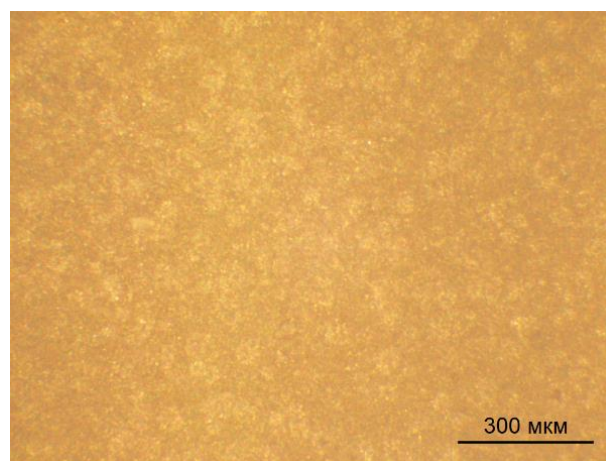
где P – приложенная нагрузка; d – диаметр отпечатка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2а и 2б представлены изображения поверхности образцов покрытий WC-12Co и Al₂O₃. Видно, что в покрытиях отсутствуют трещины, поры и другие поверхностные дефекты. Из рисунка 2в и 2г видно, что покрытия имеют достаточно плотную структуру и высокую адгезию к материалу основы, о чем свидетельствует отсутствие следов отслоения покрытия от материала подложки. Толщина покрытий Al₂O₃ меньше, чем толщины покрытий WC-12Co. Аналогично обнаружено [9], что при прочих равных условиях суммарная толщина слоев закономерно увеличивается при меньшем расстоянии от мишени до подложки.

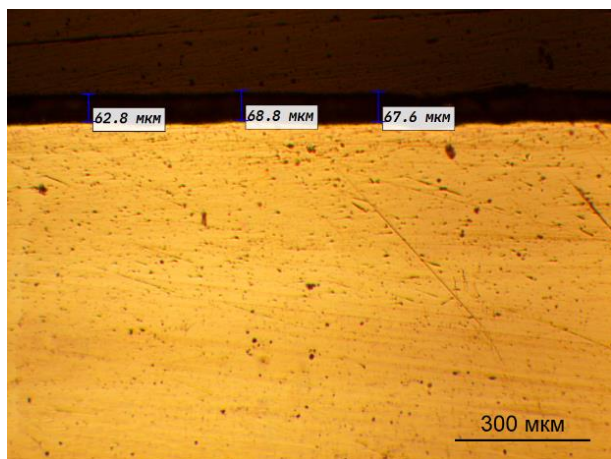


а)

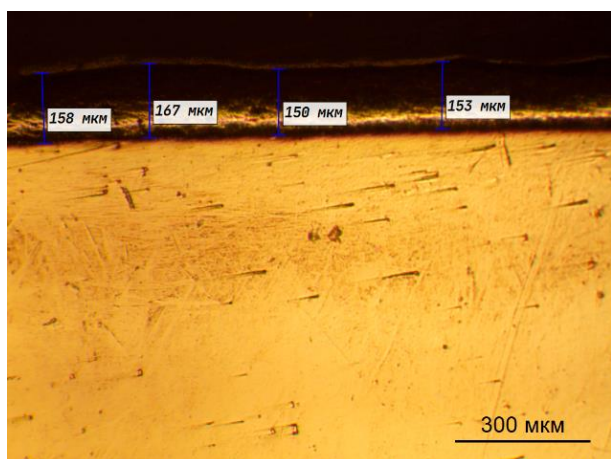


б)

Рисунок 2. Морфология поверхности покрытий Al₂O₃ (а), WC-Co (б) и поперечное сечение покрытий Al₂O₃ (в), WC-Co (г)



в)



г)

Рисунок 2 (продолжение). Морфология поверхности покрытий Al_2O_3 (а), WC-Co (б) и поперечное сечение покрытий Al_2O_3 (в), WC-Co (г)

Опираясь на полученные экспериментальные данные (рисунок 3), можно сказать, что абразивная износостойкость образцов, упрочненных покрытием WC-12Co – в 4 раза, а Al_2O_3 – в 3 выше, чем у стали 12X18H10T.

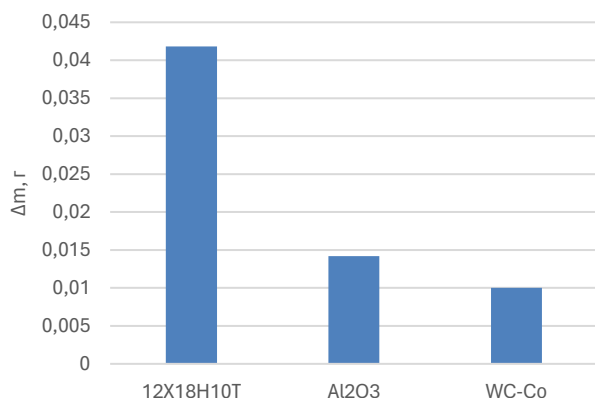


Рисунок 3. Абразивная стойкость образцов в условиях воздействия абразивных частиц

Результаты исследования износа (рисунок 4а и 4б) показали, что при абразивном износе материала детонационных покрытий на поверхности отсутствуют следы отслоения и выкрашивания частиц, формирующих покрытия, что говорит о достаточно высокой когезии покрытий. На рисунке 4в видно, что на поверхности износа нержавеющей стали 12X18H10T имеются многочисленные глубокие царапины, что свидетельствует о низкой износостойкости поверхностного слоя.



а)



б)



в)

Рисунок 4. Поверхность образцов WC-Co (а); Al_2O_3 (б) и стали 12X18H10T (в) после абразивного износа

На рисунке 5 приведен график зависимости коэффициента трения от дистанции для нержавеющей стали марки 12X18H10T и детонационных покрытий WC-12Co и Al_2O_3 , в условиях сухого вращательного трения. Кривые показывают, что процесс трения можно разделить на режим приработки и стационарный режим. Детонационные покрытия выходят на режим стационарного трения спустя 3–4 м. Коэффициент трения детонационных покрытий достаточно стабилен в стационарном режиме, чего нельзя сказать о нержавеющей стали. Резкие скачки коэффициента трения нержавеющей стали в стационарном режиме связаны с низкой твердостью материала. Средние значе-

ния коэффициента трения покрытий выше: для WC-12Co (0,52), для Al_2O_3 (0,60), по сравнению с нержавеющей сталью (0,62).

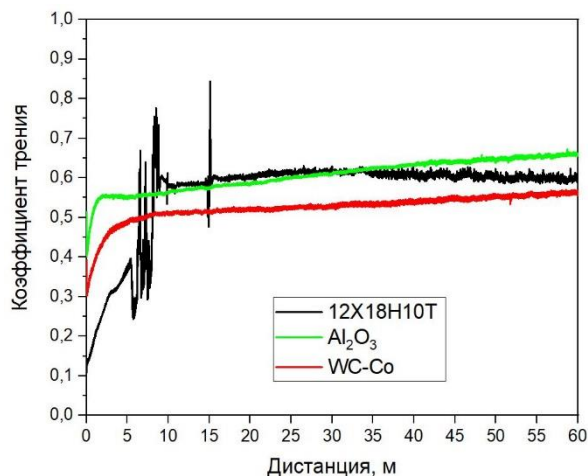


Рисунок 5. Изменение коэффициента трения при сухом трении скольжения

На рисунке 6 показаны объем износа и удельная скорость изнашивания покрытия. Как видно, износостойкость детонационных покрытий Al_2O_3 намного выше, чем у нержавеющей стали 12X18H10T, но ниже, чем WC-12Co. В работе [10] были получены аналогичные результаты.

На рисунке 7 приведены результаты измерения шероховатости поверхности материала покрытий на основе WC-12Co и Al_2O_3 . Параметр шероховатости покрытия WC-12Co имеет значение $R_a = 3,95$ мкм (рисунок 7а), а покрытия Al_2O_3 – $R_a = 2,53$ мкм (рисунок 7в), то есть покрытие на основе WC-12Co имеет более высокую шероховатость, чем покрытие на

основе Al_2O_3 . Металлографический анализ показывает, что в структуре покрытия присутствуют мелкие поры. При этом количество пор в покрытии Al_2O_3 (рисунок 7г) больше, чем в покрытии WC-12Co (рисунок 7б). Высокая шероховатость и пористость покрытия обусловлены воздействием ударной волны и обусловленной этим разницей в уплотнении покрытия.

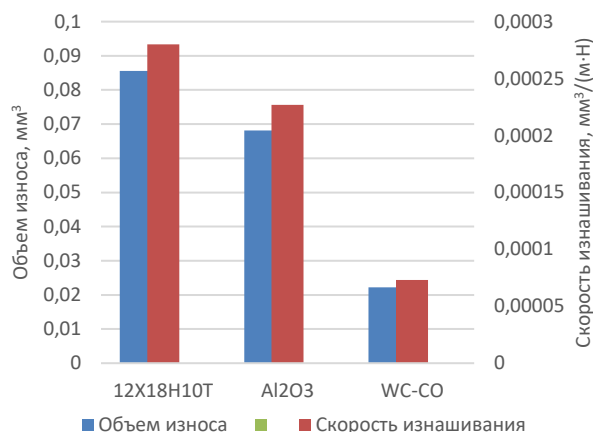
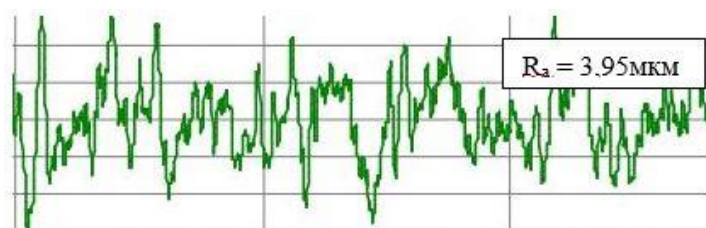
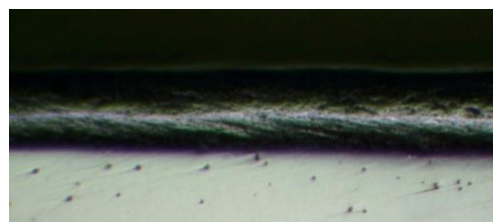


Рисунок 6. Объем износа и удельная скорость изнашивания покрытия

На рисунке 8 показаны результаты исследования микротвердости нержавеющей стали 12X18H10T и покрытий WC-12Co и Al_2O_3 . Твердость для нержавеющей стали 12X18H10T – 392,32 Hv; для покрытия WC-12Co – 1332,3 Hv и Al_2O_3 – 805,50 Hv. В литературе [11] имеются данные о влиянии пористости покрытий на их твердость. Снижение твердости покрытий связано с увеличением уровня пористости.



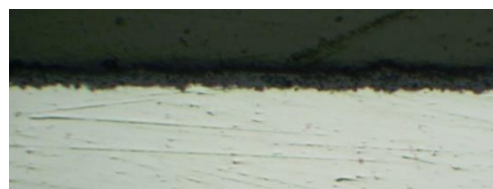
а)



б)



в)



г)

Рисунок 7. Результаты измерения шероховатости и поверхности материала покрытия на основе WC-Co (а, б) и Al_2O_3 (в, г)

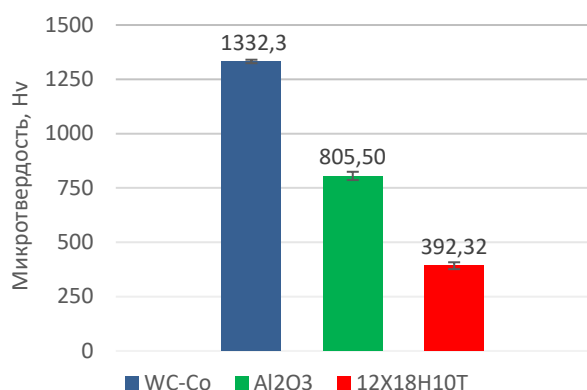


Рисунок 8. Микротвердость нержавеющей стали 12X18H10T и покрытий WC-Co и Al₂O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При нанесении детонационных покрытий из твердых сплавов на основе карбида вольфрама оптимальными свойствами с точки зрения сопротивления всем видам износа обладает сплав, содержащий 12% кобальта. Для работы в условиях износа скольжения также можно рекомендовать покрытия из Al₂O₃. Установлено, что шероховатость покрытия WC-12Co имеет значение Ra = 3,95 мкм, покрытия Al₂O₃ – Ra = 2,53 мкм, то есть покрытие на основе WC-12Co имеет более высокую шероховатость, чем покрытие на основе Al₂O₃. Определена микротвердость нержавеющей стали 12X18H10T – 392,32 Hv; покрытия WC-12Co – 1332,3 Hv и Al₂O₃ – 805,50 Hv. По результатам экспериментальных данных и обсуждения была получена следующая взаимосвязь: меньшая пористость, более высокая микротвердость и более высокая износостойкость.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP09058568).

ЛИТЕРАТУРА

1. Skakov M., Ocheredko I., Tuyakbayev B., Bayandinova M., Nurizinova M. Development and studying of the technology for thermal spraying of coatings made from ultra-high-molecular-weight polyethylene // *Coatings* 2023, 13, 698. <https://doi.org/10.3390/coatings13040698>
2. N. Kantay, B. Rakhadilov, S. Kurbanbekov, D. Yeskermessov. Influence of detonation-spraying parameters on the phase composition and tribological properties of Al₂O₃ coatings // *Coatings* 2021, 11, 793. <https://doi.org/10.3390/coatings11070793>
3. Б.К. Рахадиллов, Н. Муктанова, Л.Г. Журерова. Применение технологии HVOF для получения износостойких покрытий на основе WC – обзор // *Вестник НЯЦ РК*. – 2023. – Выпуск 1. С. 4–14. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-4-14>
4. В.Ю. Ульяницкий, А.А. Штерцер, С.Б. Злобин. Структура и трибологические свойства износостойких детонационных покрытий // *Физическая мезомеханика*. – 2006. Т. 9.4. – С. 87–92.

5. М.В. Ненасhev, Д.А. Деморецкий, И.Д. Ибатулин, И.В. Нечаев. Технология и свойства наноструктурированных детонационных покрытий // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – Т. 13. № 1(2), 2011.
6. M. Roy, C.V.S. Rao, D.S. Rao & G. Sundararajan. Abrasive wear behaviour of detonation sprayed WC-Co coatings on mild steel // *Surface Engineering*. – P. 129–136. Published online: 2013 <https://doi.org/10.1179/026708499101516470>
7. Bauyrzhan Rakhadilov, Daur Kakimzhanov, Daryn Baizhan, Gulnar Muslimanova, Sapargali Pazylbek, Laila Zhurerova. Comparative Study of Structures and Properties of Detonation Coatings with α -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ Main Phases / *Coatings* 2021, 11, 1566. <https://doi.org/10.3390/coatings11121566>
8. Michael Factor, Itzhak Roman. Vickers microindentation of WC-12%Co thermal spray coating: Part 1: statistical analysis of microhardness data // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 132. – P. 181–193.
9. G. Sundararajan, D. Srinivasa Rao, G. Sivakumar & S. V. Joshi. Detonation Spray Coatings // *Encyclopedia of Tribology*. – 2013. – P. 736–742.
10. G. Sundararajan, K.U.M. Prasad, D.S. Rao, and S.V. Joshi. A comparative study of tribological behavior of plasma and d-gun sprayed coatings under different wear modes // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 1998. – Vol.7(3). – P. 343–351.
11. Tie-Gang Wang, Sheng-Sheng Zhao, Wei-Gang Hua, Jun Gong, Chao Sun. Design of separation device used in detonation gun spraying system and its effects on the performance of WC-Co coatings // *Surface & Coatings Technology* 203 (2009). P. 1637–1644.

