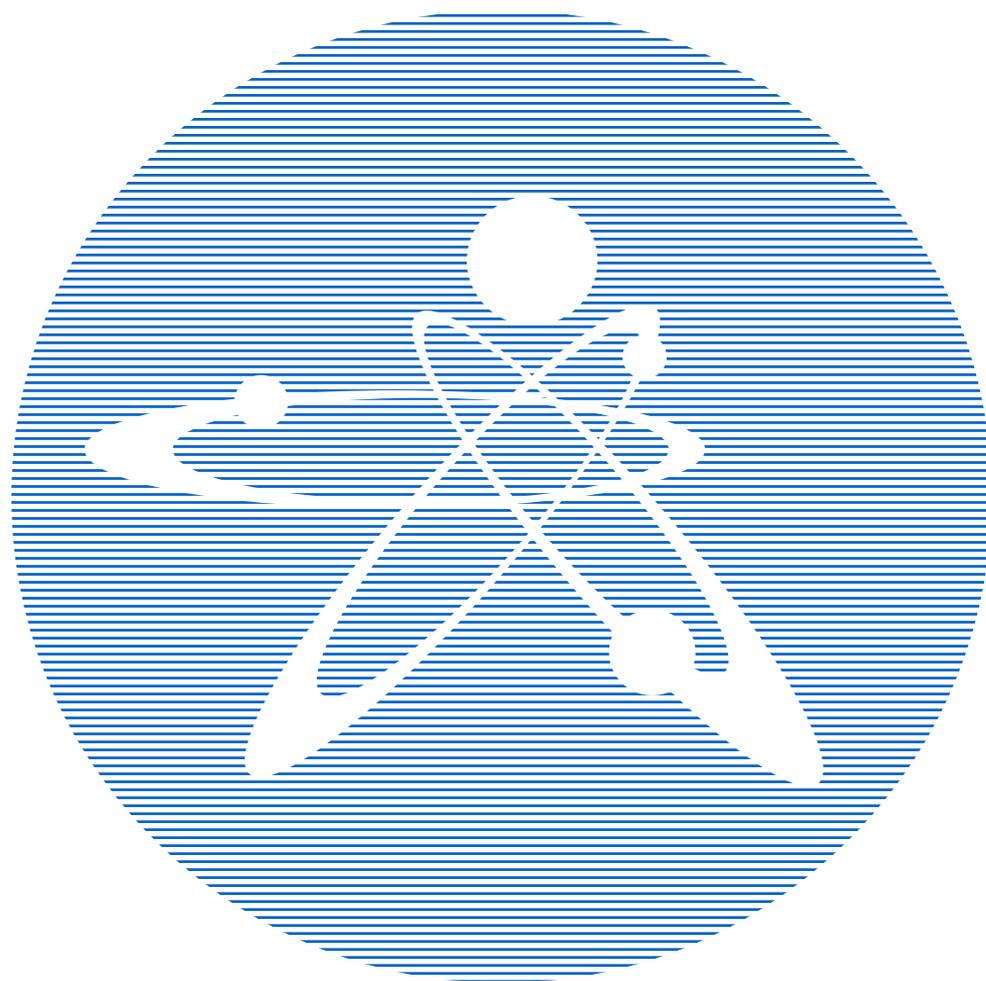


2024  
ВЫПУСК 2

ISSN 1729-7516

ЖЕЛІЗІНДІК  
Вестник

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



# **Вестник НЯЦ РК**

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВЫПУСК 2(98), ИЮНЬ 2024

*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

2(98) ШЫҒАРЫМ, МАУСЫМ, 2024 ЖЫЛ

## **NNC RK Bulletin**

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

ISSUE 2(98), JUNE 2024

**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

<b>АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПОЛЛЮТАНТОВ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ</b>	
Н. Е. Айкенова, С. Азат, У. К. Сарсембин, Ш. А. Карасаева.....	5
<b>SEARCH FOR STABLE STRUCTURES FOR THE NICKEL-SULFUR SYSTEM AND COMPARISON WITH THE IRON-SULFUR SYSTEM</b>	
A. B. Bazarbek, A. D. Akylbekova, A. A. Kissabekova, A. A. Nogai, A. T. Akilbekov .....	11
<b>ТЕМІЛЕЙТТІ СИНТЕЗ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ АЛЫНҒАН ЖАҢА НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ МАТЕРИАЛ</b>	
А. Д. Акылбекова, Г. Ф. Сарсехан, А. Б. Базарбек, Г. М. Аралбаева, Д. А. Джунисбекова, Б. Б. Майбазарова, А. А. Кисабекова .....	18
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РЕАКТИВНОСТИ РЕАКТОРА ИВГ.1М</b>	
Е. Б. Нуржанов, В. С. Гныря, А. С. Азимханов, И. К. Дербышев, И. В. Прозорова, Р. А. Иркимбеков, Ю. А. Попов, В. А. Витюк .....	27
<b>СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РЕКИ ЕРТИС В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ</b>	
Ш. Ж. Арынова, Г. С. Ажаев, К. К. Ахметов, В. П. Колпакова, Ж. К. Шаймарданов .....	34
<b>ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОДАЧИ ПРОВОЛОКИ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЭЛЕКТРО- ДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ СТАЛИ 30ХГСА</b>	
Б. К. Рахадиллов, А. Б. Шынарбек, Д. Н. Какимжанов, О. А. Степанова.....	43
<b>ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ</b>	
А. Камал, Д. Ныгметова, Б. Ергельдинов, А. Сатаева, Дж. Ким, С. Поулопоулос, Е. Архангельски .....	50
<b>БИОМАССАДАН НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ</b>	
Л. Е. Абдрахманова, Б. У. Рахимова, Е. А. Алтынов, Ұ. Е. Жантукеев, К. С. Бексейтова, С. Азат, К. К. Құдайбергенов, А. Дәулетбай, М. Нажипқызы, К. Мохаммад.....	56
<b>SiO<sub>2</sub>/Si ТРЕКТИК ТЕМІЛЭЙТІНДЕГІ ҚАЛАЙЫ ДИОКСИДІНІҢ НАНОСЫМДАРЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ, ЭЛЕКТРЛІК ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ</b>	
Д. А. Джунисбекова, А. К. Даулетбекова, З. К. Баймуханов, А. Д. Акылбекова, Г. М. Аралбаева, А. Б. Базарбек, Ж. Қ. Қойшыбаева .....	65
<b>ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СЕГРЕГАЦИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ</b>	
Б. С. Аманжулов, И. А. Иванов, А. Е. Рыскулов, В. В. Углов, А. Е. Курахмедов, А. Д. Сапар, Е. О. Унгарбаев, М. В. Колобердин .....	74
<b>СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОПРОВОЛОК ZnS</b>	
А. Д. Акылбекова, А. Ж. Мухатаева .....	84
<b>IMPLEMENTATION OF MAGNETRON SPUTTERING METHOD IN OBTAINING A RADIO-ABSORBING THIN FILM BASED ON CoC</b>	
N. V. Prokhorenkova, Al. M. Zhilkashinova, M. B. Abilev, I. A. Ocheredko, A. V. Pavlov, As. M. Zhilkashinova, L. Łatka.....	91
<b>MOVEMENT OF TANDEM MAGNETIC NANOPARTICLES IN AN ALTERNATING MAGNETIC FIELD</b>	
N. A. Beissen, G. B. Serikakhmetova, M. E. Abishev .....	99
<b>АВ-ІНІТІО РАСЧЕТЫ РОДИЙ ДОПИРОВАННОЙ (001) ПОВЕРХНОСТИ РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ BaTiO<sub>3</sub></b>	
Ж. Е. Закиева, Т. М. Инербаев, А. У. Абуова, Ф. У. Абуова, Н. А. Мерали, У. Ж. Толеген, Г. А. Каптагай.....	104

---

<b>STUDY OF AERIAL TRITIUM UPTAKE BY VEGETABLE CROPS UNDER CHAMBER AND FIELD CONDITIONS</b>	
Ye. N. Polivkina, Ye. S. Syssoyeva, A. V. Panitsky, L. V. Timonova, L. B. Kenzhina.....	110
<b>ИЗУЧЕНИЕ ВАРИАЦИИ УСЛОВИЙ НАПЫЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК MoCrN ПОКРЫТИЙ</b>	
Е. А. Кенжин, Д. И. Шлимас, А. М. Зикирина, А. Л. Козловский.....	120
<b>АНАЛИЗ КОНЦЕПЦИЙ РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА В РАЙОНАХ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ</b>	
М. К. Мукушева, С. В. Фесенко .....	128
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ TiO<sub>2</sub> ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГИБРИДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ</b>	
А. Ж. Адылканова, А. Б. Касымов, А. А. Бектемисов, О. А. Степанова, М. В. Ермоленко.....	135
<b>SiO<sub>2</sub>/Si ТРЕК ТЕМПЛАЙТТЕРІНДЕ МЫС СЕЛЕНИДІНІҢ НАНОСЫМДАРЫН АЛУ</b>	
Г. Ф. Сарсехан, А. Д. Акылбекова, З. К. Баймуханов, А. А. Амантаева, А. Б. Базарбек .....	141
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ ZrBe<sub>2</sub> В ПАРАХ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ</b>	
Ю. Н. Гордиенко, Т. В. Кульсартов, В. С. Бочков, Ж. А. Заурбекова, Ю. В. Понкратов, К. К. Самарханов, С. В. Ударцев.....	146
<b>ОЦЕНКА ДОЗОВЫХ НАГРУЗОК НА РАСТЕНИЯ ВОДОЕМОВ ТЕРРИТОРИИ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА</b>	
А. К. Айдарханова, А. В. Топорова, А. С. Мамырбаева, Н. В. Ларионова.....	156
<b>АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ВНЕДРЕНИЯ ГЕНЕРИРУЮЩИХ МОЩНОСТЕЙ НА БАЗЕ МАЛЫХ МОДУЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН</b>	
Д. Б. Зарва, В. А. Витюк, В. А. Поспелов, С. А. Мукенева, М. Б. Шарипов, А. В. Гулькин.....	166
<b>РАЗРАБОТКА ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЗОВЫХ НАГРУЗОК НА НАСЕЛЕНИЕ В СЛУЧАЕ ПРОЖИВАНИЯ И ВЕДЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НА ТЕРРИТОРИИ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА</b>	
А. В. Топорова, В. Н. Монаенко, Ю. В. Бакланова, Н. В. Ларионова, А. О. Айдарханов.....	178
<b>ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Rh НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ (001) BaTiO<sub>3</sub></b>	
Ж. Е. Закиева, Т. М. Инербаев, А. У. Абуова, Ф. У. Абуова, С. А. Нуркенов, Г. А. Каптагай, Г. Д. Кабдрахимова.....	185
<b>СПИСОК АВТОРОВ.....</b>	<b>192</b>

---

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-5-10>

УДК 628.3.477.8

## АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПОЛЛЮТАНТОВ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ

Н. Е. Айкенова<sup>1\*</sup>, С. Азат<sup>2</sup>, У. К. Сарсембин<sup>2</sup>, Ш. А. Карасаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, Актюбе, Казахстан*

<sup>2</sup> *Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан*

\*E-mail для контактов: [nuriya.rk@gmail.com](mailto:nuriya.rk@gmail.com)

При использовании воды для технических нужд промышленных предприятий, ее требуется очищать до нормативных норм предельно-допустимых концентраций, что является энерго- и ресурсозатратным. Для эффективной очистки промышленных сточных вод от различных поллютантов все больше используются отходы различных производств, которые показывают высокую степень очистки сточных вод и являются недорогостоящими.

В статье в качестве адсорбента используется карбонатный шлам – многотоннажный отход цехов химической водоподготовки теплоэлектростанций. В данной работе представлены результаты исследования сорбционного материала – гранулированного модифицированного карбонатного шлама (ГрМКШ). Представлены данные по эффективности применения сорбционного материала ГрМКШ для очистки сточных вод от фенолов: получена выходная кривая адсорбции в динамических условиях, рассчитана эффективность очистки сточных вод от фенолов, которая составляет 99,2%. Представлены результаты биотестирования водной вытяжки насыщенного фенолами ГрМКШ на рыбах вида *Poesilia reticulata* Pet. и ракообразных *Daphnia magna* Str. Показано, что очищенная вода не оказывает острого токсического воздействия на тест-объекты.

**Ключевые слова:** промышленные сточные воды, биотестирование, адсорбция, фенолы, карбонатный шлам, очистка сточных вод.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Основными причинами антропогенного воздействия на окружающую среду являются растущее население мира, интенсивное земледелие и быстрая индустриализация. Это приводит к загрязнению водных объектов промышленными сточными водами. Для решения данной проблемы необходимо использовать на предприятиях современные технологии очистки сточных вод [1–6].

Концентрация химических загрязнителей в воде, таких как органические вещества, тяжелые металлы, микроорганизмы и т.д. являются основными факторами, определяющими качество воды [6–7]. Природные или синтетические химические вещества, микроорганизмы и т.д. оказывают неблагоприятное и опасное воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

Нефтяные и нефтехимические промышленные объекты являются крупными потребителями природной воды. Промышленная деятельность предприятий при недостаточной доочистке сточных вод до требуемых значений ПДК приводит к антропогенному воздействию на окружающую природную среду. В связи с этим в природных водах промышленных регионов наблюдается высокая концентрация поллютантов, которая превышает предельно-допустимые концентрации (ПДК) сбросов в водные объекты рыбохозяйственного, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [6–8].

Существующие технологии очистки сточных вод (СВ) включают в себя широкие категории традиционных процессов, таких как разбавление, сорбция,

фотолиз, выпаривание и биodeградация. В последние несколько десятилетий традиционным процессам очистки сточных вод уделяется больше внимания [2]. Однако, эти процессы являются энергоемкими и очень дорогостоящими с точки зрения ресурсов, эксплуатации и обслуживания. В настоящее время все большее внимание уделяется высокоэффективным методам очистки вод от поллютантов с использованием вторичных материалов. В связи с этим, все больше вызывают интерес у исследователей гибридные или смешанные системы очистки, эффективность которых была доказана [9–13]. В работе рассмотрена возможность адсорбционной очистки СВ от фенолов модифицированным карбонатным шламом, который является альтернативным материалом биоуглям и активированным углям в адсорбционных процессах [8–12, 14].

В промышленности широко используется метод адсорбционной очистки сточных вод от загрязнителей с применением сорбентов с различной модификацией. Применение отходов производства в качестве сорбционных материалов для очистки сточных вод от различных поллютантов является не только экономически рентабельным, но и решает вопросы утилизации многотоннажных отходов производственных секторов.

Возможность использования отходов производства может решить проблемы очистки сточных вод от фенолов до норм ПДК, и утилизации отходов энергетики – карбонатного шлама.

Целью работы является изучение эффективности карбонатного шлама (ГрМКШ) удалять фенол из сто-

чных вод с проведением оценки его экотоксичности на рыбах вида *Poecillia reticulata* Pet. и ракообразных *Daphnia*.

В производственных процессах наибольшую значимость имеют процессы очистки сточных вод в динамическом режиме.

В связи с этим в статье представлены результаты адсорбционной очистки сточных вод от фенолов карбонатным шламом в динамическом режиме с эффективностью 99,2%.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы

**2.1.1 Адсорбент.** В качестве адсорбента для очистки промышленных сточных вод использован гранулированный модифицированный карбонатный шлам (ГрМКШ) [14], который получен при термообработке 600 °С в течение 60 мин, с гранулами диаметром от 0,5 до 2,5 мм, при соотношении 1:2 со связующим жидким натриевым стеклом, пропитанный 5% водной эмульсией «Силор».

**2.1.2 Фенол.** Модельный фенольный раствор с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> готовили методом растворения навески фенола (ЧДА по ТУ 6-09-40-3245-90) в дистиллированной воде, в одну стадию.

### 2.2 Тест-объекты

В качестве тест-объектов использовали рыб вида *Poecillia reticulata* Pet. и ракообразных вида *Daphnia magna* Str. Тест-объекты помещали в контрольный и опытный сосуд в количестве 10 шт., в опыте использовали тест-объекты в возрасте до 24 ч. Данные тест-объекты широко применяемы в международных стандартах по биотестированию [15]. Первые четыре суток после рождения тест-объекты наиболее чувствительны к загрязнениям, поэтому тестирование считается наиболее информативным.

### 2.3 Определение массовой концентрации фенолов в воде методом газожидкостной хроматографии

В основе метода [16] лежит использование нескольких стадий реакций для выделения фенолов с последующим определением концентрации.

Массовую концентрацию фенола вычисляют по следующей формуле:

$$X = \frac{S_x}{k}, \quad (1)$$

где  $X$  – массовая концентрация фенола, мг/дм<sup>3</sup>;  $S_x$  – площадь пика на хроматограмме, мм<sup>2</sup> или ед. счета;  $k$  – коэффициент построенной градуировочной кривой.

### 2.4 Определение динамической адсорбционной емкости

Для определения динамической сорбционной емкости использовали модельный фенольный раствор. Динамическую сорбционную емкость ДСЕ (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$ДСЕ = \frac{V_p C}{m}, \quad (2)$$

где  $V_p$  – объем обесфеноленного растворителя, дм<sup>3</sup>;  $C$  – равновесная концентрация раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбционного материала, г.

Диаметр колонки – 25 мм, высота слоя сорбционного материала – 20 мм, масса – 54,38 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч. Проскок фенолов в воде наблюдается при концентрации – 0,001 мг/дм<sup>3</sup>.

### 2.5 Методика определения токсичности водной вытяжки ГрМКШ

Важным показателем исследования эффективности сорбционного материала при очистке СВ от фенолов, является биотестирование по оценке острой токсичности водной вытяжки [16–19].

Биотестирование проводится в течение 96 ч., а острая летальная токсичность характеризуется гибелью дафний в количестве 50% от общего числа объектов и более.

Водную вытяжку и контрольные растворы наливали в стеклянные сосуды по 100 см<sup>3</sup>. Эксперименты проводились в трехкратной повторности.

В сосуд с исследуемым раствором тест-объекты помещали с помощью стеклянной палочки  $d = 5–7$  мм. В течение биотестирования тест-объектам ограничивали питание для исключения влияния на определение летальной токсичности посторонних факторов.

По истечению времени эксперимента визуальным методом определяли количество выживших тест-объектов. В случае свободного передвижения в воде и при передвижении со дна сосуда в воду тест-объекты считаются живыми, не позже чем после 15 с после встряхивания сосуда. Объекты, не соответствующие критериям живых тест-объектов, считают подвергнутыми острой летальной токсичности, то есть погибшими.

Расчет среднего арифметического значения производился по формуле:

$$X_{k(on)} = \frac{\sum_i X_{k(on)i}}{I}, \quad (3)$$

где  $X_{k(on)}$  –  $i$ -ое измерение количества живых дафний в контроле (опыте);  $i$  – номер измерения;  $I$  – число параллельных измерений, равно 3.

Наличие острой летальной токсичности проб водной вытяжки оценивается процентным соотношением выживших тест-объектов в опыте. Значение выше 50% выживших тест-объектов дафний характеризует отсутствие проявления острой летальной токсичности.

Метод биотестирования на острую летальную токсичность культуры гуппи вида *Poecillia reticulata* Pet. оценивается разностью выживших рыб гуппи в водной вытяжке (опыт) и в чистой воде (контроль).

Острая летальная токсичность характеризуется гибелью 50% и более гуппи в водной вытяжке по отношению к контролю.

Для опыта использовали водную вытяжку сорбционного материала, для контроля – дехлорированную питьевую воду. Все пробы помещали в сосуды по 5 дм<sup>3</sup>.

Контроль числа не подверженных летальной токсичности объектов проводился ежедневно, погибших рыб удаляли из сосуда. Оценка не подающих признаков жизни рыб осуществлялась при прикосновении стеклянной палочкой для фиксации отсутствия движения.

Количество живых гуппи в контроле и опыте рассчитывают средним арифметическим вычислением по формуле, аналогичной 3.

Количество не подверженных токсическому воздействию рыб в процентном соотношении рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{x_k - x_{оп}}{x} \cdot 100 \quad (4)$$

Наличие острой летальной токсичности проб водной вытяжки оценивается величиной, которая характеризует процентное соотношение выживших тест-объектов в опыте.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определены технологические характеристики полученных гранул материала ГрМКШ (таблица 1).

Таблица 1. Технологические характеристики ГрМКШ

№	Характеристика	Значение
1.	Размер частиц, мм	0,5–2,5
2.	Насыпная плотность, ρ <sub>n</sub> , кг/м <sup>3</sup>	670
3.	Влажность, %	2,5
4.	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	64,9
5.	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,84
6.	Водопоглощение, %	1,2
7.	Зольность, %	81

Результаты оценки эффективности применения адсорбционного материала ГрМКШ по отношению к фенолу в динамическом режиме представлены на рисунке.

Динамическая сорбционная емкость материала показывает, что в результате очистки СВ концентрация фенолов снижается с 5 мг/дм<sup>3</sup> до 0,001 смг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 2. Результаты определения острой летальной токсичности водной вытяжки ГрМКШ для рыб вида *Poecilia reticulata* Pet.

Время от начала опыта, ч.	Количество выживших рыб, шт.													
	культивационная вода				кратность разбавления 1:1				выжившие рыбы, %	неразбавленная				выжившие рыбы, %
	повторность			X*	повторность			X*		повторность			X*	
	1	2	3		1	2	3		1	2	3			
96	10	10	10	10	10	10	10	10	100	10	10	10	10	100

\*X – среднее арифметическое значение.

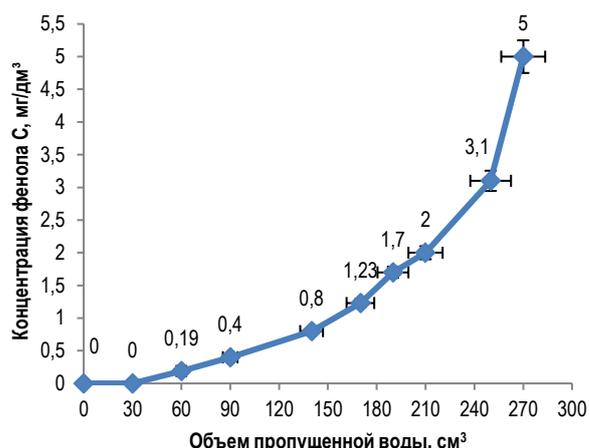


Рисунок. Выходная кривая адсорбции фенола ГрМКШ в динамических условиях

При сравнении адсорбционных свойств ГрМКШ с аналогичными адсорбционными материалами, следует отметить, что результаты сравнительных исследований эффективности работы динамическом режиме показали, что комплексная загрузка ГрМКШ имела аналогичные показатели по сорбции фенолов, нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ. Сорбция фенолов протекала примерно с одинаковой скоростью на всех испытанных видах материалов [21–22].

#### Биотестирование токсичности водной вытяжки гранулированного сорбционного материала

Результаты проведения исследований на токсичность водной вытяжки на гидробиотах *Poecilia reticulata* Pet. и *Daphnia magna* Str. приведены в таблицах 2, 3.

Согласно данным таблицы 2, можно отметить, что процент выживших *Poecilia reticulata* Pet. составляет 100%, и показывает, что водная вытяжка ГрМКШ после очистки от фенолов не оказывает острого токсического воздействия.

Токсичность водной вытяжки ГрМКШ по отношению к *Daphnia magna* Str. показана в таблице 3.

При биотестировании по определению острой летальной токсичности водной вытяжки ГрМКШ с ракообразными вида *Poecilia reticulata* Pet. выявлена гибель 27% ракообразных в течение 48 ч. тестирования.

Таблица 3. Результаты определения острой летальной токсичности водной вытяжки ГрМКШ для ракообразных вида *Daphnia magna* Str.

Опыт	Не подвергшиеся токсическому воздействию, шт.			Х*	Подвергшиеся токсическому воздействию, %
	1	2	3		
Культивируемая вода	10	9	10	9,7	–
Водная вытяжка ГрМКШ	6	8	5	6,33	36,7
1:1	9	6	5	6,66	33,4
1:3	6	8	8	7,33	26,7
1:7	7	8	6	7	30
1:15	7	10	10	9	10

\*Х – среднее арифметическое значение.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе определены основные технологические характеристики адсорбента, которые показывают возможность его использования для очистки сточных вод от фенольных соединений.

При определении технологических характеристик материала показано, что материал имеет высокое значение удельной поверхности – материал является пористым, и может адсорбировать молекулы загрязняющих веществ. Водопоглощение оценивается в 1,2% и показывает, что адсорбент является гидрофобным, почти не поглощает воду. Насыпная плотность ~670 кг/м<sup>3</sup>, поэтому можно сделать вывод о том, что адсорбент подходит к применению очистки сточных вод от органических загрязнителей.

Динамическая сорбционная емкость материала показывает, что в результате очистки СВ концентрация фенолов снижается от 5 мг/дм<sup>3</sup> до 0,001 смг/дм<sup>3</sup>, с эффективностью 99,2%.

При биотестировании ракообразных вида *Poecilia reticulata* Pet. острого токсического воздействия сорбционного материала ГрМКШ не наблюдается, процент погибших ракообразных при токсическом воздействии водной вытяжки ГрМКШ ниже 50%.

#### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены технологические характеристики высокоэффективного адсорбента для очистки промышленных сточных вод от фенолов. Выявлено, что степень очистки сточных вод от фенолов ГрМКШ 99,2%.

При биотестировании для определения острой летальной токсичности для рыб вида *Poecilia reticulata* Pet. и ракообразных *Daphnia magna* Str. выявлено, что водная вытяжка сорбционного материала ГрМКШ не оказывает острого токсического воздействия.

Предлагается комплексное ресурсосберегающее решение проблемы производственно-промышленного и топливно-энергетического комплексов: очистка сточных вод промышленных предприятий и утилизация отходов энергетики – карбонатного шлама.

К перспективам дальнейшей разработки можно отнести исследование возможности безотходной тех-

нологии утилизации замкнутого цикла отработанного гидрофобного сорбционного материала на основе карбонатного шлама после очистки сточных вод от фенолов, применение гидрофобных материалов для очистки сточных вод от различных органических поллютантов в широком спектре предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Singh A., Pal D.B., Mohammad A., Alhazmi A., Haque S., Yoon T., Srivastava N., Gupta V.K. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight // *Bioresour Technol.* – 2022. – Vol. 343. – Art. 126154.
2. Ahmed S.F. [et al.] Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater // *Journal of Hazardous Materials.* – 2021. – Vol. 416. – Art. 125912/
3. Goncharuk V. V., Kovalenko V. F. Characteristics of Sea Water Self-Purification Processes in the Black Sea Based on the Results of Biotesting // *Journal of Water Chemistry and Technology.* – 2019. – Vol. 41. – P. 391–395.
4. Diehl K., Hagendorf U., Hahn J. Biotests for assessing the purifying performance of landfill seepage water treatment processes; Biotests zur Beurteilung der Reinigungsleistung von Deponiesickerwasserbehandlungsverfahren // *Entsorgungspraxis.* – 1995. – Vol. 13.
5. Qiu S. et al. Methods for Contaminated Water Biotesting // *Asian Journal of Water, Environment and Pollution.* – 2022. – Vol. 19. – No. 3. – P. 31–36.
6. Balakina M. M. et al. Capabilities of Ultra-and Nanofiltration in the Purification of Dnieper Water from Natural Organic Compounds // *Journal of Water Chemistry and Technology.* – 2021. – Vol. 43. – P. 342–347.
7. Bukatenko N., Zinchenko M. Environmental Safety of Waste Detergent Solutions // *Materials Science Forum.* – Trans Tech Publications Ltd., 2020. – Vol. 1006. – P. 202–207.
8. Qiu S. et al. Microbiology of Contaminated Water // *Asian Journal of Water, Environment and Pollution.* – 2022. – Vol. 19. – No. 4. – P. 55–61.
9. Removal of Bisphenol A (BPA) in a nitrifying system with immobilized biomass / M. Zielińska [et al.] // *Bioresour Technol.* – 2014. – No. 171. – P. 305–317.
10. Gryta M, Karakulski K, Morawski A.W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD // *Water Research.* – 2001. – Vol. 35. – Iss.15. – P. 3665–3669.
11. Yongjuan Xie, Li Zeng, Ping Wang, Xudong Wu, Tianjiao Feng. Water cost for water purification: Renewability assessment of a typical wastewater treatment plant in China // *Journal of Cleaner Production.* – 2022.–Vol. 349. – Art. 131474.
12. Rayna Bryaskova, Nelly Georgieva, Daniela Pencheva, Zlatina Todorova, Nevena Lazarova, Todor Kantardjiev Synthesis and characterization of hybrid materials with embedded silver nanoparticles and their application as antimicrobial matrices for waste water purification // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2014. – Vol. 444. – P. 114–119.
13. Ling Shao, G.Q. Chen // *Water Footprint Assessment for Wastewater Treatment: Method, Indicator, and*

- Application. Environ. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 47. – Iss. 14. – P. 7787–7794.
14. Nikolaeva L.A., Golubchikov M.A., Minneyarova A.R. Research on the Mechanism and Kinetics of Oil-Product Adsorption from Industrial Wastewater by a Modified Hydrophobic Carbonate Sludge // Chemical and Petroleum Engineering. – 2018. – Vol. 53. Iss. 11–12. P. 806–813.
  15. Гусейнова С.А. Применение метода биотестирования для оценки качества вод Центрально-Каспийского участка // Юг России: экология, развитие. – 2009. – № 4. – С. 43–47.
  16. ПНД Ф 14.1:2:4.177-02 Методика измерений массовой концентрации фенола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газожидкостной хроматографии. – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2011. – 20 с.
  17. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов: утв. Первый заместитель Министра природных ресурсов РФ Н.Н. Михеев 27.04. 2001 г. – М.:РЭФИА, НИА-Природа, 2001. – 102 с.
  18. Об утверждении методических указаний по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Росрыболовства от 04.08.2009 № 695 // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. – 2009. – 43, (26 окт.). № 695.
  19. МР № ЦОС ПВ Р 005-95 Методические рекомендации по применению методов биотестирования для оценки качества воды в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. – Москва: Госстандарт, 1995. – 24 с.
  20. Олькова, А.С. Условия культивирования и многообразие тест-функций *Daphnia magna Straus* при биотестировании / А.С. Олькова // Вода и экология. – 2017. – № 1. – С. 63–82.
  21. Ряховский М.С. Динамика сорбции нефтепродуктов и фенолов из водных растворов на комплексной загрузке из активированных углей // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2–3.
  22. Белова Т.П., Ратчина Т.И. Динамика сорбции меди, никеля и кобальта катионитом ку-2-8 в водородной форме // Успехи современного естествознания. – 2022. – № 3. – С. 92–96.
- REFERENCES**
1. Singh A., Pal D.B., Mohammad A., Alhazmi A., Haque S., Yoon T., Srivastava N., Gupta V.K. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight // Bioresour Technol. – 2022. – Vol. 343. – Art. 126154.
  2. Ahmed S.F. [et al.] Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 416. – Art. 125912/
  3. Goncharuk V. V., Kovalenko V. F. Characteristics of Sea Water Self-Purification Processes in the Black Sea Based on the Results of Biotesting // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2019. – Vol. 41. – P. 391–395.
  4. Diehl K., Hagedorf U., Hahn J. Biotests for assessing the purifying performance of landfill seepage water treatment processes; Biotests zur Beurteilung der Reinigungsleistung von Deponiesickerwasserbehandlungsverfahren // Entsorgungspraxis. – 1995. – Vol. 13.
  5. Qiu S. et al. Methods for Contaminated Water Biotesting // Asian Journal of Water, Environment and Pollution. – 2022. – Vol. 19. – No. 3. – P. 31–36.
  6. Balakina M. M. et al. Capabilities of Ultra-and Nanofiltration in the Purification of Dnieper Water from Natural Organic Compounds // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2021. – Vol. 43. – P. 342–347.
  7. Bukatenko N., Zinchenko M. Environmental Safety of Waste Detergent Solutions // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd., 2020. – Vol. 1006. – P. 202–207.
  8. Qiu S. et al. Microbiology of Contaminated Water // Asian Journal of Water, Environment and Pollution. – 2022. – Vol. 19. – No. 4. – P. 55–61.
  9. Removal of Bisphenol A (BPA) in a nitrifying system with immobilized biomass / M. Zielińska [et al.] // Bioresour Technol. – 2014. – No. 171. – P. 305–317.
  10. Gryta M, Karakulski K, Morawski A.W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD // Water Research. – 2001. – Vol. 35. – Iss.15. – P. 3665–3669.
  11. Yongjuan Xie, Li Zeng, Ping Wang, Xudong Wu, Tianjiao Feng. Water cost for water purification: Renewability assessment of a typical wastewater treatment plant in China // Journal of Cleaner Production. – 2022.–Vol. 349. – Art. 131474.
  12. Rayna Bryaskova, Nelly Georgieva, Daniela Pencheva, Zlatina Todorova, Nevena Lazarova, Todor Kantardjiev // Synthesis and characterization of hybrid materials with embedded silver nanoparticles and their application as antimicrobial matrices for waste water purification. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol. 444. – P. 114–119.
  13. Ling Shao, G.Q. Chen // Water Footprint Assessment for Wastewater Treatment: Method, Indicator, and Application. Environ. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 47. – Iss. 14. – P. 7787–7794.
  14. Nikolaeva L.A., Golubchikov M.A., Minneyarova A.R. Research on the Mechanism and Kinetics of Oil-Product Adsorption from Industrial Wastewater by a Modified Hydrophobic Carbonate Sludge // Chemical and Petroleum Engineering. – 2018. – Vol. 53. Iss. 11–12. P. 806–813.
  15. Guseynova S.A. Primenenie metoda biotestirovaniya dlya otsenki kachestva vod Tsentral'no-Kaspiyskogo uchastka // Yug Rossii: ekologiya, razvitie. – 2009. – No. 4. – P. 43–47.
  16. ПНД Ф 14.1:2:4.177-02 Методика измерений массовой концентрации фенола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газожидкостной хроматографии. – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2011. – 20 с.
  17. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов: утв. Первый заместитель Министра природных ресурсов РФ Н.Н. Михеев 27.04. 2001 г. – Москва: РЕФИА, НИА-Природа, 2001. – 102 с.
  18. Об утверждении методических указаний по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Росрыболовства от 04.08.2009 No. 695 //

- Byulleten' normativnykh aktov federal'nykh organov ispolnitel'noy vlasti. – 2009. – 43, (26 okt.). No. 695.
19. MR No. TsOS PV R 005-95 Metodicheskie rekomendatsii po primeneniyu metodov biotestirovaniya dlya otsenki kachestva vody v sistemakh khozyaystvenno-pit'evogo vodosnabzheniya. – Moscow: Gosstandart, 1995. – 24 p.
20. Ol'kova, A.S. Usloviya kul'tivirovaniya i mnogoobrazie test-funktsiy *Daphnia magna* Straus pri biotestirovanii / A.S. Ol'kova // Voda i ekologiya. – 2017. – No. 1. – P. 63–82.
21. Ryakhovskiy M.S. Dinamika sorbtzii nefteproduktov i fenolov iz vodnykh rastvorov na kompleksnoy zagruzke iz aktivirovannykh ugley // *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*. – 2015. – No. 2–3.
22. Belova T.P., Ratchina T.I. Dinamika sorbtzii medi, nikelya i kobal'ta kationitom ku-2-8 v vodorodnoy forme // *Uspekhi sovremenogo estestvoznaniya*. – 2022. – No. 3. – P. 92–96.

## АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ПОЛЛЮТАНТТАРДАН КАРБОНАТТЫ ШЛАММЕН АДСОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАРТУ

**Н. Е. Айкенова<sup>1\*</sup>, С. Азат<sup>2</sup>, У. Қ. Сарсембин<sup>2</sup>, Ш. А. Карасаева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан*

<sup>2</sup> *Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан*

\*Байланыс үшін E-mail: nuriya.rk@gmail.com

Өнеркәсіптік кәсіпорындардың техникалық қажеттіліктері үшін суды пайдалану кезінде оны энергия және ресурстарды көп қажет ететін шекті рұқсат етілген концентрациялардың нормативтік нормаларына дейін тазарту қажет. Өнеркәсіптік ағынды суларды әртүрлі ластаушы заттардан тиімді тазарту үшін ағынды суларды тазартудың жоғары дәрежесін көрсететін және қымбат емес әртүрлі өнеркәсіптердің қалдықтары жиі қолданылуда.

Мақалада карбонатты шламды адсорбент ретінде пайдаланылады – жылу электр станцияларының химиялық су тазарту цехтарының ірі тоннажды қалдықтары. Бұл жұмыс сорбциялық материалдың – түйіршікті модификацияланған карбонатты шламның (ГрМКШ) сипаттамаларын зерттеу нәтижелерін ұсынады. Ағынды суларды фенолдардан тазарту үшін ГрМКШ сорбциялық материалды қолданудың тиімділігі туралы деректер келтірілген: динамикалық жағдайларда шығыс адсорбция қисығы алынған, фенолдардан ағынды суларды тазарту тиімділігі есептелген, ол 99,2% құрайды. *Poesilia reticulata* Pet. түрінің балықтарына және шаян тәрізділер *Daphnia magna* Str. фенолға қаныққан ГрМКШ сулы сығындысының биотестісінің нәтижелері берілген. Тазартылған судың зерттелетін объектілерге өткір токсикалық әсер етпейтіні дәлелденді.

**Түйін сөздер:** өнеркәсіптік ағынды сулар, биотестілеу, адсорбция, фенолдар, карбонатты шлам, ағынды суларды тазарту.

## ADSORPTION TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER FROM POLLUTANTS WITH CARBONATE SLUDGE

**N. E. Aikenova<sup>1\*</sup>, S. Azat<sup>2</sup>, U. K. Sarsembin<sup>2</sup>, Sh. A. Shynar<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan*

<sup>2</sup> *Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

\*E-mail for contacts: nuriya.rk@gmail.com

When using water for the technical needs of industrial enterprises, it needs to be purified to regulatory standards of maximum permissible concentrations, which is energy- and resource-intensive. To effectively purify industrial wastewater from various pollutants, waste from various industries is increasingly being used, which show a high degree of wastewater purification and are inexpensive.

In the article, carbonate sludge is used as an adsorbent - a large-tonnage waste from chemical water treatment shops of thermal power plants. This paper presents the results of a study of the characteristics of the sorption material – granular modified carbonate sludge (GrMKSh). Data on the effectiveness of using the sorption material GrMKSh for treating wastewater from phenols is presented: the output adsorption curve under dynamic conditions is obtained, the efficiency of wastewater treatment from phenols is calculated, which is 99.2%. The results of biotesting of an aqueous extract of GrMKSh saturated with phenols on fish of the species *Poesilia reticulata* Pet. and crustacean *Daphnia magna* Str. It has been shown that purified water does not have an acute toxic effect on test objects.

**Keywords:** industrial wastewater, biotesting, adsorption, phenols, carbonate sludge, wastewater treatment.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-11-17>

УДК 538.94

## SEARCH FOR STABLE STRUCTURES FOR THE NICKEL-SULFUR SYSTEM AND COMPARISON WITH THE IRON-SULFUR SYSTEM

**A. B. Bazarbek<sup>1</sup>, A. D. Akylbekova<sup>1</sup>, A. A. Kissabekova<sup>2</sup>, A. A. Nogai<sup>3</sup>, A. T. Akilbekov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

<sup>2</sup> *Higher School of Natural Science, NJSC "Pavlodar Pedagogical University  
named after A. Margulan", Pavlodar, Kazakhstan*

<sup>3</sup> *Kazakh agro-technical research university, Astana, Kazakhstan*

\*E-mail for contacts: [asyl.bazarbek.92@mail.ru](mailto:asyl.bazarbek.92@mail.ru)

The core of the Earth consists mainly of iron and nickel, forming an iron-nickel alloy. At the same time, sulfur is one of the potential candidates for the role of a light element in the inner core. To date, many theoretical studies have been conducted by quantum chemical modeling to search for intermediate compositions and structures in systems such as Fe-C, Fe-H, Fe-O, Fe-Si, Fe-S and Fe-P up to pressures of 400 GPa.

Despite extensive research on the iron-light element systems, to date no mineralogical model of the Earth's core has been created that fully corresponds to the observed seismological data. A possible reason for this discrepancy may be insufficient consideration of the influence of the core's key alloying element, nickel. Theoretical studies for the nickel-light element system at high pressures have not been sufficiently carried out. Therefore, it is necessary to conduct more in-depth studies of these binary systems in order to further study and identify possible intermediates in triple Fe-Ni-S systems.

**Keywords:** *theoretical calculations, phase transition, laser heating, stable modification, high pressure physics.*

### INTRODUCTION

The Earth's inner core growth is a key process for understanding Earth's evolution. This process is inherently related to the crystallization properties of the core's constituents, primarily Fe, Ni, and some light elements such as hydrogen (H), carbon (C), nitrogen (N), oxygen (O), silicon (Si), phosphorus (P) and sulfur (S) [1]. The article [2] provides evidence of the strong influence of the second most common element of the core, nickel (Ni), on the crystallization of iron (Fe) under the influence of pressure from the inner core of the Earth. It has been established that the presence of nickel can stabilize the bcc phase and accelerate the process of iron crystallization under pressure conditions characteristic of the core. The results obtained indicate that nickel alloying of iron can contribute to the joint existence of the phases of bcc and gpu of the inner solid core. These findings play an important role in understanding the mechanisms of formation of the inner core and the formation of its complex crystal structure.

In this regard, the behavior of sulfur in Fe-Ni alloys has interested scientists, since both elements are potentially important components of the Earth's core. Given the above understanding of the behavior of Fe-S and Ni-S compounds at high pressures characteristic of the Earth's core, it is important to discuss and limit the properties of planetary nuclei.

The Fe-S system has been the subject of intensive research, both experimental and theoretical. At atmospheric pressure, the enriched part of the system, Fe, forms only one intermediate compound, FeS [3]. When the pressure increases, other intermediates are formed. For example, Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub> is formed above 14 GPa [4], and Fe<sub>2</sub>S and

Fe<sub>3</sub>S are formed above 21 GPa [5]. To assess the phase stability of Fe-rich sulfides at Earth's outer core conditions, Fe-rich sulfide compositions were examined to 200 GPa and 3250 K using single-crystal and powder X-ray diffraction techniques in a laser-heated diamond anvil cell. At high temperatures between 120 and 200 GPa, Fe<sub>5</sub>S<sub>2</sub> is synthesized in the Ni<sub>5</sub>As<sub>2</sub>-type structure [6]. Also Oka K. and others [7] examined pressure-induced phase transitions in Fe<sub>2</sub>S based on high-pressure and high-temperature X-ray diffraction measurements in a laser-heated diamond-anvil cell. Fe<sub>2</sub>S is not stable at ambient pressure but is known to form above 21 GPa with the Fe<sub>2</sub>P-type (C22) structure. Previously, it was believed that Fe<sub>3</sub>S sulfide is the most enriched Fe compound in the Fe-S system and can contribute to the composition of the Earth's inner core, with iron retention. However, recent theoretical studies using evolutionary methods to predict crystal structures show that thermodynamically stable iron sulfides in the pressure range of 100–400 GPa are Fe<sub>2</sub>S, FeS and FeS<sub>2</sub>, while Fe<sub>3</sub>S is unstable and decays into Fe + Fe<sub>2</sub>S [8]. The work of Tateno and colleagues [9] using DAC and laser heating methods confirmed that Fe<sub>2</sub>S is the most enriched Fe sulfide above ~250 GPa, while Fe<sub>3</sub>S is not stable, which corresponds to the results of theoretical studies.

The Ni-S system has not been studied in as much detail as Fe-S, due to the underestimated interest associated with the relatively low Ni/Fe ratio in the cores of planets. Numerous phases in the Ni-S system were detected at atmospheric pressure. Among them are Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>, Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, NiS, Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> and vaesite NiS<sub>2</sub> [10].

At high pressures, data on the Ni-S system is limited. Prewitt et al. [11] investigated Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> at high pressures.

Their experimental study revealed a phase transition to an orthorhombic phase with  $Cmcm$  symmetry at 23 GPa and 462 K. This result was later confirmed by theoretical studies based on calculations based on first principles [12]. In [13], calculations were performed in the pressure range of  $\sim 0$ –24 GPa. The calculated crystal structures for nickel sulfides showed that  $NiS$ ,  $Ni_3S_2$  and  $Ni_3S_4$  are stable at the studied pressure. It should be noted that theoretical data and calculations on the search for stable compositions and structures in the Ni–S system are practically absent. Thus, it is important to conduct such a study as was done for the Fe–S system [8, p. 1027] in order to expand our knowledge about stable phases in the Fe–Ni–S system at pressures of the core of the Earth and other planets.

#### METHODS

The calculations of the electronic structure were carried out within the density functional theory using the VASP package [14]. The exchange–correlation interaction was taken into account in the generalized gradient approximation (GGA) in the form of the Perdew–Burke–Ernzerhof (PAW) functional.

The search for new stable crystal structures of nickel borides, carbides, and nitrides were performed using evolutionary algorithms implemented in the USPEX package [15].

For a more efficient search for crystal structures the calculations were divided into two stages. At the first stage, the search for stable intermediate stoichiometries was carried out, which resulted in the construction of thermodynamic convex hulls. In the second stage, a search was performed for each fixed stoichiometry represented on the convex hull.

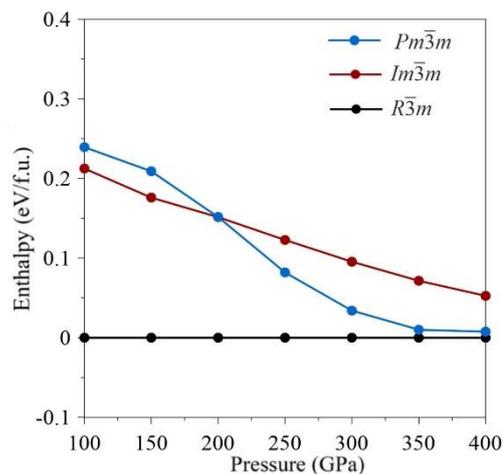
The search for crystal structures was carried out at 100, 200, 300 and 400 GPa with a maximum number of atoms in a cell equal to 32, in the case of calculating a variable composition, and 1–4 formula units in a cell, in the case of calculating a fixed composition. In the first generation, 55 structures were randomly generated. 60% of these structures with the lowest enthalpy were selected after optimization and then used to generate the next generation (35% of all structures of the next generation were generated according to the heredity scheme, 20% according to the atomic mutation scheme, 10% according to the lattice permutation scheme and 35% randomly).

In all calculations for the search for crystal structures, optimization was carried out within the framework of density functional theory using the conjugate gradient algorithm. The calculated parameters were as follows: the cutting energy of plane waves is 400 eV; the density of the Monkhorst-Pack  $k$ -point grid [16] is  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ; electronic blurring is according to the Methfessel–Paxton scheme [17]; smoothing parameter  $\sigma = 0.2 \text{ eV}$ . Further, the most energetically advantageous structures were optimized at different pressures with higher accuracy, namely, the cutting energy was increased to 600 eV, the density of  $k$ -points was  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  and the smoothing parameter  $\sigma = 0.1 \text{ eV}$ .

#### RESULTS

This article presents the results of calculations for the search for crystal structures of nickel sulfides and their relative stability at the pressure of the Earth's core.

Nickel in the range of 100–400 GPa under consideration has only one stable modification (fcc structure). This conclusion is consistent with the experimental results [18]. In the case of sulfur, the  $\beta$ -Po ( $R\bar{3}m$ ) type structure was stable in our calculations over the entire pressure range (Figure 2). This result is in agreement with the works [19], and differs from what was obtained in the works [20]. According to [21], at pressures above 280 GPa [28, p. 330] (330 GPa [19, p. 1600857]), the  $\beta$ -Po type structure transforms into a simple cubic structure ( $Pm\bar{3}m$ ). We associate this transition with the insufficient accuracy of calculations [19, p. 1600857] and the pseudo-potential used [18, p. 342]. At pressures above 350 GPa, the enthalpy difference between the  $R\bar{3}m$  and  $Pm\bar{3}m$  structures decreases to 10 meV/atom, which is almost comparable to the accuracy of calculations (5 meV/atom). This difference can be compensated by the temperature effect. Therefore, the possibility of the existence of a simple cubic structure cannot be excluded.



Note – The dependencies are shown relative to the enthalpy of the  $R\bar{3}m$  modification

Figure 1. Enthalpy dependence on pressure of various sulfur modifications

To assess the stability of intermediate compounds in the Ni–S system at various pressures, «convex hull» diagrams were constructed in previous work [22]. The enthalpy of formation relative to elementary Ni and S was calculated earlier for both predicted and known structures. A number of stable compounds have been identified in the pressure range under consideration.

As a result, the equilibrium compounds at 100 and 200 GPa are  $Ni_5S$ ,  $Ni_3S$ ,  $Ni_2S$  and  $NiS_3$ . With increasing pressure, nickel-enriched compounds  $Ni_{14}S$ ,  $Ni_{13}S$ ,  $Ni_{12}S$  and  $Ni_4S$  are stabilized. Over the entire pressure range,  $Ni_{14}S$  has one modification characterized by  $C2/m$  symmetry.  $Ni_{14}S-C2/m$  becomes stable with respect to the decay reaction to  $Ni_5S$  and  $9Ni$  above 255 GPa (Figure 2a).

$\text{Ni}_{13}\text{S}$  also does not undergo phase transitions in the pressure range under consideration and has a structure with  $R-3$  symmetry. This sulfide is relative to the decomposition reaction of  $9\text{Ni}_{13}\text{S} = 8\text{Ni}_{14}\text{S} + \text{Ni}_5\text{S}$  above a pressure of 274 GPa (Figure 2b).

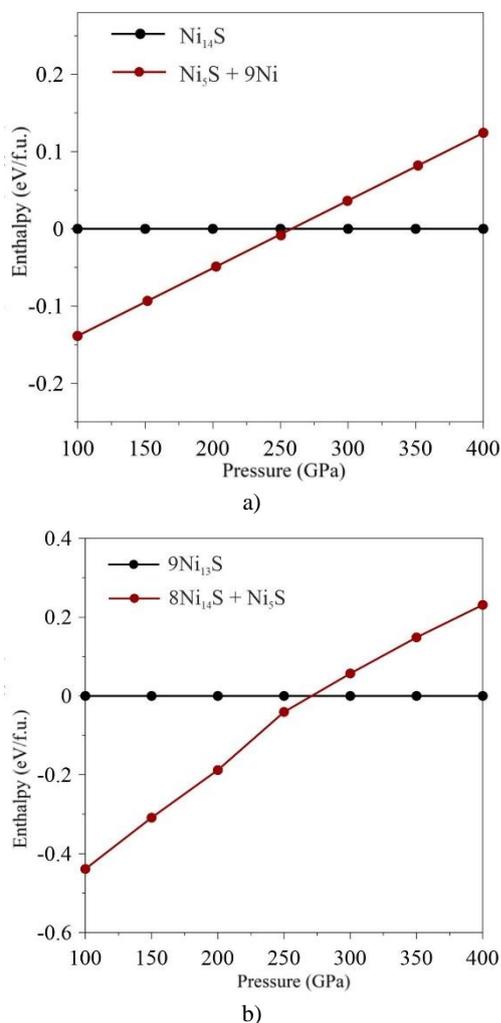


Figure 2. Decomposition into an isochemical mixture: a) Dependence of the enthalpy of  $\text{Ni}_{14}\text{S}$  on the decomposition reaction to  $\text{Ni}_5\text{S}$  and  $\text{Ni}$ ; b) Dependence of the enthalpy of  $\text{Ni}_{13}\text{S}$  on the decomposition reaction to  $\text{Ni}_{14}\text{S}$  and  $\text{Ni}_5\text{S}$

$\text{Ni}_{12}\text{S}$  has an  $R-3$  structure and becomes energetically advantageous above 296 GPa with respect to the reaction  $8\text{Ni}_{12}\text{S} = 7\text{Ni}_{13}\text{S} + \text{Ni}_5\text{S}$  (Figure 3a).  $\text{Ni}_4\text{S}$  stabilizes relative to the reaction  $2\text{Ni}_4\text{S} = \text{Ni}_5\text{S} + \text{Ni}_3\text{S}$  above 243 GPa and has a  $P-I$  structure (Figure 3b). With increasing pressure,  $\text{NiS}_3$  becomes unstable above 318 GPa and decays into  $\text{Ni}_2\text{S}$  and  $\text{S}$  (Figure 3c).  $\text{Ni}_5\text{S}$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}$  and  $\text{Ni}_2\text{S}$  are stable over the entire pressure range of 100–400 GPa. Thus, the following compounds are stable at 400 GPa:  $\text{Ni}_{14}\text{S}$ ,  $\text{Ni}_{13}\text{S}$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{S}$ ,  $\text{Ni}_5\text{S}$ ,  $\text{Ni}_4\text{S}$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}$  and  $\text{Ni}_2\text{S}$ .

In the pressure range under consideration,  $\text{Ni}_5\text{S}$  has one  $C2/m$  modification, while  $\text{Ni}_2\text{S}$  and  $\text{Ni}_3\text{S}$  undergo one phase transition. For  $\text{Ni}_2\text{S}$ , the phase with  $Pm\bar{m}a$  symmetry is stable at least above 100 GPa. At 272 GPa,  $\text{Ni}_2\text{S}-Pm\bar{m}a$  enters a phase with  $P-62m$  symmetry (Figure 4a).

For  $\text{Ni}_3\text{S}$ , the phase with  $I-4$  symmetry is stable from at least 100 to 330 GPa, and above this pressure it passes into the phase with  $Cm\bar{c}m$  symmetry (Figure 4b).

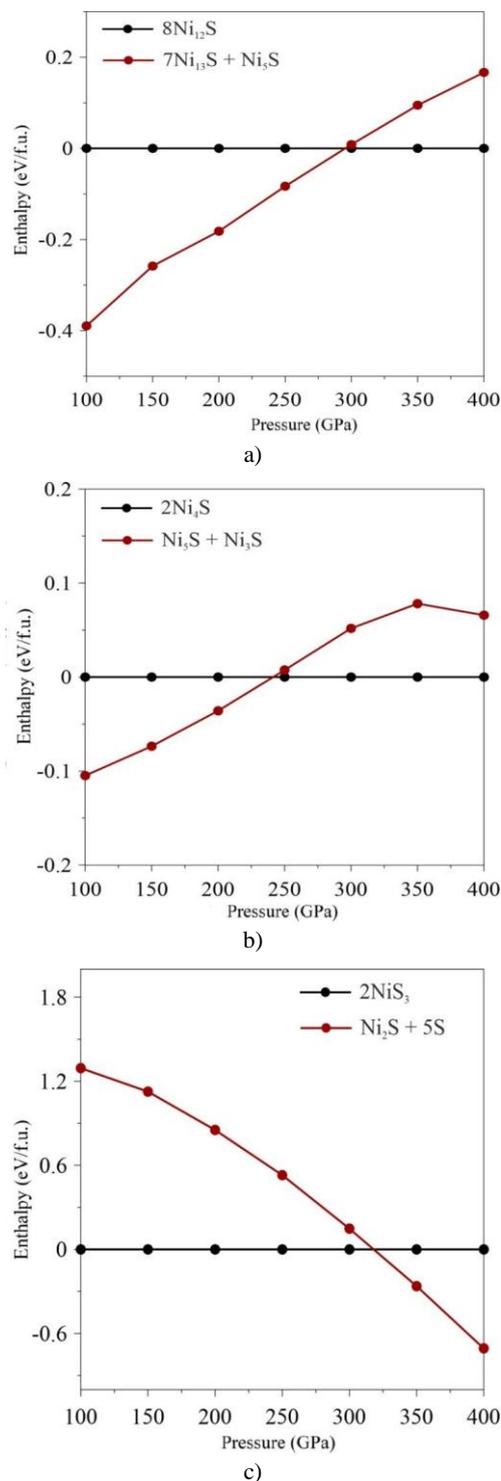


Figure 3. Decomposition into an isochemical mixture: a) Dependence of the enthalpy of  $\text{Ni}_{12}\text{S}$  on the decomposition reaction to  $\text{Ni}_{13}\text{S}$  and  $\text{Ni}_5\text{S}$ ; b) Dependence of the enthalpy of  $\text{Ni}_4\text{S}$  on the decomposition reaction to  $\text{Ni}_5\text{S}$  and  $\text{Ni}_3\text{S}$ ; c) Dependence of the enthalpy of  $\text{NiS}_3$  on the decomposition reaction to  $\text{Ni}_2\text{S}$  and  $\text{S}$

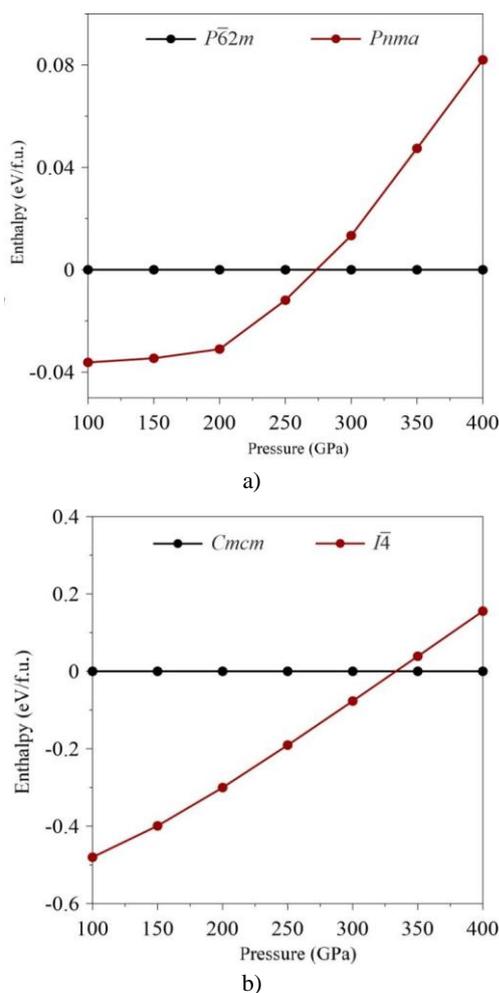


Figure 4. Decomposition into an isochemical mixture: a) Enthalpy dependence on pressure of  $\text{Ni}_2\text{S}$  modifications (all dependencies are shown relative to the enthalpy of  $\text{Ni}_2\text{S-P-62m}$ ); b) Enthalpy dependence on pressure of  $\text{Ni}_3\text{S}$  modifications (all dependencies are shown relative to the  $\text{Ni}_3\text{S-Cmcm}$  enthalpy)

In addition to the predicted structures, we also examined experimentally synthesized structures  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Ni}_7\text{S}_6$ ,  $\text{Ni}_9\text{S}_8$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  and  $\text{NiS}_2$  at atmospheric pressure. Two known structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{NiS}$  were considered for  $\text{NiS}$ . According to our calculations, in the pressure

range from 100 to 400 GPa, the  $\alpha$ -phase turned out to be energetically more advantageous than the  $\beta$ -phase. Nevertheless,  $\alpha$ - $\text{NiS}$  and all other experimentally known compounds turned out to be thermodynamically unstable in the pressure range under consideration.

Extensive studies of the structural and thermodynamic properties of these compounds in a given pressure range provide important information for understanding their behavior under high pressure conditions, which may be significant for geochemistry and physics of the Earth's inner core.

The predicted  $\text{Ni-S}$  structures can be considered as ordered solid solutions.  $\text{Ni}_{14}\text{S}$ ,  $\text{Ni}_{13}\text{S}$  and  $\text{Ni}_{12}\text{S}$  are characterized by almost perfect fcc packing. A further increase in the sulfur content leads to sufficient deformation of the ideal fcc structure [22, p. 600].

The low-pressure phase of  $\text{Ni}_3\text{S-I-4}$  cannot be characterized by the densest packing of atoms, like the previous phases. This phase is isostructural  $\text{Ni}_3\text{P-I-4}$  (schreibersite structure), and is characterized by the 9th S-Ni coordination, forming single-cap square antiprisms connected along edges and faces (Figure 5).

$\text{Ni}_2\text{S-Pnma}$  sulfide is isostructured by  $\text{Fe}_2\text{S-Pnma}$ . It is characterized by a 10-fold S-Ni coordination (Figure 6).  $\text{Ni}_2\text{S-P-62m}$  is isostructured by  $\delta\text{-Ag}_2\text{Ga}$  and is topologically similar to  $\text{Fe}_2\text{P-barringerite}$ . The structure is characterized by 9-fold S-Ni coordination, forming  $\text{SNi}_9$ -three-lobed trigonal prisms (Figure 7).

Sulfur-enriched nickel sulfide  $\text{NiS}_3$  crystallizes in the cubic space group  $Im\bar{3}m$  and consists of  $\text{NiS}_6$  octahedra connected by vertices and  $\text{SNi}_2\text{S}_4$  distorted octahedra connected by edges (Figure 8).

It is important to note that at pressures above 330 GPa, structures containing more than ~15% sulfur by weight, such as  $\text{Ni}_2\text{S}$  and  $\text{NiS}_3$ , cannot be adequately described by fcc packing. The results obtained suggest that at pressures characteristic of the Earth's core, about 4% of sulfur by weight can be dissolved in solid nickel without deformation of the structure. At the same time, it can be argued that the maximum amount of dissolved sulfur in solid nickel is approximately 15% by weight. These findings provide valuable information about the composition and structure of the Earth's inner core under high pressure conditions.

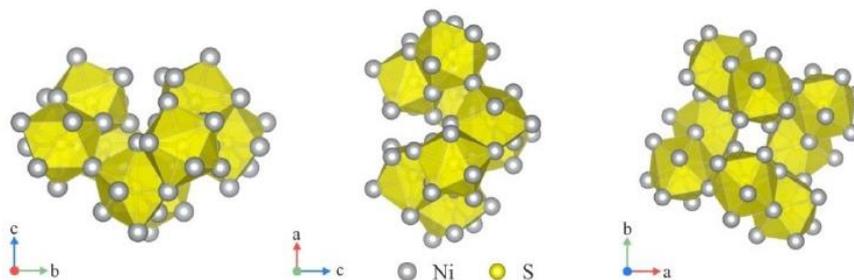
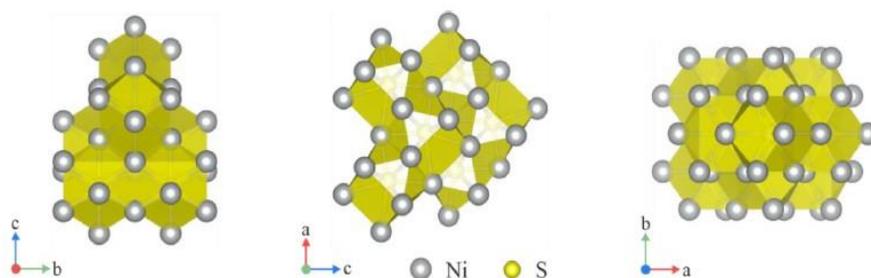
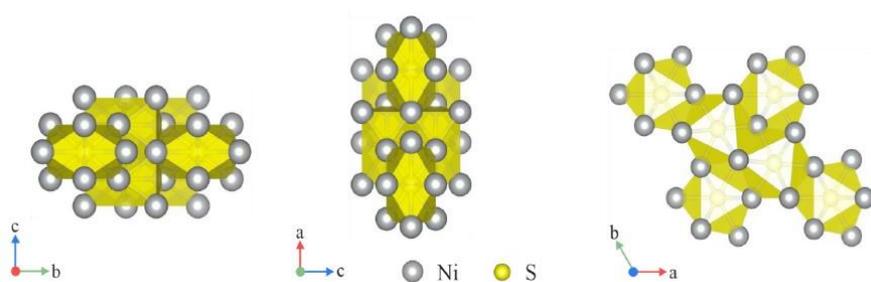
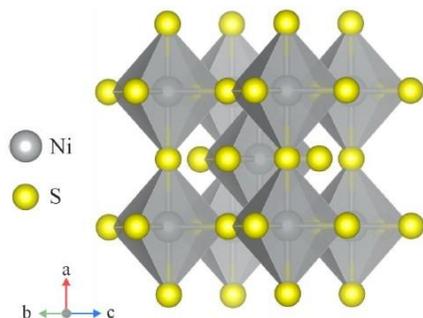


Figure 5. Structure of  $\text{Ni}_3\text{S-I-4}$

Figure 6.  $Ni_2S$ - $Pnma$  StructureFigure 7. Structure of  $Ni_2S$ - $P62m$ 

We also performed first-principle calculations for the Fe-S system, but did not identify any new stable compounds. Our studies using evolutionary methods to predict crystal structures show that thermodynamically stable iron sulfides in the pressure range of 100–400 GPa are the same  $Fe_2S$ ,  $FeS$  and  $FeS_2$ . Despite the similar chemical characteristics of Fe and Ni, the only known stable sulfide enriched with iron under pressure conditions in the Earth's core is  $Fe_2S$  [8, p. 1029].

Figure 8.  $NiS_3$ - $Im-3m$  structure

## CONCLUSION

In conclusion, the studies conducted on the Ni-S system under extreme pressure conditions (100–400 GPa) using the VASP software package and the USPEX algorithm made it possible to identify stable crystal structures and determine stability fields for various  $Ni_xS_y$  compounds. The results indicate a wide variety of structural changes and phase transitions depending on pressure.

Our calculations within the framework of density functional theory and evolutionary algorithms showed that in the pressure range of 100–400 GPa,  $Fe_2S$  has only one stable structure, which has the space group  $Pnma$ .

$Ni_2S$  undergoes one phase transition. The phase with  $Pnma$  symmetry is stable above 100 GPa. At 272 GPa it enters a phase with  $P62m$  symmetry. At a pressure similar to that in the inner core of the Earth (~365 GPa):  $Fe_2S$ - $Pnma$ ,  $FeS$ - $Pnmm$ ,  $FeS_2$ - $C2/m$ ,  $Ni_2S$ - $P62m$ ,  $Ni_3S$ - $Cmcm$ ,  $Ni_4S$ - $P1$ ,  $Ni_5S$ - $C2/m$ ,  $Ni_{12}S$ - $R3$ ,  $Ni_{13}S$ - $R3$ ,  $Ni_{14}S$ - $C2/m$ .

Thus, it is important to conduct such a study as was done for the Fe-S system [8, p. 1027] in order to expand our knowledge about stable phases in the Fe-Ni-S system at pressures of the core of the Earth and other planets. These data will also have a significant impact on determining key areas for future research.

These results are important for a better understanding of the composition and structure of the Earth's inner core, especially in the context of nickel's influence on the formation of stable compounds under extreme conditions. The obtained data have an impact on our understanding of geochemical processes in the Earth's crust and mantle, and also provide a basis for further theoretical research and experiments in the field of condensed matter physics.

## REFERENCES

1. Sagatov N., Sagatova D., Gavryushkin P. and Litasov K. Fe-N System at High Pressures and Its Relevance to the Earth's Core Composition // ACS Publications. – 2021. – Vol. 21. – P. 6101–6109.
2. Sun Y., Mendeleev M., Zhang F., Ho K. Unveiling the effect of Ni on the formation and structure of Earth's inner core // Earth, atmospheric, and planetary science. – 2024. – Vol. 121. – P. 121.
3. Thompson S. and others. High-pressure melting experiments of  $Fe_3S$  and a thermodynamic model of the Fe-S liquids for the Earth's core // Journal of Physics:

- Condensed Matter. – 2022. – Vol. 34. – Iss. 39. – P. 394003. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac8263>
4. Beyer C. and others. High-pressure phase relations in the system Fe–Ni–Cu–S up to 14 GPa: implications for the stability of sulfides in the Earth’s upper mantle. *Mineralogy and Petrology*. – 2022. – Vol. 177. – P. 1966.
  5. Fei Y. et al. Structure type and bulk modulus of Fe<sub>3</sub>S, a new iron-sulfur compound // *American Mineralogist*. – 2000. – Vol. 85. – P. 1830–1833.
  6. Zurkowski C. Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub> identified as a host of sulfur in Earth and planetary cores // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2022. – V. 593. – P. 117650.
  7. Oka K. A cotunnite-type new high-pressure phase of Fe<sub>2</sub>S // *American Mineralogist*. – 2022. – Vol. 107. – P. 7959.
  8. Bazhanova Z., Roizen V., Oganov A. High-pressure behavior of the Fe–S system and composition of the Earth’s inner core // *Physics-Uspekhi*. – 2017. – Vol. 60. – P. 1025–1032.
  9. Tateno S. et al. Fe<sub>2</sub>S: The Most Fe-Rich Iron Sulfide at the Earth’s Inner Core Pressures // *Geophysical Research Letters*. – 2019. – Vol. 46. – P. 11944–11949.
  10. Urakawa S. Stability and bulk modulus of Ni<sub>3</sub>S, a new nickel sulfur compound, and the melting relations of the system Ni–NiS up to 10 GPa // *American Mineralogist*. – 2011. – Vol. 96. – P. 3578.
  11. Prewitt C., Gramsch S., Fei Y. High-pressure crystal chemistry of nickel sulphides // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 14. – P. 11411–11415.
  12. Yu Y., Ross N. Vibrational and thermodynamic properties of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> polymorphs from first-principles calculations // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2011. – Vol. 38. – P. 241–249.
  13. Zhanh Q. and others. First-Principles Study of the Elastic Properties of Nickel Sulfide Minerals under High Pressure // *MDPI Minerals*. – 2020. – Vol. 10. – P. 737.
  14. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical review B*. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169–11186.
  15. Oganov A., Lyakhov A., Valle M. How evolutionary crystal structure prediction works – and why // *Accounts of Chemical Research*. – 2011. – Vol. 44. – P. 227–237.
  16. Monkhorst H., Pack J. Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical review B*. – 1976. – Vol. 13. – P. 5188–5192.
  17. Methfessel M., Paxton A. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 40. – P. 3616–3621.
  18. McMahan A., Albers R. Insulating Nickel at a Pressure of 34 TPa // *Physical Review Letters*. – 1982. – Vol. 49. – P. 1198–1201.
  19. Zakharov O., Cohen M. Theory of structural, electronic, vibrational, and superconducting properties of high-pressure phases of sulfur // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 52. – P. 12572–12578.
  20. Rudin S., Liu A. Predicted simple-cubic phase and superconducting properties for compressed sulfur // *Physical review letters*. – 1999. – Vol. 83. – P. 3049–3052.
  21. Rubin A., Ma C. Meteoritic minerals and their origins // *Geochemistry*. – 2017. – Vol. 77. – P. 325–385.
  22. Sagatov E., Bazarbek A., Inerbaev T. et al. Phase Relations in the Ni–S System at High Pressures from ab Initio Computations // *ACS Earth and Space Chemistry*. – 2021. – Vol. 5. – P. 596–603.

## НИКЕЛЬ-КУКИРТ ЖҮЙЕСІ ҮШІН ТҰРАҚТЫ ҚҰРЫЛЫМДАРДЫ ТАБУ ЖӘНЕ ТЕМІР-КУКИРТ ЖҮЙЕСІМЕН САЛЫСТЫРУ

**А. Б. Базарбек<sup>1\*</sup>, А. Д. Акылбекова<sup>1</sup>, А. А. Кисабекова<sup>2</sup>, А. А. Ногай<sup>3</sup>, А. Т. Акилбеков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

<sup>2</sup> *Жаратылыстану жоғары мектебі, «Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы, Павлодар, Қазақстан*

<sup>3</sup> *Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан*

\*\*Байланыс үшін E-mail: [asyl.bazarbek.92@mail.ru](mailto:asyl.bazarbek.92@mail.ru)

Жердің ядросы негізінен темір мен никельден тұрады, олар темір-никель қорытпасын құрайды. Сонымен қатар, күкірт ішкі ядроға жеңіл элемент рөліне әлеуетті үміткерлердің бірі болып табылады. Бүгінгі күні кванттық химиялық модельдеу арқылы Fe–C, Fe–H, Fe–O, Fe–Si, Fe–S және Fe–P сияқты жүйелердегі аралық құрамдар мен құрылымдарды 400 ГПа қысымға дейін іздеу үшін көптеген теориялық зерттеулер жүргізілді.

Темір-жеңіл элементтер жүйелерін кеңінен зерттеуге қарамастан, бүгінгі күнге дейін бақыланатын сейсмологиялық мәліметтерге толық сәйкес келетін жер ядросының минералогиялық моделі жасалмаған. Бұл алшақтықтың ықтимал себебі ядроның негізгі легирлеуші элементі – никельдің әсерін жеткіліксіз есепке алу болуы мүмкін. Жоғары қысымда никель-жеңіл элементтер жүйесіне теориялық зерттеулер жеткіліксіз жүргізілді. Сондықтан Fe–Ni–S үштік жүйелеріндегі ықтимал аралық қосылыстарды әрі қарай зерттеу және анықтау мақсатында осы екілік жүйелерге тереңірек зерттеулер жүргізу қажет.

**Түйін сөздер:** *теориялық есептеулер, фазалық ауысу, лазерлік қыздыру, тұрақты модификация, жоғары қысымды физика.*

**ПОИСК СТАБИЛЬНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ-СЕРА  
И СРАВНЕНИЕ С СИСТЕМОЙ ЖЕЛЕЗО-СЕРА**

**А. Б. Базарбек**<sup>1\*</sup>, А. Д. Акылбекова<sup>1</sup>, А. А. Кисабекова<sup>2</sup>, А. А. Ногай<sup>3</sup>, А. Т. Акилбеков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

<sup>2</sup> *Высшая школа Естествознания, НАО «Павлодарский педагогический университет им. Ә. Марғұлан», Павлодар, Казахстан*

<sup>3</sup> *Казахский агротехнический исследовательский университет, Астана, Казахстан*

*\*E-mail для контактов: asyl.bazarbek.92@mail.ru*

Ядро Земли состоит в основном из железа и никеля, образующих железо-никелевый сплав. В то же время сера является одним из потенциальных кандидатов на роль легкого элемента во внутреннем ядре. На сегодняшний день с помощью квантово-химического моделирования было проведено множество теоретических исследований для поиска промежуточных составов и структур в таких системах, как Fe-C, Fe-H, Fe-O, Fe-Si, Fe-S и Fe-P до давлений 400 ГПа.

Несмотря на обширные исследования систем железо-легкие элементы, на сегодняшний день не создана минералогическая модель ядра Земли, которая полностью соответствовала бы наблюдаемым сейсмологическим данным. Возможной причиной этого расхождения может быть недостаточный учет влияния ключевого легирующего элемента ядра – никеля. Теоретические исследования системы никель-легкие элементы при высоких давлениях были проведены недостаточно. Следовательно, необходимо провести более углубленные исследования этих бинарных систем с целью дальнейшего изучения и идентификации возможных промежуточных соединений в тройных системах Fe-Ni-S.

**Ключевые слова:** *теоретические расчеты, фазовый переход, лазерный нагрев, стабильная модификация, физика высокого давления.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-18-26>

УДК 538.958

## ТЕМПЛЕЙТТИ СИНТЕЗ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ АЛЫНҒАН ЖАҢА НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ МАТЕРИАЛ

А. Д. Ақылбекова<sup>1\*</sup>, Г. Ф. Сарсехан<sup>1</sup>, А. Б. Базарбек<sup>1</sup>, Г. М. Аралбаева<sup>1</sup>,  
Д. А. Джунисбекова<sup>1</sup>, Б. Б. Майбазарова<sup>2</sup>, А. А. Кисабекова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup> Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup> Жаратылыстану жоғары мектебі, Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті, Павлодар, Қазақстан

\*Байланыс үшін E-mail: [aiman88\\_88@mail.ru](mailto:aiman88_88@mail.ru)

Мақалада a-SiO<sub>2</sub>/Si-n трек матрицасында ең қарапайым әдіс болып табылатын химиялық тұндыру әдісімен алынған мырыш диселенатының нанокристалдарын эксперименттік зерттеу нәтижелері келтірілген. SiO<sub>2</sub>/Si трек үлгісі ДЦ-60 циклотронында (Астана, Қазақстан) 200 МэВ (Φ = 10<sup>8</sup> ион/см<sup>2</sup>) энергиясы бар Хе иондарымен сәулелену арқылы, содан кейін сулы ерітіндіде фтор қышқылымен (HF) химиялық өңдеу арқылы алынды. Химиялық өңдеуден бұрын изопропанолмен үлгі бетін 15 минут бойы ультрадыбыстық тазарту (6.SB25-12DTS) жүргізілді. Өңдеуден кейін үлгілер ионсыздандырылған сумен жуылды (18,2 МОм). Тректі темплейтге химиялық тұндыру бөлме температурасында 60 минут бойы жүргізілді. Электролит ретінде мырыш хлориді және селен диоксидінен тұратын ерітінді қолданылды (ZnCl<sub>2</sub> – 3,4 г/л, SeO<sub>2</sub> – 0.2 г/л). Тұндырудан кейінгі үлгілердің беті Hitachi S-4800 сканерлейтін электронды микроскоппен (СЭМ) зерттелді. Морфологиялық талдау нанокеуектердің толу дәрежесінің температураға байланысты өзгертіндігін көрсетті. Рентгендік құрылымдық талдау (РКТ) D8 ADVANCE ECO рентгендік дифрактометрдің көмегімен жүргізілді. Рентгендік құрылымдық талдау деректеріне сәйкес, a-SiO<sub>2</sub>/Si-n трек матрицасындағы мырыштың химиялық тұндырылуы орторомбты кристалды құрылымы бар ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нанокристалдарының пайда болуына әкелді. Кристалдық тордың эксперименттік параметрлері, кристалл тығыздығы, тиімді заряд және химиялық байланыстың популяциясы атомдық орбитальдардың сызықтық комбинацияларының жуықтауында орындалған кванттық химиялық септеулердің нәтижелерімен және басқа әдеби деректермен жақсы үйлеседі. Эмпирикалық емес есептеулер ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-тің Г-нүктесінде тікелей диапазоны бар екенін көрсетті, ал атомдардың септелген тиімді зарядтары аралас иондық коваленттік байланыс түзетін химиялық байланыстарға айтарлықтай коваленттік үлесті көрсетеді. Фотолюминесценция (ФЛ) толқын ұзындығы 300 нм жарықпен қоздырылып, бөлме температурасында өлшенді. ФЛ спектрлері мырыш оксиді мен мырыш селенидінің люминесценция симбиозы ретінде қарастырылды. Химиялық тұндырылған үлгілердің ФЛ спектрі бөлме температурасында 2,6-дан 3,2 эВ-ге дейінгі толқын ұзындығы аралығындағы кең жолақтан тұрады.

**Түйінді сөздер:** темплейтті синтезі, химиялық тұндыру, мырыш диселенаты, трек шаблондары, фотолюминесценция.

### КІРІСПЕ

Иондық тректі технологиялары қазіргі уақытта жаңа макро және наноматериалдарды алудың қуатты тәсілі болып табылады. Иондық тректер мен онымен байланысты бояу орталықтары әртүрлі материалдардың көптігінде байқалып егжей-тегжейлі зерттелді [1–4]. Бұл технологияның ең жарқын және әсерлі қолданылуы ядролық мембраналар деп аталатын полимерлі тректі мембраналарын жасаумен байланысты [5–6]. Қазіргі уақытта ядролық мембраналарға сұраныс пен қажеттілік жоғары және қарқынды өсуде. Ядролық мембраналар полимерлі пленканы ауыр иондармен сәулелендіру, содан кейін оны физика-химиялық өңдеу арқылы алынады.

Нәтижесінде бастапқы пленка цилиндр тәрізді кеуектері бар микрофилтрациялық мембранаға айналады. Мұндай жүйелер физика, медицина және биологияда кеңінен қолданылады [7]. Атап айтқанда, 0,5–1 мкм кеуекті ядролық мембраналар физика-химиялық зерттеулерде, сондай-ақ биологиялық және

медициналық эксперименттерде аналитикалық мақсаттарда кеңінен қолданылады, ал диаметрі 0,1–0,2 мкм кеуекті мембраналар жартылай өткізгіш құрылғылардың электроникасында технологиялық материалдарды жұқа тазарту сүзгілерін жасау үшін қолданылады. Екінші жағынан, ең кіші кеуекті құрылымдар (<0,1 мкм) газдарды өңдеу техникасында және микробиология өнеркәсібінде қолданылады [5–7].

Соңғы жылдары темплейтті синтез әдісін қолдана отырып, ядролық мембраналар әртүрлі наноматериалдарды, соның ішінде Ni, Pt, Cu, Ag және Au нанотүтікшелерін [8], сондай-ақ Ag, Cu, Pt [9], Ni, Ag, Au, Zn және Cu нанобөлшектерін [10–14] өндіру үшін сәтті қолданылды. Полимерлі материалдардан басқа, a-SiO<sub>2</sub>/Si құрылымдары иондық тректі темплейті ретінде жиі пайдаланылды. Содан кейін шаблон ретінде a-SiO<sub>2</sub>/Si қолдана отырып, Au металл нанокластерлері [15], Ni және Cu нанобөлшектері [16], мырыш оксидінің нанокристалдары [17, 18] немесе CdTe нанокристалдары [19] сияқты келесі құрылымдар сәтті

алынды, сол себепті темплейтті синтез әдісі кремний технологиясына интеграциялануы және микро-, опто- және наноэлектроника үшін қолданылуы үшін  $A^3B^5$  және  $A^2B^6$  қосылыстарына негізделген жартылай өткізгіш материалдарды жобалау және жобалау үшін әлі де перспективалы және табысты болып табылады [6–7].

1-кестеде  $a-SiO_2/Si$  тректі темплейтінде наноқұрылымдарды құру үшін қолданылатын материалдар мен әдістер туралы ақпарат берілген.

1- кесте.  $a-SiO_2/Si$  тректі темплейтті синтезі арқылы алынған оксидті наноқұрылымдар

Наноқұрылымдардың типтері	Әдісі	Әдебиет
Сфалерит, вюрцит, тас тұзы құрылымдары бар ZnO нанокристалдары	электрохимиялық тұндыру	20
CdO нанокристалдары	химиялық тұндыру	21
ZnSeO <sub>3</sub> нанокристалдары	электро- және химиялық тұндыру	22
CuO нанокристалдары	электрохимиялық тұндыру	23
SnO <sub>2</sub> нанокристалдары	электро- және химиялық тұндыру	24

Бұл жұмыста  $a-SiO_2/n-Si$  тректі темплейтіне химиялық тұндыру (ХТ) әдісін қолдана отырып, мырыш диселенидінің (ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) нанокристалдары түзілді. Синтезделген ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нанокристалдары ZnO және ZnSe-ге ұқсас қасиеттерге ғана емес, сонымен қатар өзінің ерекше сипаттамаларына ие болады деп күтуге болады. Сондықтан да алынған нәтижелер ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нанокристалдарын қазіргі уақытта сенсорларда, оптоэлектрондарда және наноэлектрондық жүйелерде әртүрлі белсенді элементтер ретінде пайдалану мүмкіндігін зерттеуге қызығушылық тудырады деп күтуге болады.

Біздің жұмысымыздың негізгі мақсаты химиялық тұндыру арқылы алынған ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нанокристалдары-

ның құрылымы мен негізгі физикалық қасиеттерін зерттеу. Нәтижелерді растау үшін заманауи квантық-химиялық әдістерді қолдана отырып, әртүрлі физика-химиялық қасиеттер мен атом құрылымын компьютерлік модельдеу жүргізілді.

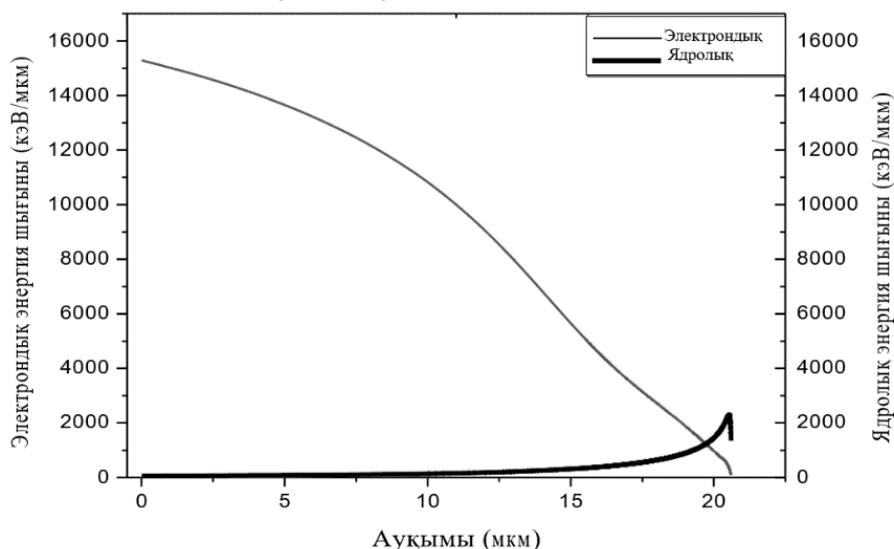
**МАТЕРИАЛДАР МЕН ӘДІСТЕР**

$SiO_2/Si$ -де нанокеукеті оксид қабатын құру үшін ДЦ-60 үдеткішінде жылдам ауыр иондармен сәулелену қолданылады, содан кейін тректерді химиялық ою, алынған нанокеукетерді сынау жоғары ажыратымдылықтағы сканерлеуші электронды микроскопия арқылы жүзеге асырылды. Нанокеукетерді толтыру үшін химиялық тұндыру қолданылды.

Латентті тректерді жасау үшін  $a-SiO_2/Si$  дискілері ДЦ-60 үдеткішінде (Астана, Қазақстан) 200 МэВ Хе иондарымен,  $10^7-10^8$  ион/см<sup>2</sup> флюенске дейін сәулеленді. Таңдалған флюенс интервалында тректердің қабағтасуы байқалмайды, бұл тректердің бетіне біркелкі таралуына және радиациялық ақаулардың төмен фонына мүмкіндік береді.

1-суретте SRIM коды арқылы  $S_e$  электронды энергия шығыны,  $S_n$  ядролық энергия шығыны және 200 МэВ ксенон ионының  $a-SiO_2/Si$ -де жүру ұзындығы есептеулері берілген.

SRIM кодына сәйкес,  $SiO_2$  қабатындағы Хе иондарының электронды энергия шығыны ядролық энергия шығынынан шамамен 2 ретке жоғары.  $SiO_2$  қабатындағы электронды энергия шығынының мөлшері іс жүзінде тұрақты және  $\approx 15.2$  кэВ нм<sup>-1</sup> құрайды. Бұл  $SiO_2$  матрицасында жасырын тректерді қалыптастыру үшін шекті мәннен (4 кэВ нм<sup>-1</sup>) әлдеқайда жоғары [26]. Егер энергияның иондану шығыны 4 кэВ нм<sup>-1</sup>-ден асса, жасырын тректер бірдей пішінді және тар өлшемді кеукетер түзеді, ал тректерді тиімділігі шамамен 100% жетеді.



1-сурет. SRIM кодымен есептелген  $SiO_2/Si$  құрылымындағы 200 МэВ энергиясы бар Хе ионы үшін электронды және ядролық энергия шығыны [25]

Сәулеленген a-SiO<sub>2</sub>/Si-n үлгілерін химиялық өңдеу 18 °C температурада палладий (m(Pd) = 0,025 г) қоспасы бар 4% HF сулы ерітіндісінде жүргізілді. Иондық тректерді өңдеуге дейін және кейін изопропанолдағы үлгі бетін 15 минут бойы ультрадыбыстық тазарту (6.SB25-12DTS) жүргізілді. Өңдеуден кейін үлгілер ионсыздандырылған сумен жуылды (18,2 МОм).

ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нанокристалдарын химиялық тұндыру үшін электролит қолданылды: ZnCl<sub>2</sub> – 3,4 г/л, SeO<sub>2</sub> – 0.2 г/л, тұндыру уақыты-60 мин. Мырыш хлориді мен селен диоксиді 100 мл тазартылған сумен біріктіру арқылы ерітілді. pH ерітіндісі тұз қышқылын (pH = 3) қосу арқылы реттелді. Алынған ерітінді магниттік араластырғышта 15 минут ішінде қарқынды араластырылды. Тұндыру бөлме температурасында (25 °C) және жоғары температурада (70 °C) 60 минут бойы жүргізілді. Тұндырудан кейін үлгілер бөлме температурасында 10 минут ауада кептірілді.

Тұндырудан кейін алынған үлгілердің морфологиясы мен көлденең қималары Hitachi S-4800 сканерлейтін электронды микроскоппен зерттелді. Құрылымдық қасиеттері D8 ADVANCE ECO рентгендік дифрактометрінің көмегімен жүргізілді. CRYSTAL бағдарламасы арқылы атом құрылымын анықтау үшін компьютерлік модельдеу жүргізілді.

### НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУ

СЭМ талдауы зерттеу үлгілерінің нанокеуектерін толтыру дәрежесі 25 °C және 70 °C кезінде 94% және 55% екенін көрсетті. Нанокеуектерді толтыру субстраттың температурасы мен өткізгіштік түріне байланысты екендігі анықталды. Нанокеуектердің диаметрі 305 нм-ден 321 нм-ге дейін алынды.

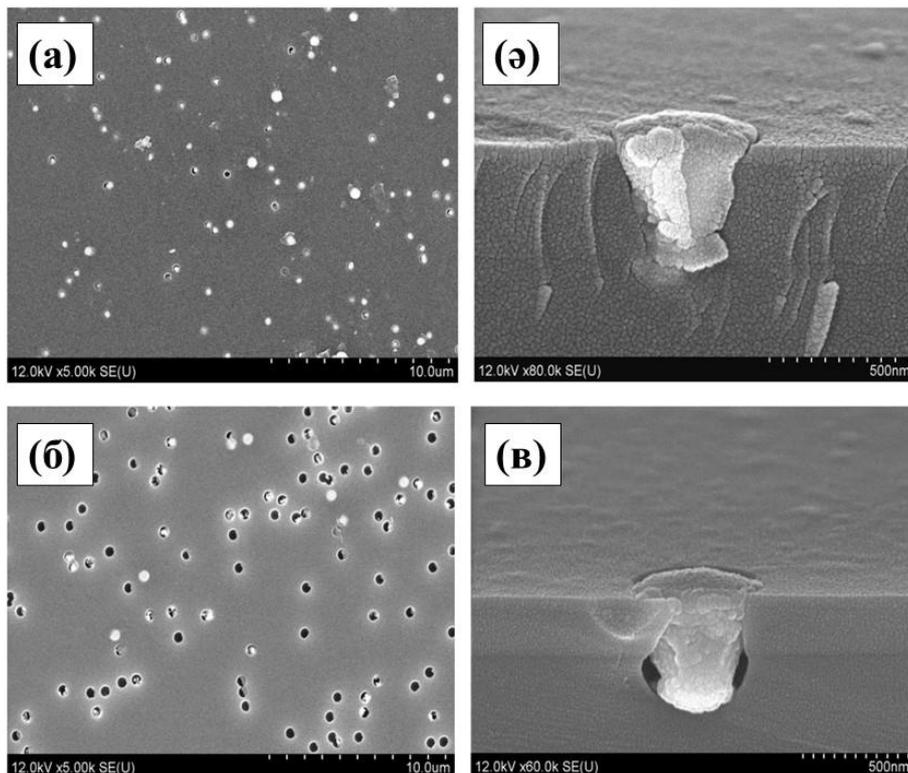
Үлгілерді рентгендік құрылымдық зерттеу орторомбты кристалдық құрылымы бар ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> монофазалық нанокристалдарының және *Pbcn* (60) кеңістіктік тобының құрылуын анықтады (3-сурет, 2-кесте).

Рентгенограммалар  $2\theta = 40,267$  және  $2\theta = 40,417$  дифракциялық шыңдарын көрсетеді, бұл шыңдар кристаллографиялық бағытқа сәйкес келеді (231).

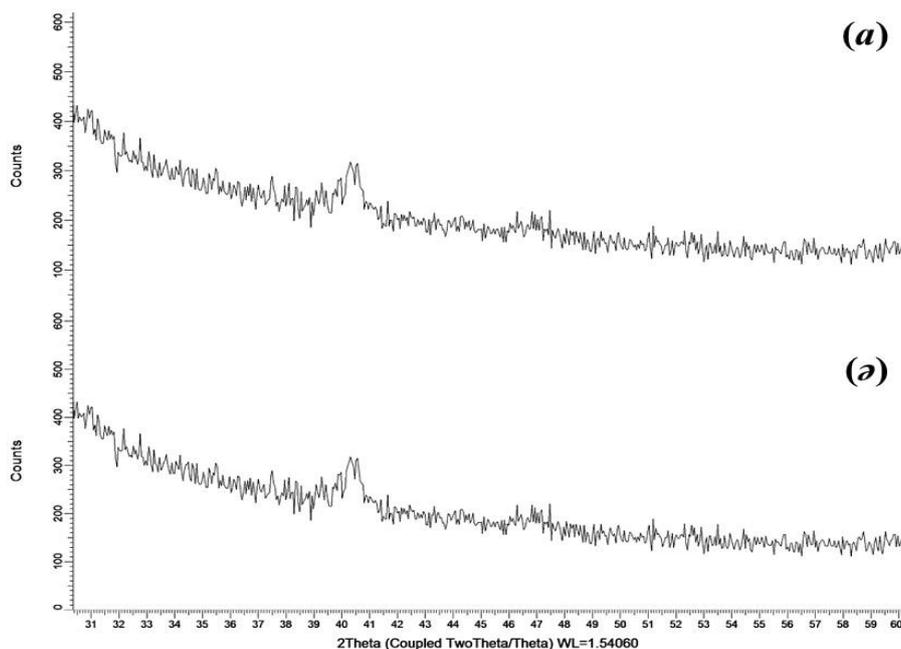
2-кестеде тұндырылған үлгілердің рентгендік талдаудан кейінгі деректер, *a* және *c* параметрлері және Шеррер теңдеуі бойынша [27]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

кристаллиттердің орташа өлшемдерін есептеу нәтижелері көрсетілген. Максимумның жартысындағы ені (FWHM) 0,689 және 0,411, ал кристаллдылық дәрежесі сызықтардың асимметриясының ені мен формасын (61 және 46%) бағалау арқылы псевдо-Войгт функциясын қолдану арқылы анықталады.



2 – сурет. ХТ-дан кейінгі екі үлгінің беті мен көлденең қималарының СЭМ суреттері (а, ә – 25 °C кезінде; б, в – 70 °C кезінде).



3-сурет. ХТ кейін зерттелетін үлгілердің рентгендік дифрактограммалары: а – 25 °С температурада; ә – 70 °С температурада

2-кесте. ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нанокристалдарының ХТ-дан кейінгі параметрлері

(hkl)	2θ°	d, Å	L, nm	Ұяшық параметрі, Å	Кристаллдық дәрежесі, %	FWHM	Фаза мазмұны, %
231	40,267	2,23791	13,64	a=6,72621 b=10,32387 c=6,01448	61	0,689	100
231	40,417	2,22993	22,86	a=6,77804 b=10,42815 c=6,03697	46	0,411	100

Химиялық тұндырудан кейін рентгендік құрылымдық талдауда орторомбты элементар ұяшықтың параметрлері ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> монокристалдар үшін алынған мәліметтермен сәйкес келетінін көрсетті [28].

**Компьютерлік модельдеу**

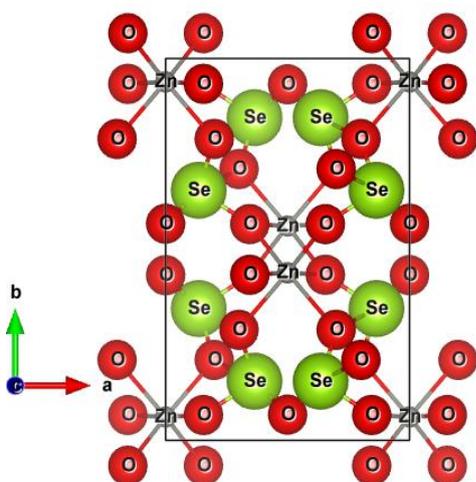
ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нанокұрылымдарының алынған эксперименттік қасиеттерін растау үшін біз тығыздық функционалы теориясының LDA-PZ айырбастау-корреляциялық функционалын пайдалана отырып, атомдық орбитальдардың (ЛКАО) сызықтық комбинацияларының жуықтауында эмпирикалық емес есептеулер жасадық [18–19]. Есептеулер CRYSTAL [20] бағдарламасында орындалды. Бұл бағдарлама хартри-Фок әдісін, тығыздықтың функционалдық теориясының (DFT) әдістерін және периодты (3D, 2D, 1D) жүйелер үшін жергілікті Гаусс функцияларының негізімен (жиынтығымен) біріктірілген әртүрлі гибриді жуықтауларды қолдана отырып, кристалдық жүйелердің электрондық құрылымын есептейді. Бағдарлама өзін жартылай өткізгіш және диэлектрлік материалдардың кең ауқымының әртүрлі қасиеттерін сипаттайтын сенімді құрал ретінде көрсетті. ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> кристалына кіретін әр түрлі атомдардың атомдық орбитальдарын сипаттау үшін Гаусс типті функция-

лардың келесі базистік жиынтығы таңдалды: мырыш (Zn) атомы және оттегі (O) үшін Джафе (Jaffe) негізі [21], ал селен (Se) атомы үшін Таулер негізі (Towler) [22]. Кулондық және айырбастау интегралдары үшін өзін-өзі сәйкестендіру (SCF) есептеулерінде келесі дәлдік шектері таңдалды 10<sup>-7</sup>, 10<sup>-7</sup>, 10<sup>-7</sup>, 10<sup>-7</sup>, 10<sup>-14</sup>. Атомдардың тиімді зарядтары мен байланыстардың популяциясы Малликен талдауы арқылы есептелді [23].

Ең алдымен, ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> идеалды кристалдық құрылымының толық энергиясының жаһандық минимумын табу үшін Пауэлл (Powell) әдісін қолдана отырып, тор параметрлерінің эксперименттік мәндерінде Zn, Se, O атомдарының *sp* және *d* қабықшаларының сыртқы орбитальдарының экспоненттік мәндері оңтайландырылды [24]. Базисті оңтайландыру кристалдың толық энергиясын едәуір ұтуға (3,26 эВ-ға төмендетуге) және тыйым салынған аймақтың мәнін 2,36 эВ-ден 2,8 эВ-ге дейін түзетуге әкеледі. Сыртқы орбитальдардың көрсеткіштерін оңтайландыру нәтижелері 3-кестеде келтірілген.

3-кесте. Таза  $ZnSe_2O_5$ -те PBE0 функционалдығы үшін BS оңтайландырылғанға дейін және кейін Гаусс типті орбитальдар дәрежесінің көрсеткіштері (Bohr-2)

Орбиталь типі	Дейін	Кейін
Zn		
sp	0,62679	0,633193
sp	0,5033	0,145549
d	0,51592	0,491497
Se		
sp	0,9459	1,021851
sp	0,1642	0,144029
O		
sp	0,536420	0,426216
sp	0,23973	0,154619



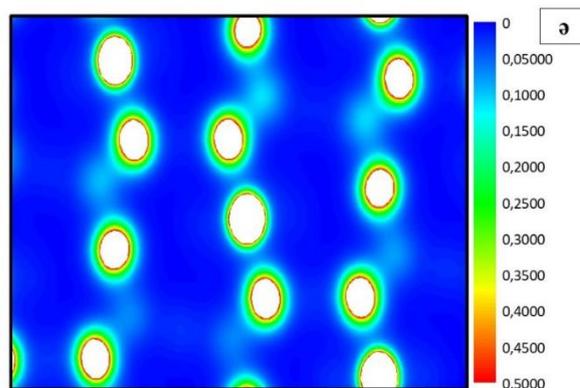
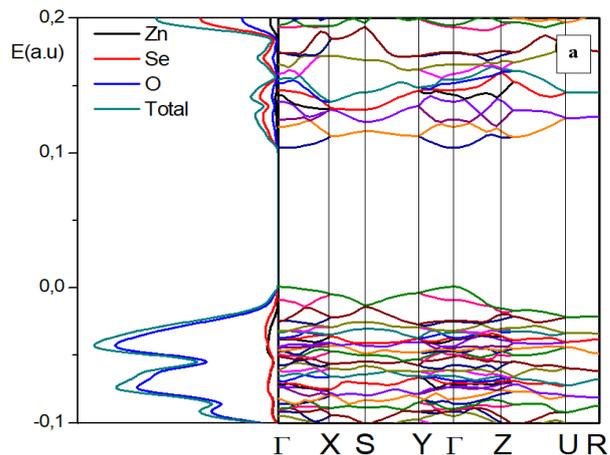
4-сурет.  $ZnSe_2O_5$  бірлік ұяшығының атомдық құрылымы (32 атом)

Кристалдың әртүрлі қасиеттерін (физикалық, механикалық және т.б.) табу үшін 32 атомнан тұратын қарапайым  $ZnSe_2O_5$  ұяшығының периодтық моделі қолданылды (4-сурет) [28, 35]. Есептелген тор параметрлері (a, b, c), кристалл тығыздығы ( $\rho_v$ ), атомдардағы тиімді зарядтар ( $q_{eff}$ ) 4-кестеде келтірілген.

4-кесте.  $ZnSe_2O_5$  негізгі қасиеттері

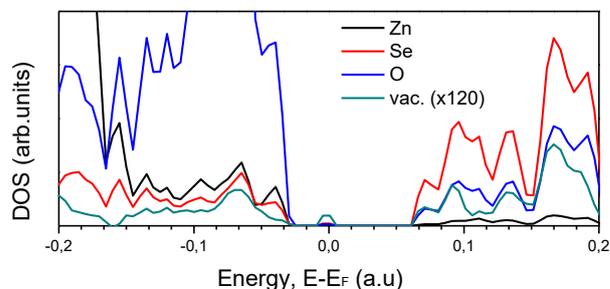
Параметрлер	Экспер. нөт.	Есептеулер	Экспер. нөт.
a, Å	6,752125 Å	6,86	6,797 ± 0,002 Å
b, Å	10,37601 Å	10,14	10,412 ± 0,003 Å
c, Å	6,025725 Å	5,77	6,068 ± 0,002 Å
Кеңістіктік топ	Pbcn	Pbcn	Pbcn
$\rho_v$ (г/см <sup>3</sup> )	4,69	4,971	4,69
$q_{eff}$ (Zn/Se/O)	-	+1,23 / +1,41 / -0,833	-

5-суретте кристалдың кеңістіктік құрылымы электронды күйдің тығыздығымен бірге көрсетілген, одан тыйым салынған аймақ 0,102 а.у. (1 а.у.=27,21 эВ) немесе 2,8 эВ екенін көруге болады, бұл жұмыстағы басқа есептелген 3,04 эВ жолақ мәнімен жақсы сәйкес келеді [35]. Кристалл  $\Gamma$ -нүктесіндегі ең төменгі мәнді түзу зоналы.

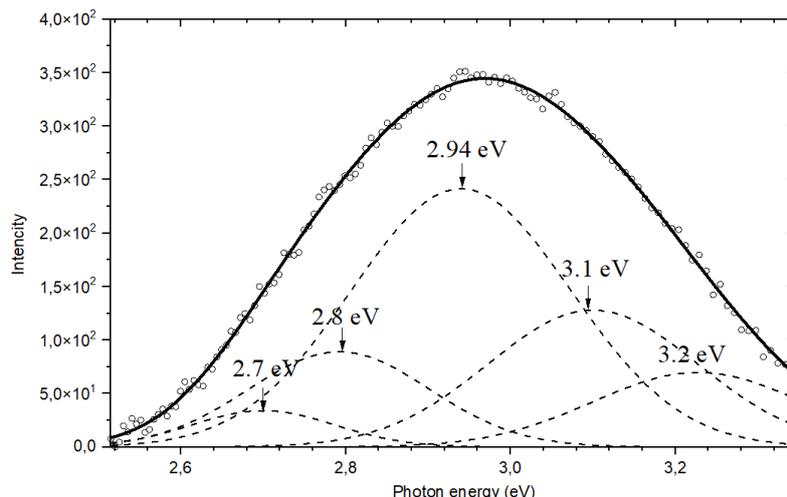


5-сурет. Таза  $ZnSe_2O_5$  электронды күйінің болжамды тығыздығымен бірге кристалдың аймақтық құрылымы: а – күй тығыздығы (PDOS) және аймақтық құрылымы; ә – заряд тығыздығының картасы

6-суретте оттегі бос орны бар  $ZnSe_2O_5$  кристалының күй тығыздығының ұқсас есебі келтірілген. Есептеу 128 атомнан тұратын кеңейтілген ұяшықта жүргізілді. Идеал кристалдан айырмашылығы, вакансия енгізілгеннен кейін, валенттік аймақтың жоғарғы жағында бос емес ақаулы деңгейлер пайда болады, бұл вакансия ішінде электронды зарядтың жеткілікті локализациясын көрсетеді. Шынында да, Маликеннің талдауы бойынша, вакансияда 0,15 e (электрон) тең заряд жиналады.



6 – сурет. Ферми деңгейіне сәйкес бір оттегі вакансиясы ( $V_O$ )  $ZnSe_2O_5$  үшін болжамды күй тығыздығы (DOS) Ескерту – ақаулардың концентрациясы 1,25 ат.%. құрайды PDOS 120 есе көбейтіледі



7-сурет. ХТ-дан кейінгі ФЛ дифференциалды спектрлері

Сонымен қатар, вакансияға жақын жерде атомдық релаксация жүреді, нәтижесінде ең жақын Zn және Se атомдары вакансияға сәйкесінше 0,54 Å және 0,21 Å ығысады, ал ең жақын оттегі атомы, керісінше, вакансиядан 0,06 Å бағытында ығысады. Бұл әрекетті оңай түсіндіруге болады: оң зарядталған Zn және Se атомдары вакансияға кулондық тартымдылықты сезінеді, ал теріс зарядталған оттегі керісінше – итереді.

**Фотолюминесценция**

ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> люминесценттік қасиеттерін мырыш оксиді мен мырыш селенидінің люминесценция симбиозы ретінде қарауға болады. 7-суретте ХТ-дан кейінгі ФЛ дифференциалды спектрлері көрсетілген.

Химиялық тұндырылған үлгілердің ФЛ спектрі бөлме температурасында 2,6-дан 3,2 эВ-ге дейінгі толқын ұзындығы аралығындағы кең жолақтан тұрады. Спектрдің Гаусс компоненттеріне ыдырауы 2,8 эВ, 2,94 эВ және 3,1 эВ максимумдарымен шамамен үш негізгі жарқыл жолағын бөлуге мүмкіндік берді. ХТ арқылы алынған ФЛ спектрін талдау логикасына сүйене отырып, біз ZnO үшін де 2,8 эВ максимум оттегі вакансияларымен (V<sub>O</sub>) жарқырауды есептей аламыз [36]. 2,94–3,1 эВ (көк ФЛ) максимумдары бар жолақ ZnO-дағы мырыш (Zn) вакансиясына байланысты [36].

ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> люминесценциясын ZnSeO<sub>3</sub> [22] нанокристалдары сияқты мырыш оксиді мен мырыш селенидінің люминесценциясының қосындысы ретінде күтуге болады. Негізінен мырыш (V<sub>Zn</sub>) және оттегі (V<sub>O</sub>) вакансиясының жарқырауымен байланысты ФЛ көруге болады. ZnO WS-де 3,52 эВ максимумы бар ФЛ жоқ экситондық люминесценциямен түсіндіріледі (3,32–3,27 эВ) [37, р. 283]. ФЛ спектрінде максимум 1,98 эВ болатын жолақ жоқ. ZnSe, бұл жолақты авторлар [38, р. 569] мырыш вакансиясы мен таяз қоспа донорынан тұратын күрделі орталыққа: V<sub>Zn+D</sub>. Әрі қарай ИҚ жарқырауы өте әлсіз.

Фотолюминесценция спектрлерін одан әрі түсіндіру үшін люминесценцияның козуының сәйкес спе-

ктрлерін егжей-тегжейлі өлшеу және талдау қажет, бұл әрі қарай зерттеу тақырыбы болатыны сөзсіз.

**ҚОРЫТЫНДЫ**

Бұл жұмыс SiO<sub>2</sub>/Si трек темплейтіндегі мырыш пен селеннің күрделі оксидті қосылыстарының монокристалдарын синтездеуге және зерттеуге арналған. Жұмыста SiO<sub>2</sub>/Si құрылымдары негізінде тректі темплейттерін қалыптастыру бойынша жұмыстар жүргізілді.

Химиялық тұндыру әдісі арқылы энергиясы 200 МэВ (a-SiO<sub>2</sub>/n-Si) болатын Хе иондарымен тректі темплейтіне синтезделген ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нанокристалдары ортормбты кристалдық құрылымы және монокристалдарға сәйкес келетін кристалдық тор параметрлері бар. бағдарламалық пакетінің көмегімен ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> торының параметрлері есептелді, олар тәжірибелік параметрлерге жақын болды. Құрылымдар ДЦ-60 үдеткішінде сәулеленді, тректер химиялық өңдеуден өтті. Таңдалған сәулелену режимі нанопоралардың біркелкі таралуына мүмкіндік берді. Құрамында мырыш пен селен бар ерітінділерді пайдалана отырып, химиялық тұндырумен темплейтті синтезі жүргізілді. SiO<sub>2</sub>/Si құрылымдарының кеуектеріне тұндырылған нанокұрылымдардың морфологиялық, құрылымдық және фотолюминесценттік қасиеттері зерттелді.

Эмпирикалық емес есептеулер ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-тің Г-нүктесінде тікелей диапазоны бар екенін көрсетті, ал атомдардың есептелген тиімді зарядтары аралас иондық коваленттік байланыс түзетін химиялық байланыстарға айтарлықтай коваленттік үлесті көрсетеді. Фотолюминесценция (ФЛ) толқын ұзындығы 300 нм жарықпен қоздырылып, бөлме температурасында өлшенді. ФЛ спектрлері мырыш оксиді мен мырыш селенидінің люминесценция симбиозы ретінде қарастырылды. Химиялық тұндырылған үлгілердің ФЛ спектрі бөлме температурасында 2,6-дан 3,2 эВ-ге дейінгі толқын ұзындығы аралығындағы кең жолақтарды қамтиды.

**Алғыс**

*Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің қолдауымен АР13268607 «SiO<sub>2</sub>/Si тректі темплайттегі жартылай өткізгіштік наноқұрылымдардың қалыптасу ерекшеліктері» гранттық жобасы аясында орындалды.*

**ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES**

1. Dautlebekova A., Schwartz K., Sorokin M.V., Russakova A., Baizhumanov M., Akilbekov A., Koloberdin M. F. center creation and aggregation in LiF crystals irradiated with <sup>14</sup>N, <sup>40</sup>Ar, and <sup>84</sup>Kr ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2014. – Vol. 326. – P. 311–313. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.026>
2. Dautlebekova A., Schwartz K., Sorokin M.V., Maniks J., Rusakova A., Koloberdin M., Zdorovets M. LiF crystals irradiated with 150 MeV Kr ions: Peculiarities of color center creation and thermal annealing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2013. – Vol. 295. – P. 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.004>
3. Crespillo M.L., Agulló-López F., Zucchiatti A. Cumulative approaches to track formation under swift heavy ion (SHI) irradiation: Phenomenological correlation with formation energies of Frenkel pairs // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – Vol. 394. – P. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.12.022>
4. Ananchenko D.V., Nikiforov S.V., Kuzovkov V.N., Popov A.I., Ramazanova G.R., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Novikov H.A. Radiation-induced defects in sapphire single crystals irradiated by a pulsed ion beam // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. – 2020. – Vol. 466. – P. 1–7.
5. Apel P.Y. Track-etching // In book: Encyclopedia of membrane science and technology. – NY., 2013. – P. 1–25.
6. Apel P. Track etching technique in membrane technology. Radiation Measurements. – 2001. – Vol. 34. – P. 559–566. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(01\)00228-1](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(01)00228-1)
7. Hoek M.V., Tarabara V.V. (Eds.) Track-Etching. Encyclopedia of Membrane Science and Technology, Part IV. Membrane Applications, Wiley. – 2013. – P. 2390.
8. Velleman L., Shapter J. G., Losic D. Gold nanotube membranes functionalised with fluorinated thiols for selective molecular transport // Journal of Membrane Science. – 2009. – Vol. 328. – P. 121–126.
9. Muench F., Oezaslan M., Seidl T., Lauterbach S., Strasser P., Kleebe H.-J., Ensinger W. Multiple activation of ion track etched polycarbonate for the electroless synthesis of metal nanotubes // Applied Physics A. – 2011. – Vol. 105. – P. 847–854. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6646-z>
10. Enculescu I., Sima M., Enculescu M., Matei E., Toimil Molares M.E., Cornelius Th. Nickel nanotubes prepared by electroless deposition in ion track templates // Optoelectron. Adv. Mat. – 2008. – Vol 3. – P. 133–136.
11. Shao P. Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantioseparation // J. Membr. Sci. – 2005. – Vol. 255. – P. 1–11.
12. Kumar V., Singh R., Chakarvarti S.K. Novel electroless template based synthesis of silver microtubules and their characterization. Dig. // J. Nanomater. Biostruct. – 2007. – Vol. 2. – P. 163–167.
13. Pashchanka M., Hoffmann R.C., Gurlo A., Swarbrick J.C., Khanderi J., Engstler J., Issanin A., Schneider J.J. A molecular approach to Cu doped ZnO nanorods with tunable dopant content // Dalton Trans. – 2011. – Vol. 40. – P. 4307.
14. Kadyrzhanov D.B., Zdorovets M.V., Kozlovskiy A.L., Kenzhina L.E., Petrov A.V. Modification of structural and conductive properties of Zn nanotubes by irradiation with electrons with an energy of 5 MeV // Mater. Res. Express. – 2017. – Vol. 4. – P. 125023.
15. Kluth P., Johannessena B., Glover C.J., Foran M.C. Ridgway Disorder in Au and Cu nanocrystals formed by ion implantation into thin SiO<sub>2</sub> // Nucl. Instr. Meth. B. – 2005. – Vol. 238. – P. 285–289.
16. Ivanova Yu.A., Ivanou D.K., Fedotov A.K., Streltsov E.A., Demyanov S.E., Petrov A.V., Kaniukov E.Yu., Fink D. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si (100) wafers and into nanopores in Si/SiO<sub>2</sub> template // J Mater Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 9163–9169.
17. Dautlebekova A., Vlasukova L., Baimukhanov Z., Akilbekov A., Kozlovskiy A., Giniyatova Sh., Seitbayev A., Usseinov A., Akylbekova A. Synthesis of ZnO nanocrystals in SiO<sub>2</sub>/Si track template: Effect of electrodeposition parameters on structure // Physica Stat solidi B. – 2019. – Vol. 5. – P. 1800408.
18. Giniyatova Sh., Dautlebekova A., Baimukhanov Z., Vlasukova L., Akilbekov A., Usseinov A., Kozlovskiy A., Akylbekova A. Structure, electrical properties and luminescence of ZnO nanocrystals deposited in SiO<sub>2</sub>/Si track templates // Radiation measurements – 2019. – Vol. 125. – P. 52–56.
19. Ivanou D.K., Streltsov E.A., Fedotov A.K., Mazanik A.V., Fink D., Petrov A. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p-Si (100) wafers and into nanopores in SiO<sub>2</sub>/Si (100) structure // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 490. – P. 154–160.
20. Dautlebekova A.K., Alzhanova A.Y., Akilbekov A.T. et al. Synthesis of Si/SiO<sub>2</sub>/ZnO nanoporous materials using chemical and electrochemical deposition techniques // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1767, No. 1. – P. 020005-1–020005-4.
21. Akilbekov A., Balakhayeva R., Dautlebekova A. et al. Ion track template technology for fabrication of CdTe and CdO nanocrystals // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. – 2020. – Vol. 481. – P. 30–34.
22. Akylbekova A., Dautlebekova A., Sarsekhan G., Usseinov A. et al. Ion-Track Template Synthesis and Characterization of ZnSeO<sub>3</sub> Nanocrystals // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – No. 817. – P. 1–14.
23. Сарсехан Г.Ғ., Акылбекова А.Д., Баймуханов З.К., Усеинов А.Б. Формирование наноструктур оксида меди в диоксиде кремния методом электрохимического осаждения // «Фундаментальные и прикладные проблемы физики полупроводников, микро- и нанoeлектроники» материалы II- международной конференции – Ташкент, 2023. – С. 44-46. [Sarsekhan G., Akylbekova A.D., Baimukhanov Z.K., Usseinov A.B. Formation of copper oxide nanostructures in silicon dioxide by electrochemical deposition // “Fundamental

- and applied problems of physics of semiconductors, micro- and nanoelectronics” materials of II- International Conference – Tashkent, 2023. – P. 44–46. (In Russ.)]
24. Джунибекова Д.А., Даулетбекова А.К., Баймуханов З.К., Баубекова Г.М. Акылбекова А.Д. Синтез нанопроволок орторомбического диоксида олова в трековых темплайтах // Вестник национального ядерного центра Республики Казахстан – 2023. – № 3(95). – С. 121–127. [Junisbekova D.A., Dauletbekova A.K., Baimukhanov Z.K., Baubekova G.M. Akyzbekova A.D. Synthesis of nanowires of orthorhombic tin dioxide in track templates // Bulletin of the National Nuclear Centre of the Republic of Kazakhstan – 2023. – No. 3(95). – P. 121–127. (In Russ.)]
  25. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter. – Chester, 2008. – 278 p.
  26. Kaniukov E.Yu., Ustarroz J., Yakimchuk D.V. et al. Tunable nanoporous silicon oxide templates by swift heavy ion tracks technology // J. Nanotechnology. – 2016. – Vol. 27. – P. 1153051-1–1153051-13.
  27. Langford J.I., Wilson A.J.C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size // J. Appl. Crystallogr. – 1978. – Vol. 11. – No. 2. – P. 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
  28. Meunier G., Bertaud M. Cristallochimie du Selenium (+IV). II. Structure Crystalline de ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Acta Crystallographica. Section B, Structural Science. – 1974. – Vol. 30. – No. 12. – P. 2840–2843. <https://doi.org/10.1107/S0567740874008272>
  29. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23. – P. 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
  30. Dirac P.A.M. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom // Proc. Cambridge Phil. Soc. – 1930. – Vol. 26. – No. 3. – P. 376–385.
  31. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti R. et al. CRYSTAL14: User's Manual. – Torino: University of Torino, 2016. – 382 p.
  32. Jaffe J.E., Hess A.C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. – No. 11. – P. 7903–7909. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>
  33. Towler M.D., Zicovich-Wilson C. Selenium basis set for the crystal program // [https://vallico.net/mike\\_towler/basis\\_sets/Se\\_basis.txt](https://vallico.net/mike_towler/basis_sets/Se_basis.txt). 4.04.2019.
  34. Mulliken R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23. – No. 10. – P. 1833–1840. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1740588>
  35. mp – 18373: ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // <https://materialsproject.org/materials.25.02.2021>
  36. Studenikin S.A., Golego N., Cocivera M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. No. 4. – P. 2287–2294. <https://doi.org/10.1063/1.368295>
  37. Kumano H., Ashrafi A.A., Ueta A. et al. Luminescence properties of ZnO films grown on GaAs substrates by molecular-beam epitaxy excited by electron-cyclotron resonance oxygen plasma // J. Crystal Growth. – 2000. – Vol. 214–215. – No. 1–2. – P. 280–283.
  38. Degoda V.Ya., Sofienko A.O. Specific Features of the Luminescence and Conductivity of Zinc Selenide on Exposure to X-Ray and Optical Excitation // Semiconductors. – 2010. – Vol. 44. – No. 5. – P. 568–574.

## НОВЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ТЕМПЛЕЙТНОГО СИНТЕЗА

**А. Д. Акылбекова<sup>1\*</sup>, Г. Г. Сарсехан<sup>1</sup>, А. Б. Базарбек<sup>1</sup>, Г. М. Аралбаева<sup>1</sup>,  
Д. А. Джунибекова<sup>1</sup>, Б. Б. Майбазарова<sup>2</sup>, А. А. Кисабекова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>2</sup> Казахский национальный женский педагогический университет, г. Алматы, Казахстан

<sup>3</sup> Высшая школа Естествознания, Павлодарский педагогический университет  
им. А. Маргулана, Павлодар, Казахстан

\*E-mail для контактов: [aiman88\\_88@mail.ru](mailto:aiman88_88@mail.ru)

В статье представлены результаты экспериментального исследования нанокристаллов диселенита цинка, полученных методом химического осаждения, который является самым простым методом в матрице треков а-SiO<sub>2</sub>/Si-n. Образец трека SiO<sub>2</sub>/Si был получен облучением ионами Хе с энергией 200 МэВ (Φ = 10<sup>8</sup> ионов/см<sup>2</sup>) на циклотроне ДЦ-60 (Астана, Казахстан) с последующей химической обработкой фтористой кислотой (HF) в водном растворе. Перед химической обработкой была проведена ультразвуковая очистка поверхности образца изопропанолом в течение 15 минут (6.SB25-12DTS). После обработки образцы промывали деионизированной водой (18,2 МОм). Химическое осаждение темплайта трека проводилось при комнатной температуре в течение 60 минут. В качестве электролита использовался раствор, состоящий из хлорида цинка и диоксида селена (ZnCl<sub>2</sub> – 3,4 г/л, SeO<sub>2</sub> – 0,2 г/л). Поверхность образцов после осаждения была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-4800 (СЭМ). Морфологический анализ показал, что степень заполнения нанопор варьируется в зависимости от температуры. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE ECO. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, химическое осаждение цинка в матрице следа а-SiO<sub>2</sub>/Si-n привело к образованию нанокристаллов ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с

ортотомбической кристаллической структурой. Экспериментальные параметры кристаллической решетки, плотность кристаллов, эффективный заряд и популяция химической связи хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов и другими литературными данными, выполненными в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей. Неэмпирические расчеты показали, что  $ZnSe_2O_5$  имеет прямой диапазон в точке Г, а рассчитанные эффективные заряды атомов демонстрируют значительный ковалентный вклад в химические связи, образующие смешанные ионные ковалентные связи. Фотолюминесценция (ФЛ) измерялась возбуждением света с длиной волны 300 нм при комнатной температуре. ФЛ-спектры рассматривались как симбиоз люминесценции оксида цинка и селенида цинка. Спектр ФЛ химически осажденных образцов состоит из широкой полосы в диапазоне длин волн от 2,6 до 3,2 эВ при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** *темплейтный синтез, химическое осаждение, диселенит цинка, трековые шаблоны, фотолюминесценция.*

## NEW NANOSTRUCTURED MATERIAL OBTAINED BY THE METHOD OF TEMPLATE SYNTHESIS

**A. D. Akylbekova<sup>1\*</sup>, G. G. Sarsekhan<sup>1</sup>, A. B. Bazarbek<sup>1</sup>, G. M. Aralbayeva<sup>1</sup>,  
D. A. Junisbekova<sup>1</sup>, B. B. Maybazarova<sup>2</sup>, A. A. Kissabekova<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

<sup>2</sup> *Kazakh national women's teacher training university, Almaty, Kazakhstan*

<sup>3</sup> *Higher School of Natural Science, Pavlodar Pedagogical University named after A. Margulan, Pavlodar, Kazakhstan*

*\*E-mail for contacts: aiman88\_88@mail.ru*

The article presents the results of an experimental study of zinc diselenide nanocrystals obtained by chemical deposition, which is the simplest method in the a-SiO<sub>2</sub>/Si-n track matrix. A sample of the SiO<sub>2</sub>/Si track was obtained by irradiation with Xe ions with an energy of 200 MeV ( $F = 10^8$  ions/cm<sup>2</sup>) on a DC-60 cyclotron (Astana, Kazakhstan) followed by chemical treatment with fluoric acid (HF) in an aqueous solution. Before chemical treatment, ultrasonic cleaning of the sample surface with isopropanol was performed for 15 minutes (6.SB25-12DTS). After treatment, the samples were washed with deionized water (18.2 MOm). The chemical deposition of the track template was carried out at room temperature for 60 minutes. A solution consisting of zinc chloride and Selenium dioxide ( $ZnCl_2 - 3.4$  g/l,  $SeO_2 - 0.2$  g/l) was used as the electrolyte. The surface of the samples after deposition was examined using a Hitachi S-4800 scanning electron microscope (SEM). Morphological analysis showed that the degree of filling of nanopores varies depending on temperature. X-ray diffraction analysis (XRD) was performed using the D8 ADVANCE ECO X-ray diffractometer. According to X-ray diffraction analysis, the chemical deposition of zinc in the a-SiO<sub>2</sub>/Si-n trace matrix led to the formation of  $ZnSe_2O_5$  nanocrystals with an orthorhombic crystal structure. The experimental parameters of the crystal lattice, crystal density, effective charge and chemical bond population are in good agreement with the results of quantum chemical calculations and other literature data performed in the approximation of linear combinations of atomic orbitals. Nonempirical calculations have shown that  $ZnSe_2O_5$  has a direct range at the G point, and the calculated effective charges of atoms demonstrate a significant covalent contribution to chemical bonds forming mixed ionic covalent bonds. Photoluminescence (PL) was measured by excitation with light with a wavelength of 300 nm in the room temperature. The PL spectra were considered as a symbiosis of luminescence of zinc oxide and zinc selenide. The PL spectrum of chemically deposited samples consists of a wide band in the wavelength range from 2.6 to 3.2 eV at room temperature.

**Keywords:** *template synthesis, chemical deposition, zinc diselenide, track templates, photoluminescence.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-27-33>

УДК 621.039.5

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РЕАКТИВНОСТИ РЕАКТОРА ИВГ.1М

**Е. Б. Нуржанов<sup>1\*</sup>, В. С. Гныря<sup>1</sup>, А. С. Азимханов<sup>1</sup>, И. К. Дербышев<sup>1</sup>, И. В. Прозорова<sup>1</sup>,  
Р. А. Иркимбеков<sup>1</sup>, Ю. А. Попов<sup>1</sup>, В. А. Витюк<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

<sup>2</sup> РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

\*E-mail для контактов: nurerlan@mail.ru

Актуальность исследования связана с безопасностью управления ядерной установкой. Определение температурного коэффициента реактивности (ТКР) экспериментальным путем представляет собой довольно сложную задачу. Одна из основных трудностей заключается в разогреве реактора от двух (или более) источников тепла с различной температурой в течение продолжительного времени, достаточного для изотермического разогрева всех частей реактора. Доказательством изотермического разогрева реактора может быть выравнивание температуры теплоносителя в раздаточном коллекторе (на входе в реактор) и в сливном коллекторе (на выходе из реактора) в течение времени, достаточного для стабилизации критического состояния реактора и соответственно положения регулирующих органов.

Суть метода исследования связана с тем, что при проведении эксперимента по определению ТКР были созданы условия, при которых исключались барометрический (гидродинамический) и мощностной эффекты, влияющие на реактивность исследовательского реактора.

Значимость результатов заключается в том, что для реактора ИВГ.1М ТКР, один из важных параметров оценки безопасности, был определен экспериментальным путем после конверсии реактора с высокообогащенного (ВОУ) на низкообогащенный уран (НОУ) топливо.

**Ключевые слова:** реактор ИВГ.1М, реактивность, температурный коэффициент реактивности.

### ВВЕДЕНИЕ

ТКР очень важен для безопасности и устойчивости ядерных реакторов. Правильное определение этого параметра экспериментальными или аналитическими методами очень важно для достижения безопасной и эффективной эксплуатации реактора [1–4].

На исследовательском реакторе ИВГ.1М [5–7] успешно завершены работы по конверсии топлива с высокообогащенного на НОУ. Работы проводились в рамках программы по минимизации использования высокообогащенного урана и снижения риска незаконного распространения делящихся ядерных материалов, которые могут быть использованы для создания оружия массового уничтожения.

Активная зона исследовательского реактора сконструирована тридцатью водоохлаждаемыми технологическими каналами с топливом, содержащим 19,75% <sup>235</sup>U, разработанными и изготовленными Научно-исследовательским институтом «НПО Луч» Российской Федерации в рамках соглашения между Национальным ядерным центром Республики Казахстан и Аргонской национальной лабораторией Соединенных Штатов Америки.

Для увеличения скорости охлаждения теплоносителя и сокращения времени межпускового периода была разработана и внедрена система охлаждения теплоносителя реактора (СОТР). СОТР подключена к существующей системе охлаждения реактора ИВГ.1М [8].

В период с 31 марта по 05 мая 2022 года (первый этап) и с 24 мая по 15 августа 2022 года (второй этап) проведен физический пуск исследовательского реактора с новой активной зоной.

Физический пуск включал в себя выполнение задач по загрузке реактора НОУ топливом, заполнению реактора теплоносителем, достижению первого критического состояния на новой активной зоне, калибровке датчиков системы управления и защиты (СУЗ), исследованию радиационной обстановки на КИР «Байкал-1» на физических уровнях мощности реактора, определения активации теплоносителя и выхода продуктов деления из твэлов физических макетов водоохлаждаемый технологический канал (ВОТК).

В период с 27 октября 2022 года по 18 мая 2023 года проведен энергетический пуск исследовательского реактора, в ходе которого выполнены следующие задачи: определение основных теплогидравлических, нейтронно-физических параметров реактора и технологических каналов, калибровка штатных датчиков СУЗ по результатам измерений теплотехнических параметров, исследования выхода продуктов деления и радиационные исследования.

Результаты физических и энергетических пусков подтвердили правильность конструктивных и технических решений, принятых для проведения конверсии исследовательского реактора ИВГ.1М, и были утверждены регулирующим органом, Комитетом атомного и энергетического надзора и контроля Министерства энергетики Республики Казахстан.

В ходе проведенных исследований были определены эффекты, влияющие на изменение реактивности в течение работы реактора на мощности, одним из которых является температурный эффект реактивности. Оценка данного эффекта проводилась путем определения ТКР, представляющего собой отношение приращения реактивности к приращению температуры реактора при постоянстве всех остальных характеристик.

Определение ТКР является важным для безопасной эксплуатации реактора и позволяет оператору СУЗ оперативно прогнозировать поведение реактора при заданных изменениях температуры теплоносителя [9–11].

### 1. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ РЕАКТОР ИВГ.1М И ЕГО СИСТЕМА ОХЛАЖДЕНИЯ

Исследовательский реактор ИВГ.1М – гетерогенный корпусной ядерный реактор на тепловых нейтронах с легководными теплоносителем и замедлителем, и бериллиевым отражателем нейтронов.

Активная зона реактора представляет собой набор из 30 ВОТК с тепловыделяющие сборки (ТВС). ВОТК расположены в три кольцевых ряда: 12 каналов в первом и втором ряду с ТВС высотой 800 мм, 18 каналов в третьем ряду с ТВС высотой 600 мм.

Конструкцией и логикой управления СУЗ реактора предусмотрено совмещение функций аварийной защиты, автоматического и ручного регулирования исполнительными органами барабанного типа – регулирующими барабанами (РБ). В таблице 1 представлены некоторые характеристики реактора после конверсии.

Таблица 1. Параметры реактора после конверсии

Параметр	Значение
Проектная мощность, МВт	60
Номинальная мощность, МВт	10
Эффективный диаметр, мм	548
Количество ВОТК, шт.	30
Максимальный запас реактивности, $\beta_{эфф}$	$8,3 \pm 0,2$
Эффективность РБ, $\beta_{эфф}$	$11,2 \pm 0,3$
Эффективность системы компенсации реактивности, $\beta_{эфф}$	$3,5 \pm 0,1$

Система охлаждения исследовательского реактора по классификации системы реактора является системой нормальной эксплуатации, важной для безопасности. В основу проекта контура охлаждения заложены следующие основные принципы:

- контур выполнен по замкнутой схеме с принудительной циркуляции теплоносителя в контуре;
- дистанционное управление оборудованием и арматурой;
- обеспечение взрывобезопасных условий при выделении радиолитического водорода в газовом объеме сливной емкости.

Время работы основного контура определяется параметрами, заложенными в программу эксперимента, и ограничено запасами и температурой воды в сливной емкости. На случае нештатных ситуаций предусмотрена предупредительная и аварийная сигнализация, а также формирование сигнала на срабатывание аварийной защиты реактора по следующим параметрам: снижение расхода на выходе из ВОТК, снижение давления на выходе из ВОТК, повышение температуры на выходе из ВОТК, снижение давления в раздаточном коллекторе.

В состав основного контура охлаждения входят оборудование и трубопроводы: насосная группа; байпас насосов; сливная емкость; входной участок; узлы отвода воды; система слива воды из реактора.

Насосная группа обеспечивает подачу воды в реактор на всех режимах ее работы, для обеспечения заданного расхода воды в контуре. В насосную группу входят: три насоса 4МСК-10, два насоса ЦНГ-70М-1 (ЦНГ №№1, 2), трубопроводы обвязки насосов с запорной арматурой (рисунок 1). При штатной работе реактора, охлаждение реактора первоначально осуществляется насосами ЦНГ-70М-1 с производительностью до 5 кг/с. Теплоноситель из сливной емкости по трубопроводу подачи дистиллята насосами ЦНГ-70М-1 подается в напорный, а затем в раздаточный коллектор.

Раздаточный коллектор представляет собой заглушенную с одного торца трубу, в которую вварены патрубки трубопроводов для подвода воды к реактору. Другим торцом раздаточный коллектор соединяется с корпусом фильтра. Вода из раздаточного коллектора по четырем трубопроводам поступает на охлаждение петлевого канала, отражателя, центральной сборки и в крышку реактора. При включении более производительных насосов 4МСК-10 с производительностью до 67 кг/с, насосы ЦНГ-70М-1 автоматически отсекаются от напорного коллектора обратным клапаном и работают по своей байпасной магистрали.

Пройдя через реактор, большая часть воды, через окна в верхней части технологических каналов, поступает для охлаждения тепловыделяющих сборок в ВОТК. Оставшаяся часть воды поступает в полость теплового экрана, откуда поступает в сливной коллектор, а из него по магистральному сливному трубопроводу в сливную емкость. Из ВОТК теплоноситель через узлы отвода воды по трубопроводам, имеющим расходозадающие и расходомерные участки, поступает в коллектор, сливной коллектор и через магистральный трубопровод в сливную емкость.

Большая часть воды, поступающей в крышку реактора, сливается по трубопроводу в промежуточную емкость и оттуда откачивается насосами ЦНГ-70М-1 №№ 3, 4, 5 в сливную емкость. Остальная часть воды проходит внутрь реактора, где смешивается с основным потоком воды.

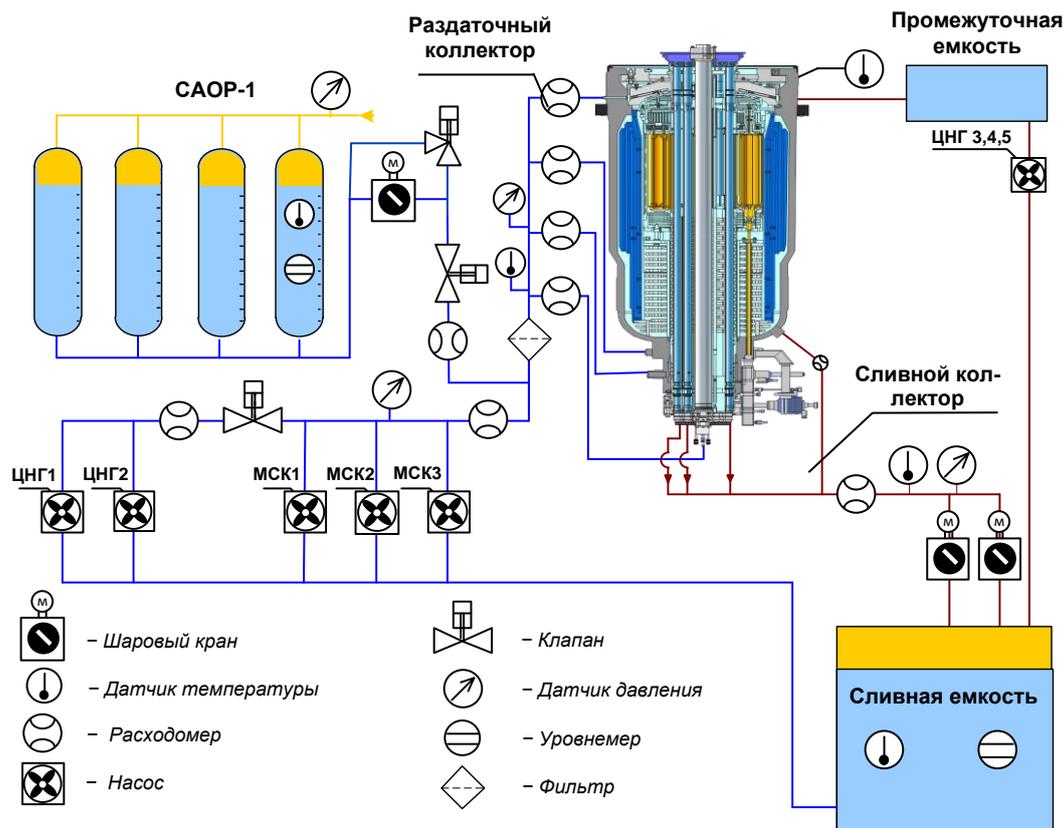


Рисунок 1. Упрощенная схема системы охлаждения реактора ИВГ.1М

Сливная емкость предназначена для хранения необходимого запаса воды и представляет собой резервуар объемом 1500 м<sup>3</sup>, облицованный изнутри листовой сталью 12Х18Н10Т.

Система аварийного охлаждения реактора (САОР) является защитной системой безопасности. В состав САОР входят четыре емкости общим объемом 200 м<sup>3</sup>. САОР предназначена для хранения аварийного запаса воды при нормальных режимах работы реактора ИВГ.1М и охлаждения ТВС в аварийных режимах, связанных с обесточиванием (потерей питания) или прекращением подачи воды в реактор от насосной группы. САОР обеспечивает подачу воды в реактор с давлением до 1,5 МПа и расходом до 91 кг/с.

САОР срабатывает при обесточивании, выходе из строя одного или нескольких из насосов 4МСК-10, при самопроизвольном закрытии вентиля на всасывание или напоре насосов 4МСК-10, разрыве напорного коллектора насосов 4МСК-10. Во всех рассматриваемых случаях уменьшается расход или совсем прекращается подача воды в реактор насосами основного контура охлаждения. При этом САОР автоматически переводится из режима готовности в режим функционирования. САОР работает по принципу вытеснительной системы. При падении давления в напорном коллекторе насосов «равновесное» состояние нарушается, обратный клапан закрывается давлени-

ем от четырех емкостей САОР и производится аварийное расхолаживание реактора.

## 2. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РЕАКТИВНОСТИ

Температурный коэффициент реактивности (ТКР)  $\alpha(t)$  определяется как отношение приращения реактивности  $\Delta R$  к приращению температуры  $\Delta T$  [12]:

$$\alpha(t) = \Delta R / \Delta T. \quad (1)$$

При этом предполагается, что все части реактора имеют одинаковую температуру и одинаковое приращение температуры по всему реактору. Одна из основных трудностей при измерениях ТКР заключается в реализации изотермического разогрева всех частей реактора [13]. При проведении эксперимента по определению температурного эффекта и ТКР основная задача заключается в стабилизации всех параметров реактора после изменения температуры в реакторе. Доказательством стабилизации параметров реактора может быть стабилизация критического состояния реактора и соответственно положения регулирующих органов на минимально контролируемом уровне (МКУ) мощности.

Метод определения ТКР на реакторе ИВГ.1М заключается в разогреве реактора до температуры  $T_1$  после подачи теплоносителя из емкости №1 (сливная емкость) и стабилизации параметров реактора и, за-

тем, охлаждении реактора до температуры  $T_2$  после подачи теплоносителя из емкости № 2 (САОР 1) с последующей стабилизацией параметров реактора. В ходе эксперимента должна быть обеспечена регистрация температуры в раздаточном коллекторе и в сливном коллекторе, регистрация положения РБ. Расчет ТКР проводится по формуле (2):

$$TKP = (RM_2 - RM_1)/(T_2 - T_1), \quad (2)$$

где  $RM_1, RM_2$  – запас реактивности реактора при температуре реактора  $T_1$  и  $T_2$ . Запас реактивности реактора определяется по регулировочной кривой РБ.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед проведением реакторного эксперимента были обеспечены следующие условия:

- объем теплоносителя в сливной емкости реактора составил  $1200 \text{ м}^3$ , температура теплоносителя составила  $32,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- объем воды в емкостях САОР составил  $120 \text{ м}^3$ , температура воды составила  $20,6 \text{ }^\circ\text{C}$  (температура окружающей среды);

- информационная измерительная система регистрирует показания контрольно-измерительных приборов и основных параметров стенда с частотой 10 раз в секунду.

При проведении эксперимента по определению ТКР были созданы условия, при которых исключались барометрический (гидродинамический) и мощностной эффекты, влияющие на реактивность исследовательского реактора. Мощность реактора поддерживалась на МКУ мощности 1 кВт, исключая влияние мощностного эффекта реактивности на результаты эксперимента. Для изменения температуры реактора в отличие от [14, 15] была обеспечена прокачка теплоносителя через реактор от двух разных источников: сливная емкость с температурой воды  $31,5^\circ\text{C}$  и емкостей САОР с температурой воды  $20,6 \text{ }^\circ\text{C}$ . Запас реактивности реактора при различных температурах определялся при одинаковых барометрических условиях: при прокачке через реактор теплоносителя насосной группой ЦНГ-70М-1.

Эксперимент по определению ТКР реактора ИВГ.1М был реализован в следующей последовательности:

1. Проверена готовность систем реактора к проведению эксперимента, обеспечено охлаждение реактора от насосной группы ЦНГ-70М-1 с расходом до  $5 \text{ кг/с}$ .

2. Реактор выведен на МКУ мощности (1 кВт).

3. Включена прокачка теплоносителя от трех насосов 4МСК-10 с расходом до  $65 \text{ кг/с}$  для уменьшения времени выравнивания температуры теплоносителя во всех полостях исследовательского реактора до температуры воды в сливной емкости. При этом на всем протяжении эксперимента поддерживался стабильный уровень мощности реактора 1 кВт.

4. После выравнивания температуры теплоносителя в раздаточном коллекторе и в сливном коллек-

торе, включена прокачка теплоносителя через реактор от двух насосов ЦНГ-70М-1 для исключения барометрического эффекта реактивности и фиксации положения РБ.

5. С целью минимизации гидравлического удара на напорный коллектор и обратный клапан при переводе охлаждения реактора от емкостей САОР, первоначально обеспечено охлаждение реактора от трех насосов 4МСК-10, а только затем включена подача теплоносителя от емкостей САОР реактора.

6. После выравнивания температуры теплоносителя в раздаточном коллекторе и в сливном коллекторе с температурой воды в емкостях САОР, включена прокачка воды от насосной группы ЦНГ-70М-1 для исключения барометрического эффекта реактивности и фиксации положения РБ.

При проведении эксперимента, как уже упоминалось выше, проводилась регистрация параметров реактора, таких, как температура теплоносителя в раздаточном коллекторе и в сливном коллекторе, давление и расход теплоносителя, а также положение РБ.

### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты эксперимента представлены в таблице 2. В таблице приведены начальная и конечная температуры  $T_1$  и  $T_2$ , положение РБ – показания счетчика числа шагов РБ для первой и второй точки ( $S_1, S_2$ ), запас реактивности (RM), изменение запаса реактивности ( $\Delta R$ ). ТКР рассчитан по формуле (3) ниже.

Таблица 2. Результаты эксперимента

	Время	T, °C	Положение РБ на МКУ (S), шаг	RM, $\beta_{\text{eff}}$
МКУ 1	11:08	31,5	3125	4,475 ± 0,004
МКУ 2	11:28	20,6	3180	4,253 ± 0,004
Разница	–	-10,9	55	-0,222 ± 0,008

$$TKP = (4,475 - 4,253) / (31,5 - 20,6) = 0,0204 \pm 0,0012 (\beta_{\text{eff}} / ^\circ\text{C}) \quad (3)$$

Как видно из результатов, при проведении эксперимента удалось обеспечить разность температур в реакторе до  $10,9 \text{ }^\circ\text{C}$ . ТКР был определен в рамках одного эксперимента, что позволило исключить погрешности в определении запаса реактивности. Результаты определения ТКР для этого эксперимента можно считать наиболее достоверными.

Ниже на рисунке 3 приведены диаграммы изменения параметров реактора в ходе эксперимента: температура в раздаточном коллекторе ( $T(\text{in})$ ), средняя температура в сливном коллекторе ( $T(\text{out})$ ), расход теплоносителя от насосов и от вытеснительной системы САОР1 (Q), показания счетчика числа шагов РБ (N). Для создания одинаковых условий эксперимента был осуществлен переход от насосов 4МСК-10 и САОР1 на расход от насосов ЦНГ-70М-1. Таким образом, положение РБ определялось после стабилизации реактора в моменты времени  $\sim 11:08$  и  $\sim 11:28$ .

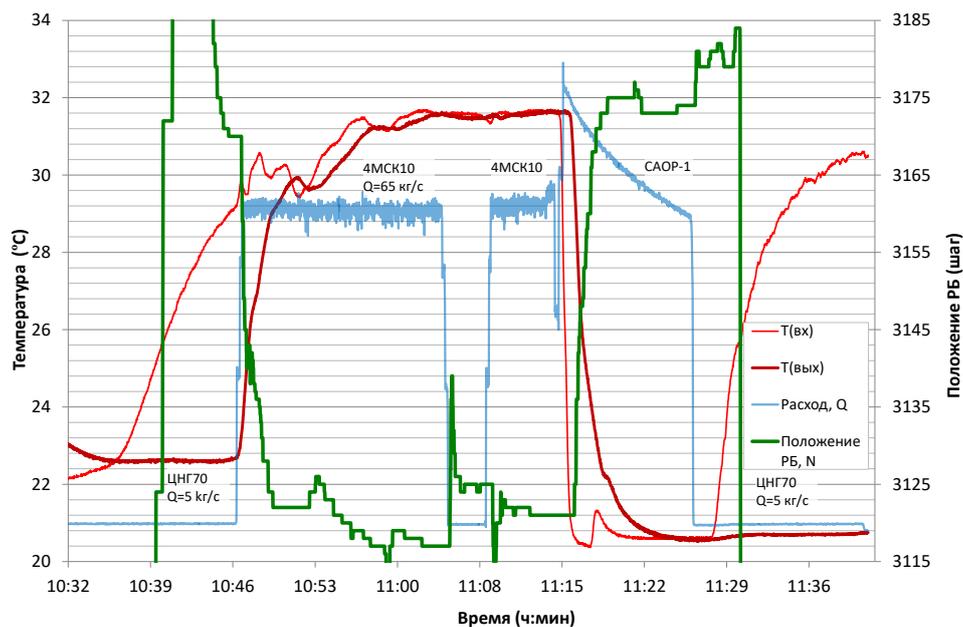


Рисунок 3. Диаграмма изменения параметров реактора на эксперименте

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ

Реактор ИВГ.1М имеет гетерогенную структуру распределения топлива в активной зоне, и при работе на мощности в ее объеме устанавливается неравномерное температурное поле. Обширное число сопутствующих явлений и зависящих от изменения температуры теплоносителя затрудняет получение значения ТКР. К таким явлениям относятся: процесс установления теплового равновесия между всеми элементами активной зоны, изменение сечений взаимодействия с нейтронами, изменение плотности теплоносителя, конструкционных материалов активной зоны и отражателя.

При проведении эксперимента использованы все имеющиеся возможности фильтрации параметров, влияющих на реактивность: давления, мощности и времени установления теплового равновесия. Последний параметр оказывает существенное влияние на результаты измерения ТКР. По результатам эксперимента получено положительное значение ТКР, равное  $0,0204 \pm 0,0012 \beta_{\text{eff}}/^\circ\text{C}$ . Заметим, что положительный ТКР реактора ИВГ.1М с НОУ топливом получен с таким же знаком, что и для реактора с ВОУ топливом.

Но следует особо подчеркнуть, что при работе реактора на мощности достигается иное стационарное распределение температуры по активной зоне и отражателю. Процесс связан с особенностью охлаждения активной зоны: холодный теплоноситель, проходя через межканальное пространство и отражатель, дает возможность поддерживать низкую температуру бериллиевых блоков реактора. Далее теплоноситель поступает в ВОТК, где он достигает максимальной температуры. Спиралевидная конструкция твэлов обеспечивает эффективный отвод тепла, в связи с чем температура твэлов превышает температуру теп-

лоносителя не более чем на  $2^\circ\text{C}$ . В итоге, реактор ИВГ.1М с НОУ топливом имеет отрицательный мощностной эффект реактивности, что позволяет безопасно управлять реактором.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На реакторе ИВГ.1М проведен эксперимент по определению ТКР. При проведении эксперимента был обеспечен изотермический разогрев всех частей реактора. Доказательством этого является стабилизация температуры теплоносителя в раздаточном коллекторе и в сливном коллекторе, стабилизация критического состояния реактора и, соответственно, положения регулирующих органов на МКУ мощности.

Для исключения барометрического (гидродинамического) и мощностного эффектов реактивности определение запаса реактивности реактора при различных температурах в реакторе проводилось во время охлаждения реактора малым расходом от насосной группы ЦНГ-70М-1.

При проведении эксперимента удалось обеспечить разность температур в реакторе до  $10,9^\circ\text{C}$ . ТКР был определен в рамках одного эксперимента, что позволило исключить погрешности неравноточных измерений в определении запаса реактивности. Результаты определения ТКР для этого эксперимента можно считать наиболее достоверными. ТКР составил  $0,0204 \pm 0,0012 \beta_{\text{eff}}/^\circ\text{C}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Проект программно-целевого финансирования BR21882185 «Исследования в поддержку создания и безопасного функционирования атомной электростанции в Республике Казахстан»).*

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. da Silva, R. C. Experimental Estimation of Moderator Temperature Coefficient of the IPEN-MB-01 Reactor // Brazilian Journal of Radiation Sciences. – 2019. – Vol. 7(2B (Suppl.)). <https://doi.org/10.15392/bjrs.v7i2B.615>
2. M. Yari, A. Lashkari, S.F. Masoudi, M. Hosseinipannah, Three dimensional analysis of temperature effect on control rod worth in TRR // Nuclear Engineering and Technology. – 2018. – Vol. 50. – Issue 8. – P. 1266–1276. <https://doi.org/10.1016/j.net.2018.07.020>
3. M Yang, Axial power distribution control in fast nuclear reactor based on proportional spatial-derivative method // Annals of Nuclear Energy. – 2021. – Vol. 150. P. 107800. ISSN 0306-4549, <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107800>
4. O. Safarzadeh, F. Saadatian-Dehakshandeh, A.S. Shirani, Calculation of reactivity coefficients with burn-up changes for VVER-1000 reactor // Progress in Nuclear Energy. – 2015. – Vol. 81. – P. 217–227. ISSN 0149-1970, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.02.006>
5. Sabitova, R.; Popov, Y.; Irkimbekov, R.; Prozorova, I.; Derbyshev, I.; Nurzhanov, E.; Surayev, A.; Gnyrya, V.; Azimkhanov, A. Results of Experiments under the Physical Start-Up Program of the IVG.1M Reactor // Energies. – 2023. – Vol. 16. – P. 6263. <https://doi.org/10.3390/en16176263>
6. Svetachev S.N., Popov Yu.A., Sabitova R.R., Bedenko S.V., Prozorova I.V., Medetbekov B.S. Experimental studies of fission product release from model fuel elements at the physical start-up of the IVG.1M research reactor // Applied Radiation and Isotopes. – 2023. – P. 111023. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.111023>
7. Сабитова Р.Р., Попов Ю.А., Иркимбеков Р.А., Прозорова И.В., Беденко С.В. Расчетные и экспериментальные данные о профиле энерговыделения в ТВС реактора ИВГ.1М после снижения обогащения топлива // Вестник НЯЦ РК. – 2023. – No. 1. – P. 83–87. [Sabitova R.R., Popov Yu.A., Irkimbekov R.A., Prozorova I.V., Bedenko S.V. Calculated and experimental data on energy release profile in the fuel assembly of the IVG.1M reactor after fuel enrichment reduction // NNC RK Bulletin. – 2023. – No. 1. – P. 83–87. (In Russ.)]. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-83-87>
8. Сериккан, Е. Е. Исследования оптимизации системы охлаждения теплоносителя реактора ИВГ.1М / Е. Е. Сериккан, У. П. Козтаева // Молодые лидеры - 2017: Материалы II Международного конкурса выпускных квалификационных и курсовых работ, Казань, 15 мая 2017 года / Научный редактор А.В. Гумеров. – Казань: «Рocketsa Союз», 2017. – С. 79–81. – EDN YQNDSP. [Serikkan, E. E. Issledovaniya optimizatsii sistemy okhlazhdenie teplonositelya reaktora IVG.1M / E. E. Serikkan, U. P. Koztaeva // Molodye lidery - 2017: Materialy II Mezhdunarodnogo konkursa vypusknnykh kvalifikatsionnykh i kursovykh rabot, Kazan', 15 maya 2017 goda / Nauchnyy redaktor A.V. Gumerov. – Kazan': "Roketa Soyuz", 2017. – P. 79–81. – EDN YQNDSP. (In Russ.)]
9. Wang L, Chen B. and Yao D. Reactivity temperature coefficient evaluation of zirconium hydride fuel element in power reactor // Nucl. Eng. Des. – 2013. – Vol. 257. – P. 61–65.
10. Surian Pinem et al. Reactivity Coefficient Calculation for AP1000 Reactor Using the NODAL3 Code // J. Phys.: Conf. Ser. – 2018. – Vol. 962. – P. 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/962/1/012057>
11. Yasuda, H., Akino, F., Yamane, T., & Kaneko, Y. Measurements of temperature coefficient of reactivity of the VHTRC-1 core by the criticality method (IWGGCR-24) // International Atomic Energy Agency (IAEA). – 1991.
12. Duderstadt, J.J., Hamilton, L.J. Nuclear Reactor Analysis. – Wiley & Sons, New York. – 1976.
13. Казанский Ю.А., Матусевич Е.С. Экспериментальные методы в физике реакторов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 272 с. [Kazanskiy Yu.A., Matusevich E.S. Eksperimental'nye metody v fizike reaktorov. – Moscow: Energoatomizdat, 1984. – 272 p. (In Russ.)]
14. Rose Mary Gomes do Prado Souza, Amir Zacarias Mesquita. Measurements of the isothermal, power and temperature reactivity coefficients of the IPR-R1 TRIGA reactor // Progress in Nuclear Energy. – 2011. – Vol. 53. – Issue 8. – P. 1126–1131. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2011.06.010>
15. D.K. Mohapatra, P. Mohanakrishnan. Moderator temperature effect on reactivity in light water moderated experimental reactors // Annals of Nuclear Energy. – 2000. – Vol. 27. – Issue 11. P. 969–983. [https://doi.org/10.1016/S0306-4549\(99\)00104-8](https://doi.org/10.1016/S0306-4549(99)00104-8)

ИВГ.1М РЕАКТОРЫНЫҢ РЕАКТИВТІЛІГІНІҢ ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ КОЭФФИЦИЕНТІН ЭКСПЕРИМЕНТТІК АНЫҚТАУ

Е. Б. Нуржанов<sup>1\*</sup>, В. С. Гныря<sup>1</sup>, А. С. Азимханов<sup>1</sup>, И. К. Дербышев<sup>1</sup>, И. В. Прозорова<sup>1</sup>,  
Р. А. Иркимбеков<sup>1</sup>, Ю. А. Попов<sup>1</sup>, В. А. Витюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан  
<sup>2</sup> «Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Курчатов, Қазақстан

\*Байланыс үшін E-mail: nurerlan@mail.ru

Зерттеудің өзектілігі ядролық қондырғыны басқару қауіпсіздігімен байланысты. Реактивтіліктің температуралық коэффициентін (РТК) эксперименттік жолмен анықтау өте күрделі мәселе. Негізгі қиындықтардың бірі-реактордың барлық бөліктерін изотермиялық қыздыру үшін жеткілікті ұзақ уақыт бойы әртүрлі температурадағы екі (немесе одан да көп) жылу көздерінен реакторды жылыту. Реактордың изотермиялық қызуының дәлелі тарату коллекторындағы (реакторға кіре берісте) және ағызу коллекторындағы (реактордан шығуда) салқындатқыштың температурасын реактордың критикалық жай-күйін және тиісінше реттеуші органдардың жағдайын тұрақтандыру үшін жеткілікті уақыт ішінде теңестіру болуы мүмкін.

Зерттеу әдісінің мәні РТК анықтау бойынша эксперимент жүргізу кезінде зерттеу реакторының реактивтілігіне әсер ететін барометрлік (гидродинамикалық) және қуатты әсерлер алынып тасталатын жағдайлар жасалғандығымен байланысты.

Нәтижелердің маңыздылығы ИВГ.1М реакторы үшін РТК қауіпсіздігін бағалаудың маңызды параметрлерінің бірі, реакторды жоғары байытылған ураннан (ЖБУ) төмен байытылған (ТБУ) отынға түрлендіргеннен кейін эксперименттік жолмен анықталды.

*Түйін сөздер: ИВГ.1М реакторы, реактивтілік, реактивтіліктің температуралық коэффициенті.*

## EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE TEMPERATURE COEFFICIENT OF THE IVG.1M REACTOR REACTIVITY

**Ye. B. Nurzhanov<sup>1\*</sup>, V. S. Gnyrya<sup>1</sup>, A. S. Azimkhanov<sup>1</sup>, I. K. Derbyshev<sup>1</sup>, I. V. Prozorova<sup>1</sup>, R. A. Irkimbekov<sup>1</sup>, Yu. A. Popov<sup>1</sup>, V. A. Vityuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

<sup>2</sup> RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan

\*E-mail for contacts: nurerlan@mail.ru

The relevance of the study is related to the of nuclear control safety. Determining the temperature coefficient of reactivity (TCR) experimentally is a rather difficult problem. One of the main difficulties is to heat up the reactor from two (or more) heat sources with different temperatures for a long time, sufficient for the isothermal heating of all reactor parts. The proof of the reactor isothermal heating may be the equalization of the coolant temperature in the distribution header (at the reactor inlet) and in the drain header (at the reactor outlet) for a time sufficient to stabilize the reactor critical state and the position of the regulatory authorities accordingly.

The essence of the study method is related to the fact that during the experiment to determine the TCR, the conditions were created under which barometric (hydrodynamic) and power effects affecting the research reactor reactivity were excluded.

The significance of the results is the fact that the TCR, one of the important safety assessment parameters for the IVG.1M reactor, was determined experimentally after the reactor was converted from highly enriched (HEU) to low enriched uranium (LEU) fuel.

**Keywords:** *IVG.1M reactor, reactivity, temperature coefficient of reactivity.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-34-42>

УДК 504.05

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РЕКИ ЕРТИС В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Ш. Ж. Арынова<sup>1\*</sup>, Г. С. Ажаев<sup>1</sup>, К. К. Ахметов<sup>1</sup>, В. П. Колпакова<sup>2</sup>, Ж. К. Шаймарданов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НАО «Торайгыров университет», Павлодар, Казахстан

<sup>2</sup> НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева»,  
Усть-Каменогорск, Казахстан

\*E-mail для контактов: shinar\_uzh@mail.ru

В статье рассматриваются проблемы загрязнения реки Ертис в казахстанской части бассейна. Проанализированы данные о качестве воды реки, полученные в период с 2012 по 2023 год. Основными источниками загрязнения реки являются сбросы промышленных и коммунально-бытовых сточных вод в бассейнах рек Бухтарма, Ульба, Ертис. В результате деятельности целого ряда промышленных комплексов на изученной территории в воде реки Ертис отмечаются повышенные концентрации тяжелых металлов (свинец, медь, цинк, кадмий), биогенных элементов (железо). Наиболее загрязненными являются участки реки в районе городов Усть-Каменогорск, Семей и Павлодар. Для улучшения качества воды реки Ертис необходимо принимать меры по снижению антропогенного воздействия, обеспечить эффективную очистку промышленных и коммунально-бытовых сточных вод, а также продолжать проведение мониторинга качества воды реки с целью отслеживания динамики загрязнения и принятия своевременных мер по его снижению.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, биогенные элементы, водные ресурсы, техногенное воздействие, качество воды.

### ВВЕДЕНИЕ

Использование водных ресурсов в трансграничных бассейнах представляет собой сложную задачу, поскольку требует согласования интересов различных стран. В бассейне реки Ертис эта проблема особенно актуальна, поскольку река является важным источником воды для Китая и Казахстана [1].

Антропогенное влияние на реку Ертис в настоящее время проявляется в уменьшении объема стока и изменении его сезонного распределения. Это связано с забором воды для промышленных и сельскохозяйственных нужд [2, 3].

В Китае, например, планируется увеличить забор воды из реки Ертис до 1 км<sup>3</sup> в год, что может привести к дополнительному уменьшению стока и, как следствие, к ухудшению условий для рыб и других водных организмов [3–5].

Казахстан также активно использует водные ресурсы реки Ертис в различных отраслях экономики, включая гидроэнергетику, промышленное и сельское водоснабжение, ирригацию, рыболовство и рекреацию.

Ертисский каскад водохранилищ играет важную роль в управлении водными ресурсами, поскольку обеспечивает многолетнее, годовое (сезонное), недельное (суточное) регулирование стока реки [6, 7].

Несмотря на их важность для электроэнергетики и регулирования стока, необходимо также учитывать их потенциальное негативное воздействие на окружающую среду. Вопросы устойчивого использования водных ресурсов в трансграничных бассейнах требуют внимательного рассмотрения и координации усилий со стороны всех заинтересованных стран для обеспечения сбалансированного и устойчивого подхода к управлению этими важными ресурсами.

Одним из негативных последствий их влияния является вытеснение местных сообществ животных и растений [4]. Это связано с тем, что водохранилища затапливают большие площади земель, которые ранее были естественной средой обитания для различных видов. В результате этого происходит сокращение биологического разнообразия.

Другим негативным последствием является загрязнение воды [8]. Это связано с тем, что в водохранилища попадают загрязняющие вещества, которые поступают с сельскохозяйственных угодий и от промышленных предприятий. В результате этого может произойти снижение качества воды, что отрицательно скажется на ухудшении условий для обитания рыбы и других водных организмов.

Нарушение водного режима реки становится еще одним неблагоприятным аспектом, связанным с использованием водохранилищ в трансграничных бассейнах, что приводит к изменениям естественного течения реки и других параметров, критически важных для водных организмов.

Главным образом, негативное воздействие ГЭС на компоненты природной среды связано с тем, что для строительства водохранилищ приходится отводить значительные участки земли под водой. Это влечет за собой утрату плодородных почв и разрушение экосистем.

Важным аспектом также является более высокая температура воды в водохранилищах по сравнению с естественными реками [9].

Характер и масштаб изменений в окружающей среде обусловлен в первую очередь морфологией и морфометрией водохранилища, спецификой взаимодействия. Поэтому при проектировании и строитель-

стве таких сооружений крайне важно учесть все возможные негативные последствия и предпринять меры по их предотвращению или минимизации. Необходимо стремиться к устойчивому балансу между использованием водных ресурсов и сохранением экологической целостности в трансграничных бассейнах.

Регулирование стока реки Ертис привело к ее обмелению и изменению гидрологического режима. Это связано с тем, что на реке расположены Бухтарминское, Усть-Каменогорское и Шульбинское водохранилища, которые задерживают часть стока.

В результате этого годовой естественный сток реки Ертис в среднем течении уменьшился на 1,2–1,3 км<sup>3</sup> [10]. Это привело к снижению уровня воды в реке, изменению ее температурного режима и биогенного стока [11].

Уменьшение объема воды в реке снижает ее способность к самоочищению. Это означает, что река сталкивается с трудностями в борьбе с загрязнением, что влечет за собой накопление в воде вредных веществ [5].

Важной проблемой является возрастающее негативное воздействие на экосистему реки Ертис и ее притоков, обусловленное загрязнением промышленными и коммунально-бытовыми стоками. Если первое обусловлено наличием на территории Восточно-Казахстанской и Павлодарской областей крупных промышленных предприятий, которые сбрасывают в реку значительное количество загрязняющих веществ, то второе связано с износом или отсутствием канализационных очистных сооружений [12].

Основными источниками загрязнения являются горные разработки, приводящие к образованию отвалов и хвостохранилищ, содержащих токсичные вещества. Промышленные стоки включают в себя тяжелые металлы, нефтепродукты, органические соединения и другие вредные вещества.

Эти факторы подчеркивают необходимость более эффективного контроля и управления загрязнением в бассейне реки Ертис. Развитие и реализация строгих экологических стандартов, а также внедрение современных технологий для очистки сточных вод, становятся неотложными задачами для обеспечения устойчивости экосистемы этого важного поверхностного водного источника.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основным материалом для анализа сложившейся обстановки в условиях использования воды реки Ертис послужили многолетние данные, представленные РГП «Казгидромет», которые ежегодно отражены в Информационном бюллетене о состоянии окружающей среды в разделе метеорологические и гидрологические базы данных.

Согласно государственным кадастровым данным исследования проводятся на следующих контрольных створах: Восточно-Казахстанская и Абайская области – 34 поста, Павлодарская область (10) – с. Майское, г. Аксу (3 км выше и 0,8 км ниже сброса

сточных вод ГРЭС), г. Павлодар (5 км к югу от с. Кенжеколь, район спасательной станции, 1 км выше и 0,5 км ниже сброса ТОО «Павлодар-Водоканал»), с. Мичурино, с. Приртышское).

По данным РГП «Казгидромет» в воде определяются 48 физико-химических показателей, включая биогенные и органические элементы, тяжелые металлы. Анализ физико-химических показателей в реке Ертис за последние 10 лет представлен ниже.

Для обработки полученных данных использовались статистические и графические методы.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно разнообразным литературным источникам [12–17], территория казахстанской части бассейна реки Ертис разделяется на пять условных эколого-гидрохимических районов (рисунок 1) в зависимости от степени загрязнения поверхностных вод.

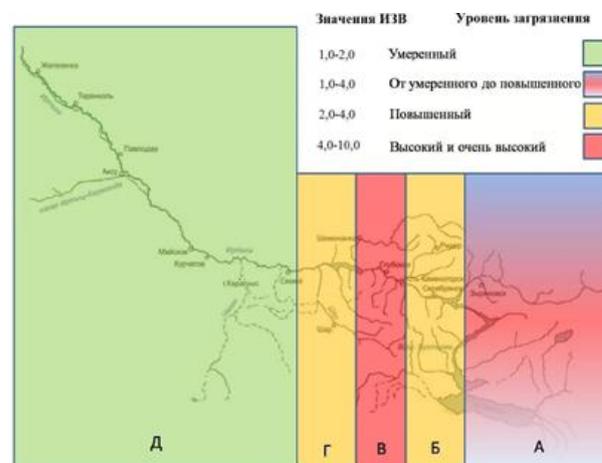


Рисунок 1. Районирование Ертисского водохозяйственного бассейна по уровню загрязнения поверхностных вод [17]

Это свидетельствует о значительном воздействии промышленной деятельности на качество воды в данном бассейне. Уровень загрязнения варьирует от умеренного до повышенного, что подтверждается данными Информационного бюллетеня о состоянии окружающей среды Республики Казахстан [19–33] (рисунок 2).

В период с 2012 по 2018 годы в воде реки Кара Ертис отмечалось превышение предельно-допустимой концентрации меди в 1,3–2,1 раза. Также в различные периоды отмечались повышенные концентрации марганца (2013–2015 годы) и железа (2014 год) в воде реки Кара Ертис.

Согласно данным за период с 2019 по 2023 годы [26–33], в воде реки Кара Ертис (створ села Боран) не выявлены повышенные концентрации 48 физико-химических показателей. Важно отметить, что с 2019 по 2022 год вода реки Кара Ертис классифицировалась как вода 1 класса качества, а с первого полугодия 2022 года по первое полугодие 2023 года произошел переход с 3 класса в 1 класс.



Рисунок 2. Класс качества воды реки Ертис по данным Казгидромет (декабрь, 2023 г.)

**Район Б**, который охватывает участок от устья реки Бухтарма до устья реки Ульбы, подвергается значительному техногенному загрязнению водных ресурсов, преимущественно обусловленному деятельностью предприятий горнодобывающего комплекса, таких как АО «Казцинк», ОАО «Титано-магнийевый комбинат» (ТМК), ОАО «Ульбинский металлургический завод» (УМЗ), а также Усть-Каменогорская и Согринская тепловые электростанции [17]. Повышенные концентрации тяжелых металлов в реке Ертис от ее верхнего течения до села Бобровска, таких как марганец, медь, цинк, молибден, кадмий, свинец и хром, является беспокоящей тенденцией. Например, отмечено, что превышение среднего содержания этих элементов варьирует от 3,2–3,4 раз для марганца, меди, цинка и молибдена до 14,2 раз для хрома [12]. Уровень загрязнения на данном участке считается повышенным, что создает серьезные проблемы для экосистемы в данном регионе.

Согласно данным Информационного бюллетеня о состоянии окружающей среды Республики Казахстан в период с 2012 года по 2018 год в воде реки Ертис, протекающей на территории Восточно-Казахстанской области, было зафиксировано превышение предельно-допустимой концентрации элементов из группы тяжелых металлов, таких как медь, цинк, марганец, и биогенных веществ, включая железо. Максимальные концентрации меди, марганца в воде реки Ертис были зафиксированы в 2018 году, цинка – в 2015–2016 году, а железа – в 2016 году [23–25]. В период с 2019 по 2020 год качество воды реки Ертис относится к 4 классу. В рассматриваемый период в воде зафиксировано концентрация взвешенных веществ в количестве 8,9–11,2 мг/дм<sup>3</sup> [26, 27].

С 2020 г. по 2021 г. качество воды реки Ертис по-

вышается с 4 до 1 класса [27–29]. С 1 полугодия 2022 года по настоящее время качество воды характеризуется как 2 класс [30–33].

**Район В**, простирающийся от города Усть-Каменогорск до устья реки Уба, сталкивается с серьезным техногенным загрязнением рек Ульба, Красноярка, Глубочанка и Ертис. Основными источниками загрязнения являются промышленные предприятия Зырянновска, Риддера и Усть-Каменогорска, которые вносят существенный вклад в загрязнение водных ресурсов в данном регионе.

Наиболее проблемный участок, который рассматривается как главный источник интенсивного техногенного загрязнения реки Ертис тяжелыми металлами, находится в зоне Усть-Каменогорско-Глубоковского участка. Согласно имеющимся данным, в воде отмечаются повышенные концентрации чрезвычайно и высоко опасных компонентов (таллий, ртуть, бериллий (1 группа, чрезвычайно опасные), кадмий, литий, бор, барий, мышьяк, селен, а также специфические полихлорбифенолы и дихлорэтаны), которые остаются неотъемлемой частью минерализации поверхностных вод бассейна.

Анализ данных показывает, что аномально высокие уровни накопления указанных веществ представляют серьезную опасность для экосистемы в данном регионе. Сток загрязняющих веществ 1–2 классов относительно небольшой (приблизительно 250 тонн в год), но сток загрязняющих веществ 3-4 классов крайне высок (приблизительно 6100 тонн в год) [14]. Уровень загрязнения в данном районе считается высоким и очень высоким, что требует срочных и эффективных мер для уменьшения воздействия промышленных сбросов и восстановления здоровья водных экосистем.

Река Ульба – приток реки Ертис. В период с 2012 года по 2018 год в воде реки Ульба выявлены показатели, превышающие предельно-допустимую концентрацию – медь, марганец, цинк, железо, азот нитритный, аммоний солевой, кадмий (рисунок 3) [19–25].

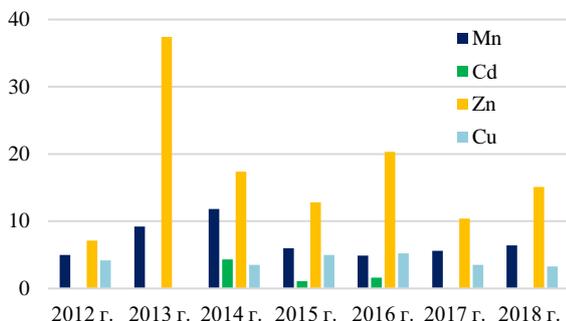


Рисунок 3. Состояние качества воды реки Ульба по гидрохимическим показателям с 2012 по 2018 гг.

С 2019 года по 1 полугодие 2023 года в воде зарегистрированы незначительные превышения концентрации следующих веществ: кадмий, марганец [26–33] (таблица 1).

Таблица 1. Результаты мониторинга качества поверхностных вод реки Ульба Восточно-Казахстанской области

Год	Показатели, превышающие значения ПДК веществ объектов хозяйственно-бытового водопользования	Комбинаторный индекс загрязненности воды (КИЗВ) и класс качества (КК)
2012	Cu <sub>4,2</sub> , Mn <sub>5</sub> , Zn <sub>17,1</sub> , NO <sub>2</sub> <sub>1,1</sub>	очень грязная
2013	Cu <sub>9,1</sub> , Mn <sub>9,2</sub> , Zn <sub>37,4</sub> , аммоний солевой <sub>1,2</sub>	очень грязная
2014	Cu <sub>3,5</sub> , Cd <sub>4,3</sub> , Fe <sub>4,1</sub> , Mn <sub>11,8</sub> , Zn <sub>17,1</sub>	загрязненная
2015	Cd <sub>1,1</sub> , Fe <sub>3,4</sub> , Cu <sub>5</sub> , Mn <sub>6</sub> , Zn <sub>12,8</sub>	высокий уровень загрязнения
2016	Fe <sub>1,4</sub> , Cd <sub>1,6</sub> , Mn <sub>4,9</sub> , Cu <sub>5,2</sub> , Zn <sub>20,3</sub>	высокий уровень загрязнения
2017	Cu <sub>3,5</sub> , Mn <sub>5,6</sub> , Zn <sub>10,4</sub>	высокий уровень загрязнения
2018	Fe <sub>1,5</sub> , Mn <sub>6,4</sub> , Cu <sub>3,3</sub> , Zn <sub>15,1</sub>	высокий уровень загрязнения
2019	небольшое превышение концентрации Mn (<1) относительно фоновых значений	2 класс
2020		1 случай 2 класс
2021		8 случаев 3 класс
2022		6 случаев 3 класс
1 полугодие 2023		1 случай 3 класс

Таблица 2. Результаты мониторинга качества поверхностных вод реки Красноярка Восточно-Казахстанской области

Год	Показатели, превышающие значения ПДК веществ объектов хозяйственно-бытового водопользования	Комбинаторный индекс загрязненности воды (КИЗВ) и класс качества (КК)
2012	Cd <sub>1,3</sub> , Cu <sub>7,5</sub> , Mn <sub>11,7</sub> , Zn <sub>103,2</sub>	чрезвычайно грязная
2013	Cu <sub>6</sub> , Mn <sub>5,6</sub> , Zn <sub>10,4</sub>	загрязненная
2014	Cu <sub>3</sub> , Mn <sub>10,2</sub> , Zn <sub>26,2</sub>	очень грязная
2015	Cu <sub>4,8</sub> , Mn <sub>7,2</sub> , Zn <sub>25,4</sub>	чрезвычайно высокий уровень загрязнения
2016	Fe <sub>1,6</sub> , Mn <sub>5,5</sub> , Cu <sub>5,6</sub> , Zn <sub>17,4</sub>	высокий уровень загрязнения
2017	Cu <sub>3,7</sub> , Mn <sub>5,6</sub> , Zn <sub>18,2</sub>	высокий уровень загрязнения
2018	Mn <sub>6,5</sub> , Cu <sub>4,8</sub> , Zn <sub>20,2</sub>	чрезвычайно высокого уровня загрязнения
2019	небольшое превышение концентрации Mn, Cd (<1) относительно фоновых значений	2 класс
2020		1 случай 3 класс
2021		2 случая 3 класс
2022		2 случая 4 класс
1 полугодие 2023		– 3 класс

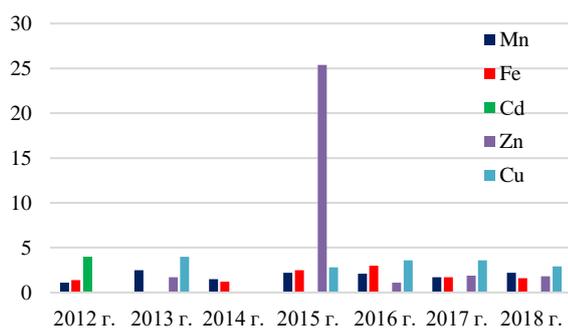


Рисунок 4. Состояние качества воды реки Уба по гидрохимическим показателям с 2012 по 2018 гг.

Также наблюдается заметное поступление загрязняющих веществ на участке Шульбинского водохранилища ниже устья реки Кызылсу. Предприятия месторождений Бакырчик, Балажал и Боко, расположенные в бассейне реки Кызылсу, являются основными источниками загрязнения. Загрязнение этого участка водохранилища происходит как через речной сток, так и из загрязненных донных осадков, накопившихся в устьевой части реки Кызылсу. Основными загрязняющими веществами 1-2 классов опасности на этом участке являются свинец и селен, в то время как нефтепродукты, медь и цинк выделяются среди загрязняющих веществ 3-4 классов опасности. Площадь загрязнения Шульбинского водохранилища относительно небольшая, что объясняется ассимилирующей ролью донных осадков и воды реки Ертис.

**Район Г**, от устья реки Уба (правый приток реки Ертис) до села Приречный в Абайской области характеризуется остаточным техногенным загрязнением рек Уба и Ертис. Здесь загрязнители представлены большинством промышленных предприятий Восточно-Казахстанской области, расположенных в верхней части бассейна. Уровень загрязнения в данном

районе остается повышенным. В период с 2012 по 2018 годы зафиксировано превышение предельно-допустимой концентрации в воде реки Уба по таким показателям, как железо, марганец, кадмий, цинк, медь, БПК5 и аммоний солевой (рисунок 4).

С 2019 года и до настоящего времени в воде обнаружены лишь взвешенные вещества в количестве от 11,9 до 22,1 мг/дм<sup>3</sup> (таблица 3) [26–33].

**Район Д**, в нижней части реки Ертис – с. Прииртышское до границы с Российской Федерацией. Характер загрязнений имеет остаточное техногенное, связанное с расположением промышленных предприятий различного профиля (нефтехимический, металлургический, энергетический, горнодобывающий) и коммунально-бытовое. Так, например, в Северной промзоне города Павлодар функционировал бывший Павлодарский химический завод, осуществлявший сбросы в озеро Балкылдак, которое является отстойником-испарителем сточных вод, содержащий ртуть [15, 34]. В работе Солодухина [36] отмечается повышение концентрации лития, бериллия, бора, ванадия, меди, стронция, молибдена в воде реки Ертис ниже по течению.

Согласно приказу Министра сельского хозяйства от 20.02.2015 г. № 18-04/120 река Ертис входит в перечень рыбохозяйственных водоемов. В этой связи оценка качества воды проводится с применением предельно-допустимой концентрации в рыбохозяйственных водоемах и комбинаторного индекса загрязненности воды.

В период с 2011 по 2018 год отмечается постепенное снижение загрязняющих веществ за исключением меди, превышение предельно-допустимой концентрации варьируется от 1,3 до 2,9 раз (максимальное – II квартал 2015 г.) [18-25].

Во II квартале 2019 года отмечено повышенное содержание взвешенных веществ (28,30 мг/дм<sup>3</sup>) в воде, соответствующее 4 классу качества воды [26].

Таблица 3. Результаты мониторинга качества поверхностных вод реки Уба Восточно-Казахстанской области

Год	Показатели, превышающие значения ПДК веществ объектов хозяйственно-бытового водопользования	Комбинаторный индекс загрязненности воды (КИЗВ) и класс качества (КК)
2012	Mn <sub>1,1</sub> , Fe <sub>1,4</sub> , БПК <sub>5</sub> <sub>2</sub> , Cd <sub>3,9</sub>	умеренно загрязненная
2013	аммоний солевой <sub>1,5</sub> , Zn <sub>1,7</sub> , Mn <sub>2,5</sub> , Cu <sub>4</sub>	умеренно загрязненная
2014	Fe <sub>1,2</sub> , Mn <sub>1,5</sub>	умеренно загрязненная
2015	Fe <sub>2,5</sub> , Cu <sub>2,8</sub> , Mn <sub>2,2</sub> , Zn <sub>25,4</sub>	умеренный уровень загрязнения
2016	Zn <sub>1,1</sub> , Mn <sub>2,1</sub> , Fe <sub>3</sub> , Cu <sub>3,6</sub>	умеренный уровень загрязнения
2017	Fe <sub>1,7</sub> , Cu <sub>3,6</sub> , Mn <sub>1,7</sub> , Zn <sub>1,9</sub>	умеренный уровень загрязнения
2018	Fe <sub>1,6</sub> , Zn <sub>1,8</sub> , Mn <sub>2,2</sub> , Cu <sub>2,9</sub>	умеренный уровень загрязнения
2019	взвешенные вещества – 21,3 мг/дм <sup>3</sup>	5 класс
2020	взвешенные вещества – 22,1 мг/дм <sup>3</sup>	5 класс
2021	–	2 класс
2022	–	2 класс
1 полугодие 2023	взвешенные вещества – 11,9 мг/дм <sup>3</sup>	3 класс

Однако в период с 2020 по 2023 годы (I–III кварталы) превышение предельно-допустимой концентрации физико-химических показателей воды реки Ертис по 9 створам не наблюдалось. Согласно Единой классификации, качество воды реки Ертис на территории Павлодарской области в этот период относится к 1 классу, что означает, что вода пригодна для всех видов водопользования и обладает наилучшим качеством [27–33].

Воздействие промышленных предприятий на поверхностные и подземные воды в бассейне реки Ертис оказывает значительное воздействие на ее притоки, формирующие гидрологический сток. В результате этого вода в основных притоках Ертис, таких как Ульба, Красноярка, Тихая, Глубочанка и другие, подвергается различным степеням загрязнения. Особенно высокий уровень загрязнения отмечен в водах этих рек, содержащих высокие концентрации токсичных металлов, таких как медь, цинк, марганец, кадмий, свинец, мышьяк и другие [27–33].

### Выводы

Согласно предложенному районированию Ертисского водохозяйственного бассейна по степени загрязнения поверхностных вод были определены 5 районов: **А** – от границы с КНР до устья р. Бухтарма, **Б** – от устья р. Бухтарма до устья р. Ульба, **В** – от г. Усть-Каменогорск до устья р. Уба, **Г** – от устья р. Уба (правый приток реки Ертис) до села Приречный Абайской области, **Д** – нижняя часть реки Ертис, с. Прииртышское до границы с Российской Федерацией.

Каждый из представленных районов характеризуется своими физико-химическими показателями, степенью загрязненности поверхностных вод, которая выражается в определении комбинаторного индекса загрязненности воды и класса качества.

Вода реки Ертис от границы с Китаем до устья реки Бухтарма (район А) характеризуется повышенными концентрациями марганца, железа и меди, относительно ПДК, используемого для хозяйственно-бытового водопользования. С 2019 года в воде реки Кара Ертис отсутствуют повышенные концентрации тяжелых и биогенных элементов, что соответствует 1 классу качества воды.

Значительному техногенному загрязнению водных ресурсов подвергается участок от устья реки Бухтарма до устья реки Ульба (район Б), преимущественно обусловленного деятельностью предприятий горнодобывающего комплекса. Отмечается превышение среднего содержания марганца, меди, цинка и молибдена в 3,2–3,4 раз, хрома 14,2 раз [12]. Уровень загрязнения на данном участке считается повышенным, что создает серьезные проблемы для экосистемы в данном регионе. В настоящее время вода на данном участке относится ко 2 классу качества.

Влияние техногенных факторов на состояние поверхностных водных ресурсов в полной мере возможно оценить на участке от г. Усть-Каменогорск до

устья р. Уба (район В). По данным РГП «Казгидромет» в притоках реки Ертис, а именно в водах притоках реки Ульба и Красноярка зафиксированы повышенные концентрации меди, марганца, цинка, железа, азота нитритного, аммония солевого, кадмия. В I полугодии 2023 года вода изученных притоков реки Ертис относилась к 3 классу качества. В настоящее время вода реки Ертис на данном участке соответствует 3 классу качества.

Вода правого притока реки Ертис (р. Уба) до села Приречного Абайской области (район Г) характеризовалась следующими показателями, превышающих ПДК: железо, марганец, кадмий, медь, БПК<sub>5</sub>, аммоний солевой, что соответствует 3 классу качества. В настоящее время вода реки Ертис на данном участке соответствует 3 классу качества.

Нижняя часть реки Ертис до границы с Россией (район Д) характеризуется наличием с 2011 по 2019 год повышенного содержания меди в воде. В настоящее время согласно Единой классификации качества воды реки Ертис на территории Павлодарской области относятся к 1 классу, что соответствует наилучшему качеству воды.

*Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR21881921 «Оценка водной экосистемы бассейна р. Ертис в условиях индустриального развития и глобальных процессов»).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Radelyuk I., Assanov D., Zhang L. T., Tussupova K. A state-of-the-art and future perspectives of transboundary rivers in the cold climate - a systematic review of Irtysh River // Journal of Hydrology Regional Studies. – 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101173>
2. Мустафаев К. Ж., Иванова Н. И. Водный след производства Республики Казахстан // Вестник КРСУ. – 2015. – Т. 15. – № 5. – С. 185–188.
3. Раткович Л. Д., Романова Ю. А. Влияние переброски стока в Китайской Народной Республике на состояние водохозяйственного комплекса реки Иртыш // Природообустройство. Гидравлика, гидрология, водные ресурсы. – 2011. – № 5. – С. 71–75.
4. Куликов Е. В. Возможные последствия для рыбного хозяйства на Иртыше увеличения забора воды в КНР // Известия Челябинского научного центра. – 2007. – Вып. 4 (38). – С. 55–58.
5. Умарова А. К., Убаськин А. В. Роль антропогенного фактора в бассейне Среднего Иртыша // Вестник СГУ им. Шакарима. – 2015. – № 2 (70). – С. 75–78.
6. Бейсембаева М. А., Дубровская Л. И. Оценка многолетней динамики водного стока Верхнего Иртыша в целях устойчивого водопользования // Вестник ТГУ. – 2014. – № 379. – С. 189–195
7. Винокуров Ю. И., Чибилев А. А., Красноярова Б. А., Павлейчик В. М., Платонова С. Г., Сивохиц Ж. Т. Региональные экологические проблемы в трансграничных бассейнах рек Урал и Иртыш // Известия РАН. Серия географическая. – 2010. – № 3. – С. 95–104.

8. Гильманов Д., Джумамухамбетов Н. Г., Яшков В. А. Традиционная энергетика Казахстана: экологические проблемы и пути их решения // *Техника и технологии: пути инновационного развития. сб. науч. трудов 4-й международной научно-практической конференции (29–30 июня)*. – Курск, 2014. – С. 82–86.
9. Савкин В. М. Водохранилища Сибири, водно-экологические и водно- хозяйственные последствия их создания // *Сибирский экологический журнал*. – 2000. – № 2. – С. 109–121.
10. Фролова Н. Л., Воробьевский И. Б. Гидроэкологические ограничения водопользования в бассейне Иртыша // *Вестник Московского университета. Серия география*. – 2011. – № 6. – С. 34–42.
11. Сизов О. С., Платонова С. Г., Кошелева Е. Д., Голубева А. Б. Опыт применения дистанционных методов для оценки экологических рисков трансграничных бассейнов (на примере р. Иртыш) // *Биоразнообразие, проблемы экологии Горного Алтая и сопредельных регионов: настоящее, прошлое, будущее: материалы II междунар. конф. (20–24 сентября 2010 г.)*. – Горно-Алтайск: Изд-во ГАГУ, 2010. – С. 252–255.
12. Бурлибаев М. Ж., Амиргалиев Н. А., Муртазин Е. Ж., Шенбергер И. В., Перевалов А. С., Бурлибаева Д. М. Динамика режима гидрохимических токсикологических параметров в трансграничной реки Иртыш и характер их трансформации // *Водное хозяйство Казахстана*. – 2012. – № 12 (50). – С. 9–20.
13. Абубакирова К. Д., Базарбаева Т.А. Состояние водных ресурсов Республики Казахстан // *Наука и новые технологии. География, экология, геология*. – 2014. – № 2. – С. 62–64.
14. Бурлибаев М. Ж., Амиргалиев Н. А., Шербергер И. В., Скольский В. А., Бурлибаева Д. М., Увасов Д. В., Смирнова Д. А., Ефименко А. В., Милюков Д. Ю. Проблемы загрязнения основных трансграничных рек Казахстана. – Алматы: Изд-во «Каганат», 2014. – Т. 1. – 744 с.
15. Галушак С. С. Некоторые биологические характеристики популяции сибирского ельца (*Leuciscus baicalensis*) из водоема, загрязненного ртутью // *Вестник КазГУ. Серия экологическая*. – 2003. – № 2 (13). – С. 87–89.
16. Евсеева А. А., Яныгина Л. В. Макрозообентос реки Ульба (Восточный Казахстан) в условиях антропогенной нагрузки // *Мир науки, культуры, образования*. – 2010. – № 6 (25). – С. 258–262.
17. Федорова Л. И. Биоразнообразие и экологические особенности гирудовауны бассейна реки Иртыш (Казахстан): Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук: 03.02.08. – Иркутск, 2018. – 170 с.
18. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2011 год. – Астана: РГП Казгидромет МООС РК, 2011. – С. 96.
19. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2012 год. – Астана: РГП Казгидромет МООС РК, 2012. – С. 129.
20. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2013 год. – Астана: РГП Казгидромет МОСiBP РК, 2013. – С. 120.
21. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2014 год. – Астана: РГП Казгидромет МЭ РК, 2014. – С. 208.
22. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2015 год. – Астана: РГП Казгидромет МЭ РК, 2015. – С. 418.
23. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2016 год. – Астана: РГП Казгидромет МЭ РК, 2016. – С. 415.
24. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2017 год. – Астана: РГП Казгидромет МЭ РК, 2017. – С. 353.
25. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2018 год. – Астана: РГП Казгидромет МЭ РК, 2018. – С. 409.
26. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2019 год. – Нур-султан: РГП Казгидромет МЭГПР РК, 2019. – С. 372.
27. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2020 год. – Нур-султан: РГП Казгидромет МЭГПР РК, 2020. – С. 316.
28. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды по Павлодарской области за 2021 год. – Павлодар: Филиал Казгидромет по Павлодарской области, 2021. – С. 21.
29. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды по Восточно-Казахстанской области за 2021 год. – Усть-Каменогорск: Филиал РГП на ПХВ «Казгидромет» по ВКО, 2021. – С. 46.
30. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды по Павлодарской области за 2022 год. – Павлодар: Филиал Казгидромет по Павлодарской области, 2022. – С. 22.
31. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды по Восточно-Казахстанской и Абайской областям за 2022 год. – Усть-Каменогорск: Филиал РГП на ПХВ «Казгидромет» по Восточно-Казахстанской и Абайской областям, 2022. – С. 50.
32. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды по Павлодарской области за 1 полугодие 2023 год. – Павлодар: Филиал Казгидромет по Павлодарской области, 2023. – С. 21.
33. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды по Восточно-Казахстанской и Абайской областям за 1 полугодие 2023 год. – Усть-Каменогорск: Филиал РГП на ПХВ «Казгидромет» по Восточно-Казахстанской и Абайской областям, 2023. – С. 48.
34. Guney M., Akimzhanova Zh., Kumisbek A., Beisova K., Kismelyeva S., Satayeva A., Inglezakis V., Karaca F. Mercury (Hg) contaminated sites in Kazakhstan: Review of current cases and site remediation responses // *International journal Environmental Research and Public Health*. – 2020. <https://doi.org/10.3390/ijerph17238936>
35. «Единая система классификации качества воды в водных объектах» Приказ Председателя Комитета по водным ресурсам Министерства сельского хозяйства Республики Казахстан от 9 ноября 2016 года № 151. <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V1600014513>
36. Solodukhin V., Aidarkhanov A., Lukashenko S., Gluchshenko V., Poznyak V., Lyahova O. Studying the effect of the Semipalatinsk Test Site on radionuclide and elemental composition of water objects in the Irtysh River // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2015. – P. 548–551. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncv323>

REFERENCES

- Radelyuk I., Assanov D., Zhang L. T., Tussupova K. A state-of-the-art and future perspectives of transboundary rivers in the cold climate - a systematic review of Irtysh River // Journal of Hydrology Regional Studies. – 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101173>
- Mustafaev K. Zh., Ivanova N. I. Vodnyy sled proizvodstva Respubliki Kazakhstan // Vestnik KRSU. – 2015. – Vol. 15. – No. 5. – P. 185–188.
- Ratkovich L. D., Romanova Yu. A. Vliyanie perebrovki stoka v Kitayskoy Narodnoy Respublike na sostoyanie vodokhozyaystvennogo kompleksa reki Irtysh // Prirodobustroystvo. Gidravlika, gidrologiya, vodnye resursy. – 2011. – No. 5. – P. 71–75.
- Kulikov E. V. Vozmozhnye posledstviya dlya rybnogo khozyaystva na Irtyshe uvelicheniya zabora vody v KNR // Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra. – 2007. – Issue 4 (38). – P. 55–58.
- Umarova A. K., Ubas'kin A. V. Rol' antropogennogo faktora v bassejne Srednego Irtysha // Vestnik SGU im. Shakarima. – 2015. – No. 2 (70). – P. 75–78.
- Beysenbaeva M. A., Dubrovskaya L. I. Otsenka mnogoletney dinamiki vodnogo stoka Verkhnego Irtysha v tselyakh ustoychivogo vodopol'zovaniya // Vestnik TGU. – 2014. – No. 379. – P. 189–195
- Vinokurov Yu. I., Chibilev A. A., Krasnoyarova B. A., Pavleychik V. M., Platonova S. G., Sivokhip Zh. T. Regional'nye ekologicheskie problemy v transgranichnykh basseynakh rek Ural i Irtysh // Izvestiya RAN. Seriya geograficheskaya. – 2010. – No. 3. – P. 95–104.
- Gil'manov D., Dzhumamukhambetov N. G., Yashkov V. A. Traditsionnaya energetika Kazakhstana: ekologicheskie problemy i puti ikh resheniya // Tekhnika i tekhnologii: puti innovatsionnogo razvitiya. sb. nauch. trudov 4-y mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii (29–30 iyunya). – Kursk, 2014. – P. 82–86.
- Savkin V. M. Vodokhranilishcha Sibiri, vodno-ekologicheskie i vodno-khozyaystvennye posledstviya ikh sozdaniya // Sibirskiy ekologicheskiy zhurnal. – 2000. – No. 2. – P. 109–121.
- Frolova N. L., Vorob'evskiy I. B. Gidroekologicheskie ogranicheniya vodopol'zovaniya v bassejne Irtysha // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya geografiya. – 2011. – No. 6. – P. 34–42.
- Sizov O. S., Platonova S. G., Kosheleva E. D., Golubeva A. B. Opyt primeneniya distantsionnykh metodov dlya otsenki ekologicheskikh riskov transgranichnykh basseynov (na primere r. Irtysh) // Bioraznoobrazie, problemy ekologii Gornogo Altaya i sopredel'nykh regionov: nastoyashchee, proshloe, budushchee: materialy II mezhdunar. konf. (20–24 sentyabrya 2010 g.). – Gorno-Altaysk: Izd-vo GAGU, 2010. – P. 252–255.
- Burlibaev M. Zh., Amirgaliev N. A., Murtazin E. Zh., Shenberger I. V., Perevalov A. S., Burlibaeva D. M. Dinamika rezhima gidrokhimicheskikh toksikologicheskikh parametrov v transgranichnoy reki Irtysh i kharakter ikh transformatsii // Vodnoe khozyaystvo Kazakhstana. – 2012. – No. 12 (50). – P. 9–20.
- Abubakirova K. D., Bazarbaeva T.A. Sostoyanie vodnykh resursov Respubliki Kazakhstan // Nauka i novye tekhnologii. Geografiya, ekologiya, geologiya. – 2014. – No. 2. – P. 62–64.
- Burlibaev M. Zh., Amirgaliev N. A., Sherberger I. V., Skol'skiy V. A., Burlibaeva D. M., Uvasov D. V., Smirnova D. A., Efimenko A. V., Milyukov D. Yu. Problemy zagryazneniya osnovnykh transgranichnykh rek Kazakhstana. – Almaty: Izd-vo “Kaganat”, 2014. – Vol. 1. – 744 p.
- Galushchak S. S. Nekotorye biologicheskie kharakteristiki populyatsii sibirskogo el'tsa (*Leuciscus leuciscus baicalensis*) iz vodoema, zagryaznennogo rtut'yu // Vestnik KazGU. Seriya ekologicheskaya. – 2003. – No. 2 (13). – P. 87–89.
- Evseeva A. A., Yanygina L. V. Makrozoobentos reki Ul'ba (Vostochnyy Kazakhstan) v usloviyakh antropogennoy nagruzki // Mir nauki, kultury, obrazovaniya. – 2010. – No. 6 (25). – P. 258–262.
- Fedorova L. I. Bioraznoobrazie i ekologicheskie osobennosti girudovauny basseyna reki Irtysh (Kazakhstan): Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata biologicheskikh nauk: 03.02.08. – Irkutsk, 2018. – 170 p.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2011 god. – Astana: RGP Kazgidromet MOOS RK, 2011. – P. 96.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2012 god. – Astana: RGP Kazgidromet MOOS RK, 2012. – P. 129.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2013 god. – Astana: RGP Kazgidromet MOSiVR RK, 2013. – P. 120.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2014 god. – Astana: RGP Kazgidromet ME RK, 2014. – P. 208.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2015 god. – Astana: RGP Kazgidromet ME RK, 2015. – P. 418.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2016 god. – Astana: RGP Kazgidromet ME RK, 2016. – P. 415.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2017 god. – Astana: RGP Kazgidromet ME RK, 2017. – P. 353.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2018 god. – Astana: RGP Kazgidromet ME RK, 2018. – P. 409.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2019 god. – Nur-sultan: RGP Kazgidromet MEGPR RK, 2019. – P. 372.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy Respubliki Kazakhstan za 2020 god. – Nur-sultan: RGP Kazgidromet MEGPR RK, 2020. – P. 316.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy po Pavlodarskoy oblasti za 2021 god. – Pavlodar: Filial Kazgidromet po Pavlodarskoy oblasti, 2021. – P. 21.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy po Vostochno-Kazakhstanskoy oblasti za 2021 god. – Ust'-Kamenogorsk: Filial RGP na PKhV “Kazgidromet” po VKO, 2021. – P. 46.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy po Pavlodarskoy oblasti za 2022 god. – Pavlodar: Filial Kazgidromet po Pavlodarskoy oblasti, 2022. – P. 22.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy po Vostochno-Kazakhstanskoy i Abayskoy oblastyam za 2022 god. – Ust'-Kamenogorsk: Filial RGP na PKhV “Kazgidromet” po Vostochno-Kazakhstanskoy i Abayskoy oblastyam, 2022. – P. 50.
- Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy po Pavlodarskoy oblasti za I polugodie 2023 god. –

- Pavlodar: Filial Kazgidromet po Pavlodarskoy oblasti, 2023. – P. 21.
33. Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy po Vostochno-Kazakhstanskoy i Abayskoy oblasti za 1 polugodie 2023 god. – Ust'-Kamenogorsk: Filial RGP na PKhV «Kazgidromet» po Vostochno-Kazakhstanskoy i Abayskoy oblasti, 2023. – P. 48.
34. Guney M., Akimzhanova Zh., Kumisbek A., Beisova K., Kismelyeva S., Satayeva A., Inglezakis V., Karaca F. Mercury (Hg) contaminated sites in Kazakhstan: Review of current cases and site remediation responses // International journal Environmental Research and Public Health. – 2020. <https://doi.org/10.3390/ijerph17238936>
35. «Edinaya sistema klassifikatsii kachestva vody v vodnykh ob'ektakh» Prikaz Predsedatelya Komiteta po vodnym resursam Ministerstva sel'skogo khozyaystva Respubliki Kazakhstan ot 9 noyabrya 2016 goda No. 151. <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V1600014513>
36. Solodukhin V., Aidarkhanov A., Lukashenko S., Glushchenko V., Poznyak V., Lyahova O. Studying the effect of the Semipalatinsk Test Site on radionuclide and elemental composition of water objects in the Irtysh River // Radiation Protection Dosimetry. – 2015. – P. 548–551. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncv323>

## ЕРТИС ӨЗЕНІНІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ АНТРОПОГЕНДІК ӘСЕР ЖАҒДАЙЫНДА

**Ш. Ж. Арынова<sup>1\*</sup>, Г. С. Ажаев<sup>1</sup>, К. К. Ахметов<sup>1</sup>, В. П. Колпакова<sup>2</sup>, Ж. К. Шаймарданов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Торайғыров университеті КЕАҚ, Павлодар, Қазақстан*

<sup>2</sup> *Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті КЕАҚ, Өскемен, Қазақстан*

*\*Байланыс үшін E-mail: shinar\_uzh@mail.ru*

Мақалада алаптың қазақстандық бөлігіндегі Ертіс өзенінің ластану проблемалары қарастырылған. Жалпы қанағаттанарлықсыз деп сипатталатын 2012–2023 жылдар аралығындағы өзен суының сапасы туралы деректер талданды. Өзеннің ластануының негізгі көздері Бұқтырма, Үлбі, Ертіс өзендерінің бассейндеріндегі өндірістік және коммуналдық сарқынды сулардың ағуы болып табылады, сонымен қатар трансшекаралық әсер де бар. Зерттелетін аумақта бірқатар өндірістік кешендердің қызметі нәтижесінде Ертіс өзенінің суында ауыр металдар (қорғасын, мыс, мырыш, кадмий), биогендік элементтер (темір), тоқтатылған бөлшектер (11,9–28,3 мг/дм<sup>3</sup>) концентрациясының жоғарылауы байқалады. Өзеннің ең ластанған учаскелері Өскемен, Семей және Павлодар қалаларының ауданында. Ертіс өзенінің су сапасын жақсарту үшін ластаушы заттардың трансшекаралық төгінділерін азайту жөніндегі шаралар қабылдау, өндірістік және коммуналдық-тұрмыстық сарқынды суларды тиімді тазартуды қамтамасыз ету, сондай-ақ ластану динамикасын қадағалау және оны төмендету жөніндегі шаралар қабылдау мақсатында өзен суының сапасына мониторинг жүргізу қажет.

**Түйінді сөздер:** *ауыр металдар, биогендік элементтер, су ресурстары, техногендік әсер, су сапасы.*

## THE CURRENT STATE OF THE ERTIS RIVER UNDER THE CONDITIONS OF ANTHROPOGENIC IMPACT

**Sh. Zh. Arynova<sup>1\*</sup>, G. S. Azhaev<sup>1</sup>, K. K. Akhmetov<sup>1</sup>, V. P. Kolpakova<sup>2</sup>, Zh. K. Shaimardanov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *NJSC "Toraigyrov University", Pavlodar, Kazakhstan*

<sup>2</sup> *NJSC "D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University", Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

*\*E-mail for contacts: shinar\_uzh@mail.ru*

The article discusses the problems of pollution of the Ertis River in the Kazakhstani part of the basin. The data on the quality of river water obtained in the period from 2012 to 2023, which is generally characterized as unsatisfactory, was analyzed. The main sources of river pollution are discharges of industrial and municipal wastewater in the Bukhtarma, Ulba, Ertis river basins, and there is also a trans-boundary impact. As a result of the activities of a number of industrial complexes in the studied area, increased concentrations of heavy metals (lead, copper, zinc, and cadmium), nutrients (iron), and suspended particles (11.9–28.3 mg/dm<sup>3</sup>) are observed in the water of the Ertis River. The most polluted sections of the river are in the areas of Ust-Kamenogorsk, Semipalatinsk and Pavlodar. To improve the water quality of the Ertis River, it is necessary to take measures to reduce trans-boundary discharges of pollutants, ensure effective treatment of industrial and municipal wastewater, and also monitor the quality of the river's water in order to track the dynamics of pollution and take timely measures to reduce it.

**Keywords:** *heavy metals, nutrients, water resources, technogenic impact, water quality.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-43-49>

УДК 621.793.72

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОДАЧИ ПРОВОЛОКИ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ СТАЛИ 30ХГСА

**Б. К. Рахадиллов<sup>1,2</sup>, А. Б. Шынарбек<sup>3</sup>, Д. Н. Какимжанов<sup>1,3\*</sup>, О. А. Степанова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> ТОО «PlasmaScience», Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>2</sup> Восточно-Казахстанский университет им. Сарсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>3</sup> Университет Шакарима города Семей, Казахстан

\*E-mail для контактов: dauir\_97@mail.ru

В исследовании рассматриваются характеристики пористости, анализ коррозии, микроструктура покрытий на основе железа, напыленных высокоскоростной дуговой металлизацией, с целью понимания закономерности влияния параметров в зависимости от скорости подачи проволоки. Работоспособность покрытий на основе железа зависит от целостности структуры покрытия. Оптимизация параметров дугового напыления позволяет минимизировать дефекты (поры, границы зерен, нерасплавленные частицы, оксиды и микротрещины), ухудшающие свойства покрытия. При высоком уровне тока микроструктура покрытий становится более плотной и размер частиц уменьшается, также средний размер пор уменьшается. При увеличении скорости подачи проволоки значение силы тока увеличивается, что приводит к выделению большей тепловой энергии на электрической дуге для плавления проволоки и соответственно способствует образованию плотных покрытий с низкой пористостью.

**Ключевые слова:** электродуговая металлизация, покрытие, сталь, структура, коррозия, проволока стальная наплавочная.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы термическое напыление как процесс модификации поверхности позволяет получать пленки и покрытия, улучшающие свойства металлических поверхностей. Быстрый и устойчивый экономический рост в разных странах предоставил возможность для роста индустрии термического напыления во всех аспектах, таких как производство исходного материала, систем распыления и контракты на нанесение покрытий и восстановление деталей [1]. Среди различных методов термического напыления проволочное дуговое напыление, также называемое дуговым напылением (AC), находит широкое применение при ремонте и восстановлении деталей конструкций в машиностроении, горнодобывающей и энергетической промышленности [2–5]. По сравнению с другими методами термического напыления, такими как высокоскоростное кислородно-топливное напыление (HVOF) и атмосферное плазменное напыление (APS), дуговое напыление предпочтительнее из-за его относительно более низких затрат, простоты обслуживания, более высокой производительности распыления и значительных экономических преимуществ, а также распыление на большие площади.