REFERENCES

1. Skakov M., Ocheredko I., Tuyakbayev B., Bayandinova M., Nurizinova M. Development and studying of the technology for thermal spraying of coatings made from ultra-high-molecular-weight polyethylene // *Coatings* 2023, 13, 698. <https://doi.org/10.3390/coatings13040698>
2. N. Kantay, B. Rakhadilov, S. Kurbanbekov, D. Yeskermessov. Influence of detonation-spraying parameters on the phase composition and tribological properties of Al₂O₃ coatings // *Coatings* 2021, 11, 793. <https://doi.org/10.3390/coatings11070793>
3. B.K. Rakhadilov, N. Muktanova, L.G. Zhurerova. Prime-nenie tekhnologii HVOF dlya polucheniya iznosostoykikh pokrytiy na osnove WC – obzor // *Vestnik NYaTs RK*. – 2023. – Issue 1. P. 4–14. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-4-14>
4. V.Yu. Ul'yanitskiy, A.A. Shtertser, S.B. Zlobin. Struktura i tribologicheskie svoystva iznosostoykikh detonatsionnykh pokrytiy / *Fizicheskaya mezomekhanika*. – 2006. T. 9.4. – P. 87–92.
5. M.V. Nenashev, D.A. Demoretskiy, I.D. Ibatulin, I.V. Nechaev. Tekhnologiya i svoystva nanostrukturirovannykh detonatsionnykh pokrytiy // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*. – T. 13. No. 1(2), 2011.
6. M. Roy, C.V.S. Rao, D.S. Rao & G. Sundararajan. Abrasive wear behaviour of detonation sprayed WC-Co coatings on mild steel // *Surface Engineering*. – P. 129–136. Published online: 2013 <https://doi.org/10.1179/026708499101516470>

7. Bauyrzhan Rakhadilov, Daur Kakimzhanov, Daryn Baizhan, Gulnar Muslimanova, Sapargali Pazylbek, Laila Zhureroova. Comparative Study of Structures and Properties of Detonation Coatings with α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 Main Phases / Coatings 2021, 11, 1566. <https://doi.org/10.3390/coatings11121566>
8. Michael Factor, Itzhak Roman. Vickers microindentation of WC-12%Co thermal spray coating: Part 1: statistical analysis of microhardness data // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 132. – P. 181–193.
9. G. Sundararajan, D. Srinivasa Rao, G. Sivakumar & S. V. Joshi. Detonation Spray Coatings // Encyclopedia of Tribology. – 2013. – P. 736–742.
10. G. Sundararajan, K.U.M. Prasad, D.S. Rao, and S.V. Joshi. A comparative study of tribological behavior of plasma and d-gun sprayed coatings under different wear modes // Journal of Materials Engineering and Performance. – 1998. – Vol.7(3). –P. 343–351.
11. Tie-Gang Wang, Sheng-Sheng Zhao, Wei-Gang Hua, Jun Gong, Chao Sun. Design of separation device used in detonation gun spraying system and its effects on the performance of WC-Co coatings // Surface & Coatings Technology 203 (2009). P. 1637–1644.

АЛЮМИНИЙ ОКСИДІ МЕН ВОЛЬФРАМ КАРБИДІ НЕГІЗІНДЕГІ ДЕТОНАЦИЯЛЫҚ ЖАБЫНДАРДЫҢ ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

**Б. К. Рахадиллов¹, М. Б. Баяндинова^{2*}, Д. Б. Буйткенов^{1,2},
Д. Н. Кәкімжанов^{1,2}, Л. Г. Журерова^{1,2}, Г. У. Ерболатова³**

¹ Plasma Science LLP, Өскемен, Қазақстан

² Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, 070020, Өскемен, Қазақстан

³ Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан

Байланыс үшін E-mail: shohmanova_m@mail.ru

Детонациялық бүрку – тозуға төзімді жабындарды термиялық бүркудің ең перспективалы нұсқаларының бірі. Бұл зерттеу тозуға төзімді аймақтарда кеңінен қолданылатын екі жалпы жабын материалдары WC-12%Co және Al_2O_3 мысалында детонациялық тұндырылған жабындардың трибологиялық қасиеттерін зерттеуге бағытталған. Жабындар CCDS2000 (компьютерлік басқарылатын детонациялық бүрку) компьютерлік детонациялық бүрку кешенін қолдану арқылы қолданылды. WC-Co жабынының кедір-бұдырлық параметрі $R_a = 3,95$ мкм, ал Al_2O_3 – $R_a = 2,53$ мкм. Детонациялық жабындарды зерттеу үшін жабын материалдары сипатталады және микроқаттылықты өлшеу жүргізіледі. Тот баспайтын болат үшін микроқаттылық 12X18H10T – 392,32 Hv; жабу үшін WC-12Co – 1332,3 Hv және Al_2O_3 – 805,50 Hv. Зерттеу нәтижелері бойынша WC-12%Co жабындары тозудың барлық түрлеріне ең жоғары төзімділікке ие. Сондай-ақ Al_2O_3 жабындары сырғанау тозу жағдайында жұмыс істеу үшін ұсынылуы мүмкін.

Түйін сөздер: детонациялық бүрку, жабу, тозуға төзімділік, микроқаттылық.

INVESTIGATION OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF DETONATION COATINGS BASED ON ALUMINUM OXIDE AND TUNGSTEN CARBIDE

**B. K. Rakhadilov¹, M. B. Bayandinova^{2*}, D. B. Buitkenov^{1,2},
D. N. Kakimzhanov^{1,2}, L. G. Zhureroova^{1,2}, G. U. Yerbolatova³**

¹ Plasma Science LLP, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

² Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

³ Daulet Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

*E-mail for contacts: shohmanova_m@mail.ru

Detonation spraying is one of the most promising variants of thermal spraying for the deposition of wear-resistant coatings. This study aims to investigate the tribological properties of coatings deposited by the detonation method using WC-12%Co and Al_2O_3 as examples. These are two common coating materials widely used in wear resistant applications. A computerized detonation spraying system CCDS2000 (Computer-Controlled Detonation Spraying) was used for coating deposition. The roughness parameter of the WC-Co coating has a value of $R_a = 3.95$ μm and that of the Al_2O_3 coating has a value of $R_a = 2.53$ μm . To investigate the detonation coatings, the coating materials were characterized and microhardness measurements were carried out. Microhardness for stainless steel 12X18H10T (AISI 321, 321H) – 392.32 Hv; for WC-12Co coating – 1332.3 Hv and Al_2O_3 – 805.50 Hv. By results of researches the greatest resistance to all kinds of wear has coatings WC-12%Co. Al_2O_3 coatings can also be recommended for operation under sliding wear conditions.

Keywords: detonation spraying, coating, wear resistance, microhardness.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-174-181>

УДК 539.166

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПОЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ЗАЛЕ РЕАКТОРА ИГР

А. К. Мухамедиев*, А. Д. Вурим, И. В. Прозорова, А. А. Прозоров

Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

E-mail для контактов: mukhamediev@nnc.kz

Оценены характеристики поля эффективной дозы и мощности дозы ионизирующего излучения, формирующейся в зале реактора ИГР при его работе на постоянной мощности 100 МВт в течение 40 секунд.

Определена величина эффективной дозы и ее мощности в экспериментальном устройстве с целью оценки уровня потенциальной радиационной нагрузки на малогабаритные нейтронные детекторы (камеры деления), которые предполагается использовать для измерения локальных значений плотности потока быстрых нейтронов при облучении устройства в реакторе ИГР.

Для проведения расчетов разработаны модели реактора ИГР с верхним перекрытием, бетонной биологической защитой и двумя вариантами загрузки центрального экспериментального канала реактора. Моделирование переноса фотонов выполнено с использованием кода MCNP5 и библиотеками констант ENDF/B-5,6, при этом характеристики продуктов деления, процессы распада ^{235}U и процессы формирования полей γ -квантов описывались с использованием библиотек ядерных данных МАГАТЭ и JAEA.

Валидации предложенного метода расчета эффективной дозы выполнена по результатам прямых измерений эффективной дозы в зале реактора. Результаты валидации подтверждают корректность предложенных расчетных моделей и методик, и, соответственно, допустимость их применения для оценки радиационной обстановки в зале реактора ИГР.

Полученные результаты будут использоваться при выборе мест размещения вторичной аппаратуры системы измерения параметров экспериментальных устройств.

Ключевые слова: реактор ИГР, γ -излучение, γ -активность, мощность эффективной дозы, MCNP, SAIGA.

ВВЕДЕНИЕ

С целью исследования процессов, протекающих в реакторе на быстрых нейтронах в условиях тяжелой аварии с плавлением топлива, в РГП НЯЦ РК осуществляется подготовка эксперимента на реакторе ИГР. Для надежной регистрации параметров эксперимента необходимо обеспечить такую коммутацию измерительной аппаратуры, при которой длина кабельных линий связи между первичными детекторами и вторичными приборами будет сокращена до разумного минимума, при этом оптимальным может счи-

таться вариант размещения вторичной аппаратуры на поверхности верхнего перекрытия реактора (так называемая «отметка +3», рисунок 1). Эта локация отделена от активной зоны реактора как элементами его конструкции (отражатель, бак, кожух, боковой экран, вода, крышка реактора со свинцовым перекрытием, верхнее перекрытие – «биоплита»), так и бетоном биологической защиты, ослабляющими величину нежелательного реакторного излучения, действующего на вторичную аппаратуру.



Рисунок 1. Зал реактора ИГР

С учетом перечисленных барьеров, препятствующих распространению реакторного излучения, можно утверждать, что подавляющий вклад в дозу радиации на поверхности биологической защиты вносит γ -излучение, формирующееся при работе реактора. При этом в межпусковые периоды излучение от реактора практически не влияет на радиационную обстановку в зале по прошествии нескольких дней после пуска реактора и, следовательно, может не учитываться при проведении оценки дозовых параметров излучения для зала реактора ИГР [1].

Полученное расчетное распределение мощности дозы γ -излучения вокруг реакторной установки, формирующегося при непосредственной работе реактора на мощности имеет практическое значение, так как максимальное значение мощности эффективной дозы γ -излучения при проведении эксперимента SAIGA [2] позволяет оценить соответствующий уровень воздействия на контролирующее оборудование.

Принимая во внимание пространственные и материальные характеристики схемы взаимного расположения реактора и предполагаемого места размещения вторичной аппаратуры, можно утверждать, что качество решения задачи определения дозовых характеристик на поверхности биологической защиты будет зависеть от корректности описания прохождения излучения через поглощающие барьеры с большими кратностями его ослабления, включая обширную область бетона биологической защиты [3]. Для достижения приемлемых результатов решения таких задач с использованием кода MCNP применяются методы понижения дисперсии, обеспечивающие приемлемую статистическую погрешность и достоверность результатов расчетов [4–6].

1. РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ

Импульсный исследовательский реактор ИГР является самогасящимся уран-графитовым гомогенным реактором на тепловых нейтронах [7].

Расчетные модели реактора и окружающих его элементов конструкции реакторного здания построены в соответствии с имеющейся проектно-конструкторской документацией, при этом в связи с отсутствием данных по составу бетона биологической защиты, расчеты проведены для двух типов бетона - легкого бетона гидратного типа и тяжелого бетона с повышенным содержанием железа, доля которого может составлять свыше 40%. Элементный состав бетонов представлен в таблице 1.

Так как целью нейтронно-физических расчетов являлось определение радиального (от оси реактора), распределения значений дозы γ -излучения и ее мощности на поверхности верхнего перекрытия и биологической защиты, расчетные модели оптимизированы и описывают часть реакторного зала, включая верхнее перекрытие, биологическую защиту и собственно реактор.

На этапе создания модели было задействовано два метода уменьшения дисперсии:

- *упрощение геометрической модели.* Поскольку область воздействия ионизирующего излучения распространяется на пространство, находящееся над реактором, границы модели были ограничены снизу основанием активной зоны реактора (рисунок 2). Кроме этого, из модели были исключены некоторые детали конструкции реактора, что позволило уменьшить искажения миграции γ -квантов и добиться более равномерного распределения их плотности потока в исследуемом пространстве дозового поля;

- *геометрическое расщепление пространства.* Применяется метод разделения фазового пространства на несколько пространственных ячеек с разной ценностью (важностью) фотонов. Так как источником γ -квантов является реактор, расположенный на удалении от линии расчетного детектирования дозовых характеристик, и при этом среда миграции γ -кванта является существенно не однородной, геометрические ячейки модели были разделены концентрическими сферами с кратным увеличением показателя важности фотонов (рисунок 3).

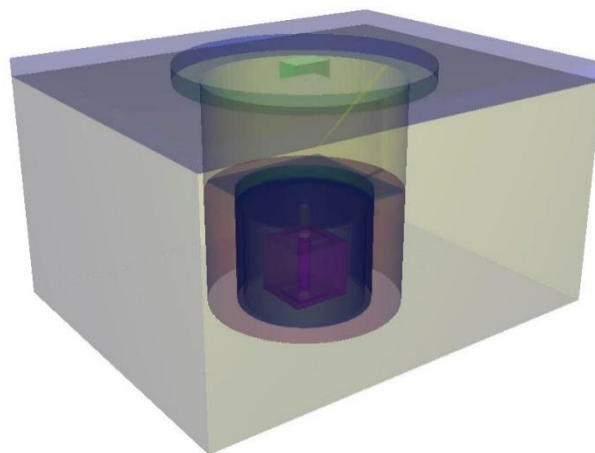


Рисунок 2. Геометрическая 3D-модель реакторного зала и реакторной установки

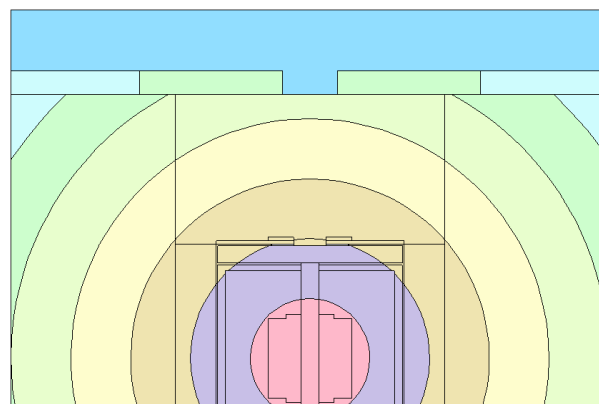


Рисунок 3. Геометрическое расщепление пространства

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПОЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ЗАЛЕ РЕАКТОРА ИГР

Таблица 1. Элементный состав гидратного и тяжелого бетонов

Тип бетона	Содержание химических элементов, кг/м ³									
	Вода		C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe
	H	O								
гидратный	28	226	132	1042	12	21	295	10	667	17
тяжелый	20	165	—	1151	42	13	436	—	167	1275

2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ НЕЙТРОННО-ФИЗИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Нейтронно-физические расчеты были проведены с помощью программы MCNP5 [8], с библиотеками констант ENDF/B-5,6 [9–10]. Характеристики продуктов деления и процессов их распада взяты из библиотек ядерных данных МАГАТЭ [11] и ЯЕА [12].

Модель реактора с описанием точек детектирования изображена на рисунке 4. По условиям эксперимента [2], мощность реактора установлена на постоянном уровне в 100 МВт, а длительность – 40 секунд.

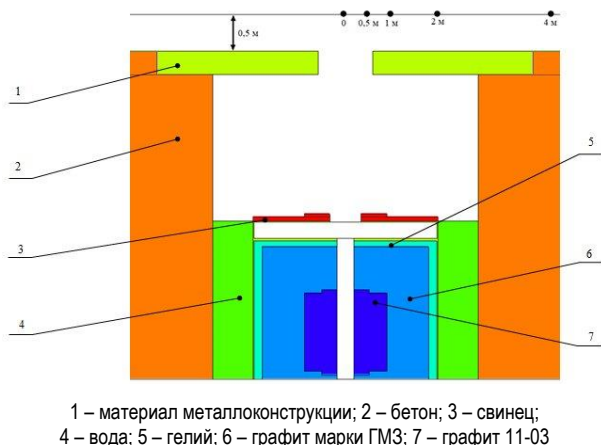


Рисунок 4. Модель реактора с верхним перекрытием и биологической защитой

При проведении расчетов для постоянной мощности реактора ИГР 100 МВт при длительности пуска 40 секунд были учтены такие процессы как:

- выход мгновенных γ -квантов;
- образование вторичных γ -квантов: продуктов деления и продуктов активации.