Электродуговая металлизация имеет ряд преимуществ перед другими методами нанесения покрытий [1–2]. Это относительно дешевый и быстрый процесс, который хорошо подходит для обработки больших поверхностей. Его можно применять к различным материалам, включая металлы, керамику и пластмассы. Покрытия, полученные этим способом, обычно являются плотными, однородными и облада-

ют хорошей адгезией к основе. Они также обладают устойчивостью к износу, коррозии и высоким температурам [3–5]. Эти покрытия могут быть применены для улучшения свойств поверхности материала для различных целей, таких как в аэрокосмической, автомобильной и промышленной отраслях [6–8].

Одним из способов применения электродуговой металлизации (ЭДМ) является восстановление изношенных коленчатых валов, которые считаются одними из наиболее критически важных деталей в двигателях внутреннего сгорания и механизмах вращения. Эти валы играют ключевую роль в обеспечении безопасности и эффективности транспортных средств и машин. Исследование влияния различных режимов проведения ЭДМ на восстановление поверхностей стальных коленчатых валов стандарта 45 представляет значительную актуальность. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации параметров процесса ЭДМ и улучшения эффективности и долговечности восстановленных коленчатых валов, а также для повышения их механических свойств. Эти выводы имеют важное применение в автомобильной и промышленной сферах, где коленчатые валы играют ключевую роль в работе различных механизмов и оборудования. Множество исследований было посвящено изучению влияния различных параметров осаждения на характеристики металлических покрытий, полученных с использованием дуги. Например, в работе [9] обсуждалось влияние параметров осаждения на характеристики цинковых покрытий, нанесенных дугой. Исследование показало, что свойства получаемого покрытия, такие как микроструктура, пористость и твердость, тесно свя-

заны с параметрами процесса осаждения. В другом исследовании [10] авторы оптимизировали параметры процесса, такие как ток, напряжение, расстояние распыления и давление газа при двухпроводочной дуговой металлизации алюминиевого покрытия, чтобы достичь требуемой микроструктуры и физико-механических свойств.

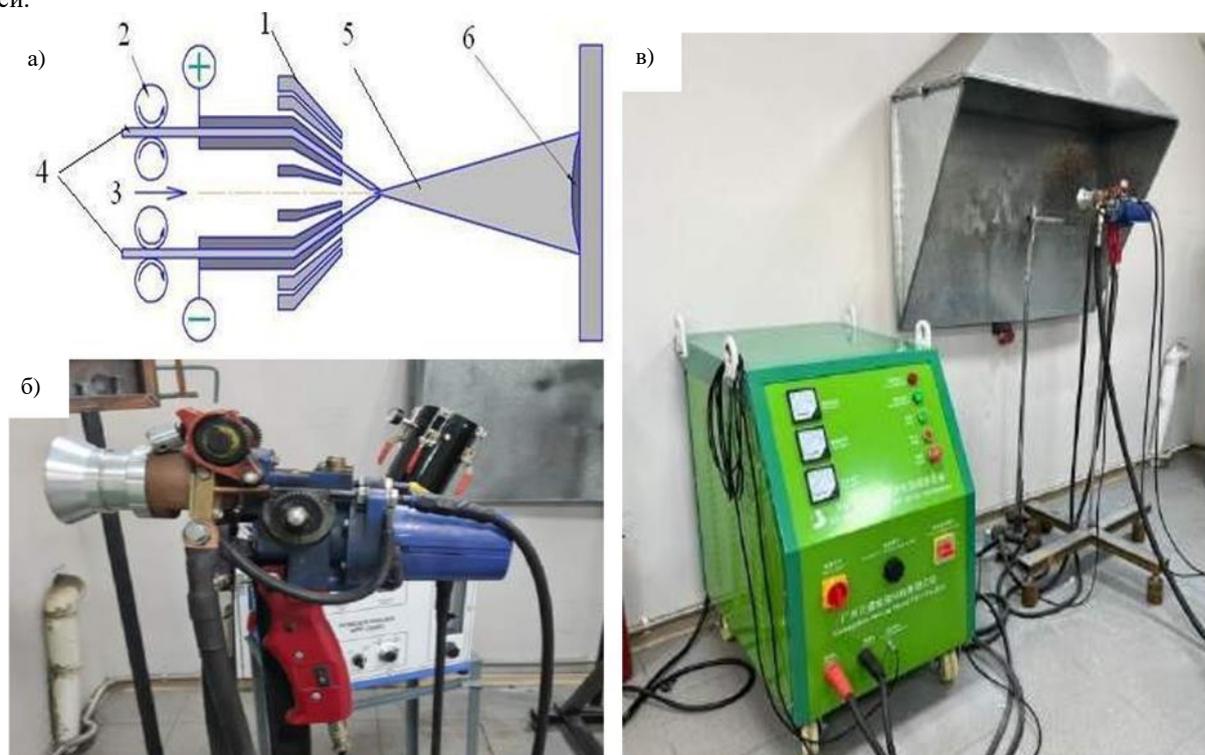
Кристаллические и аморфные покрытия на основе железа имеют большой потенциал в области антикоррозионных и противозносных применений. Они также являются подходящими кандидатами для применения при средних и высоких температурах из-за их хороших окислительных свойств. Характеристики покрытий на основе Fe зависят от структуры покрытия, содержания аморфной фазы и химического состава покрытий [10]. Параметры распыления, такие как давление сжатого воздуха и размер частиц, скорость подачи проволоки, влияют на структуру покрытия. Плотная структура покрытия с низкой пористостью и границами зерен улучшает характеристики покрытия в условиях окружающей среды и высоких температур.

Целью данной работы является исследование влияния скорости подачи проволоки на коррозионные, структурные свойства и выявление закономерности формирования покрытий из проволоки 30 ХГСА на поверхности стали 45 высокоскоростной металлизацией.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение покрытий проводилось с использованием высокоскоростного электродугового металлизатора SX-600 (см. рисунок 1). Комплекс включает в себя источник питания, высокоскоростной дуговой распылитель, систему управления и систему подачи сжатого воздуха. Данная установка позволяет варьировать скорость подачи проволоки в трёх режимах. Параметры электродуговой металлизации представлены в таблице 2.

Для проведения напыления использовалась сталь 30ХГСА в качестве проволоки (согласно ГОСТ 10543-98). Диаметр проволоки 1,6 мм. Химический состав стали марки 30ХГСА представлен в таблице 1. Образцы были изготовлены из прутка стали марки 45 (согласно ГОСТ 1050-2013). Выбор данного материала обусловлен его широким применением в производстве разнообразных деталей, таких как зубчатые колеса, коленчатые валы, что типично для различных отраслей машиностроения. Перед процессом электродуговой металлизации образцы были предварительно подготовлены механическими методами, включая шлифовку и пескоструйную обработку с использованием кварцевого песка. Пескоструйная обработка было проведена на устройстве Nordberg NS3.



1 – корпус металлизатора; 2 – механизм подачи проволоки; 3 – канал подачи воздуха; 4 – электродные проволоки;  
5 – электрическая дуга с напыленными частицами проволоки; 6 – напыленное покрытие

Рисунок 1. Технологическая схема (а); внешний вид пистолета (б) и внешний вид комплекса (в) высокоскоростной электродуговой металлизации SX-600

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОДАЧИ ПРОВОЛОКИ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ  
НА СТРУКТУРУ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ СТАЛИ 30ХГСА**

Таблица 1. Химический состав стали марки 30ХГСА, %

Элемент	Содержание, %
<b>C</b> (углерод)	0,25–0,35
<b>Mn</b> (марганец)	0,8–1,2
<b>Si</b> (кремний)	0,8–1,2
<b>S</b> (серы)	≤0,025
<b>P</b> (фосфор)	≤0,025
<b>Cr</b> (хром)	0,8–1,2
<b>Ni</b> (никель)	≤0,4

Таблица 2. Режимы нанесения покрытий 30ХГСА  
электродуговой металлизацией

Наименование образца	№ 1	№ 2	№ 3
Напряжение, В	43	43	43
Сила тока, А	100	200	300
Скорость подачи проволоки, см/с	4	8	16
Давление сжатого воздуха, атм	8		
Дистанция напыления, мм	150		
Количество образцов	3	3	3

Коррозионную стойкость покрытий изучали в электролитической ячейке с помощью потенциостата Potentiostat cs300m. Измерения проводились в 3,5%-ном растворе NaCl по трехэлектродной схеме: рабочим электродом служило покрытие, нанесенное ЭДМ на сталь марки 45, роль электрода сравнения – хлор-серебряный электрод, а платиновый электрод служил вспомогательным электродом. Токи коррозии определялись путем экстраполяции линейных частей поляризационных кривых на потенциал коррозии. Пористость покрытий измерялась с использованием программы ImageJ на изображениях поперечных срезов покрытий, полученных с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390LV, JEOL (Япония). Для анализа изображения первоначально обрабатывались для улучшения контрастности и четкости, а затем с помощью инструментов программы проводилось выделение пор и расчет их общей площади в отношении к общей площади образца. Этот процесс позволял количественно оценить процент пористости в покрытии, что критически важно для определения его эксплуатационных характеристик [11], на изображениях поперечных шлифов ЭДМ-покрытий снятых на РЭМ JSM-6390, JEOL

(Япония). Шероховатость поверхности покрытий  $R_a$  оценивалась с помощью профилометра модели NY2300. Трибологические испытания на трение скольжения проводили на трибометре TRB3 (Anton Paar Srl, Peseux, Швейцария) с использованием стандартной методики «шар-диск» (международный стандарт ASTM G99), где в качестве контртела использовали шарик диаметром 6,0 мм из стали с покрытием SiC, при нагрузке 5 Н и радиусом кривизны износа 5 мм, пути трения 100 м.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

На рисунке 2 представлена морфология поверхности покрытий после ЭДМ. В нанесенном поверхностном слое наблюдаются в жидком металле застывшие конвективные потоки металла, микросваренные мелкие металлические капли. Из полученных снимков также видно, что при увеличении подачи проволоки (и, соответственно, тока) размер частиц уменьшается, а плотность покрытий улучшается. У образца № 1 частицы более выраженные (рисунок 2а), так как скорость подачи проволоки у него в 4 раза меньше, чем у образца № 3. Увеличение подачи проволоки вызывает увеличение силы тока, что приводит к уменьшению размера частиц и, как следствие, к увеличению плотности покрытий. [12–14].

В таблице 3 представлены результаты измерения шероховатости поверхности материала покрытий, согласно которым установлено, что поверхность имеет неоднородную структуру с наличием пор. В качестве основного параметра оценки шероховатости поверхности покрытия была выбрана величина  $R_a$ , которая представляет собой среднее арифметическое отклонение профиля. Снижение показателя шероховатости обусловлено увеличением скорости подачи проволоки и возрастанием силы тока, что приводит к уменьшению размера частиц и шероховатости покрытия.

Таблица 3. Результаты измерения шероховатости покрытий

Наименование образца	№ 1	№ 2	№ 3
Шероховатость, $R_a$ , мкм	17,81±0,41	14,18±0,38	8,15±0,36

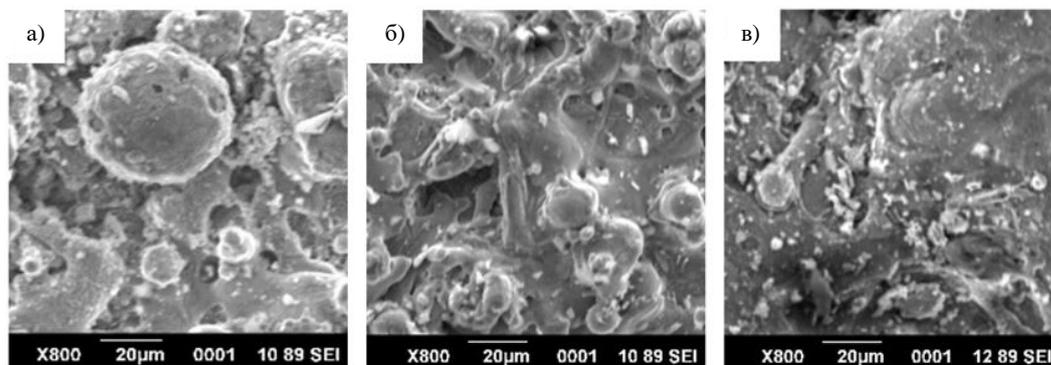


Рисунок 2. Морфология поверхности покрытий, полученных с РЭМ после эксперимента для образцов: № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в)

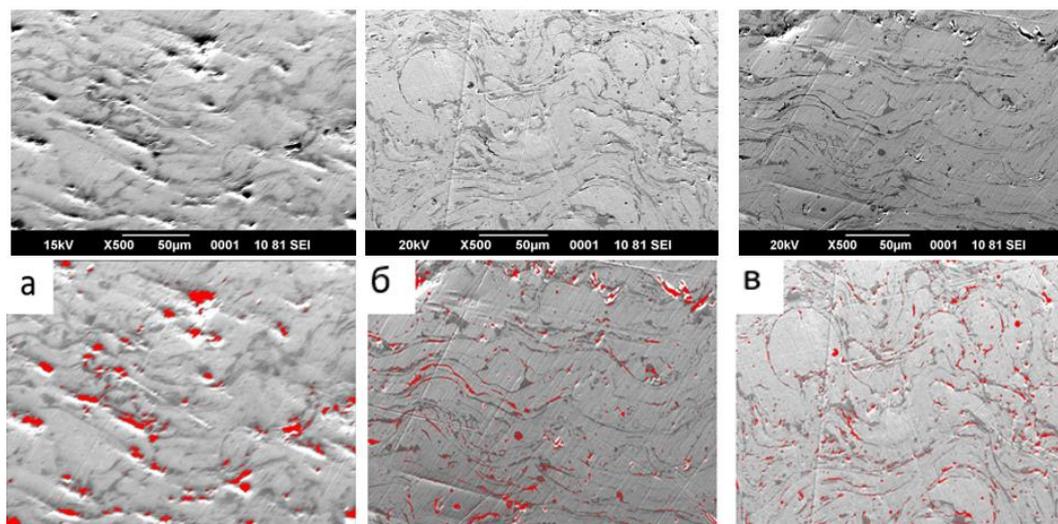


Рисунок 3. Изображения поперечного сечения полученных покрытий и снимки микропор, полученные с помощью программного комплекса ImageJ для образцов: № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в)

Результаты измерения пористости покрытий показаны на рисунке 3. Дефекты покрытия, такие как поры и трещины, оказывают неблагоприятное воздействие на коррозионные свойства. Они действуют как проходы для агрессивных сред, и их количество в микроструктуре покрытия должно быть сведено к минимуму. Образец № 1 отличается наибольшей пористостью по сравнению с другими образцами. Как уже упоминалось, с увеличением подачи проволоки размер пор уменьшается. Определение оптимальной скорости подачи проволоки способствует формированию равномерного и плотного покрытия.

Таблица 4. Значения пористости полученных покрытий

Наименование образца	№ 1	№ 2	№ 3
Средний размер пор, мкм	45,474±0,13	18,028±0,12	12,694±0,10
Процент пористости, %	5,536±0,31	3,476±0,34	2,123±0,33

Коррозия является одной из основных причин деградации материалов, особенно оборудования и конструкций. Результаты теста на коррозию показаны на рисунке 4. Эти результаты демонстрируют улучшение коррозионной стойкости образцов после процесса электродуговой металлизации. С увеличением скорости подачи проволоки потенциалы коррозии ( $E_{\text{corr}}$ ) уменьшались, а плотности тока ( $I_{\text{corr}}$ ) увеличивались (рисунок 4). Также показано, что образец № 3 имеет наименьшую скорость коррозии (рисунок 4).

Плотная и однородная структура покрытия у образца № 3 помогает предотвратить проникновение влаги и агрессивных сред внутрь покрытия, что увеличивает коррозионную стойкость. Образец № 1 имеет меньшую коррозионную стойкость из-за менее плотной структуры и наличия дефектов. Такие поры и трещины могут стать точками входа для влаги и коррозионных агентов, ухудшая коррозионные свойства покрытия. Числовые результаты теста на коррозию покрытий представлены в таблице 5.

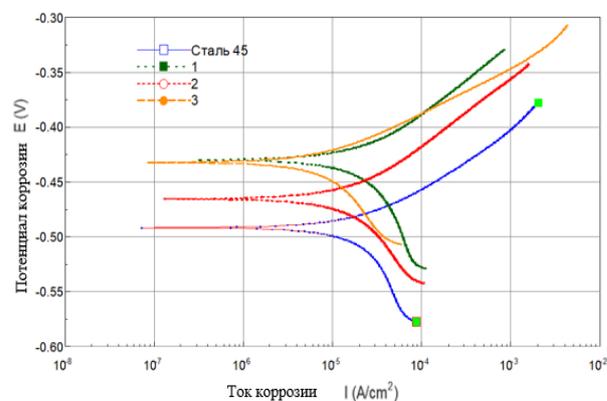


Рисунок 4. Поляризационные кривые, полученные в результате проведения электрохимических коррозионных испытаний образцов

Таблица 5. Результаты расчета параметров коррозии образцов

Образец	Сталь 45	№ 1	№ 2	№ 3
Ток коррозии $I_k$ , А/см <sup>2</sup>	3,3807·10 <sup>-5</sup>	3,4841·10 <sup>-5</sup>	2,1462·10 <sup>-5</sup>	1,0961·10 <sup>-5</sup>
Потенциал свободной коррозии $E_k$ , В	-0,49212	-0,43016	-0,46569	-0,43251
Скорость коррозии, мм/год	0,39661±0,021	0,40872±0,023	0,25178±0,021	0,12859±0,022

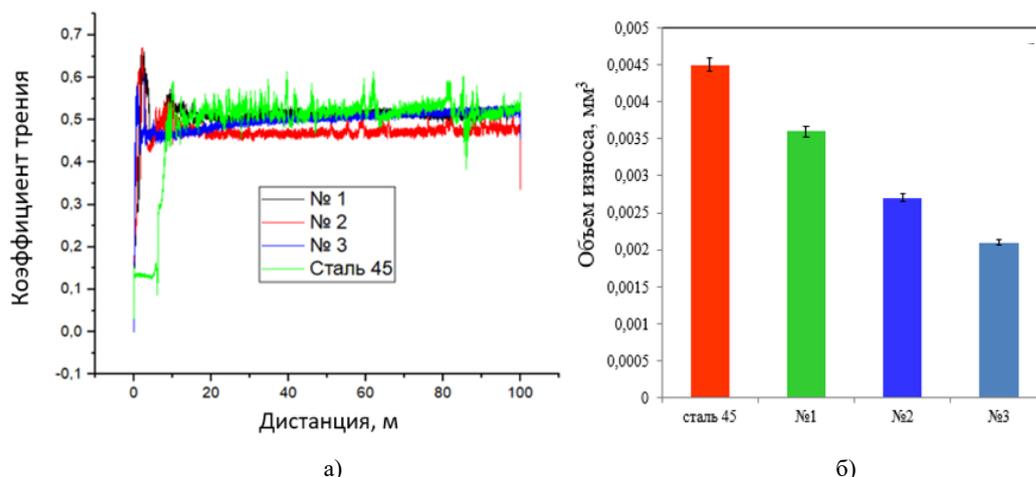


Рисунок 5. Результаты трибологических испытаний покрытий: коэффициент трения (а); объем износа (б)

Результаты трибологических испытаний покрытий показаны на рисунке 5. Результаты испытаний износостойкости покрытий 30ХГСА по стандартной схеме «шар-диск» показали, что коэффициент трения стали 45 увеличивается по сравнению с полученными покрытиями. Для образца из стали 45 среднее значение коэффициента трения составляет 0,53 (рисунок 5а). После нанесения покрытия среднее значение коэффициента трения варьировалось от 0,46 до 0,53 в зависимости от параметров дуговой металлизации. Результаты анализа объема износа представлены на рисунке 5б. Образец № 3 имеет меньший объем износа по сравнению с остальными образцами. Фактором высоких трибологических свойств покрытия является его более высокий индекс пластичности. В работе [16] показан механизм образования покрытий при электродуговой металлизации и установлено, что крупные частицы металла достигают поверхности преимущественно в жидком состоянии, а более мелкие в пластичном состоянии. Как показано в исследовании морфологии покрытий, образец № 3 имеет более мелкие части по сравнению с другими образцами и соответственно, имеет высокий индекс пластичности.

### Выводы

Анализ РЭМ-изображений поперечных срезов покрытий показал, что изменение параметров электродуговой металлизации существенно влияет на размер частиц и плотность покрытий. Управление током и подачей проволоки может быть эффективным методом для достижения оптимальных характеристик металлических покрытий. Исследование пористости образцов подтверждает, что регулировка подачи проволоки влияет не только на размер пор, но и на их количество. Образцы с разной пористостью имеют различные свойства, из-за различных параметров процесса. Результаты исследований показали, что оптимальным режимом электродуговой металлизации являются параметры образца № 3 – скорость подачи проволоки 16 см/с. Снижение показателя шероховато-

сти обусловлено увеличением скорости подачи проволоки и возрастанием силы тока, что приводит к уменьшению размера частиц и шероховатости покрытия. Минимизация дефектов, таких как поры и трещины, имеет критическое значение для улучшения коррозионной стойкости. Образец № 3 с плотной и однородной структурой покрытия, а также с меньшим размером пор, демонстрирует более высокую устойчивость к коррозии по сравнению с образцами с дефектами в микроструктуре. Это подчеркивает важность тщательного контроля и оптимизации параметров электродугового процесса для достижения наилучших результатов в области защитных металлических покрытий для восстановления изношенных деталей.

### Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан АР14871373 «Разработка технологии сверхзвуковой дуговой металлизации для восстановления изношенных поверхностей коленчатых валов двигателей внутреннего сгорания».

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Fukumoto M. The current status of thermal spraying in Asia. – 2008.
2. Davis J. R. (ed.). Handbook of thermal spray technology. – ASM international, 2004.
3. Shi P. J. et al. Advanced Rapid Forming Technology for Remanufacturing Engineering // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – Vol. 271. – P. 386–389.
4. Szymański K. et al. Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for power plant boilers: A review // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 268. – P. 153–164.
5. Steffens H. D., Babiak Z., Wewel M. Recent developments in arc spraying // IEEE Transactions on Plasma Science. – 1990. – Vol. 18. – No. 6. – P. 974–979.
6. Матюшкин, Б. А. Технологические особенности электродуговой металлизации в отрасли АПК /

- Б. А. Матюшкин, В. И. Денисов, А. А. Толкачев // Сварочное производство. – 2016. – № 12. – С. 46–50. [Matyushkin, B. A. Tekhnologicheskie osobennosti elektrodugovoy metallizatsii v otrasli APK / B. A. Matyushkin, V. I. Denisov, A. A. Tolkachev // Svarochnoe proizvodstvo. – 2016. – No. 12. – P. 46–50. (In Russ.)] – EDN: YQYVEF.
7. Логачев, В. Н. Электродуговая металлization: пути совершенствования оборудования и технологии / В. Н. Логачев, Н. Н. Литовченко // Труды ГОСНИТИ. – 2014. – Т. 117. – С. 228–234. [Logachev, V. N. Elektrodugovaya metallizatsiya: puti sovershenstvovaniya oborudovaniya i tekhnologii / V. N. Logachev, N. N. Litovchenko // Trudy GOSNITI. – 2014. – Vol. 117. – P. 228–234. (In Russ.)] – EDN: TFDLXD.
  8. Huang B. et al. Wear and corrosion resistant performance of thermal-sprayed Fe-based amorphous coatings: A review // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 377. – P. 124896.
  9. Wielage B. et al. Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires for applications at elevated temperatures // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 220. – P. 27–35.
  10. Degnan C. C., Shipway P. H. A comparison of the reciprocating sliding wear behaviour of steel based metal matrix composites processed from self-propagating high-temperature synthesised Fe–TiC and Fe–TiB<sub>2</sub> masteralloys // Wear. – 2002. – Vol. 252. – No. 9–10. – P. 832–841.
  11. ImageJ – open source software for processing and analyzing scientific images. URL: <https://imagej.net/>
  12. Newbery A. P., Grant P. S. Arc Sprayed Steel: Microstructure in severe substrate features // Journal of Thermal Spray Technology. – 2009. – Vol. 18. – P. 256–271.
  13. Ageev M. et al. Study influence factors of the spraying process on the properties of electric arc spraying coatings // Problems of Tribology. – 2021. – Vol. 26. – No. 1/99. – P. 74–83.
  14. Lin J. et al. Microstructure and corrosion resistance of Fe-based coatings prepared by twin wires arc spraying process // Journal of Thermal Spray Technology. – 2014. – Vol. 23. – P. 333–339.
  15. Pokhmursky V. I. et al. Influence of electric arc metallizing modes and compositions of applied flux-cored wires on structure and abrasive wear resistance of coatings // Paton welding journal C/C of avtomaticheskaya svarka. – 2006. – Vol. 2006. – No. 7. – P. 26.
  16. Kolomeichenko A.V., Logachev V.N., Deev V.B., Dudareva N.Yu. Properties of coatings obtained by supersonic electric arc metallization with aerosol fluxing // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2022. Vol. 65. – No. 9. – P. 637–643. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-9-637-643>

## 30ХГС БОЛАТ ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН КОРРОЗИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ЖОҒАРЫ ЖЫЛДАМДЫҚТЫ ЭЛЕКТР ДОҒАЛЫ МЕТАЛДАНДЫРУ СЫМЫНЫҢ БЕРІЛУ ЖЫЛДАМДЫҒЫНЫҢ ӘСЕРІ

Б. К. Рахадиллов<sup>1,2</sup>, А. Б. Шынарбек<sup>3</sup>, Д. Н. Кәкімжанов<sup>1,2\*</sup>, О. А. Степанова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> «PlasmaScience» ЖШС, Өскемен, Қазақстан

<sup>2</sup> Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан

<sup>3</sup> Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті, Қазақстан

\*Байланыс үшін E-mail: [dauir\\_97@mail.ru](mailto:dauir_97@mail.ru)

Зерттеу сымның берілу жылдамдығына тәуелділік параметрлерінің әсерін түсіну мақсатында кеуектілік сипаттамаларын, коррозиялық талдауды, дыбыстан жоғары доғалық металдандырумен тоздандырылған темір негізіндегі жабындардың микроқұрылымын қарастырады. Темір негізіндегі жабындардың өнімділігі жабын құрылымының тұтастығына байланысты. Доғалық бүрку параметрлерін оңтайландыру жабынның қасиеттерін нашарлататын ақауларды (кеуектер, дән шекаралары, балқытылмаған бөлшектер, оксидтер және микро жарықтар) азайтуға мүмкіндік береді. Жоғары ток деңгейінде жабындардың микроқұрылымы тығыздық болады және бөлшектердің мөлшері азаяды, сонымен қатар кеуектердің орташа мөлшері азаяды. Сымның берілу жылдамдығы жоғарылаған сайын ток күші жоғарылайды, бұл сымды балқыту үшін электр доғасында үлкен жылу энергиясының бөлінуіне әкеледі және сәйкесінше кеуектілігі төмен тығыз жабындардың пайда болуына ықпал етеді.

**Түйін сөздер:** Электр доғасын металдандыру, сым, жабын, болат, құрылым, коррозия, болат қаптау сымы.

**INFLUENCE OF WIRE FEED RATE OF HIGH-SPEED ELECTRIC ARC METALLISATION  
ON STRUCTURE AND CORROSION PROPERTIES OF 30HGSA STEEL COATINGS**

**B. K. Rakhadilov**<sup>1,2</sup>, A. B. Shynarbek<sup>3</sup>, D. N. Kakimzhanov<sup>1,3\*</sup>, O. A. Stepanova<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *“PlasmaScience”, LLP, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

<sup>2</sup> *Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

<sup>3</sup> *Shakarim University of Semey, Kazakhstan*

*\*E-mail for contacts: dauir\_97@mail.ru*

The study examines the porosity characteristics, corrosion analysis, and microstructure of iron-based coatings sprayed by supersonic arc metallisation in order to understand the regularity of the influence of the parameters by wire feed rate dependence. The performance of iron-based coatings depends on the integrity of the coating structure. Optimisation of arc spraying parameters allows minimising defects (pores, grain boundaries, unmelted particles, oxides and microcracks) that deteriorate coating properties. At high current levels, the microstructure of the coatings becomes more dense and the particle size decreases, also the average pore size decreases. As the wire feed rate increases, the value of current increases, which leads to the release of more heat energy at the arc to melt the wire and consequently favours the formation of dense coatings with low porosity.

**Keywords:** *Electric arc metallisation, wire, coating, steel, structure, corrosion, steel cladding wire.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-50-55>

УДК 66.081

## ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

**А. Камал\***, Д. Ныгметова, Б. Ергельдинов, А. Сатаева\*, Дж. Ким, С. Поулопулос, Е. Архангельский\*

*Назарбаев Университет, Астана, Казахстан*

\*E-mail для контактов: [arailym.kamal@nu.edu.kz](mailto:arailym.kamal@nu.edu.kz); [aliya.satayeva@nu.edu.kz](mailto:aliya.satayeva@nu.edu.kz); [yelyzaveta.arkhangel'sky@nu.edu.kz](mailto:yelyzaveta.arkhangel'sky@nu.edu.kz)

В данном исследовании проведена оценка эффективности коммерческих керамических мембран (TAMI, Sterilitech, USA) удалять лекарственные вещества из воды. Изучение эффективности проводилось методом фильтрации модельных растворов на основе ультрачистой воды с добавлением сульфаметоксазола и аспирина в концентрации 3 мг/л в течение 3 часов. Данные вещества являются микрозагрязнителями и широко применяются как во всем мире, так и в Казахстане. Анализ остаточных количеств лекарственных веществ в растворе определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) до и после окончания эксперимента. Кроме этого, было изучено изменение скорости потока раствора, проходящего через мембрану. Результаты показали 100% удаление аспирина. Однако в отношении сульфаметоксазола выявлено неполное удаление лекарственного вещества (а именно 99,48%). Зафиксировано снижение потока раствора через мембрану с течением времени. Для сульфаметоксазола снижение скорости потока составило с 37 л/м<sup>2</sup>-ч до 19 л/м<sup>2</sup>-ч, т.е. почти в два раза. Для аспирина наблюдалось снижение потока с 53 л/м<sup>2</sup>-ч до 30 л/м<sup>2</sup>-ч. Это свидетельствует о том, что даже при снижении скорости потока при фильтрации модельного раствора мембрана сохраняет высокую эффективность удалять лекарственные вещества. В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что керамические мембраны имеют потенциал для очистки воды от лекарственных загрязнений.

**Ключевые слова:** лекарственные вещества, аспирин, сульфаметоксазол, очистка воды, фильтрация, керамические мембраны.

### ВВЕДЕНИЕ

Спрос на пресную воду является катастрофически растущей проблемой из-за быстрого роста населения, индустриализации, увеличения загрязнения воды и других причин [1, 2]. В этом отношении очистка воды, включая мембранную фильтрацию и повторное использование загрязненной воды являются ключевыми подходами [3–5].

В настоящее время весьма актуальной является проблема загрязнения воды лекарственными веществами и использование различных методов для их удаления. Детальный поиск и изучение научных публикаций показали, что основным путем загрязнения водных ресурсов фармацевтическими веществами являются бытовые и промышленные сточные воды [6–8]. Очищенные стоки сливаются в поверхностные воды и приносят с собой остатки лекарственных веществ, не удаленных системой очистки и процессами естественной деградации фармацевтических субстанций [9]. Многие лекарства являются ксенобиотиками, попадая в окружающую среду, способствуют развитию устойчивости у бактерий, способны накапливаться в овощах и рыбе [10–13].

Сульфаметоксазол (SMX), представляет собой фармацевтическое соединение, активно потребляемое при лечении различных инфекций, демонстрирует низкую биоразлагаемость и часто встречается в различных водных средах, может быть обнаружен в очень низких концентрациях в питьевой воде [14, 15]. Наряду с сульфаметоксазолом, ацетилсалициловая кислота (аспирин, ASP) также является ак-

тивно потребляемым препаратом, бесконтрольное использование которого также оказывает негативное воздействие на окружающую среду [16].

Мембранные технологии на данный момент известны как высокотехнологичные процессы очистки воды. Растущий интерес к этой технологии обусловлен несколькими факторами включая главный – поиск новых методов обработки воды, которые позволяют достичь высокого уровня очистки сточных и питьевых вод в соответствии с действующими нормативами. В промышленности существует четыре главных вида мембранной фильтрации, которые разделяются по размеру пор мембран: обратный осмос, который отфильтровывает загрязнения размером менее 1 нм; нанофильтрация, обрабатывающая частицы размером от 1 до 10 нм; ультрафильтрация, которая обрабатывает частицы размером от 10 до 100 нм; и микрофильтрация, нацеленная на частицы размером от 100 до 1000 нм [17]. Все четыре типа часто используются для производства питьевой воды, соответствующей рекомендации по качеству питьевой воды (международная норма Всемирная Организация Здравоохранения, ВОЗ). Кроме того, мембранной фильтрацией применяется для получения опресненной и сверхчистой воды для таких отраслей, как медицина и фармацевтика, пищевая промышленность, электроника и другие.

Использование мембран в целях очистки начало привлекать внимание только во второй половине 20 века. В Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе была впервые изготовлена мембрана обратного

осмоса высокого давления в 1962 году, и впоследствии стала коммерчески доступной в следующее десятилетие [18]. В процессе ультрафильтрации и микрофильтрации, вода полностью очищается от коллоидов и твердых частиц так как мембрана, независимо от вида или материала, выступает в качестве идеального фильтра. Стабильное качество очищенной воды мембраной гарантировано по причине устойчивой эффективности, которая не нарушается даже при внезапных скачках уровня загрязнений или изменений в водоснабжении. В отличие от традиционных методов фильтрации, мембраны препятствуют прохождению загрязняющих веществ на заключительном этапе очистки, сохраняя стабильно высокое качество очищенной воды независимо от изменения ее состава и температуры [19].

Мембранные технологии предлагают значительные преимущества, поскольку они также экономически выгодны. В настоящее время эта технология заменяет традиционные процессы как при новом строительстве, так и при реконструкции существующих систем обработки вод. Ключевые преимущества мембранной обработки включают превосходное качество очистки, простоту производства и обслуживание, меньшие требования к пространству и компактный дизайн. Следовательно, благодаря своим значительным техническим преимуществам и конкурентоспособной стоимости, мембранные технологии быстро заменяют устаревшие традиционные методы [20].

Керамические мембраны активно используются для производства питьевой воды [21–24], для очистки сточных вод от белка [25], минеральных суспензий [26], алюминия [27], алкоголя [28–29], соков [30], сывороток и еды [28–29], переработка сырья тростникового сахара и кукурузного крахмала [30]. В наши дни такие материалы как ацетат целлюлозы (АЦ), поливинилиденфторид (ПВДФ), полифенилсульфон (ПФСУ), и другие используются для синтеза мембран [4–5]. На данный момент, мембранные технологии являются одними из самых безопасных и экономичных с оптимальной производительностью системы очистки воды. Использование мембранных технологий, которые классифицируются как энергосберегающие и устойчивые, снижает уровень загрязнения в сбрасываемых сточных водах, минимизирует количество загрязняющих веществ, попадающих в водные объекты, а также сокращает добычу природных водных ресурсов за счет возможности повторного использования очищенных сточных вод в закрытых системах водоснабжения.

В связи с этим, основное внимание в этом исследовании будет уделено процессу ультрафильтрации с использованием керамических мембран для оценки их эффективности удалять сульфаметоксазол и аспирин, которые широко распространены и пользуются высоким спросом во многих странах мира, в том числе и в Казахстане [31–33].

## МАТЕРИАЛЫ

Для исследования использовалась коммерчески доступная керамическая мембрана (рисунок 1) – TAMI Ceramic Membrane (Sterilitech, США) из  $ZrO_2$ , размер пор 15 кДа, диаметр 47 мм, толщина 2,5 мм. В качестве лекарственных веществ использовали сульфаметоксазол (SMX) ( $\geq 98\%$ , аналитический стандарт, Sigma-Aldrich, США) и аспирин (ASP) (аналитический стандарт, Merck, США).



Рисунок 1. Керамическая коммерческая мембрана (производитель Sterilitech, США)

В качестве питательного раствора (Feed) были использованы модельные растворы на основе ультрачистой воды (Millipore Milli-Q Ultrapure Water Purification System, Германия) с добавлением лекарственного вещества в концентрации 3 мг/л.

## МЕТОДЫ

Пробоподготовка осуществлялась методом фильтрации образцов воды через фильтры с размером пор 0.2 мкм (Thermo Scientific Nalgene, США).

Фильтрация воды осуществлялась с помощью лабораторной системы, которая включала перистальтический насос (диапазон оборотов 6–254 в минуту, MasterFlex L/S, Easy-load (США), Модель 77200-62), держатель для мембран (Ceramic Membrane Complete Disc-Holder, Sterilitech, США) с активной площадью в  $(\pi \cdot 47^2)/4$  мм<sup>2</sup>. Эксперименты проводили путем подачи питательного раствора насосом в мембранный держатель и получали фильтрат (Permeate), который затем анализировали на содержание лекарственного вещества (рисунок 2).

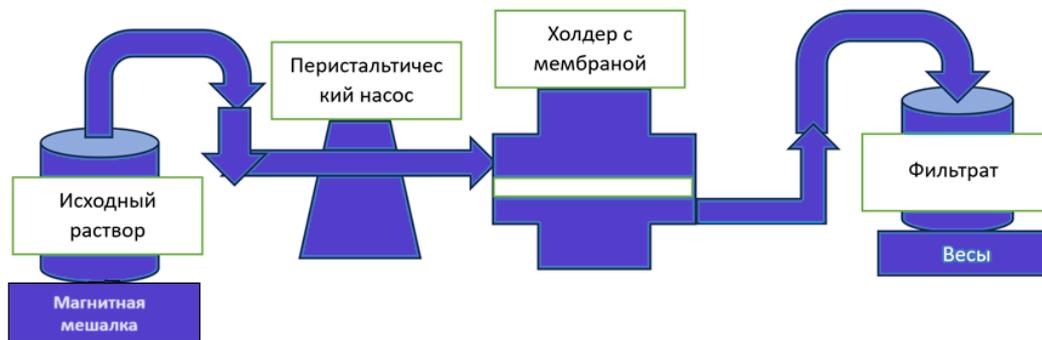


Рисунок 2. Схема фильтрации растворов

При мембранной фильтрации приготовленный питательный раствор заливали в пластиковый бак объемом 2 литра. Пластиковый бак устанавливали на магнитную мешалку с авторазмешиванием исходного раствора для создания однородной консистенции и соединяли с перистальтическим насосом. Керамическую мембрану помещали в держатель. Фильтрат поступал в пластиковый бак, помещенный на цифровых весах (Mettler Toledo, Швейцария). Значения объема фильтрата автоматически собирались каждые 10 минут с помощью весов, подключенных к компьютеру. Для получения сравнительных данных, также была проведена фильтрация ультрачистой воды через мембрану. Все условия экспериментов были идентичны и отображены в таблице 1.

Таблица 1. Условия эксперимента по фильтрации водных растворов

Условие	Исходные данные
Питательный исходный раствор	3 мг/л SMX или ASP
Материал мембраны	керамика
Размер пор мембраны	15 кг/моль
Площадь мембранной фильтрации	$(\pi \cdot 47^2) / 4 \text{ мм}^2$
Скорость подачи питательного раствора	60 об/мин
Температура	температура окружающей среды
Время эксперимента	180 минут
Режим фильтрации	тупиковый поток

Концентрацию лекарственного вещества в растворе определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ, Agilent Technologies 1290 Infinity II) до и после окончания эксперимента.

Жидкостную хроматографию проводили на колонке Nupersil Gold C8 со смесью вода: ацетонитрил (60:40) в качестве подвижной фазы.

Интенсивность потока ( $F_{lux}$ ) через мембрану рассчитывали по формуле:

$$F_{lux} = V / (A \cdot t), \text{ (л/м}^2\text{-ч)} \quad (1)$$

где  $V$  – объем пермеата (л);  $A$  – площадь мембранной фильтрации ( $\text{м}^2$ );  $t$  – временной интервал (ч).

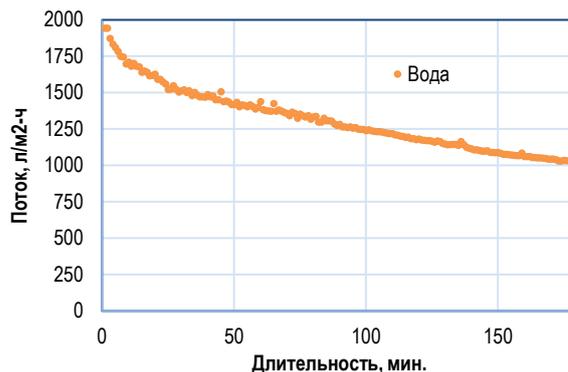
Процент удаления лекарственных веществ оценивали по формуле:

$$\text{Процент удаления} = (1 - C_{perm} / C_{feed}) \cdot 100\% \quad (2)$$

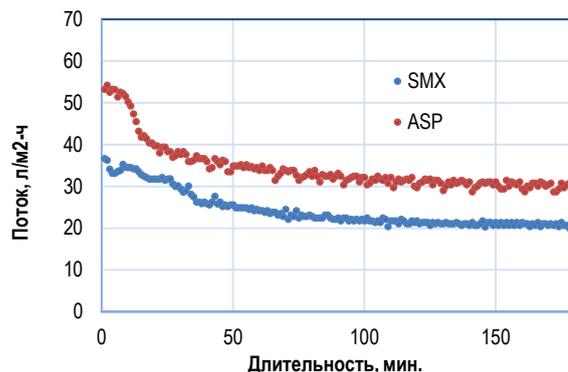
где  $C_{feed}$  – концентрация загрязняющего вещества в питательном растворе (мг/л);  $C_{perm}$  – концентрация загрязняющего вещества в пермеате (мг/л).

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

На рисунке 3 представлены результаты фильтрации модельных растворов с использованием керамических мембран.



а)



б)

Рисунок 3. Интенсивность потока через керамические мембраны

Из рисунка 3 видно, что начальная интенсивность потока для воды значительно выше, чем для аспирина и сульфаметоксазола, а именно 1945 л/м<sup>2</sup>-ч против 53 и 37 л/м<sup>2</sup>-ч. С другой стороны, все три эксперимента демонстрируют снижение интенсивности потока со временем. После 180 минут фильтрации интенсивность потока составила 1029, 30 и 19 л/м<sup>2</sup>-ч для воды, аспирина, и сульфаметоксазола, соответственно. Полученные результаты указывают на взаимодействие лекарственных веществ с мембраной, и как результат интенсивность потока также подвергается воздействию.

Изучение остаточных концентраций лекарственных веществ в фильтрате показало удаление как сульфаметоксазола, так и аспирин из раствора. При этом, мембрана полностью задержала аспирин, что составило 100% удаления. В ситуации с сульфаметоксазолом в фильтрате было выявлено 0,0156 мг/л остаточного лекарственного вещества, что составило 99,48% удаления.

Результаты ВЭЖХ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты ВЭЖХ при фильтрации модельных растворов

Образец	Концентрация ЛВ, мг/л		Процент удаления, %
	Feed	Permeate	
Ультрачистая вода	–	–	–
Ультрачистая вода+ASP	2,780	0	100
Ультрачистая вода+SMX	3,005	0,0156	99,48

### ОБСУЖДЕНИЕ

Целью данной работы было изучение функциональности коммерческой керамической мембраны при очистке вод от лекарственных веществ – сульфаметоксазола и аспирина. Результаты интенсивности потока, в первую очередь, его изначальное значение, в растворах сульфаметоксазола и аспирина значительно отличаются от полученных данных для чистой воды (1945 л/м<sup>2</sup>-ч против 53 и 37 л/м<sup>2</sup>-ч). Данное отличие может объясняться физико-химическим взаимодействием между мембраной и лекарственными веществами. Результаты также показали, что керамическая мембрана эффективна при фильтрации растворов для удаления лекарственных веществ, а именно аспирин и сульфаметоксазола (100% и 99,48% удаления соответственно). Исходя из полученных данных, можно заключить, что керамические мембраны демонстрируют потенциал в очистке вод от лекарственных веществ.

### Финансирование

Работа выполнена в рамках грантового финансирования Проект Министерства науки и высшего образования РК ИРН AP14870633.

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Gu Q. et al. Developing better ceramic membranes for water and wastewater Treatment: Where microstructure integrates with chemistry and functionalities // Chem. Eng. J. – 2022. – Vol. 428. – P. 130456.
2. Cai Y. et al. A self-cleaning heterostructured membrane for efficient oil-in-water emulsion separation with stable flux // Adv. Mater. – 2020. – Vol. 32. – P. 2001265.
3. Wu P. et al. Towards sustainable saline agriculture: interfacial solar evaporation for simultaneous seawater desalination and saline soil remediation // Water Res. – 2022. Vol. 212. – P. 118099.
4. Tong D., Song B. A high-efficient and ultra-strong interfacial solar evaporator based on carbon-fiber fabric for seawater and wastewater purification // Desalination. – 2022. – Vol. 527. – P. 115586.
5. Seshasayee M. S. et al. Preparation of nanoclay embedded polymeric membranes for the filtration of natural organic matter (NOM) in a circular crossflow filtration system // J. Water Process. Eng. – 2020. – Vol. 37. – P. 101408.
6. Daughton, C. G., Ruhoy, I. S. Environmental footprint of pharmaceuticals: The significance of factors beyond direct excretion to sewers // Environ. Toxicol. Chem. – 2009. – Vol. 28. – No. 12. – P. 2495–2521.
7. Aus der Beek T. et al. Pharmaceuticals in the environment – Global occurrences and perspectives // Environ. Toxicol. Chem. – 2016. – Vol. 35. – No. 4. – P. 823–835.
8. Patel, M. et al. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods // Chem. Rev. – 2019. – Vol. 119. – No. 6. – P. 3510–3673.
9. Sándor Z. J. et al. Potential effects of pharmaceuticals and their residues in aquatic environment // Stud. Univ. Vasile Goldis Arad, Ser. Stiint. Vietii. – 2012. – Vol. 22. – P. 247–255.
10. Praveena, S. M. et al. Pharmaceuticals residues in selected tropical surface water bodies from Selangor (Malaysia): Occurrence and potential risk assessments // Sci. Total Environ. – 2018. – Vol. 642. – P. 230–240.
11. Ashton D., Hilton M., Thomas K. V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom // Sci. Total Environ. – 2004. – Vol. 333. – No. 1. – P. 167–184.
12. Cleuvers M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects // Toxicol. Lett. – 2003. – Vol. 142. – No. 3. – P. 185–194.
13. Brausch J. M. et al. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review of Recent Toxicological Studies and Considerations for Toxicity

- Testing // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2012. – Vol. 218 – P. 1–99).
14. Bizi M. Sulfamethoxazole Removal from Drinking Water by Activated Carbon: Kinetics and Diffusion Process // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – No. 20. – P. 4656.
  15. Liu S. et al. Removal of sulfamethoxazole in water by electro-enhanced Co<sup>2+</sup>/peroxydisulfate system with activated carbon fiber-cathode // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 245. – P. 125644.
  16. Boushara R. S. et al. Removal of aspirin from aqueous solution using phosphoric acid modified coffee waste adsorbent // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 65. – P. 2960–2969.
  17. Van Der Horst H. C. Microfiltration in whey processing // *Proc. 1st Intl. Conf. Inorganic Membranes*. – 1990. – P. 3–6.
  18. Френкель В. С. Мембранные технологии: прошлое, настоящее и будущее (на примере Северной Америки) // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 2010. – № 8. – С. 48–54. [Frenkel' V. S. Membrannyye tekhnologii: proshloe, nastoyashchee i budushchee (na primere Severnoy Ameriki) // *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*. – 2010. – No. 8. – P. 48–54. (In Russ.)]
  19. Waeger F., Delhaye T., Fuchs W. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents // *Separation and Purification Technology*. – 2010. – Vol. 73. – No. 2. – P. 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.013>
  20. Wnuk R., Stroh N. Chmiel H. Inorganic membranes in the food and biotechnology industries; A study on fouling inorganic membranes // *Proceeding of the First International Conference on Inorganic Membranes (ICIM), Montpellier (France), July*. – 1989. – P. 619–639.
  21. Pouet M. F., Persin F., Rumeau M. Etude du couplage electrocoagulation-flottation pour limiter le colmatage des membranes en traitement des eaux // *Key Engineering Materials*. – 1992. – Vol. 61. – P. 237–242.
  22. Bauer J. M. et al. New developments and applications of carbon membranes // *Key Engineering Materials*. – 1992. – Vol. 61. – P. 207–212.
  23. Pouet M. F. et al. Etude de pretraitements avant ultra ou microfiltration tangentielle // *Key Engineering Materials*. – 1992. – Vol. 61. – P. 549–552.
  24. G. Moncorgé, G. Pascal. Neueste Entwicklung an Kohlefaser-Kohlenstoff Mikrofiltrationsmembranen und deren Anwendung // *Filtrieren Separieren*. – 1992. – Vol. 6. – P. 156–160.
  25. Moulin C., Bourbigot M. M., Faivre M. Interest of the ozone/coagulant combination for the potabilization of surface waters by crossflow microfiltration on mineral membranes // *Key Engineering Materials*. – 1992. – Vol. 61. – P. 229–236.
  26. Rhone P., Der E. von K. Membranen in der Wasser- und Abwasserbehandlung // *Filtrieren Separieren*. – 1993. – Vol. 7. – P. 267–268.
  27. Bonneau D., Brinkmann G. E., Guibaud J. Nouveaux produits et développements dans la gamme Membralox // *Key Engineering Materials*. – 1992. – Vol. 61. – P. 313–318.
  28. Hoogland M. R., Fane A. G., Fell C. J. D. The effect of pH on the crossflow filtration of mineral slurries using ceramic membranes // *Trans. Tech. Publications, Montpellier*. – 1990.
  29. Bauer J. M. et al. New developments and applications of carbon membranes // *Key Engineering Materials*. – 1992. – Vol. 61. – P. 207–212.
  30. Merin U., Daufin G. Separation processes using inorganic membranes in the food industry // *Proceeding of the First International Conference on Inorganic Membranes (ICIM), Montpellier (France), July*. – 1989. – Vol. 3. – No. 6. – C. 271–281.
  31. Pharmaceutical industry of the Republic of Kazakhstan: volumes, needs and security. 2021. [Electronic resource]. – P. 1.
  32. N.N. Cherednichenko. Results of the pharmaceutical market for state medicines for 2020 [Electronic resource]. – URL: [https://pharmnews.kz/ru/analytic/itogi-farmaceuticheskogo-rynka-gls-za-2020-god\\_17876/](https://pharmnews.kz/ru/analytic/itogi-farmaceuticheskogo-rynka-gls-za-2020-god_17876/) // *Kazakhstan pharmaceutical bulletin*. – No. 4 (603). – P. 1.
  33. The Ministry of Health has expanded the list of medicines sold without a prescription. 2019 [Electronic resource]. – URL: <https://informburo.kz/novosti/minzdrav-rasshiril-perechen-lekarstv-prodavaemyh-bez-recepta.html/> P. 1.

## КЕРАМИКАЛЫҚ ЖЕРГІЛЕРДІ СҮЗГЕН ДӘРІЛЕРДІҢ ТИІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

**А. Камал\***, Д. Ныгметова, Б. Ергельдинов, А. Сатаева\*, Дж. Ким, С. Поулопулос<sup>3</sup>, Е. Архангельски\*

*Назарбаев Университеті, Астана, Қазақстан*

\*Байланыс үшін E-mail: [arailym.kamal@nu.edu.kz](mailto:arailym.kamal@nu.edu.kz); [aliya.satayeva@nu.edu.kz](mailto:aliya.satayeva@nu.edu.kz); [yelyzaveta.arkhangelsky@nu.edu.kz](mailto:yelyzaveta.arkhangelsky@nu.edu.kz)

Бұл зерттеу керамикалық мембраналардың судан дәрілік заттарды кетірудегі тиімділігін бағалады. Тиімділік 3 мг/л концентрацияда сульфаметоксазол мен аспирин қосылған үлгілік ерітінділерді сүзу арқылы бағаланды. Дәрілік заттардың концентрациясын зерттеу жоғары өнімді сұйық хроматография (HPLC) көмегімен жүргізілді. Нәтижелер ерітіндіден аспирин мен сульфаметоксазолдың сәйкесінше 100% және 99,48% жойылғанын көрсетті. Дәрілік заттар қосылған үлгілік ерітінділерді сүзу кезінде уақыт өте келе ерітінділер ағынының төмендеуі байқалды және сәйкесінше сульфаметоксазол үшін 19 л/м<sup>2</sup>-сағ және аспирин үшін 30 л/м<sup>2</sup>-сағ құрады. Жалпы алғанда, алынған нәтижелер керамикалық мембраналардың суды дәрілік ластаушы заттардан тазарту мүмкіндігіне ие екенін көрсетеді.

**Түйін сөздер:** дәрілік заттар, аспирин, сульфаметоксазол, суды тазарту, фильтрация, керамикалық мембраналар.

## STUDYING THE EFFECTIVENESS OF CERAMIC MEMBRANES IN FILTERING PHARMACEUTICALS

**A. Kamal\***, D. Nygmetova, B. Yergeldinov, A. Satayeva\*, J. Kim, S. Pouloupoulos, E. Arkhangelsky\*

*Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan*

\*E-mail for contacts: [arailym.kamal@nu.edu.kz](mailto:arailym.kamal@nu.edu.kz); [aliya.satayeva@nu.edu.kz](mailto:aliya.satayeva@nu.edu.kz); [yelyzaveta.arkhangelsky@nu.edu.kz](mailto:yelyzaveta.arkhangelsky@nu.edu.kz)

This study assessed the effectiveness of ceramic membranes in removing drugs from water. The effectiveness was assessed by filtration of model solutions with the addition of sulfamethoxazole and aspirin at a concentration of 3 mg/l. The study of drug concentrations was carried out using high-performance liquid chromatography (HPLC). The results showed 100% and 99.48% removal of aspirin and sulfamethoxazole from the solution, respectively. When filtering model solutions with the addition of medicinal substances, a decrease in the flow of solutions was observed over time and amounted to 19 l/m<sup>2</sup>-h for sulfamethoxazole and 30 l/m<sup>2</sup>-h for aspirin, respectively. Overall, the results obtained indicate that ceramic membranes have the potential to purify water from medicinal contaminants.

**Keywords:** medicinal substances, aspirin, sulfamethoxazole, water purification, filtration, ceramic membranes.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-56-64>

УДК 542.06. 542.8

## БИОМАССАДАН НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Л. Е. Абдрахманова<sup>1\*</sup>, Б. У. Рахимова<sup>2</sup>, Е. А. Алтынов<sup>1</sup>, Ү. Е. Жантукеев<sup>1</sup>, К. С. Бексейтова<sup>1,2</sup>,  
С. Азат<sup>1</sup>, К. К. Құдайбергенов<sup>1</sup>, А. Дәулетбай<sup>2</sup>, М. Нажипқызы<sup>2</sup>, К. Мохаммад<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup> Инженерлік және технология мектебі, Санвей университеті, Селангор, Малайзия

\*Байланыс үшін E-mail: yessenleila@bk.ru

Бұл жұмыста  $H_2SO_4$  катализаторы қатысында пероксидті әдіспен биомассадан лигнинді жою арқылы наноцеллюлозаны алу және оның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу сипатталған. Целлюлоза мен модификацияланған наноцеллюлозаның құрылымы Раман спектроскопиясы, ИҚ (инфрақызыл) спектроскопиясы, РФА (рентгенофазалық анализ), СЭМ (сканерлеуші электрондық микроскопия) әдістерімен зерттелінді. Алынған НТЦ-ның (наноталшықты целлюлоза) кристалдығының жоғарылағаны РФА анализімен расталды. Ол целлюлоза құрамындағы аморфты бөліктердің жойылуына байланысты болғанын көрсетеді. РФА нәтижесінде НТЦ рентгенограммаларындағы қабаттасу тіпті қарқынды сызықтар аймағында да орын алды. ИҚ спектроскопия арқылы алынған үлгіде НТЦ сипатына сай топтардың ( $3413,12\text{ см}^{-1}$ ;  $2918,34\text{ см}^{-1}$ ;  $1373,30\text{ см}^{-1}$ ;  $617,52\text{ см}^{-1}$ ) бар екендігі анықталды. КМЦ (карбоксилметилцеллюлоза) спектрінде  $1429,8\text{ см}^{-1}$  кезіндегі күшті жұтылу целлюлозаның сәтті карбоксильденгенін көрсететін  $-COOH$  топтары анықталды. Үлгілердің морфологиялық беті мен орташа бөлшек өлшемдері және құрылымы зерттелді. Морфологиялық құрылыстары салыстырмалы анализ нәтижесінде наноталшықты целлюлозаның талшықтарға тән реттелген жіп тәрізді құрылымы және КМЦ-ның беті өзгеріске ұшыраған, талшықтары ретсіз кеуекті құрылымы анықталды. Биомассадан модификацияланған целлюлозаны алудың әзірленген әдісі дәстүрлі әдістермен салыстырғанда көп сатылы өңдеуді қажет етпейді және қоршаған орта үшін қауіпсіз. Құрамында күкірт пен хлоры бар реагенттерді, жоғары қысымды, жоғары су шығындарын пайдаланбай, жоғары сапалы целлюлозаны бір сатылы алуға болатынын көрсетеді.

**Түйінді сөздер:** биомасса, күріш қауызы, қарағай ағашының қалдығы, күкірт қышқылының катализаторы, целлюлоза, қышқыл гидролизі, модификацияланған наноцеллюлоза.

### КІРІСПЕ

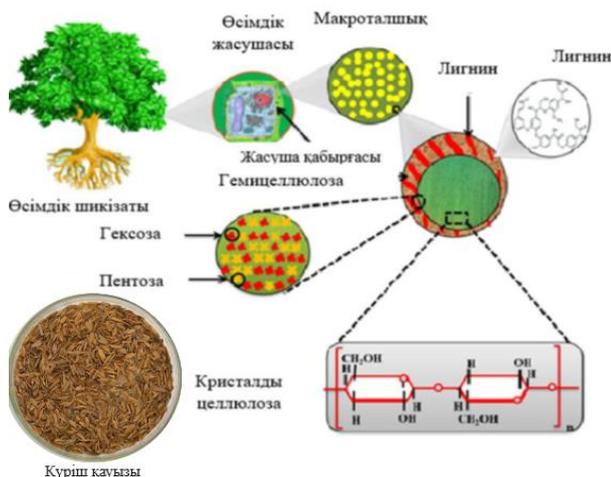
Биомассаны (БМ) дайындау және өңдеу кезінде қоқысқа тастауды қажет ететін үгінділер мен жоңқалар түрінде үлкен көлемдегі қалдықтар түзіледі. Биомассаны пайдаланудың перспективті бағыты: қалдықтардан целлюлозаны және оның негізіндегі жаңа функционалдық материалдарды химиялық өңдеу арқылы алу болып табылады [1]. Алдын ала және кейінгі өңдеудің әртүрлі комбинацияларында целлюлоза талшықтарының ыдырауы целлюлоза наноматериалдарының дамуына алып келді. Мысалы, наноталшықты және микроталшықты целлюлозалар. Бұл целлюлоза наноматериалдарының меншікті бетінің үлкендігі, жартылай кристалды реті және көп функционалдығының бар болуында [2].

Соңғы жылдары целлюлоза наноматериалдарына деген қызығушылық айтарлықтай өсті [3]. Өзінің бірегей қасиеттеріне, яғни меншікті беттік ауданының үлкендігіне, жоғары кеуектілігіне, уыттылығы жоқтығына, биоүйлесімділігіне және биологиялық ыдырауына байланысты қазіргі таңда аэрогель немесе гель [4] биокомпониттер, биологиялық ыдырайтын материалдар, медициналық импланттар [5] өндірісінде, полимерлер негізінде армиленген материалдар құруда [6] үлкен сұранысқа ие.

Қазіргі уақытта нано және микроталшықты целлюлозаны алудағы негізгі проблемалардың бірі, оны алу кезінде көп сатылы өңдеуінде және шығындарының көптігінде. Сондықтан ағаш шикізатынан немесе күріш қауызынан наноталшықты целлюлоза өндірісінде өңдеу сатысын мен шығындарын төмендетуді қамтамасыз ететін әдістерді әзірлеу өзекті мәселе болып табылады [7]. Биомассадан нано және микроталшықты алудың негізгі кезеңі, одан лигнинді жою үрдісі. Дәстүрлі әдістерде күкіртті және хлорлы қауіпті дезинфекциялық реагенттер, сонымен қатар жоғары қысым және суды көп мөлшерде қолданылады. Целлюлозаны өндірудің жаңа әдістерінің бірі сутегі асқын тотығы және оттегі сияқты «жасыл» тотықтырғыштарды пайдалана отырып, құрамында лигнині бар целлюлоза шикізатын орғаноеріткіштік каталикалық лигнинді жою үдерістеріне негізделген [8]. Бұрын массалық үлесі 2% құрайтын  $H_2SO_4$  катализаторының қатысуымен «сірке қышқылы – су» ортасында пероксидті лигнинді жоюға негізделген қайың ағашынан сапалы целлюлоза алудың бір сатылы процесі әзірленген. Алынған целлюлоза I целлюлозаның кристалдық құрылымын сақтайды және құрамында шамамен массалық үлесі 1% құрайтын қалдық лигнин бар [9].

Өсімдік шикізатының басқа түрлерімен салыстырғанда қылқан жапырақты ағаштарға тән қасиет лигнин құрамының көп болуында [10], ол негізінен гваяцил түріндегі фенилпропан бірліктерінен тұрады, яғни оксифенилпропан мономерлері эфирлік және С-С байланыстармен байланысқан табиғи фенолдық полимер. Лигнинінде сирингил типті құрылым басым болғандықтан жапырақты ағашпен салыстырғанда лигнин бөліп алушы химиялық заттарға төзімді болады. Кәдімгі қарағай (лат. *Pinus sylvestris L.*) – басқа қылқан жапырақты ағаштар арасында танымал ағаштардың бір түрі. Бұл қарағай тұқымдасының ағашы Еуразияның кең таралған түрі. Біздің еліміздегі ең құнды қылқан жапырақты ағаштардың бірі.

Бұл жұмыста модификацияланған наноцеллюлоза (МНЦ) алудың дәстүрлі әдісіне қарағанда жаңа, аз сапылы және экологиялық таза әдісті жасау үшін бастапқы материал ретінде биомасса таңдалды. Өзірленген әдіс күкірт қышқылы катализаторының қатысуымен пероксид-су ортасында биомассаны лигнинен жою мен қышқылдық гидролиздеуді қамтиды.



Сурет 1 – Целлюлозаның табиғи талшықтарының иерархиялық құрылымын көрсететін сызбанұсқасы [11]

### ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

Тәжірибелерді орындау үшін қарағай ағашынан жасалған көкөніс жәшігінің жоңқалары, күріш қауызы, өлшемдері 0,315–0,63 мм, күкірт қышқылы ( $H_2SO_4$ ) 98% (МемСт 4204-77,  $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ), сутек асқын тотығы ( $H_2O_2$ ) 15% (МемСт Т 177-88), мұзды сірке қышқылы ( $CH_3COOH$ )  $\geq 55\%$  (МемСт 61-75), натрий гидроксиді (NaOH) 1М (МемСт 4328-77), этанол 96% ( $C_2H_5OH$ ) (МемСт 17299-78), монохлорсіркеқышқылы ( $ClCH_2COOH$ ) (МемСт 5836-51), сүзгі қағазы (МемСт 12026-76), дистилденген су (МемСт 6709-72) қолданылды.

Бастапқы шикізат ретінде күріш қауызы мен қарағай ағашынан жасалған көкөніс жәшігінің қалдық-

тары қолданылды. Қарағай ағашының химиялық құрамын [12] зерттеу кезінде оның құрамында целлюлоза – 42,6%, лигнин – 20,4% анықталған. Өртүрлі қалдықтардан арылу үшін алынған шикізат үгіндісі жуылып  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) температурада 6 сағат кептірілді. Биомассадан лигнинді жою механикалық араластырғышпен және кері тоназытқышпен жабдықталған шыны реакторда жүргізілді. Лигнинді жоюға арналған пероксидсірке қышқылы (ПСК) сутегі асқын тотығынан, мұзды сірке қышқылынан және тазартылған судан дайындалды. Реакция ерітіндісіндегі сірке қышқылының массалық үлесі 58%, сутегі асқын тотығының массалық үлесі 15% болды. Катализатор ретінде массалық үлесі 2%  $H_2SO_4$  пайдаланылды. Гидромуль (ГМ) мөлшері 1/15-ке тең. Қоспа бөлме температурасында 24 сағат тұрды. Лигнинді жою үрдісі  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада және 3–5 сағат бойы тұрақты араластыру кезінде жүргізілді. Алынған целлюлоза Бюхнер воронкасында сүзу арқылы реакциялық ерітіндіден бөлініп, жуу суының рН ортасы 6–7 болғанша дистилденген сумен жуылды.

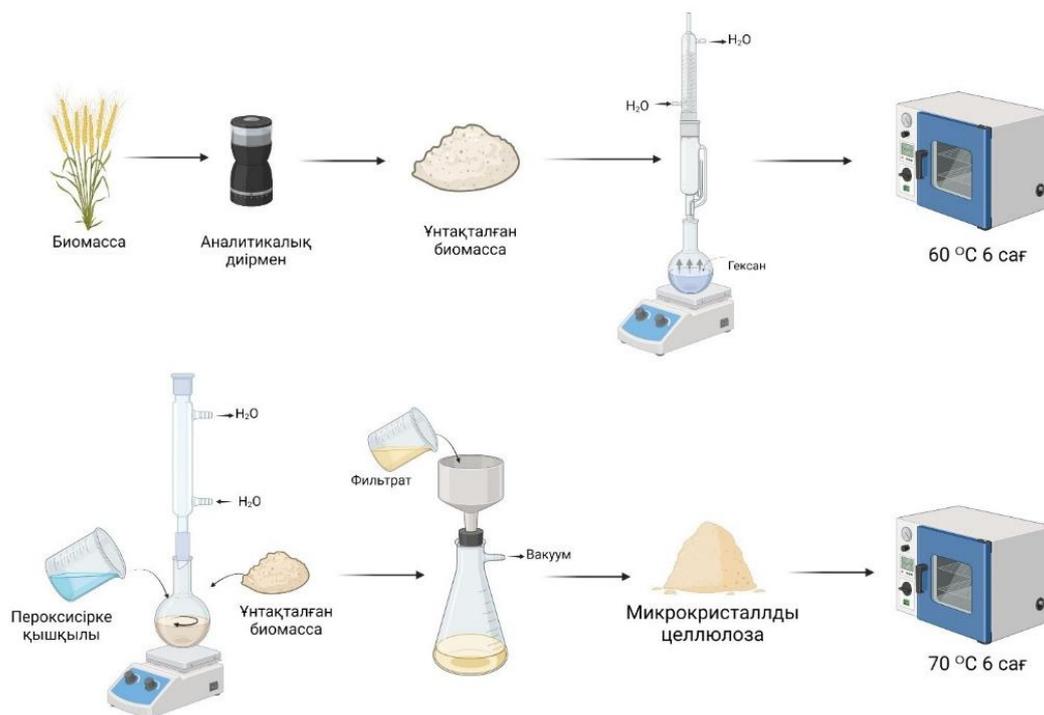
Целлюлоза шығымы келесі формуламен анықталады:

$$\text{Шығымы} = \frac{m}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

мұнда  $m_0$  – биомассаның массасы, мас.%;  $m$  – целлюлозаның массасы, мас.%.

Микрокристалды целлюлозаны (МКЦ) алу үшін біз пероксидті каталитикалық лигнинді жоюдың оңтайлы жағдайында биомассадан бөлінген целлюлозаны қолдандық. Жуып, кептіргеннен кейін целлюлоза зертханалық електер жиынтығының көмегімен фракцияларға бөлінді. Жұмыста  $\leq 0,5 \text{ мм}$  фракциясы қолданылды. Целлюлоза қышқылдық гидролизі әдіс бойынша жүргізілді [13]. МКЦ алу үшін шикізат/ПСК(г/мл) сәйкесінше: 1/14 қатынасында, яғни 5/70 алынды. МКЦ алу үшін айналмалы суытқышы бар қолбада шикізат пен ПСК-ын (пероксидсірке қышқылы)  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада 2 сағат бойы магнитті араластырғышта араластырып, қайнады. Ерітіндіге 5 мл 1М NaOH, 10 мл этанол қосылып, тағы 1 сағат қыздыра отырып араластырылды. Алынған қоспа жуу суының рН ортасы 6–7 болғанша дистилденген сумен жуылды және массасы тұрақталғанша кептірілді.

Наноцеллюлоза (НЦ) алу үшін МКЦ/ $H_2SO_4$  (г/мл) 1 г/10 мл алынып, күкірт қышқылы (64%) біртіндеп қосылады, қышқыл толық араласқанда 25 мл дистилденген су қосып,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада су моншасында 1 сағат интенсивті түрде араластыра отырып, қыздырады. Алынған суспензиядан НЦ-ны бөліп алу үшін айналу жылдамдығы 1500 айн/мин жағдайында 5 мин. рН ортасы 6–7 болғанша центрифугаланады.



Сурет 2 – Биомассадан лигнинді жою арқылы микрокристаллды целлюлозаны алудың сызбанұсқасы



Сурет 3 – Биомассадан модификацияланған наноцеллюлоза алу үдерісінің сызбанұсқасы

Алынған қоспа бөлме температурасына дейін салқындатылып, реакцияны тоқтату мақсатында изопропил спирті қосылды. Қышқыл қалдықтары NaOH-пен рН 6–8 ге дейін келтірілді. Алынған масса сүзіліп, 60 °С-та 12 сағат кептіргіш шкафта кептіріледі (3-сурет).

Целлюлоза мен МКЦ-ның ИҚ спектрлері Mattson UR – 20 IR Furier спектрометрінде (Америка) 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  диапазонында тіркелді. ИҚ жұтылу спектрлерін жазуға арналған үлгілер калий бромиді матрицасында 2 мг үлгіні қамтитын таблеткалар түрінде дайындалды.

Раман спектрлерін зерттеу үшін ntegra Spectra конфокальды Раман спектрометрі қолданылды. Құрылғының келесі параметрлері бар: лазерлік сәулеленудің толқын ұзындығы  $\lambda = 473 \text{ nm}$ , ажыратымдылығы  $1\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$ , кеңістіктік ажыратымдылығы 1 мкм.

$500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$  толқындық сандар аралығындағы шашыраудың тек Стокс компоненті өлшенді. Барлық өлшеулер лазердің тұрақты қуатымен орындалады. Сынама зертханалық шыныға, содан кейін спектрометр камерасына енгізілді.

Үлгілердің рентгендік дифракциялық нәтижелері Cu-K  $\alpha$ -сәулеленуімен ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) DRON-3М дифрактометрдің көмегімен алынды. Дифракциялық үлгілер  $2\theta$  бұрыш диапазонында 10-нан 60°-қа дейінгі аралықта  $0,02^\circ$  қадаммен және 4 секундтық нүктеде импульстің жиналу уақытымен жазылды. Алынған ұнтақ үлгілері вазелинмен майланған шыны кюветалар қолданылды. [14–16].

Целлюлоза үлгілерінің беткі морфологиясын зерттеу үдеткіш кернеуі 0,2–30 кВ-та 12 нм ажыратымдылығы және вольфрамдық катодты микроскопы бар энергодисперсиялық анализатор (EDAX) қосым-

ша қондырғысы бар және электронды жинау бұрышы айнымалы, үдеткіш кернеуі 30 кВ-та екіншілік электрондарда 4 нм ажыратымдылығы бар STEM (SED, LF-GSED және GSED) детекторымен жабдықталған Quanta 3D 200i сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) (Ametek Inc., АҚШ) арқылы зерттелді.

#### НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛҚЫЛАУ

Күкірт қышқылы катализаторының қатысуымен биомассаны тотықтыру үдерісінде, ағаштан лигниннің толықтай дерлік жойылуы 100 °С температурада, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> массалық үлесі 2% болды [9]. Органосольвенттік тотықтыру әдісінің күріш қауызынан целлюлоза алудағы оптималды гидромодуль мөлшері, шикізат:еріткіш қатынастары 1/15 екендігі және бұл жағдайда целлюлозаның шығымы 42,8% лигниннің мөлшері 21,1% екендігі анықталды. МКЦ алу үшін БМ/ПСҚ тиімді қатынасы 1/14=5/70 (г/мл) дайындалды. Өңдеу уақыты 2 сағат кері тоңазытқышта БМ лигнин жойылады. Түзілген МКЦ-ға NaOH пен C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH қалдықтардан қосымша тазарту мақсатында қосылады. Өнімнің шығымы 39,72%-ды құрады. НКЦ-ны алу үшін МКЦ÷H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1÷10 (г/мл) қатынасында алынды. Жалпы гидролиз уақыты 1 сағатты құрады және қышқылды біртіндеп жою үшін дистилденген су қосылып, қызған су моншасында тағы 1 сағаттай ұсталды. Өнімнің шығымы сәйкесінше 31,7%. КМЦ алу үшін НКЦ NaOH өңдеуімен қосымша сілтіленеді. NaOH-мен байланысты наноцеллюлоза талшықтары монохлор сірке қышқылымен әрекеттесіп, карбоксиметилцеллюлозасын түзеді.

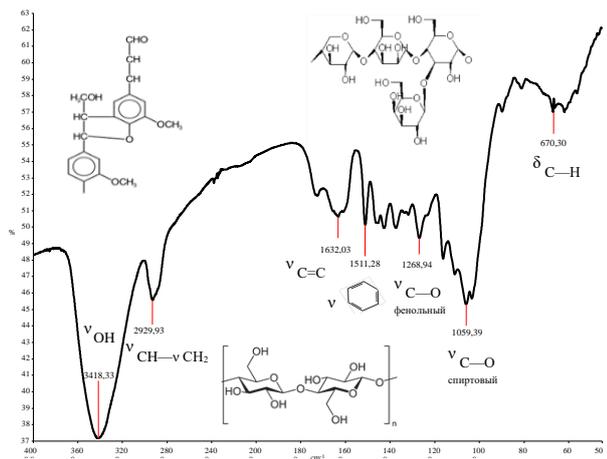
Функционалдық COO-тобының целлюлозамен байланысынан түзілген карбоксиметилцеллюлоза оны суда ерігіштігін және реакцияға қабілеттілігін арттырады. Ал қасиеттері жағынан салыстырсақ, КМЦ-ның ерігіштігі жоғары және НТЦ-ға қарағанда көптеген сұйықтықтарда ериді. Оның себебі CH<sub>2</sub>COOH топтарында, бұл топтар гидроксилдерге қарағанда әлдеқайда көлемді. Сондықтан полимердің физика-химиялық қасиеттері бастапқы целлюлозамен салыстырғанда өзгереді. Оның үлкен мөлшері ішкі сутегі байланыстарының пайда болуына жол бермейді. Демек, ОН-тың CH<sub>2</sub>COOH-пен алмастырылу дәрежесі неғұрлым жоғары болса, алынған целлюлозаның гидрофильді сипаты соғұрлым жоғары болады. Микроскопиялық тұрғыдан алғанда, бұл айырмашылық өте айқын болмауы мүмкін, бірақ макроскопиялық масштабта егер мұндай алмастыру орнында болса, БМ бір бөлігін су ыдысында еріту сияқты болар еді. Сонымен, алдында қолданылған формуланы КМЦ-ға қатысты есептесек, 48% нәтижені аламыз, яғни шығымы жоғары.

Целлюлоза мен БМ ИҚ спектроскопиясы, Раман спектроскопиясы, рентгендік фазалық анализ, СЭМ арқылы зерттелді.

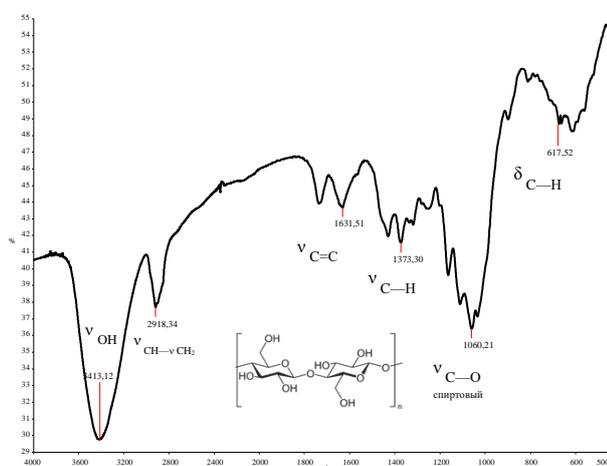
Целлюлозаның ИҚ-спектрінде (4ә-сурет) целлюлозаға тән жұтылу жолақтары бар [17]: 3600–3000 см<sup>-1</sup> аймағында сутегі байланыстарымен байланысқан –ОН топтарының созылу тербелісі; 2900 см<sup>-1</sup>

жолағы целлюлоза макромолекуласының –СН және –СН<sub>2</sub> топтарының созылу тербелістері; 1430 см<sup>-1</sup> СН-топтарының деформациялық тербелістері; 1170 см<sup>-1</sup> жолағы С-О-С ацетилдік топтар байланыстарының асимметриялық тербелістері; 1108 см<sup>-1</sup> жолағы глюкоза сақинасының асимметриялық тербелістері; 897 см<sup>-1</sup> жолағы β-1,4 гликозидтік байланыстардың тербелісі бар екенін растайды. Бастапқы шикізат ИҚ спектрлерінде лигниннің фенилпропан құрылымдарына тән жұтылу жолақтарын байқауға болады (1605–1593, 1515–1495 және 1470–1460 см<sup>-1</sup>) [18]. Келесі 1511,28 см<sup>-1</sup> жолақтарында, лигниннің гваяцил және сиригингил фрагменттерінің ароматты сақиналарының С=С байланыстарының құрылымдық тербелістеріне байланысты қарқындылық максимумы анықталды (3а-сурет). 1700–1740 см<sup>-1</sup> аймағындағы жұтылу жолақтары гемицеллюлозаның ацетил топтарындағы С=О байланысының валенттік тербелістеріне жатады [19], яғни НТЦ-ның 1746 см<sup>-1</sup>-де жұтылу жолағының болуы биомассадағы лигнинді жою үдерісінде гемицеллюлозаның толық жойылмағанын дәлелдейді. НТЦ спектрлерінде лигниннің фенилпропан құрылымдарына тән жұтылу жолақтары жоқ (1605–1593, 1515–1495 және 1470–1460 см<sup>-1</sup>), бұл биомассадағы каталикалық лигнинді жою үдерісінде оның толығымен жойылуын көрсетеді (4ә-сурет). 1429,82 см<sup>-1</sup> шыңынан СН<sub>2</sub>-, СН<sub>2</sub>COO- топтар тербелісі байқалады, ол целлюлоза түрлерінің құрылымына тән шың (4б-сурет). Спектрде 1583 см<sup>-1</sup> және 1410 см<sup>-1</sup> кезіндегі күшті жұтылу С=О созылуымен түсіндірілді және –COOH топтарының болуын растайды [20, 21]. Гидролизден кейін біз тек СН- байланысының пайда болғанын байқаймыз. НТЦ-ның екінші шыңы (4ә-сурет) 2918,34 см<sup>-1</sup> метил, метилен және метіндегі С–Н тербелісіне сәйкес келеді. БМ-мен салыстырғанда –СН<sub>2</sub> тобының азаюын байқауға болады.

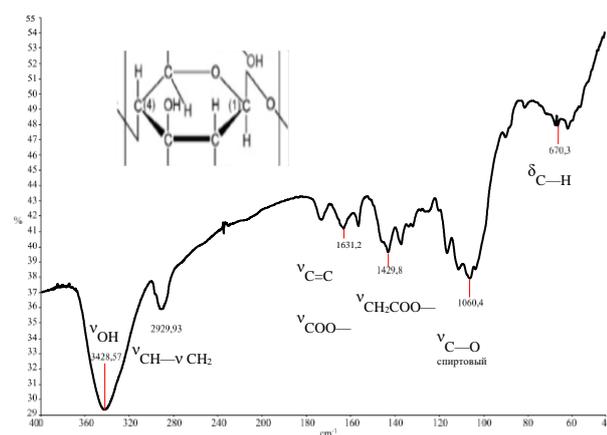
Целлюлоза наноматериалдарының құрылымын (целлюлоза наноталшықтары және целлюлоза нанокристалдары) талдауда Раман спектроскопиясы бірегей әдіс болып табылады. Раман спектроскопиясы ИҚ спектроскопиялық әдісіне ұқсас, тіпті құрамында су бар үлгілер үшін де құрылымдық ерекшеліктер туралы қосымша ақпарат бере алады. Сонымен қатар, Раман спектроскопиясы арқылы ИҚ-ға қарағанда көбірек жұтылу жолақтары табылды [22]. Жалпы алғанда, жарықтың комбинациялық шашырау спектрлеріндегі жұтылу жолақтарының таралуы ИҚ спектрлеріне ұқсас. 5-суретте бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) наноцеллюлоза раман спектрлері келтірілген. Тек ағаш қалдығынан алынған наноцеллюлоза спектрлеріне қарап, құрылымды өзгеріске ұшырағанын көруге болады.



а)

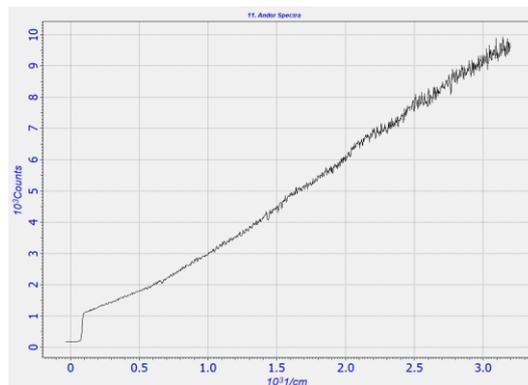


ә)

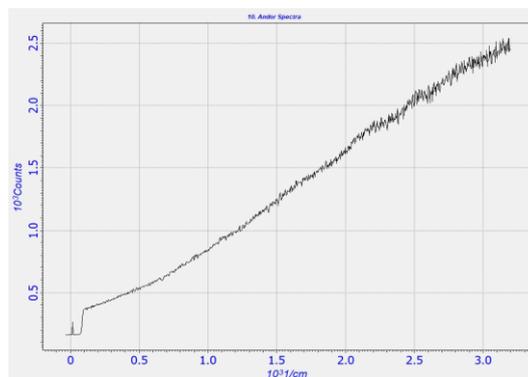


б)

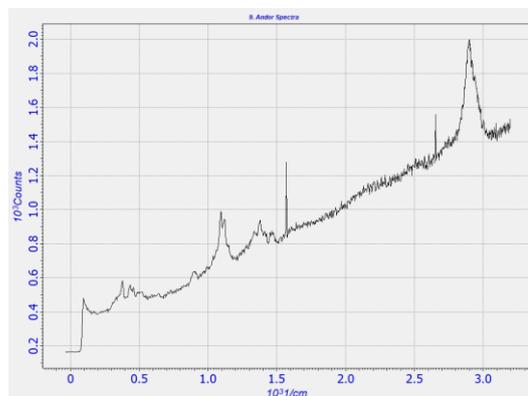
Сурет 4 – Бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) наноцеллюлоза ИҚ спектрлері



а)



ә)

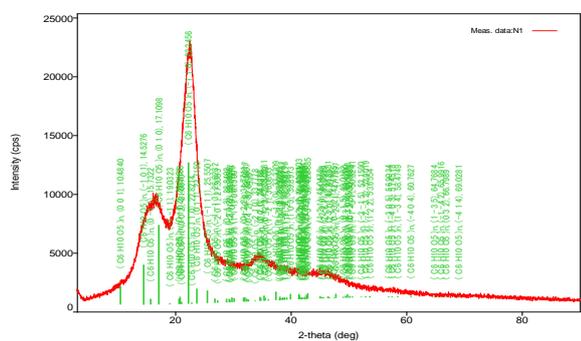


б)

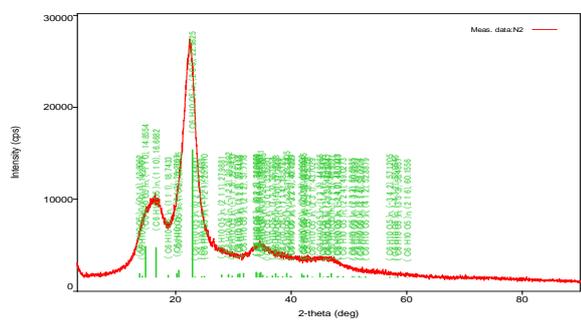
Сурет 5 – Бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) целлюлоза раман спектрлері

Үлгілердің құрылымы мен құрамы жайлы ақпаратты рентгенофазалық анализ толықтырады. 6-суретте бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) наноцеллюлоза РФА спектрлері келтірілген. Целлюлоза үлгісінің дифрактограммасында 2θ 12,6°, 19,8°, 21,8° бұрыштар аймағында байқалған дифракциялық шындыр ІІ целлюлозаның құрылымдық модификациясына тән кристалдық тордың 110, 110, 020 жазықтықтарынан шағылысуды білдіреді [23, 24]. НТЦ кристалдылығы сәйкесінше 36,11%, 61,32% құрады. НТЦ шыңы

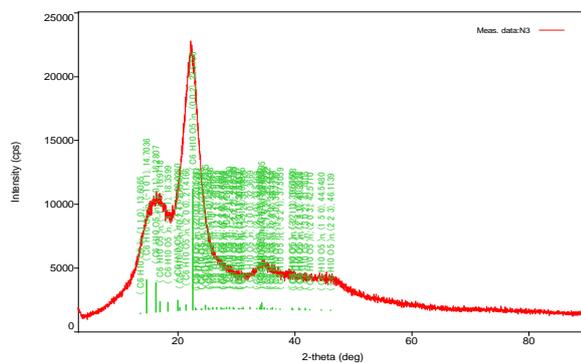
жіңішке және БМ салыстырғанда жоғары қарқындылыққа ие екендігі байқалады. Бұл аморфты гемицеллюлозалар мен лигнинді компоненттерінің жойылуына байланысты. Шындардың ұзарып, жіңішкеруі кристалдықтың жоғарылағанын білдіреді, сәйкесінше НТЦ аморфты бөлігі аз және кристалдығы жоғары материал. Ал целлюлоза дифрактограммалары келесі шындарды көрсетеді:  $2\theta = 15,98^\circ$  (1–10 жазықтық үшін),  $2\theta = 22,398^\circ$  (200 жазықтық үшін),  $2\theta = 34,86^\circ$  (004 жазықтық үшін) жартылай кристалды морфологиясын сипаттайды. Целлюлоза қышқылды гидролизге ұшырағаннан кейін кристалдылық жоғарылайды және гидролизден кейін азаяды, бұл аморфты құрылымға әкелетін кристалды аймақтардың күрт бұзылуын көрсетеді.



а)



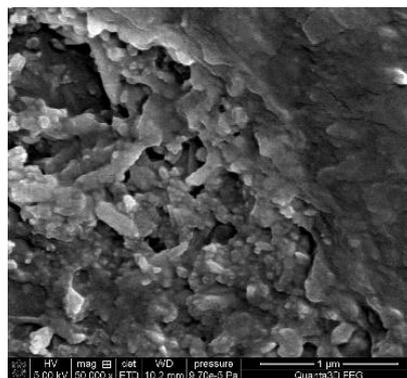
ә)



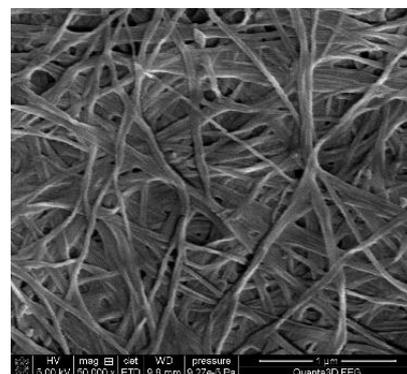
б)

Сурет 6 – Бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) целлюлозаның рентгендік дифрактограммасы

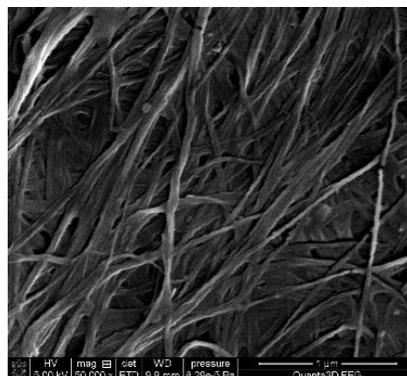
БМ алынған целлюлоза өнімдерінің үлгілерінің беткі морфологиясы СЭМ арқылы зерттелді. 7-суретте бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) наноцеллюлозаның құрылымдық микросуреттері көрсетілген. СЭМ суреттерінде беттік морфологиясының өзгешілігі НТЦ-ның реттелген талшықты құрылымында. НТЦ ені 100-150 нм және ұзындығы бірнеше мкм болатын целлюлоза наноталшықтарынан тұрады (7ә,б-сурет). Сонымен қатар, микроталшықтар «желілік» типті кеңістіктік құрылымды құрайды. Алынған НТЦ бөлшектерінің өлшемдері, сондай-ақ бөлшектердің ұзындығының еніне қатынасы (50–100) деректеріне сәйкес келеді [25-26].



а)



ә)



б)

Сурет 7 – Бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) целлюлозаның құрылымдық микросуреттері

### ҚОРЫТЫНДЫ

Күріш қауызынан тотықтыру әдісімен алынған МКЦ-дан күкірт қышқылдық гидролиз арқылы целлюлоза наноталшықты 42,8% шығыммен синтезделді.

Алынған модификацияланған наноцеллюлоза үлгілерінің құрылымы ИҚ, Раман спектроскопия, рентген фазалық анализ және СЭМ әдістерін қолдану арқылы зерттелді. Алынған НТЦ-ның кристалдығының жоғарылағаны рентген фазалық анализімен расталды. Ол целлюлоза құрамындағы аморфты бөліктердің жойылуына байланысты болды. ИК-спектроскопия арқылы алынған үлгіде НТЦ сипатына сай функционалдық топтардың ( $3413,12\text{ см}^{-1}$ ;  $2918,34\text{ см}^{-1}$ ;  $1373,30\text{ см}^{-1}$ ;  $617,52\text{ см}^{-1}$ ) бар екендігі анықталды. Үлгілердің морфологиялық беті мен орташа бөлшек өлшемдері анықталып, химиялық өңдеуден кейін құрылымдық өзгеріске ұшырағаны расталды.

Модификацияланған целлюлозаны алудың әзірленген әдісі дәстүрлі әдістермен салыстырғанда синтездеу кезінде жоғары қысымсыз және ағарту процесі сияқты бірнеше этаптардың болмауына байланысты тиімділігі жағынан жоғары болып саналады.

### Алғыс

*Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің гранттық қаржыландыруымен жүргізілді. ИРН АР19679937 – 2023–2025 жж.*

### ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES

1. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // *Chem Soc Rev.* 2011. Vol. 40. P. 3941–3994. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>
2. Kargarzadeh H., Mariano M., Gopakumar D., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A., Huang J., Lin N. Advances in cellulose nanomaterials // *Cellulose.* – 2018. – Vol. 25. – P. 2151–2189. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1723-5>
3. Charreau H., Foresti M.L., Va'zquez A. Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose // *Recent Pat Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 7(1). – P. 56–80. <https://doi.org/10.2174/1872210511307010056>
4. Zhou S., Liu P., Wang M., Zhao H., Yang J., Xu F. Sustainable, reusable, and superhydrophobic aerogels from micro-fibrillated cellulose for highly effective oil/water separation // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4 (12). – P. 6409–6416. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01075>
5. Du H., Liu W., Zhang M., Si Ch., Zhang X., Li B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications // *Carbohydrate Polymers.* – 2019. – Vol. 209. – P. 130–144. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.020>
6. Lepetit A., Drolet R., Tolnai B., Montplaisir D., Lucas R., Zerrouki R. Microfibrillated cellulose with sizing for reinforcing composites with LDPE // *Cellulose.* – 2017. – Vol. 24. – No. 10. – P. 4303–4312. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1429-0>
7. Qing Y., Sabo R., Zhu J.Y., Agarwal U., Cai Z., Wu Y. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches // *Carbohydrate Polymers.* 2013. Vol. 97(1). – P. 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.04.086>
8. Akatan K., Kabdrakhmanova S., Kuanyshebekov T. Highly-efficient isolation of microcrystalline cellulose and nanocellulose from sunflower seed waste via environmentally benign method // *Cellulose.* – 2022. – Vol. 29. – No. 7. – P. 3787–3802. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04527-4>
9. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Levdansky V.A., Levdansky A.V., Vasil'eva N.Yu., Chesnokov N.V., Ivanchenko N.M., Djakovitch L., Pinel C. Optimized methods for obtaining cellulose and cellulose sulfates from birch wood // *Wood Science and Technology.* – 2015. – Vol. 49. – No. 4. – P. 825–843. <https://doi.org/10.1007/500226-015-0723-y>
10. Wadenbäck J., Clapham D.H., Gellerstedt G., Arnold S. Variation in content and composition of lignin in young wood of Norway spruce // *Holzforschung.* – 2004. – Vol. 58(2). – P. 107–115. <https://doi.org/10.1515/HF.2004.015>
11. Farooq A., Patoary M. K., Zhang M., Mussana H., Li M., Naeem M. A., ... Liu L. Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials // *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2020. Vol. 154. – P. 1050–1073. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.163>
12. Федотова Н.Н., Ёлкин В.А. Химический состав исходного сырья (древесной сосны), целлолигинина и гидролизата, полученного от спиртовой варки // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии.* – 2018. – № 222. – С. 254–262. [Fedotova N.N., Elkin V.A. Khimicheskiy sostav iskhodnogo syr'ya (drevesnoy sosny), tsello lignina i gidrolizata, poluchennogo ot spirtovoy varki // *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii.* – 2018. – No. 222. – P. 254–262. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21266/2079-4304.2018.222.254-262>
13. Nascimento S.A., Rezende C.A. Combined approaches to obtain cellulose nanocrystals, nanofibrils and fermentable sugars from elephant grass // *Carbohydrate Polymers.* – 2018. – Vol. 180. – P. 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.099>
14. Sjöström E., Alen R. Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 318 p.
15. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance // *Biotechnology and Biofuels.* – 2010. – Vol. 3. – P. 10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>
16. Elazzouzi-Hafraou S., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose // *Biomacromolecules.* – 2008. – Vol. 9 (1). – P. 57–65. <https://doi.org/10.1021/bm700769p>
17. Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review // *Applied Energy.* – 2013. – Vol. 104. – P. 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>

18. Ghaffar S.H., Fan M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw // Biomass and Bioenergy. – 2013. – Vol. 57. – P. 264–279. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.07.015>
19. Carrillo I., Mendonça R.T., Ago M., Rojas O.J. Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species // Cellulose. – 2018. – Vol. 25. – P.1011–1029. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1653-2>.
20. J. Chumee and D. Seeburin, Cellulose extraction from Pomelo peel: synthesis of carboxymethyl cellulose // International Journal of Metallurgical and Materials Engineering. – 2014. – Vol. 8. – No. 5. – P. 435–437.
21. M. F. N. Sunardi and B. J. Ahmad. Preparation of carboxymethyl cellulose produced from purun tikus (Eleocharis dulcis) // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1868. – Article ID 020008.
22. Weselucha-Birczyńska, A.; Kołodziej, A.; Swiętek, M.; Moskal, P.; Skalniak, Ł.; Długoń, E.; Błażewicz, M. Does 2D correlation Raman spectroscopy distinguish polymer nanomaterials due to the nanoaddition? // J. Mol. Struct. – 2020. – Vol. 1217. P. 128342.
23. Ago M., Endo T., Hirotsu T. Crystalline transformation of native cellulose from cellulose I to cellulose II polymorph by a ball-milling method with a specific amount of water // Cellulose. – 2004. – Vol. 11. – P. 163–167. <https://doi.org/10.1023/B:CELL.0000025423.32330.fa>
24. Li X., Li J., Gong J., Kuang Y., Mo L., Song T. Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions // Carbohydrate Polymers. – 2018. – Vol. 183. – P. 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.085>
25. Osong S.H., Norgren S., Engstrand P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review // Cellulose. – 2016. – Vol. 23. – P. 93–123. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0798-5>
26. Santos, D. M., Bukzem, A. L., Ascheri, D. P. R., Signini, R. Gilberto Lucio Benedito Aquino, D. L. B. Microwave assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain // Carbohydrate Polymers, – 2015. – Vol. 131. P. 125–133.

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ БИОМАССЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

**Д. Е. Абдрахманова<sup>1\*</sup>, Б. У. Рахимова<sup>2</sup>, Е. А. Алтынов<sup>1</sup>, У. Е. Жантикеев<sup>1</sup>, К. С. Бексейтова<sup>1,2</sup>, С. Азат<sup>1</sup>, К. К. Кудайбергенов<sup>1</sup>, А. Даулетбай<sup>2</sup>, М. Нажипкызы<sup>2</sup>, К. Мохаммад<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup> *Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

<sup>3</sup> *Школа инженерии и технологий, Университет Санвей, Селангор, Малайзия*

\*E-mail для контактов: [yessenleila@bk.ru](mailto:yessenleila@bk.ru)

В данной работе описывается получение наноцеллюлозы путем удаления лигнина из биомассы пероксидным методом в присутствии катализатора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и изучение ее физико-химических свойств. Структура целлюлозы и модифицированной наноцеллюлозы изучалась методами Рамановской спектроскопии, ИК (инфракрасной) спектроскопии, РФА (рентгенофазный анализ), СЭМ (сканирующая электронная микроскопия). Полученное повышение кристалличности НТЦ (нановолокнистая целлюлоза) было подтверждено анализом РФА. Это указывает на то, что целлюлоза была связана с удалением аморфных частей. В результате РФА перекрытие на рентгенограммах НТЦ происходило даже в области интенсивных линий. В образце, полученном методом ИК спектроскопии, обнаружено наличие групп (3413,12 см<sup>-1</sup>; 2918,34 см<sup>-1</sup>; 1373,30 см<sup>-1</sup>; 617,52 см<sup>-1</sup>), соответствующих природе НТЦ. Сильное поглощение при 1429,8 см<sup>-1</sup> в спектре КМЦ (карбоксилметилцеллюлозы) выявило группы -COOH, что указывает на успешное карбоксилирование целлюлозы. Изучены морфологическая поверхность, средний размер частиц и структура образцов. В результате сравнительного анализа морфологических структур выявлена характерная для волокон упорядоченная нитевидная структура нановолокнистой целлюлозы и пористая структура КМЦ с измененной поверхностью и неравномерными волокнами. Разработанный способ получения модифицированной целлюлозы из биомассы не требует многостадийной обработки по сравнению с традиционными методами и безопасен для окружающей среды. Показано, что можно получить качественную целлюлозу в одну стадию без использования реагентов, содержащих серу и хлор, высокого давления и больших затрат воды.

**Ключевые слова:** биомасса, рисовая шелуха, остатки древесины сосны, сернокислотный катализатор, целлюлоза, кислотный гидролиз, модифицированная наноцеллюлоза.

**OBTAINING NANOCELLULOSE FROM BIOMASS  
AND STUDY OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

**L. E. Abdrakhmanova<sup>1\*</sup>, B. U. Rakhimova<sup>2</sup>, Y. A. Altynov<sup>1</sup>, U. Ye. Zhantikeev<sup>1</sup>, K. S. Bexeitova,  
S. Azat<sup>1</sup>, K. K. Kudaibergenov<sup>1</sup>, A. Dauletbay<sup>2</sup>, M. Nazhipkyzy<sup>2</sup>, K. Mohammad<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2</sup> *Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

<sup>3</sup> *School of Engineering and Technology, Sunway University, Selangor, Malaysia*

*\*E-mail for contacts: yessenleila@bk.ru*

This work describes the production of nanocellulose by removing lignin from biomass by the peroxide method in the presence of an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalyst and the study of its physicochemical properties. The structure of cellulose and modified nanocellulose was studied using Raman spectroscopy, IR (infrared) spectroscopy, X-ray diffraction, and SEM (scanning electron microscopy). The resulting increase in the crystallinity of NFC (nanofibrous cellulose) was confirmed by X-ray diffraction analysis. This indicates that cellulose was associated with the removal of amorphous parts. As a result of X-ray diffraction, overlap on NFC radiographs occurred even in the area of intense lines. In the sample obtained by IR spectroscopy, the presence of groups (3413.12 cm<sup>-1</sup>; 2918.34 cm<sup>-1</sup>; 1373.30 cm<sup>-1</sup>; 617.52 cm<sup>-1</sup>) corresponding to the nature of NFC was detected. Strong absorption at 1429.8 cm<sup>-1</sup> in the spectrum of CMC (carboxymethylcellulose) revealed –COOH groups, indicating successful carboxylation of cellulose. The morphological surface, average particle size and structure of the samples were studied. As a result of a comparative analysis of morphological structures, an ordered filamentous structure of nanofibrous cellulose characteristic of fibers and a porous structure of CMC with a modified surface and uneven fibers were revealed. The developed method for producing modified cellulose from biomass does not require multi-stage processing compared to traditional methods and is safe for the environment. It has been shown that it is possible to obtain high-quality cellulose in one stage without the use of reagents containing sulfur and chlorine, high pressure and high water consumption.

**Keywords:** *biomass, rice husk, pine wood residues, sulfuric acid catalyst, cellulose, acid hydrolysis, modified nanocellulose.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-65-73>

УДК 538.9

## SiO<sub>2</sub>/Si ТРЕКТИК ТЕМПЛЭЙТИНДЕГІ ҚАЛАЙЫ ДИОКСИДІНІҢ НАНОСЫМДАРЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ, ЭЛЕКТРЛІК ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Д. А. Джунисбекова\*, А. К. Даулетбекова, З. К. Баймуханов, А. Д. Акылбекова,  
Г. М. Аралбаева, А. Б. Базарбек, Ж. Қ. Қойшыбаева

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

\*Байланыс үшін E-mail: diana911115@gmail.com

Бұл жұмыста SiO<sub>2</sub>/Si тректік темплэйтіне химиялық тұндыру (ХТ) әдісі арқылы алынған қалайы диоксиді (SnO<sub>2</sub>) наносымдарының (НС) құрылымдық, оптикалық және электрлік сипаттамаларын зерттеу нәтижелері ұсынылған. SiO<sub>2</sub> қабатындағы латентті тректер  $\Phi = 10^8 \text{ см}^{-2}$  флюенсте энергиясы 200 МэВ Хе жылдам ауыр иондарымен сәулелендіру және фтор қышқылының (HF) 4% сулы ерітіндісінде өңдеу арқылы жасалды. Таңдалған химиялық тұндыру әдісі SiO<sub>2</sub> нанокеуектерінде жартылай өткізгіш оксид наносымдарын тұндыру үшін кеңінен қолданылады. ХТ әдісі наноөткізгіштерді тұндыру үшін арнайы жабдықты қажет етпейтіндіктен үнемді болып саналады. Тұндыру үшін металдың координациялық қосылысы мен тотықсыздандырғыш ерітіндісі қолданылады. ХТ процесінен кейін кеуектердің толтырылу деңгейін талдау үшін Zeiss Crossbeam 540 сканерлеуші микроскопының көмегімен үлгілердің беттік морфологиясы зерттелді. SnO<sub>2</sub> нанокеуектерімен толтырылған SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si наноқұрылымдарының кристаллографиялық құрылымы рентгендік дифракция әдісі арқылы зерттелді. Рентгендік құрылымдық талдау (XRD) Rigaku SmartLab рентгендік дифрактометрінде жүргізілді. Нәтижесінде SnO<sub>2</sub> наносымдарының орторомбты кристалдық құрылымы бар SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si наногетероқұрылымы алынды. Фотолюминесценция (ФЛ) спектрлері CM2203 спектрофлюориметрі (Solar) көмегімен 240 нм толқын ұзындығындағы жарықпен қоздыру арқылы өлшенді. SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si құрылымдарының фотолюминесценция спектрінің гауссқа жіктелуі олардың интенсивтілігінің төмен екенін көрсетті, бұл негізінен оттегінің вакансиялары, түйінаралық қалайы немесе байланыстары бұзылған қалайы сияқты ақаулардың болуына байланысты. VersaStat 3 потенциостатының (Ametek) көмегімен алынған үлгілердің электрлік сипаттамасы зерттелді. Вольтамперлік сипаттамаларды өлшеу, алынған SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si наногетероқұрылымында p-n ауысымының массивтері бар екенін көрсетті.