Мгновенные γ -кванты. При делении одного ядра ^{235}U мгновенно испускается $7,916 \pm 0,437$ γ -кванта с суммарной энергией 7,31 МэВ. Таким образом, при постоянной мощности в 100 МВт в АЗ реактора образуется $2,45 \cdot 10^{19}$ γ -кв./с [13].

Вторичные γ -кванты. При делении ^{235}U образуются два ядра-осколка (продукты деления), которые также являются радиоактивными. Для расчета γ -активности продуктов деления была использована разработанная программа Uncharged, позволяющая оценить активность более 1600 радионуклидов [3, 4]. Программа Uncharged, помимо количества радионуклидов, позволяет рассчитать основные радиационные характеристики, такие как активность радионуклидов, интегральная активность, интегральный γ -вы-

ход и спектр γ -квантов. Несмотря на то, что при работе реактора происходит активация материалов конструкции реактора, вклад *продуктов активации* в формирование дозы излучения пренебрежительно мал.

Характеристики γ -квантов, образовавшихся при распаде продуктов деления с учетом времени работы реактора и времени выдержки, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики γ -квантов продуктов деления

Время, с	Мощность, МВт	Интегральный выход γ -квантов, γ -кв.	γ -активность, γ -кв./с
0–1	0–100	$2,402 \cdot 10^{18}$	$2,402 \cdot 10^{18}$
10	100	$6,101 \cdot 10^{19}$	$8,026 \cdot 10^{18}$
20	100	$1,505 \cdot 10^{20}$	$9,540 \cdot 10^{18}$
30	100	$2,512 \cdot 10^{20}$	$1,046 \cdot 10^{19}$
40	100	$3,596 \cdot 10^{20}$	$1,112 \cdot 10^{19}$
50	—	$4,129 \cdot 10^{20}$	$3,630 \cdot 10^{18}$
60	—	$4,425 \cdot 10^{20}$	$2,560 \cdot 10^{18}$
70	—	$4,649 \cdot 10^{20}$	$2,020 \cdot 10^{18}$
80	—	$4,831 \cdot 10^{20}$	$1,680 \cdot 10^{18}$
90	—	$4,986 \cdot 10^{20}$	$1,440 \cdot 10^{18}$
100	—	$5,119 \cdot 10^{20}$	$1,260 \cdot 10^{18}$
110	—	$5,237 \cdot 10^{20}$	$1,110 \cdot 10^{18}$
120	—	$5,342 \cdot 10^{20}$	$1,000 \cdot 10^{18}$

На рисунке 5 представлена полученная зависимость γ -активности от времени работы реактора.

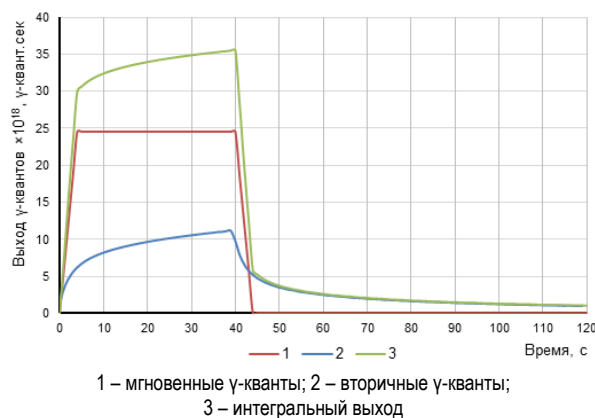


Рисунок 5. Изменение γ -активности со временем

3. ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ

Была выполнена валидация предложенного метода расчетов с использованием значений дозы, измеренных при проведении двух пусков реактора ИГР. Параметры пусков, результаты измерений и результаты расчетов представлены в таблице 3.

Расхождение между расчетным и экспериментальным значениями составляет:

- 9,3% для пуска 192Ф-7В (регулируемый импульс);
- 0,95% для пуска 187Ф-11 («самогасящаяся вспышка»).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПОЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ЗАЛЕ РЕАКТОРА ИГР

Таблица 3. Сравнение результатов экспериментальных данных с расчетными

Параметры пуска		
Номер пуска	192Ф-7В	187Ф-11
Режим	регулируемый импульс	вспышка
Мощность, МВт	9100	0,65
Энерговыведение, МДж	1198	30
Длительность пуска, сек	60	0,5
Параметры измерения		
Расстояние от оси реактора, м	3,6	5,6
Высота относительно поверхности верхнего перекрытия и биологической защиты, м	2	0
Время измерения после окончания пуска, сек	420	540
МЭД, мкЗв/ч		
Измеренное значение МЭД	325	1,1
Расчетное значение МЭД, гидратный тип бетона	295,5	1,06
Расчетное значение МЭД, тяжелый тип бетона	287,3	1,05

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

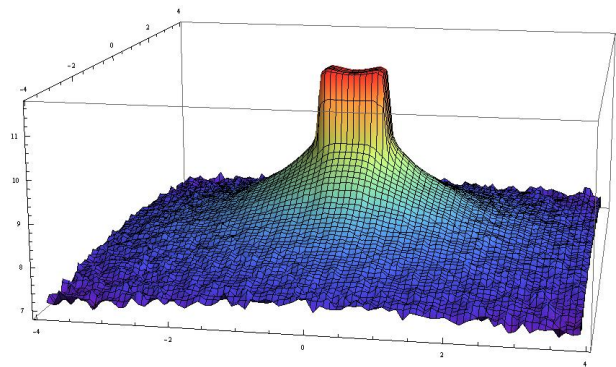
На основе данных, полученных при помощи программы Uncharged, с учетом спектра мгновенных γ -квантов, осколков деления и продуктов активации, были выполнены расчеты дозовых полей в зале реактора ИГР. Было сгенерировано 1011 фотонов (количество историй), позволяющих произвести оценку радиационной обстановки с достаточно высокой точностью (среднеквадратическое отклонение $\sim 2\%$). На рисунке 6 представлено распределение плотности потока γ -квантов в дозовом поле на высоте +0,5 м относительно верхнего перекрытия и биологической защиты реактора спустя 40 секунд с начала эксперимента.

Также проведены расчеты спектра γ -квантов по энергии, поступающих в дозовое поле (Таблица 4).

Таблица 4. Характеристики γ -квантов дозового поля (максимальное значение дозы)

Энергия γ -кванта, МэВ	Расстояние от оси реактора, м				
	0	1	2	3	4
до 0,1	$4,77 \cdot 10^{10}$	$2,21 \cdot 10^8$	$3,45 \cdot 10^7$	$3,81 \cdot 10^7$	$1,17 \cdot 10^7$
0,1–0,2	$4,17 \cdot 10^{10}$	$4,12 \cdot 10^8$	$7,60 \cdot 10^7$	$1,19 \cdot 10^7$	$2,35 \cdot 10^7$
0,2–0,5	$7,11 \cdot 10^{10}$	$7,73 \cdot 10^8$	$1,49 \cdot 10^8$	$7,92 \cdot 10^7$	$3,19 \cdot 10^7$
0,5–1	$5,69 \cdot 10^{10}$	$2,78 \cdot 10^8$	$1,76 \cdot 10^7$	–	–
свыше 1	$3,99 \cdot 10^{10}$	–	–	–	–
СУММА	$2,57 \cdot 10^{11}$	$1,68 \cdot 10^9$	$2,77 \cdot 10^8$	$1,29 \cdot 10^8$	$6,71 \cdot 10^7$

Проведены расчеты радиального распределения МЭД γ -излучения на расстоянии 0, 1, 2, 3 и 4 м от оси реактора на высоте 0,5 м от поверхности верхнего перекрытия и биологической защиты.



цветовая шкала значения плотности потока γ -квантов (логарифмическая), γ -квант/(с·см²):

10¹² 10¹¹ 10¹⁰ 10⁹ 10⁸ 10⁷

Рисунок 6. Плотность потока γ -квантов в дозовом поле на высоте +0,5 м относительно поверхности биоплиты реактора в плоскости 8×8 м²

Переход от флюенса фотонного излучения к эффективной дозе осуществлялся с использованием коэффициентов, приведенных в [1].

Результаты расчета МЭД при режиме работы реактора на постоянном уровне мощности 100 МВт в течение 40 секунд представлены в таблицах 5 и 6 соответственно. Расчет произведен для 120 секунд с момента запуска реактора для обоих вариантов типов бетонов.

Таблица 5. Значение МЭД для гидратного типа бетона биологической защиты, Зв/с

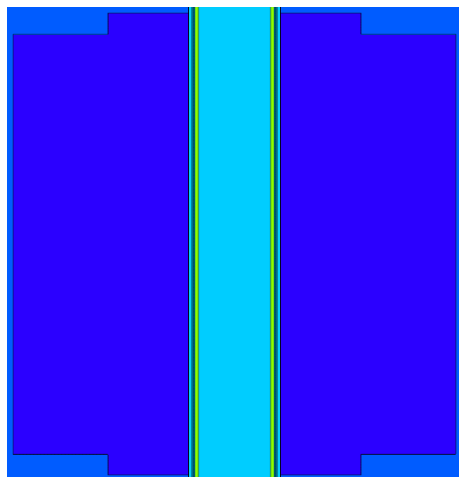
Время, с	Расстояние от оси реактора, м				
	0	1	2	3	4
0 (1)	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$6,28 \cdot 10^{-4}$	$6,49 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$7,14 \cdot 10^{-6}$
10	$1,50 \cdot 10^{-1}$	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$7,89 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$8,69 \cdot 10^{-6}$
20	$1,56 \cdot 10^{-1}$	$7,97 \cdot 10^{-4}$	$8,24 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$9,07 \cdot 10^{-6}$
30	$1,60 \cdot 10^{-1}$	$8,18 \cdot 10^{-4}$	$8,45 \cdot 10^{-5}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$9,30 \cdot 10^{-6}$
40	$1,63 \cdot 10^{-1}$	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$8,60 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$9,47 \cdot 10^{-6}$
50	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$8,09 \cdot 10^{-5}$	$8,36 \cdot 10^{-6}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$	$9,20 \cdot 10^{-7}$
60	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$5,99 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$	$6,60 \cdot 10^{-7}$
70	$9,04 \cdot 10^{-3}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$5,25 \cdot 10^{-7}$
80	$7,55 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-5}$	$3,99 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$4,39 \cdot 10^{-7}$
90	$6,49 \cdot 10^{-3}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$3,42 \cdot 10^{-6}$	$8,96 \cdot 10^{-7}$	$3,77 \cdot 10^{-7}$
100	$5,68 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-6}$	$7,84 \cdot 10^{-7}$	$3,30 \cdot 10^{-7}$
110	$5,03 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$6,95 \cdot 10^{-7}$	$2,93 \cdot 10^{-7}$
120	$4,51 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$6,23 \cdot 10^{-7}$	$2,62 \cdot 10^{-7}$

Проведена серия расчетов МЭД в ЦЭК с учетом вертикального распределения в диапазоне значений от –800 до +800 мм, где 0 – центр активной зоны.

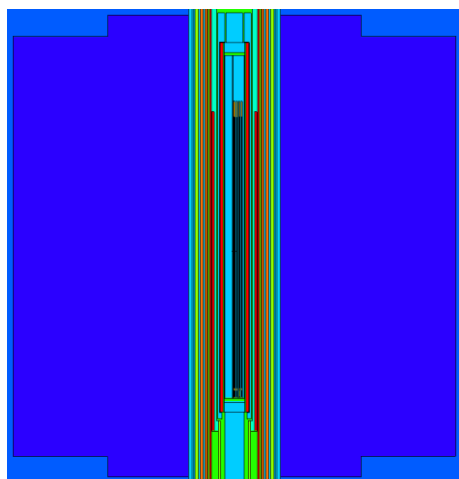
Расчеты были проведены для следующих вариантов:

- 1) неподвижная ампула, без ЭУ (рисунок 7а);
- 2) неподвижная ампула, ЭУ в центре ЦЭК (рисунок 7б, рисунок 8).

**РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПОЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ
В ЦЕНТРАЛЬНОМ ЗАЛЕ РЕАКТОРА ИГР**

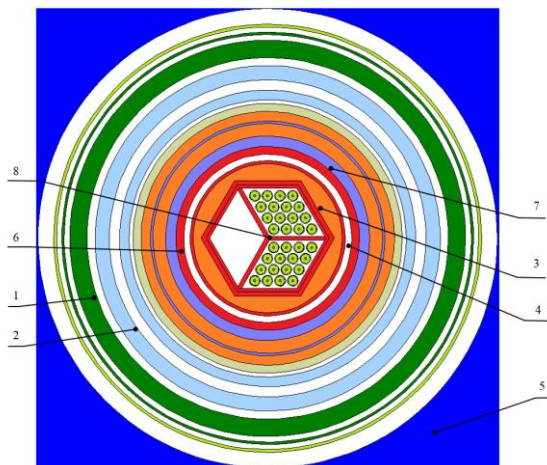


а) неподвижная ампула, без ЭУ



б) неподвижная ампула, ЭУ в центре ЦЭК

Рисунок 7. ЦЭК реактора



1 – корпус ампулы НА-228, 2 – ампула ID-M, 3 – чехол шестигранный, 4 – чехол цилиндрический, 5 – АЗ реактора, 6 – место №1 установки датчиков, 7 – место №2 установки датчиков 8 – центр ЭУ

Рисунок 8. Модель реактора с экспериментальным устройством в ЦЭК

Таблица 6. Значение МЭД для тяжелого типа бетона биологической защиты, Зв/с

Время, с	Расстояние от оси реактора, м				
	0	1	2	3	4
0 (1)	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$5,59 \cdot 10^{-4}$	$5,65 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$7,90 \cdot 10^{-6}$
10	$1,35 \cdot 10^{-1}$	$6,81 \cdot 10^{-4}$	$6,88 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$9,61 \cdot 10^{-6}$
20	$1,41 \cdot 10^{-1}$	$7,10 \cdot 10^{-4}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
30	$1,44 \cdot 10^{-1}$	$7,28 \cdot 10^{-4}$	$7,36 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$
40	$1,47 \cdot 10^{-1}$	$7,42 \cdot 10^{-4}$	$7,49 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$
50	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$7,20 \cdot 10^{-5}$	$7,28 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$
60	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$5,16 \cdot 10^{-5}$	$5,22 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$7,29 \cdot 10^{-7}$
70	$8,15 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-5}$	$4,16 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$5,81 \cdot 10^{-7}$
80	$6,81 \cdot 10^{-3}$	$3,44 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$4,85 \cdot 10^{-7}$
90	$5,85 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$8,20 \cdot 10^{-7}$	$4,17 \cdot 10^{-7}$
100	$5,12 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$	$7,17 \cdot 10^{-7}$	$3,65 \cdot 10^{-7}$
110	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$	$6,36 \cdot 10^{-7}$	$3,23 \cdot 10^{-7}$
120	$4,07 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-6}$	$5,70 \cdot 10^{-7}$	$2,90 \cdot 10^{-7}$

В таблице 7 представлены значения максимальной МЭД при постоянной мощности 100 МВт и длительности пуска 40 с.

Таблица 7. Максимальное значение МЭД в ЦЭК, Зв/с

Позиция относительно центра АЗ, мм	Без ЭУ, неподвижная ампула	В центре ЭУ (ЭУ + неподвижная ампула)	Место №1 установки датчиков	Место №2 установки датчиков
800	306,52	93,88	102,81	100,17
700	475,52	177,05	178,11	178,65
600	625,93	162,51	211,87	213,25
500	713,24	172,79	233,04	232,62
400	775,56	112,36	192,43	186,84
300	804,33	104,15	185,21	183,79
200	822,40	103,60	188,47	184,19
100	819,13	104,24	190,62	186,37
0	816,96	105,47	188,78	185,89
-100	827,06	105,88	189,93	189,59
-200	822,63	104,94	185,18	189,81
-300	794,90	102,35	187,32	176,66
-400	778,06	105,23	183,47	177,85
-500	715,65	149,88	179,23	180,38
-600	621,89	125,87	125,75	129,07
-700	467,29	72,28	72,41	73,45
-800	331,71	72,71	69,53	68,02

4. ВЫВОДЫ

Проведены расчеты распределения мощности эффективной дозы γ -излучения в зале реактора ИГР, здание 1 КИР ИГР.