**Түйін сөздер:** SiO<sub>2</sub>/Si тректік темплэйті, химиялық тұндыру, SnO<sub>2</sub> наносымдары, қалайы диоксиді, темплэйттік синтез.

### КІРІСПЕ

Соңғы жылдары әртүрлі наноөлшемді объектілердің ерекше қасиеттерінің көрініс таба бастауынан оларды зерттеуге үлкен қызығушылық туды. Қолдану аясына байланысты әртүрлі функционалдық қасиеттері бар материалдар таңдалады. Бүгінгі технологиялар қажетті қасиеттері бар наноқұрылымдардың (НҚ) алуан түрлілігін алу үшін наноөлшемде осындай материалдардың морфологиясын бақылауға мүмкіндік береді [1–3].

Наноматериалдарды қалыптастырудың қарапайым тәсілдерінің бірі нанокеукті шаблондарды (матрицаларды) пайдалану болып табылады [4–6]. Бұл әдісті қолдана отырып, кеуектер ішінде осы класс материалдарының өздігінен ұйымдастырылуына байланысты әртүрлі құрылымдарды алуға болады. Кеукті пайдалану жартылай өткізгіштерден [7, 8], металдардан [9–11] және т.б. нанобөлшектер, нанобіліктер, наноталшықтар және наносымдарды алуға мүмкіндік береді.

Қазіргі уақытта кремний негізіндегі наножүйелерді технологиялық процестерге енгізу кезінде ең тиімдісі кремний оксиді негізіндегі темплэйттерді пайдалану болып табылады. Қажет болу себептеріне байланысты, кеук параметрлерін, яғни диаметрлері,

жақтарының арақатынасы және санының тығыздығын, өзгертіп отыру арқылы қажетті тректерді пайдалана аламыз.

Кеукті кремнийді қолдану [12] немесе газ фазасынан плазмохимиялық тұндыру әдісімен кеукті a-SiO<sub>2</sub> тікелей тозандату арқылы [12, 13] алынатын кремний оксидінің темплэйттері (кеук диаметрлері ~100 нм) әлдеқайда үнемді әдіс болып табылады. Бүгінгі таңда кеукті a-SiO<sub>2</sub>/Si қабаттарынан темплэйттер жасауға арналған әдістемелердің осы түрінің потенциалы бойынша ауқымды зерттеулер жүргізілуде [14–27].

Жылдам ауыр иондармен сәулелендіру (ЖАИ) және химиялық өңдеу процесін қамтитын тректік технологияларды қолдану арқылы SiO<sub>2</sub> қабатындағы кеуектер қалыптасады [28, 24]. Әрі қарай нанокеуктерді әртүрлі материалдармен толтыру процесі жүзеге асырылады. Бұл жұмыста қалайы диоксидін тұндыру мүмкіндігі қарастырылады.

Қалайы (VI) оксиді – n-типті өткізгіштігі бар жартылай өткізгіш оксид. Оның бірегей электрлік және оптикалық қасиеттеріне байланысты ол перспективалы материал болып табылады. Сонымен қатар, SnO<sub>2</sub> төмен электр кедергісі, жоғары электр өткізгіштік және көрінетін электромагниттік диапазондағы

жоғары оптикалық мөлдірлік сияқты бірқатар тамаша қасиеттерге ие және осы материалдың аталып өткен осындай қасиеттері оларды наноқұрылығларға арналған жаңа қосымшаларды әзірлеуде пайдалану мүмкіндігін ашады.

Басқа жартылай өткізгіштермен салыстырғанда SnO<sub>2</sub> маңызды функционалды материал болып табылады, ол мөлдір өткізгіштерде [29], транзисторларда [30], оптоэлектрондық құрылығларда [31, 32], газ датчиктерінде [33] және т.б. кеңінен қолданылады.

Бүгінгі таңда әртүрлі морфологиясы бар SnO<sub>2</sub> наноқұрылымдарын синтездеу үшін темплэйттік әдіс [34], гидротермиялық әдіс [35], бу фазасынан химиялық тұндыру (CVD) [35, 37] және электрохимиялық тұндыру [38] әдісі қолданылады.

Бұл жұмыста, SiO<sub>2</sub>/Si тректік темплэйттерін қалайы диоксидімен (SnO<sub>2</sub>) толтыру және SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si наносымдарын алу үшін темплэйттік синтез әдісі қолданылған болатын. Бұл синтездеу әдісі нанокеуектерді қалайы диоксидімен толтыру арқылы осындай гетероқұрылымдарды (SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) алу үшін үнемді болып саналады. Тандалған темплэйттік синтез материалдарды нанокеукті матрицаларға химиялық және электрохимиялық тұндыруға негізделген. ZnO үшін жүргізілген зерттеулердегі [39] сияқты, темплэйттік синтездің ерекшеліктері морфологияны, кеуектер тығыздығын, формасы мен өлшемдерін бақыланатын манипуляциялау арқылы наноматериалдардың физикалық, химиялық және электрондық қасиеттерін бейімдеу мүмкіндігі болып табылады. SnO<sub>2</sub> наноматериалдарының морфологиясын бақылау олардың сипаттамаларын жақсартуы, сонымен қатар жаңа мәселелерді шешетін құрылығларды жасау үшін қолдану аясын кеңейтуі мүмкін. Бұл жұмыста жүргізілген зерттеудің мақсаты р-п ауысымының массивтері бар SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si наногетероқұрылымдарын қалыптастыру болып табылады.

#### ЭСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

Жұмыста қолданылған SiO<sub>2</sub>/Si құрылымы (n-типті), кремний пластинасын ылғалды оттегі атмосферасында 900 °C температурада термиялық тотықтыру арқылы жасалған. Эллипсометрия көмегімен алынған мәліметтер бойынша оксидті қабаттың қалыңдығы 700 нм. SiO<sub>2</sub> матрицасында жасырын тректерді құру үшін, үлгілер энергиясы 200 МэВ болатын <sup>132</sup>Xe иондарымен DC-60 үдеткішінде сәулелендірілді, флюенс мәні 10<sup>7</sup>–10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup> диапазонында болды.

Жылдам ауыр иондармен (ЖАИ) сәулелендірілген үлгілерде нанокеукті шаблондарды қалыптастыру үшін, құрамында m(Pd) = 0,025 г палладий бар фтор қышқылының (HF) 4% сулы ерітіндісі пайдаланылды. Өңдеу бөлме температурасында (18±1 °C) белгілі бір уақыт аралығында жүргізілді. Нанокеуектердің өлшемдері өңдеу уақытына байланысты басқарылды. HF ерітіндісінде өңдеу процесінен кейін үлгілер деионизацияланған суда шайылды.

Бұл жұмыста нанокеуектерді толтыру үшін химиялық тұндыру (ХТ) әдісі қолданылды. SiO<sub>2</sub> нано-

кеуектерінде жартылай өткізгіш оксид наносымдарын (HC) тұндыру үшін кеңінен қолданылатын әдіс химиялық тұндыру болып табылады. Тұндыру үшін металдың координациялық қосылысының ерітіндісін және тотықсыздандырғышты пайдалану керек. Бұл әдіс арнайы құрал-жабдықты қажет етпейді және арзан болып саналады [40].

ХТ әдісімен қалайы диоксиді (SnO<sub>2</sub>) наноөткізгіштерін алу үшін келесідей құрамы бар сульфатты ерітінді қолданылды: 0,67 г SnSO<sub>4</sub> + 4 г CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S + 2 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S деионизацияланған суда ерітілді, ал SnSO<sub>4</sub> қоюланған күкірт қышқылының аз мөлшерінде ерітілді (химиялық таза), екі ерітінді біріктіріліп, рН 2-ден 4-ке дейінгі аралықтағы мәнге реттелді. ХТ процесі 323 К температурада жүргізілді.

Эксперимент нәтижесінде алынған наносымдарды (наноқұрылымдарды) егжей-тегжейлі зерттеу және өлшеу нәтижелерін интерпретациялау диагностикалық және өлшеу жабдықтары саласындағы заманауи әзірлемелерді пайдалануды талап етеді. Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) және рентгендік құрылымдық талдау (XRD) әдістері наноматериалдардың құрылымдық ерекшеліктері мен беттік морфологиясын зерттеудің негізгі әдістері болып табылады.

SiO<sub>2</sub>/Si тректік темплэйттеріндегі толтырылған кеуектерді талдау үшін, сондай-ақ беттік құрылымдық ерекшеліктері мен морфологиясын зерттеу үшін, ХТ-дан кейін үлгілер 2–5 кВ кезінде кері шашыраған электронды детектормен жабдықталған Zeiss Crossbeam 540 (SEM, Германия) қос сәулелі сканерлеуші микроскоп арқылы зерттелді.

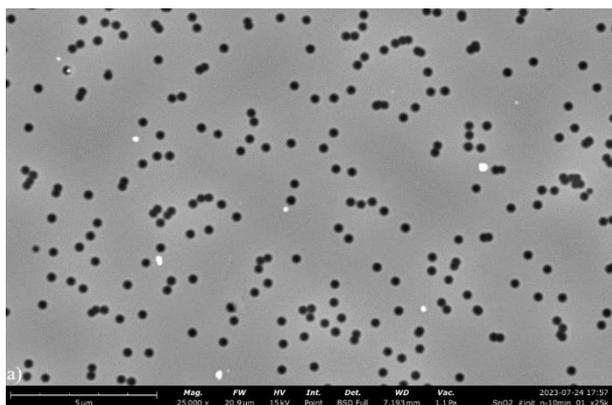
Рентгендік құрылымдық талдау (XRD) әдісін қолдана отырып, әртүрлі қасиеттері туралы, сонымен қатар SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si құрылымдарының фазалық құрамы туралы толық ақпарат алдық. XRD спектрлері жоғары энергиялы 2D HPAD PyPix3000 детекторымен жабдықталған Rigaku SmartLab рентгендік дифрактометрдің көмегімен анықталды. TOPAS 4.2 бағдарламалық құралын және халықаралық ICDD дерекқорын (PDF-2 Release 2020 RDB) пайдалана отырып, алынған дифракция үлгілері негізінде фазалық құрамын және кристалдық ұяшық параметрлерін анықтау жүзеге асырылды.

CM2203 (Solar) спектрофлуориметрін пайдалана отырып, люминесценция спектрлері бөлме температурасында 240 нм қоздырылып 300-ден 800 нм-ге дейінгі спектрлік диапазонында тіркелген болатын. Спектрофлуориметр ультракүлгін және көрінетін спектрлік диапазондағы аса сезімтал өлшемдерді қамтамасыз етеді. Екі қосарлы монохроматорды пайдалану кедергі жасайтын сәулеленудің ең төменгі деңгейін қамтамасыз етеді, бұл өлшеудің жоғары дәлдігіне кепілдік береді.

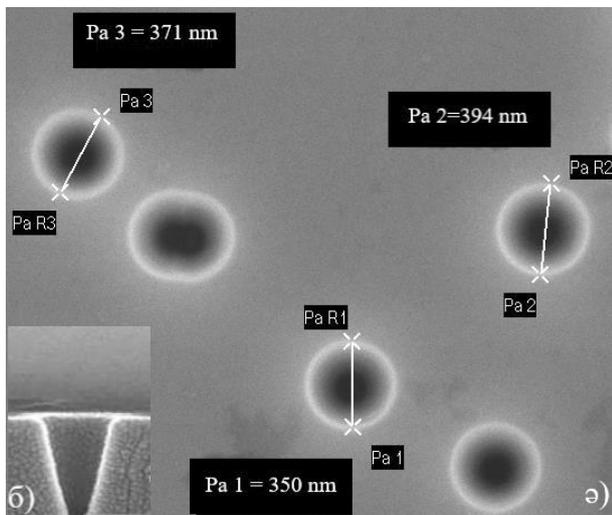
Алынған наносымдар массивтерінің электрлік қасиеттерін зерттеу үшін VersaStat 3 потенциостаты (Ametek) пайдаланылды. Бұл құрылғы ±2 А дейінгі максималды тоқты, ±12 В дейінгі кернеуді қамта-

масыз етеді. Вольт-амперлік сипаттамалар ауданы 0,7 см<sup>2</sup> толтырылған нанокеуектер массивінен өлшенді. Вольт-амперлік сипаттамаларын өлшеуге арналған қондырғы келесідей құрастырылды: үлгі екі металл пластина арасына орналастырылды, осылайша пластиналар матрицаның наносымдарды қамтитын бөлігін ғана жабады. Содан кейін пластиналар потенциостатты тізбектей қосу арқылы қуат көзіне қосылады. Жұмыста келтірілген вольт-амперлік сипаттама графиктері 2-ші ретті полиномды аппроксимация арқылы орындалды [41].

**НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУ**



а) өңделген беттің жалпы көрінісі



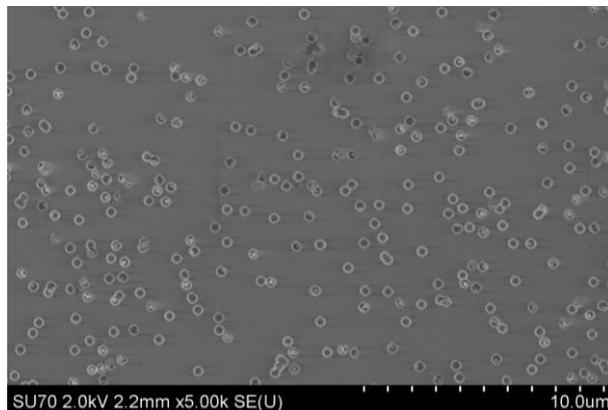
а) нанокеуктің үлкейтілген суреті,  
б) нанокеуктің көлденең қимасы

Сурет 1 – HF ерітіндісіндегі өңдеуден кейінгі SiO<sub>2</sub>/Si құрылымының СЭМ суреттері

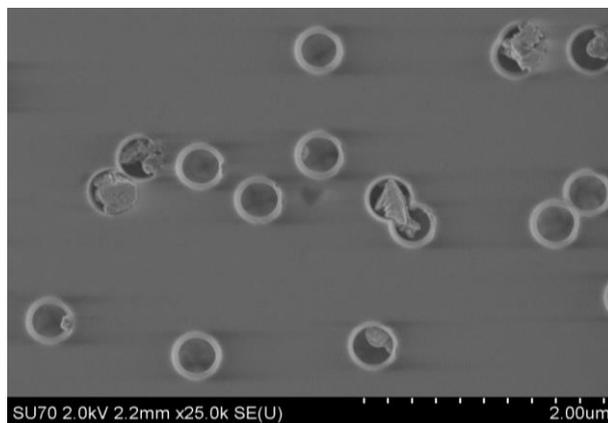
1-суретте HF ерітіндісінде өңдеу арқылы пайда болған бос нанокеуектер (қара шеңберлер), сондай-ақ олардың кесілген конус пішініндегі көлденең қимасы көрсетілген. Конус кремний төсенішіне тіреледі. Кеуектердің конустық пішіні Vt жол аймағында және Vb бүтін матрица көлеміндегі материалды салыстырмалы өңдеу жылдамдығымен түсіндіріледі [42]. Бұл конустық пішінді трансмиссиялық элек-

тронды микроскоп (ТЭМ) [43, 24] және атомдық-күштік микроскоп (АКМ) зерттеулері [44] растады.

2-суретте химиялық тұндырудан кейінгі темплайт бетінің СЭМ суреті келтірілген.



а) SiO<sub>2</sub>/Si бетінің СЭМ суреті

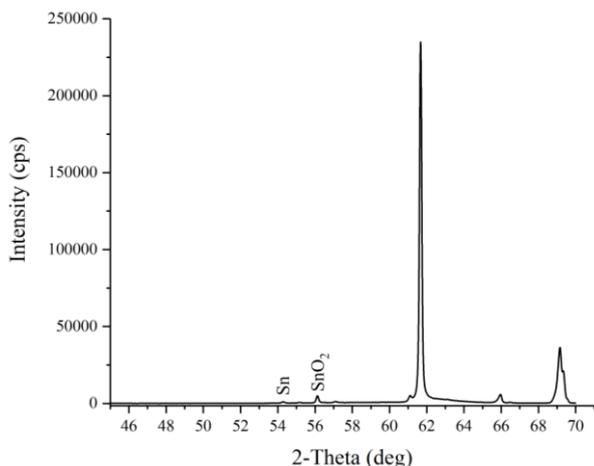


а) нанокеуектердің үлкейтілген суреті

Сурет 2 – SnO<sub>2</sub> химиялық тұндырудан кейінгі SiO<sub>2</sub>/Si-н темплайтінің бетінің СЭМ суреттері (t<sub>тұндыру</sub> = 20 мин.)

2а суретінен көрініп тұрғандай, 20 минут аралығындағы химиялық тұндыру процесінде нанокеуектердің толтырылғаны айқын көрінеді. СЭМ суретін талдаудан, яғни 2ә суретте келтірілген 2 мкм масштабын ескере отырып нанокеуектердің диаметрі 350 нм-ден 430 нм-ге дейінгі диапазонда өзгеретінін көреміз. Сонымен қатар, алынған СЭМ суретін қолдана отырып, толтырылған нанокеуектер санының барлық нанокеуектер санына қатынасы арқылы нанокеуектерді толтыру дәрежесі 80% болғандығы анықталды.

Рентгендік құрылымдық талдау деректеріне сәйкес (3-сурет) SiO<sub>2</sub>/Si тректік темплайтінде сульфатты ерітіндімен химиялық тұндыру орторомбты құрылымы мен Pnnm(58) кеңістіктік топ симметриясы бар SnO<sub>2</sub> наносымдарының түзілуіне әкелді, сонымен қатар тетрагональды құрылымы және I4/mmm(139) кеңістіктік топ симметриясы бар Sn фазасы да пайда болды. Осы үлгі үшін рентгендік құрылымдық талдау нәтижелері кесте берілген.



Сурет 3 – 20 минут аралығында химиялық тұндыру әдісімен алынған SnO<sub>2</sub> үлгісінің рентгендік дифрактограммасы

Рентгендік құрылымдық талдау нәтижелеріне сүйене отырып, Sn және SnO<sub>2</sub> фазаларының концентрациялық құрамы, сәйкесінше, 22% және 78% құрайды деген қорытынды жасауға болады.

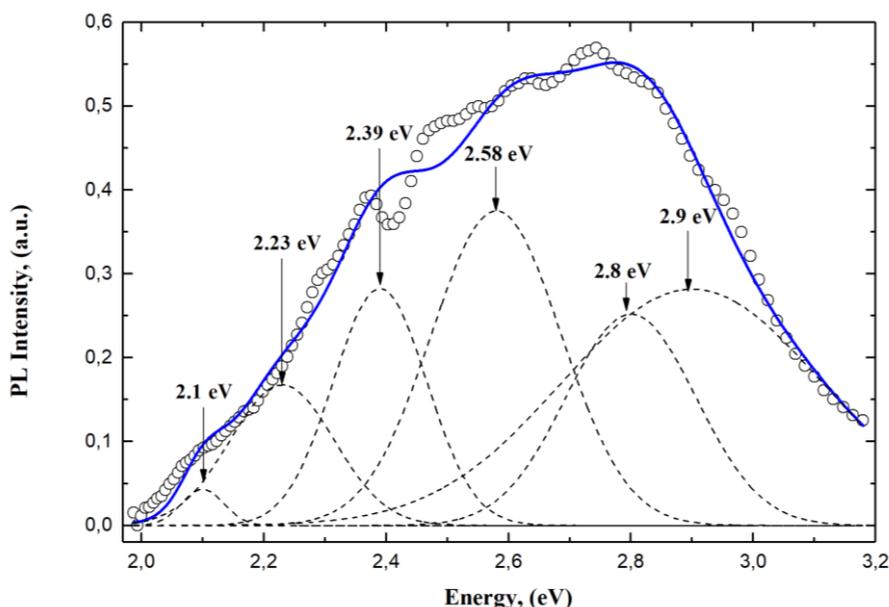
Эксперименттік [45, 46] және теориялық жұмыстардағы [47] ұяшық параметрлері, осы жұмыста синтезделген орторомбты қалайы диоксиді наносымдары үшін алынған деректермен жақсы сәйкес келеді.

Алынған наносымдардағы ақаулар мен қоспаларды анықтау үшін фотолюминесценция (ФЛ) сияқты оптикалық зерттеу әдістері қолданылды. SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si наногетероқұрылымының фотолюминесценциясы (ФЛ) толқын ұзындығы  $\lambda = 240$  нм жарықпен қоздырылған кезде 300-ден 600 нм-ге дейінгі спектрлік диапазонда зерттелді. 4-суретте химиялық тұндыру әдісі арқылы алынған SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si құрылымдарының фотолюминесценция спектрінің гаустық жіктелуі көрсетілген.

Химиялық тұндыру арқылы алынған наносымдардың ФЛ спектрлерін, электрохимиялық әдіспен синтезделген наносымдардың ФЛ спектрлерімен салыстырғанда, максимумдар қарқындылығының төмендеуі болғандығын көрсетеді. Әртүрлі синтез әдістеріне, қолданылатын ерітінділерге және температураға байланысты материалда болатын қоспалар мен ақаулар ФЛ спектрлерінің қарқындылығын өзгертуде шешуші рөл атқара алады.

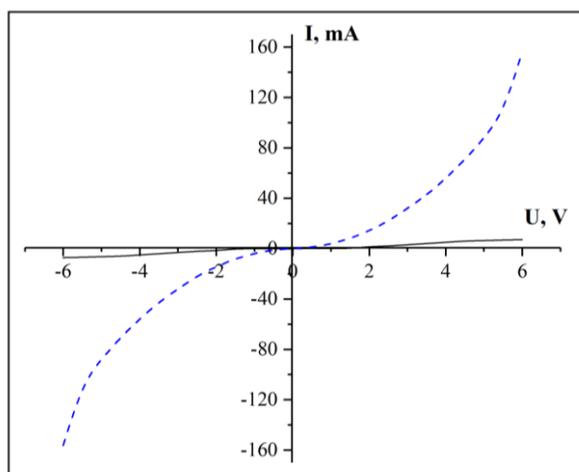
Кесте. Рентгендік құрылымдық талдау нәтижелеріне негізделген SiO<sub>2</sub>/Si-н тректік темплэйтіндегі SnO<sub>2</sub> наносымдарының кристаллографиялық параметрлері

Фаза	Құрылым түрі	Кеңістік тобы	(hkl)	2 $\theta$	d, Å	Өлшемі, (ang.)	FWHM	Ұяшық параметрлері, Å	Көлемі, V(Å <sup>3</sup> )	Кристаллит өлшемі, (Å)	Тығыздығы, (g/cm <sup>3</sup> )
Sn	Тетрагональ	139: I4/mmm	(002)	54,271	1,6889	648	0,144	a(A) = 3,674736; b(A) = 3,674736; c(A) = 3,377628	45,610417	58,0	8,644
SnO <sub>2</sub>	Орторомбты	58: Pnnm	(220)	56,113	1,6377	637	0,15	a(A) = 4,655800; b(A) = 4,599800; c(A) = 3,151400	67,489592	58,71	7,416



Сурет 4 – SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si құрылымдарының фотолюминесценция спектрінің гаустық жіктелуі. ФЛ спектрінде SiO<sub>2</sub> люминесценциясы ескерілген

Зерттеу барысында люминесценция спектрінде байқалған 2,9 эВ (427 нм), 2,8 эВ (442 нм), 2,58 эВ (480 нм), 2,39 эВ (518 нм), 2,23 эВ (555 нм), 2,1 эВ (590 нм) сәйкес келетін қарқынды шыңдар басқа зерттеушілердің [48] ұқсас өлшеулерінің нәтижелерімен жақсы сәйкес келеді. Көрінетін жарық сәулеленуі, О-бос орындарымен және түйінаралық Sn байланысты, SnO<sub>2</sub> тыйым салынған аймағындағы ақаулардың энергетикалық деңгейлерімен байланысты екені авторлардың жұмыстарынан [49] кеңінен белгілі. 2,9 эВ (427 нм) кезіндегі күлгін сәулеленудің максимумына жауап беретін люминесценция орталықтарын байланыстары зақымдалған қалайыға немесе түйінаралық қалайыға жатқызуға болады [50–54]. Максимумы 2,8 эВ (442 нм) болатын көк жарық сәулеленуі V<sub>0</sub><sup>0</sup> үшін үштік күйден негізгі күйге өтуіне байланысты болуы мүмкін [55]. Оттегі бос орындарының көпшілігі 2,58 эВ (480 нм) [56, 57] шыңы бар V<sub>0</sub><sup>+</sup> парамагниттік күйде, ал 2,39 эВ (518 нм) [58] шыңы V<sub>0</sub><sup>0</sup> беттік донорына сәйкес келеді. 2,23 эВ (555 нм) шамасындағы шың, [59, 60] жұмыстарда көрсетілгендей, тұндыру процесі кезінде пайда болатын оттегі бос орындарының нәтижесі болуы мүмкін. 2,1 эВ (590 нм) толқын ұзындығындағы максимум О вакансияларымен немесе түйінаралық Sn байланысты тыйым салынған аймақтағы ақау деңгейлерімен байланысты, бұл лазерлік абляция арқылы синтезделген SnO<sub>2</sub> наноленталарында [61] және ерітінді фазасынан осу арқылы алынған SnO<sub>2</sub> нанобіліктері [62] үшін байқалған болатын. Оттегінің бос орындары ақаулардың ең көп таралған түрі және люминесценцияның пайда болуы кезінде көбінесе сәулелендіруші ақаулар ретінде әрекет ететіні кеңінен белгілі. Шындығында, ФЛ спектрін талдау барысы негізгі ақаулар қалайымен байланысты ақаулар емес, оттегінің бос орындары екенін көрсетеді.



Сурет 5 – SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si вольт-амперлік сипаттамасы: тұзу қисық – бастапқы үлгі; үзік қисық – тұндырылған SnO<sub>2</sub> бар үлгі (t<sub>тұндыру</sub> = 20 мин.)

SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si құрылымының вольт-амперлік сипаттамаларын зерттеу синтезделген құрылымның өткізгіштік түрін анықтауға мүмкіндік береді. Вольт-амперлік сипаттама ауданы 0,7 см<sup>2</sup> болатын толтырылған нанокеуектер массивінен өлшенді. 5-суретте тұндыруға дейінгі және кейінгі үлгілердің вольт-амперлік сипаттамалары (BAC) көрсетілген. SnO<sub>2</sub> тұндыруға дейін тура бағытта да, кері бағытта да өткізгіштік болмайтыны анық көрінеді. SnO<sub>2</sub> наносымдарымен тұндырылған үлгілер үшін вольт-амперлік сипаттамалары сызықты емес өткізгіштік формасына ие болды.

#### ҚОРЫТЫНДЫ

Алғаш рет SiO<sub>2</sub>/Si тректік темплэйтіне химиялық тұндыру арқылы, тор параметрлері a = 4,655800 Å; b = 4,599800 Å; c = 3,151400 Å тең болатын орторомбты кристалдық құрылымы бар қалайы оксиді (SnO<sub>2</sub>) наносымдары алынды. ФЛ спектрін зерттеу 380–620 нм спектрлік диапазондағы кең сәулелену жолағын көрсетті, онда басым ақаулар оттегінің бос орындары екендігі анықталды; сонымен қатар түйінаралық қалайы немесе зақымдалған байланыстары бар қалайы арқылы түзілетін максимумдар анықталды. Орторомбты кристалдық құрылымы бар SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si гетероқұрылымының вольт-амперлік сипаттамаларын талдау, p-n ауысымының массивтері бар SnO<sub>2</sub>-HC/SiO<sub>2</sub>/Si наногетероқұрылымдары синтезделгенін көрсетті.

#### Алғыс

*Зерттеу Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің AP14871479 «Нано және оптоэлектрондық қосымшалар үшін гетероқұрылымдардың жаңа типінің темплэйттік синтезі және эксперименттік-теориялық зерттеулері» гранттық жобасы аясында жүзеге асырылды.*

#### ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES

1. Talapin D.V., Lee J.S., Kovalenko M.V. and Shevchenko E.V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications // *Chemical reviews*. – 2010. – Vol. 110. – P. 389–458. <https://doi.org/10.1021/cr900137k>
2. Bhattacharyya D., Singh S., Satnalika N., Khandelwal A. and Jeon S.H. Nanotechnology, big things from a tiny world: a review // *International Journal of u-and e-Service, Science and Technology*. – 2009. – Vol. 2. – P. 29–38.
3. Lu W., Lieber C.M. Nanoelectronics from the bottom up // *Nature materials*. – 2007. – Vol. 6. – P. 841–850. <https://doi.org/10.1038/nmat2028>
4. 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. – Vol. 111. – P. 3736–3827. <https://doi.org/10.1021/cr1004452>
5. Routkevitch D. et al. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – P. 14037–14047. <https://doi.org/10.1021/jp952910m>

6. Zhang F., Zhao D. Fabrication of ordered magnetite-doped rare earth fluoride nanotube arrays by nanocrystal self-assembly // *Nano Research*. – 2009. – Vol. 2. – P. 292–305. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9027-6>
7. Xu D., Xu Y., Chen D., Guo G., Gui L., Tang Y. Preparation of CdS single-crystal nanowires by electrochemically induced deposition // *Advanced Materials*. – 2000. – Vol. 12. – P. 520–522. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7%3C520::AID-ADMA520%3E3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7%3C520::AID-ADMA520%3E3.0.CO;2-%23)
8. Martin C. R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // *Science*. – 1994. – Vol. 266. – P. 1961–1966. <https://doi.org/10.1126/science.266.5193.1961>
9. Schuchert I.U., Molares M.T., Dobrev D., Vetter J., Neumann R., Martin M. Electrochemical copper deposition in etched ion track membranes: Experimental results and a qualitative kinetic model // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150. – P. C189. <https://doi.org/10.1149/1.1554722>
10. Demyanov S. E., Kaniukov E. Yu., Petrov A. V., Belonogov E. K., Streltsov E. A., Ivanov D. K., Ivanova Yu. A., Trautmann C., Terryn H., Petrova M., Ustarroz J., Sivakov V. On the morphology of Si/SiO<sub>2</sub>/Ni nanostructures with swift heavy ion tracks in silicon oxide // *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2014. – Vol. 8. – P. 805–813. <https://doi.org/10.1134/S1027451014040326>
11. Sivakov V., Kaniukov E. Yu., Petrov A. V., Korolik O. V., Mazanik A. V., Bochmann A., Teichert S., Hidi I. J., Schleusener A., Cialla D., Toimil-Molares M. E., Trautmann C., Popp J., Demyanov S. E. Silver nanostructures formation in porous Si/SiO<sub>2</sub> matrix // *Journal of crystal growth*. – 2014. – Vol. 400. – P. 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.04.024>
12. Barranco A., Cotrino J., Yubero F., Espinos J. P. and Gonzalez-Eliphe A. R. Room temperature synthesis of porous SiO<sub>2</sub> thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2004. – Vol. 22. – P. 1275–1284. <https://doi.org/10.1116/1.1761072>
13. Amato G., Borini S., Rossi A. M., Boarino L. and Rocchia M. Si/SiO<sub>2</sub> nanocomposite by CVD infiltration of porous SiO<sub>2</sub> // *Physica Status Solidi (A)*. – 2005. – Vol. 202. – P. 1529–1532. <https://doi.org/10.1002/pssa.200461172>
14. Fink D. et al. Etched ion tracks in silicon oxide and silicon oxynitride as charge injection or extraction channels for novel electronic structures // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2004. – Vol. 218. – P. 355–361. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.12.083>
15. Fink D., Chandra A., Alegaonkar P., Berdinsky A., Petrov A. and Sinha D. Nanoclusters and nanotubes for swift ion track technology // *Radiation Effects & Defects in Solids*. – 2007. – Vol. 162. – P. 151–156. <https://doi.org/10.1080/10420150601132487>
16. Ivanova Y. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., Streltsov E. A., Demyanov S. E., Petrov A. V., Kaniukov E. Y. and Fink D. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si (100) wafers and into nanopores in Si/SiO<sub>2</sub> template // *Journal of materials science*. – 2007. – Vol. 42. – P. 9163–9169. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1926-x>
17. Hoppe K., Fahrner W. R., Fink D., Dhamodoran S., Petrov A., Chandra A., Saad A., Faupel F., Chakravadhanula V. S. K. and Zaporotchenko V. An ion track based approach to nano- and micro-electronics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2008. – Vol. 266. – P. 1642–1646. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.069>
18. Musket R. G., Yoshiyama J. M., Contolini R. J. and Porter J. D. Vapor etching of ion tracks in fused silica // *Journal of applied physics*. – 2002. – Vol. 91. – P. 5760–5764. <https://doi.org/10.1063/1.1467402>
19. Milanez S. C., Varisco P., Moehlecke A., Fichtner P. P., Papaléo R. M. and Eriksson J. Processing of nano-holes and pores on SiO<sub>2</sub> thin films by MeV heavy ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2003. – Vol. 206. – P. 486–489.
20. Klaumünzer S. Ion tracks in quartz and vitreous silica // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2004. – Vol. 225. – P. 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.05.014>
21. Razpet A., Johansson A., Possnert G., Skupiński M., Hjort K. and Hallén A. Fabrication of high-density ordered nanoarrays in silicon dioxide by MeV ion track lithography // *Journal of applied physics*. – 2005. – Vol. 97. <https://doi.org/10.1063/1.1850617>
22. Jensen J., Razpet A., Skupiński M. and Possnert G. Ion track formation below 1 MeV/u in thin films of amorphous SiO<sub>2</sub> // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2006. – Vol. 243. – P. 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.07.226>
23. Kluth P., Schnohr C. S., Pakarinen O. H., Djurabekova F., Sprouster D. J., Giulian R., ... Toulemonde M. Fine structure in swift heavy ion tracks in amorphous SiO<sub>2</sub> // *Physical review letters*. – 2008. – Vol. 101. – P. 175503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.175503>
24. Dallanora A., Marcondes T. L., Bermudes G. G., Fichtner P. F. P., Trautmann C., Toulemonde M., and Papaleo R. M. Nanoporous SiO<sub>2</sub>/Si thin layers produced by ion track etching: Dependence on the ion energy and criterion for etchability // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104. <https://doi.org/10.1063/1.2957052>
25. Kaniukov E. Y., Demyanov S. E. Characteristic features of electric charge transfer processes in Si/SiO<sub>2</sub>/Ni nanostructures in strong magnetic fields // *Mater. Sci*. – 2010. – Vol. 6. – P. 53–58.
26. Vlasukova L. A., Komarov F. F., Yuvchenko V. N., Wesch W., Wendler E., Didyk A. Y., Skuratov V. A. and Kislitsin S. B. Threshold and criterion for ion track etching in SiO<sub>2</sub> layers grown on Si // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 105. – P. 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.01.005>
27. Benyagoub A., Toulemonde M. Ion tracks in amorphous silica // *Journal of Materials Research*. – 2015. – Vol. 30. – P. 1529–1543. <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.75>
28. Kaniukov E., Bundyukova V., Kutuzau M., Yakimchuk D. Peculiarities of Formation and Characterization of SiO<sub>2</sub>/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](https://doi.org/10.1007/978-94-024-1687-9_3)
29. Vaseashta A., Dimova-Malinovska D. Nanostructured and nanoscale devices, sensors and detectors // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2005. – Vol. 6. – P. 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.02.018>

30. 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. – Vol. 86. – P. 58–62. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00147-8)
31. Lee J.S., Sim S.K., Min B., Cho K., Kim S.W., Kim S. Structural and optoelectronic properties of SnO<sub>2</sub> nanowires synthesized from ball-milled SnO<sub>2</sub> powders // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – Vol. 267. – P. 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.03.030>
32. Ying Z., Wan Q., Song Z.T., Feng S.L. Controlled synthesis of branched SnO<sub>2</sub> nanowhiskers // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59. – P. 1670–1672. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.044>
33. Fan Y., Liu J., Lu H., Huang P., Xu D. Hierarchical structure SnO<sub>2</sub> supported Pt nanoparticles as enhanced electrocatalyst for methanol oxidation // *Electrochimica acta*. – 2012. – Vol. 76. – P. 475–479. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.067>
34. Zhang H., Tan Z., Xu P., Oh K., Wu R., Shi W., Jiao Z., Preparation of SnO<sub>2</sub> nanowires by solvent-free method using mesoporous silica template and their gas sensitive properties // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 11. – P. 11114–11118. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3978>
35. Zhang H., He Q., Zhu X., Pan D., Deng X., Jiao Z. Surfactant-free solution phase synthesis of monodispersed SnO<sub>2</sub> hierarchical nanostructures and gas sensing properties // *CrystEngComm*. – 2012. – Vol. 14. – P. 3169–3176. <https://doi.org/10.1039/C2CE06558D>
36. Yu L., Zhang L., Song H., Jiang X., Lv Y. Hierarchical SnO<sub>2</sub> architectures: controllable growth on graphene by atmospheric pressure chemical vapour deposition and application in cataluminescence gas sensor // *Cryst. Eng. Comm.* – 2014. – Vol. 16. – P. 3331–3340. <https://doi.org/10.1039/C3CE42538J>
37. Huang H., Tan O.K., Lee Y., Tran T., Tse M. Semiconductor gas sensor based on tin oxide nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition with postplasma treatment // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 87. <https://doi.org/10.1063/1.2106006>
38. Pan J., Huhne S.M., Shen H., Xiao L., Born P., Mader W., Mathur S. SnO–TiO<sub>2</sub> core-shell nanowire structures: investigations on solid state reactivity and photocatalytic behavior // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – P. 17265–17269. <https://doi.org/10.1021/jp201901b>
39. S. Giniyatova, A. Dauletbekova, Z. Baimukhanov, L. Vlasukova, A. Akilbekov, et al. Structure, electrical properties and luminescence of ZnO nanocrystals deposited in SiO<sub>2</sub>/Si track templates // *Radiation measurements*. – 2019. – Vol. 125. – P. 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.04.001>
40. A.K. Dauletbekova, A.Ye. Alzhanova, A.T. Akilbekov, et al. Synthesis of Si/SiO<sub>2</sub>/ZnO nanoporous materials using chemical and electrochemical deposition techniques // *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC. – 2016. – Vol. 1767. – P. 020005. <https://doi.org/10.1063/1.4962589>
41. Dauletbekova A., Akyzbekova 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<sub>3</sub> nanocrystals // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – P. 817. <https://doi.org/10.3390/cryst12060817>
42. M. Toulemonde, A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J.P. Stoquert, F. Studer. Track formation in SiO<sub>2</sub> quartz and the thermal-spike mechanism // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 49. – P. 12457. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.12457>
43. F.F. Komarov F.F., L.A. Vlasukova, P.V. Kuchinskyi, A.Yu. Didyk, V.A. Skuratov, N.A. Voronova. Etched track morphology in SiO<sub>2</sub> irradiated with swift heavy ions // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2009. – Vol. 49. – P. 111–115. <https://doi.org/10.3952/lithjphys.49113>
44. L.Vlasukova, F. Komarov, V. Yuvchenko, L. Baran, O. Milchanin, A. Dauletbekova, A. Alzhanova, A. Akilbekov. Etching of latent tracks in amorphous SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Simulation and experiment // *Vacuum*. – 2016. – Vol. 129. – P. 137–141. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.12.023>
45. Haines J., Léger J. M. X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: ffRelationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 55. – P. 11144. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.11144>
46. Shieh S.R., Kubo A., Duffy T.S., Prakapenka V.B., Shen, G. High-pressure phases in SnO<sub>2</sub> to 117 GPa // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 014105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.014105>
47. Gracia L., Beltran A., Andres J. Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO<sub>2</sub> // A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol. 111. – P. 6479–6485. <https://doi.org/10.1021/jp067443v>
48. Bing W., Ping X. Growth mechanism and photoluminescence of the SnO<sub>2</sub> nanotwists on thin film and the SnO<sub>2</sub> short nanowires on nanorods // *Chinese Physics B*. – 2009. – Vol. 18. – P. 324. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/18/1/053>
49. E.J.H. Lee, C. Ribeiro, T.R. Giraldi, E. Longo, E.R. Leite and J.A. Varela. Photoluminescence in quantum-confined SnO<sub>2</sub> nanocrystals: evidence of free exciton decay // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 84. – P. 1745–1747. <https://doi.org/10.1063/1.1655693>
50. Munnix S., Schmeits M. Electronic structure of tin dioxide surfaces // *Physical Review B*. – 1983. – Vol. 27. – P. 7624. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.7624>
51. Chiodini N., Paleari A., DiMartino D., Spinolo G. SnO<sub>2</sub> nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: A wide-band-gap quantum-dot system // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 81. – P. 1702–1704. <https://doi.org/10.1063/1.1503154>
52. 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. – Vol. 79. – P. 7983–7990. <https://doi.org/10.1063/1.362349>
53. 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. – Vol. 104. – P. 064701. <https://doi.org/10.1063/1.2980326>
54. Godinho K.G., Walsh A., Watson G.W. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO<sub>2</sub> // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113, – P. 439–448. <https://doi.org/10.1021/jp807753t>
55. Her Y.C., Wu J.Y., Lin Y.R., Tsai S.Y. Low-temperature growth and blue luminescence of SnO<sub>2</sub> nanoblades //

- Applied physics letters. – 2006. – V. 89. – P. 043115.  
<https://doi.org/10.1063/1.2235925>
56. Rani S., Roy S., Karar N., Bhatnagar M. Structure, microstructure and photoluminescence properties of Fe doped SnO<sub>2</sub> thin films // Solid state communications. – 2007. – Vol. 141. – P. 214–218.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.10.036>
57. 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. – Vol. 79. – P. 7983–7990.  
<https://doi.org/10.1063/1.362349>
58. 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. – Vol. 6. – P. 095321.  
<https://doi.org/10.1063/1.4964313>
59. Duan J., Gong J., Huang H., Zhao X., Cheng G., Yu Z., Yang, S. Multifunctional structures of SnO<sub>2</sub> nanobelts // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18. – P. 055607.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/5/055607>
60. Zhang, L., Ge S., Zuo Y., Zhang B., Xi L. Influence of oxygen flow rate on the morphology and magnetism of SnO<sub>2</sub> nanostructures // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – P. 7541–7547.  
<https://doi.org/10.1021/jp9065604>
61. Hu J.Q., Bando Y., Liu Q.L., Golberg D. Laser-ablation growth and optical properties of wide and long single-crystal SnO<sub>2</sub> ribbons // Advanced Functional Materials. – 2003. – Vol. 13. – P. 493–496.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200304327>
62. Cheng B., Russell J.M., Shi, Zhang L., E.T. Samulski. Large-scale, solution-phase growth of single-crystalline SnO<sub>2</sub> nanorods // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – Vol. 126. – P. 5972–5973.  
<https://doi.org/10.1021/ja0493244>

### **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПРОВОЛОК ДИОКСИДА ОЛОВА В ТРЕКОВОМ ТЕМПЛЭЙТЕ SiO<sub>2</sub>/Si**

**Д. А. Джунисбекова\*, А. К. Даулетбекова, З. К. Баймуханов, А. Д. Акылбекова,  
Г. М. Аралбаева, А. Б. Базарбек, Ж. К. Койшыбаева**

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

*\*E-mail для контактов: diana911115@gmail.com*

Данная работа представляет исследование структурных, оптических и электрических характеристик нанопроволок диоксида олова (SnO<sub>2</sub>) полученных методом химического осаждения (ХО) в трековый темплэйт SiO<sub>2</sub>/Si (темплэйтный синтез). Латентные треки в слое SiO<sub>2</sub> создавались путем облучения быстрыми тяжелыми ионами (БТИ) Хе при энергии 200 МэВ с флюенсом  $\Phi = 10^8$  см<sup>-2</sup> и последующим травлением в 4% водном растворе фтористоводородной кислоты (HF). Выбранный метод ХО широко распространен для осаждения нанопроволок полупроводниковых оксидов в нанопорах SiO<sub>2</sub>. Метод ХО является экономически эффективным, так как не требует специального оборудования для осаждения нанопроволок. Для осуществления осаждения применяется раствор координационного соединения металла и восстановителя. Для анализа заполнения пор после процесса ХО, морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего микроскопа Zeiss Crossbeam 540. Кристаллографическая структура наноструктур SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si с заполнением нанопор SnO<sub>2</sub> исследовали методом рентгеновской дифракции. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводят на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab. В результате была получена наногетероструктура SnO<sub>2</sub>-НП/SiO<sub>2</sub>/Si с орторомбической кристаллической структурой нанопроволок SnO<sub>2</sub>. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при возбуждении светом с длиной волны 240 нм с использованием спектрофлуориметра CM2203 (Solar). Разложение на гауссианы спектра фотолюминесценции структур SnO<sub>2</sub>-НП/SiO<sub>2</sub>/Si, показали, что они имеют низкую интенсивность, которая обусловлена в основном наличием таких дефектов как кислородные вакансии, междоузельное олово или олово с поврежденными связями. Исследование электрических характеристик проводилось с использованием потенциостата VersaStat 3 (Ametek). Измерение ВАХ показало, что полученная наногетероструктура SnO<sub>2</sub>-НП/SiO<sub>2</sub>/Si содержит массивы p-n переходов.

**Ключевые слова:** *трековый темплэйт SiO<sub>2</sub>/Si, химическое осаждение, нанопроволоки SnO<sub>2</sub>, диоксид олова, темплэйтный синтез.*

**SYNTHESIS AND STUDY OF OPTICAL, ELECTRICAL PROPERTIES  
OF TIN DIOXIDE NANOWIRES IN A SiO<sub>2</sub>/Si TRACK TEMPLATE**

**D. A. Junisbekova\***, A. K. Dauletbekova, Z. K. Baimukhanov, A. D. Akylbekova,  
G. M. Aralbayeva, A. B. Bazarbek, Zh. K. Koishybayeva

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

*\*E-mail for contacts: diana911115@gmail.com*

This work presents a study of the structural, optical and electrical characteristics of tin dioxide (SnO<sub>2</sub>) nanowires obtained by chemical deposition (CD) into a SiO<sub>2</sub>/Si track template (template synthesis). Latent tracks in the SiO<sub>2</sub> layer were created by irradiation with swift heavy ions (SHI) of Xe at an energy of 200 MeV with a fluence of  $\Phi = 10^8 \text{ cm}^{-2}$  and subsequent etching in a 4% aqueous solution of hydrofluoric acid (HF). The chosen CD method is widely used for the deposition of semiconductor oxide nanowires in SiO<sub>2</sub> nanopores. The CD method is cost-effective because it does not require special equipment for deposition of nanowires. To carry out deposition, a solution of a coordination compound of a metal and a reducing agent is used. To analyze the filling of pores after the CD process, the surface morphology of the samples was studied using a Zeiss Crossbeam 540 scanning microscope. The crystallographic structure of SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si nanostructures with SnO<sub>2</sub> nanopore filling was studied by X-ray diffraction. X-ray diffraction analysis (XRD) is carried out on a Rigaku SmartLab X-ray diffractometer. As a result, a SnO<sub>2</sub>-NW/SiO<sub>2</sub>/Si nanoheterostructure with an orthorhombic crystal structure of SnO<sub>2</sub> nanowires was obtained. Photoluminescence (PL) spectra were measured upon excitation with light at a wavelength of 240 nm using a CM2203 spectrofluorimeter (Solar). Gaussian decomposition of the photoluminescence spectrum of SnO<sub>2</sub>-NW/SiO<sub>2</sub>/Si structures showed that they have low intensity, which is mainly due to the presence of defects such as oxygen vacancies, interstitial tin or tin with damaged bonds. Electrical characterization studies were performed using a VersaStat 3 potentiostat (Ametek). Measurement of the current-voltage characteristic showed that the resulting SnO<sub>2</sub>-NW/SiO<sub>2</sub>/Si nanoheterostructure contains arrays of p-n junctions.

**Keywords:** *SiO<sub>2</sub>/Si track template, chemical deposition, SnO<sub>2</sub> nanowires, tin dioxide, template synthesis.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-74-83>

УДК 53.538.97; 53.539.1.07

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СЕГРЕГАЦИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Б. С. Аманжулов<sup>1,2\*</sup>, И. А. Иванов<sup>1,2</sup>, А. Е. Рыскулов<sup>1</sup>, В. В. Углов<sup>3</sup>,  
А. Е. Курахмедов<sup>1,2</sup>, А. Д. Сапар<sup>1,2</sup>, Е. О. Унгарбаев<sup>1,2</sup>, М. В. Колобердин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

\*E-mail для контактов: amanzhulov\_bs\_1@enu.kz

В данном исследовании была изучена радиационная сегрегация в высокоэнтропийных сплавах (ВЭС) CoCrFeNi, CoCrFeMnNi, облученных ионами гелия He<sup>2+</sup> с энергией 40 кэВ при комнатной температуре. Изменения концентраций элементов ВЭС и их распределений по глубине изучались методами Резерфордского обратного рассеяния (РОР) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерения методами РОР и ЭДС показали, что необлученные ВЭС обладают близким к эквиаtomному составом, где средняя концентрация для CoCrFeNi равна 24,8 атомных процентов (ат.%), а для CoCrFeMnNi – 20 ат.%. Результаты ЭДС существенно отличались от РОР в концентрациях Ni/Co, и указали на отсутствие значительных изменений распределения элементов в обоих ВЭС после облучения. Согласно данным РОР, наибольшие изменения концентраций при облучении в обоих ВЭС относятся к обогащению атомами Ni. В CoCrFeNi при облучении наибольшей сегрегации подвергаются атомы Ni/Co, а в CoCrFeMnNi значительно меняются концентрации Ni/Co/Fe. В CoCrFeMnNi сильнее чем в CoCrFeNi проявилось изменение концентраций элементов с ростом флюенса облучения. В CoCrFeMnNi изменения концентраций всех элементов при обоих флюенсах достигали 0,5–17% (0,1–3,1 ат.%) и превысили изменения в CoCrFeNi, достигавшие 2–11% (0,5–1,9 ат.%). Было установлено, что устойчивость к сегрегации при облучении ионами гелия в данных условиях у CoCrFeMnNi была ниже, чем у CoCrFeNi. В обоих ВЭС изменения концентраций Co, Fe, Cr, Mn были значительно меньше, чем изменения около стоков и кластеров дефектов при облучении ионами никеля со схожими дозами в других исследованиях при температурах близких к температуре полуплавления никелевых ВЭС. Исследование методом РОР показало равномерное распределение атомов по глубине и устойчивость к сегрегации в CoCrFeNi, CoCrFeMnNi при облучении ионами гелия.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, радиационная стойкость, сегрегация, Резерфордское обратное рассеяние, элементный анализ, ускоритель.

### ВВЕДЕНИЕ

Конструкционные материалы для активной зоны и защиты ядерных реакторов IV-го поколения должны обладать повышенной устойчивостью к радиационным повреждениям при облучении ядрами продуктов деления, нейтронами и гелием с дозами до 100–200 смещений-на-атом (сна) и повышенными температурами до около 750–1000 °С [1, 2]. Радиационная сегрегация – значительное обогащение областей материала одними составляющими элементами и уменьшение концентрации других элементов этого же материала, при облучении, что может привести к распаду твердого раствора [1, 3]. Она может привести к коррозионному растрескиванию в аустенитных сталях [4], радиационному упрочнению и охрупчиванию [3] конструкционных материалов. Радиационная сегрегация протекает около скоплений дефектов и мест их поглощения (стоков), таких как границы зерен, дислокационные петли, когда поток дефектов и примесей твердого раствора к стокам и скоплениям дефектов неравномерен [1, 3]. Облучение при высоких температурах усиливает этот процесс за счет ускоренной диффузии атомов раствора и примесей и

усиленного образования дефектов [3]. Из-за различий в скорости обмена с вакансиями или передвижения атомов с междоузлиями, преобладает поток и накопление атомов определенного элемента [1]. При облучении сталей, может происходить сегрегация Ni и Mn, которые могут образовывать кластеры около дислокационных петель из междоузловых атомов. Рост количества данных кластеров при высоких потоках облучающих частиц связывают с усиленным образованием дислокационных петель [4]. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются альтернативой таким конструкционным материалам как аустенитные стали, так как имеют повышенную стойкость к радиационному упрочнению, образованию вторичных фаз, гелиевому набуханию и сегрегации [3].

ВЭС – сплавы, состоящие из пяти и более металлов, где атомные концентрации каждого элемента не менее 5–35 ат.% и энтропия смешения  $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,5R$  для ВЭС,  $1,0 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 1,5R$  для среднеэнтропийных сплавов (СЭС), где  $R$  – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К) [5]. В данной статье, как и в литературе, оба сплава CoCrFeNi, CoCrFeMnNi будут обозначены как ВЭС, так как обладают схожими

свойствами, несмотря на то что  $\Delta S_{\text{mix}} \approx 1,37R$  для  $\text{CoCrFeNi}$ . Важно изучить изменение элементного распределения разных ВЭС при разных температурах, дозах и ионах для понимания развития как микро-, так и макроскопических свойств материалов для ядерной энергетики при облучении.

Наиболее распространенные в исследованиях радиационной сегрегации ВЭС методы: просвечивающая растровая электронная микроскопия – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (ПРЭМ-СХПЭЭ) [6], просвечивающая растровая электронная микроскопия – энергодисперсионная спектроскопия (ПРЭМ-ЭДС) [7], атомно-зондовая томография (АЗТ) [8], растровая электронная микроскопия – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (РЭМ-ЭДС). Но в первых трех методах используется сфокусированный ионный пучок для модификации поверхности образцов [9]. Также применялась позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС), с помощью которой было обнаружено упорядочивание и сегрегация Ni около вакансий в 2–4 компонентных концентрированных твердых растворах на основе Ni, Co, Fe, Cr, но этот метод ограничен ближней парой десятков атомов [10]. Резерфордовское обратное рассеяние с каналированием позволяет отслеживать дефекты кристаллов, так как в облученных сплавах растет выход обратно рассеянных ионов [3].

Обычный метод Резерфордовского обратного рассеяния (РОР) без каналирования для анализа состава ВЭС используется редко, хотя он тоже позволяет достаточно точно определять распределение тяжелых элементов в образце из более легких элементов в объемных образцах [9, 11]. РОР имеет ряд преимуществ перед другими методами элементного анализа. РОР является неразрушающим методом анализа, особенно для конструкционных материалов [12, 13]. Для количественного анализа не обязательно наличие изученных эталонов. РОР на ионах азота  $\text{N}^{14+}$  имеет улучшенное разрешение по массе и по глубине для широкого диапазона тяжелых элементов, например, от Ti ( $A=48$  атомных единиц массы (а.е.м.)), Fe ( $A=56$  а.е.м.), и до W ( $A=184$  а.е.м.) по сравнению с РОР с помощью протонов и гелия [12, 14]. Высокая кинетическая энергия ускоренных ионов равная 14 МэВ и большее сечение рассеяния в данном диапазоне элементов, позволяют получить более высокий выход обратно рассеянных частиц для тяжелых элементов.

РЭМ-ЭДС (далее ЭДС) обладает лучшим плоскостным разрешением по сравнению с РОР и может его дополнять. Диаметр пучка на мишени при РОР достигает 2 мм, а разрешение по глубине в РОР с использованием ионов кислорода с энергией 20 МэВ может достигать 400 ангстрем (Å) для глубины 1 мкм в мишени из Ni [12]. Диаметр электронного пучка ЭДС находится в диапазоне 0,1–1 мкм [15]. Для ЭДС при ускоряющем напряжении 30 кВ, в железе глубина ге-

нерации рентгеновского излучения достигает 2–5 мкм, а при напряжении 15 кВ эта глубина для меди равна около 0,6 мкм [16, 17]. Таким образом значения концентрации при ЭДС могут отличаться так как средняя концентрация определяется по большей глубине и в плоскости меньшего размера, чем ЭДС.

Как было упомянуто выше, устойчивость к радиационной сегрегации у ВЭС  $\text{CoCrFeNi}$ ,  $\text{CoCrFeMnNi}$  выше, чем у традиционных конструкционных материалов, таких как сталь 304 и сплав Fe-Ni-Cr [3, 9]. Но, во-первых, исследования радиационной сегрегации ВЭС при облучении ионами гелия встречаются реже, чем при облучении тяжелыми ионами [9]. Во-вторых, метод РОР имеет преимущества перед другими приведенными методами элементного анализа: быстрый набор данных со сменой образцов без открытия камеры, возможность изучения поверхностного слоя объемных образцов без их разрушения и специальной подготовки, возможность применения на ускорителе, произведем облучение материала. В данном исследовании были выбраны методы РОР и ЭДС благодаря их неразрушающему анализу, и возможности быстрого и точного определения распределения элементов по глубине и их концентрации в образцах ВЭС  $\text{CoCrFeNi}$ ,  $\text{CoCrFeMnNi}$ . С целью определения степени сегрегации ВЭС были облучены ионами гелия, и были сравнены распределения и концентрации составляющих элементов до и после облучения, а также относительно литературных данных по ВЭС.

#### МЕТОДЫ

Образцы ВЭС  $\text{CoCrFeNi}$ ,  $\text{CoCrFeMnNi}$  и чистого Ni были изготовлены в Пекинском Технологическом Институте следующим методом [18]. Слитки ВЭС были получены методом дуговой плавки порошков чистых металлов (до 99,9%) в высокочистой атмосфере аргона. Далее, для образования однородных зерен, слитки подверглись отжигу при температуре 1150 °С в течение 24 часов. Затем образцы прошли холодную прокатку до понижения толщины слитков на 85%, с последующим отжигом при 1150 °С в течение 72 часов для уменьшения напряжений, вызванных прокаткой. Размеры образцов составляли 5,0×5,0×1,5 мм.

Состав и распределение элементов по глубине в ВЭС  $\text{CoCrFeNi}$ ,  $\text{CoCrFeMnNi}$  были изучены на циклотроне ДЦ-60 (Астанинский филиал Института Ядерной Физики, Астана, Казахстан) методом РОР на коллимированном пучке ионов азота  $^{14}\text{N}^{2+}$  с энергией 14 МэВ. Обратно рассеянные ионы регистрировались полупроводниковым поверхностно-барьерным Au-Si детектором. Площадь детектора РОР – 50 мм<sup>2</sup>, разрешение энергии РОР детектора  $\approx 11$  кэВ. Угол регистрации РОР составлял 20° от пучка ионов и нормали к мишени (угол рассеяния 160°). Относительная погрешность элементных концентраций ВЭС составляла менее 6% и была рассчитана из данных эксперимента. Также был произведен ЭДС ана-

лиз поверхности ВЭС на установке Röntec сопряженной с растровым электронным микроскопом LEO1455VP. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, использовался полупроводниковый энергодисперсионный Si (Li) детектор. Относительная погрешность ЭДС составляла менее 5%.

ВЭС CoCrFeNi, CoCrFeMnNi и чистый Ni были облучены ионами He<sup>2+</sup> с энергией 40 кэВ на циклотроне ДЦ-60, с флюенсами №1 ( $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и №2 ( $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ). Спектры обратно рассеянных частиц обрабатывались в программе Rutherford universal manipulation program (RUMP) [19] и был построен теоретический спектр POP (красная линия), соответствующий экспериментальному спектру (черная линия). Концентрационный профиль элементов в программе RUMP представляется в форме последовательного чередования слоёв варьируемой толщины и состава.

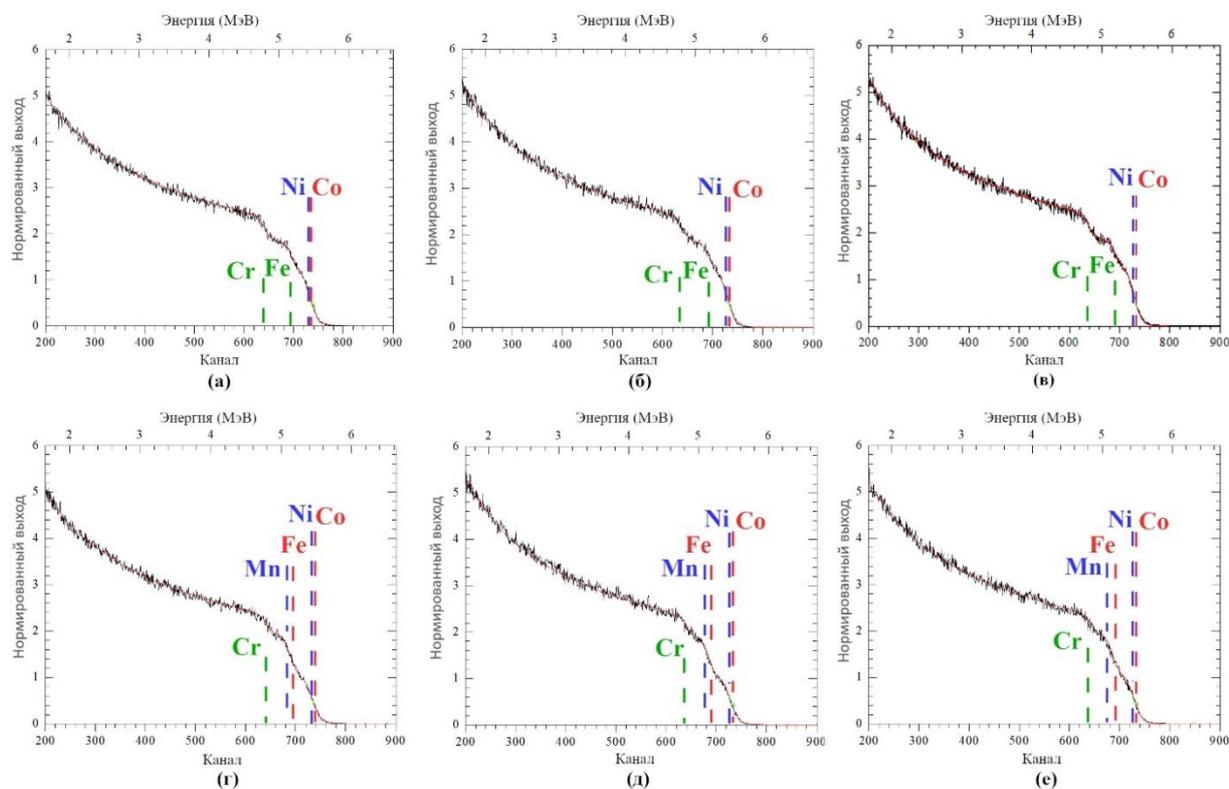
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам POP, представленным на рисунке 1 и расчетам в RUMP, в исходных образцах сплавов CoCrFeNi, CoCrFeMnNi распределение элементов Ni, Co, Fe, Cr, Mn по глубине до 1 мкм в соответствующих образцах равномерное. На это указывает то, что экспериментальные спектры POP (черная линия) совпадают с рассчитанными в программе RUMP (красная линия). Небольшие отклонения от рассчитанных линий спектров связаны с ограничени-

ями по определению концентраций элементов со схожими массами для POP.

Результаты анализа методом POP представлены в таблицах 1 и 2. В исходных образцах сплавов CoCrFeNi, CoCrFeMnNi концентрация элементов близка к эквиатомной. Средняя концентрация для исходных CoCrFeNi составляет 24,8 ат.%, а для CoCrFeMnNi – 20 ат.%. Результаты POP для CoCrFeNi, CoCrFeMnNi показывают незначительное изменение концентрации элементов в облученных образцах, но распределение элементов остается однородным по всей анализируемой глубине.

На рисунке 2, ЭДС карта демонстрирует однородное распределение элементов Ni, Co, Fe, Cr, Mn в приповерхностном слое в CoCrFeMnNi. Как видно из таблиц 1 и 2, значения концентраций исходных образцов CoCrFeNi, CoCrFeMnNi, полученные методом POP, схожи со значениями из метода ЭДС. Анализ ЭДС подтверждает равномерное распределение элементов в поверхностном слое в данных ВЭС. Результаты ЭДС в таблицах 1 и 2 показали, что ВЭС являются эквиатомными с концентрациями каждого элемента равными приблизительно 25 ат.% для CoCrFeNi и 20 ат.% для CoCrFeMnNi соответственно. Однако для Ni, Co различия в концентрациях между POP и ЭДС достигают 26% (6,4 ат.%) для CoCrFeNi и до 14% (2,8 ат.%) для CoCrFeMnNi в исходных образцах.



красная линия – спектр RUMP, черная линия – экспериментальный POP спектр

Рисунок 1. Спектры POP (а–в) CoCrFeNi и (г–е) CoCrFeMnNi, (а, г) – исходные, (б, д) – облученные флюенсом  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , (в, е) –  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

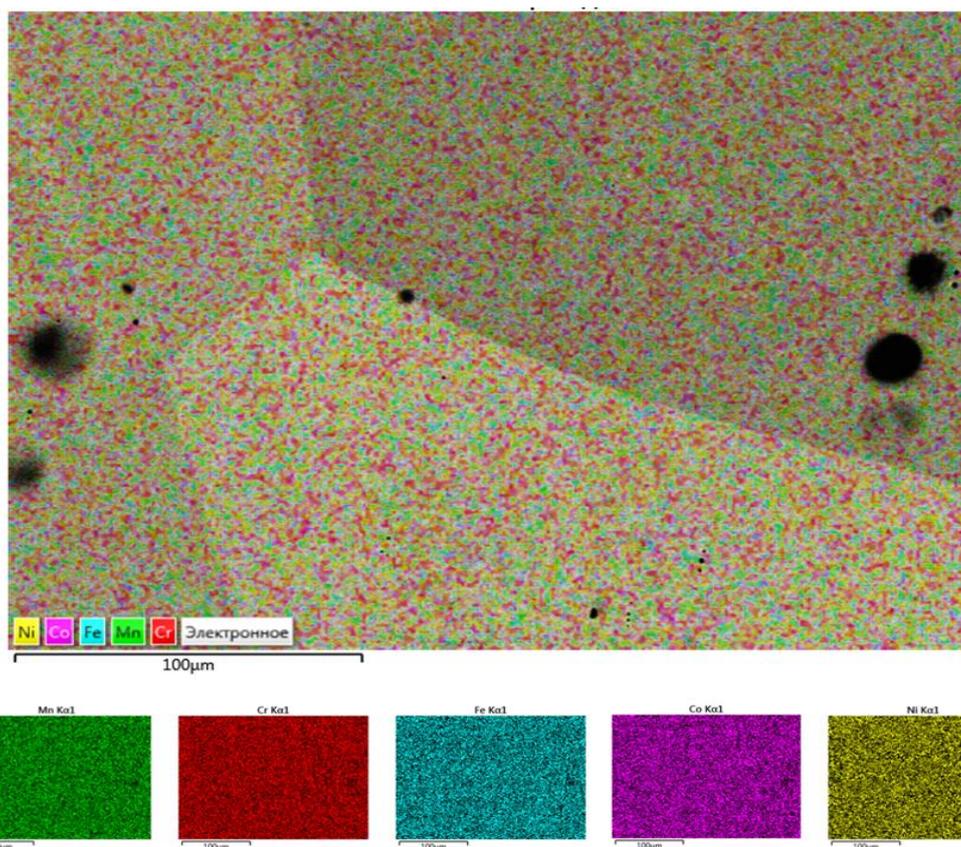
**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СЕГРЕГАЦИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ**

*Таблица 1. Концентрации элементов в исходных и облученных ионами He<sup>2+</sup> при 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> (флюенс 1) и 2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> (флюенс 2) ВЭС CoCrFeNi, полученные с помощью РОР и ЭДС*

Образцы	Концентрация элементов, ат.%			
	Ni	Co	Fe	Cr
CoCrFeNi (исходный) (РОР)	17,9±1,1	28,9±1,7	26,2±1,6	26,0±1,6
CoCrFeNi (5·10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup> ) (РОР)	19,8±1,2	27,5±1,7	27,7±1,7	25,0±1,5
CoCrFeNi (2·10 <sup>17</sup> см <sup>-2</sup> ) (РОР)	18,5±1,1	31,0±1,9	25,0±1,5	25,5±1,5
CoCrFeNi (исходный) (ЭДС)	24,32±1,22	24,69±1,23	25,27±1,26	25,72±1,29
CoCrFeNi (5·10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup> ) (ЭДС)	24,41±1,22	24,84±1,24	24,98±1,25	25,78±1,29
CoCrFeNi (2·10 <sup>17</sup> см <sup>-2</sup> ) (ЭДС)	24,4±1,22	24,61±1,23	25,46±1,27	25,52±1,28

*Таблица 2. Концентрации элементов в исходных и облученных ионами He<sup>2+</sup> при 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> (флюенс 1) и 2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> (флюенс 2) ВЭС CoCrFeMnNi, полученные с помощью РОР и ЭДС*

Образцы	Концентрация элементов, ат.%				
	Ni	Co	Fe	Cr	Mn
CoCrFeMnNi (исходный) (РОР)	17,9±1,1	22,3±1,3	17,9±1,1	20,0±1,2	21,9±1,3
CoCrFeMnNi (5·10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup> ) (РОР)	19,6±1,2	18,8±1,1	18,3±1,1	21,3±1,3	22,0±1,3
CoCrFeMnNi (2·10 <sup>17</sup> см <sup>-2</sup> ) (РОР)	21,0±1,3	19,7±1,2	20,6±1,2	18,4±1,1	20,3±1,2
CoCrFeMnNi (исходный) (ЭДС)	19,78±0,99	19,52±0,98	19,80±0,99	20,34±1,02	20,56±1,03
CoCrFeMnNi (5·10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup> ) (ЭДС)	19,45±0,97	19,73±0,99	20,04±1,00	20,36±1,02	20,42±1,02
CoCrFeMnNi (2·10 <sup>17</sup> см <sup>-2</sup> ) (ЭДС)	19,46±0,97	19,63±0,98	19,79±0,99	20,49±1,02	20,63±1,03



*Рисунок 2. Карты распределения элементов в исходном ВЭС CoCrFeMnNi, полученные с помощью ЭДС*

Одна из возможных причин разных концентраций Ni, Co в двух методах – это обнаружение углерода на первоначальных спектрах ЭДС, что может быть связано с частичным загрязнением поверхности, поэто-

му был проведен новый расчет без углерода. Темные пятна на ЭДС карте наиболее вероятно содержат углерод или оксиды [20] или являются геометрически дефектами. Другая причина – это большая локаль-

ность и лучшее разрешение по плоскости, так как измерения ЭДС проводятся в разных точках образцов и в меньшем масштабе, а неровности в поверхности образцов могут внести ошибки в ПОР [12]. Третья причина – близкие массы элементов ВЭС. Энергетическое разрешение детектора ПОР в 11 кэВ позволяет обнаружить и различить Ni, Co, хотя они находятся близко на спектре и разница в энергиях обратно рассеянных частиц около поверхности равна около 20 кэВ. Для сигналов Fe и Mn разница в энергиях равна 89 кэВ, а между другими элементами эта разница значительно выше, что позволяет различать эти элементы с достаточной точностью. Также, в энергетическое разрешение ПОР вносит вклад разброс потерь энергии ионами, однако этот вклад около поверхности считается минимальным.

Согласно таблицам 1 и 2, в CoCrFeNi при облучении наибольшим изменениям подверглись концентрации Ni/Co, а в CoCrFeMnNi наибольшими были изменения концентраций Ni/Co/Fe. Концентрации атомов оставшихся элементов соответствующих ВЭС менялись в пределах погрешностей измерений. Для вычисления изменения концентрации использовалась формула:

$$\Delta c = \frac{(c_{\text{облуч}} - c_{\text{исх}})}{c_{\text{исх}}}, \quad (1)$$

где  $c_{\text{облуч}}$  – концентрация элемента в сплаве после облучения (ат. %);  $c_{\text{исх}}$  – концентрация элемента в необлученном исходном сплаве (ат. %). Наибольшее изменение концентрации элементов составляющих ВЭС при облучении He<sup>2+</sup> приходится на CoCrFeMnNi и равно  $\Delta c_{\text{Ni}} \approx 17\%$  (3,1 ат. %) для Ni относительно необлученного образца при флюенсе  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . При облучении ионами гелия с малым флюенсом  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в CoCrFeNi максимальное изменение концентрации относительно необлученного образца обнаружено для Ni и равно  $\Delta c_{\text{Ni}} \approx 11\%$  (1,9 ат. %).

Из таблиц 1 и 2, видно, что при обоих флюенсах в CoCrFeMnNi изменения концентраций Ni, Co, Fe, Cr, Mn превысили изменения в CoCrFeNi и менялись в диапазоне 0,5–17% (0,1–3,1 ат. %) против 2–11% (0,5–1,9 ат. %) в CoCrFeNi. При облучении с малым флюенсом, в CoCrFeNi концентрации Ni, Fe увеличились от исходных необлученных на  $\Delta c_{\text{Ni}} \approx 11\%$  и  $\Delta c_{\text{Fe}} \approx 6\%$ , которые превысили изменения в CoCrFeMnNi. С ростом флюенса до  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , изменения концентраций Ni, Fe в CoCrFeNi значительно уменьшились: содержание никеля увеличилось на  $\Delta c_{\text{Ni}} \approx 3\%$ , а содержание железа упало на  $\Delta c_{\text{Fe}} \approx 5\%$ . В CoCrFeNi при низком флюенсе происходило обогащение Ni/Fe и уменьшение Co/Cr, которое с увеличением флюенса сменилось на обогащение Ni/Co и уменьшение Fe/Cr.

В CoCrFeMnNi при облучении с флюенсом  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , произошло обогащение Ni, Fe на  $\Delta c_{\text{Ni}} \approx 9\%$  и  $\Delta c_{\text{Fe}} \approx 2\%$  соответственно. В CoCrFeMnNi при повышении флюенса изменения концентраций Ni, Fe уве-

личились в несколько раз, произошло обогащение на  $\Delta c_{\text{Ni}} \approx 17\%$  и  $\Delta c_{\text{Fe}} \approx 15\%$  соответственно. Наибольшее изменение концентрации Co среди двух ВЭС относилось к его уменьшению равному  $\Delta c_{\text{Co}} \approx 16\%$  при облучении CoCrFeMnNi при флюенсе  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Изменение концентрации Cr в CoCrFeMnNi при максимальном флюенсе составляет всего  $\Delta c \approx 8\%$  (1,6 ат. %). В CoCrFeMnNi при низком флюенсе происходило обогащение Ni/Fe/Cr и уменьшение Co. С увеличением флюенса обогащение Ni/Fe усилилось, а концентрации Co/Cr/Mn уменьшились.

В пятикомпонентном ВЭС CoCrFeMnNi сильнее, чем в CoCrFeNi, проявилось изменение концентраций элементов с ростом флюенса до  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  – изменения концентраций Ni, Co, Fe, Cr, Mn выросли в амплитуде до 7–17% (1,6–3,1 ат. %) по сравнению с необлученным состоянием. В CoCrFeNi изменения концентраций уменьшились в амплитуде до 2–7% (0,5–2,1 ат. %) с увеличением флюенса. Таким образом, CoCrFeNi проявил большую устойчивость к сегрегации, чем CoCrFeMnNi.

Изменения концентраций в CoCrFeNi, CoCrFeMnNi могут быть объяснены двумя основными факторами. Во-первых, диффузию атомов твердого раствора ВЭС связывают с обратным эффектом Киркендалла. Атомы Ni движутся вместе с межузловыми дефектами, а атомы Fe перемещаются за счет обмена с вакансионными дефектами и скорость диффузии этих дефектов зависит от локального состава около атомов [9]. Энергии миграции для элементов с помощью междоузлий в NiCoFeCr схожи, но энергетический барьер миграции через вакансии ниже для Fe/Cr, чем для Ni/Co [21]. Искажения решетки и различающаяся конфигурация электронов *d*-оболочек влияют на перемещение атомов твердого раствора и дефектов при облучении ионами никеля и гелия [22]. Как и в системах Fe–Cr–Ni, из-за больших коэффициентов диффузии Cr/Mn, их концентрация около стоков, например границ зерен, уменьшаются, а более медленные Ni и Co накапливаются [3, 4, 7]. Значительный рост Ni, флуктуации Co/Fe, малое изменение Mn/Cr также вероятно связаны с улучшенной рекомбинацией вакансий/междоузлий в ВЭС [6].

Во-вторых, образование пузырьков гелия может влиять на распределение дефектов и атомов ВЭС. При облучении ионами гелия при 700 °С, на картах ЭДС было обнаружено, что V скапливался, а Ti, Ta, Nb уменьшались в концентрации около гелиевых пузырьков в TiVNbTa, где сегрегация была сильнее чем в TiVTa и V-4Cr-4Ti сплавах [23]. В NiCoFeCrMn размер гелиевых пузырьков меньше, а плотность выше, чем в чистом Ni, так как атомы гелия и вакансии менее подвижны из-за деформированной решетки [24]. Плотность гелиевых пузырьков в CoCrFeMnNi и FeCoNiCr растет с флюенсом ионов гелия при облучении [24, 25]. Из-за связи атомов He с вакансиями и образования кластеров, диффузия атомов Co через вакансионный механизм затрудняется [9], и концен-

трация Co понижена при низком флюенсе, а при более высоком флюенсе количество вакансий растёт, и доля Co увеличивается. Меньшие изменения концентраций в CoCrFeNi при более высоком флюенсе  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  вероятно связаны с большим количеством имплантированного гелия, который ослабляет сегрегацию по вакансионному пути, за счёт диффузии через вакансии и образования кластеров.

CoCrFeNi и CoCrFeMnNi имеют схожие механизмы образования дефектов, но сегрегация зависит от совокупности факторов. Несмотря на схожие расчётные радиационные повреждения, более высокую энтропию смешения и искажение решетки в CoCrFeMnNi по сравнению с CoCrFeNi, сегрегация в пятикомпонентном ВЭС более выражена. Из расчётов SRIM-2013 (Stopping and Range of Ions in Matter) [26] для NiCoFeCr, NiCoFeCrMn для условий облучения в данном исследовании, наибольшие дозы повреждения и дозы имплантации атомов гелия приблизительно равны для обоих ВЭС и приходятся на глубину около 140 нм. На данной глубине POP позволяет оценить влияние радиационных повреждений и имплантации гелия на распределение элементов ВЭС по глубине. В обоих ВЭС дозы повреждения увеличиваются с 6 сна до 23 сна, а концентрация имплантированного гелия увеличивается с 4,3 ат.% до 16 ат.% при росте флюенса с  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  [25]. Обе величины растут с флюенсом, что усиливает поток дефектов к данным стокам дефектов и сегрегацию в ВЭС. Но в CoCrFeMnNi плотность дислокаций стремительно увеличивается с ростом флюенса по сравнению с CoCrFeNi [25] и вносит дополнительный вклад в сегрегацию. Таким образом, подтверждается, что устойчивость к сегрегации зависит не только от сложности, но и от состава ВЭС.

Согласно результатам ЭДС в таблицах 1 и 2, концентрации элементов ВЭС не менялись или менялись в пределах погрешностей по сравнению с необлученными образцами при облучении ионами гелия. Наибольшее изменение концентрации согласно ЭДС обнаружено в CoCrFeMnNi, облученном гелием при флюенсе  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и относится к уменьшению концентрации никеля на 0,33 ат.% (1,67%) от необлученного образца.

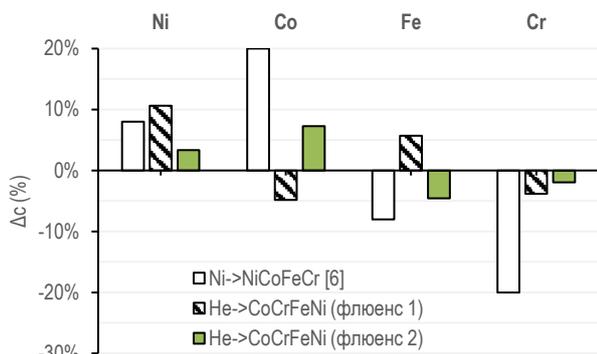
Минимальные изменения концентраций в ЭДС вероятно связаны с распределением кластеров дефектов и стоков дефектов в области сканирования, или ограничениями ЭДС. В ВЭС WTaCrV, до и после облучения ионами криптона при температуре 1073 К, ЭДС не обнаружил сегрегации элементов на поверхности, а с помощью метода АЗТ в разрезе около 25 нм была обнаружена сегрегация Cr, V на границах зерен [8]. В другой работе, согласно ПЭМ-ЭДС, при облучении NiCoFeCr ионами Ni при температурах 500–580 °С, сегрегация уменьшалась с 5–7 ат.% около поверхности, до 1–2 ат.% на глубине с большими расчётными повреждениями, и практически отсутствовала на наибольшей глубине, где радиационные

повреждения достигли минимума. Увеличение концентраций Fe/Cr в верхнем слое происходило за счёт значительной миграции через вакансии из более глубокой области. В верхнем слое, концентрации Ni/Co уменьшались из-за рекомбинации и отсутствия больших кластеров межузловых дефектов, а в более глубоком слое содержание Ni/Co увеличивалось из-за скопления около дислокаций и пустот. С увеличением дозы повреждений облучения, пустоты успевали формироваться ближе к поверхности, и сегрегация уменьшалась [21]. Дополнение POP и ЭДС другим методом, например ПЭМ могло бы прояснить такие причины сегрегации, как например кластеры дефектов.

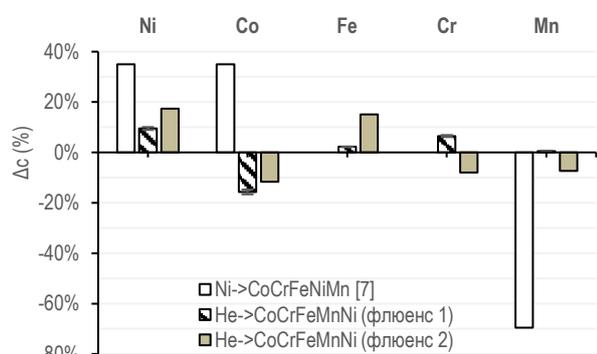
Рисунки 3а, б показывают, что изменения концентраций  $\Delta c$  при облучении меньше, чем в других исследованиях для радиационной сегрегации около областей дефектов и границ зерен при сравнимой дозе радиационных повреждений. В другой работе при облучении NiCoFeCr ионами  $\text{Ni}^{2+}$  с дозой повреждений 38 сна при температуре 773 К, анализ ПЭМ-СХПЭЭ показал значительный рост концентраций Ni/Co и падение концентраций Fe/Cr на значения до 20% от исходных около дислокационных петель [6]. Как видно из результатов POP в таблице 1 и рисунке 3а, в образцах CoCrFeNi данного исследования изменения концентраций  $\Delta c$  для двух флюенсов в 2–10 раза меньше, чем  $\Delta c$  облученного ионами никеля схожего сплава. Но для Ni в CoCrFeNi изменение при облучении гелием  $\Delta c$  в 1,3 раза выше, чем в сплаве, облученном ионами никеля. Наблюдалась схожая тенденция с обогащением Ni/Co и уменьшением Fe/Cr в CoCrFeNi, облученном высоким флюенсом ионов гелия в данной работе. Для ВЭС NiCoFeCrMn облученного ионами  $\text{Ni}^{2+}$  с максимальной дозой 2 сна при температуре 773 К, на глубине 0,5 мкм также были обнаружены значительные увеличение концентраций Ni/Co на 35% и уменьшение Mn на 70% около большеугольных границ зерен с помощью ПЭМ-ЭДС [7]. Рисунок 3б демонстрирует, что в образцах CoCrFeMnNi данного исследования изменения концентраций  $\Delta c$  для двух флюенсов до 2–10 раз меньше, чем в облученном никелем NiCoFeCrMn. В данном исследовании также наблюдался рост концентрации Ni, и падение концентрации Mn, но оно было значительно меньше для Mn.

Малые величины изменений концентраций в ВЭС CoCrFeNi, CoCrFeMnNi относительно других исследований связаны с рядом причин. Одна из причин – накопление и диффузия атомов гелия вместе с вакансиями, приводящие к образованию кластеров дефектов и пузырьков [25], и ослабление сегрегации по вакансионному пути. Вторая причина – это то, что температура в другой работе была близка к температуре полуплавления ВЭС равной 773 К в CoCrFeMnNi, которая способствует образованию вторичных фаз и сегрегации элементов [3]. Третья причина – рост плотности дислокаций с увеличением флюенса [18], кото-

рый приводит к увеличению потока атомов Ni с междоузлиями и Fe с вакансиями к местам поглощения, таким как скопления дислокаций. Но из-за замедленной диффузии элементов твердого раствора ВЭС и дефектов при комнатной температуре [3], этот эффект имеет меньшее влияние на сегрегацию. Четвертая причина – использование ионов гелия вместо никеля. Доля имплантированных атомов Ni в других исследованиях была менее 0,1 ат.% [6, 7], однако атомы никеля могли увеличить долю межузловых дефектов, что могло повлиять на диффузию и скопление атомов определенных элементов. Пятая причина – это ограничения по определению концентраций элементов со схожими массами для РОР, а именно для концентраций Ni и Co. Более того, в методе РОР не было возможности изучить локальное распределение элементов около таких мест, как границы зерен или дислокационные петли, хотя радиационная сегрегация около таких малых областей может значительно ухудшить механические свойства материала при длительном облучении за счет изменения развития дефектов [6]. Образование вторичных фаз не повлияло на сегрегацию, так как рентгеноструктурный анализ [18] показал присутствие только основной ГЦК фазы твердого раствора в обоих ВЭС до и после облучения.



а) облучение NiCoFeCr (около дислокационных петель) ионами никеля [6] и CoCrFeNi ионами He<sup>2+</sup>



б) облучение CoCrFeNiMn (около границ зерен) ионами никеля [7] и CoCrFeMnNi ионами He<sup>2+</sup>

Рисунок 3. Изменение концентраций Δc при облучении до 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> (флюенс 1) и 2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> (флюенс 2)

Таким образом, результаты РОР согласуются с ЭДС по однородному распределению элементов по поверхности ВЭС, и анализ РОР показывает равномерное распределение по глубине до 1 мкм. При облучении низкоэнергетическими ионами гелия в сплавах CoCrFeNi, CoCrFeMnNi имеются схожие тенденции изменения распределения элементов как при облучении никелем сравнимых доз повреждения, но сегрегация элементов минимальна.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был рассмотрен метод РОР для изучения стойкости ВЭС CoCrFeNi, CoCrFeMnNi к радиационной сегрегации при облучении ионами He<sup>2+</sup> с энергией 40 кэВ и флюенсами 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> и 2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Анализ результатов РОР показал, что состав необлученных ВЭС близок к эквиаtomному, где средняя концентрация для CoCrFeNi равна 24,8 ат.%, а для CoCrFeMnNi – 20 ат.%. Метод ЭДС обнаружил схожие с результатами РОР концентрации элементов в исходных образцах, значительно отличаясь лишь для Ni и Co. Разница в концентрациях между РОР/ЭДС вероятно связана с плоскостным разрешением и большей глубиной анализа ЭДС. Анализ с помощью ЭДС указал на отсутствие сегрегации при облучении.

При облучении CoCrFeNi наибольшее увеличение концентраций атомов происходит для атомов Ni и равно Δc≈11% (1,9 ат.%) относительно необлученного образца при 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. В CoCrFeMnNi изменения концентрации Ni достигают Δc≈17% (3,1 ат.%) при 2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. При облучении ионами гелия наибольшие изменения в CoCrFeNi относятся к Ni/Co, а в CoCrFeMnNi сильнее изменяются концентрации Ni/Co/Fe. Значительное обогащение Ni/Co/Fe и малое изменение Mn/Cr вероятно связаны с меньшей подвижностью атомов Ni/Co/Fe вместе с вакансиями и междоузлиями, что вызвано искажением решетки, улучшенной рекомбинацией вакансий/междоузлий, конфигурацией атомов решетки в ВЭС.

В CoCrFeMnNi сильнее, чем в CoCrFeNi, проявилось изменение концентраций элементов с ростом флюенса. В CoCrFeMnNi изменения концентраций при обоих флюенсах превысила изменения в CoCrFeNi и концентрации Ni, Co, Fe, Cr, Mn менялись в диапазоне 0,5–17% (0,1–3,1 ат.%) против 2–11% (0,5–1,9 ат.%) в CoCrFeNi. CoCrFeNi проявил большую устойчивость к сегрегации, чем CoCrFeMnNi, что объясняется большей плотностью дислокаций и гелиевых пузырьков в CoCrFeMnNi.

В целом, исследование РОР показало равномерное распределение атомов по глубине до 1 мкм и устойчивость к сегрегации при комнатной температуре в ВЭС CoCrFeNi, CoCrFeMnNi при облучении ионами гелия. Изменения концентраций Co, Fe, Cr, Mn были значительно меньше, чем при облучении тех же ВЭС ионами никеля со схожими дозами в других исследованиях. Это вероятно связано с более низкой температурой облучения, измерениями элементного

состава не около стоков и использованием ионов гелия. В дальнейшем следует исследовать сегрегацию при повышенных температурах облучения, а также изменение концентраций около границ зерен ВЭС и кластеров дефектов.

Метод РОР может использоваться для определения состава и распределения элементов ВЭС по глубине, применяться на том же ускорителе в короткий срок после облучения, не требуют модификации образца и может дополняться ЭДС и другими методами анализа состава и микроструктуры.

#### Финансирование

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP14872199) и Министерством энергетики Республики Казахстан (Программа BR23891530 «Развитие комплексных научных исследований в области ядерной и радиационной физики на базе казахстанских ускорительных комплексов»).

#### ЛИТЕРАТУРА/REFERENCES

1. Воеводин В. Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 2. – С. 10–22. [Voevodin V. N. Konstruktsionnye materialy yadernoy energetiki – vyzov 21 veka // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. – 2007. – No. 2. – P. 10–22. (In Russ.)]
2. Zinkle S. J., Was G. S. Materials challenges in nuclear energy // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61, No. 3. – P. 735–758.
3. Zhang Z., Armstrong D. E. J., Grant P. S. The effects of irradiation on CrMnFeCoNi high-entropy alloy and its derivatives // Progress in Materials Science. – 2022. – Vol. 123. – P. 100807.
4. Fukuya K. Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structural materials // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2013. – Vol. 50, No. 3. – P. 213–254.
5. High-Entropy Alloys / ed. by M. C. Gao, J.-W. Yeh, P. K. Liaw, Y. Zhang. Cham: Springer International Publishing, 2016. – 515 p.
6. Lu C., Yang T., Jin K., Gao N., Xiu P., Zhang Y., Gao F., Bei H., Weber W. J., Sun K., Dong Y., Wang L. Radiation-induced segregation on defect clusters in single-phase concentrated solid-solution alloys // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 127. – P. 98–107.
7. Barr C. M., Nathaniel J. E., Unocic K. A., Liu J., Zhang Y., Wang Y., Taheri M. L. Exploring radiation induced segregation mechanisms at grain boundaries in equiatomic CoCrFeNiMn high entropy alloy under heavy ion irradiation // Scripta Materialia. – 2018. – Vol. 156. – P. 80–84.
8. El-Atwani O., Li N., Li M., Devaraj A., Baldwin J. K. S., Schneider M. M., Sobieraj D., Wróbel J. S., Nguyen-Manh D., Maloy S. A., Martinez E. Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys // Science Advances. – 2019. – Vol. 5, No. 3. – P. eaav2002.
9. Zhang Y., Wang L., Weber W. J. Charged particles: Unique tools to study irradiation resistance of concentrated solid solution alloys // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – Vol. 140. – P. 260–276.
10. Tuomisto F., Makkonen I., Heikinheimo J., Granberg F., Djurabekova F., Nordlund K., Velisa G., Bei H., Xue H., Weber W. J., Zhang Y. Segregation of Ni at early stages of radiation damage in NiCoFeCr solid solution alloys // Acta Materialia. – 2020. – Vol. 196. – P. 44–51.
11. Pogrebnjak A. D., Yakushchenko I. V., Bondar O. V., Beresnev V. M., Oyoshi K., Ivasishin O. M., Amekura H., Takeda Y., Opielak M., Kozak C. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 679. – P. 155–163.
12. Chu W.-K. Backscattering spectrometry / W.-K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet. – New York: Academic Press, 1978. – 384 p.
13. Ташлыкova-Бушкевич И. И. Метод Резерфордского обратного рассеяния при анализе состава твердых тел / И. И. Ташлыкova-Бушкевич. – Минск: БГУИР, 2003. – 52 с. [Tashlykova-Bushkevich I. I. Metod Rezerfordovskogo obratnogo rasseyaniya pri analize sostava tverdykh tel / I. I. Tashlykova-Bushkevich. – Minsk: BGUIR, 2003. – 52 p. (In Russ.)]
14. Instrumentation for PIXE and RBS [Электронный ресурс]. – IAEA, 2000. – Режим доступа: [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te\\_1190\\_prn.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1190_prn.pdf). – Дата обращения: 24.05.2023.
15. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: в 6 т. / Под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. – Т. 3: Методы исследования структурно-фазового состояния материалов / Н. В. Волков, В. И. Скритный, В. П. Филиппов, В. Н. Яльцев – 808 с. [Fizicheskoe materialovedenie: Uchebnik dlya vuzov: V 6 t. / Pod obshchey red. B.A. Kalina. – M.: MIFI, 2008. – T. 3: Metody issledovaniya strukturno-fazovogo sostoyaniya materialov / N. V. Volkov, V. I. Skrytnyy, V. P. Filippov, V. N. Yal'tsev – 808 p. (In Russ.)]
16. Wassilkowska A., Czaplicka-Kotas A., Bielski A., Zielina M. An analysis of the elemental composition of micro-samples using EDS technique // Technical Transactions. Chemistry. – 2014. – No. 18. – P. 138–144.
17. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis / Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Lyman C. E., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. R. – 3rd ed. – Boston, MA: Springer US, 2003. – 689 p.
18. Amanzhulov B., Ivanov I., Uglov V., Zlotski S., Ryskulov A., Kurakhmedov A., Koloberdin M., Zdorovets M. Composition and Structure of NiCoFeCr and NiCoFeCrMn High-Entropy Alloys Irradiated by Helium Ions // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 10. – P. 3695.
19. Doolittle L. R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1985. – Vol. 9, No. 3. – P. 344–351.
20. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K. G., Kuběnová M., Raabe D., Eggeler G., George E. P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 112. – P. 40–52.
21. Fan Z., Zhong W., Jin K., Bei H., Osetsky Y. N., Zhang Y. Diffusion-mediated chemical concentration variation and void evolution in ion-irradiated NiCoFeCr high-entropy alloy // Journal of Materials Research. – 2021. – Vol. 36, No. 1. – P. 298–310.

22. Zhang Y., Wang X., Osetsky Y. N., Tong Y., Harrison R., Donnelly S. E., Chen D., Wang Y., Bei H., Sales B. C., More K. L., Xiu P., Wang L., Weber W. J. Effects of 3d electron configurations on helium bubble formation and void swelling in concentrated solid-solution alloys // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 181. – P. 519–529.
23. Jia N., Li Y., Huang H., Chen S., Li D., Dou Y., He X., Yang W., Xue Y., Jin K. Helium bubble formation in refractory single-phase concentrated solid solution alloys under MeV He ion irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. – 2021. – Vol. 550. – P. 152937.
24. Chen D., Tong Y., Li H., Wang J., Zhao Y. L., Hu A., Kai J. J. Helium accumulation and bubble formation in FeCoNiCr alloy under high fluence He<sup>+</sup> implantation // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – Vol. 501. – P. 208–216.
25. Huang S. S., Guan H. Q., Zhong Z. H., Miyamoto M., Xu Q. Effect of He on the irradiation resistance of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – Vol. 561. – P. 153525.
26. Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2010. – Vol. 268, No. 11–12. – P. 1818–1823.

## НИКЕЛЬ НЕГІЗІНДЕГІ ЖОҒАРЫ ЭНТРОПИЯЛЫҚ ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ РАДИАЦИЯЛЫҚ СЕГРЕГАЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ ҮШІН РЕЗЕРФОРДТЫҢ КЕРІ ШАШЫРАУЫ ӘДІСІН ҚОЛДАНУ

**Б. С. Аманжұлов<sup>1,2\*</sup>, И. А. Иванов<sup>1,2</sup>, А. Е. Рыскулов<sup>1</sup>, В. В. Углов<sup>3</sup>,  
А. Е. Курахмедов<sup>1,2</sup>, Ә. Д. Сапар<sup>1,2</sup>, Е. О. Оңғарбаев<sup>1,2</sup>, М. В. Колобердин<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> РМК «Ядролық физика институты», ҚР ЭМ, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> КЕАҚ «Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті», Астана, Қазақстан

<sup>3</sup> Беларусь мемлекеттік университеті, Минск, Беларусь Республикасы

\*Байланыс үшін E-mail: amanzhulov\_bs\_1@enu.kz

Бұл зерттеуде бөлме температурасында энергиясы 40 кэВ He<sup>2+</sup> гелий иондарымен сәулелендірілген CoCrFeNi, CoCrFeMnNi жоғары энтропиялық қорытпалардың (ЖЭҚ) радиациялық сегрегациясы зерттелді. ЖЭҚ-дың элементтерінің концентрацияларының өзгеруі және олардың тереңдікте таралуы Резерфордтың Кері Шашырауы (РКШ) және энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия (ЭДС) әдістерімен зерттелді. РКШ және ЭДС әдістерімен жасалған өлшеулер сәулелендірілмеген ЖЭҚ-дың эквиатомдық құрамға жақын екенін көрсетті, мұнда CoCrFeNi-дің орташа концентрациясы 24,8 атомдық пайыз (ат.%), ал CoCrFeMnNi үшін – 20 ат.%. ЭДС нәтижелері Ni/Co концентрацияларының РКШ-нан айтарлықтай ерекшеленді және сәулелендіруден кейін екі ЖЭҚ-да элементтердің таралуында елеулі өзгерістер болмағанын көрсетті. РКШ деректеріне сәйкес, екі ЖЭҚ-дың сәулелендіру кезінде концентрацияларының ең үлкен өзгерістері Ni атомдарымен байытылуына қатысты болғаны анықталды. CoCrFeNi-де сәулелендіру кезінде Ni/Co атомдары ең үлкен сегрегацияға ұшырайды, ал CoCrFeMnNi-де Ni/Co/Fe концентрациялары айтарлықтай өзгереді. CoCrFeMnNi-де сәулелендіру флюенсінің жоғарылауымен элементтерінің концентрациясының өзгеруі CoCrFeNi-ге қарағанда айқынырақ болды. CoCrFeMnNi-де екі флюенсте барлық элементтерінің концентрацияларының өзгерулері 0,5–17%-ға (0,1–3,1 ат.%) жетіп, CoCrFeNi-дегі 2–11%-дан (0,5–1,9 ат.%) асып түсті. Осы жағдайларда гелий иондарымен сәулелендіру кезінде сегрегацияға төзімділіктің CoCrFeMnNi үшін CoCrFeNi-ге қарағанда төмен екендігі анықталды. CoCrFeNi және CoCrFeMnNi-де Co, Fe, Cr және Mn концентрацияларының өзгерістері басқа зерттеулердегі ұқсас дозалы никель иондарымен сәулелендірген кезде және никельдің жартылай балку температурасына жақын температурада, ақау кластерлерінің және құймаларының жанындағы өзгерістерге қарағанда айтарлықтай аз болды. РКШ зерттеуі гелий иондарымен сәулелендіру кезінде CoCrFeNi, CoCrFeMnNi-де тереңдікте атомдардың біркелкі таралуын және сегрегацияға төзімділігін көрсетті.

**Түйін сөздер:** жоғары энтропиялық қорытпалар, радиацияға төзімділік, сегрегация, Резерфордтың кері шашырауы, элементтік талдау, үдеткіш.

**APPLICATION OF RUTHERFORD BACKSCATTERING METHOD FOR STUDYING  
RADIATION-INDUCED SEGREGATION OF HIGH-ENTROPY NICKEL-BASED ALLOYS**

**B. S. Amanzhulov**<sup>1,2\*</sup>, I. A. Ivanov<sup>1,2</sup>, A. E. Ryskulov<sup>1</sup>, V. V. Uglov<sup>3</sup>,  
A. E. Kurakhmedov<sup>1,2</sup>, A. D. Sapar<sup>1,2</sup>, Y. O. Ungarbayev<sup>1,2</sup>, M. V. Koloberdin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> RSE «Institute of nuclear physics» ME RK, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup> NJSC “L.N. Gumilyov Eurasian National University”, Astana, Kazakhstan

<sup>3</sup> Belarusian State University, Minsk, the Republic of Belarus

\*E-mail for contacts: amanzhulov\_bs\_1@enu.kz

In this study, radiation-induced segregation was studied in high-entropy alloys (HEA) CoCrFeNi, CoCrFeMnNi, irradiated with helium ions He<sup>2+</sup> with an energy of 40 keV at room temperature. Changes in the concentrations of HEAs and their depth distributions were studied by Rutherford Backscattering (RBS) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) methods. Measurements using the RBS and EDS methods showed that non-irradiated HEAs have a composition close to equiatomic, where the average concentration for CoCrFeNi is 24.8 atomic percents (at.%), and for CoCrFeMnNi – 20 at.%. The EDS results were significantly different from the RBS in Ni/Co concentrations, and indicated no significant changes in element distribution in both HEAs after irradiation. According to the RBS data, the largest changes in concentrations during irradiation in both HEAs relate to the enrichment of Ni atoms. In CoCrFeNi, upon irradiation, Ni/Co atoms undergo the greatest segregation, and in CoCrFeMnNi, the Ni/Co/Fe concentrations change significantly. In CoCrFeMnNi, the change in element concentrations with increasing irradiation fluence was more pronounced than in CoCrFeNi. In CoCrFeMnNi, changes in concentrations of all elements at both fluences reached 0.5–17% (0.1–3.1 at.%) and exceeded changes in CoCrFeNi, which reached 2–11% (0.5–1.9 at.%). It was found that the resistance to segregation when irradiated with helium ions under these conditions was lower for CoCrFeMnNi than for CoCrFeNi. In CoCrFeNi and CoCrFeMnNi, changes in the concentrations of Co, Fe, Cr, and Mn were significantly less than changes near sinks and defect clusters when irradiated with nickel ions with similar doses in other studies at temperatures close to the half-melting temperature of nickel HEAs. The RBS study showed a uniform distribution of atoms in depth and resistance to segregation in CoCrFeNi, CoCrFeMnNi when irradiated with helium ions.