Радиальное распределение МЭД γ -излучения рассчитано на расстояниях 0, 1, 2, 3 и 4 м от оси реактора на высоте 0,5 м от поверхности верхнего перекрытия и биологической защиты.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПОЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ЗАЛЕ РЕАКТОРА ИГР

Максимальное значение МЭД для легкого типа бетона гидратного типа и тяжелого составляет:

Расстояние, м	Мощность эффективной дозы, Зв/с	
	гидратный бетон	тяжелый бетон
0	$1,63 \cdot 10^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-1}$
1	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$7,42 \cdot 10^{-4}$
2	$8,60 \cdot 10^{-5}$	$7,49 \cdot 10^{-5}$
3	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$
4	$9,47 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$

Проведена серия расчетов по определению вертикального распределения МЭД в ЦЭК реактора в диапазоне значений от -800 до +800 мм от центра активной зоны. Максимальное значение МЭД соответствует моменту окончания пуска реактора и в центре активной зоны составляет:

- без ЭУ, без неподвижной ампулы – 855,95 Зв/с;
- неподвижная ампула, ЭУ, в центре ЭУ – 95,85 Зв/с;
- неподвижная ампула, ЭУ, место №1 установки датчиков – 175,37 Зв/с;
- неподвижная ампула, ЭУ, место №2 установки датчиков – 174,43 Зв/с.

Проведена серия верификационных расчетов по двум пускам: 192Ф-7В (регулируемый импульс) и 187Ф-11 («самогасящаяся вспышка»). Расхождение между расчетным и экспериментальным значениями составляет:

- 9,3% для пуска 192Ф-7В;
- 0,95% для 187Ф-11.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на сведениях о конструкции комплекса РУ ИГР, создана модель центрального зала включая реактор ИГР и прилегающую биологическую защиту для полноценных трехмерных расчетов переноса излучения. Модель реактора имеет оптимальный функционал, с точки зрения эффективности расчетного метода, обеспеченный двумя способами уменьшения дисперсии фотонного излучения:

1) Упрощение геометрической модели, которое подразумевает обрезание РУ снизу, вплоть до активной зоны реактора и исключение незначительных по влиянию на перенос фотонного излучения деталей конструкции реактора, с сохранением корректного потока γ -квантов в исследуемой области.

2) Геометрической расщепление пространства, которое обеспечивает наиболее эффективное распределение значимости γ -квантов в ячейках, тем самым повышая расчетное время в сегментах требующих больше вычислительных процессов.

Выполнено исследование процессов, приводящих к образованию ионизирующего излучения, в частности фотонов высокой энергии. Для расчета продуктов деления разработана новая программа Uncharged, благодаря которой были получены основные и допо-

лнительные радиационные характеристики, такие как активность радионуклидов, интегральная активность, интегральный γ -выход и спектр γ -квантов.

На основе полученных данных в программе Uncharged проведен расчет плотности потока γ -квантов в дозовом поле и соответствующей мощности γ -излучения в контрольных точках предполагаемого размещения оборудования.

В ходе выполнения работ:

- проведены расчеты плотности потока и спектра γ -излучения активной зоны;
- построено поле распределения мощности эффективной дозы γ -излучения на высоте 0,5 м. от поверхности верхнего перекрытия РУ ИГР;
- определены зависимости уровней излучения от режима и мощности пуска.

Созданная расчетная модель позволяет осуществлять расчеты для определения радиационной обстановки с заданным режимом работы реактора.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

ЛИТЕРАТУРА

1. Цхе В.К., Котляр А.Н., Миллер А.А., Гайдайчук В.А., Кажитаев С.М., Вурим А.Д., Гныря В.С., Прозорова И.В., Мухамедиев А.К. Исследования в обоснование проекта вывода реакторной установки ИГР из эксплуатации. Вестник НЯЦ РК. 2022;(4):56-62. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-56-62>
2. Payot, F, Serre, F. Specifications for the SAIGA program / Reference CEA/DEN/CAD/DTN/SMTA/LEAG/ST/2018-32 VERSION B. CEA, Cadarache Center, January 23, 2019.
3. Orabi, M. A simple simulation model to estimate indoor absorbed γ radiation doses in air. Indian J Phys 95, 337–347 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01708-4>
4. Суслов И. Р., Лямцев И. А. Комбинированный метод расчета защиты ЯЭУ // Атомная энергия. Том 125, вып. 2. – 2018. – С. 74–78
5. R. Sanchez. Prospects in deterministic three-dimensional whole-core transport calculations. Nuclear Engineering and Technology, 44(2):113-150, 2012
6. H. P. Smith, J. C. Wagner. A case study in manual and automated Monte Carlo variance reduction with a deep penetration reactor shielding problem, Nuclear Mathematical and Computational Sciences: A Century in Review, A Century Anew, Catlinburg, Tennessee, April 6–11, 2003.
7. Реактор ИГР, Экспериментальная база [Электронный ресурс]: филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК. URL: <http://iae.kz/reaktor-igr> (дата обращения: 24.06.2023).
8. MCNP – A General Monte Carlo N-Particle Transport Code. Version 5. Volume I. II. III. X-5 Monte Carlo Team. Los Alamos. New Mexico 2003

9. Briesmeister, J. F. MCNP – a general Monte-Carlo Code for neutron and photon Transport / J.F. Briesmeister [et al.]. – Los Alamos, 1997. – LA-7396M.
10. MacFarlane, R.E. New Thermal Neutron Scattering Files for ENDF/B-VI Release 2. – Los Alamos, 1994. – LA-12639-MS
11. Международное Агентство по Атомной Энергии (МАГАТЭ): <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>
12. Nuclear Data Center Japan Atomic Energy Agency (JAEA): <https://www.ndc.jaea.go.jp/NuC/index.html>, 2020/01/17.
13. Н.Г. Гусев, Л.Р. Кимель, Е.Е. Ковалев, В.П. Машкович, Б.Г. Пологих, А.П. Суворов. Защита от ионизирующих излучений. В 2 томах. Под ред. проф. Н.Г. Гусева, Т. И. М., Атомиздат, 1973, 344 с.
14. Гигиенические нормативы СЭТОРБ-2015 от 27.02.2015 №155.
5. R. Sanchez. Prospects in deterministic three-dimensional whole-core transport calculations. Nuclear Engineering and Technology, 44(2):113-150, 2012.
6. N. P. Smith, J. S. Wagner. A case study in manual and automated Monte Carlo variance reduction with a deep penetration reactor shielding problem, Nuclear Mathematical and Computational Sciences: A Century in Review, A Century Anew, Catlinburg, Tennessee, April 6–11, 2003.
7. Реактор ИГР, Экспериментальная база | [Elektronnyy resurs]: filial «Institut Atomnoy Energii» RGP NYaTs RK. URL: <http://iae.kz/reaktor-igr> (data obrashcheniya: 24.06.2023).
8. MCNP – A General Monte Carlo N-Particle Transport Code. Version 5. Volume I. II. III. X-5 Monte Carlo Team. Los Alamos. New Mexico 2003.
9. Briesmeister, J. F. MCNP – a general Monte-Carlo Code for neutron and photon Transport / J.F. Briesmeister [et al.]. – Los Alamos, 1997. – LA-7396M.
10. MacFarlane, R.E. New Thermal Neutron Scattering Files for ENDF/B-VI Release 2. – Los Alamos, 1994. – LA-12639-MS.
11. Mezhdunarodnoe Agentstvo po Atomnoy Energii (MAGATE): <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>
12. Nuclear Data Center Japan Atomic Energy Agency (JAEA): <https://www.ndc.jaea.go.jp/NuC/index.html>, 2020/01/17
13. N.G. Gusev, L.R. Kimel', E.E. Kovalev, V.P. Mashkovich, B.G. Pologikh, A.P. Suvorov. Zashchita ot Ioniziruyushchikh Izlucheni. V 2 tomakh. Pod red. prof. N.G. Guseva, T. II. Moscow, Atomizdat, 1973, 344 p.
14. Gigenicheskie normativy SETORB-2015 ot 27.02.2015 No. 155.

REFERENCES

ИГР РЕАКТОРЫНЫҢ ОРТАЛЫҚ ЗАЛЫНДА ИОНДАУШЫ СӘУЛЕЛЕНУДІҢ ТИІМДІ ДОЗАСЫНЫҢ ӨРІСІН ЕСЕПТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ

А. К. Мухамедиев*, А. Д. Вурим, И. В. Прозорова, А. А. Прозоров

ҚР ҰАО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатова, Қазақстан

**Байланыс үшін E-mail: mukhamediev@nnc.kz*

ИГР реакторы залында 40 секунд ішінде 100 МВт тұрақты қуатта жұмыс істеген кезде пайда болатын тиімді доза өрісінің және иондаушы сәулелену дозасының қуатынын сипаттамалары бағаланды.

ИГР реакторында құрылғыны сәулелендіру кезінде жылдам нейтрондар ағынының жергілікті тығыздық міндерін өлшеу үшін пайдаланылуға ұсынылатын шағын кабаритті нейтрондық детекторларға (бөлу камераларына) ықтимал радиациялық жүктеме деңгейін бағалау мақсатында эксперименттік құрылғыда тиімді дозаның және оның қуатының шамасы анықталады.

Есептеулерді жүргізу үшін жоғарғы қабаттасуы, бетонды биологиялық қорғанысы және реактордың орталық эксперименттік арнасын жүктеудің екі нұсқасы бар ИГР реакторының модельдері жасалды. Фотонды тасымалдауды модельдеу MCNP5 кодын және ENDF/B-5,6 тұрақты кітапханаларын қолдана отырып жүзеге асырылады, бөліну өнімдерінің сипаттамалары, бөліну өнімдерінің сипаттамалары, ²³⁵U ыдырау процестері және γ-кванттық өрістерді қалыптастыру процестері МАГАТЭ және JAEA ядролық деректер кітапханаларын қолдана отырып сипатталған.

Тиімді дозаны есептеудің ұсынылған әдісін валидациялау реактор залында тиімді дозаны тікелей өлшеу нәтижелері бойынша орындалды. Валидация нәтижелері ұсынылған есептеу модельдері мен әдістемелерінің дұрыс-

тығын және сәйкесінше ИГР реакторы залындағы радиациялық жағдайды бағалау үшін оларды қолдануға рұқсат етілетіндігін растайды.

Алынған нәтижелер эксперименттік құрылғылардың параметрлерін өлшеу жүйесінің қайталама аппаратурасын орналастыру орындарын таңдауда пайдаланылатын болады.

Түйін сөздер: ИГР реакторы, γ -сәулелену, γ -белсенділік, тиімді қуат дозасы, MCNP, SAIGA.

RESULTS OF CALCULATION OF THE EFFECTIVE DOSE FIELD OF IONIZING RADIATION IN THE CENTRAL ROOM OF THE IGR REACTOR

A. K. Mukhamediyev*, A. D. Vurim, I. V. Prozorova, A. A. Prozorov

Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov. Kazakhstan

**E-mail for contacts: mukhamediev@nnc.kz*

The characteristics of the effective dose field and the dose rate of the ionizing radiation formed in the room of the IGR reactor during its operation at a constant power of 100 MW for 40 seconds have been estimated.

The value of the effective dose and its power in the experimental device has been determined in order to assess the level of the potential radiation load on the small-sized neutron detectors (fission chambers), which are supposed to be used to measure the local values of the fast neutron flux density during the irradiation of the device in the IGR reactor.

To carry out the calculations, the models of the IGR reactor with an upper ceiling, concrete biological protection and two options for loading the central experimental channel of the reactor have been developed. Photon transfer modeling has been performed using the MCNP5 code and the libraries of ENDF/B-5,6 constants, while the characteristics of fission products, ^{235}U decay processes and the processes of formation of gamma-quantum fields were described using the IAEA and JAEA nuclear data libraries.

The validation of the proposed method for calculating the effective dose has been performed based on the results of the direct measurements of the effective dose in the reactor room. The validation results confirm the correctness of the proposed calculation models and techniques, and, accordingly, the admissibility of their application for assessing the radiation situation in the IGR reactor room.

The obtained results will be used in the selection of the locations of secondary equipment for measuring the parameters of the experimental devices.

Keywords: IGR reactor, γ -radiation, γ -activity, effective dose rate, MCNP, SAIGA.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-182-191>

УДК 621.7.02

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СПОСОБА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ

Д. Г. Сүлюбаева^{1,2}, Б. К. Рахадиллов^{1,2}, Н. Е. Бердімуратов^{2*}, З. А. Сатбаева¹

¹ ТОО «PlasmaScience», Усть-Каменогорск, Казахстан

² Научно-исследовательский центр «Инженерия поверхности и трибология»
ВКУ имени Сарсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

*E-mail для контактов: nurbol.ber@gmail.com

В современном мире одним из актуальных требований для изготовления деталей из конструкционных сталей в машиностроении являются улучшенные параметры твердости и износостойкости. Электролитно-плазменная химико-термическая обработка является одним из лучших решений для данной проблемы, так как поверхность стали модифицируется, в то время как сердцевина детали остается в вязком состоянии для стойкости при ударной нагрузке, а данный способ является ресурсосберегающим за счет экономии потребления энергии и материалов. В настоящей работе рассмотрены вопросы технологических возможностей способа электролитно-плазменной химико-термической обработки сталей. Изучены результаты исследований других авторов и приведен анализ влияния технологических параметров на изменение структурно-фазового состояния и улучшение микротвердости при электролитно-плазменной химико-термической обработке. Была проведена электролитно-плазменная цементация стали 20Х на установке электролитно-плазменной химико-термической обработки. В качестве электролита использовали раствор 10% кальцинированной соды (Na_2CO_3), 20% карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) в 70% дистиллированной воде. Установлено что, поперечное сечение стали после электролитно-плазменной цементации имеет зональную структуру, так модифицированный слой с толщиной ~50 мкм состоит из α -Fe, α' -Fe, Fe_3C . После электролитно-плазменной обработки стали 20Х, микротвердость увеличилась в ~3,5 раза по сравнению с исходным состоянием.

Ключевые слова: сталь, электролитно-плазменная химико-термическая обработка, микротвердость, электролит, цементация.

1. ВВЕДЕНИЕ

В современном мире одним из требований к конструкционным сталям является изготовление деталей с твердой поверхностью, которые хорошо сопротивляются поверхностному изнашиванию, и с мягкой сердцевиной для выдерживания ударной нагрузки без разрушения [1], для достижения этих целей в основном в промышленности используют традиционную химико-термическую обработку (ХТО). Как известно, при химико-термической обработке детали происходит насыщение поверхностных слоев стали атомами элементов С, N, CN, В, СВ, Me и др., способы которых называются аналогично: азотированием при насыщении азотом, при цементации – углеродом (карбонизация), при борировании – бором, при хромировании – хромом или нескольких элементов одновременно (например, карбонитрация или сульфоборирование) и др. [2].

Известно, что ХТО имеет ряд преимуществ по сравнению с поверхностной обработкой: во-первых, это большое различие между свойствами сердцевины и поверхности. Отличительной особенностью химико-термической обработки от поверхностной закалки является различие в строении структуры и состава, тогда как поверхностная закалка различается только строением структуры. Во-вторых, последствия перегрева могут быть устранены последующей термической обработкой, тогда как при поверхностной закалке перегрев не может быть устранен, так как она яв-

ляется последней операцией [3]. При обработке химико-термическим способом изделия нагревают до определенной температуры в искусственно созданных условиях и выдерживают в течение определенного времени, для непрерывного взаимодействия поверхности обрабатываемого материала с атомами элементов насыщения для достижения желаемых результатов. Для обработки поверхности металлов преимущественно используют твердую, газовую и жидкую среду, которые имеют свои достоинства и недостатки, но исходя из имеющей литературы в настоящее время не менее актуальной по применению является электролитно-плазменная химико-термическая обработка (ЭПХТО).