**Keywords:** high-entropy alloys, radiation resistance, segregation, Rutherford Back Scattering, elemental analysis, accelerator.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-84-90>

УДК 538.9

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОПРОВОЛОК ZnS

А. Д. Акылбекова\*, А. Ж. Мухатаева

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

\*E-mail для контактов: [aiman88\\_88@mail.ru](mailto:aiman88_88@mail.ru)

Создание нанопористого слоя диоксида кремния в структуре  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>/Si-p было проведено облучением ионами ксенона на циклотроне, а затем химическим травлением водным раствором фтороводорода с добавлением палладия. Нанопоры в форме усеченных конусов имели диаметры от 486 до 509 нм. Далее нанопроволоки ZnS синтезированы методом электрохимического осаждения (ЭХО), в зависимости от напряжения на электродах электролитической ячейки и в результате получили нанопроволоки сульфида цинка с кубической структурой и пространственной группой симметрии F-43m (216). Для образца характерны плоскости (111), (200), (220), (311) (311) соответственно, что хорошо согласуется с кубической фазой ZnS. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) ZnS показала, что образовался полупроводник n-типа проводимости. Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) ZnS регистрировали на спектрофлуориметре CM 2203. Спектры ФЛ регистрировались в диапазоне от 250 нм до 450 нм при комнатной температуре. Спектры ФЛ осажденных преципитатов обнаруживают эмиссию в широком УФ-видимом диапазоне спектров. Видно, что спектры люминесценции имеют достаточно сложные компоненты и могут быть разделены на пять гауссовых кривых. Как видно спектр ФЛ осажденного ZnS состоит из полос при 3.15 эВ, 3.3 эВ, 3.4 эВ, 3.55 эВ и 3.73 эВ. Также анализ спектров энергодисперсионный анализ показал, что нанопроволоки ZnS состоят из Zn – 42,5% и S – 57,5%.

**Ключевые слова:** трековый темплэйт SiO<sub>2</sub>/Si, электрохимическое осаждение, нанопроволоки ZnS, рентгеноструктурный анализ, фотолюминесценция.

### ВВЕДЕНИЕ

Современный прогресс в науке и технике основан на использовании электроники, компьютерных технологий, биомедицинских технологий и нанотехнологий. В последние десятилетия особое внимание исследователей привлекают наноматериалы и нанотехнологии, основанные на полупроводниковых сульфидах. Большое количество научных публикаций посвящено исследованию сульфидов металлов, что свидетельствует о растущем интересе к этим соединениям. Особо подробное изучение получил нанокристаллический ZnS, ZnS был широко изучен из-за его потенциального применения в плоскопанельных дисплеях, светоизлучающих диодах, инфракрасных окнах, электролюминесценции, датчиках, лазерах и фотокатализе благодаря разнообразию возможных структур и морфологий, а также превосходной химической и термической стабильности. [1].

Сульфид цинка (ZnS) является одним из первых открытых полупроводников. Еще в 1866 [2] году была экспериментально обнаружена люминесценция сульфида цинка, сначала применявшаяся для научных исследований, а затем нашла применение в практических целях. Широкая полоса пропускания сульфида цинка – от видимого света до инфракрасного излучения – делает его подходящим материалом для производства оптических приборов и устройств [3]. Благодаря этому свойству ZnS широко применяется в производстве оптических пленок, светодиодов, лазеров и других устройств, где требуется высокая прозрачность и низкая потеря энергии. Кроме того, ZnS имеет две распространенные фазы: (ZB) кубическая

обманка цинка (сфалерит) и (WZ) гексагональный вюрцит (рисунок 1). Фаза WZ имеет более высокую запрещенную зону 3.77 эВ [4], в то время как структура ZB – 3.72 эВ [5].

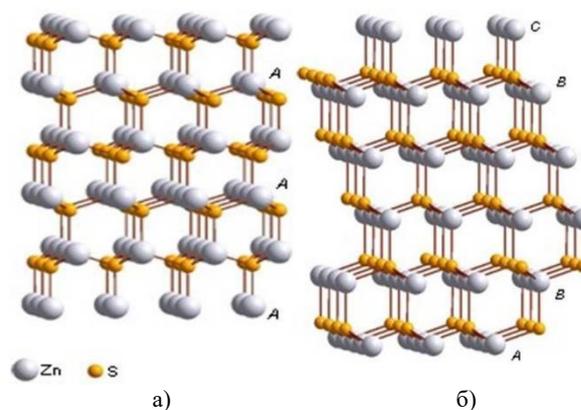


Рисунок 1. Кристаллические структуры кубического сфалерита (а) и гексагонального вюрцита (б) типа ZnS [6]

Широкий спектр применения наноструктуры ZnS и ее уникальные свойства делают ее незаменимой в научных исследованиях и инженерных разработках. Наноструктуры, такие как наночастицы, наностержни, нанопроволоки, наноленты, нанорешетки, нанолиты, нанотрубки и другие, вызывают постоянный интерес благодаря своим фазовым свойствам и корреляции с микроструктурами. Получение различных наноструктур ZnS с использованием разных методов синтеза представлено в таблице 1.

Таблица 1. Различные методы получения ZnS

Наноструктура	Состав	Метод синтеза	Источник
Нанокристалл	ZnS	термическая реакция с ZnCl и S в олиеламина	[7]
		растворный подход в среде полиола	[8]
		химическая реакция в некоординирующих растворителях	[9]
		термолиз Zn(еаn) <sub>2</sub> , с ОА и TOP в качестве растворители-предшественники	[10]
Ядро/оболочка нанокристалла	CuInS <sub>2</sub> /ZnS (оболочка)	двухстадийная процедура	[11]
	Mn-CdS/ZnS (оболочка)	трехступенчатый метод синтеза	[12]
	CdS/ZnS (оболочка)	двухступенчатая процедура	[13]
Полые нанокристаллы	ZnS	бактериально-шаблонный сонохимический маршрут	[14]
	ZnS	гидротермальный способ	[15]
	ZnS	гидротермальный способ	[16]
Допированные нанокристаллы	Mn-ZnS	метод металлоорганического и неорганического синтеза	[17]
	Mn-ZnS	растворный подход	[18]
	Co-ZnS	метод раствороно-фазового термического разложения	[19]
Легированные нанокристаллы	Zn, Cd, -*S	растворно-химический путь	[20]
	Zn, Cd, *S	термолиз смеси Cd(еаn) <sub>2</sub> и Zn(еаn) <sub>2</sub>	[21]
Гетероструктуры	Si-ZnS	двухстадийный процесс термического испарения	[22]
	ZnO-Zns	термическое испарение	[23]
	ZnS-Si	термическое совместное испарение	[24]
Нанопроволоки и нанострежны	порошок ZnS	термическое испарение	[25]
Нанопровод	фольга Zn, порошок S	термическое испарение	[26]
Наноболты	ZnS	термическое испарение, химическое осаждение из паровой фазы	[27–29]
	ZnS	химическое осаждение из паровой фазы	[30]

Целью наших исследований является синтезирование нанопроволок сульфида цинка (ZnS) методом электрохимического осаждения и изучение морфологических, структурных, люминесцентных и электрофизических свойств.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были применены самые современные аналитические методы, как сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ, флуоресцентная спектрофотометрия. Трековый шаблон получают облучением a-SiO<sub>2</sub>/Si-n ионами Хе на циклотроне DC-60 (Астана, Казахстан). Морфология поверхности была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 7500 F. Для идентификации кристаллической структуры нанопроволок ZnS использовался рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE ECO с использованием рентгеновской трубки с Cu-анодом в диапазоне углов 2θ=40°–60° с шагом 0,01°. Для оптических свойств нанокристаллитов были измерены спектры фотолюминесценции при помощи спектрофлуориметра CM 2203. Для возбуждения ФЛ использовали излучение Хе-лампы. Спектры ФЛ регистрировались в диапазоне от 250 нм до 450 нм при комнатной температуре.

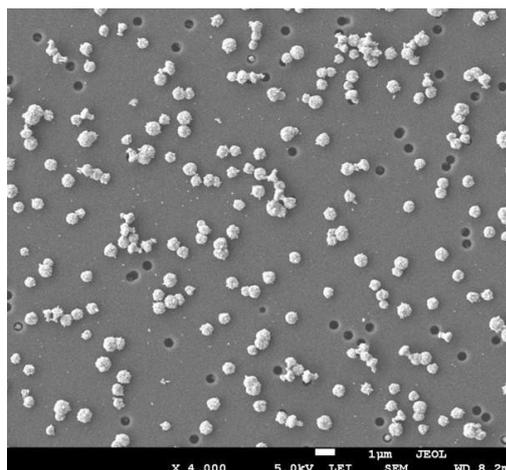
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нанокондитный материал на основе трековых темплэитов a-SiO<sub>2</sub>/Si-n (аморфный SiO<sub>2</sub> на Si -n типа подложке) получают облучением ионами Хе с энергией 177 МэВ до флюенса 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup> на циклотроне

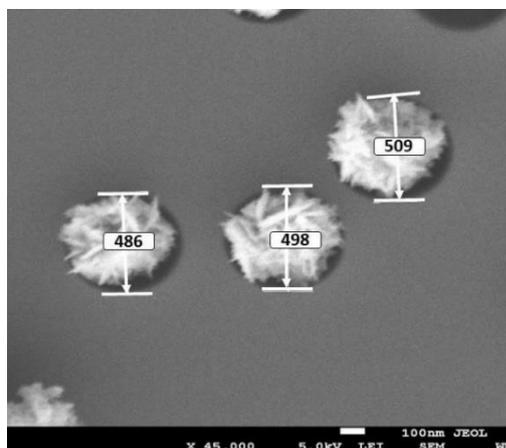
DC-60 (Астана, Казахстан). Для получения нанопористого слоя диоксида кремния в структуре a-SiO<sub>2</sub>/Si-n проводилось химическое травление в 4% водном растворе фтороводорода, в состав травителя, также входил палладий массой 0,025 г, температура травления 20 °С в вытяжном шкафу. Перед травлением треков проводилась ультразвуковая очистка поверхности образцов в изопропанол в течение 10 минут в ультразвуковом очистителе 6.SB25-12DTS. Очиститель на двух частотах (25 kHz/40 kHz), обеспечивает интенсивную очистку поверхности образцов. После обработки фтороводородом образца промывают в деионизованной воде (18,2 МОм). Анализ нанопор после травления проводился на СЭМ JSM-7500F. В результате получены наноканалы в форме усеченных конусов. Контроль за формой и размерами нанопор осуществлялся временем травления. Варьируя время травления, удалось получить диаметры нанопор от 486 до 509 нм. Для проведения электрохимического осаждения требовались нанопоры различных диаметров.

ЭХО сульфид цинка в темплэйт a-SiO<sub>2</sub>/Si-n проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 1,75 В, и pH=2, при комнатной температуре (20 °С). Для электрохимического осаждения была подготовлена специальная ячейка (бокс), в который ставится исследуемый образец и заливается приготовленный нами раствор для приготовления осаждения. Для осаждения создается конструкция, состоящая из деревянной подставки, медных электродов,

ячейки (бокс), раствора и резинки. Для проведения ЭХО использовали компьютер, источник тока HP 66312A и мультиметр 34401A Agilent (США). Электрохимическое осаждение сульфида цинка в трековом темплэйте  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>/Si-n проводили в электролите: хлорид цинка (ZnCl<sub>2</sub>) – 1,72 г/л, тиомочевины (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) – 1,53 г/л. Время осаждения – 10 минут. После осаждения образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F. На рисунке 2 приведены СЭМ-снимки образцов, полученные после ЭХО, показали, что заполнение нанопор составляет в среднем 88%.



а)



б)

Рисунок 2. СЭМ-снимки поверхности после ЭХО в течение 10 мин. при напряжении на электродах:  $U=1,75$  В (а – поверхность образцов, б – диаметр образцов)

Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE ECO с использованием рентгеновской трубки с Cu-анодом в диапазоне углов  $2\theta=40^\circ-60^\circ$  с шагом  $0,01^\circ$ . Используя программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC. EVA v.4.2 и международную базу данных ICDD PDF-2 была произведена идентификация фаз и исследования кристаллической структуры.

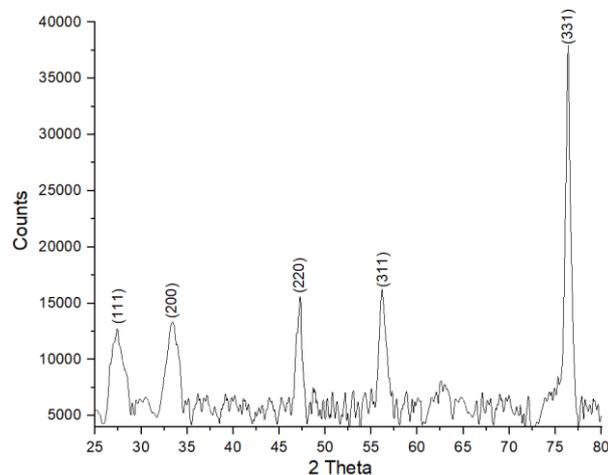


Рисунок 3. PCA преципитатов ZnS осажденных в  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>/Si-n темплэйти при напряжении на электродах – 1,75 В.

Рентгеноструктурное исследование образцов показало создание монофазных нанопроволок ZnS с кубической кристаллической структурой и пространственной группой F-43m (216). На рисунке 3 представлены рентгеновские дифрактограммы исследованных образцов. В таблице 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа исследуемых образцов.

Согласно полученным данным, исследуемый образец представляет собой кристаллическую структуру с кубической фазой (сфалерит), пространственная сингония F-43m (216). Для образца характерны плоскости (111), (200), (220), (331), (311) соответственно, что хорошо согласуется с кубической фазой ZnS. На основании полученных рентгеновских дифракционных картин определены основные кристаллографические характеристики исследуемого образца [31]. Элементный анализ образцов проводился методом энергодисперсионного анализа (ЭДА), см. рисунок 4. Из анализа видно, что продукт является абсолютно чистым, и элементы соответствуют Zn и S. Нанопроволоки ZnS состоят на 42,5% из Zn и 57,5 % из S.

Таблица 2. Кристаллографические параметры нанопроволок ZnS

Тип структуры	Пространственная группа	(hkl)	$2\theta^\circ$	d, Å	L, нм	Параметр ячейки, Å	FWHM	V (Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )
Кубическая	216: F-43m	(1,1,1)	27,4	3,26	139	5,43	0,4	159,98	4,047
		(2,0,0)	33,472	2,675			0,09		
		(2,2,0)	47,32	1,9193			0,93		
		(3,1,1)	56,15	1,6368			0,098		
		(3,3,1)	76,41	1,245			0,15		

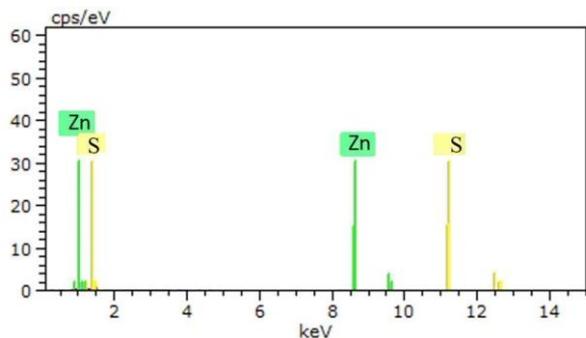


Рисунок 4. Спектроскопия энергодисперсионного анализа

Определение электрических свойств проводилось с использованием источника тока HP 66312A и мультиметра Agilent 34401A. Для получения ВАХ образцов был использован массив наноканалов размером 0,3 см. Медные электроды наносились термическим напылением, для обеспечения омичности контакта, повторяемости результатов и механическую устойчивость. Схема измерений ВАХ (рисунок 5) была следующей: образец с нанопреципитатами был помещен между двумя металлическими пластинами, при этом пластины перекрывались только в той части, где располагались наноканалы. Затем пластины были подключены к источнику тока в последовательном соединении с мультиметром. Для получения ВАХ была использована полиномиальная подгонка второго порядка.

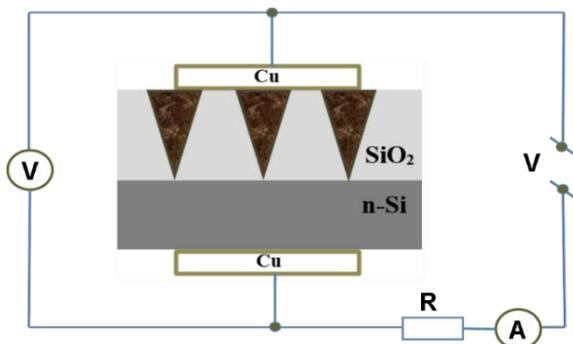


Рисунок 5. Схема измерения ВАХ

Полученная вольт-амперная характеристика (ВАХ) образца ZnS/SiO<sub>2</sub>/Si, представлена на рисунке 6. Как показали исследования, прямые линии ВАХ при низких напряжениях смещения ( $U < 1,5$  В) описываются экспоненциальной зависимостью. На гетеропереходах наблюдаются два участка с различными углами наклона к оси напряжения наблюдаются на гетеропереходах ВАХ, представленные в полулогарифмическом масштабе. В случае низких напряжений смещения ( $U < 0,5$  В) угол наклона I-U-зависимостей уменьшается с ростом температуры измерения для всех исследуемых образцов. Эта особенность характерна для термоактивационных механизмов переноса заряда через гетеропереходы. И наоборот, независимость угла наклона ВАХ угла наклона к оси напряжения от температуры измерения, которая на-

блюдается при  $U > 0,5$  В, характерна для нетепловых механизмов нетеплового переноса заряда через гетероструктуры [32].

На рисунке 6 видно, что ВАХ демонстрируют характеристики диода. Это означает, что с увеличением напряжения в прямом направлении ток растет экспоненциально. Проводимость обусловлена электронами из-за р-типа подложки кремния. Анализ ВАХ позволяет сделать вывод о преобладании электронного типа проводимости в структуре ZnS/SiO<sub>2</sub>/Si.

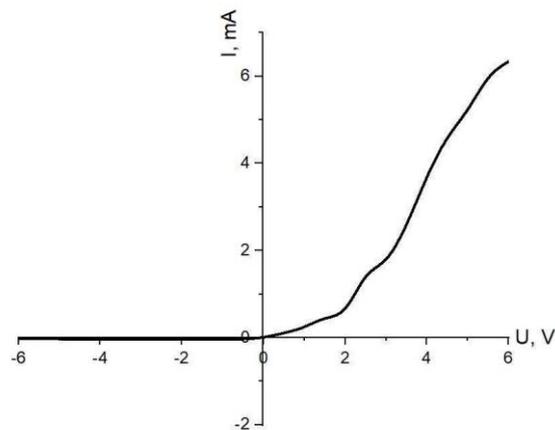


Рисунок 6. ВАХ ZnS после электрохимического осаждения

Мы рассчитали удельную проводимость массивов нанопроволок по формуле:

$$\sigma = \frac{dl}{dU} \frac{l}{A},$$

где  $l$  – длина нанопроволоки, примерно соответствующая толщине оксидного слоя 700 нм;  $A$  – площадь;  $dl/dU$  – тангенс угла наклона I – U.

Согласно структуре ВАХ (рисунок 6), дифференциальное сопротивление при прямом напряжении показано в таблице 3.

Таблица 3. Полученные результаты для нанопроволок ZnS

R	A	$\sigma$
8333 Ом	392500 нм <sup>2</sup>	$21,4 \cdot 10^3$ Ом·см <sup>-1</sup>

Si-подложка для выращивания пленки SiO<sub>2</sub> имеет n-тип проводимостью. Исходя из ВАХ-анализа полученной структуры ZnS(ZB)/SiO<sub>2</sub>/Si можно утверждать, что эта структура демонстрирует электронный p-n переходов.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ZnS были зарегистрированы на спектрофлуориметре CM 2203 с использованием излучения Хе-лампы с длиной волны 250 нм. Спектры ФЛ были зарегистрированы в диапазоне от 250 нм до 450 нм при комнатной температуре. Дифференциальный спектр ФЛ после ЭХО при 10 мин. представлен на рисунке 7.

Спектр ФЛ содержит различные спектральные полосы в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Пик при максимуме 3,15 эВ связан с вакансией серы и дефектами решетки межслоевой серы [33].

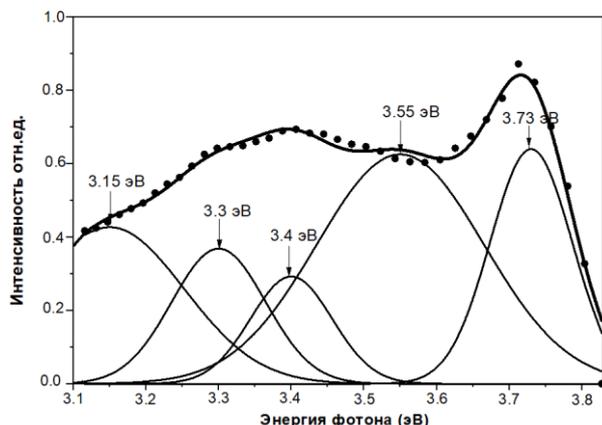


Рисунок 7. Дифференциальный спектры ФЛ после ЭХО при 1.75 В.

Максимумы при 3,3 эВ и 3,4 эВ связаны с междузельной эмиссией серы и цинка и рекомбинацией электронов на донорском уровне вакансий серы с дырками, захваченными на акцепторном уровне вакансий цинка [34, 35]. Эмиссионные пики в полосе при 3,55 эВ могут быть отнесены к различным точечным дефектам междузельной серы [36], а пик при максимуме 3,73 эВ соответствует излучательной рекомбинации экситонов на нейтральном акцепторном участке [37].

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В данной работе представлены результаты формирования наноразмерных кристаллов сульфида цинка, облученных ионами Хе с энергией 177 МэВ, в слоях диоксида кремния методом электрохимического осаждения. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура нанопроволок ZnS представляет собой кубическую обманку кристаллическую структуру с пространственной группой F-43m. Анализ спектров ЭДА показал, что нанопроволоки ZnS состоят на 42,5% из Zn и на 57,5% их S. ВAX структура ZnS с кристаллической структурой цинковой обманки (ZB) показало, что образовался полупроводник n-типа. Из полученных спектров фотолуминесценции (ФЛ) ZnS можно сделать вывод о наличии различных спектральных полос в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, связанных с различными дефектами и процессами в кристаллической структуре материала. Пики ФЛ при различных энергиях, такие как 3,15 эВ, 3,3 эВ, 3,4 эВ, 3,55 эВ и 3,73 эВ, указывают на различные механизмы рекомбинации электронно-дырочных пар и дефекты в решетке ZnS. Это подтверждает значимость изучения спектров ФЛ для понимания структуры и свойств полупроводникового материала. Дальнейшие исследования спектров ФЛ ZnS могут привести к расширению наших знаний о его электронных и оптических свойствах, что имеет важное значение для его потенциального применения в различных технологических областях.

**Благодарности**

Статья выполнена в рамках реализации научного проекта грантового финансирования молодых ученых по проекту «Жас Галым» на 2022–2024 годы Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан AP13268607 «Особенности формирования полупроводниковых наноструктур в трековом темплэйте SiO<sub>2</sub>/Si».

**ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES**

1. Fang X., Wu L., Hu L. ZnS nanostructure arrays: a developing material star // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23. – No. 5. – P. 585–598.
2. Bol, A. A., Ferwerda, J., Bergwerff, J. A., & Meijerink, A. Luminescence of nanocrystalline ZnS: Cu<sub>2+</sub> // *Journal of Luminescence*. – 2002. – Vol. 99. – No. 4. – P. 325–334.
3. Peng, H., Liuyang, B., Lingjie, Y., Jinlin, L., Fangli, Y., & Yunfa, C. Shape-controlled synthesis of ZnS nanostructures: a simple and rapid method for one-dimensional materials by plasma // *Nanoscale research letters*. – 2009. – Vol. 4. – P. 1047–1053.
4. Chen H., Shi D., Qi J., Jia J., & Wang B. The stability and electronic properties of wurtzite and zinc-blende ZnS nanowires // *Physics Letters A*. – 2009. – Vol. 373. – No. 3. – P. 371–375.
5. Tran T.K., Park W., Tong W., Kyi M.M., Wagner B.K., & Summers C. J. Photoluminescence properties of ZnS epilayers // *Journal of applied physics*. – 1997. – Vol. 81. – No. 6. – P. 2803–2809.
6. Sadovnikov S. I. Synthesis, properties and applications of semiconductor nanostructured zinc sulfide // *Russian Chemical Reviews*. – 2019. – Vol. 88. – No. 6. – P. 571.
7. Joo J., Na H. B., Yu T., Yu J. H., Kim Y. W., Wu F., & Hyeon T. Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 126. – No. 36. – P. 11100–11105.
8. Zhao Y., Zhang Y., Zhu H., Hadjipanayis G. C., & Xiao J. Q. Low-temperature synthesis of hexagonal (wurtzite) ZnS nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – No. 22. – P. 6874–6875.
9. Li L. S., Pradhan N., Wang Y., & Peng X. High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors // *Nano letters*. – 2004. – Vol. 4. – No. 11. – P. 2261–2264.
10. Li L., Daou T. J., Texier I., Kim Chi T. T., Liem N. Q., & Reiss P. Highly luminescent CuInS<sub>2</sub>/ZnS core/shell nanocrystals: cadmium-free quantum dots for in vivo imaging // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21. – No. 12. – P. 2422–2429.
11. Yang Y., Chen O., Angerhofer A., & Cao Y. C. Radial-position-controlled doping of CdS/ZnS core/shell nanocrystals: surface effects and position-dependent properties // *Chemistry—A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – No. 13. – P. 3186–3197.
12. Steckel J. S., Zimmer J. P., Coe-Sullivan S., Stott N. E., Bulović V., & Bawendi M. G. Blue luminescence from (CdS) ZnS core-shell nanocrystals // *Angewandte Chemie*. – 2004. – Vol. 116. – No. 16. – P. 2206–2210.
13. Zhou H., Fan T., Zhang D., Guo Q., & Ogawa H. Novel bacteria-templated sonochemical route for the in situ one-

- step synthesis of ZnS hollow nanostructures // *Chemistry of Materials*. – 2007. – Vol. 19. – No. 9. – P. 2144–2146.
14. Liu H., Ni Y., Han M., Liu Q., Xu Z., Hong J., & Ma X. A facile template-free route for synthesis of hollow hexagonal ZnS nano- and submicro-spheres // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16. – No. 12. – P. 2908.
  15. Shao H. F., Qian X. F., Zhu Z. K. The synthesis of ZnS hollow nanospheres with nanoporous shell // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – Vol. 178. No. 11. – P. 3522–3528.
  16. Bol A. A., Meijerink A. Long-lived Mn<sup>2+</sup> emission in nanocrystalline ZnS: Mn<sup>2+</sup> // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 58. – No. 24. – P. R15997.
  17. Suyver J. F., Wuister S. F., Kelly J. J., & Meijerink A. Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline ZnS: Mn<sup>2+</sup> // *Nano Letters*. – 2001. – Vol. 1. – No. 8. – P. 429–433.
  18. Bi C., Pan L., Xu M., Yin J., Qin L., Liu J., & Xiao J. Q. Synthesis and characterization of Co-doped wurtzite ZnS nanocrystals // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 116. – No. 2-3. – P. 363–367.
  19. Zhong X., Liu S., Zhang Z., Li L., Wei Z., & Knoll W. Synthesis of high-quality CdS, ZnS, and Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S nanocrystals using metal salts and elemental sulfur // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14. – No. 18. – P. 2790–2794.
  20. Li Y. C., Ye M. F., Yang C. H., Li X. H., & Li Y. F. Composition- and Shape-Controlled Synthesis and Optical Properties of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Alloyed Nanocrystals // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – Vol. 15. – No. 3. – P. 433–441.
  21. Hu J., Bando Y., Liu Z., Sekiguchi T., Golberg D., & Zhan J. Epitaxial heterostructures: side-to-side Si–ZnS, Si–ZnSe biaxial nanowires, and sandwichlike ZnS–Si–ZnS triaxial nanowires // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – No. 37. – P. 11306–11313.
  22. Yan J., Fang X., Zhang L., Bando Y., Gautam U. K., Dierre B., & Golberg, D. Structure and cathodoluminescence of individual ZnS/ZnO biaxial nanobelt heterostructures // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8. – No. 9. – P. 2794–2799.
  23. Hu JQ, Bando Y, Zhan JH, Golberg D. Fabrication of Silica-Shielded Ga–ZnS Metal–Semiconductor Nanowire Heterojunctions // *Advanced Materials*. – 2005. – Vol. 17. – No. 16. – P. 1964–1969.
  24. Lu M. Y., Song J., Lu M. P., Lee C. Y., Chen L. J., & Wang Z. L. ZnO–ZnS heterojunction and ZnS nanowire arrays for electricity generation // *ACS nano*. – 2009. – Vol. 3. – No. 2. – P. 357–362.
  25. Wang Y., Zhang L., Liang C., Wang G., & Peng X. Catalytic growth and photoluminescence properties of semiconductor single-crystal ZnS nanowires // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 357. – No. 3-4. – P. 314–318.
  26. Biswas S., Ghoshal T., Kar S., Chakrabarti S., & Chaudhuri S. ZnS nanowire arrays: synthesis, optical and field emission properties // *Crystal Growth and Design*. – 2008. – Vol. 8. – No. 7. – P. 2171–2176.
  27. Fang X., Bando Y., Liao M., Gautam U. K., Zhi C., Dierre B., & Golberg, D. Single-crystalline ZnS nanobelts as ultraviolet-light sensors // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21. – No. 20. – P. 2034–2039.
  28. Jiang Y., Meng X. M., Liu J., Xie Z. Y., Lee C. S., & Lee S. T. Hydrogen-assisted thermal evaporation synthesis of ZnS nanoribbons on a large scale // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15. – No. 4. – P. 323–327.
  29. Li J., Zhang Q., An L., Qin L., & Liu, J. Large-scale growth of millimeter-long single-crystalline ZnS nanobelts // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – Vol. 181. – No. 11. – P. 3116–3120.
  30. Fang X. S., Bando Y., Shen, G. Z., Ye C. H., Gautam U. K., Costa P. M., & Golberg D. Ultrafine ZnS nanobelts as field emitters // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19. – No. 18. – P. 2593–2596.
  31. Soltani N., Saion E., Hussein M. Z., Erfani M., Abedini A., Bahmanrokh G., ... & Vaziri P. Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles // *International journal of molecular sciences*. – 2012. – Vol. 13. – No. 10. – P. 12242–12258.
  32. Kurbatov D. I., Opanasyuk N. M., Opanasyuk A. S., & Kosyak V. V. Electrophysical and Structural Properties of n-ZnS/P-CdTe Heterojunctions // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2009. – Vol. – No. 3. – P. 25.
  33. Becker and Allen J. Bard. Photoluminescence and Photoinduced Oxygen Adsorption of Colloidal Zinc Sulfide Dispersions Willam. // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 87. – P. 4889.
  34. Santana Y.V.B. Raubach C. W., Ferrer M. M., La Porta F., Sambrano J. R., Longo V. M., & Longo E. Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110. – P. 123507.
  35. Sarkar R., Tiwary C. S., Kumbhakar P., Basu S., & Mitra A. K. Yellow-orange light emission from Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticles // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2008. – Vol. 40. – No. 10. – P. 3115–3120.
  36. Limaye M. V., Gokhale S., Acharya S. A., & Kulkarni S. K. Template-free ZnS nanorod synthesis by microwave irradiation // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19. – No. 41. – P. 415602.
  37. Tran T. K., Park W., Tong, W., Kyi M. M., Wagner B. K., & Summers C. J. Photoluminescence properties of ZnS epilayers // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 81. – No. 6. – P. 2803–2809.

## ZnS НАНОСИМДАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ МЕН СИПАТТАМАСЫ

А. Д. Ақылбекова\*, А. Ж. Мұхатаева

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

\*Байланыс үшін E-mail: aiman88\_88@mail.ru

Кремний диоксидінің нанокеуекті қабатын құру үшін a-SiO<sub>2</sub>/Si-n құрылымын ксенон иондарымен циклотронда сәулелендірілді, кейін палладий қосу арқылы фторид сутегінің сулы ерітіндісімен химиялық өңдеу жүзеге асырылды. Кескіні конус түріндегі нанокеуектердің диаметрі 486-дан 509 нм-ге дейін болды. Келесі, ZnS наносымдары электролиттік элементтің электродтарындағы кернеуге байланысты электрохимиялық тұндыру әдісімен синтезделді және нәтижесінде текше құрылымы F-43m (216) кеңістіктік тобы бар мырыш сульфидінің наносымдары алынды. ZnS куб фазасымен сәйкес келетін (111), (200), (220), (331) (311) жазықтықтарымен сипатталады. ZnS воль-амперлік сипаттамасы n-типті жартылай өткізгіштің пайда болғанын көрсетті. ZnS фотолюминесценция (ФЛ) спектрлерінің өлшемдері CM2203 спектрофлюориметрінен алынды. ФЛ спектрлері бөлме температурасында 250 нм-ден 450 нм-ге дейінгі диапазонды қамтыды. Тұндырылған тұнбалардың ФЛ спектрлері УК-көрінетін кең спектрлік диапазондағы сәуле шығаруды көрсетеді. Көріп отырғандай, люминесценция спектрлері жеткілікті күрделі құрамдас бөліктерге ие және оларды бес Гаусс қисығына бөлуге болады. Тұндырылған ZnS ФЛ спектрі 3,15 эВ, 3,3 эВ, 3,4 эВ, 3,55 эВ және 3,73 эВ жолақтарынан тұрады. Сондай-ақ энергетикалық дисперсиялық талдау нәтижесіндегі спектр ZnS наносымдарының Zn – 42,5% және S – 57,5% құрайтынын көрсетті.

**Түйін сөздер:** SiO<sub>2</sub>/Si трек темплэйті, электрохимиялық тұндыру, ZnS наносымдары, РКТ зерттеу, фотолюминесценция.

## SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF ZnS NANOWIRES

A.D. Akylbekova\*, A. Zh. Mukhataeva

Eurasian National University named after L.N. Gumilev, Astana, Kazakhstan

\*E-mail for contacts: aiman88\_88@mail.ru

The creation of a nanoporous silicon dioxide layer in the a-SiO<sub>2</sub>/Si-n structure was accomplished by irradiation with xenon ions at a cyclotron and then chemical etching with an aqueous solution of hydrogen fluoride with the addition of palladium. The truncated cone-shaped nanopores had diameters ranging from 486 to 509 nm. Then ZnS nanowires synthesized by electrochemical deposition (ECD) method, depending on the voltage at the electrodes of the electrolytic cell and as a result zinc sulfide nanowires with cubic structure and spatial symmetry group F-43m (216) were obtained. The sample is characterized by (111), (200), (220), (331) (311) planes, respectively, which is in good agreement with the cubic phase of ZnS. The charge-voltage characteristics (CVC) of ZnS showed that an n-type conductivity semiconductor was formed. Measurements of the photoluminescence (PL) spectra of ZnS were recorded on a CM 2203 spectrofluorimeter. The PL spectra were recorded in the range of 250 nm to 450 nm at room temperature. The PL spectra of the precipitated precipitates reveals emission in a wide UV-visible spectral range. It can be seen that the luminescence spectra have quite complex components and can be divided into five Gaussian curves. As can be seen the FL spectrum of the deposited ZnS consists of bands at 3.15 eV, 3.3 eV, 3.4 eV, 3.55 eV and 3.73 eV. Also analyzing the spectra energy dispersive analysis showed that the ZnS nanoproofs consist of Zn – 42.5% and S – 57.5%.

**Keywords:** SiO<sub>2</sub>/Si track template, electrochemical deposition, ZnS nanowires, XRD study, photoluminescence.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-91-98>

УДК 544.344:621.793

## IMPLEMENTATION OF MAGNETRON SPUTTERING METHOD IN OBTAINING A RADIO-ABSORBING THIN FILM BASED ON CoC

N. V. Prokhorenkova<sup>1,2</sup>, Al. M. Zhilkashinova<sup>2</sup>, M. B. Abilev<sup>3</sup>, I. A. Ocheredko<sup>2</sup>,  
A. V. Pavlov<sup>4</sup>, As. M. Zhilkashinova<sup>2\*</sup>, L. Latka<sup>5</sup>

<sup>1</sup> D. Serikbaev East Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

<sup>2</sup> S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

<sup>3</sup> Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>4</sup> National Science and Technology Center "Bakor", Moscow, Russia

<sup>5</sup> Wroclaw University of Science and Technology, Wroclaw, Poland

\*E-mail for contacts: [asssel2462@mail.ru](mailto:asssel2462@mail.ru)

This paper describes the main results of the study of obtaining samples of radio-absorbing CoC films by magnetron sputtering and evaluates the data of experimental and computational studies on the relationship between the structure and properties of CoC films. To eliminate the ferromagnetic effect of cobalt, a composite target was used. The use of the composite target during magnetron sputtering ensures the production of films of a given and necessary composition. Structural-phase state of the obtained films was studied using XRD, SEM and TEM methods. A distinctive feature of the synthesized coating is the absence of a crystalline structure in some areas due to the amorphizing properties of cobalt and its tendency to form metallic glasses. Results obtained by the experiments are in good agreement with computational modeling results. The radio-absorbing properties of the obtained films were confirmed by the results of measuring the reflection loss, standing wave ratio, reflectance, and impedance. Results presented in the article can serve as a baseline for perspective studies in this field.

**Keywords:** structural-phase state, radio-absorbing coatings, magnetron sputtering, films.

### INTRODUCTION

Obtaining materials with specified properties having controlled dielectric and magnetic permeability is a very urgent task [1–5]. The development and increase in the power of microwave radio electronics devices lead to the fact that electromagnetic radiation arising during their operation at frequencies of higher types of harmonics creates significant interference to radio electronic equipment and satellite communications. The impact of electromagnetic radiation (EMR) of various nature on technical and biological objects is a significant factor affecting their functioning. Therefore, the development of new highly efficient broadband radio-absorbing materials is becoming very relevant to solve the problem of reducing interference and electromagnetic compatibility of devices [5]. However, in our opinion, insufficient attention is paid to coatings of the CoC system obtained by magnetron sputtering. In the development of electromagnetic wave absorbers, various materials are used that can absorb electromagnetic radiation in a certain frequency range. The ability of a medium to absorb electromagnetic radiation is determined by its electrical and magnetic properties, which include specific electrical conductivity, dielectric and magnetic permeability. Cobalt has ferromagnetic properties [6] and, in combination with carbon, is promising for creating an inexpensive material with magneto-optical properties [7].

Extensive efforts are being made to create anti-radar coatings for military equipment. This area has become widespread especially abroad, in particular under the Stealth program [3–5]. A significant reduction in mutual interference in the transmitting and receiving paths of

devices operating in the range of 300 kHz – 14 GHz is possible due to the use of radio-absorbing magnetic materials of a new generation, providing an expansion of the functional and tactical and technical capabilities of electronic special equipment [3–4].

Modern radio-absorbing materials have low mechanical strength, low temperature resistance and a large reduced specific gravity (10–12 kG/m<sup>2</sup>). In contrast, the new generation radio-absorbing materials (RAMs) under study have highly effective absorption of electromagnetic radiation in a wide frequency range with a low specific gravity (<1.5 kG/m<sup>2</sup>), high strength and heat resistance, resistance to climatic influences and aggressive environments [8–9]. It is these factors that make it possible to use the materials to reduce the radio visibility of aircraft and light marine vessels, biological protection, as well as solve problems of electromagnetic compatibility in miniature electronic devices. This, in turn, determined the need for further research and the creation of modern technologies for obtaining new generation radio-absorbing materials.

Over the past few years, a few papers have been published describing the results achieved in the study of radio-absorbing materials in the range of 30–60 GHz [5]. Nanostructured materials are known to be used as radio-absorbing materials [10–13].

A radio-absorbing coating containing layers of aramid fabric with film heterostructures deposited on it is characterized by the heterostructure of 2–8 layers of amorphous hydrogenated carbon with 3d metal nanoparticles, while the layers in the heterostructures alternate the concentration of ferromagnetic nanoparticles in the

films of neighboring layers is different – low in one (0–30 wt.%), in the second it is high (80–95 wt.%) [14]. The disadvantage of this material is its significant thickness, which is necessary for effective absorption of radio waves.

An electromagnetic absorbing material can be created by merging shielding and thermal insulation properties into a single substance, achieving an optimal balance between density and strength. This material is a granulate composed of a blend of carbon and ferrite powders, with a glass (quartz powder) binder. The material is produced using ceramic manufacturing techniques, including extrusion and casting. Its absorption properties are up to 2 dB across a wide range and can reach 10 dB in a narrow range (up to 5 GHz) [15]. However, this material has some drawbacks, such as low absorption capacity, a high specific weight exceeding 10 kg/m<sup>2</sup>, and a complex production process due to its multicomponent composition, which can result in an uncontrolled final composition.

Another electromagnetic absorbing material is made from a mixture of 0.30–0.45 or 0.55–0.75 mole fractions of strontium titanate and 0.70–0.55 or 0.45–0.25 mole fractions, respectively, with the general formula BiMO<sub>3</sub>, where M is an element such as chromium, manganese, or iron. This material exhibits high values of the real part of the dielectric constant and significant dielectric losses in the microwave range (ultrahigh frequency) [16]. However, it lacks elasticity, requires considerable thickness for effective absorption, and can only be used in tile form.

Ferrites, magnetodielectrics, and nanostructured polymer-based composite materials can also serve as radio-absorbing materials. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles are of particular interest due to their unique properties, such as high magnetic permeability, high Curie temperature, high electrical resistivity, and low power loss. In the classification of hexagonal ferrites, the resonance frequency (W-type) for BaM<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> ferrite (M = Fe, Ni, and Zn) is approximately 36 GHz. Substituting Co in the structure alters the hexagonal configuration, with the resonant frequency for BaCo<sub>x</sub>Zn<sub>2-x</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> estimated to be between 2.5 and 12.0 GHz [17–19].

It is important to note that the effectiveness of protection against microwave radiation depends on many factors, including the frequency of radiation, the power of the radiation source and the thickness and composition of the protective material. Therefore, choosing the optimal material structure for protection requires taking into account specific conditions and requirements.

One of the most effective structures for protection against microwave radiation consists of arrays of microstructures with unique electromagnetic properties not found in natural materials. CoC thin films are particularly promising for these applications. These films can be produced using the magnetron sputtering method, which offers several advantages: a high deposition rate, minimal substrate temperature increase, low film damage, and compatibility with scraper material manufacturing. Films created through this method exhibit high purity, good

compactness, uniformity, and excellent adhesion to the substrate. The process is highly reproducible, allowing for consistent film thickness over large areas. Additionally, particle size can be controlled by adjusting the parameters, and various metals, alloys, and oxides can be co-deposited onto the substrate. This method is also conducive to industrial-scale production.

The aim of this study is to create thin CoC-based films using magnetron sputtering technology and to study its structural-phase state and radio-absorbing properties.

#### MATERIALS AND METHODS

The creation of CoC coatings (CoC<sub>100-m</sub> – m varied in the range of ~ 30–35 at.%) was carried out by magnetron sputtering in an inert argon medium of graphite (C) and ferromagnetic (Co) targets with a controlled concentration of constituent elements on the Si substrate.

To obtain coatings, a magnetron system with dual magnetrons with a pulse frequency of 40 kHz and a duty cycle of 0.5 was used. A single-crystal silicon substrate was placed at the geometric focus of the magnetrons at 15 cm. Before deposition, the substrate was cleaned with an Ar<sup>+</sup> ion source with an accelerating voltage of 3.5 kV for 30 min. The concentration of the constituent elements in the coating is controlled by the power supplied to the targets. The thickness of the layers is controlled by the spraying time. The concentrations of C and Co introduced into the films were changed by changing the power supplied to the target cathodes. The films were obtained by simultaneous sputtering of targets; the film growth rate was on average 10–13 nm/min.

The use of a composite target is due to the fact that such a composite target has a ratio of the surface areas occupied by the composite elements, and during magnetron sputtering ensures the production of films of a given and necessary composition. The target size is chosen as follows: the diameter (C) of the target is 9 mm, the diameter of the disc is 16 mm.

The main limiting factor when implementing the magnetron sputtering of coatings is that cobalt, being a ferromagnet, closes the lines of the magnetic system of the magnetron, transferring it to the diode operating mode, which makes it impossible to use a cobalt disk target. To solve this problem, a composite target was used (Figure 1). As a result of partial closure of the magnetic lines of the magnetron, the discharge did not go into the diode mode, which made it possible to regulate the power density on the target and control the composition of the resulting coating. Graphite target diameter was 9 mm (99.9999% purity with fine grain structure, Phildal Holding Co., China), Co disk diameter was 16 mm (99.99% purity, Phildal Holding Co., China). The diameter of the pressed disks was selected based on the atomization coefficient of this element and its required concentration in the final coating. Pressure before application was 8·10<sup>-4</sup> Pa. Working pressure of Ar was 1 Pa. Additional heating of the substrate was not used; the substrate temperature during the deposition process was <100 °C and measured by using IR-710 infrared thermometer

(Amprobe, USA). The distance from the substrate to the magnetron was 5 cm. The time for applying a separate layer was from 5 to 15 minutes. The Co/C magnetron current was 0.5 A, the Co/C magnetron voltage was 450 V. Thus, samples of CoC film deposited on a silicon substrate with a thickness of 0.35–0.38  $\mu\text{m}$  were obtained.

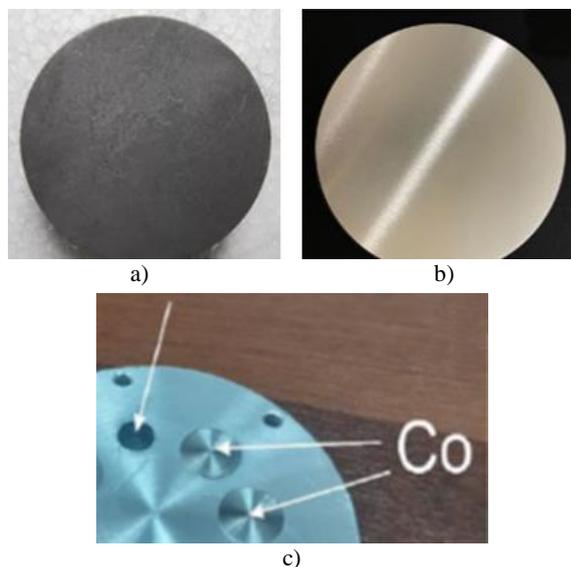


Figure 1. Appearance of: a) graphite target; b) cobalt target; c) composite target

The results of measuring the roughness, microhardness and erosion (abrasive) resistance of the samples are shown in Table.

Table. Mechanical properties of the coating

Parameter	Measurement result
Roughness, Ra, microns	18.4
Roughness, Rz, microns	125.6
Microhardness, HV0.1/10	1023.6
Mass loss / Time	4/20; 5.5/40; 6.2/60; 7/80; 7.3/100; 8.7/120; 9.5/140

X-ray phase analysis was performed on a Shimadzu XRD 6000 device with a Ka Cu anode ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) by the sliding beam method (shooting angle 15) in the range  $2\theta = 20 \div 80$ .

The structural state and elemental composition were determined by scanning electron microscopy on a JEOL-2200FS (Japan) (EDX), INCA Energy (Oxford Instruments, UK) scanning electron microscope. Accelerating voltage up to 30 kV; resolution up to 3 nm; instrument magnification up to x300,000.

The microstructure of the films was studied, inter alia, by transmission electron microscopy on a JEOL-2200FS microscope (JEOL, Japan). During the sample preparation, a scratch was applied with a Fine Point Diamond Scriber 54467 (Ted Pella, USA) to the substrate on the reverse side of the sample. The samples are also subjected to additional thinning by ion etching (Gatan Precision Ion Polishing System Model 691).

Studies of the absorbing characteristics of the films were carried out using the Vector network analyzer P9373A equipment in the frequency range 300 kHz – 14 GHz, manufactured by Keysight Technologies (USA). Measured parameters: reflection loss (S11/S22 LogMag); standing wave coefficient (S11/S22 SWR); reflection coefficient (S11/S22 LinMag); impedance (SmithChart). These parameters were measured in the frequency range of 8.2–12.4 GHz.

Modeling of three-dimensional structures and diffractograms of crystals was carried out in the VESTA software package, in accordance with the international database of materials [IRIC],  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ . The spatial structure of an ideal crystal is modeled. Further, based on the Wolf-Bragg condition, X-ray spectra of model structures were calculated. The X-ray spectra and interplane distances of the obtained coatings were compared with the spectra obtained by modeling methods and deviations were detected. Also, based on the obtained spectra of coatings, the reverse operation is performed to identify structures by spectra. Thus, it is possible to perform operational control of the received structures without resorting to the use of databases.

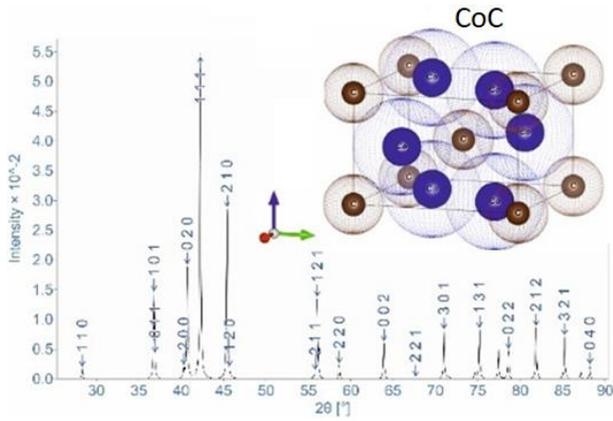
## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the simulated geometry and X-ray spectra of the CoC structure using the Vesta atomic structure software program, which is designed for 3D visualization of structural models and various volumetric data such as electron/nuclear density, and crystal morphology. This program allows you to visualize the morphology of crystals, isosurfaces with several levels, to carry out an advanced bond search algorithm that allows for a more complex search in complex molecules, cellular structures, etc. to carry out calculations of the electron and nuclear density according to the structure parameters, to determine the best planes for selected atoms, etc.

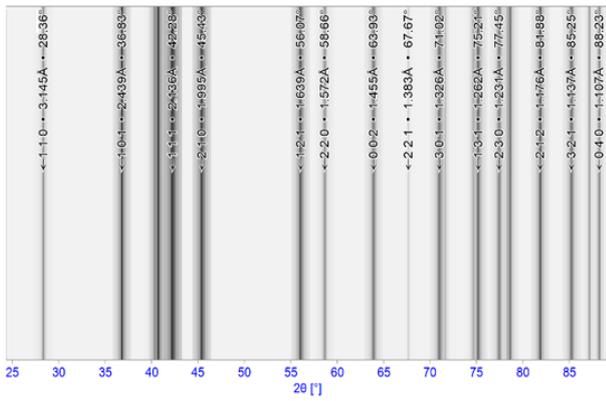
Based on the simulation results, it was found that the structure consists of a crystal with an orthorhombic lattice with an atom in the center, which corresponds to a FCC lattice:  $a = 4.469$ ,  $b = 4.426$ ,  $c = 2.9107$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 90$ . Since cobalt is a ferromagnetic material, carbon can affect its magnetic and optical properties. The study of the mutual arrangement of atoms in a crystal after sputtering will allow us to study the magneto-optical properties of magnetron CoC films. This is possible when comparing reference structures and film structures.

Figure 3 shows the structure, electronogram and decoding of the resulting film.

The results of the conducted studies have shown that with the selected mode of thermal exposure in an inert Ar environment at 400 °C, certain modifications occur on the surface of the coating material. The physical and mechanical properties of a surface are determined not only by morphology, elemental composition, but also by phase composition. The main phases were determined using X-ray diffraction analysis.

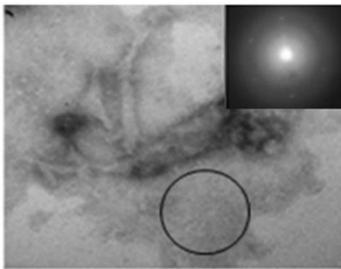


a)



b)

Figure 2. Structure of CoC: a) X-ray spectrum with HKL; b) X-ray spectrum of the CoC structure with d-spacing



d, nm	(hkl), phase
3.135	(111), FCC
1.934	(200), FCC
1.646	(220), FCC
1.358	(131), FCC

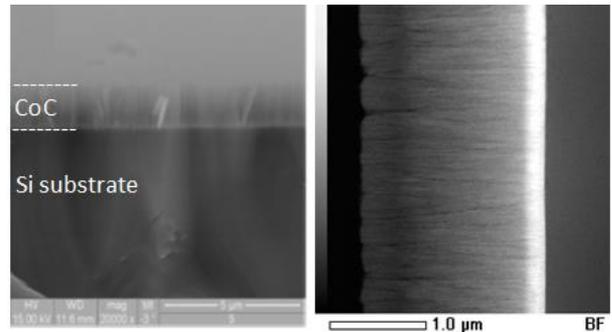
Figure 3. TEM image of the microstructure of the film sample, with magnification x33000

The resulting film structure demonstrates identical HKL planes, but with altered d (nm), which indicates the formation of this structure, but at the same time a slightly deformed crystal lattice is observed. This indicates a change in the parameters a, b, c. It was found that the changes in the lattice lie in the range of acceptable values, which indicates that the resulting structure demonstrates magneto-optical properties.

The results of the microscopy study of the cross section of coatings and the corresponding energy dispersion spectra are shown in Figure 4.

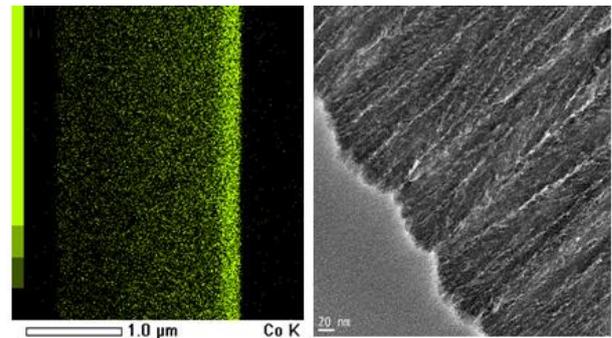
The figure shows that fairly dense coatings have been formed, characterized by a columnar structure, which is common in the metal coating system (Figure 4b, d).

The coatings have a highly relief character, formed at the deposition stage of the coating. The thickness of the synthesized CoC coating is equal to an average of  $0.3 \pm 0.2$  microns (Figure 4a, b). Figure 4b clearly demonstrates the formation of a clear interfacial boundary between the coating and the substrate without any diffusion displacement, the interfacial boundary “coating – substrate” is clear. This was achieved by carefully selecting the selected deposition parameters.



a)

b)



c)

d)

Figure 4. SEM of a cross-section of a coating with an energy dispersion spectrum: a) a general view of the cross section shows the cross section of the substrate and the coating; b) the interfacial boundary between the coating and the substrate; c) the energy dispersion spectrum of Co; d) the columnar structure of the coating

In some places of the surface layer of the substrate, partial deformation occurs, a kind of microchanneling by individual particles of powder components, that is, volumetric saturation of the matrix with the material of embedded particles has been realized. There are areas at the interface where, at the initial stage of coating formation, particles of powder components are embedded in the substrate surface. During the impact, the interaction of dispersed particles with the barrier occurred, where pressures are realized in local areas. In this regard, the interaction of a particle with an obstacle is accompanied by intense deformation in the area directly adjacent to the trajectory of the particle. And as a result, the channel walls are a layer of increased hardness, which introduces an additional strengthening effect.

The study of the local and integral elemental composition of the coating shows that its matrix has a gradient character. Studies have shown that by changing the gradient of the properties of the medium, it is possible to control the structure of the surface wave field, to achieve either its localization in the near-surface zone, or its suppression. According to the data of energy dispersion analysis, the concentration of cobalt in the coating increases with increasing thickness of the sprayed layer, Figure 4c.

Judging by the results of the EDS spectrum of the distribution of the composite coating elements, the distribution of the composite coating elements from point to point practically does not change. We believe that the presence of silicon atoms in the coating is due to its ingress from the detection of the substrate itself, since the distribution of silicon atoms over the depth and width of the coating is homogeneous.

Figure 5 shows transmission microscopy images and the corresponding element mapping. Transmission microscopy results confirm SEM and EDS measurements.

A distinctive feature of the synthesized coating is the absence of a crystalline structure in some areas of CoC coatings, which is most likely due to the amorphizing properties of cobalt and its tendency to form metallic glasses. Obtaining an amorphous state is primarily associated with nonequilibrium processes occurring during the formation of thin films. The state with the absence of long-range order (the absence of correlations between atoms at large distances) is determined while maintaining the short-range order (the presence of such correlations on several (maximum – two or three) coordination spheres. The process of forming the structure of the coatings under study during magnetron deposition is characterized by a number of patterns: The CoC coating has a layered

structure with an anisotropic pore distribution; When the coating material is deposited, a certain texture is formed in the form of zones of columnar crystals, while their axes are located normally to the surface.

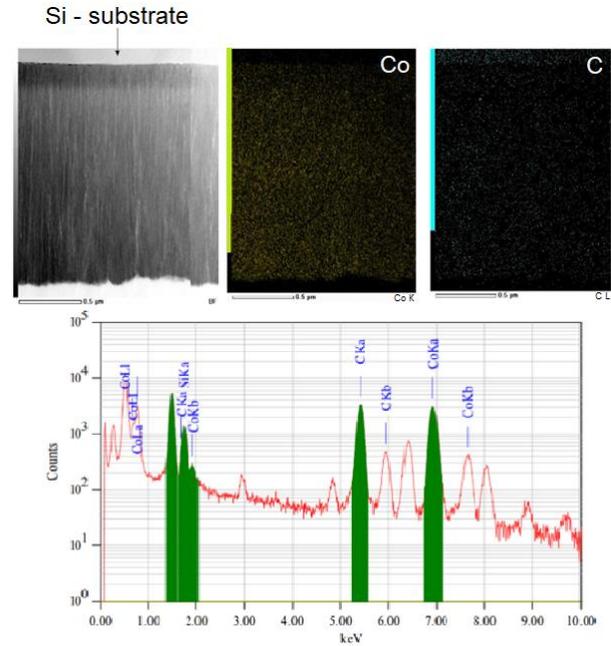


Figure 5. TEM-microscopy of the cross-section of the coating and its element mapping

The results of measuring reflection losses (S11/S22 LogMag), the standing wave coefficient (S11/S22 SWR) and the reflection coefficient (S11/S22 LinMag) from a sample of a film with a thickness of 0.35–0.38 microns are shown in Figure 6.

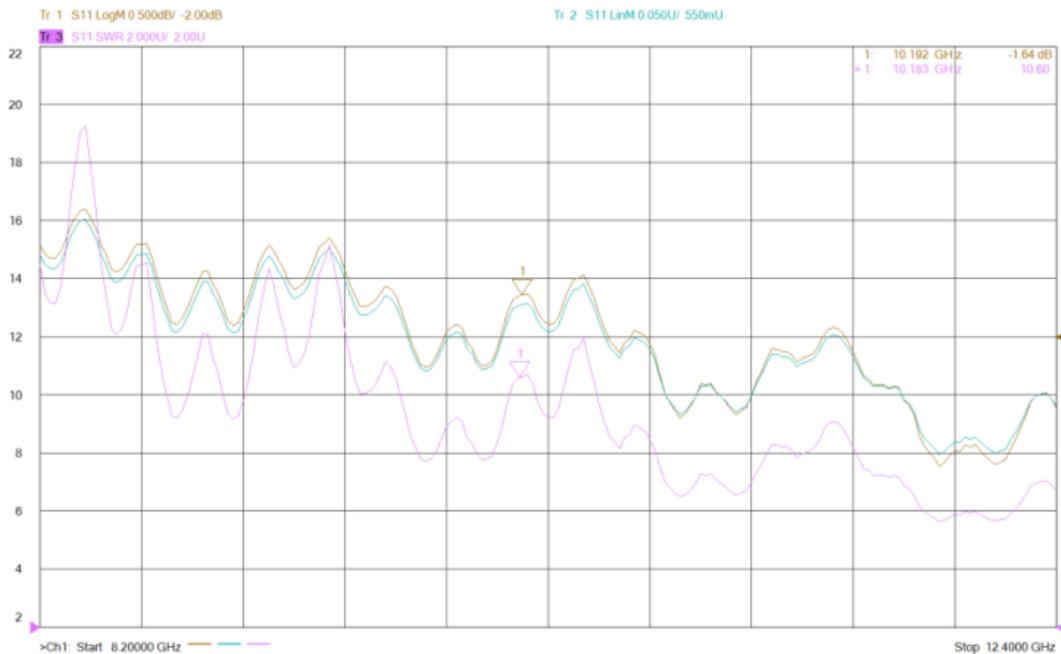


Figure 6. Change in the values of S11/S22 LogMag, S11/S22 SWR and S11/S22 LinMag in the frequency range 8.2–12.4 GHz, for a sample of the CoC film

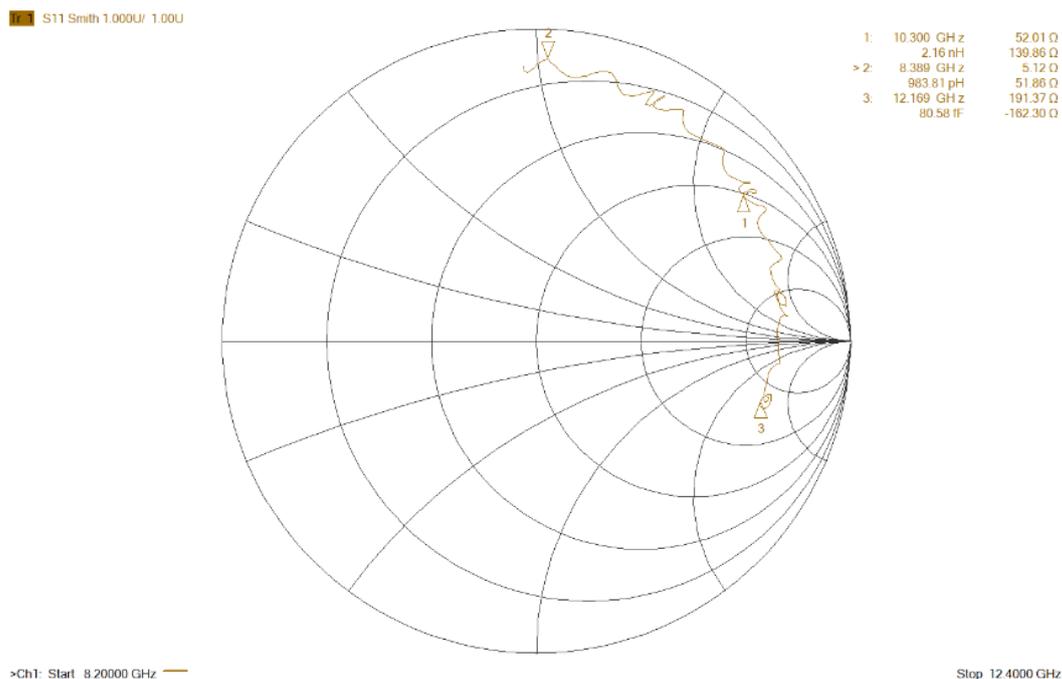


Figure 7. Change in impedance values (SmithChart) in the frequency range 8.2–12.4 GHz, for a sample of the CoC film

In the upper right corner of each graph, numerical values for three markers are shown: 1 – the numerical value at the midpoint of the 8.2–12.4 GHz frequency range; 2 – the maximum value of the measured value; 3 – the minimum value of the measured value.

The results of measuring the impedance values (Smith Chart) from a sample of the CoC film, presented using the Wolpert-Smith diagram, are shown in Figure 7.

In Figure 7, the scale of the pie charts is non-linear. The grid lines correspond to the points of constant active and constant reactive resistance. Points with the same active resistance are arranged in circles. Points with the same reactance form a set of arcs of different curvature. All resistance values are normalized relative to a certain wave impedance of the system  $Z_0$ ,  $-50$  Ohms. In a pie chart, the grid lines are arranged in such a way that the area of positive active resistances is displayed as a single circle. The central horizontal axis corresponds to zero reactance. The center of the diagram is  $Z/Z_0 = 1$ , which corresponds to the wave impedance of the system. At the left and right points of intersection of the horizontal axis with the outer circle, the impedance is zero and infinity, respectively. The outer circle corresponds to zero active resistance. The upper and lower halves of the diagram correspond to positive and negative reactivities, respectively. The value of the impedance modulus for the test sample at a frequency of 8.3 GHz (Figure 7) is 5.12 Ohms, at a frequency of 10.3 GHz it increases to 52.0 Ohms and at 12.1 GHz – 191.37 Ohms.

Thus, the resulting CoC film at a frequency of 8.3 GHz has a reflection coefficient of 900 mU; at a frequency of 10.3 GHz – 805 mU and at a frequency of 12.1 GHz – 718 mU. The study of reflection loss values

at a frequency of 8.4 GHz is  $-0.86$  dB, at a frequency of 10.3 GHz  $-1.86$  dB and at a frequency of 12.1 GHz, reflection loss is  $-2.57$  dB. The standing wave coefficient at a frequency of 8.3 GHz is 19, at a frequency of 10.3 GHz is 9.5 and at a frequency of 12.1 GHz is 6.8. The analysis of the general graph of the absorbing characteristics of the material indicates the presence of significant losses of electromagnetic energy in the frequency range 8.2–12.4 GHz. There is a monotonous sinusoidal decrease in the values of the studied parameters with a decrease in amplitude with an increase in the frequency of the electric current. The observed values of reflection losses are typical for volumetric absorbers of electromagnetic energy. This results indicate the possibility of using the studied CoC films as a radio absorbing material, and will serve as the basis for further studies in this direction.

**CONCLUSION**

Magnetron sputtering technology was applied to create a thin-film material based on CoC. To eliminate the ferromagnetic effect of cobalt, a composite target was used. As a result of partial closure of the magnetic lines of the magnetron, the discharge did not go into the diode mode, which made it possible to regulate the power density on the target and control the composition of the resulting coating. Structure analysis results showed the correlation with the calculation. A distinctive feature of the synthesized coating is the absence of a crystalline structure in some areas of CoC coatings, which is most likely due to the amorphizing properties of cobalt and its tendency to form metallic glasses. It was found that the obtained material is able to absorb electromagnetic waves due to the structure of the films. Future studies in the field

of using the magnetron sputtering method for obtaining CoC material will involve optimization of the synthesis, controlling the parameters, and detailed analysis of the mechanisms of the CoC film formation during the magnetron sputtering. The electronographic analysis established the correspondence of the obtained structures to the calculated structures. The resulting film is a material with similar complex magnetic and dielectric permittivity at a magnitude of magnetic losses several times higher than traditional magnetic materials, but this assumption needs to be proven by further enhanced experiments under controlled conditions and using real samples. These materials can be the basis for the creation of effective broadband electromagnetic wave absorbers.

#### Acknowledgement

*This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan, grant number AP19680101.*

#### REFERENCES

1. Akman Ö., Çoruh A., Aktas B., Kavas H. Magnetic metal nanoparticles coated polyacrylonitrile textiles as microwave absorber // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – Vol. 327. – P. 151–158.
2. Di L., Haifeng L., Min W., Yijin R., Jun Z., Mengqi Z., Lixia O., Jing T., Youyong W. Recent advances in construction strategies and multifunctional properties of flexible electromagnetic wave absorbing materials // *Materials Research Bulletin*. – 2024. – Vol. 171. – P. 112630.
3. Yue W., Shujuan T., Yue Z., Leilei L., Ming Z., Guangbin J. Broadband multispectral compatible absorbers for radar, infrared and visible stealth applications // *Progress in Materials Science*. – 2023. – Vol. 135. – P. 101088.
4. Balaji Ananth P., Abhiram N., Hari Krishna K., Nisha M.S. Synthesis of radar absorption material for stealth application // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 47. – Part 14. – P. 4872–4878.
5. Shufang Z., Yuyin W., Xuesheng W., Heng L. Research progress on high-performance electromagnetic interference shielding materials with well-organized multilayered structures // *Materials Today Physics*. – 2024. – Vol. 40. – P. 101330.
6. Johan A., Setiabudidaya D., Arsyad F.S., Ramlan, Ari Adi W. Strong and weak ferromagnetic of cobalt ferrite: Structural, magnetic properties and reflection loss characteristic // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 295. – P. 127086.
7. Kaur G., Khushboo, Malik P. Mesomorphic, electro-optic and dielectric behavior of self-assembled nanocomposite materials: Nematic mixture doped with carbon coated cobalt nanoparticles // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 351. – P. 118639.
8. Anderson L., Govindaraj P., Ang A., Mirabedini A., Hameed N. Modelling, fabrication and characterization of graphene/polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding applications // *Carbon Trends*. – 2021. – Vol. 4. – P. 100047.
9. Hu J., Hu Y., Ye Y., Shen R. Unique applications of carbon materials in infrared stealth: A review // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 452. – Part 1. – P. 139147.
10. Behera A., Aich S., Theivasanthi T. Magnetron sputtering for development of nanostructured materials. In *Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*. Eds. Thomas S., Kalarikkal N., Abraham A.R. – Elsevier, 2022. – P. 177–199.
11. Rouhi M., Hajizadeh Z., Taheri-Ledari R., Maleki A., Babamoradi M. A review of mechanistic principles of microwave absorption by pure and composite nanomaterials // *Materials Science and Engineering: B*. – 2022. – Vol. 286. – P. 116021.
12. Pang H., Duan Y., Huang L., Song L., Liu J., Zhang T., Yang X., Liu J., Ma X., Di J., Liu X. Research advances in composition, structure and mechanisms of microwave absorbing materials // *Composites Part B: Engineering*. – 2021. – Vol. 224. – P. 109173.
13. Huang Y., Zhu L., Huang Q., He Z. The light absorption enhancement of nanostructured carbon-based coatings fabricated by high-voltage electrostatic spraying technique // *Optical Materials*. – 2022. – Vol. 133. – P. 112902.
14. Cheon J., Lim S.J., Kim M. A composite RAS with an enhanced uniformity of absorbing performance using a MWCNT-anchored aramid fiber // *Composites Science and Technology*. – 2020. – Vol. 200. – P. 108442.
15. Zeng X., Li E., Xia G., Xie N., Shen Z.-Y., Moskovits M., Yu R. Silica-based ceramics toward electromagnetic microwave absorption // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – Issue 15. – P. 7381–7403.
16. Hannachi E., Sayyed M.I., Slimani Y., Elsafi M. Structural, optical and radiation shielding peculiarities of strontium titanate ceramics mixed with tungsten nanowires: An experimental study // *Optical Materials*. – 2023. – Vol. 135. – P. 113317.
17. Rayar A., Naveen C.S., Onkarappa H.S., Prasanna G.D. EMI shielding applications of PANI-Ferrite nanocomposite materials: A review // *Synthetic Metals*. – 2023. – Vol. 295. – P. 117338.
18. Salih S.J., Mahmood W.M. Review on magnetic spinel ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: From synthesis to application // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9. – Issue 6. – e16601.
19. Li W., Wei J., Wang W., Hu D., Li Y., Guan J. Ferrite-based metamaterial microwave absorber with absorption frequency magnetically tunable in a wide range // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 110. – P. 27–34.

## СОС НЕГІЗІНДЕГІ РАДИОЖҰТҚЫШ ЖҰҚА ҚАБЫҚШАЛАРДЫ АЛУДА МАГНЕТРОНДЫ БҮРКУ ӘДІСІН ҚОЛДАНУ

Н. В. Прохоренкова<sup>1,2</sup>, Ал. М. Жилкашинова<sup>2</sup>, М. Б. Абишев<sup>3</sup>, И. А. Очердько<sup>2</sup>,  
А. В. Павлов<sup>4</sup>, Ас. М. Жилкашинова<sup>2\*</sup>, Л. Латка<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан

<sup>2</sup> С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан

<sup>3</sup> Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>4</sup> Ұлттық ғылыми-техникалық орталығы "Бакор", Мәскеу, Ресей

<sup>5</sup> Вроцлав ғылым және технологиялар университеті, Вроцлав, Польша

\*Байланыс үшін E-mail: [asssel2462@mail.ru](mailto:asssel2462@mail.ru)

Мақалада магнетронды бүрку арқылы алынған радио жұтқыш СоС қабықшаларының үлгілерін зерттеудің негізгі нәтижелері сипатталған және СоС қабықшаларының құрылымы мен қасиеттері арасындағы байланыстың тәжірибелік және есептеулік зерттеулерінің деректері бағаланады. Кобальттың ферромагниттік әсерін жою үшін композиттік нысана қолданылды. Магнетронды бүрку кезінде композиттік нысананы пайдалану берілген және қажетті құрамдағы қабықшалар алынуын қамтамасыз етеді. Алынған қабықшалардың құрылымдық-фазалық күйі РФТ, СЭМ және ТЭМ арқылы зерттелді. Синтезделген жабынның айрықша ерекшелігі кобальттың аморфизациялық қасиетіне және оның металл шынылар түзуге бейімділігіне байланысты кейбір аймақтарда кристалдық құрылымның болмауы болып табылады. Эксперимент барысында алынған нәтижелер компьютерлік модельдеу нәтижелерімен жақсы сәйкес келеді. Алынған пленкалардың радио жұтқыш қасиеттері шағылу жоғалтуларын, тұрақты толқындардың қатынасын, шағылу коэффициенттерін және кедергілерді өлшеу арқылы расталды. Мақалада келтірілген нәтижелер осы саладағы болашақ зерттеулерге негіз бола алады.

*Түйін сөздер:* құрылымдық-фазалық күй, радио сіңіргіш жабындар, магнетронды бүрку, пленкалар.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СоС

Н. В. Прохоренкова<sup>1,2</sup>, Ал. М. Жилкашинова<sup>2</sup>, М. Б. Абишев<sup>3</sup>, И. А. Очердько<sup>2</sup>,  
А. В. Павлов<sup>4</sup>, Ас. М. Жилкашинова<sup>2\*</sup>, Л. Латка<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>2</sup> Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>3</sup> Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>4</sup> Национальный научно-технический центр «Бакор», Москва, Россия

<sup>5</sup> Вроцлавский университет науки и технологий, Вроцлав, Польша

\*E-mail для контактов: [asssel2462@mail.ru](mailto:asssel2462@mail.ru)

В работе описаны основные результаты исследования образцов радиопоглощающих пленок СоС, полученных методом магнетронного напыления, и дана оценка данных экспериментальных и расчетных исследований взаимосвязи между структурой и свойствами пленок СоС. Для устранения ферромагнитного эффекта кобальта использовалась составная мишень. Использование составной мишени при магнетронном напылении обеспечивает получение пленок заданного и необходимого состава. Структурно-фазовое состояние полученных пленок исследовали методами РФА, СЭМ и ПЭМ. Отличительной особенностью синтезированного покрытия является отсутствие кристаллической структуры на некоторых участках из-за аморфизирующих свойств кобальта и его склонности к образованию металлических стекол. Результаты, полученные в ходе экспериментов, хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования. Радиопоглощающие свойства полученных пленок были подтверждены результатами измерения потерь на отражение, коэффициента стоячей волны, коэффициентов отражения и импеданса. Результаты, представленные в статье, могут послужить основой для перспективных исследований в этой области.

*Ключевые слова:* структурно-фазовое состояние, радиопоглощающие покрытия, магнетронное напыление, пленки.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-99-103>

УДК 539.1.01; 539.12-17

## MOVEMENT OF TANDEM MAGNETIC NANOPARTICLES IN AN ALTERNATING MAGNETIC FIELD

**N. A. Beissen\***, G. B. Serikakhmetova, M. E. Abishev

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

*\*E-mail for contacts: nurzada.beissen@kaznu.edu.kz*

This research article considers the tandem magnetic nanoparticles, which consists magnetic nanoparticle, connected with functional nanoparticle by carbon nanotube, exploring the transformative impact of temporal changes in magnetic fields on their behavior. By manipulating magnetic induction, using sifted center of mass such nanoparticles and necessary angle between its axis and magnetic dipole moment, we can exercise precise control over the movement of such nanoparticles. This holds immense promise for various applications, particularly in the field of medicine.

Nanotechnology has a wide range of applications in the medical field, particularly as nanomedicine. Some nanoparticles are promising for new diagnostic tools, imaging techniques, targeted therapies, pharmaceuticals, biomedical implants, and tissue engineering. Nanotechnology allows for the safer administration of high-toxicity treatments, such as chemotherapy drugs for cancer. Additionally, wearable devices can monitor vital signs, detect cancer cells, and identify infections in real time. These advancements are expected to give doctors significantly better access to critical information about the causes of changes in health, directly from the source of the issue.

The study examines the scenarios where the magnetic moment and the center of mass of a nanoparticle are misaligned, creating a tandem nanoparticle. The paper investigates the effects of an alternating external magnetic field on such nanoparticles, focusing on specific motion patterns that can be utilized to control the position and velocity of the particles. For this study, relevant literature on nanotechnology in the medical field was reviewed from sources like Scopus, Google Scholar, ResearchGate, and other research platforms.

**Keywords:** *tandem magnetic nanoparticles, magnetic field manipulation, targeted drug delivery, hyperthermia treatments, diagnostic imaging, biomedical applications.*

### INTRODUCTION

In recent decades, science and medicine have made tremendous progress in the field of nanotechnology and their application in various fields. One of the most promising areas that is actively developing is medicine, especially in the field of targeted drug delivery [1–2], diagnosis of diseases [3–4], and direct treatment [5]. In this context, magnetic nanoparticles deserve special attention.

Magnetic nanoparticles are nanoscale particles with magnetic properties. Their feature is the ability to respond to an external magnetic field, which allows you to control their movement and behavior in the body. This opens up new perspectives in drug delivery and disease diagnosis [6].

The use of magnetic nanoparticles in medicine has several advantages. First, they can be used to improve drug delivery. By functionalizing magnetic nanoparticles with drug molecules and targets, they can be directed to a specific location in the body, ensuring accurate and efficient delivery of drugs. This allows you to reduce the doses of drugs, reduce their side effects and increase the effectiveness of treatment.

Secondly, magnetic nanoparticles can be used in the diagnosis of various diseases. By functionalizing nanoparticles with markers and antitumor antibodies, they can be used to detect and visualize tumor cells and other pathological changes. This allows for earlier diagnosis and accurate determination of the lesion site, which contributes to more effective and timely treatment [6].

The use of magnetic nanoparticles in medicine is not limited only to drug delivery and diagnostics. Modern research shows that these amazing nanomaterials can also be used for the direct treatment of various diseases. With their help, new prospects in the field of nanomedicine are opening up, allowing for more accurate and effective treatment of pathologies. The size and properties of magnetic nanoparticles can be adjusted so that they can be transported through blood vessels and concentrated in the right areas of the body under the influence of a magnetic field [10].

One of the main applications of magnetic nanoparticles is hyperthermic therapy. When using specially designed nanoparticles that can be heated under the influence of a magnetic field, it is possible to achieve a localized increase in temperature in a certain area of the body. This is used to destroy tumor cells or inactivate pathogens, which makes hyperthermic therapy a promising method of treating cancer and infectious diseases [7].

In this paper, we consider the case when the magnetic moment and the center of mass of a nanoparticle do not coincide (a tandem nanoparticle), which corresponds to a two-cluster nanoparticle, one of which is magnetic, the second is a carrier of the therapeutic component (Figure 1). The influence of an alternating external magnetic field for this case allows us to consider specific cases of motion that can be used to control the position and velocity of particles.

## MATERIALS AND METHODS

One of the key aspects of the use of magnetic nanoparticles in medicine is their ability to control in an external magnetic field. This makes it possible to direct, move and control the behavior of nanoparticles in the body, which opens up new opportunities in targeted drug delivery and direct treatment of diseases.

Magnetic nanoparticles have a magnetic moment that allows them to interact with magnetic fields. Under the influence of an external magnetic field, nanoparticles can move, group or separate, depending on their size, shape and magnetic properties. This allows you to control their movement and location in the body [8–9].

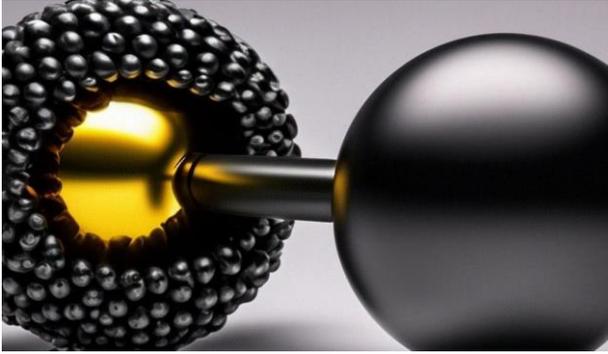


Figure 1. A tandem nanoparticle

Various methods are used to control magnetic nanoparticles. One of them is the use of permanent magnets, which create a permanent magnetic field in the desired area of the body. Nanoparticles with magnetic properties will move in accordance with the lines of magnetic field forces, allowing them to be precisely directed to the target locations [8–9].

Another way to control magnetic nanoparticles is the use of an alternating magnetic field. In this case, electromagnets or systems with an alternating magnetic field are used, which can create magnetic fields that change over time. This makes it possible to control the movement and behavior of nanoparticles by adjusting the parameters of the magnetic field, such as strength, direction and frequency [8–9].

The equation of motion of magnetic nanoparticles in an external magnetic field can be described using the following equation [13–14]:

$$m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_M + \vec{F}_d, \quad (1)$$

where:  $m$  is the mass of the nanoparticle;  $\vec{v}$  is the velocity vector of the nanoparticle;  $t$  is the time;  $\vec{F}_M$  is the force caused by the interaction of the nanoparticle with an external magnetic field;  $\vec{F}_d$  is the resistance force of the medium in which the nanoparticle is located.

Power  $\vec{F}_M$  depends on the properties of magnetic nanoparticles and the magnetic field in which they are located. Next, we will consider the influence of an external magnetic field on a particle with a magnetic moment.

When such a particle is placed in an external magnetic field with magnetic induction in  $\vec{B}$ , the force  $\vec{F}_M$  can be calculated, acting on it as a whole, using the following formula [12]:

$$\vec{F}_M = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}), \quad (2)$$

where:  $\vec{\mu}$  is magnetic moment of the nanoparticle.

The resistance force of the medium  $\vec{F}_d$  can be described by Stokes' law for small particles [11]:

$$\vec{F}_d = 6\pi\eta\vec{r}\vec{v}, \quad (3)$$

where:  $\eta$  is viscosity of the medium;  $\vec{r}$  is nanoparticle radius.

Moment of force  $\vec{M}$ , acting on a magnetic nanoparticle in an external magnetic field with magnetic induction  $\vec{B}$ , is represented by an expression that is analogous to the expression for the moment of forces acting on a small electric dipole in an external electric field with intensity  $\vec{E}$  [12]:

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (4)$$

The moment of force determines the direction of the moment of momentum  $\vec{L}$ , associated with the magnetic moment:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{M}, \quad (5)$$

$$\vec{L} = \alpha\vec{\mu} + \vec{L}_0, \quad (6)$$

where:  $\alpha$  is gyromagnetic factor;  $\vec{L}_0$  is the angular momentum of the attached particle.

The moment of forces turns to zero if the vectors  $\vec{B}$  and  $\vec{\mu}$  (magnetic moment) parallel (or antiparallel), that is, when the magnetic moment is directed strictly along the external magnetic field or strictly against it. With a small deviation of the vector  $\vec{\mu}$  depending on the direction of equilibrium (when the equilibrium state has been reached), the resulting moment of forces has a “returning” character and, in a harmonic approximation, is proportional to the angle of deviation [12].

The equation of motion of magnetic nanoparticles can be solved by numerical methods, taking into account the initial conditions, the external magnetic field and the properties of the nanoparticle. This makes it possible to predict and control their movement and behavior in the body to achieve desired goals, such as targeted drug delivery or localized effects on tumors and pathological areas [10].

## RESULTS AND DISCUSSION

The equation of motion in this article provides for conditions under which the direction of the magnetic field changes. The strength of the resistance of the medium is not taken into account. Three scenarios were considered:

- a) the value of the inhomogeneous field is constant;
- b) the value changes according to the law of  $\sin \sin wt$ , the direction does not change in time;
- c) the value and direction of the field changes in time according to a harmonic pattern.

When the field is constant in time, the parallel arrangement of the field and the moment give motion in a straight line (Figure 2). Depending on the angle between the vectors of the field and the moment, a trajectory of different intensity is rotated (Figure 3–5).

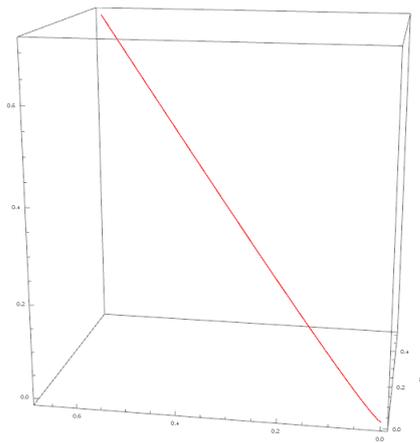


Figure 2.  $B_0 = 10, m = 0.02, a = 0.05$

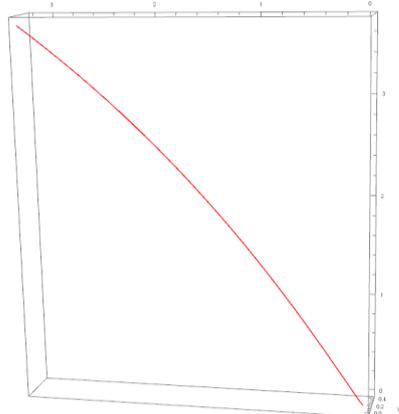


Figure 3.  $B_0 = 50, m = 0.02, a = 0.05$

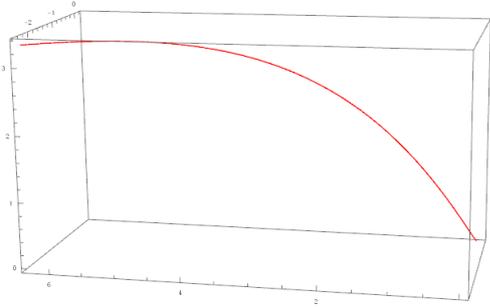


Figure 4.  $B_0 = 100, m = 0.02, a = 0.05$

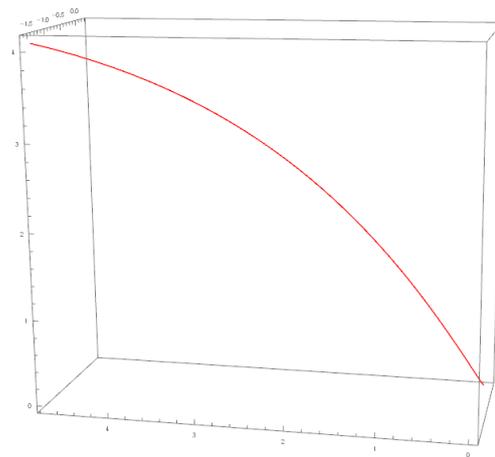


Figure 5.  $B_0 = 75, m = 0.02, a = 0.05$

In a constant field, there is no difference in the trajectories of a simple magnetic nanoparticle and a tandem one, the motion is flat (Figure 6–8)..

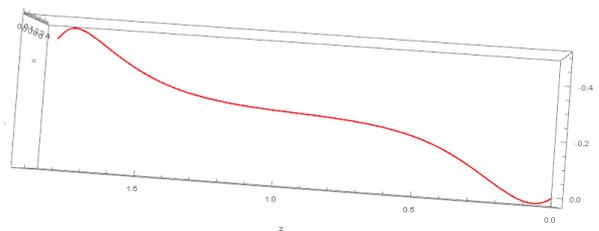


Figure 6.  $B_0 = 3000 \sin[wt]$

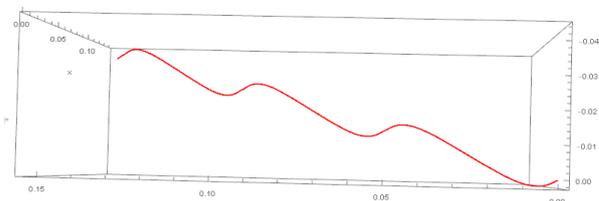


Figure 7.  $B_0 = 3000 \sin[2wt]$

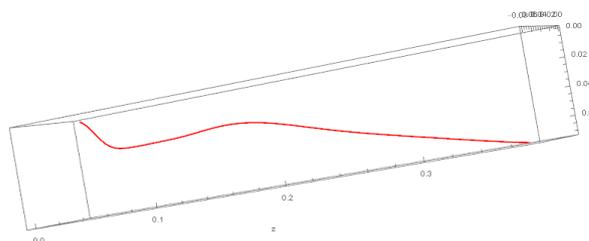


Figure 8.  $B_0 = 3000 \sin^2[wt]$

In the case of an alternating field of constant direction, a feature of the movement of a tandem particle appears, consisting in a phase lag (Figure 9).

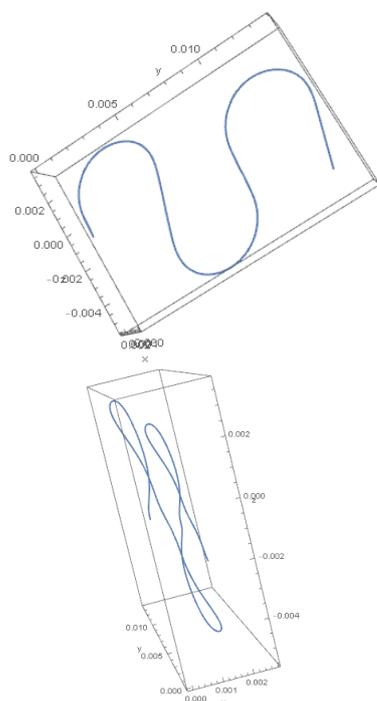


Figure 9.  $B_{0x} = 3000 \sin[w_1t]$ ;  $B_{0y} = 4000 \sin[w_2t]$ ;  
 $B_{0z} = 5000 \sin[w_3t]$

If all three components change, the trajectory becomes spatial, and the movement depends on the type of functions. In this case, the combination of frequencies ( $w_1, w_2, w_3$ ) gave a sinusoid or spiral. The peculiarity of the motion is determined by the specifics of the rotation of a tandem magnetic particle under the action of a moment of forces.

#### CONCLUSION

The research focuses on studying how changes in the magnetic field over time affect the behavior of tandem magnetic nanoparticles. By manipulating magnetic induction, it becomes possible to control and direct the movement of nanoparticles. This control method has its advantages in the case of taking into account the resistance of the medium, which we will consider in the following works.

Numerical methods were employed to solve the equation of motion for magnetic nanoparticles, considering various factors like initial conditions, external magnetic fields, and nanoparticle properties. Through this approach, we can anticipate and regulate the movement and actions of these nanoparticles within the body, aiming for specific objectives such as targeted drug distribution or localized effects on tumors and other pathological regions. In addition, understanding the properties and behavior of magnetic nanoparticles can lead to the improvement of materials and technologies, which will allow the development of innovative applications for the development of medicine.

Overall, this study contributes to the ongoing study of magnetic nanoparticles and their potential applications by providing valuable information about their behavior and offering opportunities for developing new strategies for manipulating and controlling nanoparticles.

#### REFERENCES

1. Lockman P.R., Mumper R.J., Khan M.A., Allen D.D. Nanoparticle Technology for Drug Delivery Across the Blood-Brain Barrier // *Drug Dev Ind Pharm.* – 2002. – Vol. 28. – P. 1–13.
2. Wilhelm, S., Tavares, A. J., Dai, Q., Ohta, S., Audet, J., Dvorak, H. F., & Chan, W. C. Analysis of nanoparticle delivery to tumours // *Nature Reviews Materials.* – 2016. – Vol. 1(5). – P. 16014.
3. Yang, H., Zhuang, Y., Sun, Y., & Dai, A. Magnetic nanoparticles for targeted imaging and therapy in cancer // *Expert Review of Molecular Diagnostics.* – 2013. – Vol. 13(3). P. 317–330.
4. Bulte, J. W., & Kraitchman, D. L. Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging // *NMR in Biomedicine.* – 2004. – Vol. 17(7). – P. 484–499.
5. Alexiou, C., Arnold, W., Klein, R. J., Parak, F. G., Hulin, P., Bergemann, C., ... & Schmid, R. J. Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting // *Cancer Research.* – 2000. – Vol. 60(23). – P. 6641–6648.
6. Duguet E., Vasseur S., Mornet S., Devoisselle J.M. Magnetic nanoparticles and their applications in medicine // *Nanomedicine.* – 2006. – Vol. 1. – P. 157–168.
7. Shubayev V.I., Pisanic T.R., Jin S.H. Magnetic nanoparticles for theragnostics // *Advanced Drug Delivery Reviews.* – 2009.
8. Guduru, R., Liang, P., Liang, H., Iglesias, M., Frias, J. C., Annapragada, A., & Krishnan, K. M. Magnetoelectric nanocomposites for remote controlled micro-nanorobots // *Advanced Drug Delivery Reviews.* – 2013. – Vol. 65. – P. 13–14.
9. Wang, Y., Xuan, S., Zhu, Y., & Li, J. Recent advances in magnetic particle-based manipulation for biomedical applications // *Advanced Functional Materials.* – 2020. – Vol. 30(32). – P. 2001573.
10. Zhang, Y., Angsantikul, P., & Thamphiwatana, S. Magnetic targeting strategies in nanomedicine: A systematic review of recent research // *Nanomedicine.* – 2020. – Vol. 13(4). – P. 443–465.
11. Peer, D., Karp, J. M., Hong, S., Farokhzad, O. C., Margalit, R., & Langer, R. (2007). Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy // *Nature Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 2(12). – P. 751–760.
12. Aleshkevich, V. A. *Electromagnetism.* Foresight-Russia. – Moscow: Fizmatlit. – 2014. – 404 p.
13. Pankhurst, Q., Connolly, J, Jones, S. & Dobson, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2003. – Vol. 36. – P. 167–181.
14. P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C. J. Serna. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2003. – Vol. 36. – No. 13. –P. R182-R197.

## АЙНЫМАЛЫ МАГНИТ ӨРІСІНДЕГІ МАГНИТТІК НАНОБӨЛШЕКТЕР ТАНДЕМІНІҢ ҚОЗҒАЛЫСЫ

Н. Ә. Бейсен, Г. Б. Серикахметова, М. Е. Абишев

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

*\*Байланыс үшін E-mail: nurzada.beissen@kaznu.edu.kz*

Бұл зерттеу мақаласында магниттік нанобөлшектерден тұратын, функционалды нанобөлшектермен көміртекті нанотүтікшелер арқылы байланысқан тандемдік магниттік нанобөлшектердің магнит өрісіндегі уақытша өзгерістердің олардың мінез-құлқына трансформациялық әсері зерттеледі. Магниттік индукцияны манипуляциялау арқылы, нанобөлшектердің електен өткізілген масса центрі мен оның осі мен магниттік диполь моменті арасындағы қажетті бұрышты пайдалана отырып, біз мұндай нанобөлшектердің қозғалысын нақты басқара аламыз. Бұл әртүрлі қолданбалар үшін, әсіресе медицина саласында үлкен уәде береді.

Нанотехнология медицина саласында, атап айтқанда наномедицина сияқты кең ауқымды қолданбаларға ие. Кейбір нанобөлшектер жаңа диагностикалық құралдар, бейнелеу әдістері, мақсатты терапия, фармацевтика, биомедициналық имплантаттар және тіндік инженерия үшін перспективалы болып табылады. Нанотехнология қатерлі ісікке қарсы химиотерапиялық препараттар сияқты уыттылығы жоғары емдеу әдістерін қауіпсіз басқаруға мүмкіндік береді. Оған қоса, киілетін құрылғылар өмірлік маңызды белгілерді бақылай алады, рак клеткаларын анықтай алады және нақты уақытта инфекцияларды анықтай алады. Бұл жетістіктер дәрігерлерге денсаулық жағдайындағы өзгерістердің себептері туралы маңызды ақпаратқа мәселенің көзінен тікелей қол жеткізуге мүмкіндік береді деп күтілуде.

Зерттеу нанобөлшектердің магниттік моменті мен масса центрі дұрыс тураланбаған және тандемдік нанобөлшекті жасайтын сценарийлерді зерттейді. Бұл мақалада мұндай нанобөлшектерге айнымалы сыртқы магнит өрісінің әсерлері зерттеліп, бөлшектердің орналасуы мен жылдамдығын басқару үшін пайдалануға болатын нақты қозғалыс үлгілеріне назар аударылады.

Бұл зерттеуді жүргізу үшін Scopus, Google Scholar, ResearchGate және басқа да ғылыми платформалар сияқты көздерден медициналық саладағы нанотехнологиялар бойынша өзекті әдебиеттер талданды.

**Түйін сөздер:** *магниттік нанобөлшектердің тандемі, магнит өрісінің өзгерісі, препаратты тікелей жеткізу, гипертермияны емдеу, диагностикалық бейнелеу, биомедициналық қолдану.*

## ДВИЖЕНИЕ ТАНДЕМА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

**Н. А. Бейсен\***, Г. Б. Серикахметова, М. Е. Абишев

*Казахский Национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

*\*E-mail для контактов: nurzada.beissen@kaznu.edu.kz*

В данной исследовательской статье рассматриваются тандемные магнитные наночастицы, состоящие из магнитных наночастиц, связанных с функциональной наночастицей углеродной нанотрубкой, и исследуются преобразующее влияние временных изменений магнитных полей на их поведение. Манипулируя магнитной индукцией, используя просеянный центр масс таких наночастиц и необходимый угол между ее осью и магнитным дипольным моментом, мы можем осуществлять точный контроль над движением таких наночастиц. Это открывает огромные перспективы для различных приложений, особенно в области медицины.

Нанотехнологии имеют широкий спектр применения в области медицины, особенно в наномедицине. Некоторые наночастицы перспективны для новых диагностических инструментов, методов визуализации, таргетной терапии, фармацевтических препаратов, биомедицинских имплантатов и тканевой инженерии. Нанотехнологии позволяют более безопасно применять высокотоксичные методы лечения, такие как химиотерапевтические препараты от рака. Кроме того, носимые устройства могут отслеживать жизненные показатели, обнаруживать раковые клетки и выявлять инфекции в режиме реального времени. Ожидается, что эти достижения предоставят врачам значительно лучший доступ к важной информации о причинах изменений в состоянии здоровья непосредственно из источника проблемы.

В исследовании рассматриваются сценарии, в которых магнитный момент и центр массы наночастицы не совпадают, образуя тандемную наночастицу. В статье исследуется влияние переменного внешнего магнитного поля на такие наночастицы, уделяя особое внимание конкретным моделям движения, которые можно использовать для управления положением и скоростью частиц.

Для проведения данного исследования была проанализирована актуальная литература по нанотехнологиям в медицинской сфере из высокорейтинговых журналов.

**Ключевые слова:** *тандем магнитных наночастиц, манипуляция магнитного поля, направленная доставка лекарств, лечение гипертермией, диагностическая визуализация, биомедицинские применения.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-104-109>

УДК 538.94

## AB-INITIO РАСЧЕТЫ РОДИЙ ДОПИРОВАННОЙ (001) ПОВЕРХНОСТИ РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $\text{BaTiO}_3$

Ж. Е. Закиева<sup>1</sup>, Т. М. Инербаев<sup>1\*</sup>, А. У. Абуова<sup>1</sup>, Ф. У. Абуова<sup>1</sup>,  
Н. А. Мерали<sup>1</sup>, У. Ж. Толеген<sup>1</sup>, Г. А. Каптагай<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>2</sup> Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

\* E-mail для контактов: zhadyrazakiyeva@gmail.com

Разработка эффективных, устойчивых и экономически выгодных фотокаталитических систем для разделения воды на водород и кислород с помощью солнечного света представляет собой стратегически значимое направление для будущего производства топлива и химических веществ из возобновляемых источников. Расщепления воды является перспективной стратегией для устойчивого производства возобновляемого водорода и решения глобального энергетического и экологического кризиса. Однако широкомасштабное применение этого метода ограничивается низкой эффективностью и высокой стоимостью солнечных систем расщепления воды. Поиск экономичных, эффективных и стабильных фотокатализаторов является ключевым направлением в разработке технологий солнечного расщепления воды. Фотокатализаторы на основе перовскита в последнее время привлекают значительное внимание для применения в процессах солнечного расщепления воды благодаря своей простой структуре и гибкости состава.  $\text{BaTiO}_3$  является перспективным фотокатализатором благодаря своей регулируемой электронной структуре. Изначально считалось, что он является плохим фотокатализатором из-за широкой запрещенной зоны, этот материал стал объектом различных стратегий, направленных на уменьшение ширины запрещенной зоны. В настоящей работе мы изучаем влияние допирования Rh на электронную структуру перовскита (001)  $\text{BaTiO}_3$  поверхности. Поскольку теоретические результаты показывают, что атомы Rh могут занимать оба участка одновременно или только Ti-участки, или Ba-участки, была смоделирована электронная структура для двух условий. Когда атомы Rh занимают одно положение Ba и одно положение Ti, видно, что электронная структура показывает наличие акцепторного уровня в пределах запрещенной зоны выше уровня Ферми, что эффективно уменьшает ширину запрещенной зоны материала.

**Ключевые слова:** катализатор, электронная структура, перовскит, элементарная ячейка, плотность состояний, ширина запрещенной зоны, расчеты из первых принципов, теория функционала плотности.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование расщепления воды представляет собой перспективную стратегию для устойчивого создания возобновляемого водорода и преодоления кризиса в энергетике и экологической области в мире. Исследование бюджетных, эффективных и устойчивых фотокатализаторов является ключевым методом расщепления воды с использованием солнечной энергии. В последние несколько лет исследовано множество легированных перовскитных фотокатализаторов с потенциальным применением в фотокатализе. Поскольку электронные зонные структуры перовскитных материалов непосредственно зависят от их химического состава, стратегия модификации химического компонента в основном заключается в коррекции электронных структур и повышении реакционной способности фотокаталитических материалов под воздействием солнечного света. Электронные свойства структуры фотокатализатора на основе оксидных материалов могут быть изменены путем легирования дополнительных элементов в состав материала. Верхний уровень зоны проводимости в большинстве перовскитных материалов в основном связан с орбиталями  $d_0$  переходных металлов, нижний край СВ существенно ниже потенциала окисли-

тельно-восстановительной реакции  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Одним из наиболее изученных полупроводников являются материалы на основе  $\text{TiO}_2$  и сегнетоэлектрического титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  (STO) и титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) [1–3]. Однако, их основным недостатком является широкая запрещенная зона, которая составляет 3,2 эВ для BTO [4] и 3,75 эВ для STO [5]. Это приводит к преимущественному поглощению света в ультрафиолетовом диапазоне, что значительно снижает эффективность преобразования солнечного излучения. Кроме того, оба материала страдают от высоких скоростей фотоиндуцированной рекомбинации. Большая часть исследований в этой области сосредоточена на увеличении поглощения света и подавлении рекомбинации заряда. Решение этих проблем позволит сделать получение водорода путем расщепления воды с использованием солнечной энергии наиболее экономичным методом его производства [6]. Допирование Rh считается одним из самых эффективных методов создания фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету [2, 7, 8].  $\text{BaTiO}_3$  допированный родием, демонстрирует замечательную фотокаталитическую эффективность в процессе выделения  $\text{H}_2$  из водного раствора метанола под воздействием видимого света, превосходя все другие оксид-

ные фотокатализаторы, активируемые видимым светом [2]. Бхат и соавт. [9] предположили, что допирование Rh приводит к образованию промежуточных состояний, что ведет к уменьшению ширины запрещенной зоны BaTiO<sub>3</sub>, одновременно предотвращая образование центров рекомбинации. При допировании элементов, таких как Fe, Rh, Ru, Mn в структуру материала, ширина запрещенной зоны в составном материале уменьшается, и этот материал приобретает способность действовать в качестве фотокатализатора, реагирующего на видимый свет [10–12]. Как отмечается в вышеупомянутых исследованиях, изучение влияния Rh допирования на каталитические характеристики BaTiO<sub>3</sub> требует дальнейшего более подробного анализа. В данной статье рассматривается возможность внесения незначительных изменений в химический состав поверхности титаната бария (BaTiO<sub>3</sub>) с целью настройки его электронной структуры для улучшения каталитических свойств. Исследование сосредоточено на влиянии допирования на электронные свойства ромбоэдрических фаз BaTiO<sub>3</sub>.

#### МЕТОД И МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТИ

Структурные электронные характеристики были исследованы с применением компьютерного кода ab initio VASP [13, 14], использующего формализм плоской волны с дополнением проектора (PAW) [15] в сочетании с обменно-корреляционным функционалом PBE (Perdew – Burke– Ernzerhof) GGA [16]. Для объемных расчетов была использована сетка Монкхорста-Пака размером 2×2×2, а для расчетов поверхности 2×2×1, при энергии отсечки, равной 520 эВ. Допуск сходимости для расчетов был выбран как разница в общей энергии в пределах 10<sup>-6</sup> на атом. Для псевдопотенциалов были использованы следующие электронные конфигурации: Ba (6s<sup>2</sup>), Ti (3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>), O (2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>), Rh (2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup>). Распределение зарядов на ионах исследовалось при помощи топологического анализа Бадера [17].

#### СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ

Ромбоэдрическая фаза BaTiO<sub>3</sub>, которая является стабильной фазой титаната бария, сохраняет свою стабильность при температурах ниже 90 °С и обладает сегнетоэлектрическими свойствами. В фазе высокосимметричного куба атомы бария в соединении BaTiO<sub>3</sub> занимают позиции на восьми вершинах куба, атомы титана располагаются в центре октаэдра кислорода, образованного кубической решеткой, а атомы кислорода размещаются в центрах граней куба, образуя октаэдры с симметричной конфигурацией как показано на рисунке 1.

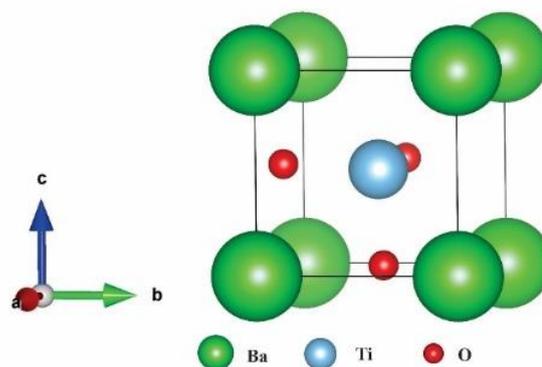


Рисунок 1. Кристаллическая структура элементарной ячейки ромбоэдрической фазы BaTiO<sub>3</sub>.

Были проведены оптимизационные расчеты геометрии структуры для четырех объемных фаз BaTiO<sub>3</sub> [18]. Рассчитанные параметры решетки (a, b, c) (Å) и α хорошо согласуются с экспериментальными результатами и значениями других теоретических исследований, представленными в таблице 1.

Структура кристаллической решетки ромбоэдрической фазы аналогична кубической фазе, хотя проявляет незначительные отклонения в расположении атомов титана и кислорода характерные для кубической структуры. Титан смещен по диагонали от центра на -0,0137 Å. Все атомы кислорода слегка смещены в противоположном направлении по диагонали на 0,0232 Å. Полученные расчетные длины связей между атомами бария и кислорода Ba-O (2,87) и атомами титана и кислорода Ti-O (1,89) соответствуют экспериментальным данным, полученным в работе [22], а также значениям полученным из предыдущих теоретических исследований [22, 23]. Рассчитанное значение прямой ширины запрещенной зоны для тетрагональной фазы, составляющее 2,0 эВ, представленное на рисунке 2, согласуется с результатами других теоретических исследований [20].

В наших предыдущих исследованиях [18] показано, что функционал GGA-PBE также может предоставить достаточно точную информацию о смещениях атомов в этих кристаллах. Рассчитанные с помощью функционала GGA-PBE ширины запрещенной зоны не сильно отличаются от значений, рассчитанных с помощью функционала LDA и SCAN [18]. Известно, что метод GGA-PBE примененный в данном исследовании, обычно недооценивает ширину запрещенной зоны, что подтверждается как в данном, так и других теоретических исследованиях [9].

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные параметры решетки (a, b, c) (Å), объем V<sub>0</sub> (Å<sup>3</sup>), общее количество атомов в ячейке

BaTiO <sub>3</sub>	Данные исследования	Теоретические данные [19]	Теоретические данные [20]	Экспериментальные данные [21]
	a, b, c (Å) V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	a, b, c (Å)	a, b, c (Å)	a, b, c (Å)
Ромбоэдрическая структура	a=b=c=4,073 V <sub>0</sub> = 67,613 α=89,7568	a = b = c = 4,073	a = b = c = 4,053	a = b = c = 4,004

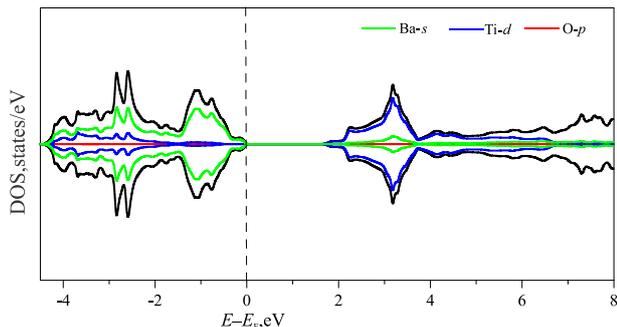


Рисунок 2. Плотность электронных состояний BaTiO<sub>3</sub>

Слоистые структуры в ромбоэдрической фазе ВТО были смоделированы в кристаллографической плоскости (001) путем симметричного воспроизведения относительно зеркальной плоскости пластин, состоящих из 7 чередующихся плоскостей TiO<sub>2</sub> и BaO с вакуумным зазором 13 Å. Обе поверхности BaTiO<sub>3</sub> (001), оканчивающиеся на BaO и TiO<sub>2</sub> неполярны. Одна из указанных пластин представлена в форме суперячейки, завершающейся плоскостями BaO в кристаллической структуре и содержащей 108 атомов. Вторая пластина завершается плоскостями TiO<sub>2</sub> и включает в себя 112 атомов. Несмотря на отклонение от стехиометрического состава, указанные пластины сохраняют симметрию при замене атомов Ba/Ti на Rh, что исключает возникновение дипольного момента в системе.

Поверхностная энергия  $\gamma$  была рассчитана как:

$$\gamma = \frac{E_{\text{пластина}} - nE_{\text{объем}}}{2mS}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{пластина}}$  – энергия пластины;  $nE_{\text{объем}}$  – энергия соответствующего числа BaTiO<sub>3</sub> в объеме;  $m$  – количество элементарных поверхностных единиц  $S$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства титаната бария в отношении окислительно-восстановительных реакций могут быть улучшены путем введения различных допированных добавок. Чтобы исследовать влияния допирования Rh, один атом бария и титана был заменен ионом родия на поверхностях BaTiO<sub>3</sub> (001) с терминированными поверхностями BaO и TiO<sub>2</sub>, как показано на рисунке 3.

Для оценки энергии замещения поверхностных ионов бария атомами родия на поверхности пластины использовались следующие формулы:

$$\begin{aligned} E_1 &= E(\text{BaTiO}_3)_{\text{чистая}} + E(\text{Rh})_{\text{на атом}} \\ E_2 &= E(\text{BaTiO}_3 + \text{Rh}_{\text{Ba}}) + E(\text{Ba})_{\text{на атом}} \\ E_{\text{доп}} &= \frac{E_2 - E_1}{2} > 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $E(\text{BaTiO}_3)_{\text{чистая}}$  – энергия идеальной поверхности;  $E(\text{Rh})_{\text{на атом}}$ ,  $E(\text{Ba})_{\text{на атом}}$  – энергии изолированных атомов;  $E(\text{BaTiO}_3 + \text{Rh}_{\text{Ba}})$  – общая энергия поверхности, допированной родием.

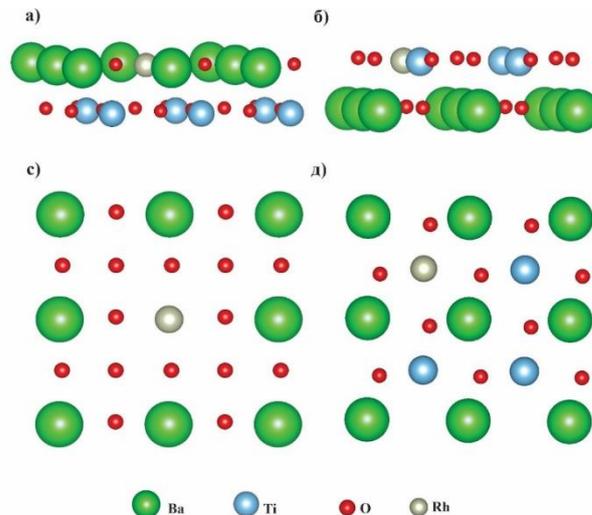


Рисунок 3. Вид сбоку (а, б) и сверху (с, д) при допировании родием поверхностей с концами BaO (а, с) и TiO<sub>2</sub> (б, д). Виды сбоку (а, б) и сверху (с, д), ограниченные двумя (а, б, д) и одной (с) плоскостями поверхности плиты, соответственно

Расстояния между Ba-Rh и Ti-Rh составляют 4,56 Å и 4,03 Å соответственно. После допирования Rh структуры были повторно оптимизированы. Расчеты указывают на незначительное изменение кристаллической решетки вокруг иона родия после допирования: изменение равновесной длины связи между атомами каталитически активного бария и кислородом (Ba-O или Ti-O) больше, чем изменение для связи между атомами бария и родия (Ba-Rh или Ti-Rh) на величину  $\Delta l = 0,0017 \text{ \AA}$  ( $\Delta l = 0,0021 \text{ \AA}$ ) соответственно. Эффективный заряд иона Rh составлял 1,1  $e$ , что незначительно меньше, чем заряд иона Ba 1,52  $e$  иона бария на терминирующей поверхности BaO. Для терминированной поверхности TiO<sub>2</sub> эффективный заряд иона родия составляет 1,66  $e$ , что значительно превышает заряд основного иона Ti (2,55  $e$ ). Значения энергии допирования родием, рассчитанные с использованием уравнения 2, для терминированных поверхностей (001) BaO и TiO<sub>2</sub> вместе с зарядами на атомах, приведены в таблице 2 и составляют 6,81 и 7,72 эВ для BaO и TiO<sub>2</sub> соответственно. Электронная структура моделей с допированием схематически представлена на рисунках 4 и 5.

**Плотность состояний.** Электронная конфигурация титана, кислорода и Rh следующая: Ti = [Ar]3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, O=[He]2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup> и Rh = [Kr]4d<sup>8</sup> 5s<sup>1</sup>. Электронная структура допированных и недопированных моделей схематически представлена на рисунках 4 и 5. На рисунках 4а и 5а показано влияние допирования на электронные свойства терминированных слоев TiO<sub>2</sub> и BaO, и показаны рассчитанные общие и проекционные плотности состояний (DOS) атомов.

Таблица 2. Основные характеристики недопированных и допированных родием для терминированных поверхностей BaO и TiO<sub>2</sub>

	BaO-терминация					TiO <sub>2</sub> -терминация						
	E <sub>доп</sub> (эВ)	Расстояние (Å)		Атомный заряд (e)			E <sub>доп</sub> (эВ)	Расстояние (Å)		Атомный заряд (e)		
		O-Ba	O	Rh	Ba	O-Ti		O	Rh	Ti		
Недопированный	0	2,78	-1,42		1,53	0	2,28	-1,33		2,55		
Rh-допирование	6,81	2,84	-1,34	1,12	1,56	7,72	2,26	-1,21	1,66	2,5		

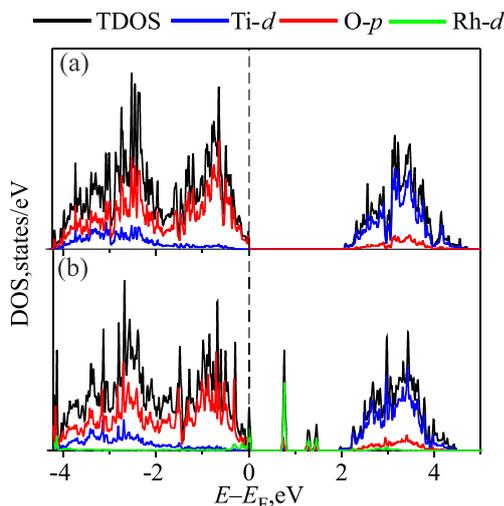
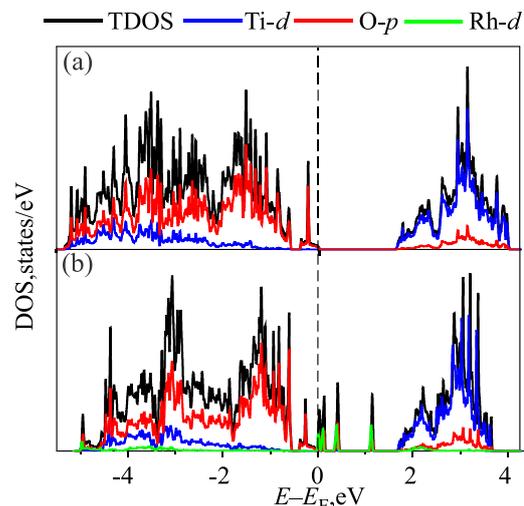


Рисунок 4. Основные особенности электронной структуры для недопированных и допированных, терминированных (001)BaO поверхностей


 Рисунок 5. Основные особенности электронной структуры для недопированных и допированных терминированных (001)TiO<sub>2</sub> поверхностей

Исходя из рассчитанной плотности состояний, можно заметить, что для нелегированной модели все орбитали в валентной зоне состоят из  $2p$ -орбиталей кислорода, в то время как все орбитали в зоне проводимости (СВ) состоят из  $3d$ -орбиталей титана. Плотность состояний для недопированной модели на рисунках 4а и 5а приблизительно воспроизводит плотность состояний для допированной модели на рисунках 4б и 5б в энергетическом диапазоне ниже  $-1,5$  эВ (VB) и выше приблизительно  $1$  эВ (СВ). На рисунках 5а, б показано сравнение общей плотности состояний (линии) и компонентов частичной плотности состояний на  $2p$ -орбиталях кислорода (красные линии),  $3d$ -орбиталях титана (синие линии) и  $4d$ -орбиталях (зеленые линии) для недопированных (а) и допированных (б) моделей. Недопированная поверхность имеет широкую запрещенную зону свыше  $1,45$  эВ. На допированной поверхности видны состояния, обусловленные допированием, в области запрещенной зоны. Также на рисунках 4а, б показано сравнение общей плотности состояний (линии) и компонентов частичной плотности состояний на  $2p$ -орбиталях кислорода (красные линии),  $3d$ -орбиталях титана (синие линии) и  $4d$ -орбиталях (зеленые линии) для недопированных (а) и допированных (б) моделей. Недопированная поверхность имеет широкую запрещенную зону свыше  $2$  эВ. На допированной поверхности видны состояния, обусловленные допированием, в области запрещенной зоны.

В случае, когда атом Rh<sub>Ba</sub> располагается на позиции атома Ba на терминированной поверхности BaO, в электронной структуре наблюдается отдельный уровень акцептора с шириной  $0,303$  эВ, образованный на расстоянии  $0,4985$  эВ выше уровня Ферми (рисунок 4б). Это эффективно уменьшает ширину запрещенной зоны с  $2,00$  эВ до  $1,133$  эВ.

Также наблюдается проявление внутри зонного акцепторного уровня, находящегося на высоте  $0,115$  эВ выше уровня Ферми в электронной структуре, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны с  $1,45$  эВ до  $0,673$  эВ (рисунок 5б). Время жизни фото генерированных электронов и дырок сильно зависит от наличия этого акцепторного уровня, поскольку он может выступать в качестве центра рекомбинации, где pDOS показывает, что акцепторный уровень образуется гибридизацией  $d$ -орбиталей атомов Rh и  $d$ -орбиталей атомов Ti. Край валентной зоны формируется за счет вклада  $d$ -орбиталей атома Rh, а также  $p$ -орбиталей атомов O.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием расчетов, основанных на первых принципах, была изучена пригодность, чистой и допированной Rh терминированной (001)BaTiO<sub>3</sub> поверхности для создания эффективных электрокатализаторов окисления воды. Результаты о плотности состояний (DOS) показывают, что  $p$ -орбитали O образуют валентную зону, в то время как  $d$ -орбитали Ti образуют зону проводимости. Зоны проводимости

также показывают наличие вклада *p*-орбиталей O. Поскольку атомы Ba обладают ионной природой, их вклад не отображается на графике PDOS. Электронная структура демонстрирует внутри зонный акцепторный уровень на 0,115 эВ выше уровня Ферми, что уменьшает ширину запрещенной зоны до 0,673 эВ. Время жизни фотогенерированных электронов и дырок сильно зависит от наличия этого акцепторного уровня, так как он может служить центром рекомбинации. Это увеличивает эффективность разделения заряда, что является ключевым фактором для повышения производительности фотокатализатора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, грант AP14869492 «Разработка нанокристаллических металлооксидных катализаторов для производства водорода».*

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Kato H., Kudo A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts codoped with antimony and chromium // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol. 106. – No. 19. – P. 5029–5034. <https://doi.org/10.1021/jp0255482>
- Konta R. et al. Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO<sub>3</sub> under visible light irradiation // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – No. 26. – P. 8992–8995. <https://doi.org/10.1021/jp049556p>
- Ham Y. et al. Flux-mediated doping of SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts for efficient overall water splitting // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4. – No. 8. – P. 3027–3033. <https://doi.org/10.1039/C5TA04843E>
- Wemple S. H. Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO<sub>3</sub> // *Physical Review B*. – 1970. – Vol. 2. – No. 7. – P. 2679. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2679>
- Van Benthem K., Elsässer C., French R. H. Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory // *Journal of applied physics*. – 2001. – Vol. 90. – No. 12. – P. 6156–6164. <https://doi.org/10.1063/1.1415766>
- Xie P. et al. Improving hydrogen evolution activity of perovskite BaTiO<sub>3</sub> with Mo doping: Experiments and first-principles analysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – No. 23. – P. 11695–11704. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.145>
- Maeda K. Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light // *ACS applied materials & interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – No. 3. – P. 2167–2173. <https://doi.org/10.1021/am405293e>
- Nishioka S., Maeda K. Hydrothermal synthesis of rhodium-doped barium titanate nanocrystals for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light // *RSC advances*. – 2015. – Vol. 5. – No. 121. – P. 100123–100128. <https://doi.org/10.1039/C5RA20044J>
- Bhat D. K., Bantawal H., Shenoy U. S. Rhodium doping augments photocatalytic activity of barium titanate: effect of electronic structure engineering // *Nanoscale Advances*. – 2020. – Vol. 2. – No. 12. – P. 5688–5698. <https://doi.org/10.1039/D0NA00702A>
- Kawasaki M. et al. Atomic control of the SrTiO<sub>3</sub> crystal surface // *Science*. – 1994. – Vol. 266. – No. 5190. – P. 1540–1542. <https://doi.org/10.1126/science.266.5190.1540>
- Iwashina K., Kudo A. Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – No. 34. – P. 13272–13275. <https://doi.org/10.1021/ja2050315>
- Shenoy U. S., Bantawal H., Bhat D. K. Band engineering of SrTiO<sub>3</sub>: effect of synthetic technique and site occupancy of doped rhodium // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – No. 48. – P. 27567–27574. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10083>
- Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical review B*. – 1999. – Vol. 59. – No. 3. – P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical review B*. – 1996. – Vol. 54. – No. 16. – P. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // *Physical review B*. – 1994. – Vol. 50. – No. 24. – P. 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical review letters*. – 1996. – Vol. 77. – No. 18. – P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Bader R.F.W. *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*. – Oxford University Press, Oxford, U.K. – 1990.
- Inerbaev T. M. et al. DFT studies of BaTiO<sub>3</sub> // *Bulletin of the Karaganda University “Physics Series”*. – 2023. – Vol. 110. – No. 2. – P. 72–78. <https://doi.org/10.31489/2023ph2/72-78>
- Evarestov R. A., Bandura A. V. First-principles calculations on the four phases of BaTiO<sub>3</sub> // *Journal of computational chemistry*. – 2012. – Vol. 33. – No. 11. – P. 1123–1130. <https://doi.org/10.1002/jcc.22942>
- Zhang H. Y. et al. First-principles study of lattice dynamics, structural phase transition, and thermodynamic properties of barium titanate // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 2016. – Vol. 71. – No. 8. – P. 759–768. <https://doi.org/10.1515/zna-2016-0149>
- Kwei G. H. et al. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97. – No. 10. – P. 2368–2377. <https://doi.org/10.1021/j100112a043>
- Ravel B. et al. Local structure and the phase transitions of BaTiO<sub>3</sub> // *Ferroelectrics*. – 1998. – Vol. 206. – No. 1. – P. 407–430. <https://doi.org/10.1080/00150199808009173>
- Chakraborty A. et al. A comprehensive DFT evaluation of catalytic and optoelectronic properties of BaTiO<sub>3</sub> polymorphs // *Physica B: Condensed Matter*. – 2023. – Vol. 648. – P. 414418. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414418>

РОДИЙ ҚОСПАЛАНҒАН РОМБОЭДРЛІК BaTiO<sub>3</sub> ФАЗАСЫ (001)  
БЕТІНІҢ АВ-INITIO ЕСЕПТЕУЛЕРІ

Ж.Е. Зәкиева<sup>1</sup>, Т. М. Инербаев<sup>1\*</sup>, А. У. Абуова<sup>1</sup>, Ф. У. Абуова<sup>1</sup>,  
Н. А. Мерәлі<sup>1</sup>, У. Ж. Төлеген<sup>1</sup>, Г. Ә. Қаптағай<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup> Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

\* Байланыс үшін E-mail: zhadyrazakiyeva@gmail.com

Күн сәулесі арқылы суды сутегі мен оттегіге бөлу үшін тиімді, тұрақты және үнемді фотокаталитикалық жүйелерді әзірлеу жаңартылатын көздерден отын мен химиялық заттарды өндірудің болашағы үшін стратегиялық маңызды бағыт болып табылады. Судың ыдырауы жаңартылатын сутекті тұрақты өндірудің және жаһандық энергетикалық және экологиялық дағдарысты шешудің перспективалық стратегиясы болып табылады. Алайда, бұл әдісті кеңінен қолдану күн жүйесі арқылы судың ыдырауының төмен тиімділігі мен жоғары шығындарымен шектеледі. Үнемді, тиімді және тұрақты фотокатализаторларды табу күн сәулесі арқылы судың ыдырау технологияларын дамытудың негізгі бағыты болып табылады. Перовскит негізіндегі фотокатализаторлар соңғы кездері қарапайым құрылымы мен құрамының икемділігіне байланысты судың күн сәулесі арқылы ыдырау процестерінде қолдануға айтарлықтай назар аударды. BaTiO<sub>3</sub> пайдаланатын ауқымы кең электрондық құрылымын оңай өзгертуге болатын перспективалы фотокатализатор болып табылады. Бастапқыда тыйым салынған аймақтың кең болуына байланысты нашар фотокатализатор деп есептелді, сондықтан бұл материал тыйым салынған аймақтың енін азайтуға бағытталған әртүрлі стратегиялардың объектісіне айналды. Бұл жұмыста біз перовскиттің (001) BaTiO<sub>3</sub> бетінің электронды құрылымына Rh қоспасының әсерін зерттейміз. Теориялық нәтижелер Rh атомдары екі позицияда бір уақытта немесе тек Ti позициясын немесе Ba позициясын ала алатындығын көрсететіндіктен, екі шарт үшін электронды құрылым модельденген. Rh атомдары бір Ba позициясын және бір Ti позициясын алған кезде, электронды құрылым Ферми деңгейінен жоғары акцепторлық деңгейдің болуын көрсетеді, бұл материалдың тыйым салынған аймағының енін тиімді азайтады.

**Түйін сөздер:** катализатор, электронды құрылым, перовскит, бірлік ұяшық, күй тығыздығы, тыйым салынған аймақ, алғашқы принциптерден есептеулер, тығыздық функцияналының теориясы.

AB-INITIO CALCULATIONS OF THE RHODIUM-DOPED (001) SURFACE  
OF THE RHOMBOHEDRAL PHASE BaTiO<sub>3</sub>

Zh. Ye. Zakiveva<sup>1</sup>, T. M. Inerbaev<sup>1\*</sup>, A. U. Abuova<sup>1</sup>, F. U. Abuova<sup>1</sup>,  
N. A. Merali<sup>1</sup>, U. Zh. Tolegen<sup>1</sup>, G. A. Kaptagay<sup>2</sup>

<sup>1</sup> L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup> Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

\* E-mail for contacts: zhadyrazakiyeva@gmail.com

The advancement of effective, durable, and economically viable photocatalytic systems aimed at solar-driven water splitting into hydrogen and oxygen represents a strategically vital pathway for future fuel and chemical production from renewable sources. Water splitting is a promising strategy for the sustainable production of renewable hydrogen and for addressing the global energy and environmental crisis. However, the large-scale application of this method is limited by the low efficiency and high cost of solar water splitting systems. The search for economical, efficient, and stable photocatalysts is crucial in the development of solar water splitting technologies. Perovskite-based photocatalysts have recently attracted considerable attention for use in solar water splitting processes due to their simple structure and flexible composition. BaTiO<sub>3</sub> is a promising photocatalyst because of its adjustable electronic structure. Initially considered a poor photocatalyst due to its wide band gap, this material has become the focus of various strategies aimed at reducing the band gap. In this paper, we study the effect of Rh doping on the electronic structure of the (001) BaTiO<sub>3</sub> perovskite surface. Theoretical results show that Rh atoms can occupy both sites simultaneously, or only Ti sites, or Ba sites. The electronic structure was modeled for two conditions. When Rh atoms occupy one Ba position and one Ti position, the electronic structure shows the presence of an acceptor level within the band gap above the Fermi level, effectively reducing the band gap of the material.

**Keywords:** catalyst, electronic structure, perovskite, unit cell, density of states, band gap, calculations based on first principles, density functional theory.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-110-119>  
УДК 633/635:546.11.027\*3:631.438.2:504.5 (574.41)

## STUDY OF AERIAL TRITIUM UPTAKE BY VEGETABLE CROPS UNDER CHAMBER AND FIELD CONDITIONS

Ye. N. Polivkina\*, Ye. S. Syssoyeva, A. V. Panitsky, L. V. Timonova, L. B. Kenzhina

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

\*E-mail for contacts: polivkina@nnc.kz

Under laboratory (in a chamber) and full-scale conditions (at the former Semipalatinsk Test Site), pepper and eggplant were exposed several times to tritium in the form of HTO at different growth stages. In chamber experiments, tritium activity concentration in the free water (TFWT) of plants' leaves during exposure increased, and under full-scale conditions, it was marked by an unsteady dynamic. TFWT activity concentration in leaves of both crops was 1–2 orders of magnitude higher than in stems and fruits. Values of TFWT/HTO<sub>air</sub> showed that TFWT activity concentration at the end of exposure reached equilibrium only in leaves. Both in full-scale and chamber experiments, tissue free water was noted to be enriched with tritium compared to the ambient air (TFWT/HTO<sub>air</sub> >1). In the post-exposure period, TFWT activity concentration in both crops quickly dropped on the first day (over 90–95%). In the next 2 weeks (336 h), a reduction in TFWT was markedly slowing down. In all experiments, activity concentration values of organically bound tritium (OBT) in pepper and eggplant leaves are 1–2 orders of magnitude lower than TFWT. OBT activity concentration in both crops on the first day after exposure was marked by both a positive and negative dynamics. After 2 weeks (336 h) following the exposure, the loss of OBT was 60–95%. A close correlation relationship was established between TFWT activity concentration in leaves and HTO in the air ( $r = 0.73$ ;  $p < 0.05$ ), and a moderate one – between TFWT activity concentration in leaves and the air humidity ( $r = 0.54$ ;  $p < 0.05$ ). No significant correlation relationship was revealed between OBT activity concentration in leaves and environmental factors (photosynthetically active radiation, temperature, relative humidity). Findings showed that a possible contribution by organically bound tritium to the annual average internal exposure dose on consumption of crop products exposed to a short-term aerial contamination by HTO will be negligible. Data from full-scale experiments, taking into account the impact by actual climatic factors, could be used to test regional models of tritium transport by air in the "air-to-agricultural plant" system.

**Keywords:** tritium, tritium oxide, tissue-free-water tritium, organically-bound tritium, crops, aerial uptake, chamber and field experiment.

### INTRODUCTION

Tritium is the radioactive isotope of hydrogen. It disintegrates to <sup>3</sup>He with emissions of a low energy ( $\leq 18.6$  keV)  $\beta$ -electron and an antineutrino at a half-life of 12.323 years [1]. Currently, the main source of tritium in the environment is routine release from nuclear fuel cycle facilities (NFC), in particular nuclear power plants [2–4]. It is expected in the future nuclear fusion power plant will use tritium as fuels [1]. As a consequence, one of unavoidable problems for the realization of a nuclear fusion reactor in future will quantitatively evaluate and prediction of biological incorporation and transfer of tritium in plant as nature ecosystem as agriculture ecosystems. The base forms of tritium releases are tritiated hydrogen (HT, T<sub>2</sub>) and tritiated water or tritium oxide (HTO, T<sub>2</sub>O) [2, 4, 5]. The tritiated hydrogen is not assimilated by aerobes and it is oxidized to tritium oxide (HTO) in the environment [2]. Thus, the tritium oxide or tritiated water is the most common inorganic form of isotope existence, which has exceptional migration activity and bioavailability as a result of the identity of chemical properties with the ordinary water molecule [3–8]. The tritiated water is easily enters into the trophic structure of the ecosystem, the final link of which can be a person. Plants play a key role in these processes due to their ability is incorporated tritium into primary organic matter directly during photosynthesis [5, 8–10].

The interest of organically bound tritium (this definition will be used further on in the article as OBT) formation and transfer, especially by crops, significantly increased because it can translocate into edible parts [8, 9, 10–14]. Besides, the OBT has more resistance in human body compared to tritiated water [15–18]. Also, it should be taken into consideration, that dose coefficient of OBT is almost by a factor of 3 higher than of HTO [15–17]. There is necessary for more reliable risk assessment of accidental tritium releases is emphasized for nuclear energy future [19]. The development of a standard conceptual model for accidental tritium releases is difficult, because tritium transfer to crops can depends on changing meteorological condition, plant physiological processes and local consumption [3, 5–9, 13]. The robust assessment of possible radiological risks of crop contamination with tritium as a result of its accidental release must be based on the appropriate experimental database. The aerial pathway of tritium to a plant is complex compared to the root uptake, and this requires a detailed study to understand this phenomenon [3, 7, 8]. The literature contains a lot of data obtained either under field or under laboratory conditions [22–26] on the aerial uptake of tritium by cereal crops at different grain-ripening stages. Diabaté and Strack [23] studied the uptake of tritium by wheat after a short-term exposure to HTO vapor under

laboratory conditions. Atarashi-Andoh et al. [24] conduct release experiments using deuterium as a substitute for tritium and exposed potted rice plants to deuterated water vapor. Choi et al. [25] conducted experiments with rice outside at several different growth stages from booting to harvesting and estimated that most of the human radiation dose due to ingestion of rice is caused by OBT. There also is data on the tritium uptake in grass vegetation [27] and leafy vegetables [28, 29, 30]. Research presented was conducted to comparatively evaluate the aerial tritium uptake by crops (pepper and eggplant) at different growth stages under laboratory and field conditions simulating an accidental release and the rate of tritium loss after a long-term exposure.

#### OBJECTS AND METHODS RESEARCH

**Plants cultivation.** Pepper (*Capsicum annuum L.*) and eggplant (*Solanum melongena L.*) were used in experiments. These crops are typical vegetables which are cultivated all over the Republic of Kazakhstan. For exposure experiments under laboratory and field conditions, plants were cultivated in plastic pots ( $V=35$  L) with light chestnut loamy soil. Dry seeds similar in size and weight were sown at the rate of 2–3 seedlings per 1 pot. The plants were grown in a greenhouse until the beginning of the different growth stages (exponential growth, flowering and maturity). Crops were watered with distilled water maintaining an optimal humidity of 60% of full soil moisture capacity. Appropriate amounts of the composite fertilizer were supplied as required during the plant growth. Also, disease and insect controls were carried out as required.

**Experimental technique.** Plant exposure started between 9:30 a.m. and 10:00 a.m. and ended between 16.00 p.m. and 18.00 p.m. Thus, during the exposure in all experiments, the diurnal rhythms of plants matched. This condition is important, since most physiological processes in plants, in particular, resistance of stomata and photosynthetic activity, are linked to daily biorhythms [32].

Plant exposure lasted from 6 to 8 hours. During the exposure, the soil in the pots was covered with polyethylene film to prevent HTO from being diffused into the soil and, accordingly, from being uptaken by roots. After exposure, the plants were left to grow naturally in a well-ventilated room and kept for 14 days while being irrigated with distilled water.

Plants (leaves, stems, fruits) during the exposure were sampled at 2 h intervals, 1 h, 24 h and 14 days after the exposure. All plant samples were collected in 3–4 replications. Once collected, plant samples were divided into leaves, stems and fruits. The weight of each plant sample averaged 100–150 g. To prevent the loss of tritium in the field, plant samples were immediately packed in zip bags and stored in a portable freezer at  $-20$  °C. Air samples were collected at 1–2 h intervals using a tritium collector “OS 1700” (AMETEK, USA).

An experiment under laboratory conditions was conducted in a metal-plastic chamber. The chamber size is

2500×1500×1200 mm. The chamber is equipped with a phyto-lighting system. From the perspective of energy efficiency, the illumination level in the chamber corresponded to plant needs in the photosynthetically active radiation (PAR) [33]. About 20–25 plants of each crop were exposed to HTO vapor in the chamber. To do so, a tray containing water with a tritium concentration of  $(5.6 \cdot 10^4)$  Bq·l<sup>-1</sup> was placed at the bottom of the chamber. To continuously measure the concentration of HTO vapors in the air, a tritium collector sampling hose was placed in the chamber through a special technical hole in the side wall of the chamber.

For a better reproduction of the real impact of environmental conditions and comparative analysis with laboratory results, similar experiments were additionally carried out in the territory of the Semipalatinsk Test Site (STS) at the former technical sites “Degelen”. This technical site characterized by high levels of tritium contamination in the surface air near the radioactive tunnel watercourses due to underground nuclear tests. The maxima of the tritium concentration in the air recorded in the chosen area of experiments conducted [34, 35] were 1400 and 700 Bq m<sup>-3</sup>. The 30 pots with pre-cultivated crops at different stages of growth were placed near radioactive tunnel watercourses.

During the experiments, temperature, relative humidity, and atmospheric pressure were recorded at 1 h interval using a thermal hygrometer (IVA-6, Russia). The light intensity was measured using a spectrometer (TEK, Russia).

**Extraction of tissue-free water tritium in plant samples.** Free water of tissue was extracted from plant samples using a special device [36]. Samples of plant were put into transparent box, which had a cover in the form of a cooling vessel. In this device cold water was used as a cooling agent. By natural evaporation of the plant sample, free water condensate was obtained from the plant tissues. The obtained condensate corresponded to tritium as a tritiated water named “tissue-free water tritium” (this definition will be used further on in the article as TFWT). The extracted TFWT was transferred to a counting polyethylene vial. The volume of condensate varied from 10 to 15 ml. The TFWT activity concentration was measured by liquid scintillation spectrometry.

**Combustion method for determining organically-bound tritium in plants samples.** After free water was extracted, the plant samples were dried in a laboratory drying oven (BINDER ED 53, Germany) at a temperature of 70–80 °C and powdered. About 2.0 g of the dry sample combusted with a “Sample Oxidizer” (PerkinElmer Model No. 307, USA). Water obtained after combustion was collected in a tritium counting vial. The OBT activity concentration was measured by liquid scintillation spectrometry.

**Liquid scintillation counting.** Tritium activity concentration was measured by liquid scintillation spectrometry using a “QUANTULUS 1220” spectrometer (Perkin Elmer, USA) [37]. Prior to the measurement, samples

were filtered to remove mechanical impurities, then a 3 ml aliquot was collected into a 20 ml plastic vial and an Ultima Gold LLT scintillation cocktail for natural samples (the registration efficiency for tritium in the 0-18 keV range of about 60%) was added at a ratio of 1:4 (“sample-scintillator” ratio). The measurement time was at least 120 minutes, the beta spectra were processed and the activity concentration of tritium was calculated using the program “Quanta Smart”. The minimum detectable activity of tritium was from 4 to 7 Bq L<sup>-1</sup> depend on tritium form.

The volumetric activity of tritium in each air sample was determined as the arithmetic mean from measurements of 3 counting samples prepared from the initial sample.

**RESULTS AND DISCUSSION**

**Exposure conditions.** The relative humidity, temperature, and light intensity were recorded during exposures every hour. The light intensity given as measured in PPFD (density of the photosynthetic photon flux). Table 1 provides data on the meteorological conditions during each exposure.

The mean values of air temperature ranged from 30

to 33.4 °C in chamber experiments. In the field experiment, the mean temperature was 27.3 °C. Relative air humidity in most cases varied from 61 to 90%.

**Aerial tritium uptake by pepper and eggplant**

**TFWT in pepper and eggplant.** Table 2 provided the HTO activity concentration in air moisture and in the free water of vegetables during each exposure under chamber and field conditions.

According to the Tables 2 and 3, the HTO concentration increased very rapidly towards the end of exposure both under chamber and field conditions. The maximum values of the tritium activity in air were observed in the chamber experiments. Throughout the chamber exposure, HTO concentration varied from (1303±130) to (7366±1100). During the field experiment, HTO concentrations varied from (341±57) to (1107±108) Bq·l<sup>-1</sup>. In general, the concentration of HTO in the air of the chamber was 1.5–21 times higher than in the field.

As shown by Table 3, the activity concentration of tritium in the free water of vegetables increased at the end of exposure compared to the initial activity concentration (2 h) in chamber experiments.

Table 1. Meteorological conditions during exposures

Cod of exposure	Temperature, °C		Relative humidity, %		PPDF, μmol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	
	Range	Mean±SD (n)	Range	Mean±SD (n)	Range	Mean±SD (n)
<b>Chamber experiment</b>						
E <sub>EG</sub>	24.1–35	30±5 (6)	65–88	78.7±6 (6)	851–902	907.3±21 (6)
E <sub>F+M</sub>	22.8–23	22.7±4,5 (6)	89–92	91±5.5 (6)	900–903	901±24 (6)
P <sub>F</sub>	23.4–41.7	33.4±5 (6)	61–90	76±6 (6)	66–143	101.3±32 (6)
P <sub>M</sub>	23.4–41.7	33.4±4 (6)	82–91	90.1±8 (6)	27–435	192±65 (6)
<b>Field experiment</b>						
E <sub>VG</sub> , E <sub>F+M</sub> , P <sub>F+M</sub>	23–29	27.3±3,5 (8)	65–80	68.3±6 (8)	6607–2554	3680±786 (8)

n – number of cases;  
Note to Tables 1–9: E – eggplant; P – pepper; EG – exponential growth; F – flowering; M – maturation.

Table 2. Mean values of tritium activity concentrations in experimental samples in the chamber experiments

Cod	Part	Tritium activity concentration, Bq·l <sup>-1</sup>								
		Exposure period, h						Post-exposure period, h		
		2		4		6		1	24	336
		TFWT	HTO	TFWT	HTO	TFWT	HTO	TFWT		
E <sub>EG</sub>	leaf	1600±200	7366±1100	2500±400	3492±525	2800±400	3810±571	2000±300	590±90	156±23
	stem	270±40		590±90		920±140		920±140	430±65	214±32
E <sub>F</sub>	leaf	2700±400	1576±234	3300±500	3698±560	4100±600	4832±730	2600±400	220±35	230±35
	stem	160±25		270±40		220±22		190±29	33±5	65±10
P <sub>F</sub>	leaf	3000±400	3141±470	4600±700	3672±551	5200±800	4271±639	3700±600	690±100	—
	stem	210±30		240±40		420±60		200±35	121±18	—
E <sub>M</sub>	leaf	1100±200	1576±234	2400±400	3698±560	4500±650	4832±730	2300±300	350±60	260±40
	stem	84±12		250±47		390±60		340±50	46±7	56±8
	fruit	38±6		107±16		330±50		32±5	240±34	120±16
P <sub>M</sub>	leaf	2900±400	1386±153	5000±750	1329±124	8300±1150	1303±131	4200±650	840±125	—
	stem	176±26		470±70		960±140		410±60	107±16	—
	fruit	151±24		260±40		650±100		640±100	470±70	—

Note to Tables 2–8: “—” – date is not obtained

STUDY OF AERIAL TRITIUM UPTAKE BY VEGETABLE CROPS UNDER CHAMBER AND FIELD CONDITIONS

Table 3. Mean values of tritium concentrations in experimental samples in the field experiment

Cod	Part	Tritium activity, Bq·l <sup>-1</sup>										
		Exposure period, h								Post-exposure period, h		
		2		4		6		8		1	24	336
		TFWT	HTO	TFWT	HTO	TFWT	HTO	TFWT	HTO			
E <sub>EG</sub>	leaf	1200±180	341±57	310±40	605±61	315±50	1107±108	—	667±66	295±40	95±14	54±7
	stem	115±17		89±15		95±14		—		85±13	71±12	59±8
E <sub>F</sub>	leaf	365±50		340±50		555±100		1100±200		—	—	—
	stem	24±4		18±3		16±3		43±6		—	—	—
P <sub>F</sub>	leaf	—		635±90		610±90		480±750		425±60	110±15	132±22
	stem	—		28±4		33±5		34±5		30±4	51±8	96±22
E <sub>M</sub>	leaf	—		1400±200		1200±170		1200±200		530±80	87±13	10±2
	stem	—		57±8		33±4		74±11		56±8	52±7	8±1,2
	fruit	—		48±7		70±10		110±16		80±13	70±10	45±5
P <sub>M</sub>	leaf	166±25		220±34		320±45		250±35		360±55	86±12	4±0,8
	stem	17±3		40±6		18±3		22±4		35±5	42±6	4±0,8
	fruit	17±3		40±5		18±3		22±4		35±5	42±6	4±0,8

Table 4. Concentration ratio TFWT/HTO<sub>atm</sub> at the end of exposure

Cod	C <sub>HTOatm</sub> at the end of exposure, Bq·l <sup>-1</sup> (mean±SD)	Concentration ratio C <sub>TFWT</sub> (Bq·l <sup>-1</sup> )/C <sub>HTOatm</sub> (Bq·l <sup>-1</sup> ) (mean±SD)		
		Chamber experiment		
		leaves	stems	fruits
E <sub>EG</sub>	3810±500	0,7±0,1	0,20±0,02	no
E <sub>F</sub>	4832±620	0,8±0,2	0,10±0,003	no
P <sub>F</sub>	4271±640	1,2±0,2	0,10±0,01	no
E <sub>M</sub>	4500±650	0,9±0,1	0,08±0,002	0,07±0,003
P <sub>M</sub>	1303±620	6,4±0,2	0,70±0,1	0,50±0,1
Field experiment				
E <sub>EG</sub>	315±50	0,3±0,05	0,05±0,01	no
E <sub>F</sub>	1100±200	0,5±0,1	0,03±0,003	no
P <sub>F</sub>	480±750	0,5±0,1	0,03±0,005	no
E <sub>M</sub>	1200±200	1,2±0,2	0,07±0,01	0,11±0,02
P <sub>M</sub>	250±35	0,3±0,04	0,02±0,004	0,02±0,004

“no” – no fruits at this growth stage.

According to data in Table 3, during field exposure the dynamic of the TFWT was not as uniform as in chamber experiments.

During the P<sub>F</sub>, E<sub>M</sub>, P<sub>M</sub> field exposure, the TFWT activity concentration even decreased by a factor of 1–3 compared to the initial concentration (2 h) exposure. This may be due to environmental factors such as air movements, vapor pressure deficit, atmospheric CO<sub>2</sub> levels and relative humidity influencing the conductivity of stomata under field conditions and consequently the exchange of HTO between the plant and ambient air.

The TFWT activity concentration in pepper and eggplant leaves were 1–2 orders of magnitude higher than in the stems and fruits during exposures. Only at the exponential growth stage the difference was by a factor of 5–8. This fact is certainly attributed to the isotope entry through the stomata. The obtained data is in agreement with the results of rice exposed to atmospheric HTO vapor under semi-outdoor conditions [25], and wheat

exposed in the box [23]. In the field experiments conducted by Kline and Stewart [27] the TFWT activity concentration in grass leaves was also an order of magnitude higher than in other plant parts during the exposure to atmospheric HTO.

Table 4 shows the observed ratios between the tritium concentrations of tissue water in different plant parts and of the air humidity (HTO<sub>atm</sub>) at the end of the exposure under chamber and field conditions.

According to obtained for values of TFWT/HTO<sub>atm</sub>, tritium concentration in free water was reached to steady-state at the end of exposure only in leaves. The TFWT/HTO<sub>atm</sub> ratio varied from 0,3 to 6,4. In the stems and fruits the concentration of the isotope did not reach to steady-state at the end of 6-8-hour exposure. This may be due to the surface relative to mass is much smaller in stems and fruits than in leaves leading to lower TFWT concentrations [23].

In chamber ( $P_M$ ,  $P_F$ ) and field ( $E_M$ ) experiments the values of  $TFWT/HTO_{atm}$  were a higher than 1.0 because the tritium concentration in the free water of leaves was higher than in the ambient air. The enrichment of the free water of leaves with tritium can occur in transpiration when the liquid phase passes into steam. When crossing the liquid-gas phase interface, "light" water molecules are preferably released due to the difference in vapor pressure between  $H_2O$  and  $HTO$  when the ambient temperature rises [38]. As a result, there is a "weighting" of free water of tissues by concentrating  $HTO$ . During box experiments with wheat the  $TFWT$  concentration in leaves is dominated by the tritium concentration in the atmosphere only under strong light conditions and with relative humidity around 90% [23]. The literature also contains data on the enrichment of free water by other heavy isotopes concentrations of which exceeded the level in the ambient air [39, 40]. The phenomenon of enrichment in the free water of leaves with tritium can lead to a more active involvement of the isotope in metabolic processes and, as a consequence, this can lead to fractionation of isotope in plant organic matter. This phenomenon must be taken into account especially in the case of plants with a rapid rate of photosynthesis.

According to Table 4, most of  $HTO$  mean concentrations under chamber conditions were 1 order of magnitude higher than the ones under field conditions. However, the values of  $TFWT/HTO_{atm}$  for  $E_{EG}$ ,  $E_M$ ,  $P_F$  and  $P_M$  in chamber and field experiments indicate that the concentration of the radionuclide in the free water of plants might not only depend on the level of tritium contamination. In these variants of exposure seems the vary of the  $TFWT$  concentration in the pepper and eggplant to be primarily due to the difference between in the stomatal conductivity of leave crops under influence of environmental factors [41].

As shown by Tables 2 and 3, after the end of every exposure, the  $TFWT$  concentration in plant parts decreased at a rapid rate for the first day, at a much slower rate for the following 336 h. Overall, 336 h after exposure, the loss of tritium in the free water of leaves was on average more than 90–95% compared to the level at the end of exposure. The reason for this is the dilution of the intercellular sap with pure water absorbed by the plant through the root, the loss during transpiration and the inclusion of  $TFWT$  in metabolic processes. The presented data are in good agreement with the results of rice experiments [25]. After the end of every exposure, the  $TFWT$  concentration in each rice part decreased at a rapid rate in the first several hours, at a much slower rate for the following 300–500 h.

**OBT in crops.** The Tables 5 and 6 provide mean values of  $OBT$  activity concentration during experiments.

The  $OBT$  activity concentration in leaves increased only by a factor of 1–4 at the end of exposure compared to the initial concentration (2 h) exposure. This is due to the fact the organically bound form of the radionuclide is a result of biochemical processes, which requirement more time than diffusion of  $HTO$  through stomata [10, 11, 13]. Furthermore,  $OBT$  formation depends on the plant physiological state and rate of photosynthesis [10].

All values obtained for  $OBT$  in pepper and eggplant leaves were 1–2 orders of magnitude lower than  $TFWT$  in both chamber and field experiments. This reflects the fact that about 90% of the organically bound form of the isotope is formed in leaves during photosynthesis [6, 9, 16]. The results of experiments with wheat [23], rice [25], Chinese cabbage [42] exposure to  $HTO$  also showed 1 showed  $OBT$  being 1-3 orders of magnitude higher in leaves.

Table 5. Mean values of  $OBT$  activity concentrations in crops in chamber experiments

Cod of exposure	Part	OBT activity concentration, $Bq \cdot l^{-1}$					
		Exposure period			Post-exposure period		
		2 h	4 h	6 h	1 h	24 h	336 h
$E_{EG}$	leaf	66±11	96±14	161±23	234±30	176±24	79±12
	stem	39±9	69±13	146±22	232±29	98±17	58±11
$E_F$	leaf	92±15	125±22	98±17	145±25	92±17	50±10
	stem	18±5	28±7	35±8	47±12	57±12	15±4
$P_F$	leaf	80±12	117±18	170±25	162±25	100±17	—
	stem	17±7	50±8	42±7	33±5	55±8	—
$E_M$	leaf	33±8	75±12	75±13	70±13	62±10	22±5
	stem	38±7	33±10	17±5	40±10	18±5	12±4
	fruit	17±5	25±7	28±8	27±7	50±12	28±5
$P_M$	leaf	35±8	38±7	78±12	72±12	50±10	—
	stem	10±3	4±2	13±4	48±10	40±8	—
	fruit	50±9	27±7	30±7	60±12	50±10	—

According to Tables 6 and 7, the dynamics of OBT concentration during the first hour and 24 hours after exposure did not show a clear pattern. In most cases, however, there was a decrease in OBT concentration. After 336 hours following the end of exposure, the OBT concentration decreased more slowly compared to the TFWT concentration in the parts of pepper and eggplant. This indicates that after exposure the conversion of leaf TFWT into organic matter and outflux of tritium assimilates continues. Observed small peaks of OBT concentration in pepper at the maturation stage ( $E_M$ ) 24 hours after the end of exposure, are also attributable to these reasons. On the other hand, a decrease in OBT because of newly formed organic matter occurs after exposure in which tritium was not included. In the experiments conducted by Choi et al. [25] similar dynamic of OBT concentrations in different rice exposed to atmospheric HTO was found. It should be noted that after exposure the loss of organically bound tritium occurred slowly for both crops, once translocated

to fruits. A similar pattern was established in experiments with wheat by Diabate' and Strack [23], and with rice by Choi et al. [25].

Since the concentrations of HTO in air varied from experiment to experiment (Table 2, 3), findings were normalized to make it easier to compare trends between calculations and observations in different experiments. All OBT concentrations ( $Bq\ l^{-1}$ ) were related to TFWT in leaves concentrations measured at the end of exposure. It should be noted, in the presented study the OBT-to-TFWT ratio is not the so-called "R-value" or specific activity ratio (SAR) [5, 8, 9, 13, 22] cited in the literature. The values of OBT-to-TFWT ratio for all parts of pepper and eggplant are summarized in Table 7.

The low values of OBT-to-TFWT obtained in this study are apparently attributed to a short-term exposure. The OBT concentration ratio in this study are in good agreement with the results of the short-term exposure to HTO vapor presented in the literature [25, 35, 40].

Table 6. Mean values of OBT activity concentrations in crops in the field experiment

Cod of exposure	Part	OBT activity concentration, $Bq\ l^{-1}$						
		Exposure period				Post-exposure period		
		2 h	4 h	6 h	8 h	1 h	24 h	336 h
$E_F$	leaf	22±6	25±7	12±5	50±10	—	—	—
	stem	6±3	12±5	15±5	20±5	—	—	—
$P_F$	leaf	—	—	—	—	—	—	33±7
	stem	—	—	—	—	—	—	35±7
$R_M$	leaf	—	—	—	—	—	—	—
	stem	—	—	—	—	53±10	—	—
	fruit	—	—	—	—	25±7	—	—
$P_M$	leaf	12±4	37±10	30±7	33±8	43±8	67±15	10±4
	stem	8±1	13±5	7±4	18±7	15±5	12±5	15±5
	fruit	—	9±4	23±7	33±8	17±5	32±8	33±8

Table 7. Concentration ratio  $OBT/TFWT_{leaf}$  at the end of exposure

Cod of exposure	$C_{TFWT}$ in the leaves at the end of exposure, $Bq\ l^{-1}$ (mean±SD)	Concentration ratio $C_{OBT} (Bq\ l^{-1})/C_{TFWT\ leaves} (Bq\ l^{-1})$ (mean±SD)		
		leaves	stems	fruits
<b>Chamber experiment</b>				
$E_{EG}$	2800±400	0.06±0.002	0.30±0.01	no
$E_F$	4100±600	0.01±0.001	0.20±0.01	no
$P_F$	5200±800	0.03±0.001	0.01±0.003	no
$E_M$	4500±650	0.02±0.001	0.01±0.003	0.01±0.001
$P_M$	8300±1150	0.01±0.003	0.01±0.001	0.05±0.003
<b>Field experiment</b>				
$E_{EG}$	315±50	—	—	no
$E_F$	1100±200	0.05±0.01	0.02±0.003	no
$P_F$	480±75	—	—	no
$E_M$	1200±200	—	—	—
$P_M$	250±35	0.10±0.02	0.10±0.03	0.10±0.03

"no" – no fruits at this growth stage

Table 8. Correlations matrix

Variable	No.	Spearman rank order correlations ( $r_s$ )					
		1	2	3	5	6	7
$C_{TFWT\ (leaf)}\ (Bq\ l^{-1})$	1	1.00	-0.10	0.73*	0.21	0.12	0.54*
$C_{OBT\ (leaf)}\ (Bq\ l^{-1})$	2		1.00	0.03	-0.22	0.12	-0.23
$C_{HTO_{air}}\ (Bq\ l^{-1})$	3			1.00	0.45*	0/34*	0.33*
$t\ (^{\circ}C)$	5				1.00	0.11	-0.35
PPDF ( $\mu mol\ s^{-1}\ m^{-2}$ )	6					1.00	-0.23
$\varphi\ (\%)$	7						1.00

\* Correlations values highlighted are statistically significant at  $p < 0.05$

According Table 4, the concentrations in the leaves of pepper and eggplant during chamber experiment were significantly higher than ones under field conditions. Despite this the estimated OBT-to-TFWT ratios did not show any clear relationship between OBT formation and the level of TFWT in leaves. One of the possible reasons may a limitation of photosynthesis under chamber conditions by a likely impoverishment of  $CO_2$  because of it plays one of key role as limit factor [10, 42]. The results of wheat box experiments [23] also showed the limitation of photosynthesis. On the other hand, the rate of photosynthesis depends on light intensity [9, 10, 13]. Under field conditions the values of PPDF were one order of magnitude higher than in the chamber (Table 1).

As shown by Table 4, the concentration ratio  $OBT/TFWT_{leaves}$  did not show clear differences related to the growth stage neither for pepper nor eggplant. In paper by Atarashi-Andoh et al. [23] found no differences in the concentration of the isotope in rice at the grain growth stages during exposure using deuterium as an analogue of tritium. But it should be noted, in the rice experiments conducted by Choi et al. [25] ear OBT concentration and the seed and chaff OBT concentrations at harvest were greatly affected by grain-ripening stage on which exposure occurred.

**Dependence between the tritium activity and environmental factors.** The assessment of the relationship between the variables ( $HTO_{air}$ ,  $TFWT_{leaf}$ , and  $OBT_{leaf}$ ) and the environmental factors is provided in the correlation matrix (Table 8). For the analysis, only the values of the concentrations of TFWT and OBT in the leaves were used, since more than 90% of tritium is incorporated into organic matter during photosynthesis in leaf chloroplasts [5, 8–10].

According to Table 8, there is a positive strong correlation relationship ( $r_s = 0.73$ ) between  $TFWT_{leaf}$  and  $HTO_{air}$  activity concentration. At the same time, between  $TFWT_{leaf}$  activity concentration and air humidity the positive moderate correlation relationship ( $r_s = 0.54$ ) was established. In turn, the  $HTO_{air}$  activity concentration in air weak correlates with air temperature ( $r_s = -0.45$ ), PAR intensity ( $r_s = 0.34$ ), and relative humidity ( $r_s = 0.33$ ).

No statistically significant correlation was established between the OBT activity concentration in leaves and the tritium activity concentrations in free water, as well as the air HTO. This result is also confirmed by the

values of the OBT-to-TFWT ratio for leaves obtained in chamber and field experiments (Table 7). Also, the results of the correlation analysis did not reveal a dependence of the concentration of OBT in leaves on environmental factors, such as PAR, temperature, and relative humidity (Table 8). This is explained by the key role of physiological aspects in the intensity of photosynthesis. The ecological aspect of the influence of temperature and lighting conditions on photosynthesis is related to daily and seasonal cycles only. The most characteristic feature is the single-peak shape of the daily photosynthetic gas exchange curve, with a pronounced midday maximum on a clear day and a gently domed maximum on a cloudy day [44].

#### CONCLUSION

A series of experiments with pepper and eggplant plants at different growth stages were conducted under laboratory (in the chamber) and field conditions (in the former STS territory). Concurrent experiments with the same crops gave a unique opportunity to compare data obtained under simulated and natural conditions.

The  $TFWT_{leaves}$  activity concentration increased at the end of exposure in chamber experiments. During the field exposure, the concentration of  $TFWT_{leaves}$  showed unstable dynamics. The level of  $TFWT_{leaves}$  activity in both crops was 1–2 orders of magnitude higher than in other plant parts. The  $TFWT$ -to- $HTO_{atm}$  ratios indicated that the  $TFWT$  activity concentration reached a steady-state only in leaves at the end of exposure. In some variants of chamber and field experiments  $TFWT$  activity concentration dominated to the level of isotope in the ambient air. The phenomenon requires more attention to risk assessment, especially, in cases where plants have a higher rate of photosynthesis. In other plant parts the  $TFWT$  activity concentration did not reach a steady-state during exposure. After exposure the  $TFWT$  loss in leaves averaged more than 90–95% compared to the end of exposure.

After short-term exposure the organically-bound tritium (OBT) concentration in both crops was only a small fraction of the one in tissue water. The OBT activity concentrations in pepper and eggplant leaves were 1–2 orders of magnitude lower than TFWT in all variants of experiments. The OBT/TFWT ratios did not show any clear relationship between OBT formation and the level of TFWT in leaves. The clear relationship between OBT

formation and TFWT concentration in leaves was not established. During post-exposure period the OBT activity concentration in both crops slowly decreased compared to TFWT. The OBT loss in all parts averaged in range 60–95% compared to the end of exposure.

A positive strong ( $r = 0.73$ ) correlation was found between TFWT leaf and HTO air activity concentrations, and a positive moderate ( $r = 0.54$ ) correlation was also found between TFWT leaf and air humidity. No correlation was found between the OBT concentration in leaves and environmental factors such as PAR (photosynthetically active radiation), temperature, and relative humidity.

The risks from OBT in crop products exposed to a short-term aerial contamination with the radionuclide at any development stage would be negligible. In case of testing regional models of aerial transfer of tritium in plants and incorporation of the radionuclide into organic matter, it would be best to use field experimental data that takes into account the influence of actual climatic factors.

#### Funding

*This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (BR21882185).*

#### Acknowledgements

*Authors appreciate the assistance from the staff of the branch 'Institute of Radiation Safety and Ecology' RSE NNC RK (Kurchatov, Kazakhstan) in radioecological research. Specific thanks to K.Y. Tomilov for translating the article, L.F. Subbotina for sample preparation.*

#### REFERENCES

1. Tanabe T. Tritium: Fuel of fusion reactors. – Tokyo: Springer, 2017. – 364 p.
2. Ogram G.L., Spencer F.S., Brown R.M. Field Studies of HT behaviour in the Environment: The Interaction with Soil // *Fusion Technology*, – 1988. – Vol. 14. – P. 1170–1175. <https://doi.org/10.13182/FST88-A25297>
3. Garland J. A. Transfer of tritiated water vapour to and from land surfaces. Behaviour of tritium in the environment. 1979; pp. 349–358.
4. Okada S., Momoshima N. Overview of Tritium // *Health Physics*, – 1993. – Vol. 65(6). – P. 595–609. <https://doi.org/10.1097/00004032-199312000-00001>
5. Boyer C., Vichot L., Fromm M., Losset Y., Tatin-Froux F., Guetat P., Badot P.M. Tritium in plants: a review of current knowledge // *Environ. Exp. Bot.* – 2009. – Vol. 67 (1). P. 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.envexbot.2009.06.008>
6. Murphy C.E. Tritium Transport and Cycling in the Environment // *Health Physics*. – 1993. – Vol. 65(6). – P. 683–97. <https://doi.org/10.1097/00004032-199312000-00007>
7. International Atomic Energy Agency. Tritium in Some Typical Ecosystems. – Bernan Press, 1981. – 220 p.
8. Erolle F., Ducros L., Séverine L.D., Beaugellin-Seiller K. An updated review on tritium in the environment // *J. Environ. Radioact.* – 2018. – Vol. 181. – P. 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.11.001>
9. Galeriu D., Melintescu A., Strack S., Atarashi-Andoh M., Kim S.B. An overview of organically bound tritium experiments in plants following a short atmospheric HTO exposure // *J. Environ. Radioact.* 2013. – Vol. 118. – P. 40–56. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.11.005>
10. Moses V, Calvin M. Photosynthesis studies with tritiated water // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1959. – Vol. 33 (2). – P. 297–312. [https://doi.org/10.1016/0006-3002\(59\)90117-9](https://doi.org/10.1016/0006-3002(59)90117-9)
11. Diabaté S., Strack S. Organically Bound Tritium // *Health Physics*. 1993. – Vol. 65 (6). – P. 698–712. <https://doi.org/10.1097/00004032-199312000-00008>
12. Strack S., Diabaté S., Müller J., Raskob W. Organically Bound Tritium Formation and Translocation in Crop Plants, Modelling and Experimental Results // *Fusion Technology*. 1995. – Vol. 28. – P. 951–956. <https://doi.org/10.13182/FST95-A30528>
13. Melintescu A., Galeriu D. Uncertainty of current understanding regarding OBT formation in plants // *J. Environ. Radioact.* 2017. – Vol. 167. – P. 134–149. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.11.026>
14. Goff P., Fromm M., Vichot L., Badot P.-M., Guétat P. Isotopic fractionation of tritium in biological systems // *Environment International*. – 2014. – Vol. 65. – P. 116–26. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.12.020>
15. Balonov M.I., Chipiga L.A. Dose assessment for intake of tritiated water in humans: role of tritium incorporation in organic matter // *Radiatsionnaya Gygiena*. 2016. – Vol. 9(4). – P. 16–25. (In Russ.) <https://doi.org/10.21514/1998-426X-2016-9-4-16-25>
16. Eckerman K., Harrison J., Menzel H.-G., Clement C.H. ICRP Publication 119: Compendium of Dose Coefficients Based on ICRP Publication 60. *Annals of the ICRP*. – 2013. – Vol. 42 (4). – P. 1–130. <https://doi.org/10.1016/j.icrp.2013.05.003>
17. Harrison J.D., Alam K., Lambert B.E. Uncertainties in Dose Coefficients for Intakes of Tritiated Water and Organically Bound Forms of Tritium by Members of the Public. *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – Vol. 98(3). – P. 299–311. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a006722>
18. Guétat P., Patryl L. Environmental and Radiological Impact of Accidental Tritium Release // *Fusion Science and Technology*. 2008. – Vol. 54(1). – P. 273–6.
19. IAEA. Modelling the Environmental Transfer of Tritium and Carbon-14 to Biota and Man. Report of the Tritium and Carbon-14 Working Group of EMRAS Theme 1. Environmental Modelling for Radiation Safety (EMRAS) Programme. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2014. – 586 p.
20. Transfer of tritium in the environment after accidental releases from nuclear facilities. Report of Working Group 7 of the IAEA's Environmental Modelling for Radiation Safety (EMRAS II) Programme. IAEA-TECDOC-1738. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2008.
21. Ja G., Ameen M. Incorporation of Tritium in Grain Plants // *Health Physics*. 1979. – Vol. 36(1). – P. 35–48. <https://doi.org/10.1097/00004032-197901000-00007>
22. Inoue Y., Iwakura T. Tritium concentration in Japanese rice // *Journal of Radiation Research*. 1990. – Vol. 31(4). – P. 311–23. <https://doi.org/10.1269/jrr.31.311>
23. Diabaté S., Strack S. Organically bound tritium in wheat after short-term exposure to atmospheric tritium under laboratory conditions // *J. Environ. Radioact.* 1997. –

- Vol. 36 (2-3). – P. 157–175.  
[https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(97\)84985-5](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(97)84985-5)
24. Atarashi-Andoh M., Amano H., Ichimasa M., Ichimasa Y. Conversion Rate of HTO to OBT in Plants // *Fusion Science and Technology*. 2002. – Vol. 41. – P. 427–31. <https://doi.org/10.13182/fst02-a22625>
25. Choi Y.H., Lim K.M., Lee W.Y., Diabaté S., Strack S. Tissue free water tritium and organically bound tritium in the rice plant acutely exposed to atmospheric HTO vapor under semi-outdoor conditions // *J. Environ. Radioact.* 2002. – Vol. 58 (1). – P. 67–85. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00024-8](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00024-8)
26. Brudenell AJP, Collins CD, Shaw G. Dynamics of tritiated water (HTO) uptake and loss by crops after short-term atmospheric release // *J. Environ. Radioact.* 1997. – Vol. 36(2–3). – P. 197–218. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(96\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(96)00088-4)
27. Kline J.R., Stewart M.L. Tritium uptake and loss in grass vegetation which has been exposed to an atmospheric source of tritiated water // *Health Physics*. 1974. – Vol. 26(6). – P. – 567-73. <https://doi.org/10.1097/00004032-197406000-00010>
28. Kim S.-B., Lee M.-H., Choi G.-S., Choi Y.-H., Lee C.-W. Investigation into Tritium Behavior in Chinese cabbage and Rice after a Short-term Exposure of HTO // *J. Radiation Protection*. 1998. – Vol. 23(2). – P. 75–82.
29. McFarlane J.C. Tritium accumulation in lettuce fumigated with elemental tritium // *Environmental and Experimental Botany*. 1978. – Vol. 18(2). – P. 131–7.
30. Mihok S., Wilk M., Lapp A., Nadereh St.-A., Kwamena N.A., Clark I.D. Tritium dynamics in soils and plants grown under three irrigation regimes at a tritium processing facility in Canada // *J. Environ. Radioact.* 2016. – Vol. 153. – P. 176–87. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.12.025>
31. Kim S.B., Baglan N., Davis P.A. Current understanding of organically bound tritium (OBT) in the environment // *J. Environ. Radioact.* 2013. – Vol. 126. – P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.07.011>
32. Kosobryukhov A.A. Activity of the photosynthetic apparatus at periodic elevation of CO<sub>2</sub> concentration. *Russian Journal of Plant Physiology*. 2009. – Vol. 56(1). – P. 6–13. <https://doi.org/10.1134/S1021443709010026>
33. Wu B.S., Hitti Y., MacPherson S., Orsat V., Lefsrud M.G. Comparison and perspective of conventional and LED lighting for photobiology and industry applications // *Environmental and Experimental Botany*. 2020. – Vol. 171. – P. e103953. <https://doi.org/10.1016/j.jenvexpbot.2019.103953>
34. Lyakhova O.N., Lukashenko S.N., Larionova N.V., Tur Y.S. Contamination mechanisms of air basin with tritium in venues of underground nuclear explosions at the former Semipalatinsk test site // *J. Environ. Radioact.* 2012. – Vol. 113. – P. 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.02.010>
35. Polivkina Ye.N., Larionova N.V., Lukashenko S.N., Lyakhova O.N., Abisheva M.T., Subbotina L.F., Subbotin S.B. Assessment of the tritium distribution in the vegetation cover in the areas of underground nuclear explosions at the Semipalatinsk test site // *J. Environ. Radioact.* – 2021. – Vol. 237. – P. 106705 <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106705>
36. Innovative patents № 29721 for the invention. Device for the Extraction of Water from the Samples. – Astana: KazInSt Publishing, 2015. – 122 p.
37. Water quality. Determination of tritium activity concentration. In: *Liquid Scintillation Counting Method. International Standard ISO 9698*. – Astana: KazInSt Publishing, 2010. – 32 p.
38. Farquhar G.D, Cernusak L.A., Barnes B. Heavy water fractionation during transpiration // *Plant Physiology*. 2007. – Vol. 143 (1). – P. 11–18. <https://doi.org/10.1104/pp.106.093278>
39. Förstel H. The enrichment of <sup>18</sup>O in leaf water under natural conditions // *Radiation and Environmental Biophysics*. 1978. – Vol. 15(4). – P. 323–44. <https://doi.org/10.1007/BF01323459>
40. Farquhar G., O’Leary M., Berry J. On the Relationship Between Carbon Isotope Discrimination and the Inter-cellular Carbon Dioxide Concentration in Leaves // *Australian Journal of Plant Physiology*. 1982. – Vol. 13(2). – P. 281–292. <https://doi.org/10.1071/PP9820121>
41. Choi Y.H., Lim K.M., Lee W.Y., Park H.G., Choi G.S., Keum D.K., Lee H., Kim S.B., Lee C.W. Tritium levels in Chinese cabbage and radish plants acutely exposed to HTO vapor at different growth stages // *J. Environ. Radioact.* 2005. – Vol. 84 (1). – P. 79–94. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2005.04.004>
42. Cowan I.R, Troughton J.H. The relative role of stomata in transpiration and assimilation // *Planta*. 1971. – Vol. 97(4). – P. 325–36. <https://doi.org/10.1007/BF00390212>
43. Belot Y., Guenot J., Caput C., Bourdeau F. Incorporation of tritium into organic matter of terrestrial plants exposed to tritiated-water releases of short duration // *Health Phys.* 1983. – Vol. 44(6). – P. 666-8.
44. Taiz L., Zeiger E. *Plant physiology*. – Sunderland: Sinauer, 2002. – 690 p. <https://doi.org/10.1093/aob/mcg079>

## КАМЕРАДА ЖӘНЕ ТАБИҒИ ЖАҒДАЙДА КӨКӨНІС ДАҚЫЛДАРЫНЫҢ ТРИТИЙДІ АЭРОЗОЛЬМЕН СІЦІРУІН ЗЕРТТЕУ

**Е. Н. Поливкина\***, Е. С. Сысоева, А. В. Паницкий, Л. В. Тимонова, Л. Б. Кенжина

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

*\*Байланыс үшін E-mail: polivkina@nnc.kz*

Зертханалық (камерада) және далалық жағдайларда (бұрынғы Семей сынақ полигонының аумағында) вегетативтік дамудың әртүрлі кезеңдерінде бұрыш және баклажан дақылдарымен бірқатар эксперименттер жүргізілді. Камералық эксперименттерде өсімдік жапырақтарындағы бос судағы тритийдің (БСТ) шоғырлануы экспозицияның соңына қарай айтарлықтай артты, ал далада тіпті БСТ 1–3 есеге төмендеді. Екі дақылдың жапырақтарындағы БСТ шоғырлануы сабақтар мен жемістерге қарағанда 1–2 есеге жоғары болды. БСТ/НТО<sub>өсер</sub> қатынасынан, БСТ шоғырлануы экспозицияның соңына қарай жапырақтарда ғана тұрақты күйге жеткенін көрсетті. Кейбір жағдайларда жапырақтардың бос суындағы тритийді қоршаған ауамен салыстырғанда байытылуы байқалады. Экспозиция кезінде сабақтар мен жемістерде БСТ шоғырлануы тепе-теңдікке жеткен жоқ. Экспозицияның соңына қарай жапырақтардағы ОБТ шоғырлануы 1–4 есе өсті. Эксперименттің барлық нұсқаларында ОБТ шоғырлануы БСТ-ге қатысты 1–2 есеге төмен мәндерге ие болды. ОБТ түзілуінің жапырақтардағы оты шоғырлануына, сондай-ақ вегетативті даму сатысына тәуелділігі анықталмаған. Экспозициядан кейінгі кезеңде өсімдіктерде БСТ шығыны 90–95%, ОБТ – 60-тан 95% дейінгі мәнді құрады.

Зерттеу нәтижелері тритийдің апаттық шығарындылары жағдайында қоғамдық қатерді жан-жақты бағалау үшін табиғи жағдайда алынған деректерді пайдаланған дұрыс екенін көрсетті. Сонымен қатар, зерттеу нәтижелерін аймақтық жағдайларда қолданыстағы тритий тасымалдау үлгілерін тексеру үшін пайдалануға болады.

**Түйін сөздер:** тритий, тритий оксиді, бос судағы тритий, органикалық байланысқан тритий, дақылдар, аэральды сіңіру, камералық және табиғи тәжірибелер.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ТРИТИЯ ОВОЩНЫМИ КУЛЬТУРАМИ В КАМЕРЕ И НАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ

**Е. Н. Поливкина\***, Е. С. Сысоева, А. В. Паницкий, Л. В. Тимонова, Л. Б. Кенжина

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

*\*E-mail для контактов: polivkina@nnc.kz*

В лабораторных (в камере) и натуральных условиях (на территории бывшего Семипалатинского полигона) была проведена серия экспозиций культур перца и баклажана тритием в форме НТО на разных стадиях роста. В камерных экспериментах удельная активность трития в свободной воде (ТСВ) листьев растений в ходе экспозиции увеличивалась, а в натуральных условиях характеризовалась нестабильной динамикой. Удельная активность ТСВ в листьях обеих культур была на 1–2 порядка выше, чем в стеблях и плодах. Значения ТСВ/НТО<sub>возд</sub> показали, что удельная активность ТСВ в конце экспозиции достигает равновесного состояния только в листьях. Как в натуральных, так и в камерных экспериментах наблюдалось обогащение свободной воды тканей тритием по сравнению с окружающим воздухом (ТСВ/НТО<sub>возд</sub> > 1). В пост-экспозиционный период удельная активность ТСВ в обеих культурах быстро снижалась в первые сутки (более 90–95%). В последующие 2 недели (336 ч) снижение ТСВ значительно замедлялось. Во всех экспериментах значения удельной активности органически-связанного трития (ОСТ) в листьях перца и баклажана на 1–2 порядка ниже по сравнению с ТСВ. Удельная активность ОСТ в обеих культурах в первые сутки после экспозиции характеризовалась как положительной, так и отрицательной динамикой. Через 2 недели (336 ч) после экспозиции потеря ОСТ составила 60–95%. Тесная корреляционная зависимость установлена между удельной активностью ТСВ в листьях и НТО в воздухе ( $r = 0.73$ ;  $p < 0,05$ ), и умеренная – между удельной активностью ТСВ в листьях и влажностью воздуха ( $r = 0.54$ ;  $p < 0,05$ ). Между удельной активностью ОСТ в листьях и факторами окружающей среды (фотосинтетически активная радиация, температура, относительная влажность) достоверная корреляционная зависимость не выявлена.

Полученные результаты показали, что возможный вклад органически-связанного трития в среднегодовую дозу внутреннего облучения при употреблении растениеводческой продукции, подвергшейся кратковременному аэральному загрязнению НТО, будут пренебрежимо малы. Данные натуральных экспериментов, учитывающие влияние реальных климатических факторов, могут быть использованы для тестирования региональных моделей воздушного переноса трития в системе «воздух – сельскохозяйственные растения».

**Ключевые слова:** тритий, оксид трития, тритий в свободной воде, органически-связанный тритий, сельскохозяйственные культуры, аэральное поглощение, камерный и натуральный эксперименты.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-120-127>

УДК 29.19.22

## ИЗУЧЕНИЕ ВАРИАЦИИ УСЛОВИЙ НАПЫЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК MoCrN ПОКРЫТИЙ

Е. А. Кенжин<sup>1</sup>, Д. И. Шлимас<sup>1,2</sup>, А. М. Зикирина<sup>1</sup>, А. Л. Козловский<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> *Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup> *Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

\*E-mail для контактов: kozlovskiy.a@inp.kz

Интерес к тонкопленочным защитным покрытиям на основе нитридных соединений молибдена и хрома обусловлен большими перспективами использования их в качестве износостойких антикоррозионных покрытий, обладающих высокой устойчивостью как внешним воздействиям в виде механического трения, давления, так и процессам коррозии, при воздействии агрессивных сред, наводороживании или высоких температур. Однако показатели устойчивости нитридных покрытий в первую очередь определяются условиями их получения, которые не в последнюю очередь зависят от мощности магнетронного напыления, вариация которой позволяет изменять соотношение элементов в составе покрытий. Ключевая цель проведенных исследований заключается в проведении измерений прочностных характеристик измеренных методом индентирования в зависимости от условий получения покрытий при вариации мощности напыления, а также установлению влияния вариации условий получения тонкопленочных покрытий на изменение твердости и факторов упрочнения. Согласно представленным данным изменение условий магнетронного напыления путем вариации мощности приводит к формированию более прочных устойчивых покрытий, обладающих высокой сопротивляемостью к растрескиванию при изменении внешней нагрузки. В ходе проведенных исследований было определено, что изменение условий магнетронного напыления покрытий, приводящее к увеличению концентрации молибдена в составе покрытий, приводит к более чем 60–80% упрочнению, а также увеличению устойчивости к растрескиванию при внешних воздействиях.

**Ключевые слова:** тонкопленочные покрытия, упрочнение, твердость, прочность, износостойкость, нитридные покрытия.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется поиску решений проблем защиты от коррозии и деградации, в том числе процессов наводороживания. Одними из наиболее оптимальных решений в данном направлении являются технологические изыскания, связанные с возможностями нанесения защитных покрытий методом магнетронного напыления на поверхности сталей и сплавов в виде тонких пленок, которые способны снизить деградационные процессы, а в некоторых случаях увеличить устойчивость материалов к деградации при коррозии в несколько раз [1–3]. Интерес к использованию данной технологии для нанесения защитных покрытий заключается в большом количестве разработок в данном направлении, широкой распространенности использования методов магнетронного напыления различных соединений, в том числе многокомпонентных оксидных или нитридных соединений, а также возможностях нанесения данных покрытий практически на любую поверхность любой геометрии [4, 5]. При этом варьирование условий магнетронного напыления, в том числе использование различных комбинаций мишеней или условий напыления (мощности, соотношения газов и т.д.) позволяет получать покрытия в виде пленок с различным соотношением элементов, которое, как известно, является определяющим в прочностных характеристиках покрытий [6, 7]. Вариация условий напыления является одним из управляющих

факторов, использование которого позволяет контролируемо получать покрытия с заданным элементным составом, а также управляемыми прочностными и антикоррозионными свойствами. При этом использование метода магнетронного напыления для нанесения защитных покрытий является одним из наиболее продуктивных методов защиты стальных конструкций от процессов высокотемпературной деградации, а также коррозионного воздействия агрессивных сред, включая газовые среды, приводящие к наводороживанию [8–10].

Использование в свою очередь нитридных соединений в последние несколько лет позволило получить ряд новых уникальных данных об эффективности повышения устойчивости к внешним воздействиям, включая процессы наводороживания и деструкции при высокотемпературной коррозии, однако до конца данные вопросы еще не проработаны и остается много нерешенных вопросов в данном направлении [11–14].

Основная цель представленного исследования заключается в определении влияния вариации условий магнетронного напыления, в частности, изменений мощности, на эффекты упрочнения, обусловленные изменением элементного состава получаемых покрытий, а также определении наиболее оптимальных условий получения покрытий, обладающих высокими прочностными характеристиками.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Тонкопленочные покрытия на основе соединений MoCrN полученные методом магнетронного напыления при вариации условий напыления (изменении мощности в диапазоне от 200 до 300 Вт). Напыление покрытий было осуществлено с применением метода высокочастотного магнетронного распыления, реализованном на установке Auto 500 (Edwards). Варьирование мощности было осуществлено в диапазоне от 200 до 300 Вт, при рабочем давлении газа  $6 \cdot 10^{-3}$  мбар. Время послойного напыления составляло 2 минуты на слой (толщина 1 слоя составляла порядка 30 нм). Общее количество слоев составляло 35, что позволило получить покрытия толщиной порядка 1 мкм.

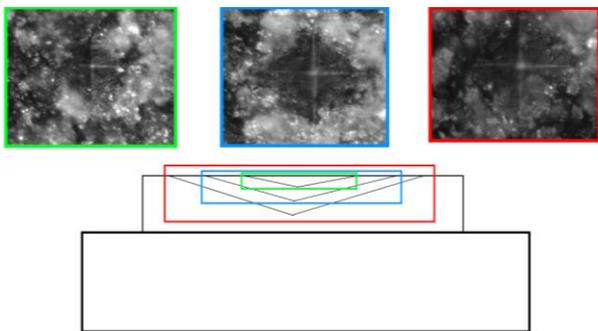


Рисунок 1. Схема проведения измерений индентирования с целью определения твердости при вариации величины нагрузки на индентор (цветами обозначены участки измерений на различной глубине с отражением размеров отпечатка индентора)

В качестве основного метода определения механических характеристик был выбран метод индентирования реализованный с применением микротвердомера Duroline M1 (Metkon, Бурса, Турция), в котором в качестве индентора использовалась пирамида Виккерса (алмазная пирамидка), а измерение проводилось путем воздействия индентора на образец при различной нагрузке (от 10 до 200 Н) с целью определения однородности твердости образцов на различной глубине. Количество измерений на каждый тип покрытий составлял порядка 20–25 измерений, количество которых было выбрано с целью установления изотропности значений твердости образцов, полученных методом магнетронного напыления, а также получения величин среднеквадратичного отклонения и погрешности измерений. Все измерения были выполнены путем перемещения индентора по поверхности образца на расстояние между двумя последовательными измерениями (расстояние между отпечатками индентора) порядка 30–50 мкм, с целью избегания воздействия микротрещин на значение твердости. Вариация нагрузки на индентор позволило определить значение твердости образцов на различной глубине, за счет изменение глубины проникновения индентора в образец при увеличении нагрузки. На рисунке 1 приведена схема измерений методом

индентирования при вариации нагрузки на индентор с приведенными примерами различных отпечатков.

Согласно предложенной схеме экспериментов по определению твердости образцов на различной глубине было определено, что вариация величины нагрузки от 10 Н до 200 Н позволяет измерить твердость покрытий на различной толщине покрытий при максимальной глубине проникновения индентора порядка 1 мкм, что составляет максимальную толщину полученных покрытий. В результате подобных измерений можно определить изотропность твердости покрытий по глубине, а также их вариации в зависимости от условий получения.

Твердость (по Виккерсу) определялась по формуле для индентора в виде правильной алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом  $136^\circ \pm 30'$  у вершины:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2}, \tag{1}$$

где  $P$  – приложенное давление,  $d$  – средняя длина диагонали отпечатка.

На основе изменений диагоналей трещин и отпечатков индентора была оценена величина критического коэффициента интенсивности напряжений ( $K_{Ic}$ ) в образцах при индентировании (2):

$$K_{Ic} = 0,16 \cdot H \cdot a^{1/2} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \tag{2}$$

где  $H$  – величина твердости по Виккерсу,  $c$  – полу-длина трещины, и  $a$  – полудиагональ отпечатка индентора.

Спеляемость покрытий с поверхностью стали была изучена путем определения критической нагрузки при отрыве покрытия (метод определения адгезионной прочности). Эксперименты по определению критической нагрузке были выполнены на установке Unitest framework SKU UT-750 (Unitest, США).

Шероховатость поверхности определялась с применением метода атомно-силовой микроскопии, реализованном с использованием Smart SPM (AIST-NT, Зеленоград, Россия).

Определение изменений концентрации молибдена в составе покрытий было осуществлено с применением метода энергодисперсионного анализа, реализованного с применением растрового электронного микроскопа Hitachi TM3030 (Hitachi, Токио, Япония), оснащенного приставкой для анализа элементного состава исследуемых объектов.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

На рисунках 2–6 представлены примеры измерений твердости образцов (отпечатков индентора при смещении индентора при вариации нагрузки на индентор для всех исследуемых образцов (на рисунках 2–6 цифрами обозначен порядковый номер измерения при различной нагрузке). Данные примеры представлены с целью демонстрации вариации размеров отпечатков индентора при изменении нагрузки, а

также изотропность формы отпечатка при воздействии индентора на поверхность образцов, которая отражает результаты трещиностойкости поверхности. Общий вид представленных изменений отпечатков индентора в зависимости от нагрузки отражает не только глубину проникновения индентора в материал, но и стабильность материала к растрескиванию при изменении внешних воздействий, которая выражается в отсутствии видимых изменений формы отпечатка индентора при изменении нагрузки. Как видно из представленных данных, вариация условий на-

грузки на индентор приводит к получению достаточно четких отпечатков индентора различных размеров (в зависимости от величины нагрузки), при этом сам размер отпечатка представляет собой ромбовидную пирамиду с одинаковыми четкими гранями, что свидетельствует о высокой устойчивости к внешним воздействиям нанесенных покрытий, а отсутствие дополнительных дефектов вблизи граней отпечатка (дефекты Палмквиста) свидетельствуют о высокой устойчивости к растрескиванию и трещиностойкости при внешних воздействиях.

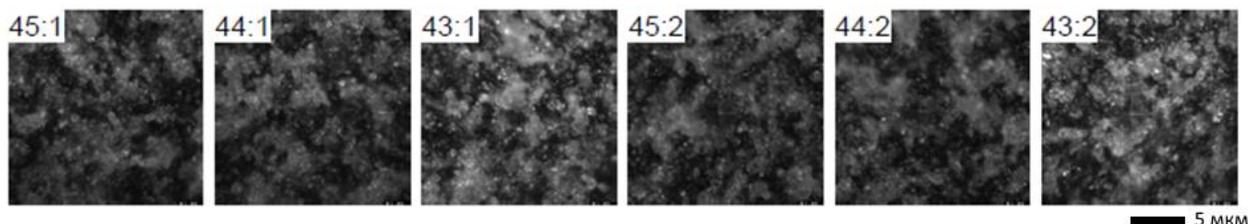


Рисунок 2. Результаты измерений индентирования поверхности образцов MoCrN покрытий, полученных при величине мощности 200 Вт

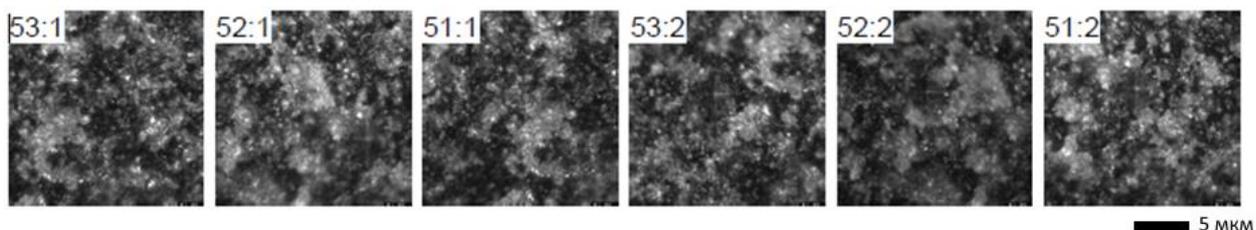


Рисунок 3. Результаты измерений индентирования поверхности образцов MoCrN покрытий, полученных при величине мощности 220 Вт

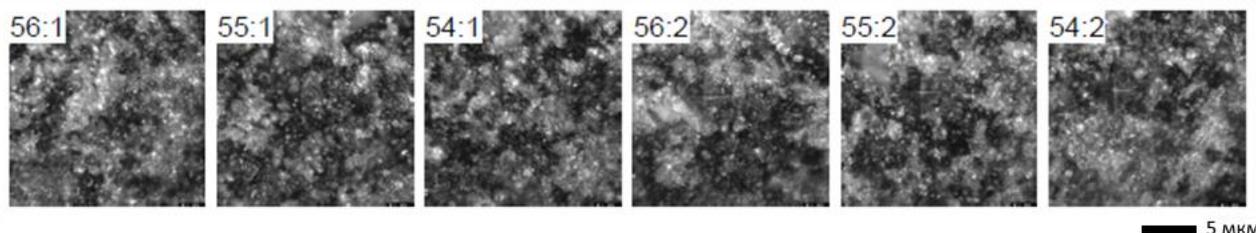


Рисунок 4. Результаты измерений индентирования поверхности образцов MoCrN покрытий, полученных при величине мощности 250 Вт

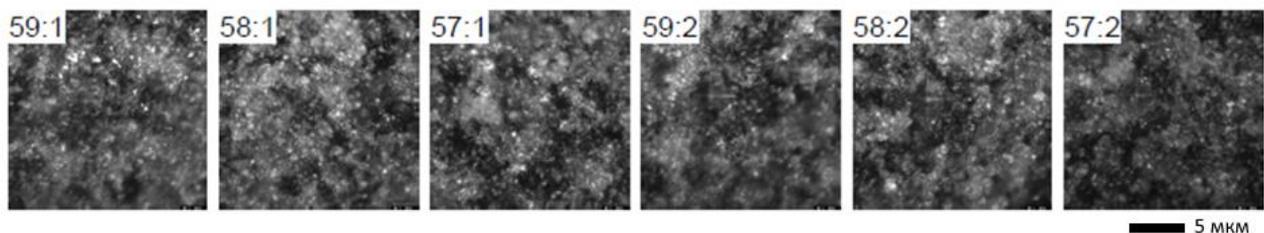


Рисунок 5. Результаты измерений индентирования поверхности образцов MoCrN покрытий, полученных при величине мощности 270 Вт

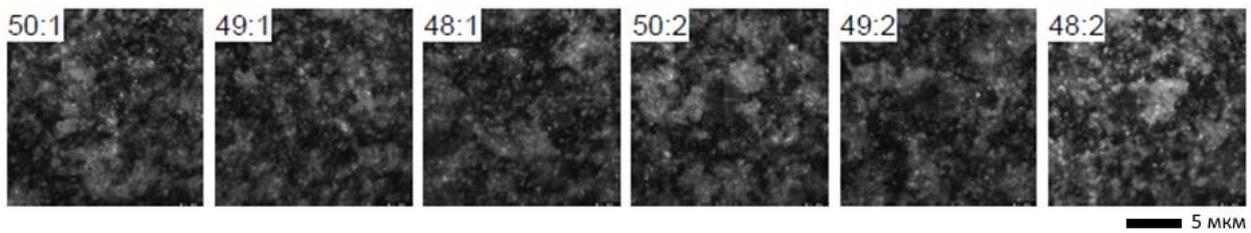


Рисунок 6. Результаты измерений индентирования поверхности образцов MoCrN покрытий, полученных при величине мощности 300 Вт

Анализ полученных отпечатков индентора в зависимости от нагрузки на индентор, представленных на рисунках 2–6, показал, что увеличение мощности напыления приводит к формированию более четкого отпечатка меньшей формы с явными границами отпечатка, что свидетельствует об изменении твердости образцов, полученных при различных условиях напыления. При этом отсутствие видимых микротрещин вблизи вершин пирамиды отпечатка свидетельствует о достаточно хорошей устойчивости полученных покрытий к растрескиванию при внешних нагрузках. Также следует отметить, что вариация условий напыления приводит к изменению морфологических особенностей покрытий, которые обусловлены изменением соотношения элементов в составе покрытий, вариация которого обусловлена увеличением молибдена в составе покрытий.

В таблице представлены результаты оценки степени шероховатости поверхности исследуемых MoCrN покрытий в зависимости от условий получения, а также величины критической нагрузки, при которой наблюдается отрыв покрытия от поверхности стали.

Таблица. Данные шероховатости и величины критической нагрузки, определяющей адгезионную прочность

Параметр	Мощность напыления, Вт				
	200	220	250	270	300
Шероховатость, нм	15±2	23±3	24±2	26±3	31±4
Критическая нагрузка, Н	71±3	75±4	81±3	85±4	97±6

Как видно из представленных в таблице данных, изменение условий напыления, приводит к увеличению шероховатости поверхности более чем в 1,5–2 раза (в случае крайних точек, выбранных для вариации условий напыления), а также увеличению сопротивляемости к отрыву (величина возрастает с 71 Н до 85–97 Н). Изменение данных параметров свидетельствует не только об изменении морфологии поверхности, за счет формирования более крупных зерен, оказывающих влияние на увеличение шероховатости, но и повышению сопротивляемости к отрыву нанесенных покрытий при механических воздействиях.

На рисунке 7а представлены результаты изменений значений твердости при вариации нагрузки на индентор исследуемых MoCrN покрытий в зависимости от условий получения. Полученные результаты

характеризуют изотропность изменения значений твердости образцов покрытий по глубине, а также о равномерности напыления в зависимости от времени напыления толстых покрытий.

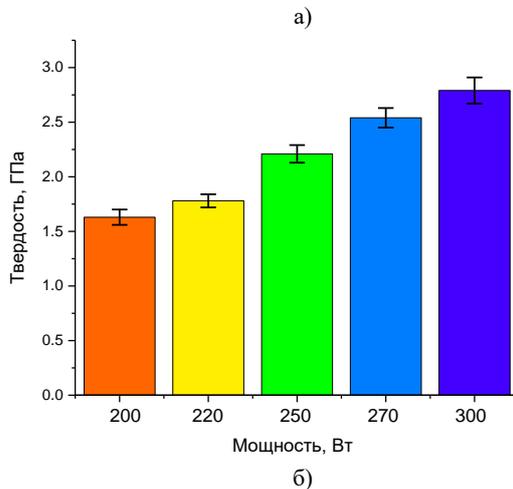
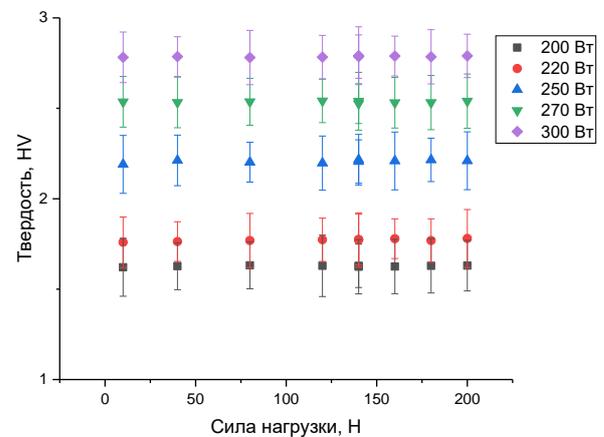


Рисунок 7. Результаты измерений твердости образцов MoCrN покрытий при изменении нагрузки на индентор (а) и изменений значений твердости в зависимости от условий напыления (б)

Как видно из данных, представленных на рисунке 7а, результаты твердости, определенные по отпечаткам индентора при различных нагрузках на индентор свидетельствуют об изотропности твердости полученных покрытий по глубине, а также о равномерности напыления при изменении времени напыления, из чего можно сделать вывод о том, что при вариации

времени напыления или количества слоев напыления не приводит к существенным различиям в изменении значений твердости (изотропность значений близка к 1). Также из полученных данных можно сделать вывод о том, что при выбранных условиях напыления (последовательное напыление) наблюдается достаточно хорошая адгезия между слоями, что также не приводит к возникновению различий в значениях твердости. На рисунке 7б представлены результаты оценки влияния вариации условий напыления (вариации мощности) на изменение твердости образцов (среднего значения твердости, определенного по результатам измерений данных с различной глубины и по поверхности). Как видно из представленных данных изменений твердости для исследуемых MoCrN покрытий, изменение условий магнетронного напыления (вариация мощности) приводит к увеличению значений твердости, более чем в 1,3–1,5 раза при увеличении мощности с 200 до 250 Вт и выше. Такое изменение твердости может быть объяснено изменениями элементного состава MoCrN покрытий, изменение которого было установлено с применением метода энерго-дисперсионного анализа. Согласно полученным данным, вариация условий напыления (мощности) приводит к вытеснению хрома и доминированию молибдена в составе получаемых покрытий. В результате чего в покрытиях, полученных при мощности напыления 300 Вт, содержания молибдена более чем в 2 раза превышает содержание хрома, в то время как при мощности напыления 200 Вт, концентрация молибдена на 30% меньше чем концентрации хрома в составе пленок. Изменение соотношения элементов в составе пленок является одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на упрочнение и повышение стабильности прочностных характеристик покрытий при внешних воздействиях. На рисунке 8а представлены результаты сравнительного анализа фактора упрочнения покрытий в сравнении с величиной твердости стали 316 L, которая использовалась в данных экспериментах в качестве подложки для нанесения покрытий. Значение твердости для стали 316 L составило 1,55 ГПа, согласно измерениям с применением метода индентирования в тех же условиях, что и при измерении твердости покрытий, нанесенных методом магнетронного напыления.

Общий вид представленных изменений фактора упрочнения MoCrN покрытий в сравнении с результатами твердости для стали 316 L свидетельствует о том, что наиболее выраженные изменения твердости наблюдаются для образцов, полученных при мощности магнетронного напыления 270–300 Вт, при которых, согласно данным энергодисперсионного анализа, наблюдается доминирование молибдена в составе покрытий. На рисунке 8б представлены результаты сравнения фактора упрочнения с изменениями концентрации молибдена в составе покрытий. Анализ полученных зависимостей, позволил установить прямую корреляцию между изменением концентрации

молибдена в составе покрытий и упрочнением покрытий. При этом, двукратное увеличение концентрации молибдена в составе MoCrN покрытий приводит к более чем 80% увеличению твердости в сравнении со сталью 316 L, что свидетельствует о высокой устойчивости материалов покрытий к внешним воздействиям, а также увеличению устойчивости к растрескиванию и образованию микротрещин.

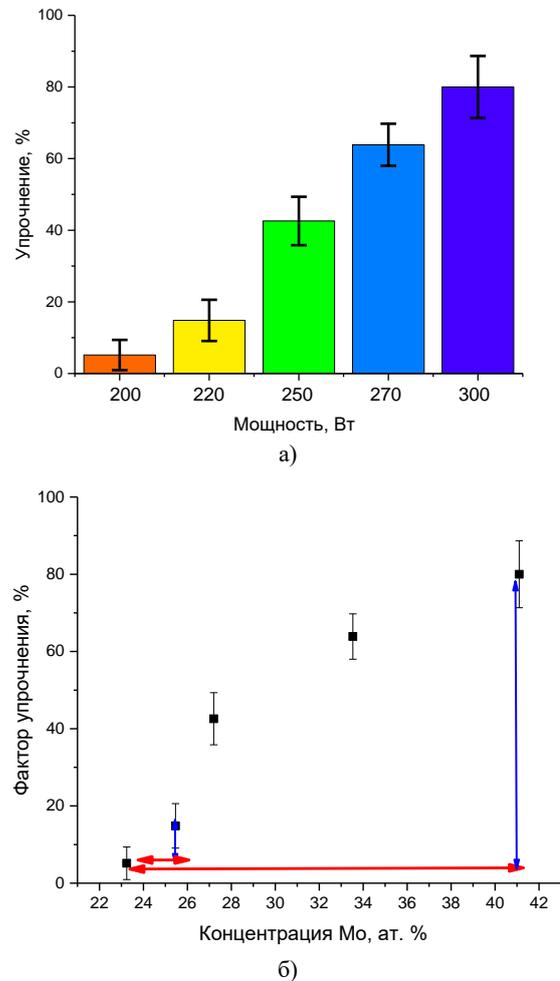


Рисунок 8. Результаты упрочнения MoCrN покрытий в сравнении с результатами твердости для стали 316 L (а) и результаты сравнения фактора упрочнения с изменением концентрации молибдена в составе MoCrN покрытий (б), синими и красными стрелками представлены зависимости при крайних случаях условий напыления 200 и 300 Вт

На рисунке 9а представлены результаты изменений величины критического коэффициента интенсивности напряжений определенного с использованием формулы (2).

Анализ данных изменений величины величины  $K_{Ic}$  в зависимости от условий получения MoCrN покрытий свидетельствует о том, что увеличение трещиностойкости наблюдается для образцов, в составе которых доминирует молибден, что как следствие приводит к повышению сопротивляемости материала

ла покрытий к распространению микротрещин при внешних нагрузках на индентор, а также образованию трещин Палмквиста или полудисковых трещин (согласно оценке профиля отпечатков индентора).

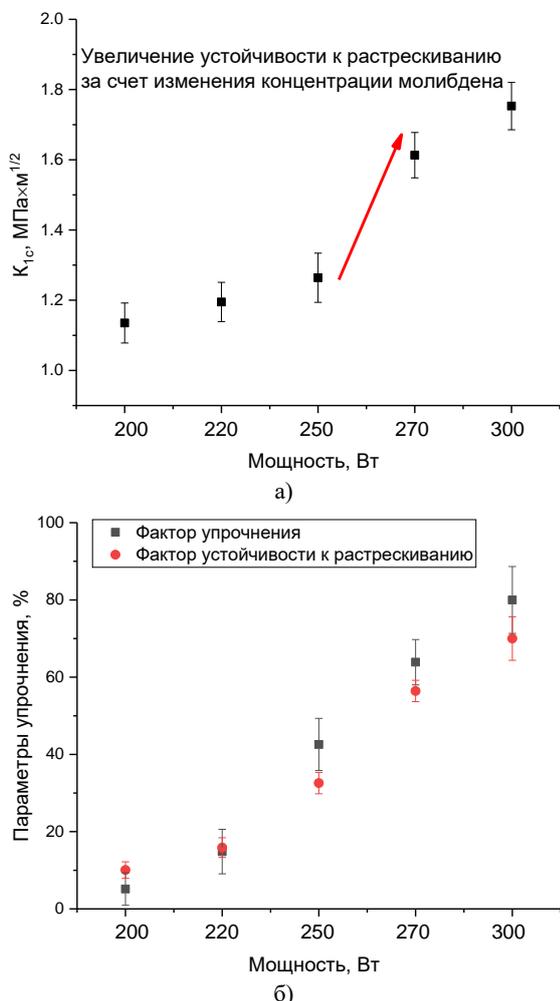


Рисунок 9. Результаты оценки величины  $K_{1c}$  в зависимости от условий получения MoCrN покрытий при вариации изменения мощности (а) и сравнительного анализа параметров упрочнения MoCrN покрытий в зависимости от условий получения (б)

На рисунке 9б представлены результаты сравнительного анализа изменений параметров упрочнения MoCrN покрытий в зависимости от условий получения (при вариации мощности при магнетронном напылении образцов). В качестве параметров упрочнения были выбраны фактор упрочнения (изменения значений твердости) и фактор устойчивости к растрескиванию, определенный на основе изменений величины  $K_{1c}$  для исследуемых покрытий. Сравнительный анализ параметров упрочнения был проведен в сравнении с данными величин твердости и трещиностойкости стали 316 L, которая в данном случае являлась основой для нанесения MoCrN покрытий. Как видно из представленных данных, изменение условий напыления (увеличение мощности) с 200 до

220 Вт не приводит к существенным изменениям прочностных параметров (изменения составляют не более 10–12%), в то время как при изменении мощности напыления до 250 Вт наблюдается увеличение прочностных параметров до 35–40% в сравнении с величинами для стали 316 L. При величинах мощности напыления 270–300 Вт изменения прочностных параметров составляет порядка 60–80%, что в свою очередь обусловлено факторами изменения элементного состава покрытий, связанных с доминированием в составе покрытий молибдена (более 35–40 ат.%) для образцов, полученных при данных условиях магнетронного напыления.