Если традиционные методы ХТО являются очень энергоемкими и требуют много времени для обработки, то при электролитно-плазменной химико-термической обработке (ЭПХТО) этот процесс может сократиться до нескольких минут при простоте метода и экономичности. Также еще одним преимуществом ЭПХТО является, тот факт, что при традиционной ХТО в твердой среде полноценный контакт поверхности и твердой среды очень затруднителен и взаимодействие может происходить градиентно, но при ЭПХТО из-за нагрева посредством электролита и газов пара, диффундирующие элементы распространяются равномерно на обрабатываемой поверхности и проникают во все неровности.

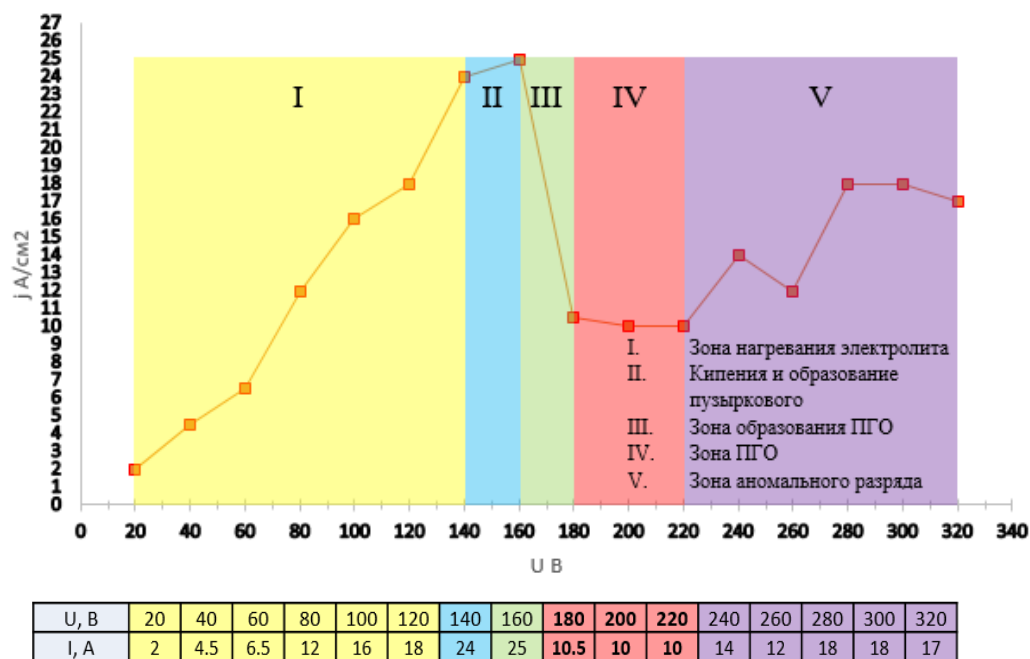


Рисунок 1. График ВАХ процесса ЭПХТО

2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

2.1 Энергетические характеристики ЭПХТО

Одним из важных факторов при ЭПХТО является напряжение между анодом и катодом. Для установления оптимального значения напряжения для проведения процесса ЭПХТО изучили вольт-амперные характеристики (ВАХ) электродов, и по полученным значениям был построен график ВАХ. В первой области (I), величина тока меняется пропорционально приложенному напряжению ($U=0-140$ В) (см. рисунок 1). Это зона, в которой происходит процесс классического электролиза. В этой области, так как электролит и образец стали (катод) еще не нагреты, возможная энергия системы расходуется на нагревание электролита и образца. Во второй области (II), происходит постепенное увеличение силы тока до максимального значения, но гораздо медленнее, чем в начальной области процесса. Это, возможно, связано с тем, что температура активного электрода (катада) достигает температуры кипения электролита и энергия расходуется на образование пара и испарение электролита в области контакта с катодом. В области III происходит резкое снижение величины силы тока, которое объясняется образованием устойчивой парогазовой оболочки (ПГО). В области IV происходит незначительное изменение величины тока, что способствует поддержанию стабильного ПГО вокруг катада и предотвращает разрушение ПГО. При дальнейшем увеличении напряжения происходит аномальное изменение тока, при котором система переходит в область неустойчивости и происходит изменение величин тока [5, 6].

При катодном одноступенчатом нагреве могут появиться дуговые разряды, которые приводят к оплавлению обрабатываемой детали. Во избежание этого процесса используют электролит с низкой электропроводностью, а также используют двухступенчатый нагрев. Первая ступень – нагрев электролита до нужной температуры и создание ПГО, вторая – устойчивое поддержание нужной температуры обработки.

2.2 Механизмы модификации и насыщения поверхности легкими элементами (С, N, В)

В процессе ЭПХТО насыщение реализуется за счет энергии, передаваемой от металлического анода к детали-катоде через слой электролита [4]. При прохождении электрического тока через электролит в зависимости от соотношений площадей активного и пассивного электродов, состава, концентрации, объема, скорости потока электролита, глубины погружения электрода в электролит, расстояния между электродами, температура электрода достигает температуры кипения электролита, с последующим образованием газа в месте контакта электрода и электролита, образуя парогазовую оболочку (ПГО) [7–9], которая может обеспечить достижение температуры на поверхности детали до 1100°C .

В связи с повышением температуры в ПГО при определенных условиях происходит процесс адсорбции, при котором активные ионы элементов электролита попадают в силовое поле решетки тела. Устанавливаются прочные связи атомов элементов с частицами твердого тела. Из-за высокой температуры на поверхности детали атомы начинают колебаться с большей амплитудой вокруг своего среднего положения в кристаллической решетке, равновесное меж-

атомное расстояние увеличивается, и тепловое движение частиц заставляет диффундировать их вглубь кристаллической решетки стали, далее происходят процессы внедрения и насыщения поверхности элементами, испарения углеродсодержащих и азотосодержащих соединений из электролита в ПГО, термического разложения и электрохимических реакций на поверхности детали [7]. Устанавливаются прочные связи атомов элементов с частицами твердого тела. Тепловое движение частиц заставляет диффундировать их вглубь кристаллической решетки стали с последующим изменением фазы исходного материала, то есть происходит диффузия элементов на поверхности стали. Параметры парогазовой оболочки определяются тремя процессами: кипением электролита, химическими реакциями продуктов кипения (пары-газы) и электрохимическими реакциями [10].

При обработке ЭПХТО для насыщения поверхности деталей в составе электролита должны содержаться элементы диффундирующих веществ, для чего используются компоненты (такие как глицерин, ацетон, этиленгликоль, карбамид), содержащие продукты, необходимые для насыщения поверхности стали и испытывающие термическое разложение с образованием летучих продуктов. А для нагревания деталей до температуры, обеспечивающей диффузию и кипения электролита, необходимо использовать компоненты с минимальной электропроводимостью для создания ПГО [7].

Диффундирующие вещества выбираются таким образом, чтобы при анодном режиме являлись отрицательно ионизированными, а при катодном режиме

– положительно ионизированными. Далее ионы в ПГО под действием приложенного электрического поля, ускоряются и бомбардируют поверхность электрода [9].

Согласно анализу литературы [5] была скорректирована и дополнена таблица, где указаны некоторые компоненты электролитов, показавшие улучшение эксплуатационных характеристик сталей при ЭПХТО (см. таблицу 1).

Как известно, для модифицирования и насыщения металла атомами элементов, немаловажной задачей является кинетика фазовых превращений в них. Так как растворимость атомов насыщающих элементов зависит от температуры, рассмотрим диаграммы превращения железо-углерод, железо-азот, железо-бор для определения отрезков температур, которые удовлетворяют нашим требованиям для насыщения поверхности.

Для начала рассмотрим диаграмму железо-углерод (рисунок 2а). Исходным состоянием низкоуглеродистых сталей является феррит. Феррит – твердый раствор углерода в α -Fe, мягок и обладает высокой пластичностью. Имеет ОЦК-решетку, и образуется в α -Fe при температурах до 910 °С. Содержит в себе углерод в очень малой концентрации в связи с физическими свойствами кристаллической ОЦК-решетки. Феррит в Fe с содержанием углерода до 0,83% при температуре выше 723 °С содержится совместно с аустенитом, а ниже данной температуры – совместно с перлитом. Как известно из литературы [11] аустенит – твердый раствор углерода в γ -Fe, имеет ГЦК-структуру и содержит углерод в концентрации до 2%.

Таблица 1. Компоненты электролитов для ЭПХТО [5]

Компоненты, обеспечивающие электропроводность раствора	Доноры углерода	Доноры азота	Доноры бора
азотная кислота соляная кислота ацетат калия гидроксид калия карбонат калия карбонат натрия хлорид натрия хлорид аммония гидроксид натрия	ацетон глицерин графит метанол поливиниловый спирт этанол этиленгликоль карбамид	аммиак метиламин нитрозометил формальдегид формамид карбамид	бура – тетрабораты ($B_4O_7^{2-}$) бораты (BO_3^{3-}), карбид бора нитрид бора

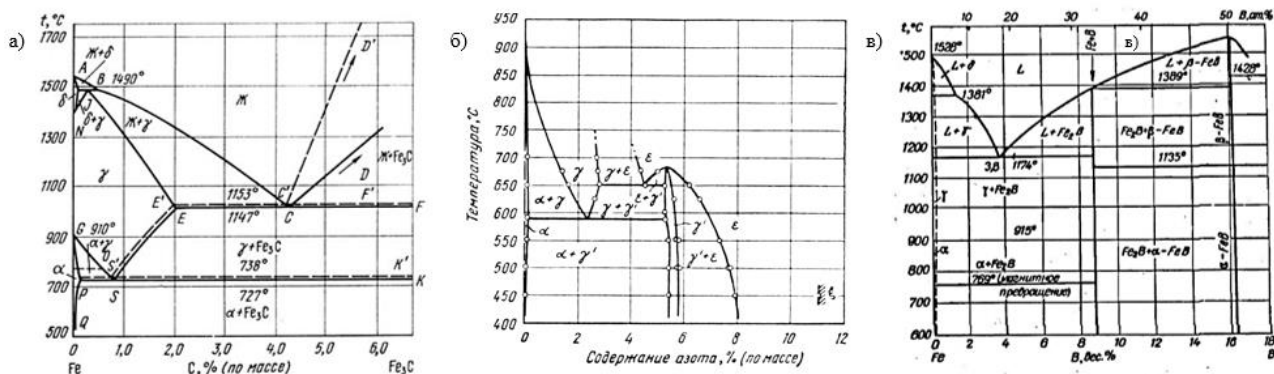


Рисунок 2. Диаграммы состояний систем железо-углерод (а) [3], железо-азот (б) [3], железо-бор (в) [11]

При аустените в центре ГЦК-решетки появляется пустое пространство, что делает возможным размещение там атомов углерода, посредством которого появляются предпосылки для повышения концентрации углерода в сплаве. При охлаждении сплава ниже линии SE из аустенита выделяется углерод в виде карбида Fe_3C – цементит. Цементит, выделенный из аустенита при концентрациях углерода 0,83–2% называется вторичным цементитом. Твердость цементита по справочным данным от 650 до 800 HV [3].

Для установления условий и температуры для образования азотированного модифицированного слоя при насыщении нитритами рассмотрим диаграмму железо-азот (Fe–N) (рисунок 26). В исходном состоянии α -фаза – это азотистый феррит с ОЦК-решеткой. В данной фазе растворимость азота в α -фазе при эвтектоидной температуре очень низкая. γ -фаза – фаза азотистого аустенита. Имеет ГЦК-решетку, атомы азота в γ -фазе располагаются неупорядочно в междоузлиях. Максимальная растворимость азота в γ -фазе 2,8 масс.%. При температуре 590 °C γ -фаза распадается на фазы α и γ' . γ' -фаза является твердым раствором на базе нитрида Fe_4N . Кристаллическая ГЦК-решетка γ' -фазы состоит из атомов железа и с упорядоченными атомами в центрах элементарных кубов. Устойчивость фазы может держаться до 670 °C, при более высокой температуре она превращается в ϵ -фазу. ϵ -фаза – это твердый раствор на базе нитрида $Fe_{2.3}N$. Кристаллической решеткой ϵ -фазы является плотная гексагональная упаковка атомов железа. Атомы азота располагаются в междоузлиях, образующих подрешетку типа графита. При температуре 650 °C ϵ -фаза распадается на γ - и γ' -фазы. ϵ -фаза обладает высокой износостойкостью и повышенной стойкостью против коррозии в воде. Перечисленные фазы образуются при азотировании деталей из железа с низкой концентрацией нитридообразующих легирующих элементов, например, из α -железа или ферритных сталей. В процессе азотирования железа фазы $\alpha \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon$ последовательно образуются в виде слоев, соответствующей температуре насыщения на диаграмме состояния Fe–N [2].

На диаграмме железо-бор (Fe–B) (рисунок 2в) можно увидеть существование двух боридов железа Fe_2B и FeB . Предположительно, твердый раствор бора, растворяясь в α -Fe, заменяет атомы железа в кристаллической решетке посредством замещения, а γ -Fe образуется процессом внедрения. Растворимость бора в α -Fe мала, а в γ -Fe она еще меньше, в таблице 2 приведены известные температурные значения растворимости бора в железе [12].

В работах авторов Чавушлу Ф. И. и Уста М. [13] были проведены примеры по электролитно-плазменной цементации. Авторы в качестве электролита использовали водный раствор NH_4Cl и глицерина $C_3H_8O_3$. NH_4Cl был выбран в качестве токопроводящей добавки, а глицерин – в качестве донора углерода.

Обработка образца продолжалась в течение 10 мин при подаче источником постоянного тока напряжения 210 В, который эквивалентен температуре 850 °C. Температура образцов измерялись термопарой, вставленной в ранее просверленные отверстия на поверхности стали. Экспериментальные работы проведены в катодном режиме, основные технологические параметры указаны в таблице 3.

Таблица 2. Растворимость бора в железе [12]

	Температура, °C	906	887	794	710	–	–
α -Fe	Растворимость бора, % (ат.)	0,082	0,0061	0,0011	0,0002	–	–
γ -Fe	Температура, °C	1131	1103	1049	1008	919	915
γ -Fe	Растворимость бора, % (ат.)	0,0182	0,0143	0,0089	0,0061	0,0034	0,0024

Таблица 3. Таблица режимов ЭПЦ [13]

U, В	T, °C	t, мин	Состав электролита	Фазы	Микротвердость, HV
210	850	5	вода – 10 л; NH_4Cl – 1 кг; глицерин – 2 л.	Fe_3C , мартенсит, ОЦК- решетка, ГЦК-решетка	850
210	850	10	вода – 10 л; NH_4Cl – 1 кг; глицерин – 2 л.	Fe_3C , мартенсит, ОЦК- решетка, ГЦК-решетка	850

На снимке РЭМ (рисунок 4а) показано, что структура образца имеет характерную зональность, где зоны, меняясь, переходят от верхней части образца вглубь материала. Верхний слой является слоем, обогащенный углеродом. Далее идет зона термического влияния с малым количеством углерода. И последним является матрица исходного материала. На рисунке 4б мы видим, что твердость образца стали изменяется от поверхностного слоя вглубь от значения 850 HV до 150 HV – микротвердости исходного слоя. Это также подтверждение того, что после ЭПО структура является зональной и границы между слоями меняются постепенно.

В модифицированном слое железа при рентгенодифракционном анализе обнаружены фазы α - и γ -Fe, мартенсит и пики цементита Fe_3C . На дифракционной картине мы можем видеть, что при 5 мин и 10 мин обработке сталей не видно большой разницы в фазообразовании. Различия приходятся лишь на толщину цементованного слоя (рисунок 4в). Это объясняется продолжительностью обработки, которая существенно влияет на толщину сформированного слоя, то есть, чем больше время обработки, тем больше диффузия элементов вглубь металла.

Также, в одной из ранних наших работ [14] приведены результаты процесса обработки стали Р6М5 в электролите из водного раствора 10% карбоната натрия и 10% карбамида в режиме образец-катод, при подаваемом напряжении 200 В и температуре, эквивалентной 550 °C, в течение 7 минут.