Сравнивая полученные результаты твердости и трещиностойкости MoCrN покрытий с результатами работы [15], в которой рассмотрены способы получения и механические свойства TiSiCN покрытий, можно сделать вывод о том, что полученные покрытия обладают сравнимыми параметрами твердости с нитридными и карбонитридными покрытиями, полученными методом реактивно-плазменного напыления. Также в сравнении с результатами работ [16, 17], в которых в качестве объектов исследования авторами были выбраны многослойные пленки CrN/MoN и однокомпонентные пленки Mo-N с различным содержанием азота в составе, можно сделать вывод о том, что полученные MoCrN покрытия обладают более высокими значениями твердости в сравнении с однокомпонентными пленками и многослойными.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты оценки твердости и трещиностойкости MoCrN покрытий в зависимости от их условий получения (в случае вариации мощности магнетронного напыления). Установлены зависимости влияния изменения элементного состава (вариации соотношения молибдена и хрома) на изменение прочностных параметров (фактора упрочнения и трещиностойкости покрытий). Определено, что двукратное увеличение концентрации молибдена в составе MoCrN покрытий приводит к более чем 80% увеличению твердости в сравнении со сталью 316 L. С применением метода оценки факторов упрочнения было определено, что основные изменения прочностных параметров обусловлены вариативностью элементного состава покрытий, в частности, увеличением содержания молибдена в составе, увеличение которого способствует упрочнению покрытий и повышению сопротивляемости внешним воздействиям.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности использования MoCrN покрытий в качестве материалов для нанесения на поверхность стали с целью повышения ее твердости и устойчивости к внешним воздействиям.

*Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (№ BR21882301).*

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Aissani L. et al. Magnetron sputtering of transition metal nitride thin films for environmental remediation // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12. – No. 11. – P. 1746.
2. Medina L. Z. et al. Enhancing corrosion resistance, hardness, and crack resistance in magnetron sputtered high entropy CoCrFeMnNi coatings by adding carbon // *Materials & Design*. – 2021. – Vol. 205. – P. 109711.
3. Sathish M., Radhika N., Saleh B. Current Status, Challenges, and Future Prospects of Thin Film Coating Techniques and Coating Structures // *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. – 2023. – Vol. 9. – No. 2. – P. 35.
4. Constantin D. G. et al. Magnetron sputtering technique used for coatings deposition; technologies and applications // *7th International Conference on Materials Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 12. – P. 29–33.
5. Rachbauer R., Holec D., Mayrhofer P. H. Increased thermal stability of Ti–Al–N thin films by Ta alloying // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 211. – P. 98–103.
6. Jung M. J. et al. Deposition of Ti thin film using the magnetron sputtering method // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 435. – No. 1–2. – P. 145–149.
7. Safi I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 127. – No. 2–3. – P. 203–218.
8. Ru L. et al. Hydrophobic, anticorrosion, and frictional properties of F-DLC films prepared by magnetron sputtering // *Vacuum*. – 2023. – Vol. 217. – P. 112567.
9. Heidari E., Atapour M., Obeydavi A. The effect of Cr-content on the corrosion behavior of Ti<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>CoNiMnCr<sub>x</sub> high-entropy alloy thin films deposited by direct current magnetron sputtering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 976. – P. 173265.
10. Shi Z. et al. Improvement on corrosion resistance of sintered Nd-Fe-B with bilayer Al/Cr thin films // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2023. – Vol. 565. – P. 170222.
11. Castro J. D. et al. Wettability and corrosion resistance of zirconium nitride films obtained via reactive high-power impulse magnetron sputtering // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2023. – Vol. 41. – No. 2. – P. 1–10.
12. Zhang X. et al. Microstructure, mechanical and corrosion behavior of CrN<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer films deposited by magnetron sputtering // *Materials Today Communications*. – 2024. – P. 108976.
13. Shi X. et al. Anti-corrosive yet color-tunable AlN/Si multilayer hard coatings on 304 stainless steel by magnetron sputtering // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – No. 1. – P. 1166–1178.
14. Ghantasala S. B., Sharma S. Magnetron sputtered thin films based on transition metal nitride: structure and properties // *Physica Status Solidi (a)*. – 2023. – Vol. 220. – No. 2. – P. 2200229.
15. Баймолданова Л. С. и др. Краткий обзор способов получения покрытий TiSiCN и метода реактивно-плазменного напыления // *Вестник НЯЦ РК*. – 2024. – № 1. – С. 13–23. [Baimoldanova L. S. et al. Brief Overview of methods for producing TiSiCN coatings and the method of reactive plasma spraying // *NNC RK Bulletin*. – 2024. Vol. 1. – P. 13–23. (In Russ.)] <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-1-13-23>
16. Postolnyi B. O. et al. Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 725. – P. 1188–1198.
17. Klimashin F. F. et al. The impact of nitrogen content and vacancies on structure and mechanical properties of Mo-N thin films // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 120. – No. 18. – P. 1–10.

MoCrN ЖАБЫНДАРЫНЫҢ БЕРІКТІК СИПАТТАМАЛАРЫНЫҢ ӨЗГЕРУІНЕ БҮРКУ ЖАҒДАЙЛАРЫНЫҢ ВАРИАЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Е. А. Кенжин<sup>1</sup>, Д. И. Шлимас<sup>1,2</sup>, А. М. Зикирина<sup>1</sup>, А. Л. Козловский<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

\*Байланысуға арналған e-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

Молибден мен хромның нитридті қосылыстарына негізделген жұқа қабықшалы қорғаныс жабындарына деген қызығушылық оларды тозуға төзімді коррозияға қарсы жабындар ретінде пайдаланудың үлкен перспективаларына байланысты, олар механикалық үйкеліс, қысым және коррозия процестері түріндегі сыртқы әсерлерге, агрессивті ортаға, су тасқынына немесе жоғары температураға ұшыраған кезде жоғары төзімділікке ие. Алайда, нитридті жабындардың тұрақтылық көрсеткіштері, ең алдымен, оларды алу шарттарымен анықталады, олар магнетронды бүрку қуатына тәуелді емес, оның өзгеруі жабындардың құрамындағы элементтердің қатынасын өзгертуге мүмкіндік береді. Жүргізілген зерттеулердің негізгі мақсаты бүрку қуатының өзгеруі кезінде жабындарды алу шарттарына байланысты индекстеу әдісімен өлшенген беріктік сипаттамаларын өлшеу, сондай-ақ жұқа қабықшалы жабындарды алу шарттарының вариациясының қаттылық пен қатаю факторларының өзгеруіне әсерін анықтау болып табылады. Ұсынылған мәліметтерге сәйкес, қуаттың өзгеруі арқылы магнетронды бүрку жағдайларының өзгеруі сыртқы жүктеме өзгерген кезде крекингке жоғары төзімділікке ие күшті төзімді жабындардың пайда болуына әкеледі. Жүргізілген зерттеулер барысында жабындардың құрамындағы молибден концентрациясының ұлғаюына әкелетін жабындардың магнетронды тозданду жағдайларының өзгеруі 60–80%-дан астам қатаюына, сондай-ақ сыртқы әсерлерде жарылуға төзімділіктің артуына әкелетіні анықталды.

**Түйінді сөздер:** жұқа қабықшалы жабындар, қатайту, қаттылық, беріктік, тозуға төзімділік, нитридті жабындар.

**INVESTIGATION OF VARIATION OF SPRAYING CONDITIONS ON VARIATION OF STRENGTH CHARACTERISTICS OF MoCrN COATINGS**

**Ye. A. Kenzhin<sup>1</sup>, D. I. Shlimas<sup>1,2</sup>, A. M. Zikirina<sup>1</sup>, A. L. Kozlovskiy<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup> *Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2</sup> *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

*\*E-mail for contacts: kozlovskiy.a@inp.kz*

Interest in thin-film protective coatings based on nitride compounds of molybdenum and chromium is due to the great prospects for their use as wear-resistant anti-corrosion coatings with high resistance to both external effects in the form of mechanical friction, pressure, and corrosion processes, when exposed to aggressive media, hydrogenation or high temperatures. However, the stability of nitride coatings are primarily determined by the conditions of their obtaining, which not least depend on the power of magnetron sputtering, the variation of which allows you to change the ratio of elements in the composition of coatings. The key objective of this research is to measure the strength characteristics measured by indentation method depending on the conditions of obtaining coatings under variation of sputtering power, as well as to establish the influence of variation of conditions of obtaining thin film coatings on the change of hardness and hardening factors. According to the presented data, changing the conditions of magnetron sputtering by varying the power leads to the formation of stronger stable coatings with high resistance to cracking under changing external load. In the course of research it was determined that changing the conditions of magnetron sputtering coatings, leading to an increase in the concentration of molybdenum in the composition of coatings leads to more than 60–80% hardening, as well as an increase in resistance to cracking under external influences.

**Keywords:** *thin-film coatings, hardening, hardness, strength, wear resistance, nitride coatings.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-128-134>

УДК 621.311.25:614.876:502/504

## АНАЛИЗ КОНЦЕПЦИЙ РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА В РАЙОНАХ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

М. К. Мукужева<sup>1\*</sup>, С. В. Фесенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Астана, Казахстан

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт» – ВНИИРАЭ, Москва, Россия

\*E-mail для контактов: mukusheva@nnc.kz

В настоящей статье представлен анализ международных документов по обоснованию систем мониторинга в районах размещения объектов использования атомной энергии. Основной международной организацией, осуществляющей регулирование в области радиационной безопасности, включая требования к организации радиационного контроля и мониторинга радиоактивного загрязнения окружающей среды является Международное Агентство по Атомной Энергии (МАГАТЭ). Устав МАГАТЭ уполномочивает Агентство устанавливать нормы безопасности для охраны здоровья и сведения к минимуму последствия для жизни и имущества, деятельности, связанной с использованием радиационных технологий. Нормы безопасности МАГАТЭ должно использовать в своей собственной работе, а государства члены МАГАТЭ могут применять посредством их включения в свои регулирующие положения в области ядерной и радиационной безопасности. Регулярно пересматриваемые нормы безопасности МАГАТЭ являются ключевым элементом глобального режима защиты человека и окружающей среды.

**Ключевые слова:** радиоэкологический мониторинг, радионуклиды, годовая эффективная доза, АЭС, нормы безопасности.

### ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире, особенно в технологически развитых странах, существует большое количество ядерных установок, что определяет необходимость разработки и поддержания систем мониторинга, как на площадке размещения этих предприятий, так и за их пределами. Контролируемый выброс радионуклидов в атмосферу и водную среду является легитимным способом обращения с радиоактивными материалами, применяемым в атомной промышленности и смежных с ней областях.

В Казахстане также функционируют исследовательские ядерные установки, производится добыча урана и имеются территории, на которых проводились ядерные испытания. Следовательно, радиоэкологический мониторинг также является важным компонентом экологического мониторинга окружающей среды. Однако, до настоящего времени не создана

единая государственная система мониторинга радиационной обстановки. Так, например, в Российской Федерации на протяжении многих лет проводится мониторинг радиационной обстановки на радиационно-опасных объектах, включая 11 АЭС, 4 специализированных научно-технических организаций, 6 предприятий ядерного оружейного комплекса и 10 предприятий заключительной стадии жизненного цикла. Для обеспечения единых подходов и критериев оценки радиационной обстановки в России создана Единая государственная автоматизированная система мониторинга радиационной обстановки, которая объединяет локальные системы мониторинга Росатома, локальные системы мониторинга других ведомств, и в первую очередь – сеть мониторинга Росгидромета и системы мониторинга субъектов Федерации.



Рисунок. Единая государственная автоматизированная система мониторинга радиационной обстановки Российской Федерации (ЕГАСМРО)

Под анализом концепций, заложенных в основу мониторинга окружающей среды, принято понимать основные принципы его организации, включая анализ целей и задач его проведения, ограничений, рассматриваемые объекты и требования к методическому и аппаратному обеспечению.

Вопросы, связанные с организацией мониторинга радиационных объектов, рассматриваются в документах различного уровня, включая международные стандарты безопасности и технические документы, раскрывающие особенности мониторинга в районах размещения радиационных объектов и опыт его организации. К регулирующим документам в этой области относятся:

- основополагающие принципы безопасности основы безопасности: SF 1 [1].

- Требования безопасности: Радиационная защита и безопасность источников излучения: Международные основные нормы безопасности. Общие Требования Безопасности, № GSR часть 3 [2].

- Руководство по безопасности. Мониторинг окружающей среды и источников для целей радиационной защиты, № RS-G-1.8 [3].

- Программы и системы радиационного контроля источников и окружающей среды. Документ серии докладов по безопасности № 64 [4].

Рекомендации по техническим аспектам организации мониторинга также рассматриваются в документах серии Технических докладов МАГАТЭ, в частности в Руководстве по отбору проб почвы и растительности для радиологического мониторинга [5].

Основы безопасности определяют фундаментальные цели обеспечения радиационной защиты и безопасности. Так, в части обеспечения мониторинга источников и установок в этом документе декларируется, что государственные органы должны обеспечить принятие мер по мониторингу выбросов радиоактивных веществ в окружающую среду.

Представленные выше документы в части организации и ведения радиоэкологического мониторинга согласуются с требованиями других международных организаций, таких как ISO (Международная организация по стандартизации) и ICRU (Международный комитет по радиологическим единицам) [6–11], отражая международный консенсус, существующий в этой области на международном уровне.

#### **АНАЛИЗ КОНЦЕПЦИЙ РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА В РАЙОНАХ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Под анализом концепций, заложенных в основу мониторинга окружающей среды, предполагаются основные принципы его организации, включая анализ целей и задач его проведения, ограничений, рассматриваемые объекты и требования к методическому и аппаратному обеспечению.

Преимуществом международных документов по концепции мониторинга окружающей среды является

то, что они образуют строгую вертикаль требований к радиационной безопасности, каждое из которых вытекает из предыдущих и обеспечивает ясное понимание рекомендаций по мониторингу окружающей среды, отличающихся степенью детализации.

Руководство по мониторингу окружающей среды для целей радиационной защиты № RS-G-1.8 МАГАТЭ [3] определяет рекомендации по основным аспектам программ мониторинга, включая основные и дополнительные цели этих программ.

Основные цели мониторинга направлены на проверку результатов мониторинга источников и связанного с ним моделирования, чтобы убедиться, что прогнозы согласуются и пределы облучения не превышены. В работе [12] выполнен обзор и сравнение программных средств, предназначенных для прогнозирования радиационного воздействия на население при нормальной эксплуатации или в случае аварийной ситуации на АЭС.

В числе дополнительных целей, которые обычно должны выполняться программой мониторинга, включен непрерывный мониторинг воздействия установки на изменение содержания техногенных радионуклидов в окружающей среде и проверка моделей с целью их совершенствования для уменьшения неопределенностей в оценке дозы.

Таким образом, программы мониторинга должны включать измерения и сбор соответствующей вспомогательной информации, а также оценку доз для критических групп населения (или репрезентативного человека) в связи с присутствием радиоактивного материала в окружающей среде и демонстрацию соблюдения разрешенных пределов сбросов.

Ситуации вмешательства, в которых требуется осуществление мер для уменьшения или предупреждения облучения, могут представлять собой ситуации аварийного облучения или ситуации хронического (длительного) облучения. Защитные действия и восстановительные меры, как правило, могут не потребоваться в ситуациях, когда уровни вмешательства или уровни действий не превышены или, возможно, не будут превышены.

Исходной информацией для принятия решения в отношении введения защитных или восстановительных мер также обычно являются данные мониторинга. Поэтому необходимо разработать общую стратегию осуществления мониторинга и восстановительных мер и в случае аварийных ситуаций; такая стратегия разрабатывается индивидуально для каждого объекта с учетом всех особенностей аварии и возможных путей облучения людей.

Мониторинг источников или окружающей их среды не требуется, если эти источники обуславливают уровни облучения, которые «исключены» из области регулирующего контроля, поскольку величина облучения или вероятность его возникновения не подлежат контролю согласно требованиям Международных основных норм безопасности (МОНБ) [2]. При-

мером являются газообразные выбросы радона, образующегося в почве, и продуктов его распада через систему вентиляции зданий АЭС.

#### **ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ СЕТИ МОНИТОРИНГА**

При создании сети мониторинга отбора проб необходимо учитывать метеорологические условия в районе расположения объекта, использующего ядерную энергию, текущее и будущее землепользование, особенности сельскохозяйственной практики, почвенные и гидрологические условия [3]. Также необходимо учесть, что точки отбора проб должны быть выбраны в местах, позволяющих оценить степень воздействия на репрезентативного человека. Пробы должны быть отобраны в зонах, где ожидается максимальное выпадение, а также в зоне, где, как предполагается, выпадения не будет, в качестве контрольной. Программы отбора проб для ядерных установок включают в себя предэксплуатационные исследования и маршрутный отбор проб. Основной целью предэксплуатационного отбора проб является определение фоновых концентраций активности в окружающей среде и, по возможности, получение информации необходимой для оценки последствий выбросов и сбросов радионуклидов.

Выбор мест отбора проб должен осуществляться на этапе подготовки проекта размещения ядерной установки, а программы отбора проб до начала эксплуатации должны основываться на прогнозируемых количествах радионуклидов, которые могут содержаться в выбросах объекта использования атомной энергии в ходе его последующей эксплуатации, и потенциальных путях облучения. Программа отбора проб должна осуществляться в течение нескольких лет до ввода объекта в эксплуатацию и обеспечивать получение данных не только об исходных концентрациях активности в различных компонентах окружающей среды, но и об их естественных изменениях.

Такие места отбора проб могут быть выбраны на основе моделирования путей облучения вблизи ядерной установки. Хотя большинство мест отбора проб должно быть выбрано в зонах отбора проб на основе вышеуказанных принципов, точки отбора проб должны также охватывать репрезентативные типы землепользования и почвы для получения полной базовой информации, необходимой для аварийного реагирования. Однако такой отбор проб должен осуществляться только до начала работы установки, в то время как отбор проб на остальных участках должен проводиться ежегодно в течение эксплуатационного периода объекта. На этапе эксплуатации расположение площадок отбора проб может быть изменено на основании фактической информации о радиоактивных выбросах, изменениях в землепользовании вблизи ядерной установки и т.д.

На этом этапе программа отбора проб может быть оптимизирована, что приведет к ее сокращению. Для определения изменений концентраций в почве и оп-

тимизации количества мест отбора проб может также использоваться полевая гамма-спектрометрия.

В качестве основных объектов мониторинга в части оценки наземных природных и аграрных экосистем рассматриваются продукты питания и корма (овощи и фрукты, питьевая вода, молоко, зерно, мясо, дичь и др.) и наземные природные экосистемы и виды-индикаторы (травы, почва, лишайник, мхи и т.п.).

Необходимость и масштаб программы экологического мониторинга должны соответствовать значимостью ожидаемых доз для представительного лица и требований, указанных регулирующим органом в разрешении на сброс от конкретного радиационного объекта.

При организации мониторинга окружающей среды рекомендуется использовать виды-индикаторы, содержания радионуклидов в которых может предоставить информацию о краткосрочных и долгосрочных изменениях концентраций радионуклидов в окружающей среде, которые не могут быть измерены в пищевых продуктах или почве. Виды - индикаторы должны выбираться на основе их способности концентрировать (задерживать) радионуклиды. Типичные примеры в этом контексте включают различные виды мхов, лишайников, грибов, хвою, и некоторые виды наземных растений, которые эффективно накапливают радионуклиды. Эти объекты, как правило, не подходят для определения доз облучения населения, а их роль в системе мониторинга определяется тем, что они предоставляют информацию о тенденциях и накоплении радиоактивного материала в окружающей среде. В программу мониторинга обычно включаются те объекты, которые легко отобрать и измерить. Если индикаторы включаются в программы экологического мониторинга для выявления долгосрочных тенденций, необходимо следить за тем, чтобы каждый год собирались одни и те же виды, в одной и той же точке, на одной и той же стадии роста.

Одни и те же природные виды (отобранные на основе поглощения ими различных радионуклидов) являются хорошими индикаторами загрязнения окружающей среды и могут быть эффективно использованы для оценки вклада радионуклидов, выбрасываемых ядерной установкой. Такие виды могут дать информацию об изменениях концентраций радионуклидов в окружающей среде, которые не всегда могут быть обнаружены в пищевых продуктах. Возможными видами-индикаторами являются лишайники, мхи, листья, хвоя и т.д. Хотя видовые индикаторы не могут быть использованы для оценки дозы, они могут дать ценную информацию о тенденциях и накоплении радионуклидов в окружающей среде.

Пробы сельскохозяйственных культур и соответствующей почвы следует отбирать ежегодно во время сбора урожая, а листовых овощей и травы - ежемесячно в течение вегетационного периода. При проведении мониторинга также должны быть отобраны

биоиндикаторные виды растений, такие как лишайники, мхи, грибы.

#### **КОНТРОЛИРУЕМЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ**

Программа радиозэкологического мониторинга должна быть разработана таким образом, чтобы контролировались радионуклиды, которые являются значимыми с точки зрения дозы для представительного лица.

Поскольку мониторинг окружающей среды дополняет мониторинг источника – они оба связаны с защитой населения и окружающей среды – программа экологического мониторинга должна быть согласованной с программой мониторинга источника. Периодичность и объем мониторинга должны определяться сложностью окружающей среды, значимостью дозы для представительного (репрезентативного) лица и свойствами радионуклидов. Например, если мониторингу подлежат короткоживущие радионуклиды (например, йод-131), то частота мониторинга должна быть достаточной для их обнаружения. Программа мониторинга окружающей среды должна также включать мониторинг фоновых уровней до начала эксплуатации, чтобы можно было определить дополнительный вклад от практики. Это особенно важно для работы предприятий, осуществляющих сброс тяжелых естественных радионуклидов [4].

На территориях, подвергшихся воздействию ядерных установок, потенциально можно измерить содержание различных радионуклидов. Программа отбора проб должна быть адаптирована к составу газоаэрозольных выбросов и сбросных вод, поступающих из ядерной установки. Летучие радионуклиды  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$ ,  $^{131}\text{Te}$ ,  $^{132}\text{Te}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{103}\text{Ru}$  и  $^{106}\text{Ru}$ , а также инертные газы могут быть обнаруженными при мониторинге источника, и с определенной вероятностью при мониторинге окружающей среды, особенно в случае незапланированных событий на ядерном реакторе. Продукты ядерной активации, такие как Fe, Zn и Sr, могут быть измерены при орошении почвы на некоторых прилегающих территориях. Природные радионуклиды, являющиеся дочерними радионуклидами рядов U и Th, могут быть обнаружены в районе предприятий по добыче, переработке и обогащению урана, а  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$  и  $^{241}\text{Am}$  должны учитываться при оценке последствий выбросов и сбросов перерабатывающих предприятий [13]. Эти радионуклиды ведут себя в окружающей среде совершенно по-разному, и это необходимо учитывать при разработке программы мониторинга окружающей среды.

Мониторинг источников или окружающей их среды не требуется, если эти источники вызывают уровни облучения, которые «исключены» из области регулирующего контроля, поскольку величина облучения или вероятность его возникновения в основном не подлежит контролю согласно требованиям МОНБ [2]. Наглядным примером в контексте настоящей публикации являются газообразные сбросы образую-

щегося в почве радона и продуктов его распада через систему вентиляции зданий.

Полный перечень нуклидов, контролируемых в выбросах 59 действующих АЭС в Европе, включает 101 радионуклид и 5 суммарных показателей. На всех АЭС Европы в выбросах осуществляется контроль 1 радионуклида ( $^3\text{H}$ ) и трех суммарных показателей:  $\Sigma$   $\beta$ -активность,  $\Sigma$  активность изотопов I и  $\Sigma$  активность  $\alpha$ -излучателей. Для каждого типа реактора (CANDU, AGR, BWR, LWGR, и PWR) определены основные радионуклиды, вносящие более 95% вклад в годовую эффективную дозу от газоаэрозольного выброса в атмосферу.

Существующие оценки облучения населения показывают, что:

- на усовершенствованных газоохлаждаемых реакторах (AGR) — из семи контролируемых радионуклидов вклад в дозу  $^{14}\text{C}$  составляет 61%,  $^{35}\text{S}$  – 24%,  $^{41}\text{Ar}$  – 12%;

- для кипящих реакторов BWR, из 29 контролируемых радионуклидов процентный их вклад в дозу составлял  $^{88}\text{Kr}+^{88}\text{Rb}$  – 40%,  $^{14}\text{C}$  – 32%,  $^{87}\text{Kr}$  – 13%,  $^{135}\text{Xe}$  – 8%,  $^{60}\text{Co}$  – 2% и  $^{131}\text{I}$  – 1%;

- для реакторов большой мощности канальных LWGR из 21 контролируемого радионуклида, вклад  $^{41}\text{Ar}$  составил 30%,  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  – 18%,  $^{137}\text{Cs}$ ( $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ) – 17%,  $^{60}\text{Co}$  – 12%,  $^{88}\text{Kr}+^{88}\text{Rb}$  – 6%,  $^{14}\text{C}$  – 5%,  $^{131}\text{I}$  – 1,5%;

- для водо-водяных энергетических реакторов PWR из 27 контролируемых радионуклидов 95% в дозу вносит  $^{14}\text{C}$ , и 3% –  $^3\text{H}$ ;

- для тяжеловодных реакторов (CANDU) из 27 контролируемых радионуклидов 86% вносит  $^3\text{H}$  и 12% приходится на долю  $^{14}\text{C}$ .

Радионуклиды, формирующие более 95% эффективной дозы облучения, рекомендованы Европейской комиссией для включения в программы радиационного контроля [14]. Расчеты показали, что при равных условиях минимальное радиационное воздействие на население оказывают АЭС с PWR и LWGR.

Результаты расчета основных дозообразующих радионуклидов выбросов АЭС с PWR и LWGR были использованы для оценки вклада в облучение критической группы населения газоаэрозольных выбросов российских АЭС с ВВЭР и РБМК (таблица 1) [15].

*Таблица 1. Вклад радионуклидов, контролируемых на российских АЭС, в эффективную дозу облучения населения, %*

Радионуклид	РБМК	ВВЭР
$^{137}\text{Cs}$	10,6	0,35
$^{134}\text{Cs}$	0,45	0,19
$^{58+60}\text{Co}$	12,4	0,26
$^{51}\text{Cr}$	0,001	0,0001
$^{54}\text{Mn}$	0,31	0,001
$^{131}\text{I}$	1,67	0,004
РБГ	50,07	1,49
<b>ВСЕГО</b>	<b>75,51</b>	<b>2,32</b>

Полученные данные позволяют предположить, что контролируемые на АЭС с РБМК радионуклиды отражают облучение критической группы населения, на АЭС с ВВЭР определяют лишь незначительную долю эффективной дозы. Оцененный вклад радионуклидов в облучение критической группы населения от газоаэрозольных выбросов АЭС характеризует смоделированную ситуацию формирования радиационного воздействия. Реальные условия распространения радионуклидов в окружающей среде и облучения населения могут сильно отличаться для каждого конкретного местоположения станции.

Учет метеоданных, ландшафтных особенностей района расположения АЭС, основных характеристик источников выбросов, годовых выбросов радионуклидов, половозрастной структуры и рациона питания населения, проживающего в районе конкретной АЭС, может существенно повлиять на количественный вклад каждого радионуклида в облучение критической группы населения.

В равных условиях радиационного воздействия газоаэрозольных выбросов разных реакторных установок АЭС дозобразующие радионуклиды существенно отличаются. Для всех АЭС значительный вклад в облучение вносят выбросы в атмосферу  $^{14}\text{C}$  от 5% для РБМК и до 95% для ВВЭР. Радиоактивные благородные газы доминируют в выбросах усовершенствованных газоохлаждаемых реакторов, кипящих реакторов и канальных реакторов большой мощности. Выбросы в атмосферу  $^{35}\text{S}$  усовершенствованных газоохлаждаемых реакторов вносят существенный вклад (24%) в облучение населения, выбросы трития тяжеловодных ядерных реакторов формируют основную дозу на критическую группу населения [15].

Ранжирование по вкладу в облучение населения позволяет сформировать основные дозобразующие радионуклиды, определяющие более 95% эффективной дозы для каждого типа реактора. Так, например, в настоящее время в обязательном порядке в России контролируются выбросы семи радионуклидов:  $^{134,137}\text{Cs}$ ,  $^{58,60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{131}\text{I}$ , суммарная  $\beta$ -активность и суммарный выброс инертных радиоактивных газов [15].

При установлении в Российской Федерации годовых допустимых выбросов (ДВ) радиоактивных газов и аэрозолей в атмосферу предполагалось, что основной вклад (свыше 98%) в дозу облучения населения в режиме нормальной эксплуатации АЭС вносят инертные радиоактивные газы (аргон, криптон, ксенон) и радионуклиды  $^{131}\text{I}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  ( $^{24}\text{Na}$  – для реакторов типа БН-600) [16]. Нормирование и контроль активности других радионуклидов, обнаруживаемых в выбросах, признаны нецелесообразными ввиду их незначительного вклада в дозу облучения. Значения годовых допустимых выбросов радионуклидов для АЭС с реакторными установками различных типов с учетом их особенностей в части соотно-

шения активностей нуклидов в выбросе и условий выброса (высоты вентиляционных труб) приведены в таблице 2.

*Таблица 2. Годовые допустимые выбросы (ДВ) радиоактивных газов и аэрозолей в атмосферу [16]*

Радионуклид	АЭС с РБМК	АЭС с ВВЭР и БН	АЭС с ЭГП-6
ИРГ [ГБк]*	3700	690	2000
$^{131}\text{I}$ (газовая + аэрозольная формы) [ГБк]	93	18	18
$^{60}\text{Co}$ [ГБк]	2,5	7,4	7,4
$^{134}\text{Cs}$ [ГБк]	1,4	0,9	0,9
$^{137}\text{Cs}$ [ГБк]	4,0	2,0	2,0

Данные ДВ являются минимально-значимыми и устанавливаются СанПин 2.6.1.24-03 [16] как для проектируемых, так и действующих АЭС.

В то же время в выбросах АЭС явно регистрируются  $^3\text{H}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ . Так, например, исследования активности радионуклидов в атмосферных выбросах российских АЭС, представленные на основе прямых натуральных измерений в вентиляционных трубах АЭС в ходе обширного обследования в 2017–2018 гг., показали, что выбросы в атмосферу  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и других аэрозолей, участвующих в программах регулярного мониторинга российских АЭС, не вносят существенного вклада в годовую дозу.

Однако, выявлено, что основной вклад в годовую дозу от выбросов в атмосферу [17]:

- для реакторов ГВР (LWGR) вносит  $^{14}\text{C}$  – почти 98% для реактора ЭГП-6 Билибинской АЭС и до 86% для реакторов РБМК-1000 (Смоленская АЭС).

- для реакторов ВВЭР – в основном формируют  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  и благородные газы.

Вследствие этого, в числе радионуклидов, контролируемых в выбросах АЭС, необходимо рассматривать, вместо 5–7 дозобразующих радионуклидов, отмеченных выше, и такие важные дозобразующие радионуклиды, как  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$ .

При проведении мониторинга необходимо постоянное уточнение перечня контролируемых радионуклидов с учетом локальных поведенческих и пищевых условий, а также природно-климатических факторов. Необходимо включение в государственные нормы радиационной безопасности такие базовые понятия, как ситуации облучения (exposure situations), референтные уровни (reference levels) и представительный человек (representative person).

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Анализ концептуальных основ радиоэкологического мониторинга очень важен для гармонизации регулирования нормативных документов государства с международными рекомендациями, что предполагает и учет в нормативных документах рекомендаций публикации МКРЗ 103 и Международных основных

норм безопасности № GSR часть 3, а в контексте мониторинга – требования руководства по безопасности «Мониторинг окружающей среды и источников для целей радиационной защиты», № RS-G-1.8 и рекомендаций документа серии докладов по безопасности № 64 (Программы и системы радиационного контроля источников и окружающей среды) и Руководства по отбору проб почвы и растительности для радиологического мониторинга (документ серии Технических докладов МАГАТЭ № 468).

Последние работы в этой области показывают, что в каждом конкретном случае необходимо уточнения перечня контролируемых радионуклидов с учетом локальных поведенческих и пищевых условий, а также природно-климатических факторов. При этом важное значение имеет конкретная реализация программы мониторинга, которая, собственно, и должна обеспечивать эти данные. Принципиально важным является введение в практику радиационного регулирования концепции «референтного человека», что отразится на допущениях при использовании дозиметрических моделей для обоснования мониторинга [18].

Анализ современных российских подходов особенно важен, поскольку обеспечивает более детальную информацию о концептуальных основах радиологического мониторинга и имеет определенное значение для гармонизации документов в рамках таможенного союза России и Казахстана, что также необходимо в связи Соглашением о взаимодействии государств – участников Содружества Независимых Государств при обмене данными мониторинга радиационной обстановки [19].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках бюджетной программы 217 «Развитие науки» BR21882185 «Исследования в поддержку создания и безопасного функционирования атомной электростанции в Республике Казахстан».*

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Fundamental Safety Principles, IAEA Safety Standards Series No. SF1, IAEA, Vienna (2006).
2. Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards, IAEA Safety Standards Series No. GSR Part 3, IAEA, Vienna (2014).
3. Environmental and Source Monitoring for Purposes of Radiation Protection, IAEA Safety Standards Series No. RSG1.8, IAEA, Vienna (2005).
4. Programmes and Systems for Source and Environmental Radiation Monitoring, Safety Reports Series No. 64, IAEA, Vienna (2010).
5. Guidelines on Soil and Vegetation Sampling for Radiological Monitoring, Technical Reports Series No. 486, IAEA, Vienna (2019).
6. Soil quality Sampling Part 101: Framework for the preparation and application of a sampling plan, ISO 18400101:2017, Switzerland (2017).
7. Soil quality Sampling Part 102: Selection and application of sampling techniques, ISO 18400102:2017, Switzerland (2017).
8. Soil quality Sampling Part 203: Investigation of potentially contaminated sites, ISO/DIS 18400203, Switzerland (Under development).
9. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO/IEC 17025, Switzerland (2005).
10. Sampling for radionuclides in the environment, Report 75. Oxford University Press. Journal of the ICRU, 6(1) (2006).
11. Radiation Monitoring for Protection of the Public after Major Releases of Radionuclides to the Environment. ICRU Report 92. Oxford University Press. Journal of the ICRU, 15(12) (2015).
12. Мукушева М.К., Спиридонов С.И., Микаилова Р.А., Топорова А. В. Сравнительный анализ программных средств для прогнозирования радиологических последствий штатных и аварийных выбросов АЭС для населения // Вестник НЯЦ РК. – 2024. – № 1(97). – С. 89–94. [Mukusheva M.K., Spiridonov S.I., Mikailova R.A., Toporova A.V. Comparative analysis of software tools to predict the radioecological consequences after routine and accidental emissions by NPP for the population // NNC RK Bulletin. – 2024. Vol. 1. – P. 89–95. (In Russ.)] <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-1-89-95>
13. Ibrahim, S. A., Schierman, M. J. and Whicker, F.W., Comparative distribution of <sup>241</sup>Am and <sup>239,240</sup>Pu in soils around the Rocky Flats Environmental Technology Site// Health Phys. – 1996. – Vol. 70. – P. 520–526.
14. Generic models for use in assessing the impact of discharges of radioactive substances to the environment. // Safety Report Series, No. 19. IAEA, Vienna, 2001. – 213 p.
15. Екидин А.А., Жуковский М.В., Васянович М.Е. Идентификация основных дозообразующих нуклидов в выбросах АЭС // Атомная энергия. – 2016. – Т. 120, вып 2. – С. 106–108. [Ekidin A.A., Zhukovskiy M.V., Vasyanovich M.E. Identifikatsiya osnovnykh dozoobrazuyushchikh nuklidov v vybrosakh AES // Atomnaya energiya. – 2016. – Vol. 120, Issue 2. – С. 106–108. (In Russ.)]
16. СанПин 2.6.1.24-03. Санитарные правила проектирования и эксплуатации атомных станций (СП АС-03) (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 22.04.2003 г.; введены в действие с 20.06.2003 г. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.04.2003 г. № 69). – М.: Минздрав РФ, 2003. – 36 с. [SanPin 2.6.1.24-03. Sanitarnye pravila proektirovaniya i ekspluatatsii atomnykh stantsiy (SP AS-03) (utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom RF 22.04.2003 g.; vvedeny v deystvie s 20.06.2003 g. postanovleniem Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 28.04.2003 g. No. 69). – Moscow.: Minzdrav RF, 2003. – 36 p. (In Russ.)]
17. Vasyanovich M.E. et al. Determination of radionuclide composition of the Russian NPPs atmospheric releases and dose assessment to population // Journal of Environmental Radioactivity. – 2019. – Vol. 208–209. – P. 106006.
18. Фесенко С.В. Уроки радиологического мониторинга в районе расположения атомных электростанций // Мониторинг природных и аграрных экосистем в районах расположения атомных электростанций:

Труды ФГБНУ ВНИИРАЭ. Выпуск 3 / Под ред. проф. С.В. Фесенко. – Обнинск: ФГБНУ ВНИИРАЭ, 2020. – С. 158–167. [Fesenko S.V. Uroki radioekologicheskogo monitoringa v rayone raspolozheniya atomnykh elektrostantsiy//Monitoring prirodnykh i agrarnykh ekosistem v rayonakh raspolozheniya atomnykh elektrostantsiy: Trudy FGBNU VNIIRAE. Issue 3 / Pod red. prof. S.V. Fesenko. – Obninsk: FGBNU VNIIRAE, 2020. – P. 158–167. (In Russ.)]

19. Постановление Правительства от 7 июня 2023 года № 454 «О подписании Соглашения о Взаимодействии государств-участников содружества независимых государств при обмене данными мониторинга радиационной обстановки». [Postanovlenie Pravitel'stva ot 7 iyunya 2023 goda No. 454 "O podpisanii Soglasheniya o Vzaimodeystvii gosudarstv-uchastnikov sodruzhestva nezavisimyykh gosudarstv pri obmene dannymi monitoringa radiatsionnoy obstanovki". (In Russ.)]

## ЯДРОЛЫҚ ЭНЕРГЕТИКА ОБЪЕКТІЛЕРІ ОРНАЛАСҚАН АУДАНДАРДАҒЫ РАДИОЭКОЛОГИЯЛЫҚ МОНИТОРИНГ ТҰЖЫРЫМДАМАЛАРЫН ТАЛДАУ

**М. К. Мукүшева<sup>1\*</sup>, С. В. Фесенко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> «Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Қурчатов, Қазақстан

<sup>2</sup> «Қурчатов институты» ФЗО – ВНИИРАЭ, Мәскеу, Ресей

\*Байланыс үшін E-mail: mukusheva@nnc.kz

Осы мақалада атом энергиясын пайдаланатын объектілер орналасқан аудандардағы мониторинг жүйелерін негіздеу жөніндегі халықаралық құжаттарға жасалған талдау ұсынылған. Радиациялық бақылауды және қоршаған ортаның радиоактивті ластануын мониторингілеуді ұйымдастыруға қойылатын талаптарды қоса алғанда, радиациялық қауіпсіздік саласындағы реттеуді жүзеге асыратын негізгі халықаралық ұйым Атом энергиясы жөніндегі халықаралық агенттік (МАГАТЭ) болып саналады. МАГАТЭ жарғысы Агенттікке денсаулық сақтау үшін және радиациялық технологияларды пайдаланумен байланысты қызметтің адам өмірі мен мүлікке тигізетін салдарын барынша азайту үшін қауіпсіздік нормаларын белгілеуге уәкілеттік береді. МАГАТЭ қауіпсіздік нормаларын өз жұмысында пайдалануы тиіс, ал МАГАТЭ-ге мүше мемлекеттер оларды ядролық және радиациялық қауіпсіздік саласындағы өздерінің реттеуші ережелеріне енгізу арқылы қолдана алады. МАГАТЭ-нің үнемі қайта қаралатын қауіпсіздік нормалары адам мен қоршаған ортаны қорғаудың жаһандық режимінің негізгі элементі болып саналады.

**Түйін сөздер:** радиоэкологиялық мониторинг, радионуклидтер, жылдық тиімді доза, АЭС, қауіпсіздік нормалары.

## ANALYSIS OF RADIOECOLOGICAL MONITORING CONCEPTS IN AREAS OF NUCLEAR ENERGY FACILITIES

**M. K. Mukusheva<sup>1\*</sup>, S. V. Fesenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan

<sup>2</sup> NRC “Kurchatov Institute” – VNIIRAE, Moscow, Russia

\*E-mail for contacts: mukusheva@nnc.kz

This article presents an analysis of international documents on the justification of monitoring systems in areas where nuclear facilities are located. The main international organization that regulates radiation safety, including requirements for the organization of radiation control and monitoring of radioactive contamination of the environment, is the International Atomic Energy Agency (IAEA). The IAEA Statute authorizes the Agency to establish safety standards to protect health and minimize the consequences to life and property of activities involving the use of radiation technologies. The IAEA safety standards must be used in its own work, and IAEA member states can apply them by incorporating them into their nuclear and radiation safety regulations. Regularly reviewed IAEA safety standards are a key element of the global regime for the protection of people and the environment.

**Keywords:** radioecological monitoring, radionuclides, annual effective dose, nuclear power plants, safety standards.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-135-140>

УДК 535.243

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ $TiO_2$ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГИБРИДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

А. Ж. Адылканова, А. Б. Касымов\*, А. А. Бектемисов, О. А. Степанова, М. В. Ермоленко

НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан

\*E-mail для контактов: festland2@yandex.kz

Исследование наножидкостей в системе отвода тепла в гибридных солнечных коллекторах является актуальной задачей интенсификации теплообмена. Данный теплоноситель позволяет производить более эффективное охлаждение поверхности солнечной панели, что увеличивает производительность коллектора. Однако, низкая стабильность наножидкости, проявляющаяся в агломерации наночастиц и последующем их осаждении, сказывается на ухудшении теплофизических свойств. В данной статье рассмотрен процесс осаждения наножидкости  $TiO_2$ -бидистиллированная вода, стабилизированной поверхностно-активными веществами (сурфактантами) СТАВ и SDBS. Процесс осаждения контролировался УФ-вид спектроскопией. Высокий стабилизирующий эффект наблюдался при применении сурфактанта СТАВ, выраженный в низкой скорости оседания по сравнению с использованием SDBS.

**Ключевые слова:** гибридные солнечные коллекторы, стабильность, наножидкость, поверхностно-активные вещества, УФ-вид спектроскопия.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных экологических проблем современной энергетики является увеличение количества парниковых газов [1]. По данным [2] на долю сжигания топлива приходится до 90% выбросов  $CO_2$ . Ввиду этого, уменьшение выбросов парниковых газов предполагает разработку новых энергоэффективных, безотходных технологий. Солнечная энергетика является перспективным решением в области экологической политики энергогенерации [3, 4]. Существенный рост мощностей солнечной энергетики играет важную роль в обеспечении устойчивого развития общества [5]. Однако существует ряд проблем, возникающих при эксплуатации солнечных модулей: низкая эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую [6], снижение эффективности при росте температуры поверхности панели [7]. Проблема низкой эффективности солнечных панелей решается путем их охлаждения в гибридных солнечных коллекторах, производящих таким образом как электрическую, так и тепловую энергию [8–13].

В последние годы широкий интерес представляет использование наножидкости в гибридных солнечных коллекторах ввиду более высокой теплопроводности получаемого охладителя и, как следствие, решение проблемы нагрева солнечной панели [14–19]. Наножидкость представляет собой коллоидную систему, состоящую из базовой жидкости и находящихся в ней наночастиц размером до 100 нм. Ранее исследовательской группой были опубликованы данные по изучению теплофизических свойств наножидкостей на основе  $TiO_2$  [20]. На данный момент приготовление наножидкости осуществляется двумя методами: одноэтапным и двухэтапным. Двухэтапный метод экономически более целесообразен ввиду использования наночастиц в промышленном масштабе

по сравнению с одноэтапным [21]. Однако получаемая двухэтапным методом наножидкость обладает низкой стабильностью ввиду присутствия промежуточных процессов, связанных с хранением, транспортировкой, сушкой и диспергированием [22]. Устойчивое состояние наножидкости является ключевым фактором не только в проведении полноценных исследований [23], но и обуславливает высокие показатели теплопроводности [24, 25].

Исследование применения наночастиц  $TiO_2$  в различных отраслях промышленности стало доступным ввиду низкой стоимости, механической и химической стабильности, гидрофильности [26–28]. Особое внимание уделяется потенциальному использованию  $TiO_2$ -наножидкости в качестве теплоносителя для гибридных солнечных коллекторов [29–34]. Однако, при двухэтапном методе приготовления стабильность  $TiO_2$ -наножидкости довольно низкая. Теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (ДЛФО) определяет состояние дисперсной системы ( $U_{полн}$ ) как сумму энергии электростатического отталкивания ( $U_{ом}$ ) частиц и энергии потенциального взаимодействия ( $U_{пр}$ ) [35]:

$$U_{полн} = U_{ом} + U_{пр}, \quad (1)$$

$$U_{ом} = \frac{2\epsilon\epsilon_0\phi_\delta^2}{\lambda} e^{-\frac{h}{\lambda}}, \quad (2)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды между взаимодействующими частицами, Ф/м;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м;  $\phi_\delta$  – потенциал на границе раздела адсорбционного и диффузного слоев противоионов, мВ;  $h$  – расстояние между частицами, нм;  $\lambda$  – толщина диффузного слоя противоионов, нм.

$$U_{np} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (3)$$

где  $A^*$  – константа молекулярных сил Гамакера;  $h$  – расстояние между частицами дисперсной фазы, нм.

Стабильность наножидкости проявляется в исключении образования кластеров и агломерации, то есть в преваливании сил электростатического отталкивания, и как следствие уменьшения седиментации. Увеличить силу электростатического отталкивания на данный момент можно следующими распространёнными способами: изменением pH жидкости, добавлением поверхностно-активных веществ (электростатическая стабилизация). Электростатическая стабилизация является на данный момент распространённым методом создания стабильной наножидкости [36,37], однако с определёнными ограничениями к температуре жидкости [38].

Количественно процесс оседания различных режимов ультразвуковой обработки можно выявить с помощью УФ-вид спектrophотометрии. В УФ-вид спектrophотометре при пропускании света через жидкость, ввиду содержания частиц во взвешенном состоянии, часть света поглощается. Плотность поглощения соответствует концентрации частиц в жидкости. Калибровочная кривая, представляющая собой зависимость спектра поглощения от концентрации частиц, позволяет определять осаждение частиц с течением времени. Для этого через некоторое время требуется «просветить» образец и по значению плотности абсорбции на калибровочном графике данной наножидкости найти концентрацию. Данная методика применялась авторами [39–42]. Согласно [43] спектр длин волн поглощения для наночастиц TiO<sub>2</sub> лежит в пределах 280–400 нм.

В данной статье будет рассмотрено влияние добавления сурфактантов SDBS, CTAB и ультразвуковой обработки на стабильность наножидкости TiO<sub>2</sub>-бидистиллированная вода при помощи УФ-вид спектrophотометрии. Выбор данных сурфактантов обусловлен спецификой их строения (углеводородный «хвост») и определения насколько сильно влияние данного фактора на стабильность наножидкости.

#### МЕТОДЫ

Наночастицы TiO<sub>2</sub> представлены фирмой «Sigma-Aldrich». В заявленных паспортных данных размер наночастиц не превышает 50 нм. Количественный анализ наночастиц TiO<sub>2</sub> проводили с помощью энергодисперсионного спектрометра «INCA Energy 250» сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6390LV. Гомогенизация наножидкости производилась ультразвуковым диспергатором модели «JY92-PDN» фирмы Scientz, мощность 900 Вт, частота ультразвука 20 кГц. Процесс оседания контролировали с помощью двухлучевого УФ-вид спектrophотометра BK-D590 фирмы Viobase.

Приготовление наножидкости осуществлялось двухэтапным методом. Базовая жидкость – биди-

стиллированная вода. Массовая концентрация наночастиц составляет 0,03%. Экспериментальным путем выявлена концентрация поверхностно-активных веществ CTAB и SDBS, благоприятствующая более стабильному состоянию. Соотношение TiO<sub>2</sub>/CTAB и TiO<sub>2</sub>/SDBS составляет 1:0,5. Продолжительность диспергирования наночастиц была определена в 30 мин. Измерения проводились при температуре 25 °С в течение 10 дней. Данные условия эксперимента являются достаточными для определения качественных изменений в процессе оседания наножидкости.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ наночастиц TiO<sub>2</sub> изображен на рисунке 1. Качество полученных порошков подтверждается.



Рисунок 1. Элементный анализ наночастиц TiO<sub>2</sub>

Для определения скорости оседания в контексте массовых концентраций использовались калибровочные кривые, построенные для различных концентраций TiO<sub>2</sub>/CTAB (рисунок 2) и TiO<sub>2</sub>/SDBS (рисунок 3). Калибровочная кривая представляет собой зависимость спектра поглощения от массовых концентраций веществ, находящихся во взвешенном состоянии. Высокое значение коэффициента детерминации (R<sup>2</sup>) для наножидкости TiO<sub>2</sub>/SDBS = 0,999 и для TiO<sub>2</sub>/CTAB = 0,982 подтверждает линейную зависимость.

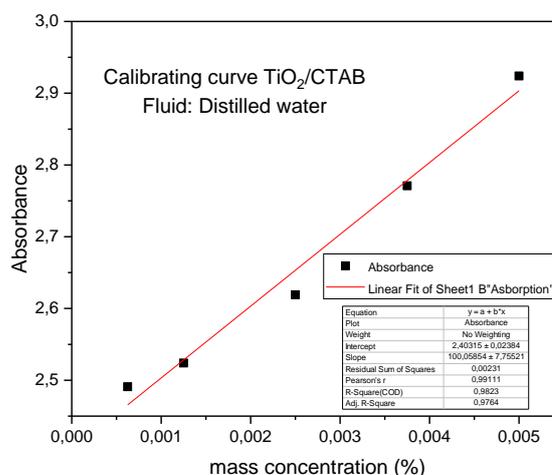


Рисунок 2. Калибровочная кривая для TiO<sub>2</sub>/CTAB наножидкости

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ TiO<sub>2</sub>  
ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГИБРИДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ**

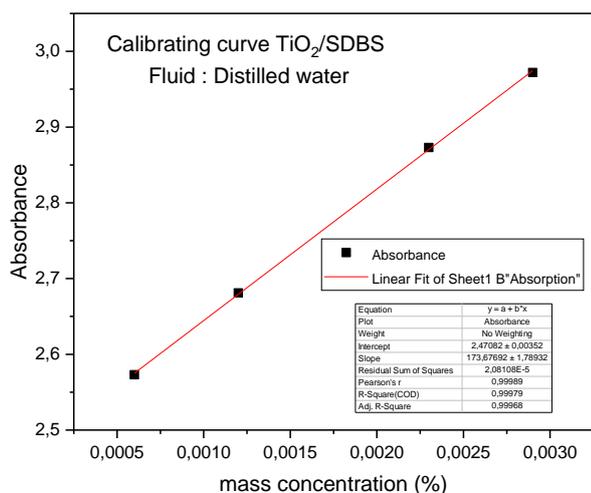


Рисунок 3. Калибровочная кривая для TiO<sub>2</sub>/SDBS наножидкости

Спектры поглощений для данных наножидкостей, использованные для построения калибровочных кривых, представлены на рисунках 4 и 5.

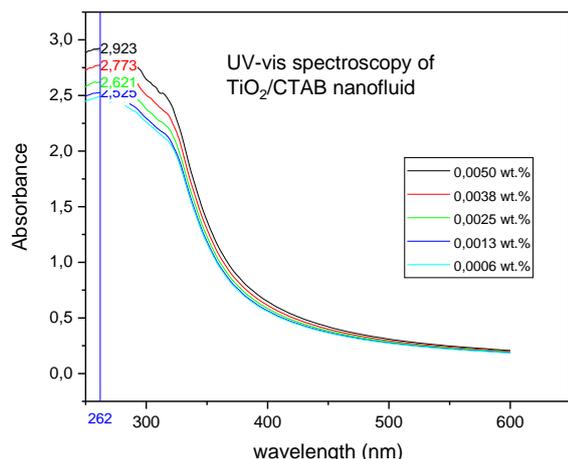


Рисунок 4. Спектры поглощения TiO<sub>2</sub>/CTAB наножидкости при приготовлении калибровочного раствора

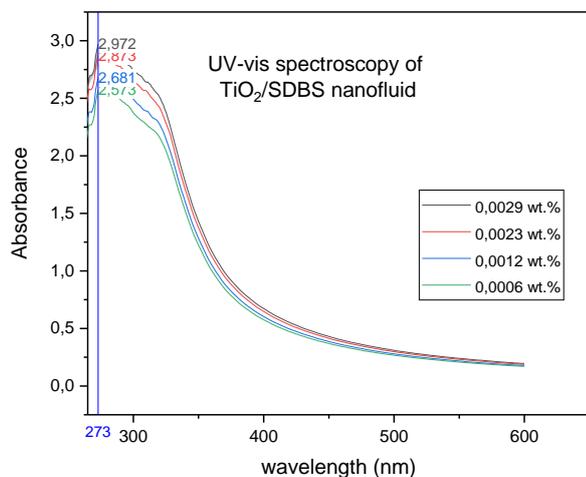


Рисунок 5. Спектры поглощения TiO<sub>2</sub>/SDBS наножидкости при приготовлении калибровочного раствора

Результаты исследования процесса осаждения при помощи УФ-вид спектроскопии наножидкостей TiO<sub>2</sub>/СТАВ-бидистиллированная вода и TiO<sub>2</sub>/SDBS-бидистиллированная вода представлены на рисунках 6, 7.

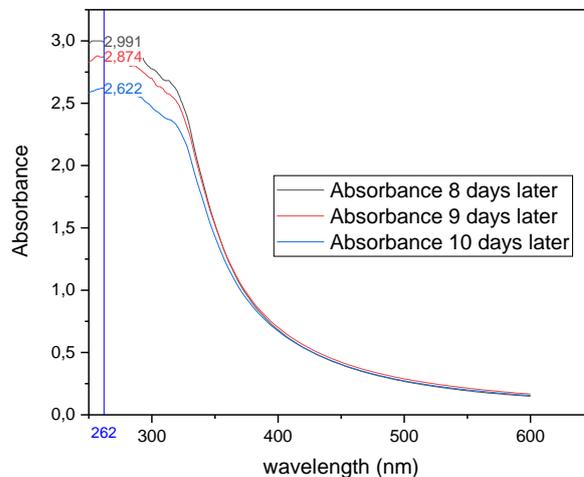


Рисунок 6. Спектры поглощения TiO<sub>2</sub>- наножидкости при добавлении СТАВ

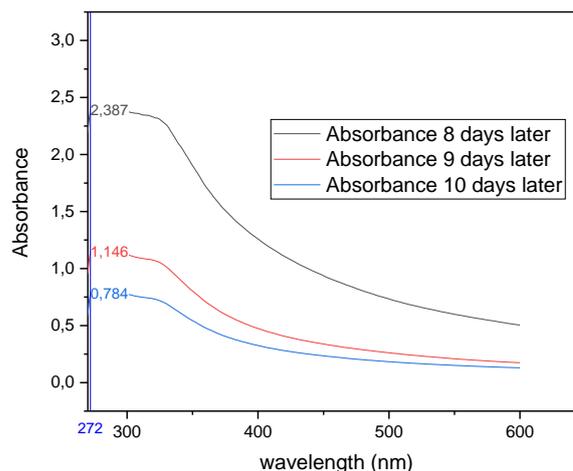


Рисунок 7. Спектры поглощения TiO<sub>2</sub> наножидкости при добавлении SDBS

Графики поглощения для TiO<sub>2</sub>/СТАВ (рисунок 6) имеют более плавный и равномерный характер осаждения в сравнении с TiO<sub>2</sub>/SDBS- бидистиллированная вода (рисунок 7). Скорость осаждения наножидкости TiO<sub>2</sub>/СТАВ- бидистиллированная вода согласно построенной калибровочной кривой и результатов УФ-вид спектроскопии составляла 0,075 мг/день. Характер осаждения для TiO<sub>2</sub>/SDBS-бидистиллированная вода выражен в почти двукратном падении спектра поглощения с 2,387 до 1,146, что говорит о более быстром оседании наночастиц в данном растворе.

Согласно теории ДЛФО, добавление сурфактантов позволяет увеличить электростатическую отталкивающую силу. Агломерация наночастиц связана со стремлением системы уменьшить энергию системы, возникшую в результате появления большой площа-

ди дисперсной фазы. Сурфактант, уменьшая поверхностное натяжение жидкости, приводит к более сильному взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды, тем самым компенсируя возникновение свободной поверхности дисперсной фазы в результате диспергирования. Более высокая поверхностная активность ПАВа СТАВ обусловлена длинным гидрофобным хвостом (цетильная группа) по сравнению с SDBS. Таким образом, в ходе проведенных экспериментов можно судить о более эффективном воздействии СТАВ на устойчивость TiO<sub>2</sub>-бидистиллированная вода наножидкости в контексте оседания.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Воздействие сурфактантов на стабильность жидкости зависит от структуры сурфактанта и его концентрации. Для ПАВов SDBS и СТАВ соотношение TiO<sub>2</sub>/ПАВ 1:0,5 является оптимальным в контексте стабильности. При помощи УФ-вид спектроскопии были получены спектры поглощения наножидкости и определены характер осаждения при комнатной температуре (25 °C). Сурфактант СТАВ обеспечивает более устойчивое состояние TiO<sub>2</sub>-наножидкости на основе бидистиллированной воды, что обусловлено структурным строением данного ПАВа, а именно длинной углеводородной «хвоста». Таким образом, более перспективными теплоносителями для гибридных солнечных коллекторов являются наножидкости на основе TiO<sub>2</sub>, стабилизированные сурфактантом СТАВ.

*Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19678220).*

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Center for Sustainable Systems, University of Michigan. 2023. "Greenhouse Gases Factsheet." Pub. No. CSS05-21.
- Friedlingstein P. et al. Global carbon budget 2022 // Earth System Science Data Discussions. – 2022. – Vol. 2022. – P. 1–159.
- Obaideen K. et al. On the contribution of solar energy to sustainable developments goals: Case study on Mohammed bin Rashid Al Maktoum Solar Park // International Journal of Thermofluids. – 2021. – Vol. 12. – P. 100123.
- Ахметкалиева С. Перспективный ресурс зеленой энергии в Казахстане: солнечная энергетика / С. Ахметкалиева. – URL: <https://www.eurasian-research.org/publication/a-promising-green-energy-resource-in-kazakhstan-solar-power/?lang=ru> (дата обращения – 07.06.2024) [Akhmetkalieva S. Perspektivnyu resurs zelenoy energii v Kazakhstane: solnechnaya energetika/ S. Akhmetkalieva. (In Russ.)]
- Мака А. О. М., Алабид Ж. М. Solar energy technology and its roles in sustainable development // Clean Energy. – 2022. – Vol. 6. – No. 3. – P. 476-483.
- Menon G. S. et al. Experimental investigations on unglazed photovoltaic-thermal (PVT) system using water and nanofluid cooling medium // Renewable Energy. – 2022. – Vol. 188. – P. 986–996.
- Ibrahim A. et al. Recent advances in flat plate photovoltaic/thermal (PV/T) solar collectors // Renewable and sustainable energy reviews. – 2011. – Vol. 15. – No. 1. – P. 352–365.
- Herrando M. et al. A review of solar hybrid photovoltaic-thermal (PV-T) collectors and systems // Progress in Energy and Combustion Science. – 2023. – Vol. 97. – P. 101072.
- Aste N., Del Pero C., Leonforte F. Water PVT collectors performance comparison // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 105. – P. 961–966.
- Prasetyo S. D., Prabowo A. R., Arifin Z. The use of a hybrid photovoltaic/thermal (PV/T) collector system as a sustainable energy-harvest instrument in urban technology // Heliyon. – 2023. – Vol. 9. – No. 2.
- Tirupati Rao V., Raja Sekhar Y. Hybrid photovoltaic/thermal (PVT) collector systems with different absorber configurations for thermal management—a review // Energy & Environment. – 2023. – Vol. 34. – No. 3. – P. 690–735.
- Samykan M. Hybrid photovoltaic thermal systems: Present and future feasibilities for Industrial and building applications // Buildings. – 2023. – Vol. 13. – No. 8. – P. 1950.
- Otanicar T. A Review of Solar Hybrid Photovoltaic-Thermal (PV-T) Collectors and Systems // Progress in Energy and Combustion Science. – 2023.
- Hjerrild N. E. et al. Hybrid PV/T enhancement using selectively absorbing Ag–SiO<sub>2</sub>/carbon nanofluids // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2016. – Vol. 147. – P. 281–287.
- Hassani S. et al. Environmental and exergy benefit of nanofluid-based hybrid PV/T systems // Energy Conversion and Management. – 2016. – Vol. 123. – P. 431–444.
- Lee J. H., Hwang S. G., Lee G. H. Efficiency improvement of a photovoltaic thermal (PVT) system using nanofluids // Energies. – 2019. – Vol. 12. – No. 16. – P. 3063.
- Diwania S. et al. Performance enrichment of hybrid photovoltaic thermal collector with different nano-fluids // Energy & Environment. – 2023. – Vol. 34. – No. 6. – P. 1747–1769.
- Aissa A. et al. A review of the enhancement of solar thermal collectors using nanofluids and turbulators // Applied Thermal Engineering. – 2023. – Vol. 220. – P. 119663.
- Elangovan M. et al. Experimental study of a hybrid solar collector using TiO<sub>2</sub>/water nanofluids // Energies. – 2022. – Vol. 15. – No. 12. – P. 4425.
- Kassymov A., Adylkanova A., Bektemissov A., Astemesova K., Turlybekova G. Intensification of heat transfer in hybrid solar collectors by using nanofluids as a coolant // Доклады НАН РК [Doklady NAN RK]. – 2023. – Vol. 348. – No. 4. – P. 69-79.
- Chakraborty S., Panigrahi P. K. Stability of nanofluid: A review // Applied Thermal Engineering. – 2020. – Vol. 174. – P. 115259.
- Okonkwo E. C. et al. An updated review of nanofluids in various heat transfer devices // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2021. – Vol. 145. – P. 2817–2872.
- Lenin R., Joy P. A., Bera C. A review of the recent progress on thermal conductivity of nanofluid // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 338. – P. 116929.

24. Pak B. C., Cho Y. I. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles // *Experimental Heat Transfer an International Journal*. – 1998. – Vol. 11. – No. 2. – P. 151–170.
25. Xuan Y., Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids // *International Journal of heat and fluid flow*. – 2000. – Vol. 21. – No. 1. – P. 58–64.
26. Li Y. et al. The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a sol–gel method // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253. – No. 23. – P. 9254–9258.
27. Camps I. et al. Structure-property relationships for Eu doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by a laser assisted technique from colloidal sols // *RSC advances*. – 2017. – Vol. 7. – No. 60. – P. 37643–37653.
28. Govindasamy G., Murugasen P., Sagadevan S. Investigations on the synthesis, optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub> thin films by chemical bath deposition (CBD) method // *Materials Research*. – 2016. – Vol. 19. – P. 413–419.
29. Ould-Lahoucine C., Ramdani H., Zied D. Energy and exergy performances of a TiO<sub>2</sub>-water nanofluid-based hybrid photovoltaic/thermal collector and a proposed new method to determine the optimal height of the rectangular cooling channel // *Solar Energy*. – 2021. – Vol. 221. – P. 292–306.
30. Arifin Z. et al. The application of TiO<sub>2</sub> nanofluids in photovoltaic thermal collector systems // *Energy Reports*. – 2022. – Vol. 8. – P. 1371–1380.
31. Ould-Lahoucine C., Ramdani H., Zied D. Energy and exergy performances of a TiO<sub>2</sub>-water nanofluid-based hybrid photovoltaic/thermal collector and a proposed new method to determine the optimal height of the rectangular cooling channel // *Solar Energy*. – 2021. – Vol. 221. – P. 292–306.
32. Elangovan M. et al. Experimental study of a hybrid solar collector using TiO<sub>2</sub>/water nanofluids // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – No. 12. – P. 4425.
33. Fudholi A. et al. TiO<sub>2</sub>/water-based photovoltaic thermal (PVT) collector: Novel theoretical approach // *Energy*. – 2019. – Vol. 183. – P. 305–314.
34. Amrizal A., Irsyad M., Amrul A. An experimental investigation of TiO<sub>2</sub> nanofluid as a base fluid for PV/T solar collector in low latitude tropical. – 2020.
35. Trefalt G., Borkovec M. Overview of DLVO theory // *Laboratory of Colloid and Surface Chemistry, University of Geneva, Switzerland*. – 2014. – Vol. 304.
36. Chakraborty S., Panigrahi P. K. Stability of nanofluid: A review // *Applied Thermal Engineering*. – 2020. – Vol. 174. – P. 115259.
37. Jehhef K. A. et al. Effect of surfactant addition on the nanofluids properties: A review // *Acta Mechanica Malaysia*. – 2019. – Vol. 2. – No. 2. – P. 1–19.
38. Ghadimi A., Saidur R., Metselaar H. S. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions // *International journal of heat and mass transfer*. – 2011. – Vol. 54. – No. 17–18. – P. 4051–4068.
39. Hwang Y. et al. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids // *Thermochimica Acta*. – 2007. – Vol. 455. – No. 1–2. – P. 70–74.
40. Lee K. et al. Performance evaluation of nano-lubricants of fullerene nanoparticles in refrigeration mineral oil // *Current Applied Physics*. – 2009. – Vol. 9. – No. 2. – P. e128–e131.
41. Kim S. H., Choi S. R., Kim D. Thermal conductivity of metal-oxide nanofluids: particle size dependence and effect of laser irradiation. – 2007.
42. Ghadimi A., Metselaar I. H. The influence of surfactant and ultrasonic processing on improvement of stability, thermal conductivity and viscosity of titania nanofluid // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2013. – Vol. 51. – P. 1–9.
43. Chang H. et al. Process optimization and material properties for nanofluid manufacturing // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2007. – Vol. 34. – P. 300–306.

## ГИБРИДТІ КҮН КОЛЛЕКТОРЛАРЫНДА ПАЙДАЛАНУ МҮМКІНДІГІ ҮШІН TiO<sub>2</sub> НЕГІЗІНДЕГІ НАНОСҰЙЫҚТЫҚТАРДЫҢ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫН ЗЕРТТЕУ

**А. Ж. Адылқанова, А. Б. Касымов\*, А. А. Бектемисов, О. А. Степанова, М. В. Ермоленко**

*«Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КеАҚ, Семей, Қазақстан*

*\*Байланыс үшін E-mail: festland2@yandex.kz*

Гибридті күн коллекторларында салқындату жүйесінде наносұйықтықтарды пайдалану жылу алмасуды қарқындатудың өзекті мәселесі болып табылады. Бұл жылу тасымалдағыш күн панельдерінің бетін тиімдірек салқындатуға мүмкіндік береді, бұл коллектордың өнімділігін арттырады. Дегенмен, нанобөлшектердің агломерациясында және олардың кейінгі тұнуында көрінетін наносұйықтықтың төмен тұрақтылығы жылуфизикалық қасиеттерінің нашарлауына әсер етеді. Бұл мақалада СТАВ және SDBS беттік белсенді заттарымен тұрақтандырылған TiO<sub>2</sub>-бидистилденген су наносұйықтығының тұну процесі қарастырылады. Тұну процесі УК-визиялық спектроскопия арқылы бақыланды. SDBS қолдануымен салыстырғанда төмен тұну жылдамдығымен ерекшеленген СТАВ беттік-белсенді затының жоғары тұрақтандырушы әсер байқалды.

**Түйін сөздер:** *гибридті күн коллекторлары, тұрақтылық, наносұйықтық, беттік белсенді заттар, УК-визиялық спектроскопия.*

**INVESTIGATION OF STABILITY OF TiO<sub>2</sub>-BASED NANOFLUIDS  
FOR POTENTIAL USE IN HYBRID SOLAR COLLECTORS**

**A. Zh. Advlkanova, A. B. Kassymov\*, A. A. Bektemissov, O. A. Stepanova, M. V. Yermolenko**

*NJSC "Shakarim University of Semey", Semey, Kazakhstan*

*\*E-mail for contacts: festland2@yandex.kz*

The use of nanofluids in the cooling system of hybrid solar collectors is an urgent task of intensification of heat transfer. This heat carrier allows for more efficient cooling of the surface of the solar panel, which increases the productivity of the collector. However, the low stability of the nanofluid, manifested in the agglomeration of nanoparticles and their subsequent precipitation, affects the deterioration of the thermophysical properties. This article discusses the sedimentation process of TiO<sub>2</sub>-double distilled water nanofluid stabilized with CTAB and SDBS surfactants. The sedimentation process was monitored by UV-vis spectroscopy. A high stabilizing effect was observed with the use of CTAB surfactant, expressed in a low sedimentation rate compared to use of SDBS.

**Keywords:** *hybrid solar collectors, stability, nanofluid, surfactants, UV-vis spectroscopy.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-141-145>  
УДК 538.911

## SiO<sub>2</sub>/Si ТРЕК ТЕМПЛЭЙТТЕРІНДЕ МЫС СЕЛЕНИДІНІҢ НАНОСЫМДАРЫН АЛУ

Г. Ғ. Сарсехан\*, А. Д. Ақылбекова, З. К. Баймуханов, А. А. Амантаева, А. Б. Базарбек

*Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

*\*Байланыс үшін E-mail: gulnaz\_sarsekhan@mail.ru*

Бұл мақалада темплэйт синтезі арқылы алғаш алынған мыс селенидінің наносымдары бойынша зерттеулер келтірілген. Аталған әдіс наноқұрылымдардың өлшемдері мен морфологиясын дәл бақылауға мүмкіндік береді, бұл оның біркелкі және жақсы тұндырылған мыс селениді наносымдарын алуда тиімділігінің жоғары екенін көрсетеді. SiO<sub>2</sub>/Si трек темплэйті ДЦ-60 үдеткішінде (Астана, Қазақстан) сәулелену арқылы алынды. Содан кейін бұл трек темплэйті цилиндрлік кеуектерді қалыптастыру үшін химиялық жолмен өңделеді. Сәулелену, химиялық өңдеу арқылы дайындалған SiO<sub>2</sub>/Si субстратқа электрохимиялық тұндыру әдісі арқылы мыс селениді тұндырылды. Тұндырылған нанопреципитаттардың морфологиясы мен мөлшерін бақылау 3D сканерлейтін QUANTA 200i электронды микроскопының көмегімен жүргізілді. Мыс селенидіне негізделген нанопреципитаттардың кристаллографиялық құрылымын анықтау үшін рентгендік дифрактометр қолданылды. Рентгендік құрылымдық талдау (РКТ) Rigaku miniflex 600 рентгендік дифрактометрінде жүргізілді. Рентгендік құрылымдық талдау нәтижесінде SiO<sub>2</sub>/Si трек темплэйтіне электрохимиялық тұндырылған мыс селенидінің наносымдарының текше кристалды фазасының түзілуі анықталды. Наносымдардың оптикалық қасиеттерін зерттеу үшін CM2203 спектрофлуориметрінде фотолюминесценция спектрлері (ФЛ) өлшенді. ФЛ спектрлері бөлме температурасында 300 нм-ден 800 нм-ге дейін, ксенон шамымен 5 нм қадаммен тіркелді. ФЛ спектрлерін дифференциалдық талдау екі негізгі шынды (2,5 және 2,8 эВ) көрсетті.

**Түйін сөздер:** трек темплэйті, мыс селениді, фотолюминесценция, наносымдар, сканерлеуші микроскоп.

### КІРІСПЕ

Қазіргі уақытта a-SiO<sub>2</sub>/Si шаблонын нанотехнологиялық мақсатта пайдалану үлкен қызығушылық тудыруда. Si субстраттарында нанокеукті a-SiO<sub>2</sub>/Si қабаттарын құру үшін жылдам ауыр иондармен сәулелену, содан кейін кремний диоксидін селективті өңдеу арқылы қол жеткізуге болады. Көптеген зерттеулер [1–7] аморфты SiO<sub>2</sub>-де өңделген тректерді жасау үшін қажетті сәулелену жағдайларын зерттеді.

Иондық трек темплэйтінде алынған наноқұрылымдар бірқатар ерекше қасиеттерімен сипатталады. Сонымен қатар, сенсорлық элементте нанокеуектерді құру технологиясын қолдану синтез мүмкіндіктерін кеңейту тәсілі ретінде қызмет етеді.

Мыс селенидінің наноқұрылымдарын синтездеудің өзектілігі наноматериалдарды әзірлеудің шұғыл қажеттілігімен анықталады, олардың ерекше қасиеттері физика-химиялық өлшемдерде кеңінен қолданылады. Мыс селениді синтездеудің қазіргі әдістерін талдау бұл мәселенің әмбебап емес екенін көрсетеді. Қолданыстағы әдістердің маңызды кемшіліктерінің ішінде таза емес өнімдер, синтезделген материалдардың оларды алудың нақты жағдайларымен тығыз байланысты, сондай-ақ аталмыш әдіс қарапайым және қолжетімді болып табылады.

Сонымен қатар, мыс селенидінің наноқұрылымдарын алудың өзектілігі оларды әртүрлі ғылыми және технологиялық пәндерде қолдану мүмкіндігінде жатыр. Мыс селениді наноқұрылымдарының жақсы сіңіру және фотолюминесценция сияқты бірегей қасиеттері бар, бұл күн батареялары құрылғылары үшін артықшылық болып табылады. Онымен қоса, мыс

селенидінің кейбір наноқұрылымдарының биоүйлесімділігі олардың биомедициналық техникада қолдануға жарамдылығын көрсетеді [8]. Мыс селенидінің наноқұрылымдарының фотокаталитикалық және фототермиялық қасиеттері оларды қоршаған ортаны қалпына келтіруге және қатерлі ісік ауруын емдеуге перспективалы үміткер етеді [9]. Атап өту қажет, синтез әдістері мен шарттары алынған мыс селенидінің наноқұрылымдарының морфологиясы мен фазалық құрамына айтарлықтай әсер етеді, бұл өз кезегінде олардың қасиеттері мен қолданылуына әсер етеді. Сонымен бірге, мыс селенидінің нанокристалдарының фазалық бақыланатын синтезі әртүрлі оптикалық қасиеттері мен электр өткізгіштігі бар жаңа материалдарды жасауға мүмкіндік береді [10]. Осылайша, мыс селенидінің наноқұрылымдары күн энергиясы, биомедицина, қоршаған ортаны қалпына келтіру және катализ сияқты салаларда жан-жақты қолданылуының арқасында өзекті болып табылады.

Металл селениді дайындаудың көптеген химиялық және физикалық әдістері болды [11–18]. Мыс селенидінің наноқұрылымдарының магниттік және каталитикалық қасиеттері оларды күн батареясында [19], оптикалық сүзгі ретінде [20] және супериондық материал ретінде [21] қолданылған. Бұл жұмыста мыс селенидінің наносымдарын алғаш SiO<sub>2</sub>/Si трек темплэйтінде алу қарастырылған.

Бұл жұмыстың мақсаты a-SiO<sub>2</sub>/Si-р трек үлгісіне алғаш электрохимиялық тұндыру арқылы алынған мыс селениді наносымдарын зерттеу. Айта кету керек, Si субстратында алынған құрылымдарды кремний технологиясына оңай енгізуге мүмкіндік береді.

**МАТЕРИАЛДАР МЕН ӘДІСТЕР**

**SiO<sub>2</sub>/Si трек темплейтін дайындау**

a-SiO<sub>2</sub>/Si құрылымы кремний субстратының (Si-р типті) ылғалды оттегі атмосферасында 900 °C температурада термиялық тотығуымен дайындалды. Өсірілген SiO<sub>2</sub> қабатының қалыңдығы 700 нм болды (эллипсометрия бойынша). SiO<sub>2</sub>/Si үлгілері ДЦ-60 үдеткішінде (Астана, Қазақстан) 200 МэВ ксенон ионымен 10<sup>8</sup> см<sup>2</sup> еркін айналымға дейін сәулелендірілді.

Химиялық тұндыру алдында үлгілердің бетін изопропил спиртінде ультрадыбыстық тазалау 6.SB25-12DTS ультрадыбыстық тазартқышында 15 минут бойы жүргізілді. Химиялық өңдеу палладий хлориді (PdCl<sub>2</sub>) қосылған 1% HF сулы ерітіндісінде жүргізілді. Өңдеу кезінде PdCl<sub>2</sub> концентрациясы 0,0417 г/л құрады. Біздің алдын ала өңдеу тәжірибелерімізде анықталғандай, өңдеуге PdCl<sub>2</sub> қосу (1% HF) келесі кезеңде-электрохимиялық тұндыру кезінде өңделген кеуектерде мыс және селен негізіндегі шөгінділердің пайда болуына ықпал етеді. Өңдеу температурасы 18±1 °C, өңдеу ұзақтығы 7 минут болды. Өңдеуден кейін үлгілер ионсыздандырылған суда (18,2 МОм) шайылды.

**Өлшеу жабдықтары**

Si/SiO<sub>2</sub> трек темплейтіндегі мыс селенидінің электрохимиялық тұндыруы (1,75–2,5) кернеу диапазонында потенциостатикалық режимде жүргізілді және pH=2,5 құрады. Электролит құрамы: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 1,3 г/100 мл; SeO<sub>2</sub> – 0,54 г/100 мл. Тұндыру уақыты – 10 минут.

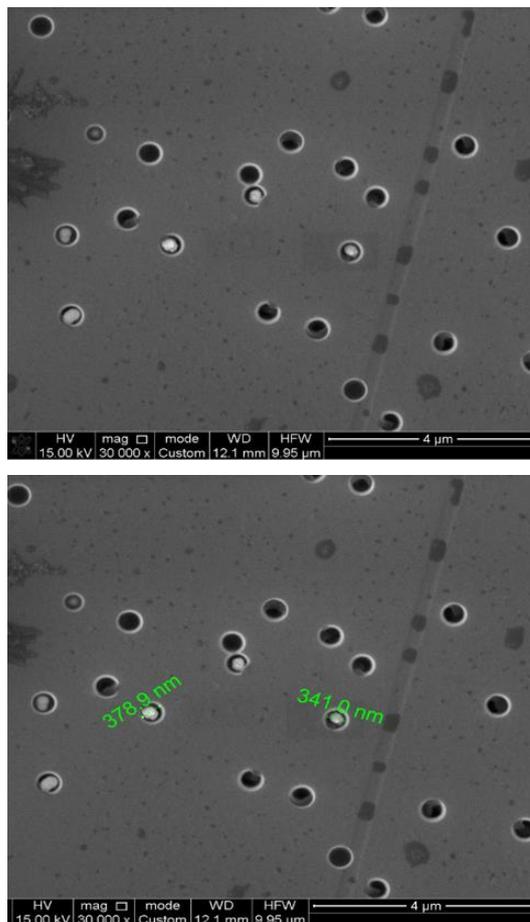
Өңделген нанокеуекті SiO<sub>2</sub>/Si үлгілерінің, сондай-ақ тұндырылған мыс селениді негізіндегі нанопреципитаттары бар үлгілердің морфологиясы QUANTA 200i 3D сканерлеуші электронды микроскоптың (СЭМ) көмегімен зерттелді. Кеуектердің сипаттамалық өлшемдерін анықтау үшін, жоғарғы көрініс кескіндері қолданылды.

Мыс селениді негізіндегі шөгінділердің кристаллографиялық құрылымы рентгендік құрылымдық талдау (РҚТ) әдісімен зерттелді. РҚТ үлгілері Rigaku Miniflex 600 рентгендік дифрактометрінің көмегімен Cu-анодымен 2θ 30°–110° бұрыштары арасында 0.01 қадаммен жасалған.

Фотолюминесценцияны өлшеу CM2203 спектрофлуориметрінің көмегімен жүргізілді.

**НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ**

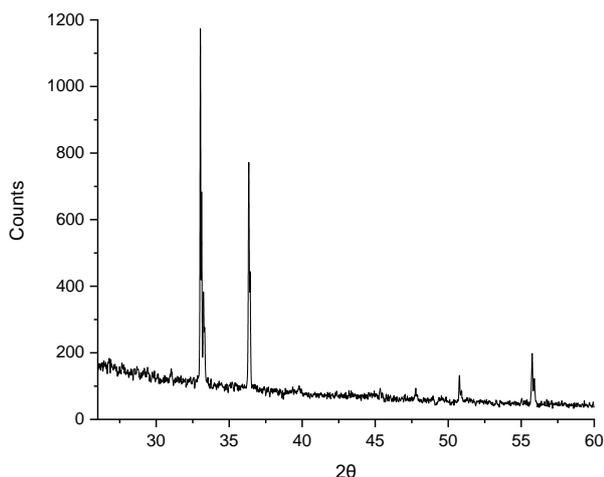
1-суретте CuSe<sub>2</sub> тұндырылғаннан кейін үлгілердің СЭМ суреттері көрсетілген. Суреттен 10 минут ішінде 1,5–2,5 В кернеу диапазонындағы электрохимиялық тұндыру (ЭХТ) барлық кеуектерді толық және біркелкі толтыру үшін жеткіліксіз екенін көруге болады. SiO<sub>2</sub> бетінде бос кеуектер (барлық кеуектердің шамамен 25–30%), сондай-ақ толығымен толтырылған кеуектер бар, олардың диаметрі 370–380 нм-ді құрады. Байқағанымыздай, тұндыру уақытын арттыру, SiO<sub>2</sub>/Si кеуектерге шөгіндімен біркелкі толтырылған кеуектері бар үлгіні қалыптастыруға бағытталған тұндыру жағдайларын оңтайландыру болашақ зерттеу нысаны болып табылады.



1-сурет. ЭХТ-дан кейінгі үлгілердің беткі СЭМ-суреттері: U = 2,5 В

1 – Кесте. a-SiO<sub>2</sub>/Si-р трек темплейтінде алынған CuSe<sub>2</sub> нанокристалдарының кристаллографиялық параметрлері

Фаза	Құрылым типі	2θ	h k l	Ұяшық параметрлері	α=β=γ	d, Å	Көлем, Å <sup>3</sup>
CuSe <sub>2</sub>	Кубтық, Pa-3(205)	33,239	2 1 0	a = 6,12	90,000	2,693	228,772
		35,944	2 1 1			2,497	
		41,74	2 2 0			2,162	
		49,38	3 1 1			1,844	
		54,02	2 3 0			1,696	
		56,25	3 2 1			1,634	



2-сурет. a-SiO<sub>2</sub>/Si-p трек темплэйтіне U = 2,5 В кернеумен тұндырылған CuSe<sub>2</sub> рентгенограммасы

Тұндырылған үлгілердің құрылымын зерттеу кезінде SiO<sub>2</sub>/Si үлгілеріне енгізілген нанопреципитаттар рентгендік құрылымдық талдау деректері бойынша CuSe<sub>2</sub> екендігі анықталды. Айта кету керек, РҚТ бойынша зерттелген кернеуге тәуелділікте CuSe<sub>2</sub> фазасының 2,5 В кернеуде түзілуі анықталды (2 – сурет).

a-SiO<sub>2</sub>/Si-p шаблондағы мыс селенидінің наносымдарының РҚТ зерттеуінің нәтижелері, кристаллографиялық параметрлері 1 – кестеде және 2 – суретте көрсетілген.

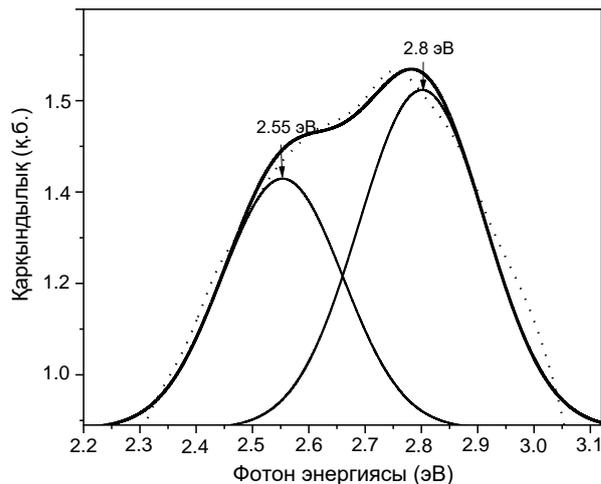
#### Фотолюминесценция

Фотолюминесценция спектрлері бөлме температурасында 300 нм-ден 800 нм-ге дейінгі толқын ұзындығы диапазонында тіркелді. 3-суретте CuSe<sub>2</sub> наносымдарының фотолюминесценция спектрінің Гауссиандық ыдырауы көрсетілген.

CuSe<sub>2</sub> наносымдарында 2,8 эВ және 2,5 эВ кезінде байқалатын фотолюминесценция (ФЛ) шыңдары материалдағы нақты электронды ауысуларды көрсетеді. Бұл шыңдар CuSe<sub>2</sub> жолақ құрылымымен байланысты энергия деңгейлеріне сәйкес келеді және оның оптикалық және электронды қасиеттері туралы құнды ақпарат береді.

Шамамен 2,8 эВ энергиямен байқалатын ФЛ шыңы CuSe<sub>2</sub>-дегі өткізу қабілеттілігі арқылы тікелей өтуге сәйкес келеді. Бұл ауысу кезінде электрондар валенттілік жолағынан өткізгіштік жолағына өтеді, ал осы жолақтар арасындағы энергия айырмашылығы шығарылған фотондардың толқын ұзындығын (демек, энергиясын) анықтайды [22].

Шамамен 2,5 эВ энергиядағы ФЛ шыңы материалдағы басқа электронды ауысулармен байланысты болуы мүмкін, мысалы, ақауларға байланысты эмиссия немесе өткізу қабілеттілігінің жанама ауысуы. Кристалдық құрылымдағы ақаулар немесе қоспалар өткізу қабілеттілігінде қосымша энергия деңгейлерін тудыруы мүмкін, бұл өткізу қабілеттілігіндегі тіке-



3-сурет. ЭХТ тұндырудан кейінгі ФЛ дифференциалды спектрлері

лей ауысу энергиясынан басқа энергияларда фотолюминесценция шыңдарына әкеледі [23].

2,5 эВ және 2,8 эВ энергиялы фотолюминесценция спектрлері электромагниттік спектрдің көрінетін диапазонына сәйкес келеді, бұл нанокұрылымдарды көрінетін жарықта қолдануға жарамды етеді. Бұл ФЛ спектрлері электронды құрылым, материалдың сапасы және оптоэлектрондық құрылғыларда, сенсорларда және басқа технологияларда әлеуетті пайдалану туралы құнды ақпарат береді.

#### ҚОРЫТЫНДЫ

Алғаш рет мыс селенидінің нанокристалдары электрохимиялық тұндыру әдісімен a-SiO<sub>2</sub>/Si шаблонда синтезделді.

SiO<sub>2</sub>/Si үлгісіне мырыштың электрохимиялық тұндыру процесі зерттелді. 10 минут ішінде 1,75-тен 2,5 В-қа дейінгі кернеу диапазонындағы электрохимиялық тұндыру барлық кеуектерді толық және біркелкі толтыру үшін жеткіліксіз екендігі дәлелденді. Барлық нанокеуектердің шамамен 25–30%-ы бос қалады, ал басқалары SiO<sub>2</sub> бетіндегі толығымен толтырылады. Тұндырылған үлгілердің құрылымын зерттеу кезінде SiO<sub>2</sub>/Si үлгілеріне енгізілген нанопреципитаттар рентгендік құрылымдық талдау деректері бойынша CuSe<sub>2</sub> фазасы екендігі анықталды.

CuSe<sub>2</sub> наносымдарының фотолюминесценция спектрінің Гауссианға ыдырауынан байқалғанындай, бөлме температурасында 300 нм-ден 800 нм-ге дейін тіркелген люминесценция спектрі екі компоненттен тұрады. Фотолюминесценция спектрінде біз байқаған 2,8 эВ (445 нм), 2,58 эВ (486 нм) қарқынды шыңдар зерттеушілердің ұқсас өлшемдерінің нәтижелерімен жақсы сәйкес келеді. Осы энергияларда фотолюминесценцияның болуы материалда электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясына ықпал ететін күйлердің болуын көрсетеді, бұл осы энергияларда фотондардың сәулеленуіне әкеледі.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES

- Fujimaki M., Rockstuhl C., Wang X., Awazu K., Tominaga J., Koganezawa Y., Ohki Y., Komatsubara T. Silica-based monolithic sensing plates for waveguide-mode sensors // *Optics express*. – 2008. – Vol. 16(9). – P. 6408-6416. <https://doi.org/10.1364/OE.16.006408>
- Dallanora A., Marcondes T. L., Bermudez G. G., Fichtner P. F. P., Trautmann C., Toulemonde M., & Papaleo R. M. Nanoporous SiO<sub>2</sub>/Si thin layers produced by ion track etching: Dependence on the ion energy and criterion for etchability // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104(2). – P. 024307. <https://doi.org/10.1063/1.2957052>
- Al'zhanova, A., Dauletbekova, A., Komarov, F., Vlasukova, L., Yuvchenko, V., Akilbekov, A., & Zdorovets, M. Peculiarities of latent track etching in SiO<sub>2</sub>/Si structures irradiated with Ar, Kr and Xe ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2016. – Vol. 374. – P. 121–124. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.046>
- Hoppe, K., Fahrner, W. R., Fink, D., Dhamodoran, S., Petrov, A., Chandra, A., Saad A., Faupel F., Chakravadhana V. S. K. & Zaporotchenko, V. An ion track based approach to nano- and micro-electronics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2008. – Vol. 266(8). – P. 1642–1646. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.069>
- Benyagoub A., Toulemonde M. Ion tracks in amorphous silica. // *Journal of Materials Research*. – 2015. – V. 30(9). – P. 1529–1543. <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.75>
- Jensen J., Razpet A., Skupinski M., Poss G. Ion tracks in amorphous SiO<sub>2</sub> irradiated with low and high energy heavy ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2006. – Vol. 245(1). – P. 269–273. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.11.072>
- Jensen J., Razpet A., Skupinski M., Possner G. Ion track formation below 1 MeV/u in thin films of amorphous SiO<sub>2</sub> // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2006. – Vol. 243(1). – P. 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.07.226>
- Li D., Zheng Z., Lei Y., Ge S., Zhang Y., Zhang Y., ... & Lau W. M. Design and growth of dendritic Cu<sub>2-x</sub>Se and bunched CuSe hierarchical crystalline aggregations // *Cryst. Eng. Comm.* – 2010. – Vol. 12(6). – P. 1856–1861. <https://doi.org/10.1039/b919087m>
- Wang X., Miao Z., Ma Y., Chen H., Qian H., & Zha, Z. One-pot solution synthesis of shape-controlled copper selenide nanostructures and their potential applications in photocatalysis and photothermal therapy // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9(38) – P. 14512–14519. <https://doi.org/10.1039/c7nr04851c>
- Chen F., Zhang Y., Hu L., Zheng L., Ge F., Feng C., ... & Wu X. J. Single-precursor phase-controlled synthesis of copper selenide nanocrystals and their conversion to amorphous hollow nanostructures // *SmartMat*. – 2023. – V. 4(3). – P. e1193. <https://doi.org/10.1002/smm2.1193>
- Liu Y., Zeng J., Li C., Cao J., Wang Y., & Qian, Y. Formation of semiconductor Cu<sub>2-x</sub>Se rod-like crystals through a solvothermal reaction // *Materials research bulletin*. – 2002. – Vol. 37(15). – P. 2509–2516. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00808-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00808-X)
- Xie Y., Wang W. Z., Qian Y. T., & Liu X. M. Solvothermal route to nanocrystalline CdSe // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – Vol. 147(1). – P. 82–84. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8179>
- Yang J., Yang X. L., Yu S. H., Liu X. M., & Qian Y. T. CdTe nanocrystallites with different morphologies and phases by solvothermal process // *Materials research bulletin*. – 2000. – Vol. 35(9). – P. 1509–1515. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00343-3)
- Cowley J.M., *Diffraction Physics*. 3-rd Rev. Ed. Elsevier, Amsterdam. – 1995. – P. 205.
- Yi H. C. and Moore J. J. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials // *Journal of Materials Science*. – 1990. – Vol. 25. – P.1159–1168.
- Coustal, R., *J. Chim. Phys.* 38:277. – 1958.
- Toyaji, H. and Hiroshi, Y., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP02.173:622*. – 1990.
- Lakshmikvar, S.T., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 32:7. – 1994.
- Metcalf H.C., Williams J.E., and Caska, J.F. *Modern Chemistry*, Holt, Reinhart, Winston, New York. – 1982. – P. 54.
- Parkin I.P., *Chem. Soc. Rev.* 25:199. – 1996.
- Korzhev M. A. Composition changes of superionic Cu<sub>2-x</sub>Se during chemical reactions // *Fizika i himiia obrabotki materialov*. – 1991. – No. 3. – P. 131–134.
- Yung-Jung Hsu, Chiu-Ming Hung, Yi-Feng Lin, Ben-Jie Liaw, Tarlok S. Lobana, Shih-Yuan Lu, and C. W. Liu, [Cu<sub>4</sub>{Se<sub>2</sub>P(Oi Pr)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>]: A Novel Precursor Enabling Preparation of Nonstoichiometric Copper Selenide (Cu<sub>2-x</sub>Se) Nanowires // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 3323–3329. <https://doi.org/10.1021/cm060478n>
- Xu X., Luo, F., Tang W., Hu J., Zeng H., Zhou Y. Enriching Hot Electrons via NIR Photon-Excited Plasmon in WS<sub>2</sub>/Cu Hybrids for Full-Spectrum Solar Hydrogen Evolution // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 28(43). – P. 1804055. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804055>

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПРОВОЛОК СЕЛЕНИДА МЕДИ В ТРЕКОВЫХ ТЕМПЛЕЙТАХ SiO<sub>2</sub>/Si

Г. Г. Сарсекхан\*, А. Д. Акылбекова, З. К. Баймуханов, А. А. Амантаева, А. Б. Базарбек

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан**\*E-mail для контактов: gulnaz\_sarsekhan@mail.ru*

В статье представлены исследования нанопроволок селенида меди, впервые полученных в результате темплэйтного синтеза. Данный метод позволяет точно контролировать размеры и морфологию наноструктур, что свидетельствует о его высокой эффективности в получении однородных и хорошо осажденных нанопроволок селенида меди. Трековый темплэйт SiO<sub>2</sub>/Si получен облучением на ускорителе ДЦ-60 (Астана, Казахстан), после чего трековый темплэйт подвергается химическому травлению с образованием цилиндрических пор. После облучения и дальнейшего химического травления в трековый темплэйт SiO<sub>2</sub>/Si осаждали селенид меди методом электрохимического осаждения. Наблюдение за морфологией и количеством осажденных нанопреципитатов проводилось с помощью электронного микроскопа QUANTA 200i с 3D-сканированием. Рентгеновский дифрактометр использовался для определения кристаллографической структуры нанопреципитатов на основе селенида меди. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku miniflex 600. В результате рентгеноструктурного анализа было обнаружено образование кубической кристаллической фазы нанопроволок селенида меди, электрохимически осажденных на трековом темплэйте SiO<sub>2</sub>/Si. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли на спектрофлуориметре CM2203 для изучения оптических свойств нанопроволок. Спектры ФЛ регистрировались при комнатной температуре от 300 нм до 800 нм с шагом 5 нм при ксеноновой лампе. Дифференциальное разложение спектров ФЛ показал две основные пики (2,5 и 2,8 эВ).

**Ключевые слова:** *трековый темплэйт, селенид меди, фотолюминесценция, нанопроволоки, сканирующий электронный микроскоп.*

OBTAINING COPPER SELENIDE NANOWIRES IN SiO<sub>2</sub>/Si TRACK TEMPLATES

G. G. Sarsekhan\*, A. D. Akylbekova, Z. K. Baimukhanov, A. A. Amantayeva, A. B. Bazarbek

*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan**\*E-mail for contacts: gulnaz\_sarsekhan@mail.ru*

This paper presents a study of copper selenide nanowires obtained for the first time by template synthesis. This method allows precise control of the size and morphology of nanostructures, which indicates its high efficiency in obtaining homogeneous and well-deposited copper selenide nanowires. The SiO<sub>2</sub>/Si track template was obtained by irradiation on a DC-60 accelerator (Astana, Kazakhstan), after which the track template was chemically etched to form cylindrical pores. After irradiation and further chemical etching, copper selenide was deposited into the SiO<sub>2</sub>/Si track template by electrochemical deposition method. The morphology and amount of deposited nanoprecipitates were observed using a QUANTA 200i electron microscope with 3D scanning. X-ray diffractometer was used to determine the crystallographic structure of copper selenide nanoprecipitates. X-ray diffraction analysis (XRD) was carried out on a Rigaku miniflex 600 X-ray diffractometer. The XRD analysis revealed the formation of cubic crystalline phase of copper selenide nanowires electrochemically deposited on SiO<sub>2</sub>/Si track template. Photoluminescence (PL) spectra were measured on a CM2203 spectrofluorimeter to study the optical properties of the nanowires. The PL spectra were recorded at room temperature from 300 nm to 800 nm in 5 nm steps under a xenon lamp. Differential decomposition of the FL spectra showed two main peaks (2.5 and 2.8 eV).

**Keywords:** *track template, copper selenide, photoluminescence, nanowires, scanning electron microscope.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-146-155>

УДК 539.21: 620.193

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ $ZrBe_2$ В ПАРАХ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Ю. Н. Гордиенко<sup>1\*</sup>, Т. В. Кульсартов<sup>1</sup>, В. С. Бочков<sup>1</sup>, Ж. А. Заурбекова<sup>1</sup>,  
Ю. В. Понкратов<sup>1</sup>, К. К. Самарханов<sup>1</sup>, С. В. Ударцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Филиал «Институт атомной энергии» НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

<sup>2</sup> АО «Ульбинский металлургический завод», Усть-Каменогорск, Казахстан

\*E-mail для контактов: gordienko@nnc.kz

В данной работе представлены результаты эксперимента по исследованию процессов коррозии бериллида  $ZrBe_2$  при продувке образца стационарным потоком парогазовой среды  $Ar+D_2O$  в условиях тепловых нагрузок. Бериллид  $ZrBe_2$  рассматривается как один из перспективных материалов при использовании в различных отраслях промышленности, науки и технике, в том числе термоядерной энергетике. Интерес к изучению процессов коррозии бериллидов в условиях продувки инертными газами, с примесями паров воды разного изотопного состава ( $H_2O$  и  $D_2O$ ) обусловлен необходимостью понимания процессов, возникающих при таком взаимодействии.

Коррозионный эксперимент с образцом  $ZrBe_2$  проводился на приборе синхронного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC 3+ производства компании Mettler-Toledo (Швейцария) в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром Pfeiffer ThermoStar, в температурном диапазоне от 100 °C до 1200 °C. В качестве объекта исследования был выбран измельченный, промышленно изготовленный бериллид циркония, производства АО «Ульбинский металлургический завод» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). В результате анализа экспериментальных данных предложен механизм взаимодействия паров тяжелой воды с бериллидом циркония и получено уравнение для определения константы скорости коррозии  $ZrBe_2$  в процессе взаимодействия с парами тяжелой воды при продувке парогазовой смесью ( $Ar+D_2O$ ):

$$K(T) = (9,2 \pm 1,1) 10^6 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^2} \cdot \exp\left(\frac{-(47,2 \pm 0,7) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{RT}\right).$$

**Ключевые слова:** бериллид циркония, коррозия, пары тяжелой воды, оксид бериллия, оксид циркония, оксидная пленка.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды на основе бериллия и переходных металлов  $MeBe_x$  (бериллиды) представляют собой класс соединений, интерес к которым растет с каждым днем. Так, например, интерметаллические соединения бериллия с такими металлами, как Ti, V, Zr и Nb рассматриваются в качестве альтернативы чистому бериллию в бридерных бланкетах будущих термоядерных реакторов, замедлителях нейтронов в ядерных реакторах, а также имеют перспективы использования в аэрокосмической промышленности [1–3]. В зависимости от наименования переходного металла бериллиды проявляют различные свойства, которые превосходят свойства металлического бериллия, такие как высокая температура плавления, сверхпроводимость, высокая способность накапливать водород и коррозионная стойкость [4–8]. Бериллиды слабее, чем чистый бериллий, вступают в реакции с водяным паром. Что касается условий ядерных и термоядерных реакторов, то здесь бериллиды проявляют большую устойчивость к радиационному набуханию и лучше выделяют тритий [9–11].

Цирконий, являясь одним из металлов переходного типа, а также сплавы на его основе, обладают повышенной устойчивостью к радиационному и коррозионному воздействию, являясь чрезвычайно важным конструкционным материалом ядерной отрасли [12]. По оценкам [13], порядка 85% от мировой добычи

циркония расходуются на нужды ядерной энергетики.

Система Zr–Be является важной составляющей Be-содержащих сплавов, и информация о фазовых равновесиях и термохимических свойствах этой бинарной системы полезна для понимания их способности адсорбировать изотопы водорода и для дальнейшей разработки Be-содержащих интерметаллидов. В настоящее время информации о термодинамических свойствах этой бинарной системы крайне мало.

Известно, что в процессе эксплуатации изделий в условиях ядерных и термоядерных реакторов бериллиды будут подвергаться непосредственному воздействию таких факторов, как высокая температура, воздействие влажной среды и водяного пара, механическое напряжение и т.д. В свою очередь, коррозия материала приводит к необратимым последствиям, когда нарушается целостность материала и теряются его эксплуатационные характеристики. Так, авторы работы [14] произвели несколько видов пэбблов (материал в виде гранул сферической формы) на основе Be-Zr методом плазменного спекания и установили, что пэбблы  $ZrBe_{13}$  имеют стабильный слой BeO, который защищает поверхность от окисления, набухания и растрескивания, в отличие от чистого бериллия, на поверхности которого слой BeO способствует разрушению материала. В работе [15] пэбблы  $ZrBe_{13}$ , изготовленные методом плазменного спекания, ис-

следовались на предмет взаимодействия с водяным паром (15%  $H_2O$ ). Авторами было обнаружено аномально высокое коррозионное разрушение материала в низкотемпературной области от 700 °С до 900 °С. Это привело к разрушению образца до состояния порошка вследствие межкристаллической деградации на границах между слоем  $BeO$  и матрицей бериллида, а также за счет постоянной коррозии через трещины, которые появляются из-за механического напряжения на оксидах. В свою очередь, в работе [16] также было показано, что существует так называемое «вредное» окисление бериллидов (“*pest oxidation*”), которое происходит в области температур от 700 °С до 1000 °С и которое теряет интенсивность с повышением температуры.

Учитывая, что к настоящему времени далеко не все фазы бериллида циркония достаточно хорошо изучены на предмет коррозии, как например  $ZrBe_{13}$ , возникает необходимость получения новых данных, касающихся фазы  $ZrBe_2$ , которая также имеет благоприятные перспективы при использовании в различных отраслях промышленности, науки и технике.