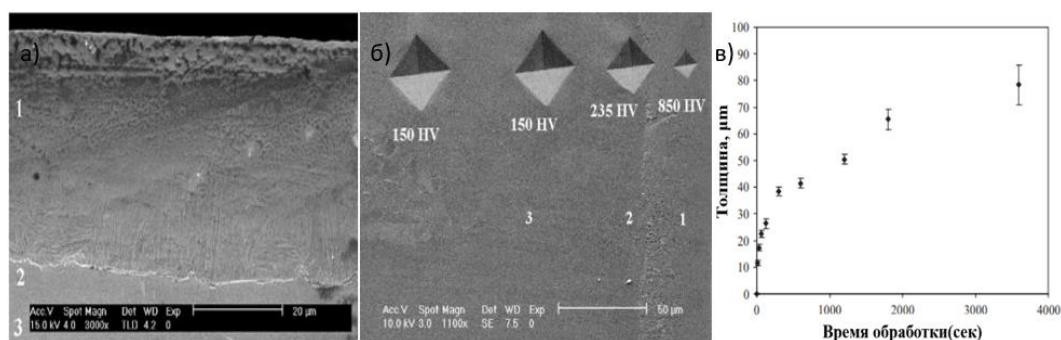


Рисунок 4. СЭМ изображение чистого железа после электролитно-плазменной цементаций (а); микротвердость поперечного слоя образца (б); график распределения толщина модификационного слоя (в) в зависимости от времени обработки [13]

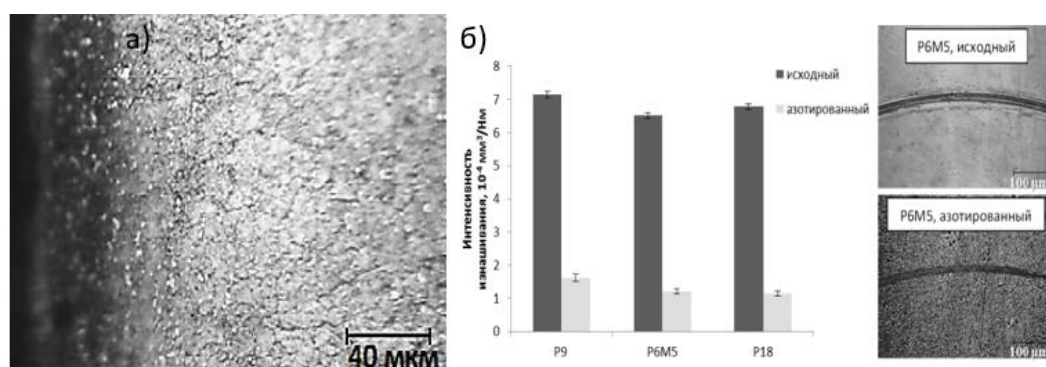


Рисунок 5. Микроструктура поверхностного азотированного слоя (а) и интенсивность износа стали Р6М5 (б) [14]

Таблица 4. Корреляционная таблица некоторых ранее проведенных работ по ЭПО

	Состав электролита	Сталь	Твердость	Ссылка
Электролитно-плазменная поверхностная закалка	водный раствор 20% карбоната натрия	65Г 20ГЛ	увеличилась в 1,3 раза	[15]
Электролитно-плазменная объемная закалка	водный раствор 20% карбамида и 10% карбоната натрия	сталь марки 2	увеличилась в 3 раза / 420HV	[16]
Электролитно-плазменная термоциклическая обработка	водный раствор 15% карбоната натрия	30CrMnSiA	увеличилась в 3 раза / 1000 HV	[17]
Электролитно-плазменная цементация	водный раствор 10% глицерина и 10% карбоната натрия	12Х18Н10Т	увеличилась в 2–2,5 раза / 485HV	[18]
Электролитно-плазменное азотирование	водный раствор 20% карбамида и 10% карбоната натрия	Р6М5	увеличилась в 1,5–2 раза	[19]
Электролитно-плазменная нитроцементация	водный раствор 10% карбамида и 10% хлорида аммония	30ХГСА	увеличилась в 2 раза / 485HV	[20]
Электролитно-плазменное борирование	водный раствор 10% (натрий углекислый) и 10% (натрий тетраборат)	30ХГСА	увеличилась в 3–3,5 раза / 485HV	[21]

На снимке РЭМ (рисунок 5) показана микроструктура азотированного слоя. Здесь также просматривается зональность от обрабатываемой верхней части в глубину стали. На изображении в поверхностной модифицированной части стали обнаружен темнотравящийся азотированный слой азотистого мартенсита, наличие которого объясняется насыщением азотом верхней части, при этом можно увидеть, что модифицированный слой переходит в основу матрицы исходного материала. Далее при изучении рентгенограмм установлено, что в исходном состоянии в

структуре стали Р6М5 присутствуют α' -фазы (мартенсит) карбиды Me_3C . После электролитно-плазменного азотирования были обнаружены фазы нитрида Fe_4N -фазы. Установлено, что сформированный монофазным нитридом Fe_4N (γ' -фаза) слой улучшил износостойкость образцов стали на $\sim 30\%$ по сравнению с исходным состоянием [14].

Таким образом, за последнее время нами были проведены очень объемные работы по изучению катодной электролитно-плазменной обработки, по выявлению закономерностей формирования структур-

но-фазового состояния и установления оптимальных режимов способа ЭПО для ряда сталей. При исследовании данной технологии получен внушительный объем экспериментальных данных ЭПО с корреляцией эксплуатационных свойств, которые и способствуют дальнейшему продвижению, модернизаций и изучений данной технологии.

2.3 Образование диффузионного слоя на примере электролитно-плазменной цементации стали 20Х

В разделе представлены некоторые наши результаты электролитно-плазменной цементации стали 20Х для исследования механизма образования диффузионного слоя. В качестве образцов для испытания мы выбрали сталь 20Х, которая широко используется в промышленности для изготовления таких деталей как: втулки, шестерни, обоймы, и т.д. для которых требуются высокая поверхностная твердость и невысокая прочность сердцевины, детали, работающие в условиях износа при трении [8]. Химический состав стали 20Х согласно ГОСТ 4543-71: С (0,17–0,24%), Si (0,17–0,37%), Mn (0,35–0,65%), S 0,04%, P 0,04%, Ni 0,3%, Cr 0,7%, Cu 0,25%, As 0,08%, Fe ~98%.

Перед началом эксперимента поверхность образцов, вырезанных из прутков стали 20Х (размер $2 \times 2 \times 1$ см³) была отшлифована на шлифовальной бумаге с зернистостью от Р100 до Р2000, с последующей полировкой алмазной пастой размером 0,25–0,5 мкм и очищена этиловым спиртом.

Экспериментальные работы были проведены на установке ЭПХТО, собранной на базе ТОО Plasmascience (г. Усть-Каменогорск, РК). Общий вид и схематичное изображение установки ЭПХТО приведены на рисунке 6.

Установка ЭПХТО состоит из источника питания в виде мощного выпрямителя, дающего на выходе максимальное значение 360В/100А в виде постоянного тока, и электродов (анода и активного катода).

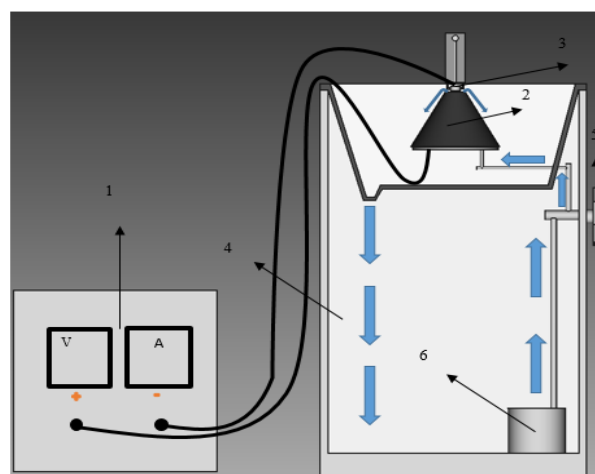
Катодом служит деталь, анод представлен в форме круглой пластины, имеющей группу отверстий для равномерного распределения и прохождения электролита (рисунок 7а). В качестве электролита для электролитно-плазменной цементации (ЭПЦ) был использован водный раствор (дистиллированная вода) кальцинированной соды (Na_2CO_3) и 2 карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) (масс. %), который считается более эффективным и оптимальным для образования устойчивой плазмы. Соотношения компонентов электролита приведены в таблице 5.

Таблица 5. Соотношение компонентов электролита, использованного при ЭПЦ

№	Исходный материал	Состав электролита
1	20Х	10% Na_2CO_3 (кальцинированная сода), 20% $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (глицерин), 70% дистиллированная вода
2	20Х	10% Na_2CO_3 (кальцинированная сода), 10% $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (карбамид), 10% $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (глицерин), 70% дистиллированная вода
3	20Х	10% Na_2CO_3 (кальцинированная сода), 20% $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (карбамид), 70% дистиллированная вода

Анод расположен внутри электролитической ячейки с крышкой в виде усеченного конуса (рисунок 7б). Конус имеет верхнее отверстие с диаметром $D=25$ мм для равномерной подачи электролита.

В начале эксперимента активный электрод (катод) был частично погружен в электролит на 1–2 мм и рядом помещена термопара для измерения температуры электролита около активного электрода. Так как цементацию проводят в области существования аустенита, из-за малой растворимости углерода в феррите, очень важно достижение температуры образования фазы аустенита и дальнейшее ее поддержание для насыщения поверхности углеродом.



1 – источник постоянного тока; 2 – анод, 3 – катод,
4 – ванна для электролита; 5 – кран для регулировки
потока электролита; 6 – насос для циркуляции электролита

Рисунок 6. Общий вид (а) и схема (б) установки электролитно-плазменной химико-термической обработки (ЭПХТО)

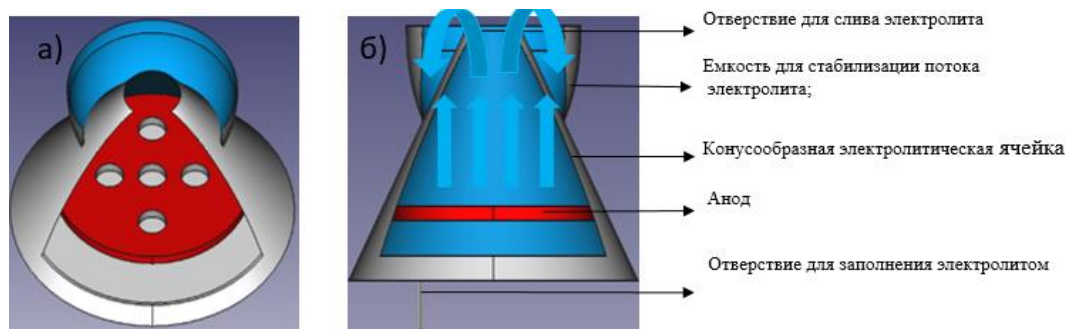


Рисунок 7. 3D-модель сопла плазматрона в разрезе и с потоком электролита

Для начала подавалось напряжения на электроды от постоянного источника питания напряжением в 320 В в течение 3 с для нагрева электролита и достижения температуры образования фазы аустенита, далее подавалось вторая ступень напряжения в 200 В с продолжительностью 5 минут для поддержания температуры обработки.

Экспериментальные исследования были проведены на базе Научно-исследовательского центра «Инженерия поверхности и трибология» Восточно-Казахстанского университета им. С. Аманжолова (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра X'PertPro (Philips, Нидерланды) с излучением $\text{CuK}\alpha$ при 40 кВ и 30 мА, параметры съемки $35^\circ < 2\theta < 85^\circ$ с шагом $0,02^\circ$, время выдержки 5 с. Обработка данных и количественный анализ проводилась с использованием программного обеспечения PowderCell 2.4. Микроструктуру образцов выявили химическим способом травления с применением 4%-ного раствора азотной кислоты (HNO_3) в этиловом спирте. Изучение микроструктуры проводили на оптическом металлографическом микроскопе Altami 5C (РФ) в отраженном свете при светлом поле. Сканирующий электронный микроскоп (TESCAN MIRA, КарУ имени академика Е.А. Букетова, г. Караганда) использовался для изучения структуры при $\times 4000$, $\times 10000$ увеличениях. Для определения твердости по глубине образцов использовали микроизмеритель твердости по Виккерсу (Метолаб 502, РФ), оснащенный алмазным индентором и датчиком нагрузки до 1000 г.

На рисунке 8 приведен фрагмент микроструктуры поперечного шлифа стали 20Х, после плазменно-электролитической цементации. Структура поперечного слоя состоит из трех зон: 1) на поверхности обработанного слоя видно цементованный поверхностный слой толщиной в среднем $\sim 20\text{--}30$ мкм, состоящий из феррита, мартенсита, цементита Fe_3C и карбидных включений. Структура слоя меняется по направлению вглубь образца. 2) Далее обнаруживается зона термического влияния, в основном состоящая из феррита с цементитной сеткой и остаточного аустенита. 3) Далее идет матрица основного материала, состоящая из феррита и перлита. Различие в строении

цементованного слоя и изменение его структуры по мере удаления от поверхности вглубь образца становится еще более заметным при большем увеличении. Углерод является легким элементом, поэтому более точная идентификация углерода и определение количественных характеристик на РЭМ требует использования соответствующих фильтров.

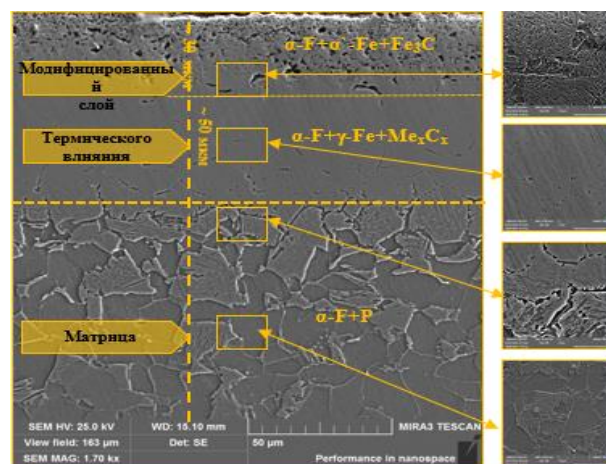


Рисунок 8. Снимок поперечного сечения образца стали 20Х после ЭПЦ. $\alpha\text{-F}$ – феррит, P – перлит, $\alpha'\text{-Fe}$ – мартенсит, $\gamma\text{-Fe}$ – остаточный аустенит, Fe_3C – цементит, Fe_7C_3 , Me_xC_x – карбиды железа и легирующих элементов

При распаде аустенита выделившийся углерод входит в химическое соединение с железом, образуя карбид железа Fe_3C , называемый цементитом, поэтому при более низких температурах сталь состоит из двух компонентов: феррита (почти чистого железа), содержащего ничтожно малое количество углерода (до 0,003%), и цементита. Феррит весьма мягок и пластичен, цементит же очень тверд и хрупок.

В исходном состоянии микротвердость поверхности образца стали 20Х (рисунок 9а) равнялась ~ 150 HV, после ЭПЦ увеличилась до ~ 660 HV, что по литературным данным – характерная твердость цементита. При исследовании микротвердости поперечного сечения стали 20Х (рисунок 9а), было обнаружено градиентное изменение твердости поверхности образца, с последующим снижением микротвердости вглубь материала. Это объясняется зонально-

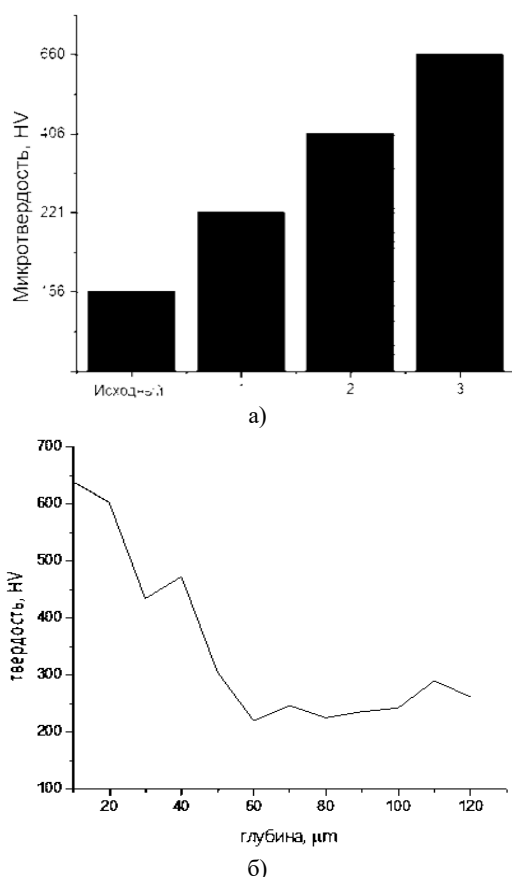


Рисунок 9. Микротвердость поверхности стали 20Х до и после ЭПЦ (а) и график твердости поперечного сечения образца №3 (б)

стью структуры при ЭПЦ, что является типичным для способа ЭПО. Цементит является карбидом железа Fe_3C , кристаллизующимся в ромбической системе и характеризующимся высокой твердостью и износостойкостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований:

– установлено, что электролитно-плазменная обработка является одним из универсальных методов обработки металлов, с применением которого, в зависимости от режимов и выбора электролита, можно производить различные виды модификаций стали;

– выявлено что, способ ЭПО дает хорошую результативность при обработке поверхности сталей, также по сравнению с традиционными методами термообработки имеет ряд преимуществ в технологическом плане (энергосбережение, существенно сокращение продолжительности обработки, экологичность);

– показано что, структура поперечного сечения стали после ЭПЦ характеризуется зональностью, общая толщина диффузионного слоя составляет в среднем ~80 мкм, где толщина модифицированного слоя ~50 мкм, состоящая из фаз: α -Fe – феррита, P – перлита, α' -Fe – мартенсита, Fe_3C – цементита;

– обнаружено что, при ЭПЦ стали 20Х микротвердость увеличилась в 3,5 раза по сравнению с исходным состоянием, за счет формирования упрочняющих фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан № AP09058547 «Разработка промышленной установки для электролитно-плазменной химико-термической обработки деталей из конструкционных сталей».

ЛИТЕРАТУРА

1. Корецкий Я. Цементация стали // Государственное союзное издательство судостроительной промышленности. – 1962.
2. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей // Техносфера. – 2012. – С. 6.
3. Гуляев А.П. Металловедение // Металлургия. – 1986. – С. 284.
4. Рахадиллов Б.К., Сагдолдина Ж.Б., Журерова Л.Г., Байжан Д.Р., Кожанова Р.С. Модификация поверхности стали 30ХГСА с применением электролитно-плазменного термоциклического упрочнения // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 15-й Междунар. научн.-техн. конф г. Минск. – 2022. – С. 610–616.
5. Белкин П. Н., Кусманов С. А. Электролитно-плазменная цементация металлов и сплавов // Костромской государственный университет. – 2020. – № 56(5). – С. 40–74. <https://doi.org/10.5281/zenodo>
6. Словецкий Д. И., Терентьев С. Д., Плеханов В. Г. Механизм плазменно-электролитного нагрева металлов // ТВТ. – 1986. Т. 24. – № 2. – С. 353–363.
7. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 122(2–3). – С. 73–93.
8. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х томах. Т. I // Москва: Техносфера – 2011. – С. 45.
9. Попов А.И., Тютяев М.И., Радкевич М.М., Новиков В.И. Анализ тепловых явлений при струйной фокусированной электролитно-плазменной обработке // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2016. – № 4(254). – С. 142–150.
10. Belkin P. N., Ganchar V. I., Davydov A. D., Dikuser A. I., Pasinkovskii E. A. Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces // Surfaces Engineering and Applied Electrochemistry. – 1997. – No. 2. – P. 1–15.
11. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1 // Машиностроение. – 1996. – С. 138.
12. Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. //М.: Металлургия. – 1986. – С. 440.

13. Çavuşlu, F., Usta M. Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron // *Applied Surface Science*, – 2011. – No. 257(9). P. 4014–4020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.167>
14. Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Батырбеков Э.Г., Манабасва А.Б. Повышение износостойкости быстрорежущих сталей электролитно-плазменным азотированием // *Вестник КазНУ*. – 2014. – №1 (48) – С. 53–59.
15. Рахадиллов Б.К., Журерова Л.Г., Павлов А.В., Виелеба В.К. Электролитно-плазменная поверхностная закалка низколегированных сталей 65Г и 20ГЛ // *Вестник Карагандинского университета*. – 2016. – № 4(84). – С. 8–13.
16. Rakhadilov B.K., Tabiyeva Y.Y., Uazyrkhanova G.K., Zhurerova L.G., Popova N.A. Effect of electrolyte-plasma surface hardening on structure wheel steel 2 // *Bulletin of the karaganda university. Physics series* – 2020. – No. 2(98). – P. 68–74. <https://doi.org/10.31489/2020Ph2/68-74>
17. Baizhan D., Rakhadilov B., Zhurerova L., Tyurin Y., Sagdoldina ZH., Adilkanova M., Kozhanova R. Investigation of Changes in the Structural-Phase State and the Efficiency of Hardening of 30CrMnSiA Steel by the Method of Electrolytic Plasma Thermocyclic Surface Treatment // *Coatings*. – 2022. – V.12. <https://doi.org/10.3390/coatings12111696>
18. Skakov M., Kurbanbekov Sh., Scheffler M. Influence of Regimes Electrolytic Plasma Cementation on the Mechanical Properties of Steel 12Cr18Ni10Ti // *Key Engineering Materials*. – 2013. – V. 531–532. – P. 173–177. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.531-532.173>
19. Rakhadilov B.K., Zhurerova L.G., Scheffler M., Khasenov A.K. Change in high-temperature wear resistance of high-speed steel by plasma nitriding // *Вестник Карагандинского университета*. – 2018. – № 3(91). – P. 59–65.
20. Попова Н.А., Журерова Л.Г., Никоненко Е.Л., Скаков М.К. Фазовые превращения в стали 30ХГС под действием электролитно-плазменной нитроцементации // *Вестник Томского государственного университета*. – 2016. – № 1. – С. 60–70.
21. Скаков М.К., Батырбеков Э.Г., Журерова Л.Г. Технология плазменно-электролитического борирования поверхности стали 30ХГСА // *Вестник КазНТУ*. – 2015. – № 3. – С. 377–384.
5. Belkin P. N., Kusmanov S. A. Elektrolitno-plazmennaya tsementatsiya metallov i splavov // *Kostromskoy gosudarstvennyy universitet*. – 2020. – No. 56(5). – P. 40–74. <https://doi.org/10.5281/zenodo>
6. Slovetskiy D. I., Terent'ev S. D., Plekhanov V. G. Mekhanizm plazmenno-elektrolitnogo nagreva metallov // *TVT*. – 1986. Т. 24. – No. 2. – P. 353–363.
7. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 122(2–3). – P. 73–93.
8. Suminov I.V., Belkin P.N., Epel'fel'd A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov. V 2-kh tomakh. T. I // *Moscow: Tekhnosfera* – 2011. – P. 45.
9. Popov A.I., Tyukhtyaev M.I., Radkevich M.M., Novikov V.I. Analiz teplovykh yavleniy pri struynoy fokusirovannoy elektrolitno-plazmennoy obrabotke // *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Cankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*. – 2016. – No. 4(254). – P. 142–150.
10. Belkin P. N., Ganchar V. I., Davydov A. D., Dikuser A. I., Pasinkovskii E. A. Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces // *Surfaces Engineering and Applied Electrochemistry*. – 1997. – No. 2. – P. 1–15.
11. Lyakishev N. P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem. T.1 // *Mashinostroyeniye*. – 1996. – P. 138.
12. Bannykh O. A., Budberg P. B., Alisova S. P. i dr. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza. // *Moscow: Metallurgiya*. – 1986. – P. 440.
13. Çavuşlu, F., Usta M. Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron // *Applied Surface Science*, – 2011. – No. 257(9). P. 4014–4020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.167>
14. Skakov M.K., Rakhadilov B.K., Bатырбеков E.G., Manapbaeva A.B. Povyschenie iznosostoykosti bystrore-zhushchikh staley elektrolitno-plazmennym azotirovaniem // *Vestnik KazNU*. – 2014. – No. 1 (48) – P. 53–59.
15. Rakhadilov B.K., Zhurerova L.G., Pavlov A.V., Viелеба V.K. Elektrolitno-plazmennaya poverkhnostnaya zakalka nizkolegirovannykh staley 65G i 20GL // *Vestnik Karagandinskogo universiteta*. – 2016. – No. 4(84). – P. 8–13.
16. Rakhadilov B.K., Tabiyeva Y.Y., Uazyrkhanova G.K., Zhurerova L.G., Popova N.A. Effect of electrolyte-plasma surface hardening on structure wheel steel 2 // *Bulletin of the karaganda university. Physics series* – 2020. – No. 2(98). – P. 68–74. <https://doi.org/10.31489/2020Ph2/68-74>
17. Baizhan D., Rakhadilov B., Zhurerova L., Tyurin Y., Sagdoldina ZH., Adilkanova M., Kozhanova R. Investigation of Changes in the Structural-Phase State and the Efficiency of Hardening of 30CrMnSiA Steel by the Method of Electrolytic Plasma Thermocyclic Surface Treatment // *Coatings*. – 2022. – V. 12. <https://doi.org/10.3390/coatings12111696>
18. Skakov M., Kurbanbekov Sh., Scheffler M. Influence of Regimes Electrolytic Plasma Cementation on the Mechanical Properties of Steel 12Cr18Ni10Ti // *Key Engineering Materials*. – 2013. – V. 531–532. – P. 173–177. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.531-532.173>

REFERENCES

19. Rakhadilov B.K., Zhurerova L.G., Ssheffler M., Khasenov A.K. Change in high-temperature wear resistance of high-speed steel by plasma nitriding // Vestnik Karagandinskogo universiteta. – 2018. – No. 3(91). – P. 59–65.
20. Popova N.A., Zhurerova L.G., Nikonenko E.L., Skakov M.K. Fazovye prevrashcheniya v stali 30KhGS pod deystviem elektrolitno-plazmennoy nitrotsementatsii // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2016. – No. 1. – P. 60–70.
21. Skakov M.K., Bатыrbekov E.G., Zhurerova L.G. Tekhnologiya plazmenno-elektroliticheskogo borirovaniya poverkhnosti stali 30KhGSA // Vestnik KazNTU. – 2015. – No. 3. – P. 377–384.

БОЛАТТАРДЫ ЭЛЕКТРОЛИТТІК-ПЛАЗМАЛЫҚ ХИМИЯЛЫҚ-ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ ТӘСІЛІНІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ МЕН ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ МҮМКІНДІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Д. Г. Сүлюбаева^{1,2}, Б. К. Рахадиллов^{1,2}, Н. Е. Бердімуратов^{2*}, З. А. Сатбаева²

¹ ЖШС «PlasmaScience», Өскемен, Қазақстан

² «Беттік инженерия және трибология» ғылыми-зерттеу орталығы
Сарсен Аманжолов атындағы ШҚУ, Өскемен, Казқстан

*Байланыс үшін E-mail: nurbol.ber@gmail.com

Бүгінгі күнде әлемде машина жасауда құрылымдық болаттардан жасалған бөлшектерге қойылатын өзекті талаптардың бірі қаттылық пен тозуға төзімділіктің жақсартылған параметрлері болып табылады. Электродитті-плазмалық химиялық-термиялық өндеу бұл мәселенің ең жақсы шешімдерінің бірі деп айтуға болады, өйткені өндеуден кейін болаттың бетікі бөлігі өзгертіліп, ал бөліктің өзегі соққы жүктемесіне төзімділік үшін тұтқыр күйде қалады. Электродитті-плазмалық химиялық-термиялық өндеу әдісі энергия мен материалдарды үнемдеу жағынан тиімді болып саналады. Бұл жұмыста болаттарды электродиттік-плазмалық химиялық-термиялық өндеудің технологиялық мүмкіндіктері қарастырылған. Басқа авторлардың зерттеу нәтижелері зерттеліп, технологиялық параметрлердің, құрылымдық-фазалық күйдің өзгеруі және электродиттік-плазмалық химиялық-термиялық өндеудің микроқаттылықтың жақсаруына әсері талданған. Электродит ретінде 70% дистилденген суда 10% кальциленген сода (Na_2CO_3), 20% карбамид ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) ерітіндісі қолданылды. Электродиттік-плазмалық цементтеуден кейінгі болаттың көлденең қимасы аймақтық құрылымға ие екендігі анықталып, қалыңдығы ~50 мкм болатын модификацияланған α -Fe, α' -Fe, Fe_3C қабат тұрақтыны анықталды. 20X болаттың электродиттік-плазмалық өндеуден кейінгі микроқаттылығы бастапқы күйден ~3,5 есе өсті.

Түйін сөздер: болат, электродитті-плазмалы химия-термиялық өндеу, микроқаттылық, электродит, цементтеу.

RESEARCH OF THE CURRENT STATE AND TECHNOLOGICAL OPPORTUNITIES OF ELECTROLYTE-PLASMA CHEMICAL HEAT TREATMENT OF STEELS

L. G. Sulyubayeva^{1,2}, B. K. Rakhadilov^{1,2}, N. E. Berdimuratov^{2*}, Z. A. Satbaeva²

¹ PlasmaScience LLP, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

² Research Center «Surface Engineering and Tribology», Sarsen Amanzholov
East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

*E-mail for contacts: nurbol.ber@gmail.com

In the modern world, one of the most important requirements for the production of structural steel parts in machine building is improved hardness and wear resistance. Electrolyte-plasma chemical-thermal treatment is one of the best solutions for this problem, as the surface of steel is modified while the core of the part remains in a ductile state for resistance to impact loading, and this method is resource-saving due to the saving of energy and material consumption. In the present work the questions of technological possibilities of the method of electrolyte-plasma chemical heat treatment of steels are considered. The research results of other authors have been studied, and the analysis of the influence of technological parameters on the change of structural-phase state and improvement of microhardness at electrolyte-plasma chemical heat treatment has been given. Electrolyte-plasma carburizing of 20X steel was carried out at the electrolyte-plasma chemical heat treatment unit. A solution of 10% soda ash (Na_2CO_3), 20% urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in 70% distilled water was used as an electrolyte. It was found that the cross section of steel after electrolyte-plasma carburizing has a zonal structure, so the modified layer with a thickness of ~50 μm consists of α -Fe, α' -Fe, Fe_3C . After electrolyte plasma treatment of 20X steel, the microhardness increased ~3.5 times compared to the initial state.

Keywords: steel, electrolyte-plasma chemical-thermal treatment, microhardness, electrolyte, carbonization.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-192>

**Исправление к статье
«ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДЕСОРБЦИИ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ
ИЗ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ СТЕНКИ ТОКАМАКА КТМ»**

**Е. Ю. Тулубаев, Ю. В. Понкратов, Ю. Н. Гордиенко, В. С. Бочков,
К. К. Самарханов, С. В. Толмачев, А. Н. Служанов, И. С. Карамбаева**

Вестник НЯЦ РК. 2021; 1(85):40–47

На стр. 46 в разделе «Заключение» вместо:

«Работа выполнена в рамках реализации НТП КТМ по теме «Разработка и экспериментальное обоснование инновационных технологий для создания термоядерного реактора»

следует читать:

«Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Научно-техническое обеспечение экспериментальных исследований на казахстанском материаловедческом токамаке КТМ» (ИРН – BR09158585).»

Оригинальная статья может быть найдена по ссылке <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-40-47>.

**Мақаланы түзету
«КТМ ТОКАМАГЫНЫҢ БІРІНШІ ҚАБЫРҒАСЫНЫҢ ГРАФИТ ЭЛЕМЕНТТЕРІНЕН
АТМОСФЕРАЛЫҚ ГАЗДАРДЫҢ ДЕСОРБЦИЯСЫ БОЙЫНША ЭКСПЕРИМЕНТТЕР»**

**Е.Ю. Тулубаев, Ю.В. Понкратов, Ю.Н. Гордиенко, В.С. Бочков,
Қ.Қ. Самарханов, С.В. Толмачев, А.Н. Служанов, И.С. Карамбаева**

ҚР ҰЯО жариясы. 2021; 1(85):40–47

46-бетте «Қорытынды» бөліміндегі:

«Работа выполнена в рамках реализации НТП КТМ по теме «Разработка и экспериментальное обоснование инновационных технологий для создания термоядерного реактора» дегенді

«Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Научно-техническое обеспечение экспериментальных исследований на казахстанском материаловедческом токамаке КТМ» (ИРН – BR09158585).» деп оқу қажет.

Түпнұсқа мақаланы <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-40-47> сілтемесі арқылы табуға болады.

**Erratum to:
« EXPERIMENTS ON DESORPTION OF ATMOSPHERIC GASES
FROM GRAPHITE ELEMENTS OF THE KTM TOKAMAK'S FIRST WALL »**

**Ye.Yu. Tulubayev, Yu.V. Ponkratov, Yu.N. Gordienko, V.S. Bochkov,
K.K. Samarkhanov, S.V. Tolmachev, A.N. Sluyanov, I.S. Karambayeva**

NNC RK Bulletin. 2021; 1(85):40–47

Page 46, in the section “Conclusion” instead of:

«Работа выполнена в рамках реализации НТП КТМ по теме «Разработка и экспериментальное обоснование инновационных технологий для создания термоядерного реактора»

should read:

«Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Научно-техническое обеспечение экспериментальных исследований на казахстанском материаловедческом токамаке КТМ» (ИРН – BR09158585).»

The original article can be found at <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-40-47>.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-193>

**Исправление к статье
«РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПЛАЗМЕННЫХ РАЗРЯДОВ
НА ТОКАМАКЕ КТМ»**

С. А. Жүнісбек, Б. Ж. Чектыбаев, А. Д. Садыков, А. А. Жаксыбаева, Қ. Жәніс, Ә. Н. Мадиянова

Вестник НЯЦ РК. 2021; 4(88):10–15

На стр. 14 в конце текста перед разделом «REFERENCES»

следует добавить:

«This research was funded by the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan (BR09158585).»

Оригинальная статья может быть найдена по ссылке <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-40-47>.

**Мақаланы түзету
«ҚТМ ТОКАМАК ПЛАЗМА РАЗРЯДТАРЫН СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ӨЛШЕУДІҢ НӘТИЖЕЛЕРІ»**

С. А. Жүнісбек, Б. Ж. Чектыбаев, А. Д. Садыков, А. А. Жаксыбаева, Қ. Жәніс, Ә. Н. Мадиянова

ҚР ҰЯО жаршысы. 2021; 4(88):10–15

14-бетте «REFERENCES» бөлімінің алдындағы мәтіннің соңына келесі сөйлемді

қосу қажет

«This research was funded by the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan (BR09158585).»

Түпнұсқа мақаланы <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-4-10-15> сілтемесі арқылы табуға болады.

**Erratum to:
«RESULTS OF SPECTROSCOPIC MEASUREMENTS OF PLASMA DISCHARGES
AT THE KTM TOKAMAK»**

S. A. Zhunisbek, B. Zh. Chektybaev, A. D. Sadykov, A. A. Zhaksybaeva, K. Zhenis, A. N. Madiyanova

NNC RK Bulletin. 2021; 4(88):10–15

Page 14, at the end of the text prior to the section «REFERENCES»

should be added:

«This research was funded by the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan (BR09158585).»

The original article can be found at <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-4-10-15>.

СПИСОК АВТОРОВ

- Akatan K., 96, 111
Aubakirova R. A., 111
Beisebekov M. M., 96, 111
Gerasimova E., 111
Imangazinova Zh., 96
Kabdrakhmanova A. K., 111
Kabdrakhmanova S. K., 96, 111
Kantay N., 96
Kozlovskiy A. L., 160
Maussumbayeva A. M., 111
Oksikbaev B., 111
Sagdollin Zh., 96
Selenova B. S., 96
Shaimardan E., 96, 111
Shakirzyanov R. I., 160
Sydykbaeva S., 96
Trukhanov A. V., 160
Zdorovets M. V., 160
Zhumatayeva I. Zh., 160
Абызбекова Г. М., 103
Ажаев Г. С., 13
Азат С., 72, 103
Айманова Н. А., 129
Айткулов М. Т., 91, 148
Акилбеков А., 48
Акылбекова А. Д., 121
Аликулов Ш. А., 25
Алимханова А. Н., 129
Аралбаева Г., 48
Артамонов Ю. Е., 40
Аскербеков С. К., 137
Аскар Д. М., 5
Аханов А. М., 91
Баймуханов З. К., 121
Байтелесов С. А., 25
Баубекова Г. М., 121
Баяндинова М. Б., 168
Бейсебаев А. О., 91
Бердімуратов Н. Е., 182
Божко В. В., 40
Бочков В. С., 192
Бугыбай Ж. Т., 148
Бугыбай Ж. Т., 91
Буйткенов Д. Б., 168
Вурим А. Д., 174
Гизатулин Ш. Х., 91
Гордиенко Ю. Н., 192
Гурин А. Н., 148
Даулетбекова А. К., 48, 121
Джунисбекова Д. А., 121
Ерболатова Г. У., 168
Жаксыбаева А. А., 193
Жамалдинов Ф. Ф., 40
Жанткеев Ұ. Е., 72
Жаркынбек Т. Е., 5
Женіс Қ., 193
Жолдыбаев А. К., 153
Жумабаев А. М., 129
Журерова Л. Г., 168
Жүнісбек С. А., 193
Заурбекова Ж. А., 137
Захаров В. А., 148
Калкен А. Т., 129
Карамбаева И. С., 192
Кәкімжанов Д. Н., 168
Кириков А., 48
Киселев К. С., 91
Кожамметов Е. А., 81
Козловский А. Л., 33
Кривицкий П. Е., 40
Кудайбергенов К. К., 72
Кулаков А. В., 148
Кунгуров Ф. Р., 25
Кушербаева Н. Н., 153
Қабдылқақов Е. А., 63
Мадиянова Ә. Н., 193
Марченко И. О., 54
Марченко О. О., 54
Матаев М. М., 72
Машенцева А. А., 129
Медведева З. В., 148
Мережко Д. А., 5
Мережко М. С., 5
Миниязов А. Ж., 81
Мухамедиев А. К., 174
Мухамедова Н. М., 81
Нурпейсова Д. Т., 129
Оспанова Ж., 48
Понкратов Ю. В., 192
Прозоров А. А., 174
Прозорова И. В., 174
Рахадиллов Б. К., 168, 182
Рахатов Д. Ж., 5
Рисс П., 148
Романова Н. К., 91
Садыков А. Д., 193
Сайлауханұлы Е., 72
Сайранбаев Д. С., 148
Самарханов К. К., 192
Сатбаева З. А., 182
Сейтжапар Н. Г., 129
Слуянов А. Н., 192
Субботин С. Б., 54
Сулюбаева Л. Г., 182
Сураев А. С., 63
Таджибаев Д. П., 25
Тауанов Ж. Т., 72
Тожибоев Д. Д., 25
Толмачев С. В., 192
Тоштай Қ., 72, 103
Тулубаев Е. Ю., 192
Уркунбай А. С., 81
Фаурат А. А., 13
Хаметова А., 33
Цай К. В., 5
Чакрова Е. Т., 148
Чектыбаев Б. Ж., 193
Чернов А. А., 40
Чихрай Е. В., 137
Шаймерденов А. А., 91
Шайторов В. Н., 153
Шакенов Е. З., 13
Шлимас Д. И., 33
Шульга М. В., 153
Шынжырбай Қ. Ш., 72
Ю В. К., 5

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Статьи для публикации в журнале отправляются авторами после регистрации на веб-сайте журнала в электронном виде в формате MS WORD (.docx), а после принятия решения о публикации статьи редакцией (по окончании процесса проверки и рецензирования) – и в виде печатной копии окончательной редакции статьи с согласием авторов на публикацию и их подписями (по почте, курьером и пр. в адрес редакции).

Текст печатается на листах формата А4 (210×297 мм) с полями: сверху 30 мм; снизу 30 мм; слева 20 мм; справа 20 мм, на принтере с высоким разрешением (600–2400 dpi). Горизонтальное расположение листов не допускается.

Используйте шрифт Times New Roman высотой 10 пунктов. Пожалуйста, используйте встроенные стили заголовков (Заголовок 1, 2...) только для названия статьи и заголовков подразделов, и не используйте их для обычного текста, таблиц и подписуемых подписей.

В левом верхнем углу первой страницы должен быть указан индекс УДК. Название статьи печатается ниже заглавными буквами, в одном абзаце. После этого печатается текст краткой аннотации на языке статьи (100–3000 символов), и отдельной строкой (после фразы Ключевые слова:) – ключевые слова (5–10). Далее, со следующего абзаца – основной текст, содержащий разделы: Введение, Основную часть и Результаты (возможно, с подразделами), Заключение. После текста статьи приводится список литературы (на языках оригиналов) и блоки «название статьи, аннотация, ключевые слова» на двух оставшихся языках.

Обратите внимание, что ФИО авторов и представляемые организации в статье указывать не нужно, т.к. статьи проходят двойное «слепое» рецензирование. Эту информацию необходимо будет заполнить на трех языках (русском, казахском, английском) в форме на веб-сайте при подаче статьи. Рекомендуем заранее подготовить ее в виде отдельного документа с таблицами по образцу (см. ОБРАЗЕЦ на следующей странице) и приложить к статье.

Для текста статьи используйте одинарный межстрочный интервал, между абзацами не нужно вставлять пустые абзацы и строки.

Не используйте таблицы для расположения иллюстраций и подписуемых подписей, а также средства рисования MS Word поверх иллюстраций.

Максимально допустимый объем статьи – 10 страниц.

При написании статей необходимо придерживаться следующих требований:

- Окончательная редакция статьи, прошедшая рецензирование и допущенная к публикации, должна содержать блоки на трех языках – казахском, английском и русском, с указанием названия статьи, фамилий, имен, отчеств авторов, полного названия организаций, городов и стран местонахождения, которые они представляют, аннотации (объемом 100–3000 символов, включая знаки препинания и пробелы), и ключевых слов (5–10).
- Ссылки на литературные источники даются в тексте статьи цифрами в квадратных [...] скобках по мере упоминания. Список литературы приводится по ГОСТ 7.1-2003.
- Пожалуйста, не используйте механизм автоматической нумерации (поля) MS Word для нумерации ссылок на литературу, списков, рисунков и таблиц – используйте обычный текст;
- Иллюстрации (графики, схемы, диаграммы) должны быть выполнены на компьютере (ширина рисунка 8 или 14 см). Особое внимание обратите на надписи на рисунке – они должны быть различимы при уменьшении до указанных выше размеров. Файлы рисунков должны быть представлены отдельно в одном из растровых – .tif, .png (для схем и рисунков с надписями), .jpg (для фото) с разрешением 300 dpi (~1000 px для рисунков шириной 8 см и ~1800 px для рисунков шириной 14 см) или векторных – .svg, .wmf, .emf форматах. Названия файлов должны соответствовать положению в статье (напр. Рисунок 1-a.tif). Для надписей на рисунках предпочтительно использовать шрифт Arial Narrow или аналогичный (узкий шрифт без засечек).
- Математические формулы в тексте должны быть набраны как уравнения MS Word или формулы MathType. Следует нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки в тексте.
- Текст должен быть тщательным образом выверен и отредактирован. Бумажная версия статьи должна быть в конце подписана авторами.

К статье прилагаются следующие документы:

- 1) *Сопроводительное письмо от авторов*, в котором должны содержаться сведения о том, что статья может быть опубликована в открытой печати, ранее не была опубликована, не находится на рассмотрении на предмет публикации в других изданиях, статья не содержит информации, способной привести к конфликту интересов.
- 2) *Файлы рисунков*.

Название статьи, аннотация, ключевые слова, а также сведения обо всех авторах статьи заполняются на 3-х языках (русском, казахском, английском) в форме на сайте при подаче статьи (эту информацию также желательно приложить к статье в виде отдельного файла – см. ОБРАЗЕЦ на следующей странице).

Дополнительную актуальную информацию по оформлению, подготовке статей, авторским правам, регистрации можно получить на веб-сайте журнала в разделе **Правила для авторов** (<https://journals.nnc.kz/jour/about/submissions>).

Статьи, оформление которых не соответствует указанным требованиям, к публикации не допускаются.

ОБРАЗЕЦ

Название статьи (на русском языке)

Таблица 1. Авторы (на русском языке)

Порядковый номер автора статьи	Фамилия	Имя полностью	Отчество полностью (если имеется)	Должность	Ученая степень	Телефон (без скобок, пробелов и дефисов)	Электронная почта	Номера организаций, которые представляет автор (из таблицы 2)
1	Иванов	Иван	Иванович	доцент	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Петров	Петр	Петрович	зав. лаб.	к.ф.-м.н.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на русском языке)

Порядковый номер организации	Наименование	Полный почтовый адрес (индекс, страна, город, улица, дом)	Официальный веб-сайт (если имеется)
1	Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева	010008, Республика Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева, 2	www.enu.kz
2	Астанинский филиал Института ядерной физики МЭ РК	010008, Республика Казахстан, г. Нур-Султан, пр. Абылай хана, 2/1	www.inp.kz

Название статьи (на казахском языке)

Таблица 1. Авторы (на казахском языке)

Мақала авторының реттік нөмірі	Тегі	Толық аты	Әкесінің толық аты (болса)	Лауазымы	Ғылыми дәрежесі	Телефоны (жақшасыз, бос орынсыз және дефиссіз)	Электрондық поштасы	Автор ұйымдарының нөмірлері (2-кестеден)
1	Иванов	Иван	Иванович	доцент	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Петров	Петр	Петрович	зертхана меңгерушісі	ф.-м.ғ.к.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на казахском языке)

Ұйымның реттік нөмірі	Атауы	Толық пошталық мекенжайы (индекс, ел, қала, көше, үй)	Ресми веб-сайт (болса)
1	Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті	010008, Қазақстан Республикасы, Нұр-Сұлтан қ., Сәтпаев көшесі, 2	www.enu.kz
2	ҚР ЭМ Ядролық физика институтының Астана филиалы	010008, Қазақстан Республикасы, Нұр-Сұлтан қ., Абылай хан даңғылы, 2/1	www.inp.kz

Название статьи (на английском языке)

Таблица 1. Авторы (на английском языке)

Order number of author's article	Surname	Full Name	Full Middle Name (if any)	Position	Academic degree	Telephone (free of brackets, gaps and hyphens)	E-mail	Numbers of organizations representing by author (from Table 2)
1	Ivanov	Ivan	Ivanovich	Associate professor	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Petrov	Peter	Petrovich	Chief of laboratory	Cand. of Phys. and Math. Sc.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на английском языке)

Order number of organization	Title	Full post address (zip code, country, city, street, house)	Official web-site (if any)
1	L.N. Eurasian National University	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, Satpayev st. 2	www.enu.kz
2	Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics ME RK	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, ave. Abylai Khan, 2/1	www.inp.kz

Примечание: если информация отсутствует – оставляйте соответствующие ячейки таблицы пустыми.

Ответственный секретарь к.ф.-м.н. В.А. Витюк
тел. +7 (722-51) 3-33-35, E-mail: VITYUK@NNC.KZ

Технический редактор И.Г. Перепелкин
тел. +7 (722-51) 3-33-33, E-mail: IGOR@NNC.KZ

Адрес редакции: 071100, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б
<https://journals.nnc.kz/jour>

© Редакция журнала «Вестник НЯЦ РК», 2023

Свидетельство о постановке на учет №17039-Ж от 13.04.2018 г.
Выдано Комитетом информации Министерства информации и коммуникаций Республики Казахстан

Тираж 300 экз.

Выпуск набран и отпечатан в типографии
Национального ядерного центра Республики Казахстан
071100, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б