В данной статье приводятся результаты проведения эксперимента по исследованию коррозии бериллида циркония  $ZrBe_2$  методом термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и методом масс-спектрометрии (МС) в температурном диапазоне от 100 °С до 1200 °С в атмосфере аргона с примесью паров тяжелой воды ( $Ar+D_2O$ ). Целью данных исследований являлось определение механизма процесса коррозии образца  $ZrBe_2$  при воздействии парогазовой среды  $Ar+D_2O$  в широком температурном диапазоне, определение энергии активации процесса коррозии и константы скорости реакции в неизотермических условиях испытаний.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

##### Исследуемый образец

В экспериментах по исследованию процессов коррозии бериллида циркония использовался образец в виде крупки (неоднородная фракция различной гранулометрической формы, размерами от 0,5 мм до 4 мм) – измельченный уплотнённый пористый материал  $ZrBe_2$ , изготовленный методом горячего вакуумного прессования на АО «УМЗ» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). Общая масса навески образца – 371,87 мг. В работе [17] приведены результаты рентгеноструктурного анализа данного материала, которые показали наличия в материале кроме основных соединений  $ZrBe_2$ , небольшое наличие гексагональной примесной фазы  $ZrBe_5$ . Соединение  $ZrBe_5$  является следующим после  $ZrBe_2$  интерметаллическим соединением с более высоким соотношением числа атомов  $Be/Zr = 5$ , которое может образоваться в процессе синтеза (согласно фазовой диаграмме [18], рисунок 1). Присутствие  $ZrBe_5$  может возникнуть в результате ошибки при взвешивании исходных компо-

нентов смеси, либо частичных потерь при их смешивании и прессовании, что приводит к отклонению от стехиометрического массового соотношения. Кроме того, причиной отсутствия  $ZrBe_5$  может быть неоднородность распределения компонентов в образце после прессования, в результате чего стал возможен синтез этого бериллида.

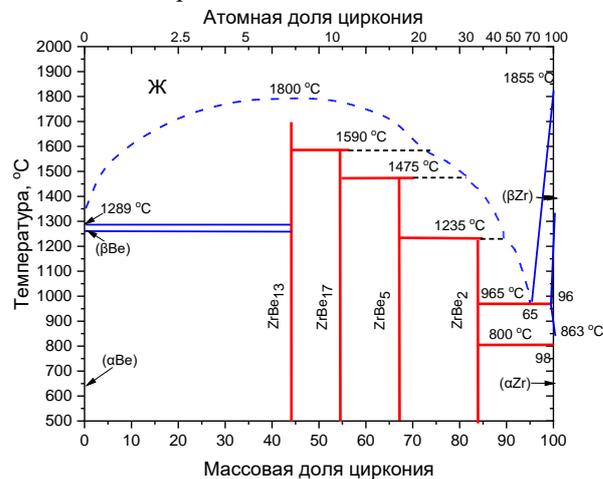


Рисунок 1. Фазовая диаграмма Be-Zr

На рисунке 2 представлены фотографии крупки образца  $ZrBe_2$  до и после загрузки их в алундовый тигель для проведения коррозионных испытаний.

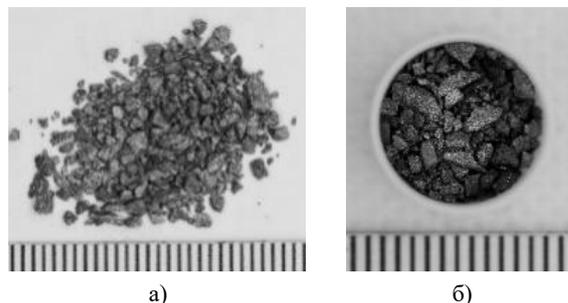


Рисунок 2. Общий вид исследуемого образца  $ZrBe_2$  до (а) и после (б) загрузки в алундовый тигель для проведения коррозионных испытаний (размерность масштабной линейки – 1 мм)

#### Аппаратура и методы исследования

Исследование процессов коррозии бериллида циркония в парах тяжелой воды ( $D_2O$ ) проводилось на экспериментальной установке ТиГра (рисунок 3), созданной на основе прибора синхронного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC 3+ производства компании Mettler-Toledo (Швейцария) в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром Pfeiffer ThermoStar. Установка ТиГра позволяет за время одного эксперимента использовать одновременно три метода анализа: термогравиметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию и газовую масс-спектрометрию в диапазоне температур от 22 °С до 1600 °С, согласно заданной температурой программе эксперимента. Скорость нагрева исследуемого образ-

па может задаваться в диапазоне от 0,02 °C/мин до 100 °C /мин с шагом 0,01 °C /мин. Состав газовой среды, влажность и условия проведения экспериментов задаются оператором. Подробное описание характеристик и режимов работы установки ТиГрА приведены в работе [19].

Высокотемпературный коррозионный эксперимент с образцом  $ZrBe_2$ , проводился в диапазоне температур от 100 °C до 1200 °C при линейном нагреве тигля с образцом со скоростью 10 °C/мин и охлаждением 40 °C/мин, при постоянной продувке объема реакционной камеры газовой смесью  $Ar+D_2O$  (расход газа во время эксперимента составлял 50 мл/мин).

На рисунке 4 представлена схема проведения коррозионного эксперимента на установке ТиГрА с образцом  $ZrBe_2$ .

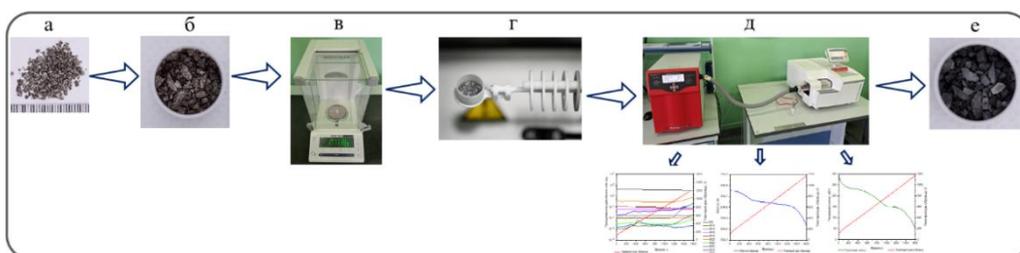
Согласно схеме, процедура проведения эксперимента состояла из следующих этапов. Подготовка и проведение контрольных измерений массы навески образца  $ZrBe_2$  (масса составила 371,876 мг). Далее, тигель (материал  $Al_2O_3$ , объем 900 мл) с навеской исследуемого материала устанавливался на платиновую подложку керамического TGA SDTA сенсора аналитического прибора TGA/DSC 3+. Затем, перед

началом нагрева образца, реакционная камера с загруженным образцом продувалась аргоном с добавлением паров тяжелой воды, в течение шестидесяти минут. Данная продувка была необходима для создания однородной газовой среды в реакционной камере анализатора. По истечению заданного времени продувки, установленного оператором с помощью программного обеспечения STARe, осуществлялся линейный нагрев образца (10 °C/мин). При достижении максимальной температуры (1200 °C) образец выдерживался при данной температуре в течение пяти минут, после чего охлаждался со скоростью 40 °C/мин. При этом, на всем протяжении эксперимента (нагрев/охлаждение образца) в режиме реального времени проводилась регистрация изменения массы навески образца, теплового потока, приходящего на образец, а также велась масс-спектрометрическая регистрация газовой среды в объеме реакционной камеры над исследуемым образцом. Экспериментальные данные, полученные в результате эксперимента, сохранялись в виде табличных данных и далее обрабатывались с помощью программного обеспечения STARe, встроенного в аналитический прибор TGA/DSC 3+.



1 – процессор; 2 – монитор; 3 – генератор влажности; 4 – масс-спектрометр с прогреваемым капилляром; 5 – прибор TGA/DSC 3+; 6 – чиллер охлаждения; 7 – шкаф с инертными газами; 8 – аналитические весы; 9 – источник бесперебойного питания

Рисунок 3. Общий вид экспериментальной установки ТиГрА



а) исходный образец; б) образец загруженный в тигель; в) взвешивание тигля с образцом; г) размещение тигля с образцом на TGA SDTA сенсоре; д) проведение измерений; е) образец в тигле после коррозионного эксперимента

Рисунок 4. Схема проведения экспериментов на установке ТиГрА

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты коррозионного эксперимента с образцом ZrBe<sub>2</sub> представлены в виде графиков временной зависимости (рисунок 5): *верхний график* – изменения парциального состава парогазовой среды (Ar+D<sub>2</sub>O) в реакционной камере с исследуемым образцом и изменение температуры образца; *нижний график* – изменение массы навески образца и теплового потока, приходящего на образец за все время эксперимента.

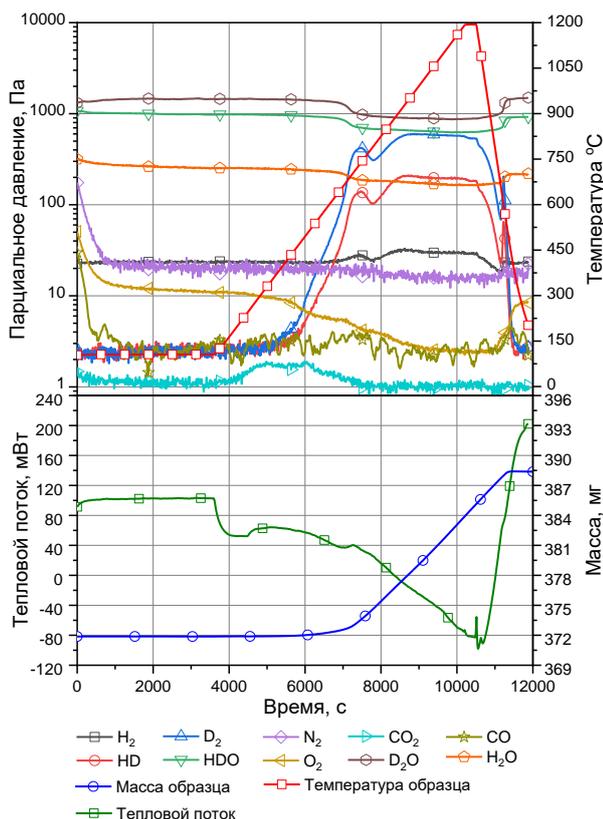


Рисунок 5. Результаты коррозионного эксперимента с образцом ZrBe<sub>2</sub>

Согласно полученным данным, приведенным на рисунке 5, можно отметить следующее:

1. В момент начала нагрева образца в объеме реакционной камеры анализатора, продуваемой парогазовой смесью Ar+D<sub>2</sub>O, наблюдается рост парциального давления молекул CO<sub>2</sub>, до установления температуры образца 300 °С. Далее с повышением температуры образца до 500 °С концентрация молекул CO<sub>2</sub> практически не меняется и парциальное давление диоксида углерода выходит на квазистационарный уровень. С последующим ростом температуры образца до температуры 750 °С концентрация молекул CO<sub>2</sub> падает до своего начального значения и далее парциальное давление диоксида углерода не меняется в процессе дальнейшего нагрева и охлаждения образца.

2. В процессе линейного нагрева образца в диапазоне температур образца от 300 °С до 925 °С в объеме реакционной камеры над образцом наблюдается рост концентрации молекул D<sub>2</sub>, HD и H<sub>2</sub>, с небольшим перепадом в области температур образца от 745 °С до 800 °С. При этом, с ростом температуры образца снижается концентрация молекул кислорода (O<sub>2</sub>), а в области температур от 650 °С до 745 °С, также наблюдается падение парциального давления молекул паров воды D<sub>2</sub>O, HDO, H<sub>2</sub>O. При дальнейшем повышении температуры образца значения парциального давления молекул паров воды не меняется и только в процессе охлаждения образца, начиная с температуры образца 725 °С начинает расти до своего исходного значения. В процессе охлаждения образца концентрация молекул D<sub>2</sub>, HD и H<sub>2</sub> в объеме реакционной камеры над исследуемым образцом падает с заметным выбросом при снижении температуры образца от 650 °С до 600 °С.

3. Из нижнего графика, приведенного на рисунке 5 видно, что на протяжении всего процесса нагрева и охлаждения исследуемого образца идет изменение массы исследуемого образца, общий прирост массы на конец эксперимента составил  $\Delta m = 16,5$  мг.

Вышеописанные наблюдения свидетельствуют о том, что при продувке парогазовой смесью (Ar+D<sub>2</sub>O) реакционной камеры с исследуемым образцом на поверхности бериллида циркония происходят коррозионные процессы.

Для проведения более детального анализа экспериментальные данные были условно разделены на две части:

- полученные на этапе линейного нагрева;
- полученные на этапе охлаждения.

С помощью программного обеспечения STARe (компании Mettler Toledo), установленного на приборе TGA/DSC 3+, были обработаны термограммы, зарегистрированные ДСК методом на разных этапах эксперимента.

На рисунке 6 представлены обработанные термограммы на этапе нагрева (красная линия) и охлаждения (синяя линия) образца ZrBe<sub>2</sub>, в парогазовой среде (Ar+D<sub>2</sub>O).

Анализируя полученные термограммы (рисунок 6) можно отметить, что в процессе нагрева образца ZrBe<sub>2</sub> наблюдается слабо выявленный тепловой эффект экзотермического характера (I) в области температур от 673 °С до 741 °С с теплотой реакции 3,34 Дж/г. Тогда как при охлаждении образца присутствует два экзотермических тепловых эффекта: в диапазоне температур от 1138 °С до 1062 °С с теплотой реакции 2,36 Дж/г (II), и в диапазоне температур от 643 °С до 534 °С с теплотой реакции 1,80 Дж/г (III). Разница температур теплового эффекта (I) в процессе нагрева и теплового эффекта (III) в процессе охлаждения, скорее всего, обусловлена различными режимами нагрева и охлаждения исследуемого образца.

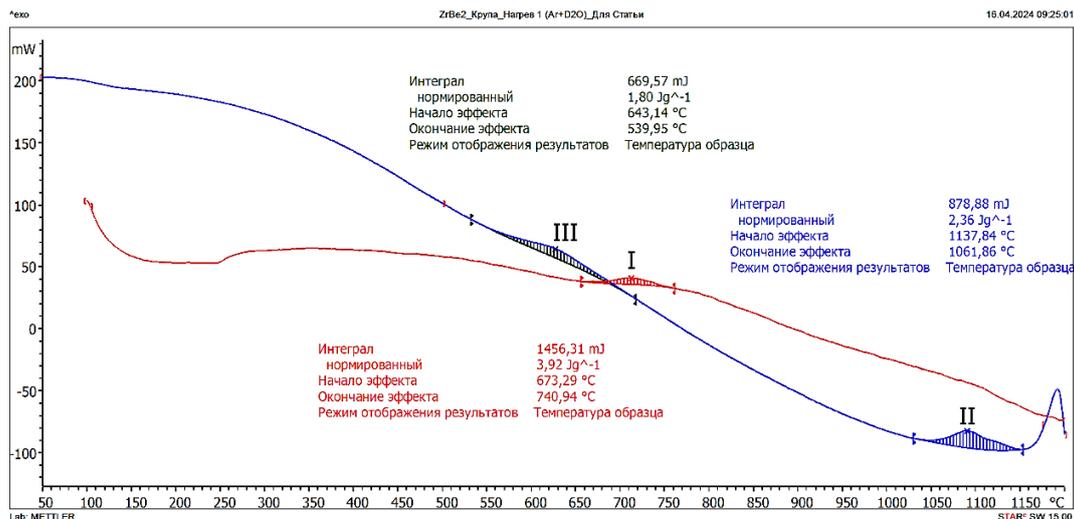
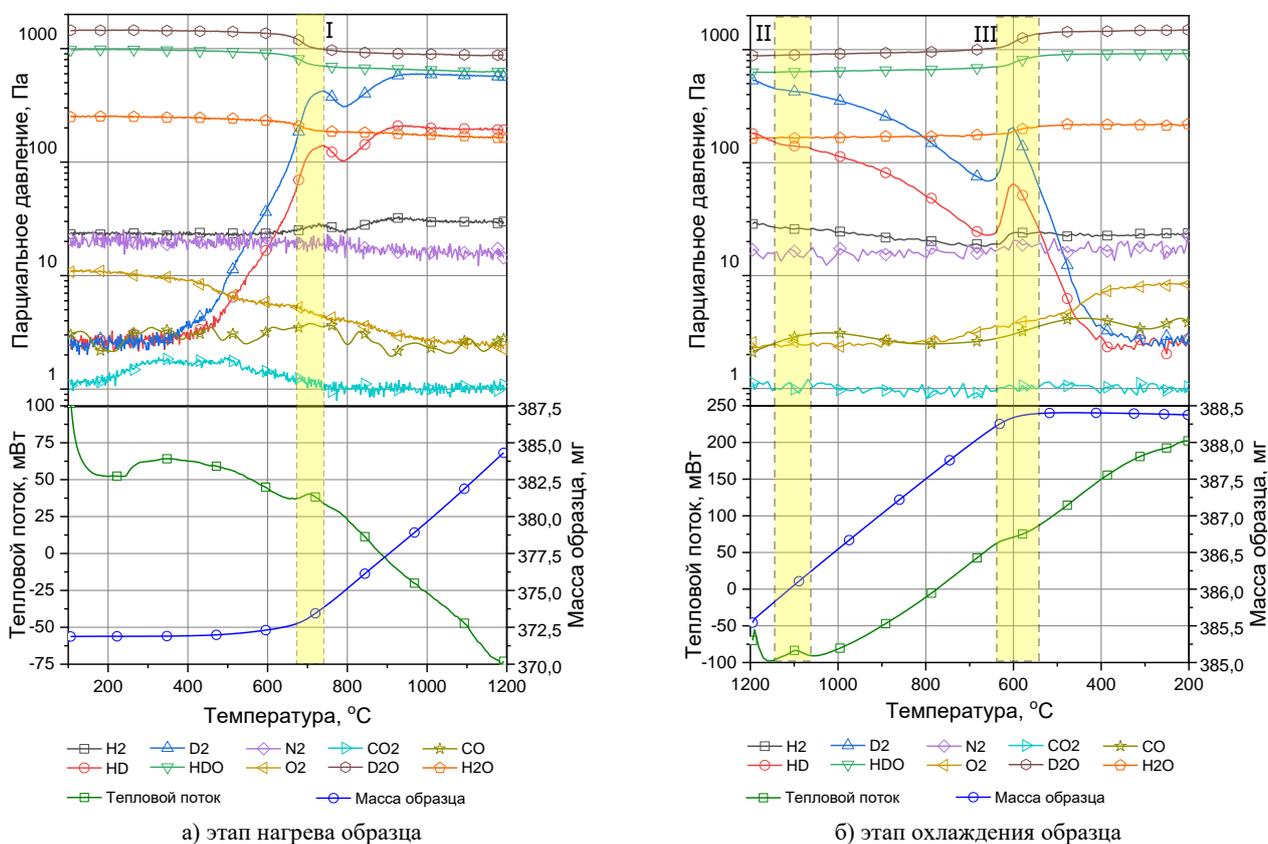


Рисунок 6. Температурная зависимость изменения теплового потока, приходящего на образец ZrBe<sub>2</sub>



а) этап нагрева образца

б) этап охлаждения образца

Рисунок 7. Результаты коррозионного эксперимента с образцом ZrBe<sub>2</sub>, построенные в виде температурных зависимостей: верхний график – изменение парциального давления в объеме реакционной камеры над образцом при продувке парогазовой смесью Ar+D<sub>2</sub>O; нижний график – изменение теплового потока приходящего на образец и изменение массы навески образца на разных этапах эксперимента

Для удобства интерпретации полученных результатов экспериментальные данные (рисунок 5) были перестроены в виде температурных зависимостей (рисунок 7): изменения парциального давления газовой среды в реакционной камере с исследуемым образцом (верхний график) и температурной зависимости изменения теплового потока, приходящего на образец и изменения массы образца (нижний график)

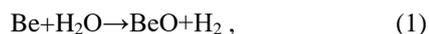
на этапах линейного нагрева и охлаждения образца ZrBe<sub>2</sub>.

На графиках римскими цифрами и желтым цветом выделены области температур, при которых наблюдались тепловые эффекты, выявленные в результате обработки с использованием программного обеспечения STARe.

Согласно результатам, представленным на рисунке 7, процесс коррозии ZrBe<sub>2</sub> в парогазовой смеси Ar+D<sub>2</sub>O можно описать следующим образом.

В материале ZrBe<sub>2</sub> изначально присутствует оксидная пленка из BeO и ZrO<sub>2</sub>, которая образуется в бериллиде в процессе его изготовления не только на поверхности, но и по границам зерен. Данная пленка на начальном этапе является барьером для взаимодействия паров воды и кислорода с поверхностью исследуемого образца [20]. Таким образом, в начале нагрева образца (примерно до температуры 350 °С – 400 °С) молекулы паров воды (D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O) могут адсорбироваться на поверхности барьерной пленке BeO и ZrO<sub>2</sub>. После чего часть молекул может сразу же десорбировать с поверхности обратно в газовую среду, а часть диссоциировать на атомы водорода, дейтерия и кислорода. За счет отсутствия свободных атомов бериллия и циркония атомы водорода, дейтерия и кислорода не взаимодействуют с матрицей материала и находятся в свободном состоянии. Часть атомов водорода, дейтерия и кислорода на поверхности оксидной пленки может провзаимодействовать друг с другом, с образованием комплексов гидроксильной группы OH и OD. Другая часть атомов изотопа водорода может десорбироваться с поверхности в виде молекул D<sub>2</sub>, HD или H<sub>2</sub>, а также в виде H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O. В свою очередь, часть свободных атомов кислорода может провзаимодействовать с атомами углерода (углерод – побочная примесь при изготовлении бериллида циркония) и в виде молекул CO<sub>2</sub> десорбироваться с поверхности образца. Через какое-то время концентрация атомов углерода в образце падает и взаимодействие свободных атомов кислорода с углеродом прекращается. Парциальное давление CO<sub>2</sub> уменьшается и при температуре образца примерно 750 °С возвращается к исходным значениям. Данный эффект можно увидеть на рисунке 7 (левый, верхний график).

Процесс коррозии бериллида циркония начинается при температуре образца выше 400 °С, в результате образования на поверхности образца свободных от кислорода атомов бериллия и циркония, за счет некоторого развития поверхности в глубь зерен. Образовавшиеся на поверхности образца свободные атомы бериллия или циркония начинают взаимодействовать с атомами кислорода [20, 21] по следующим реакциям:



Члены правой части уравнений (1)–(6) – это продукты реакции: образование оксидного слоя и выделение молекул H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub>, часть которых остается на по-

верхности образца. Молекулы H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> могут диссоциироваться, после провзаимодействовать друг с другом и адсорбироваться с поверхности образца в виде молекул HD, рисунок 7а.

В результате протекания реакций (1)–(6) происходит рост массы образца (нижний график рисунок 7а) за счет того, что кислород из паров воды попадает в образец и остается в нем в виде оксидов BeO или ZrO<sub>2</sub>.

Выделение изотопов водорода при линейном нагреве проходит через определенный пик при температуре образца 740 °С (рисунок 7а верхний график), который связан с замедлением процесса коррозии. На данной стадии образовавшийся слой из комплексов гидроксильной группы OD и OH блокирует взаимодействие паров воды с поверхностью бериллида. При дальнейшем повышении температуры образца выше 800 °С атомы гидроксильной группы OH и OD ассоциируются с атомами водорода, дейтерия и в виде молекул D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O десорбируются с поверхности образца. Одновременно с этим возникает процесс «клиновидного» растрескивания, который разрушает блокирующий оксидный слой, тем самым увеличивает концентрацию свободных атомов Be и Zr по границам зерен. Имеющиеся предположения связывают коррозию по границам зерен либо с преимущественным растрескиванием оксидной пленки вдоль границ нижележащих зерен, либо с повышенной химической активностью и несовершенством границ. Очевидно, что если коррозия по границам зерен начнется, то из-за большого отношения удельных объемов Be и BeO (~1,6) она будет продолжаться, так как возникнут сильное напряжение при переходе металла в пограничных областях в оксид и разделение отдельных зерен металла оксидным «клином». Эти процессы способствуют ускорению окисления после разрушения защитной пленки [20].

При достижении температуры образца 920 °С и выше (вплоть до температуры образца 1200 °С) устанавливается некий равновесный процесс выделения изотопов водорода (H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> и HD) и молекул D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O. Данный факт говорит о том, что концентрация свободных атомов Be и Zr стала настолько велика, что все атомы кислорода, поступающие на поверхность из молекул паров воды без ограничений, взаимодействуют со свободными атомами бериллия и циркония, образуя оксиды по поверхностям раскола образца.

При охлаждении образца скорость коррозии не меняется до температуры 650 °С, однако выделение молекул D<sub>2</sub> и HD заметно снижается (верхний график рисунок 7б), по всей видимости из-за образования гидроксильной группы OD и OH по поверхностям раскола образца. При температуре 750 °С и ниже реакция окисления затухает из-за снижения концентрации свободных атомов Be и Zr вследствие прекращения дегградации поверхности образца.

Принимая во внимание вышеописанную схему взаимодействия паров воды с поверхностью  $ZrBe_2$ , можно сказать, что скорость коррозии ( $S$ ) будет прямо пропорциональна давлению паров воды,  $P_{D_2O, H_2O}$ , количеству атомов, с которыми свободный кислород может провзаимодействовать ( $N_{Be, Zr}$ ), а также константе скорости реакции взаимодействия, которая имеет температурную зависимость и растет с увеличением температуры  $K(T)$ .

В свою очередь  $K(T)$  можно описать выражением:

$$K(T) = k_0 \left( \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^2} \right) \cdot \exp \frac{-E_a \left( \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)}{R \cdot T}, \quad (7)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель – const, (моль/(с·Па·м<sup>2</sup>));  $E_a$  – энергия активации процесса коррозии (кДж/моль);  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К));  $T$  – температура образца (К).

Учитывая, что прирост массы навески образца связан только с тем, что кислород из паров воды остается в образце в виде оксида  $BeO$  и  $ZrO_2$  и других процессов прироста нет, можно определить энергию активации процесса коррозии  $ZrBe_2$  при взаимодействии образца с парами тяжелой воды в среде  $Ag+D_2O$  и получить выражение для константы скорости коррозии.

Для этого, продифференцировав кривую изменения массы образца, был выбран участок (диапазон температуры образца от 420 °С до 650 °С), при котором не происходит заметного изменения парциального давления паров воды, и при котором достигнута равновесная концентрация свободных атомов  $Be$  и  $Zr$ . На рисунке 8 представлен график изменения скорости прироста массы образца с выбранным диапазоном температур.

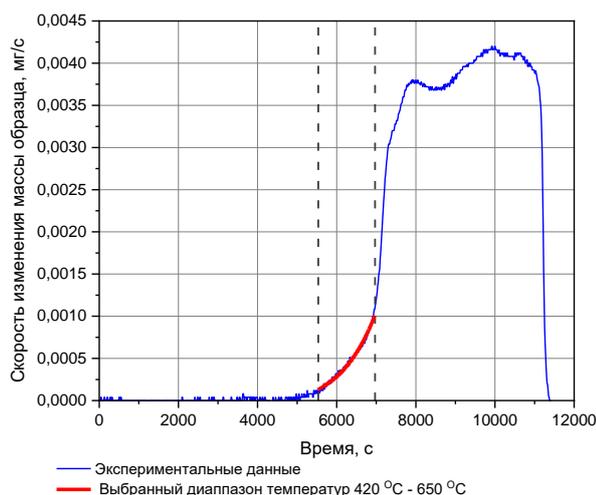


Рисунок 8. Временная зависимость изменения массы навески образца за время эксперимента

Общий вид временной зависимости скорости изменения массы навески  $ZrBe_2$  за время эксперимента (рисунок 8) по характеру схож с временной зависимостью изменения парциального давления изотопов

водорода  $D_2$  и  $HD$  (рисунок 5) в объеме реакционной камеры TGA/DSC 3+ над исследуемым образцом. Это еще раз подтверждает предположение, что после взаимодействия паров воды с поверхностью образца, молекула тяжелой воды диссоциирует, атомы кислорода вступают в реакцию со свободными атомами  $Be$  и  $Zr$  образуя оксиды (происходит прирост массы образца), а атомы изотопа водорода ассоциируются и десорбируются с поверхности образца обратно в газовую среду.

Выбранный участок в диапазоне температур от 420 °С до 650 °С на графике изменения скорости прироста навески образца, нормировался на эффективную площадь взаимодействия поверхности образца с парами воды и на общее давление паров тяжелой воды, после чего был построен график обратной температурной зависимости функции  $lg((dm/dt)_{\text{норм.}}) = f(1000/T)$ . После линеаризация полученной зависимости были определены значения  $(a)$  и  $(b)$  уравнения  $y = a + bx$  (где  $x = 1/T$ ), с помощью которого были рассчитаны предэкспоненциальный множитель ( $k_0$ ) и энергия активации ( $E_a$ ) выражения (7).

$$\begin{aligned} \lg(K(T)) &= \lg\left(k_0 \cdot \exp \frac{-E_a}{R \cdot T}\right) = \\ &= \lg(k_0) + (-E_a) \cdot \frac{\lg(e)}{R \cdot T} = a + b \cdot \left(\frac{1}{T}\right), \\ \lg(k_0) &= a \rightarrow k_0 = 10^a, \\ E_a &= b \cdot \frac{R}{\lg(e)}. \end{aligned}$$

На рисунке 9 представлен график функции  $lg((dm/dt)_{\text{норм.}}) = f(1000/T)$  и результаты ее линейной аппроксимации.

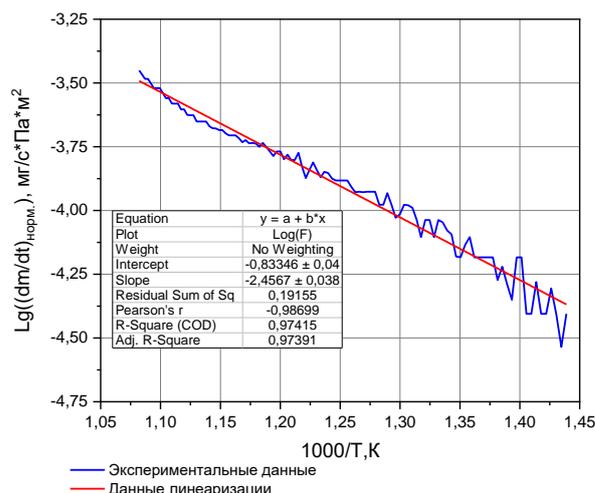


Рисунок 9. Функции  $lg((dm/dt)_{\text{норм.}}) = f(1000/T)$  и результаты ее аппроксимации с помощью линеаризации

Таким образом, константа скорости коррозии  $ZrBe_2$  в процессе взаимодействия с парами тяжелой воды при продувке парогазовой смесью ( $Ag+D_2O$ )

принимает следующий вид:

$$K(T) = (9,2 \pm 1,1) 10^6 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^2} \cdot \exp\left(\frac{-(47,2 \pm 0,7) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{RT}\right).$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного эксперимента по исследованию коррозии бериллида циркония ZrBe<sub>2</sub> методом ТГА, ДСК и масс-спектрометрии в температурном диапазоне от 100 °С до 1200 °С в атмосфере аргона с примесью паров тяжелой воды, были получены временной зависимости изменения парциального состава парогазовой среды (Ar+D<sub>2</sub>O) в реакционной камере над исследуемым образцом, изменение массы навески образца и теплового потока, приходящего на образец в процессе линейного нагрева/охлаждения образца. Анализ полученных данных позволил описать механизм процесса коррозии ZrBe<sub>2</sub> и сделать предположение, что присутствие оксидной пленки из BeO и ZrO<sub>2</sub> на поверхности образца на начальном этапе (примерно до температуры образца 350 °С – 400 °С) является барьером для взаимодействия паров воды и кислорода с поверхностью исследуемого образца. Процесс коррозии бериллида циркония начинается происходит при температуре образца выше 400 °С, в результате взаимодействия кислорода, образовавшегося на поверхности образца из молекул паров воды, с появившимися на поверхности образца свободными от кислорода атомами бериллия и циркония, за счет некоторого развития поверхности в глубь зерен.

Учитывая что прирост массы образца обусловлен только тем, что атомы кислорода из паров воды остаются в образце в виде оксида BeO и ZrO<sub>2</sub>, а других процессов, из-за которых происходит прирост массы, больше нет, были рассчитаны предэкспоненциальный множитель ( $k_0 = (9,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ , моль/(с·Па·м<sup>2</sup>)), энергия активации процесса коррозии ( $E_a = (47,2 \pm 0,7)$ , кДж/моль) и получено выражение для константы скорости коррозии бериллида ZrBe<sub>2</sub> в результате взаимодействия образца с парами тяжелой воды, при продувке парогазовой смесью (Ar+D<sub>2</sub>O).

### Благодарность

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан по гранту № AP14870785.

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Nakamichi M., Yonehara K., Wakai D. Trial fabrication of beryllides as advanced neutron multiplier // Fusion Eng. Des. – 2011. – Vol. 86. – P. 2262–2264. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.03.009>
2. Kim J.H., Nakamichi M. Characterization of modified Be13Zr beryllide pebbles as advanced neutron multipliers // Fusion Eng. Des. Part B. – 2019. – Vol. 146. – P. 2608–2612. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.04.054>

3. Mukai K., Kasada R., Kim J.H., Nakamichi M. Electronic descriptors for vacancy formation and hydrogen solution in Be-rich intermetallics // Acta Mater. – 2022. – Vol. 241. – Art 118428. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118428>
4. Singh D.J., Gupta M. Anomalous structural behavior and electronic structure in ZrBe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>: Density functional calculations // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76. – Art. 075120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075120>
5. Shein I.R., Medvedeva N.I., Ivanovskii. A.L. The band structures of superconducting MgB<sub>2</sub> and the isostructural compounds CaGa<sub>2</sub>, AgB<sub>2</sub>, AuB<sub>2</sub>, ZrBe<sub>2</sub>, and HfBe<sub>2</sub> // Phys. Solid State. – 2001. – Vol. 43. – P. 2213–2218. <https://doi.org/10.1134/1.1427944>
6. Goesten M.G. Be–Be π-bonding and predicted superconductivity in MBe<sub>2</sub> (M= Zr, Hf) // Angew Chem. Int. Ed. Engl. – 2022. – Vol. 61(43). – P. e202114303. <https://doi.org/10.1002/ange.202114303>
7. Paine R.M., Stonehouse A.J., Beaver W.W. High temperature oxidation resistance of the beryllides // Corrosion. – 1964. – Vol. 20 (10). – P. 307–313t. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-20.10.307t>
8. Fleischer R.L., Zabala R.J. Mechanical properties of high-temperature beryllium intermetallic compounds // Metall. Trans. A. – 1989. – Vol. 20. – P. 1279–1282. <https://doi.org/10.1007/BF02647411>
9. Miyamoto M., Sugimoto Y., Nishijima D., Baldwin M.J., Doerner R.P., Zaloznik A., Kim J.H., Nakamichi M. Comparative study of surface modification and D retention between beryllium and beryllides under high flux plasma exposure // Nuclear Materials and Energy. – 2021. – Vol. 27. – P. 101014. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.101014>
10. Mishima Yoshinao, Yoshida Naoaki, Takahash Heishichiro, Ishida Kiyohito, Kawamura Hiroshi, Iwadachi Takaharu, Shibayama Tamaki, Ohnuma Ikuo, Sato Yoshiyuki, Munakata Kenzo, Iwakiri Hiroto, Uchida Munenori. Present status of beryllides for fusion and industrial applications in Japan // Fusion Engineering and Design. – 2007. – Vol. 82, Issue 1. – P. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2006.07.091>
11. Kawamura H, Takahashi H, Yoshida N, Mishima Y, Ishida K, Iwadachi T, Cardella A., van der Laan J.G, Uchida M., Munakata K., Sato Y., Shestakov V., Tanaka S. Present status of beryllide R&D as neutron multiplier // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 329–333, Part A. – P. 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.297>
12. Kinga D.J.M., Knowles A.J., Bowden D., Wenman M.R., Capp S., Gorley M., Shimwell J., Packer L., Gilbert M.R., Harte A. Review High temperature zirconium alloys for fusion energy // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – Vol. 559. – P. 153431. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153431>
13. Forty B.A., Karditsas P.J. Uses of zirconium alloys in fusion applications // Journal of Nuclear Materials. – December 2000. – Vol. 283–287, Part 1. – P. 607–610. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00146-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00146-X)
14. Nakamichi, M., Kim J. H., & Ochiai K. Beryllide pebble fabrication of Be–Zr compositions as advanced neutron multipliers // Fusion Engineering and Design. – 2016. – Vol. 109–111. – P. 1719–1723. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.10.018>

15. Kim J.-H., & Nakamichi M. Anomalous oxidation behavior in a zirconium beryllium intermetallic compound // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – Vol. 519. – P. 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.042>
16. Ervin G., Nakata M. M. J. // *Electrochem. Soc.* – 1963. – Vol. 110. – P. 1103–1110.
17. Yergazy Kenzhin, Inesh Kenzhina, Timur Kulsartov, Zhanna Zaurbekova, Saulet Askerbekov, Yuriy Ponkratov, Yuriy Gordienko, Alexandr Yelishenkov, Sergey Udartsev Study of hydrogen sorption and desorption processes of zirconium beryllide ZrBe<sub>2</sub> // *J. Nuclear Materials and Energy*. – 2024. – Vol. 39. – P. 101634. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2024.101634>
18. Okamoto H., Tanner L.E, and Abriata J.P. “The Be-Zr (Beryllium-Zirconium) System,” *Phase Diagrams of Binary Beryllium Alloys* // ASM International, Metals Park, OH. – 1987. – P. 223–229. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9179-6>
19. Ponkratov Yu.V., Bochkov V. S., Samarkhanov K.K., Karambayeva I.S. Methodology of Corrosion Testing of Nuclear and Fusion Reactors Materials Using TGA/DSC and MS Complex Techniques // *Eurasian Chemical-Technological Journal*. – 2019. – Vol. 21 (1). – P. 35–40. <https://doi.org/10.18321/ectj787>
20. Давыдов Д.А, Холопова О.В. Образование и деградация оксидных пленок бериллия // *Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез*. – вып. 2. – 2010. – С. 39–49. [Davydov D.A, Kholopova O.V. Obrazovanie i degradatsiya oksidnykh plenok berilliya // *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya Termoyadernyyu sintez*. – Issue 2. – 2010. – P. 39–49. (In Russ.)]
21. Arthur T. Motta, Adrien Couet, and Robert J. Comstock Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2015. – Vol. 45. – P. 311–43. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-020951>

### АУЫР СУ БУЫНДАҒЫ ZrBe<sub>2</sub> КОРРОЗИЯСЫ ПРОЦЕСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

**Ю. Н. Гордиенко<sup>1\*</sup>, Т. В. Кульсартов<sup>1</sup>, В. С. Бочков<sup>1</sup>, Ж. А. Заурбекова<sup>1</sup>,  
Ю. В. Понкратов<sup>1</sup>, К. Қ. Самарханов<sup>1</sup>, С. В. Ударцев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ҚР ҰҰО «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

<sup>2</sup> «Үлбі металлургия зауыты» АҚ, Өскемен, Қазақстан

\*Байланыс үшін E-mail: [gordienko@nnc.kz](mailto:gordienko@nnc.kz)

Бұл жұмыста үлгіні жылу жүктемелері жағдайында Ar+D<sub>2</sub>O бу-газ ортасының стационарлық ағынымен үрлеу кезінде ZrBe<sub>2</sub> бериллидің коррозиясы процестерін зерттеу бойынша эксперимент нәтижелері ұсынылған. Бериллид ZrBe<sub>2</sub> өнеркәсіптің әртүрлі салаларында, ғылым мен техникада, оның ішінде термоядролық энергетикада пайдалану кезінде перспективалы материалдардың бірі ретінде қарастырылады. Әртүрлі изотоптық құрамдағы (H<sub>2</sub>O және D<sub>2</sub>O) су буларының қоспалары бар инертті газдармен үрлеу жағдайларында бериллидтердің коррозиясы процестерін зерделеуге қызығушылық осындай өзара іс-қимыл кезінде туындайтын процестерді түсіну қажеттілігімен байланысты.

ZrBe<sub>2</sub> үлгісімен коррозиялық эксперимент Mettler-Toledo (Швейцария) компаниясы өндірген синхронды термогравиметриялық талдау және TGA/DSC 3 + дифференциалды сканерлейтін калориметрия аспабында Pfeiffer ThermoStar квадрупольды масс-спектрометрі бар жиынтықта 100 °C-ден 1200 °C-ге дейінгі температуралық диапазонда жүргізілді. Зерттеу объектісі ретінде «Үлбі металлургия зауыты» АҚ (Өскемен қ., Қазақстан) өндірген ұсақталған, өнеркәсіптік дайындалған цирконий бериллиді таңдалды.

Эксперименттік деректерді талдау нәтижесінде ауыр су буының цирконий бериллидімен өзара әрекеттесу тетігі ұсынылды және бу-газ қоспасымен (Ar+D<sub>2</sub>O) үрлеу кезінде ауыр су буымен өзара әрекеттесу процесінде ZrBe<sub>2</sub> коррозия жылдамдығының константасын анықтау теңдеуі алынды:

$$K(T) = (9,2 \pm 1,1) 10^6 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^2} \cdot \exp\left(\frac{-(47,2 \pm 0,7) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{RT}\right).$$

**Түйін сөздер:** цирконий бериллиді, коррозия, ауыр су булары, бериллий оксиді, цирконий оксиді, оксид үлдірі.

STUDYING PROCESSES OF ZrBe<sub>2</sub> CORROSION IN HEAVY WATER VAPOR

Yu. N. Gordivenko<sup>1\*</sup>, T. V. Kulsarov<sup>1</sup>, V. S. Bochkov<sup>1</sup>, Zh. A. Zaurbekova<sup>1</sup>,  
Yu. V. Ponkratov<sup>1</sup>, K. K. Samarkhanov<sup>1</sup>, S. V. Udartsev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Atomic Energy Branch of NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan*

<sup>2</sup>*Ulba Metallurgical Plant, JSC, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

\*E-mail for contacts: [gordienko@nnc.kz](mailto:gordienko@nnc.kz)

This paper presents the results of an experiment to study the processes of ZrBe<sub>2</sub> beryllide corrosion when purging a sample with a stationary flow of Ar+D<sub>2</sub>O vapor-gas medium under thermal loads. ZrBe<sub>2</sub> beryllide is considered as one of the promising materials for the use in various industries, science and technology, including thermonuclear energy. The interest in studying the processes of beryllides corrosion under conditions of purging with inert gases, with impurities of the water vapor of different isotopic compositions (H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O) is due to the need to understand the processes arising from such interaction.

The corrosion experiment with the ZrBe<sub>2</sub> sample was carried out on a TGA/DSC 3+ synchronous thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry device manufactured by Mettler-Toledo (Switzerland), complete with a Pfeiffer ThermoStar quadrupole mass spectrometer, in the temperature range from 100 °C to 1200 °C. Crushed, industrially manufactured zirconium beryllide produced by Ulba Metallurgical Plant, JSC (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan) was chosen as the object of study.

As a result of the analysis of the experimental data, a mechanism for the interaction of the heavy water vapor with zirconium beryllide has been proposed and an equation has been obtained for determining the ZrBe<sub>2</sub> corrosion rate constant during the interaction with heavy water vapor during purging with a vapor-gas mixture (Ar+D<sub>2</sub>O):

$$K(T) = (9.2 \pm 1.1) 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^2} \cdot \exp\left(\frac{-(47.2 \pm 0.7) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right).$$

**Keywords:** zirconium beryllide, corrosion, heavy water vapor, beryllium oxide, zirconium oxide, oxide film.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-156-165>

УДК 539.16:574.5(574.41)

## ОЦЕНКА ДОЗОВЫХ НАГРУЗОК НА РАСТЕНИЯ ВОДОЕМОВ ТЕРРИТОРИИ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

А. К. Айдарханова\*, А. В. Топорова, А. С. Мамырбаева, Н. В. Ларионова

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

\*E-mail для контактов: almira@nnc.kz

В работе представлены результаты расчетов доз облучения растений (водных, воздушно-водных и прибрежных), произрастающих на водоемах техногенного и природного происхождения территории СИП. Максимальная суммарная мощность дозы облучения составила 0,08 мГр/сут для прибрежных растений водоемов техногенного происхождения, образованных в результате нештатных ситуаций при проведении подземных ядерных испытаний. Для диапазона мощностей дозы 0,01–10 мГр/сут для данных видов растений в публикации Международной комиссии по радиологической защите говорится об отсутствии информации по проявлению каких-либо эффектов. На основе полученных данных установлено, что дозы облучения растений, рассчитанные на основе радиэкологического обследования водоемов СИП, значительно ниже порогового уровня «предельной дозы» по разным литературным данным. Полученный результат свидетельствует об отсутствии угроз (опасности) для состояния экосистемы водоемов территории СИП.

**Ключевые слова:** Семипалатинский испытательный полигон, доза, растения, водоемы техногенного и природного происхождения.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее развитие получают экоцентрические взгляды, согласно которым следует уделять внимание радиационной защите не только человека, но и биоты [1, 2]. Согласно международным нормам безопасности необходимо подтверждать, а не исходить из предположения о том, что окружающая среда защищена от действия ионизирующего излучения [3, 4]. Таким образом, при проведении обследований радиационно-опасных объектов, в том числе атомной электростанций (АЭС), оценка дозовых нагрузок на биоту является важной и неотъемлемой частью системы защиты окружающей среды от влияния радиационного фактора [5].

Сравнительный анализ доз на референтные виды пресноводной биоты, проведенный для водоема-охладителя Чернобыльской АЭС и озер Урускуль и Бердениш, расположенных на Восточно-Уральском радиоактивном следе (ВУРС), показал, что дозы на биоту существенно различаются в остром и хроническом периодах радиоактивного загрязнения. Уровни воздействия на водную биоту в ранний период радиационных аварий были достаточно высокими, чтобы вызвать радиобиологические эффекты на систему воспроизводства рыб (водоем-охладитель Чернобыльской АЭС) и сокращение жизни рыб (оз. Урускуль) [6]. Текущие мощности доз на биоту в данных рассматриваемых водоемах ниже уровня радиационной безопасности 1 мГр/сут [7]. Реконструкция дозовых нагрузок на высшие водные растения озер Далекое и Глубокое, расположенных в Чернобыльской зоне отчуждения, позволила оценить поглощенную дозу для растений в течение вегетационного сезона 1986 г., которая составила в оз. Глубокое для погруженных растений около 10 Гр, для воздушно-водных

и растений с плавающими листьями 70–85 Гр; в оз. Далекое эти величины составляли около 6 и 37–44 Гр, соответственно. В период 2016–2019 гг. в оз. Глубокое усредненная доза облучения воздушно-водных растений составила около 7,5 мГр/год, а в оз. Далекое – 5,6 мГр/год [8]. Для высших водных растений данных водоемов выявлено снижение устойчивости к поражению беспозвоночными (галлообразующими клещами и двукрылыми) и паразитическими грибами (*Clavicipitaceae*), следствием чего является существенное снижение темпов роста, семенной продуктивности и биомассы растений, а также снижение показателей всхожести семян в среднем на 30% [9]. Следует отметить, что по данным радиэкологических исследований не наблюдалось катастрофического радиационного воздействия на водные экосистемы в зонах отчуждения Чернобыльской АЭС и ВУРС на биоценологическом и популяционном уровнях, т.е. эти экосистемы сохранили свою жизнеспособность [10].

Согласно расчетным оценкам, выполненным на основании данных радиационного мониторинга морской воды в районе АЭС «Фукусима» в марте – мае 2011 г., для наиболее радиочувствительных морских организмов (рыбы и моллюсков) дозы облучения не превышали референтного уровня 10 мГр/сут. В открытом море на удалении в 30 км от АЭС дозы облучения морской биоты были существенно ниже по сравнению с прибрежной зоной вблизи сбросных каналов АЭС [11].

В ряду исследованных специальные промышленные водоемы ПО «Маяк» (В-11, В-10, В-4, В-3, В-17 и В-9), служащих для хранения радиоактивных отходов, в наименьшей степени подвержена радиацион-

ному воздействию биота водоема В-11, максимальное воздействие испытывали гидробионты водоема В-9. При этом радиационно-индуцированную гибель животных и растений, которую можно ожидать при дозах более 1 Гр/сут, наблюдается в водоемах В-9 (все гидробионты) и В-17 (бентос). Регистрация снижения продолжительности жизни животных от разных причин при дозах 0,01–1 Гр/сутки наблюдается для бентоса (моллюски) начиная с водоема В-10, для рыб (плотва) начиная с водоема В-3. Во всех исследованных водоемах мощность дозы облучения гидробионтов выше значений, при которых ожидается нарушение репродукции животных и растений (более 1–100 мГр/сутки) [12, 13].

При оценке деятельности предприятий ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) получены дозы облучения для гидробионтов р. Енисей в период деятельности Красноярского горно-химического комбината и для гидробионтов р. Ромашка и протоки р. Томь, куда сбрасываются отходы Сибирского химического комбината. Полученные данные значительно ниже дозы радиационного облучения для водной биоты – 10 мГр/сут [14, 15].

При проектировании новых АЭС важно учитывать влияние штатных и аварийных (максимальные проектные аварии) выбросов и сбросов радионуклидов на окружающую среду, в том числе на биоту. Проведенные исследования позволяют констатировать, что радиационное воздействие на референтные виды биоты при штатных и аварийных выбросах АЭС будет значительно ниже рекомендованных пределов (1 Гр), а это позволяет сделать заключение об отсутствии вреда для биологических объектов. Поэтому не следует ожидать снижения репродуктивности, увеличения заболеваемости и смертности представителей природных экосистем [16–18].

В результате ядерных испытаний на Семипалатинском испытательном полигоне (СИП) поверхностные воды, также как и другие объекты окружающей среды, в той или иной степени подверглись радиоактивному загрязнению. Поверхностные водоемы территории СИП представленные 2 типами объектов – это водоемы техногенного и природного происхождения. Водоемы техногенного происхождения расположены на территории испытательных площадок «Опытное поле», «Балапан», «Телькем» и «Сары-Узень» и представлены воронками, образованными в результате проведения ядерных испытаний, заполненными водой. Водоемы природного происхождения – это различные по площади природные озера, расположенные по всей территории полигона [19]. Компоненты экосистемы водоемов имеют различные уровни радионуклидного загрязнения в зависимости от происхождения водоемов и места их расположения [20].

Ранее проводилась оценка дозовых нагрузок на луговые растения территории СИП [21]. А при исследовании «Атомного озера» оценивалась дозовая на-

грузка на человека при различных поведенческих сценариях [22].

Таким образом, оценка дозовых нагрузок на растения, произрастающие на водоемах СИП, ранее не проводилась, что и является целью работы, результаты которой представлены в данной статье.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Объекты исследования

Исследования проводились на водоемах техногенного и природного происхождения территории СИП. Водоемы техногенного происхождения в зависимости от вида проводимых испытаний разделены на 3 типа:

– I тип – водоемы, образованные в результате проведения наземных ядерных и неядерных испытаний – воронки площадки «Опытное поле». Так как уровни радиоактивного загрязнения компонентов окружающей среды в местах проведения наземных испытаний существенно отличаются в зависимости от типа проводимых испытаний, водоемы техногенного происхождения типа I разделены на 2 подтипа: типа IA – водоемы, образованные в результате проведения ядерных испытаний; типа IB – водоемы, образованные в результате проведения гидроядерных испытаний;

– II тип – воронки, образованные в результате проведения экскавационных взрывов – «Атомное» озеро на площадке «Балапан», воронки «Телькем-1» и «Телькем-2» на площадке «Телькем» и скважина 1003 на площадке «Сары-Узень»;

– III тип – воронки, образованные в результате проседания грунта из-за нештатных ситуаций при проведении подземных испытаний – скважина «Глубокая» на площадке «Балапан» и скважины 101, 125 и 104 на площадке «Сары-Узень».

Весомую долю водоемов природного происхождения на территории СИП составляют природные озера. Озера расположены по всей территории полигона, и в зависимости от места их расположения (и, как следствие, от уровней радиоактивного загрязнения) разделены на 3 типа:

– I тип – озера, расположенные на территории испытательных площадок и в непосредственной близости к ним, т.е. в зоне их влияния;

– II тип – озера, расположенные на следах радиоактивных выпадений;

– III тип – озера, расположенные на условно «фоновых» территориях.

Объектами исследования являлись растения, произрастающие на водоемах СИП, и принадлежащие к 3 экологическим группам в зависимости от места их произрастания (согласно классификации Папченко-ва В.Г. [23]):

– водные растения – это укореняющиеся гидрофиты, погруженные в толщу воды – рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus*), рдест гребенчатый (*Potamogeton pectinatus*), валлиснерия обыкновенная

венная (*Vallisneria vulgaris*). Водные растения произрастают только в водоемах техногенного происхождения, в природных озерах не встречаются;

– воздушно-водные растения – это гелофиты, произрастающие в воде, преимущественно у берегов до глубины 1,0–1,2 метра, но значительная часть вегетативных органов которых выступает над ее поверхностью – тростник южный (*Phragmites australis*), рогоз узколистый (*Typha angustifolia*), камыш озерный (*Schoenoplectus lacustris*), клубнекамыш морской (*Bolboschoenus maritimus*). Прибрежно-водные растения произрастают как на водоемах техногенного, так и природного происхождения;

– прибрежные растения – это гигрофиты (околоводные растения), произрастающие обычно на средних уровнях береговой зоны затопления – гребенщик ветвистый (*Tamarix ramosissima*) и солерос европейский (*Salicornia europaea*). Гребенщик ветвистый произрастает как на водоемах техногенного, так и природного происхождения. Солерос европейский встречается преимущественно только на природных озерах с высоким уровнем минерализации воды.

**Методика оценки радиационного воздействия на растительность**

Оценка мощности дозы облучения растений водоемов СИП проводилась согласно методике [24] для групп растений *k* – водные, воздушно-водные и прибрежные, от рассматриваемых радионуклидов *i* – <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr и <sup>239+240</sup>Pu. Мощность дозы облучения *i*-м радионуклидом *k*-го объекта  $D_{i,k}$  складывается из мощности дозы внутреннего облучения от радионуклида, инкорпорированного в тканях растений ( $D_{i,k}^{внутр}$ ), и мощности дозы внешнего облучения, обусловленного содержанием радионуклида в абиотических компонентах водоемов ( $D_{i,k}^{внеш}$ ):

$$D_{i,k} = D_{i,k}^{внутр} + D_{i,k}^{внеш} \quad (1)$$

Мощность дозы внутреннего облучения ( $D_{i,k}^{внутр}$ , мкГр/сут) *k*-го объекта от инкорпорированного *i*-го радионуклида рассчитывалась по формуле:

$$D_{i,k}^{внутр} = DCF_{i,k}^{внутр} \cdot A_{i,k}^{раст} \cdot t, \quad (2)$$

где  $DCF_{i,k}^{внутр}$  – фактор дозовой конверсии для внутреннего облучения *k*-го объекта от *i*-го радионуклида, (мкГр/ч)/(Бк/кг);  $A_{i,k}^{раст}$  – удельная активность *i*-го радионуклида *k*-го объекта растений, Бк/кг; *t* – переводной коэффициент, равный 24 (в данном случае), (мкГр/сут)/(мкГр/ч).

Биологическая эффективность радионуклидов учитывалась с помощью взвешивающих коэффициентов, рекомендованных ERICA: 10 – для α-излучающего радионуклида (<sup>239+240</sup>Pu), 1 – для β, γ-излучения энергией ≥10 кэВ (<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr) [18, 25].

Мощность дозы внешнего облучения ( $D_{i,k}^{внеш}$ ) для водных и воздушно-водных растений формируется за счет радионуклидов, находящихся в донных отложениях, для прибрежных растений – в почве, на которой произрастает данная группа растений. Мощность дозы внешнего облучения *k*-го объекта от *i*-го радионуклида, содержащегося в донных отложениях, оценивалась при консервативном приближении полубесконечной геометрии источника по формуле:

$$D_{i,k}^{внеш,дон} = 0,5 \cdot DCF_{i,k}^{внеш} \cdot A_{i,k}^{дон} \cdot \acute{a}_{k,дон} \cdot t, \quad (3)$$

где  $DCF_{i,k}^{внеш}$  – фактор дозовой конверсии для внешнего облучения *k*-го объекта от *i*-го радионуклида, (мкГр/ч)/(Бк/кг);  $A_{i,k}^{дон}$  – удельная активность *i*-го радионуклида в донных отложениях, Бк/кг;  $\acute{a}_{k,дон}$  – доля времени, которую *k*-й объект проводит вблизи дна, безразмерный; *t* – переводной коэффициент, равный 24 (в данном случае), (мкГр/сут)/(мкГр/ч).

Мощность дозы внешнего облучения для водных растений от радионуклидов, содержащихся в воде, считалась равно 0, так как согласно [24] для водных растений  $\acute{a}_{k,вод} = 0$  (доля времени, которую *k*-й объект пребывает в толще воды).

Мощность дозы внешнего облучения для прибрежных растений от *i*-го радионуклида, содержащегося в почве, оценивалась по формуле:

$$D_{i,k}^{внеш,почв} = DCF_{i,k}^{внеш} \cdot A_{i,k}^{почв} \cdot t, \quad (4)$$

где  $DCF_{i,k}^{внеш}$  – фактор дозовой конверсии для внешнего облучения *k*-го объекта от *i*-го радионуклида, (мкГр/ч)/(Бк/кг);  $A_{i,k}^{почв}$  – удельная активность *i*-го радионуклида в почве, Бк/кг; *t* – переводной коэффициент, равный 24 (в данном случае), (мкГр/сут)/(мкГр/ч).

Значения факторов дозовой конверсии для внутреннего и внешнего облучения, установленные в [24], представлены в таблице 1. Для воздушно-водных и прибрежных растений факторы дозовой конверсии были выбраны для объекта «травянистые растения», для водных растений – для объекта «водные растения».

Таблица 1. Значения факторов дозовой конверсии внутреннего и внешнего облучения растений

Радионуклид	Фактор дозовой конверсии, (мкГр/ч)/(Бк/кг)			
	для воздушно-водных и прибрежных растений		для водных растений	
	внутреннего облучения	внешнего облучения	внутреннего облучения	внешнего облучения
<sup>137</sup> Cs	1,4·10 <sup>-4</sup>	1,1·10 <sup>-4</sup>	9,2·10 <sup>-5</sup>	3,7·10 <sup>-4</sup>
<sup>90</sup> Sr	5,1·10 <sup>-4</sup>	1,3·10 <sup>-10</sup>	2,8·10 <sup>-4</sup>	3,7·10 <sup>-4</sup>
<sup>239+240</sup> Pu	3·10 <sup>-3</sup>	1,3·10 <sup>-7</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	9,2·10 <sup>-7</sup>

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Для расчета мощности доз облучения использовались ранее полученные данные по содержанию техногенных радионуклидов <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr и <sup>239+240</sup>Pu в компонентах окружающей среды водоемов техногенного происхождения [26] и природных озер [27]. Мощность дозы облучения растений рассчитывались на основе результатов средних значений содержания ра-

дионуклидов (среднее геометрическое GM удельной активности для данной группы растений и типа водоема) в растениях, донных отложениях и почве, которые представлены в таблице 2.

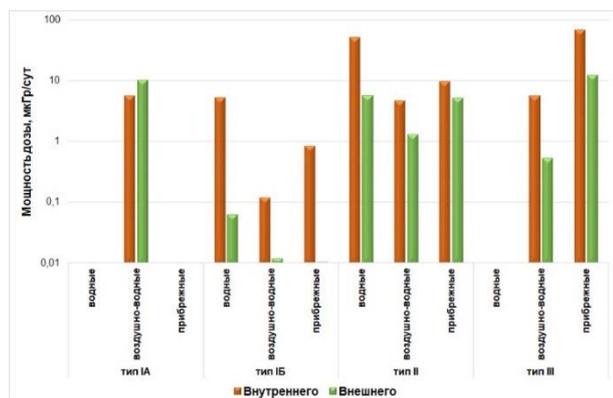
В таблице 3 представлены результаты расчета мощности дозы внутреннего и внешнего облучения от радионуклидов <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr и <sup>239+240</sup>Pu в растениях.

Таблица 2. Удельная активность (GM) радионуклидов в компонентах экосистемы водоемов

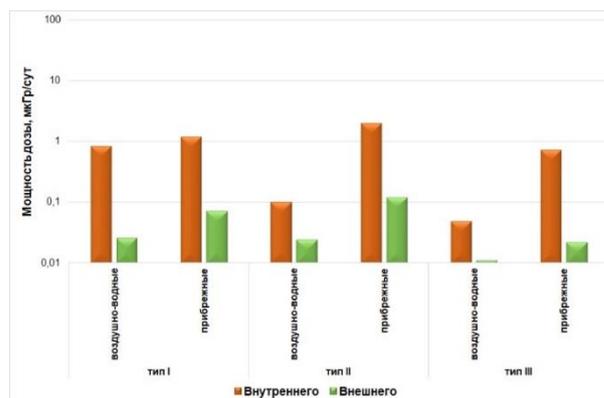
Вид	Тип водоема	Группа растений	Удельная активность (GM), Бк/кг					
			<sup>137</sup> Cs		<sup>90</sup> Sr		<sup>239+240</sup> Pu	
			растение	донные отложения / почва	растение	донные отложения / почва	растение	донные отложения / почва
техногенные	IA	воздушно-водные	19	7800	410	660	0,64	22600
		водные	<по	9	60	5,1	6,6	75
	IB	воздушно-водные	<по	9	2,9	5,1	0,12	75
		прибрежные	<по	3,8	2,8	1,5	1,1	39
	II	водные	52	970	130	310	69	4390
		воздушно-водные	2,2	970	130	310	4,2	4390
		прибрежные	11	1980	700	440	1,4	6400
	III	воздушно-водные	3,1	410	430	220	0,37	560
прибрежные		50	4700	5400	1800	2,2	3200	
природные	I	воздушно-водные	1	20	25	17	0,74	17
		прибрежные	6,2	27	41	15	0,94	53
	II	воздушно-водные	<по	18	8,3	5,7	<по	14
		прибрежные	45	45	38	48	1,9	295
	III	воздушно-водные	<по	8,3	4	3,6	<по	8,4
		прибрежные	<по	8,3	6,7	3,6	0,9	8,4

Таблица 3. Мощности дозы внутреннего и внешнего облучения растений

Вид	Тип водоема	Группа растений	Мощность дозы мкГр/сут								
			от <sup>137</sup> Cs			от <sup>90</sup> Sr			от <sup>239+240</sup> Pu		
			внутреннего	внешнего	суммарная	внутреннего	внешнего	суммарная	внутреннего	внешнего	суммарная
техногенные	IA	воздушно-водные	0,064	10,3	10,4	5,02	1,03·10 <sup>-6</sup>	5,02	0,46	0,035	0,50
		водные	0	0,04	0,04	0,4	0,023	0,42	4,8	8,3·10 <sup>-4</sup>	4,8
	IB	воздушно-водные	0	0,012	0,012	0,035	8,0·10 <sup>-9</sup>	0,035	0,086	1,2·10 <sup>-4</sup>	0,086
		прибрежные	0	0,01	0,01	0,034	4,7·10 <sup>-9</sup>	0,034	0,79	1,2·10 <sup>-4</sup>	0,79
	II	водные	0,11	4,3	4,4	0,87	1,4	2,3	49,7	0,048	49,7
		воздушно-водные	0,0074	1,3	1,3	1,6	4,8·10 <sup>-7</sup>	1,6	3,0	6,8·10 <sup>-3</sup>	3,0
		прибрежные	0,037	5,2	5,3	8,6	1,4·10 <sup>-6</sup>	8,6	1,0	2,0·10 <sup>-2</sup>	1,0
	III	воздушно-водные	0,01	0,54	0,55	5,3	3,4·10 <sup>-7</sup>	5,3	0,27	8,7·10 <sup>-4</sup>	0,27
прибрежные		0,17	12,4	12,6	66	5,6·10 <sup>-6</sup>	66	1,6	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,6	
природные	I	воздушно-водные	0,0034	0,026	0,03	0,31	2,7·10 <sup>-8</sup>	0,31	0,53	2,7·10 <sup>-5</sup>	0,53
		прибрежные	0,021	0,071	0,092	0,5	4,7·10 <sup>-8</sup>	0,5	0,68	1,7·10 <sup>-4</sup>	0,68
	II	воздушно-водные	0	0,024	0,024	0,10	8,9·10 <sup>-9</sup>	0,10	0	2,2·10 <sup>-5</sup>	2,2·10 <sup>-5</sup>
		прибрежные	0,15	0,12	0,27	0,47	1,5·10 <sup>-7</sup>	0,47	1,4	9,2·10 <sup>-4</sup>	1,4
	III	воздушно-водные	0	0,011	0,011	0,049	5,6·10 <sup>-9</sup>	0,049	0	1,3·10 <sup>-5</sup>	1,3·10 <sup>-5</sup>
		прибрежные	0	0,022	0,022	0,082	1,1·10 <sup>-8</sup>	0,082	0,65	2,6·10 <sup>-5</sup>	0,65



а)



б)

Рисунок 1. Сравнительный анализ мощности доз внутреннего и внешнего облучения разных видов растений: а) для водоемов техногенного происхождения; б) для природных озер

При формировании мощности дозы внешнего облучения растений доминирует радионуклид  $^{137}\text{Cs}$ , внутреннего облучения – преимущественно радионуклид  $^{239+240}\text{Pu}$ .

Сравнительный анализ мощности доз внутреннего и внешнего облучения для разных видов растений водоемов СИП представлен на рисунке 1.

Закономерным является результат, что полученная мощность дозы для растений, произрастающих на природных озерах и водоемах техногенного происхождения типа IB (образованные в результате гидроядерных испытаний), на 1–2 порядка ниже, чем для растений, произрастающих на водоемах техногенного происхождения с высокими уровнями радиоактивного загрязнения. Максимальные значения мощности дозы как внутреннего, так и внешнего облучения получены для прибрежных растений, произрастающих на водоемах техногенного происхождения, образованных в результате нештатных ситуаций при проведении подземных ядерных испытаний (тип III). В целом, мощность дозы внутреннего облучения выше, чем внешнего, для всех растений, произрастающих на водоемах всех типов, за исключением водоемов, образованных в результате проведения наземных ядерных испытаний (тип IA). Возможно, это связано с максимально высокими значениями радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ) в донных отложениях.

В таблице 4 представлены суммарные мощности дозы на рассматриваемые виды растений водоемов СИП.

Максимальная суммарная мощность дозы облучения составила  $80,3 \text{ мкГр/сут} = 0,0803 \text{ мГр/сут}$  для прибрежных растений, произрастающих на водоемах техногенного происхождения, образованных в результате нештатных ситуаций при проведении подземных ядерных испытаний (тип III). Для диапазона мощностей дозы  $0,01\text{--}10 \text{ мГр/сут}$  для референтного вида «дикая трава», публикация Международной комиссии по радиологической защите (МКРЗ) [28] говорит об отсутствии информации по проявлению каких-либо эффектов.

Таблица 4. Суммарная мощность дозы облучения растений

Вид	Тип водоема	Группа растений	Суммарная мощность дозы внутреннего и внешнего облучения, мкГр/сут
техногенные	IA	воздушно-водные	15,9
		водные	5,2
	IB	воздушно-водные	0,13
		прибрежные	0,84
	II	водные	56,4
		воздушно-водные	5,9
III	прибрежные	14,9	
	воздушно-водные	6,1	
природные	I	прибрежные	80,3
		воздушно-водные	0,87
	II	прибрежные	1,3
		воздушно-водные	0,13
	III	прибрежные	2,1
		воздушно-водные	0,059
		0,75	

Один из первых критериев в регламентации радиационного воздействия на биоту был предложен в работе Крышева И.И. [29], где в качестве безопасного (порогового) уровня радиационного воздействия на биоту предлагалось использовать значения мощности дозы в диапазоне 1–10 мГр/сут.

В рамках европейского проекта PROTECT нижняя граница облучения биоты (животные, растения, беспозвоночные) была определена на уровне  $10 \text{ мкГр/ч}$  или  $0,24 \text{ мГр/сут}$  [30]. Эта скрининговая величина предназначена для первичной оценки безопасности биоты: ситуации, когда мощности дозы на референтных представителях биоты не превышают скринингового уровня, являются заведомо безопасными и не требуют дальнейшего рассмотрения.

Исходя из полученных результатов и вышеизложенного можно сказать, что при максимальных значениях мощности дозы на исследуемых участках,

значения находятся в пределах нижнего порогового уровня «предельной дозы» по разным литературным данным. Так как вычисленные мощности доз для референтных видов ниже принятых международных критериев, то полученный результат свидетельствует об отсутствии угроз (опасности) для состояния экосистемы.

В рамках консервативного подхода оценка радиационного воздействия проводилась с использованием максимальных величин содержания радионуклидов в компонентах экосистемы водоемов СИП. В таблице 5 представлены результаты расчета мощности дозы внутреннего и внешнего облучения, а также суммарные мощности дозы на рассматриваемые виды растений водоемов СИП при консервативном подходе.

При консервативном подходе максимальная суммарная мощность дозы облучения составила 11640 мкГр/сут  $\approx$  12 мГр/сут для водных растений водоемов, образованных в результате экскавационных взрывов (тип II). Для диапазона мощностей дозы 10–100 мГр/сут для референтного вида «бурые водоросли», публикация МКРЗ [28] говорит о потенциальном влиянии на скорость роста и репродукцию.

В работе [29] в качестве порогового значения хронического облучения, ниже которого отсутствуют значимые детерминированные эффекты на биоту, принимается значение мощности дозы  $D_0 = 1$  мГр/сут для всех организмов биоты. С учетом возможной неопределенности в оценках дозы рекомендуется использовать коэффициент запаса 10 при предварительной (скрининговой) оценке радиационно-экологического воздействия, т.е. значение  $D_{мин} = 0,1$  мГр/сут для минимального порогового

уровня облучения референтных объектов природной среды. При значениях мощности дозы облучения референтных организмов меньших  $D_{мин}$  не требуется проведение каких-либо природоохранных мероприятий для обеспечения радиационной безопасности объектов биоты. При превышении порогового уровня облучения организмов биоты рекомендуется проведение природоохранных мероприятий, направленных на сохранение благоприятной окружающей среды. Тем не менее, мощности дозы, превышающие пороговые уровни ( $>0,1$  мГр/сут), получены только для растений, произрастающих на водоемах техногенного происхождения, которые расположены на испытательных площадках, и на которые ограничен доступ для людей.

Для оценки радиационной безопасности представителей наземных и водных экосистем необходимо сравнить рассчитанную мощность дозы облучения с пороговыми уровнями облучения биоты. МКРЗ [28] предлагает следующий диапазон мощностей дозы постоянного облучения, в пределах которого начинает проявляться вредное воздействие ионизирующего излучения на биоту, мГр/сут: 0,1–1 млекопитающие, наземные позвоночные животные и сосна обыкновенная, 1–10 наземные растения (кроме сосны обыкновенной), рыбы и амфибии, 10–100 беспозвоночные животные и водоросли. Из приведенных данных следует, что мощность дозы облучения растений, рассчитанная на основе радиоэкологического обследования водоемов СИП ниже пороговых уровней (а при консервативном подходе – не превышает пороговые уровни). Поэтому не следует ожидать снижения репродуктивности, увеличения заболеваемости и смертности растений водных экосистем.

Таблица 5. Мощность дозы внутреннего и внешнего облучения и суммарная мощность дозы растений при консервативном подходе

Вид	Тип водоема	Группа растений	Мощность дозы внутреннего облучения, мкГр/сут	Мощность дозы внешнего облучения, мкГр/сут	Суммарная мощность дозы, мкГр/сут
техногенные	IA	воздушно-водные	63,8	202,7	266,4
		водные	22,5	0,7	23,2
	IB	воздушно-водные	0,93	0,11	1,04
		прибрежные	0,83	0,015	0,84
	II	водные	11560	80	11640
		воздушно-водные	113	7,2	120
		прибрежные	106	18,5	124,5
	III	воздушно-водные	50	11,1	61,1
прибрежные		91,3	31,7	123	
природные	I	воздушно-водные	6,5	6,6	13,1
		прибрежные	37,5	7,4	44,9
	II	воздушно-водные	0,1	0,12	0,22
		прибрежные	4,0	0,37	4,4
	III	воздушно-водные	0,049	0,046	0,095
		прибрежные	0,73	0,093	0,82

**Выводы**

В работе представлены результаты расчетов мощности доз облучения растений (водных, воздушно-водных и прибрежных), произрастающих на водоемах техногенного и природного происхождения территории СИП.

Максимальная суммарная мощность дозы облучения составила 0,0803 мГр/сут для прибрежных растений водоемов техногенного происхождения, образованных в результате нештатных ситуаций при проведении подземных ядерных испытаний. Для диапазона мощностей дозы 0,01–0,1 мГр/сут для референтных видов публикация МКРЗ [28] говорит об отсутствии информации по проявлению каких-либо эффектов.

На основе полученных данных установлено, что мощности доз облучения растений, рассчитанные на основе радиоэкологического обследования водоемов СИП, значительно ниже порогового уровня «пределной дозы» по разным литературным данным. Полученный результат свидетельствует об отсутствии угроз (опасности) для состояния экосистемы водоемов территории СИП.

*Данная работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан BR21882086 «Разработка устойчивого управления земельными ресурсами и водными объектами на территории бывшего Семипалатинского испытательного полигона».*

**ЛИТЕРАТУРА**

- Алексахин Р.М., Фесенко С.В. Радиационная защита окружающей среды: антропоцентрический и экоцентрический принципы // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2004. – Т. 44, – № 1. – С. 93–103.
- Спиридонов С.И., Нуштаева В.Э. Неопределённости в оценке радиационного воздействия на биоту в районах расположения объектов использования атомной энергии // Радиация и риск. – 2021. – Т. 30. – № 3. – С. 112–123. <https://doi.org/10.21870/0131-3878-2021-30-3-112-123>
- Radiation protection and safety of radiation sources: International Basic Safety Standards. IAEA Safety Standards Series No. GSR Part 3. Vienna, IAEA, 2014. – 436 p.
- ICRP, 2014. Protection of the environment under different exposure situation. ICRP Publication 124. Ann. ICRP. – 2014. – Vol. 43. – No. 1. – P. 1–58.
- Карпенко Е.И., Спиридонов С.И. Расчет дозовых нагрузок на биоту в районе расположения уранодобывающего предприятия на основе комплекса дозиметрических моделей // Вестник Российской Академии естественных наук. Экология. – 2012. – № 4. – С. 52–59.
- Kryshch A.I., Sazykina T.G. Comparative analysis of doses to aquatic biota in water bodies impacted by radioactive contamination // Journal of Environmental Radioactivity. – 2012. – Vol. 108. – P. 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.07.013>
- Kryshch I.I., Sazykina T.G., Beresford N.A. Effects on wildlife // Chernobyl – Catastrophe and Consequences / Eds. J.T. Smith and N.A. Beresford. Chichester: Springer Praxis Publishing Ltd. – 2005. – P. 267–287.
- Гудков Д.И. Формирование дозовых нагрузок и эффекты хронического радиационного воздействия у водной биоты в Чернобыльской зоне отчуждения / Д.И. Гудков, А.Е. Каглян, Н.Л. Шевцова, Н.А. Поморцева, С.И. Киреев, К.Д. Ганжа, А.А. Явнюк, В.В. Беляев, Е.В. Дзюбенко, В.В. Павловский // Сахаровские чтения 2020 года: экологические проблемы XXI века: материалы 20-й международной научной конференции, 21–22 мая 2020 г., г. Минск, Республика Беларусь; под ред. д-ра ф.-м. н., проф. С. А. Маскевича, к. т. н., доцента М. Г. Герменчук. – Минск: ИВЦ Минфина. – 2020. – Ч. 1. – С. 338–341.
- Шевцова Н.Л., Гудков Д.И. Цитогенетические нарушения у тростника обыкновенного *Phragmites australis* в водоемах Чернобыльской зоны отчуждения // Гидробиологический журнал. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 99–113.
- Сазыкина Т.Г., Крышев А.И., Крышев И.И. Моделирование радиоэкологических процессов в окружающей среде. – М.: ООО «Маска». – 2022. – С. 199–229.
- Крышев И.И., Крышев А.И. Сравнительная оценка дозы облучения гидробионтов от радиационных аварий на АЭС «Фукусима» и Чернобыльской АЭС // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2011. – № 3. – С. 84–91.
- Тряпицына Г.А., Андреев С.С., Осипов Д.И., Иванов И.А., Александрова О.Н., Костюченко А.В., Пряхин Е.А., Аклеев А.В. Оценка радиационного воздействия на гидробионтов некоторых специальных промышленных водоемов ПО «Маяк» // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 207–214
- Пряхин Е.А. Применение пакета ERICA Assessment Tool для расчета мощности дозы для биоты специальных промышленных водоемов ПО «Маяк» / Пряхин Е.А., Атаманюк Н.И., Осипов Д.И., Тряпицына Г.А., Андреев С.С., Шапошникова И.А., Стяжкина Е.В., Обвинцева Н.А., Алдибекова А.Е., Могильникова Н.И., Тюхай М.В., Перетыкин А.А., Гераськин С.А., Аклеев А.В. // Радиоэкологические последствия радиационных аварий: к 35-ой годовщине аварии на ЧАЭС: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии», 22-23 апреля 2021 г., Обнинск, Россия, 2021. – С. 303–305.
- Ракитский В.Н., Бондарева Л.Г., Федорова Н.Е. Расчет дозы облучения для некоторых компонентов пищевой цепочки пресноводной экосистемы реки Енисей в период деятельности предприятия ядерно-топливного цикла – Горно-химического комбината, г. Красноярск // Радиационная гигиена. – 2018. – Т. 11. – № 3. – С. 22–29. <https://doi.org/10.21514/1998-426X-2018-11-3-22-29>
- Лунёва К.В. Современные дозовые нагрузки на население и речную биоту в районе расположения Сибирского химического комбината (2000–2010 гг.) / К.В. Лунёва, А.И. Крышев, А.Ю. Пахомов, И.А. Пахомова // Радиация и риск. – 2012. – Т. 21. – № 4. – С. 24–30.
- Нилова Е.К. Оценка радиационного воздействия на биоту при эксплуатации Белорусской атомной электростанции: автореф. дис. ... канд. биол. наук / Нилова Екатерина Константиновна; Международный государ-

- ственный экологический университет имени А.Д. Сахарова. – Минск, 2012. – 25 с.
17. Переволоцкая Т.В., Переволоцкий А.Н., Спиридонов С.И. Кластерный анализ для оценки радиационного воздействия штатных выбросов АЭС на биоту // *Радиация и риск.* – 2018. – Т. 27. – № 1. – С. 43–52. <https://doi.org/10.21870/0131-3878-2018-27-1-43-52>
  18. Нуштаева В.Э. Оценка дозы облучения представительных организмов биоты в районе размещения АЭС с ВВЭР-1200 / В.Э. Нуштаева, С.И. Спиридонов, Р.А. Микаилова, Е.И. Карпенко, С.Н. Нуштаев // *Атомная энергия.* – 2020. – Т. 128. – Вып. 4. – С. 232–238.
  19. Aidarkhanova A.K. Radionuclide transport in the “sediments – water – plants” system of the water bodies at the Semipalatinsk test site / A.K. Aidarkhanova, S.N. Lukashenko, N.V. Larionova, V.V. Polevik // *Journal of Environmental Radioactivity.* – 2018. – Vol. 184–185. – P. 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.01.014>
  20. Айдарханова А.К. Современные уровни загрязнения и характер распределения радионуклидов в системе “вода-донные отложения” водных объектов территории Семипалатинского испытательного полигона и прилегающих территорий / А.К. Айдарханова, С.Н. Лукашенко // *Радиационная биология. Радиоэкология.* – Москва, 2017. – Том 57. – № 3. – С. 286–296. <https://doi.org/10.7868/S0869803117030067>
  21. Spiridonov S.I. Regulatory radiation risks for the population and natural objects within the Semipalatinsk test site / S.I. Spiridonov, V.L. Tetenkin, M.K. Mukusheva, I.E. Epifanova // *Radioprotection.* – 2009. – Vol. 44. – No. 5. – P. 251–257. <https://doi.org/10.1051/radiopro/20095049>
  22. Субботин С.Б. Оценка дозовых нагрузок для различных поведенческих сценариев на территории «Атомного озера» / С.Б. Субботин, А.О. Айдарханов, Е.В. Романенко, А.В. Топорова, В.И. Супрунов, М.П. Актаяев // *Вестник НЯЦ РК.* – 2023. – No. 1. – С. 55–60. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-55-60>
  23. Папченков В.Г. О классификации макрофитов водоемов и водной растительности // *Экология.* – 1985. – № 6. – С. 8–13.
  24. Методические рекомендации Р52.18.820-2015. Оценка радиационно-экологического воздействия на объекты природной среды по данным мониторинга радиационной обстановки. – Обнинск, 2015. – 60 с.
  25. ICRP. Dose Coefficients for Non-human Biota Environmentally Exposed to Radiation. ICRP Publication 136. *Annals of the ICRP.* – 2017. – Vol. 46. – P. 51–126.
  26. Айдарханова А.К. Перераспределение радионуклидов в водных объектах техногенного происхождения Семипалатинского испытательного полигона / Айдарханова А.К., Ларионова Н.В., Дашук А.Л. // *Вестник НЯЦ РК.* – 2019. – № 3 (79). – С. 147–155.
  27. Aidarkhanova A. The character of radionuclide contamination of natural lakes at the territory of the Semipalatinsk test site / A. Aidarkhanova, N. Larionova, Zh. Tleukanova, A. Mamyrbayeva, R. Ermakova, Yu. Svetacheva, M. Aktayev, A. Panitskiy // *Journal of Environmental Radioactivity.* – 2022. – Vol. 255. – P. 107041. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107041>
  28. ICRP. Environmental Protection: the Concept and Use of Reference Animals and Plants. ICRP Publication 108. *Annals of the ICRP.* – 2008. – Vol. 38. – 242 p.
  29. Крышев И.И., Сазыкина Т.Г. Радиационная безопасность окружающей среды: необходимость гармонизации российских и международных нормативно-методических документов с учетом требований федерального законодательства и новых международных основных норм безопасности ОНБ-2011. *Радиация и риск.* – 2013. – Том 22. – № 1. – С. 47–61
  30. Andersson P., Beaugelin-Seiller K., Beresford N.A. et al. Numerical benchmarks for protecting biota from radiation in the environment: proposed levels, underlying reasoning and recommendations. PROTECT Deliverable 5. EC contract number: 036425 (F16R). – 2008. – 112 p.

## REFERENCES

1. Aleksakhin R.M., Fesenko S.V. Radiatsionnaya zashchita okruzhayushchey sredy: antropotsentricheskii i ekotsentricheskii printsipy // *Radiats. biologiya. Radioekologiya.* – 2004. – Vol. 44, –No. 1. – P. 93–103.
2. Spiridonov S.I., Nushtaeva V.E. Neopredelennosti v otsenke radiatsionnogo vozdeystviya na biotu v rayonakh raspolozheniya ob'ektov ispol'zovaniya atomnoy energii // *Radiatsiya i risk.* – 2021. – Tom 30. – No. 3. – P. 112–123. <https://doi.org/10.21870/0131-3878-2021-30-3-112-123>
3. Radiation protection and safety of radiation sources: International Basic Safety Standards. IAEA Safety Standards Series No. GSR Part 3. Vienna, IAEA, 2014. – 436 p.
4. ICRP, 2014. Protection of the environment under different exposure situation. ICRP Publication 124. *Ann. ICRP.* – 2014. – Vol. 43. – No. 1. – P. 1–58.
5. Karpenko E.I., Spiridonov S.I. Raschet dozovykh nagruzok na biotu v rayone raspolozheniya uranodobyvayushchego predpriyatiya na osnove kompleksa dozimetricheskikh modeley // *Vestnik Rossiyskoy Akademii estestvennykh nauk. Ekologiya.* – 2012. – No. 4. – P. 52–59.
6. Kryshev A.I., Sazykina T.G. Comparative analysis of doses to aquatic biota in water bodies impacted by radioactive contamination // *Journal of Environmental Radioactivity.* – 2012. – Vol. 108. – P. 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.07.013>
7. Kryshev I.I., Sazykina T.G., Beresford N.A. Effects on wildlife // *Chernobyl – Catastrophe and Consequences* / Eds. J.T. Smith and N.A. Beresford. Chichester: Springer Praxis Publishing Ltd. – 2005. – P. 267–287.
8. Gudkov D.I. Formirovanie dozovykh nagruzok i efekty khronicheskogo radiatsionnogo vozdeystviya u vodnoy bioty v Chernobyl'skoy zone otchuzhdeniya / D.I. Gudkov, A.E. Kaglyan, N.L. Shevtsova, N.A. Pomortseva, S.I. Kireev, K.D. Ganzha, A.A. Yavnyuk, V.V. Belyaev, E.V. Dzyubenko, V.V. Pavlovskiy // *Sakharovskie chteniya 2020 goda: ekologicheskie problemy XXI veka: materialy 20-y mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, 21–22 maya 2020 g., g. Minsk, Respublika Belarus'; pod red. d-ra f.-m. n., prof. S. A. Maskevicha, k. t. n., dotsenta M. G. Germenchuk.* – Minsk: IVTs Minfina. – 2020. – Part 1. – P. 338–341.
9. Shevtsova N.L., Gudkov D.I. Tsitogeneticheskie narusheniya u trostnika obyknovennogo Phragmites australis v vo-dnoemakh Chernobyl'skoy zony otchuzhdeniya // *Gidrobiologicheskii zhurnal.* – 2012. – Vol. 48. – No. 6. – P. 99–113.
10. Sazykina T.G., Kryshev A.I., Kryshev I.I. Modelirovanie radioekologicheskikh protsessov v okruzhayushchey srede. – Moscow: OOO “Maska”. – 2022. – P. 199–229.
11. Kryshev I.I., Kryshev A.I. Sravnitel'naya otsenka dozy oblucheniya gidrobiontov ot radiatsionnykh avariyy na AES

- “Fukusima” i Chernobyl'skoy AES // *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. – 2011. – No. 3. – P. 84–91.
12. Tryapitsyna G.A., Andreev S.S., Osipov D.I., Ivanov I.A., Aleksandrova O.N., Kostyuchenko A.V., Pryakhin E.A., Akleev A.V. Otsenka radiatsionnogo vozdeystviya na gidrobiontov nekotorykh spetsial'nykh promyshlennykh vodoemov PO “Mayak” // *Radiatsionnaya biologiya. Radioekologiya*. – 2012. – Vol. 52. – No. 2. – P. 207–214
  13. Pryakhin E.A. Primenenie paketa ERICA Assessment Tool dlya rascheta moshchnosti dozy dlya bioty spetsial'nykh promyshlennykh vodoemov PO “Mayak” / Pryakhin E.A., Atamanyuk N.I., Osipov D.I., Tryapitsyna G.A., Andreev S.S., Shaposhnikova I.A., Styazhkina E.V., Obvintseva N.A., Aldibekova A.E., Mogil'nikova N.I., Tyukhay M.V., Peretykin A.A., Geras'kin S.A., Akleev A.V. // *Radioekologicheskie posledstviya radiatsionnykh avari: k 35-oy godovshchine avarii na ChAES: Materialy Mezhdunar. nauch.-praktich. konf. FGBNU “Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy institut radiologii i agroekologii”*, 22-23 aprelya 2021 g., Obninsk, Rossiya, 2021. – P. 303–305.
  14. Rakitskiy V.N., Bondareva L.G., Fedorova N.E. Raschet dozy oblucheniya dlya nekotorykh komponentov pishchevoy tsepechki presnovodnoy ekosistemy reki Enisey v period deyatelnosti predpriyatiya yaderno-toplivnogo tsikla – Gorno-khimicheskogo kombinata, g. Krasnoyarsk // *Radiatsionnaya gigiena*. – 2018. – Vol. 11. – No. 3. – P. 22–29. <https://doi.org/10.21514/1998-426Kh-2018-11-3-22-29>
  15. Luneva K.V. Sovremennye dozovye nagruzki na naselenie i rechnuyu biotu v rayone raspolozheniya Sibirskogo khimicheskogo kombinata (2000–2010 gg.) / K.V. Luneva, A.I. Kryshev, A.Yu. Pakhomov, I.A. Pakhomova // *Radiatsiya i risk*. – 2012. – Vol. 21. – No. 4. – P. 24–30.
  16. Nilova E.K. Otsenka radiatsionnogo vozdeystviya na biotu pri ekspluatatsii Belorusskoy atomnoy elektrostantsii: avtoref. dis. ... kand. biol. nauk / Nilova Ekaterina Konstantinovna; Mezhdunarodnyy gosudarstvennyy ekologicheskiy universitet imeni A.D. Sakharova. – Minsk, 2012. – 25 p.
  17. Perevolotskaya T.V., Perevolotskiy A.N., Spiridonov S.I. Klasternyy analiz dlya otsenki radiatsionnogo vozdeystviya shtatnykh vybrosov AES na biotu / *Radiatsiya i risk*. – 2018. – Tom 27. – No. 1. – P. 43–52. <https://doi.org/10.21870/0131-3878-2018-27-1-43-52>
  18. Nushtaeva V.E. Otsenka dozy oblucheniya predstavitel'nykh organizmov bioty v rayone razmeshcheniya AES s VVER-1200 / V.E. Nushtaeva, S.I. Spiridonov, R.A. Mikailova, E.I. Karpenko, S.N. Nushtaev // *Atomnaya energiya*. – 2020. – T. 128. – Issue 4. – P. 232–238.
  19. Aidarkhanova A.K. Radionuclide transport in the “sediments – water – plants” system of the water bodies at the Semipalatinsk test site / A.K. Aidarkhanova, S.N. Lukashenko, N.V. Larionova, V.V. Polevik // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2018. – Vol. 184–185. – P. 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.01.014>
  20. Aidarkhanova A.K. Sovremennye urovni zagryazneniya i kharakter raspredeleniya radionuklidov v sisteme “vodadonnnye otlozheniya” vodnykh ob'ektov territorii Semipalatinskogo ispytatel'nogo poligona i privileyushchikh territoriy / A.K. Aidarkhanova, S.N. Lukashenko // *Radiatsionnaya biologiya. Radioekologiya*. – Moscow, 2017. – Vol. 57. – No. 3. – P. 286–296. <https://doi.org/10.7868/S0869803117030067>
  21. Spiridonov S.I. Regulatory radiation risks for the population and natural objects within the Semipalatinsk test site / S.I. Spiridonov, V.L. Tetenkin, M.K. Mukusheva, I.E. Epifanova // *Radioprotection*. – 2009. – Vol. 44. – No. 5. – P. 251–257. <https://doi.org/10.1051/radiopro/20095049>
  22. Subbotin S.B. Otsenka dozovykh nagruzok dlya razlichnykh povedencheskikh stsensariy na territorii «Atomnogo ozera» / S.B. Subbotin, A.O. Aidarkhanov, E.V. Romanenko, A.V. Toporova, V.I. Suprunov, M.R. Aktaev // *Vestnik NYaTs RK*. – 2023. – No. 1. – P. 55–60. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-55-60>
  23. Papchenkov V.G. O klassifikatsii makrofitov vodoemov I vodnoy rastitel'nosti // *Ekologiya*. – 1985. – No. 6. – P. 8–13.
  24. Metodicheskie rekomendatsii R52.18.820-2015. Otsenka radiatsionno-ekologicheskogo vozdeystviya na ob'ekty prirodnoy sredy po dannym monitoringa radiatsionnoy obstanovki. – Obninsk, 2015. – 60 p.
  25. ICRP. Dose Coefficients for Non-human Biota Environmentally Exposed to Radiation. ICRP Publication 136. *Annals of the ICRP*. – 2017. – Vol. 46. – P. 51–126.
  26. Aidarkhanova A.K. Pereraspredelenie radionuklidov v vodnykh ob'ektakh tekhnogennogo proiskhozhdeniya Semipalatinskogo ispytatel'nogo poligona / Aidarkhanova A.K., Larionova N.V., Dashuk A.L. // *Vestnik NYaTs RK*. – 2019. – No. 3 (79). – P. 147–155.
  27. Aidarkhanova A. The character of radionuclide contamination of natural lakes at the territory of the Semipalatinsk test site / A. Aidarkhanova, N. Larionova, Zh. Tleukanova, A. Mamyrbayeva, R. Ermakova, Yu. Svetacheva, M. Aktaev, A. Panitskiy // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2022. – Vol. 255. – P. 107041. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107041>
  28. ICRP. Environmental Protection: the Concept and Use of Reference Animals and Plants. ICRP Publication 108. *Annals of the ICRP*. – 2008. – Vol. 38. – 242 p.
  29. Kryshev I.I., Sazykina T.G. Radiatsionnaya bezopasnost' okruzhayushchey sredy: neobkhodimost' garmonizatsii rossiyskikh i mezhdunarodnykh normativno-metodicheskikh dokumentov s uchetoм trebovaniy federal'nogo zakonodatel'stva i novykh mezhdunarodnykh osnovnykh norm bezopasnosti ONB-2011. *Radiatsiya i risk*. – 2013. – Vol. 22. – No. 1. – P. 47–61
  30. Andersson P., Beaugelin-Seiller K., Beresford N.A. et al. Numerical benchmarks for protecting biota from radiation in the environment: proposed levels, underlying reasoning and recommendations. PROTECT Deliverable 5. EC contract number: 036425 (FI6R). – 2008. – 112 p.

## СЕМЕЙ СЫНАҚ ПОЛИГОНЫ АУМАҒЫНДАҒЫ СУ АЙДЫНДАРЫНДАҒЫ ӨСІМДІКТЕРДІҢ ДОЗАЛЫҚ ЖҮКТЕМЕЛЕРІН БАҒАЛАУ

**А. К. Айдарханова\***, А. В. Топорова, А. С. Мамырбаева, Н. В. Ларионова

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

*\*Байланыс үшін E-mail: almira@nnc.kz*

Жұмыста Семей сынақ полигоны (ССП) аумағының техногендік және табиғи шығу тегі су айдындарында өсетін өсімдіктердің (су, ауа-су және жағалау) сәулелену дозаларын есептеу нәтижелері келтірілген. Сәулелену дозасының максималды жиынтық қуаты жерасты ядролық сынақтарын жүргізу кезінде штаттан тыс жағдайлардың нәтижесінде пайда болған техногендік су айдындарының жағалаудағы өсімдіктері үшін тәулігіне 0,08 мГр құрады. Осы өсімдік түрлері үшін тәулігіне 0,01–10 мГр доза қуаттылығының диапазоны үшін радиологиялық қорғау жөніндегі халықаралық комиссияның басылымында қандай да бір әсердің көрінісі бойынша ақпараттың жоқтығы туралы айтылады. Алынған мәліметтер негізінде ССП су айдындарын радиоэкологиялық зерттеу негізінде есептелген өсімдіктердің сәулелену дозалары әртүрлі әдеби деректер бойынша «шекті дозаның» шекті деңгейінен едәуір төмен екендігі анықталды. Алынған нәтиже ССП аумағындағы су айдындарының экожүйесінің жай-күйіне қауіптің (қатердің) жоқтығын көрсетеді.

***Түйінді сөздер:*** Семей сынақ полигоны, дозасы, өсімдіктері, техногендік шыққан су айдындары, табиғи көлдер.

## ASSESSMENT OF DOSE LOADS OF WATER BODIES PLANTS AT THE SEMIPALATINSK TEST SITE TERRITORY

**A. K. Aidarkhanova\***, A. V. Toporova, A. S. Mamyrbayeva, N. V. Larionova

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

*\*E-mail for contacts: almira@nnc.kz*

The paper presents results calculated for radiation exposure of plants (aquatic, aero-aquatic and coastal) growing at man-made and naturally occurring water bodies at the Semipalatinsk Test Site (STS). The peak overall exposure dose rate was 0.08 mGy/day for coastal plants of man-made water bodies that resulted from off-normal situations during underground nuclear tests. A publication by the International Commission on Radiological Protection says that there is no information on the manifestation of any effects for the dose rate range of 0.01 to 10 mGy/day for these plant species. Based upon findings, exposure doses to plants calculated from the radioecological survey of STS water bodies were found to be well below the threshold level of the ‘dose limit’ from different reported data. The output indicates that nothing threatens (endangers) the ecosystem health of STS water bodies.

***Keywords:*** Semipalatinsk Test Site, dose, plants, reservoirs of man-made origin, natural lakes.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-166-177>

УДК 621.039.5

## АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ВНЕДРЕНИЯ ГЕНЕРИРУЮЩИХ МОЩНОСТЕЙ НА БАЗЕ МАЛЫХ МОДУЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН

Д. Б. Зарва<sup>1</sup>, В. А. Витюк<sup>1</sup>, В. А. Поспелов<sup>2</sup>, С. А. Мукенева<sup>1\*</sup>, М. Б. Шарипов<sup>1</sup>, А. В. Гулькин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Национальный ядерный центр Республики Казахстан, Курчатов, Казахстан*

<sup>2</sup> *Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан*

\*E-mail для контактов: [mukeneva@nnc.kz](mailto:mukeneva@nnc.kz)

Гарантированное и надежное удовлетворение внутренних потребностей в необходимом объеме энергии в долгосрочный период является крайне важной задачей для любого государства. Для современных условий Казахстана эта задача приобретает особую значимость и актуальность, так как основные источники генерации энергии в стране базируются на угольных тепловых энергетических станциях, доля которых в структуре генерации в настоящее время составляет свыше 70%. Имеющиеся тепловые энергетические станции имеют высокую степень изношенности и оказывают негативное влияние на экологическую ситуацию в целом.

Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан рассматривается как долгосрочный источник производства экологически чистой энергии, который позволит решить вопросы диверсификации энергетического сектора, обеспечить энергетическую безопасность и независимость страны на длительный период времени, а также обеспечить достижение углеродной нейтральности в максимально сжатые сроки.

Одним из основополагающих направлений развития современной атомной энергетики в мире является продвижение технологий малых модульных реакторов (ММР). Настоящая работа посвящена обзору и анализу имеющихся на сегодняшний день проектов ММР, а также предварительному анализу условий, перспектив и критериев для их внедрения в Республике Казахстан.

**Ключевые слова:** атомная энергетика, АЭС, ММР, углеродная нейтральность, атомные энергетические технологии.

### ВВЕДЕНИЕ

Единая электроэнергетическая система Республики Казахстан (ЕЭС РК) представляет собой совокупность электрических станций, линий электропередач и подстанций, обеспечивающих энергоснабжение потребителей страны. ЕЭС Казахстана условно состоит из трех зон: Северной, Южной и Западной, при этом она обладает рядом ключевых особенностей:

– Размещение крупных генерирующих источников, вблизи топливно-энергетических ресурсов – угля в северном, газа в западном, водных ресурсов в юго-восточных регионах;

– Высокая концентрация генерирующих мощностей (свыше 7000 МВт в Павлодарской области) и удаленными от генерации центрами электрических нагрузок потребителей;

– Протяженные линии электропередач напряжением 220–500 кВ с пропускной способностью электрических сетей, определяемой устойчивостью параллельной работы энергоузлов.

Структура электропотребления в Республике Казахстан имеет характерные особенности. Доминирующие позиции занимает промышленность, доля которой составляет 56–57% от суммарного электропотребления. Коммунально-бытовое потребление составляет относительно низкую долю – 20–23%.

Структура электропотребления РК по зонам в целом всегда имела существенные различия. Доля промышленности по Северному и Западному Казахстану, как правило, составляла более 60% при доле ком-

мунально-бытового потребления, не превышающей 20%. В Южном Казахстане доля промышленности, как правило, ниже 40%, при более высокой доле коммунально-бытового потребления ≈35% [1].

Данные особенности структуры энергопотребления РК позволяют сделать вывод о том, что в структуре генерации должны преобладать источники, имеющие возможность генерировать энергию в базовом (постоянном) режиме, вместе с этим, обязательства РК по достижению углеродной нейтральности к 2060 году диктуют необходимость постепенного ухода от «классической» генерации на основе углеводородного топлива к перспективным безуглеродным источникам энергии.

Удаленность крупных источников генерации от центров электрических нагрузок потребителей, а также конечная пропускная способность линий электропередач приводит к необходимости децентрализации источников генерации. Учитывая значительную долю возводимых ВИЭ, а также долю коммунально-бытовых потребителей как представителей переменной нагрузки, к альтернативным источникам генерации с другой стороны предъявляются также определенные контртребования по обеспечению маневренности, т.е. возможности обеспечения режима следования за нагрузкой.

Возможностью обеспечения децентрализации генерации в определенном масштабе, а также обеспечения как базового, так и маневренного режима работы в совокупности обладают перспективные АЭС и

АТЭС на базе ММР. Выгодное отличие таких источников генерации от имеющих сходные характеристики в плане обеспечения режимов работы газовых энергетических станций состоит в независимости района их размещения от наличия топлива, а также низкая зависимость стоимости их генерации от изменения цен на топливо, что делает ММР привлекательными с точки зрения внедрения их в структуру генерации страны, в том числе в качестве замещения выбывающих из эксплуатации тепловых электрических станций, особенно в районах со слаборазвитой сетевой инфраструктурой.

#### **ОЦЕНКА ПРЕИМУЩЕСТВ И АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ВНЕДРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ НА БАЗЕ ММР В РК**

В настоящее время в Республике Казахстан имеются все необходимые предпосылки для развития собственной атомной энергетической программы и строительства АЭС, включая развитую урановую промышленность (наличие урановых рудников, завода по производству компонентов ядерного топлива), развитую научно-техническую базу (наличие 3 действующих исследовательских реакторов, а также других установок), квалифицированные кадры и т.д.

В целом можно выделить следующие основные преимущества развития атомной энергетики в РК:

- Диверсификация генерирующих мощностей и создание долгосрочных источников энергии (60–80 лет) с целью обеспечения энергетической безопасности страны;
- Оптимизация использования углеводородного сырья (развитие нефтехимии и экспорта) и урановых ресурсов (создание производства ядерного топлива);
- Повышение технологического уровня и создание высокотехнологичных отраслей экономики РК, развитие научно-технического потенциала страны;
- Улучшение экологической ситуации за счет использования АЭС, не имеющих выброс углекислого газа и продуктов горения.

Вместе с этим, строительство АЭС большой мощности требует учета ряда следующих, довольно чувствительных факторов:

- Высокая капиталоемкость проекта по созданию АЭС, относительно длительный срок до запуска первого энергоблока;
- Необходимость решения вопросов обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом;
- Неоднозначное отношение общественности к вопросам строительства АЭС в РК (радиофобия).

Ожидается, что АЭС и АТЭС на базе ММР в целом будут в несколько меньшей степени подвержены вышеуказанным проблемам атомной энергетики в целом, в силу их сравнительно невысокой установленной мощности, снижения сроков и капитальных затрат на их внедрение за счет расширения границ заводского цикла производства реакторных установок и основного технологического оборудования. Тем не

менее, первые внедряемые ММР скорее всего будут обладать относительно низкой удельной экономической эффективностью, по причине необходимости покрытия сравнительно высоких затрат на их разработку и внедрение.

По классификации МАГАТЭ малые модульные реакторы – это современные ядерные реакторы мощностью до 300 МВт (эл.) на энергоблок, что составляет примерно одну треть от генерирующей мощности традиционных ядерных энергетических реакторов [2].

На сегодняшний день в мире в разработке находится около 70 концепций малых модульных реакторов [3], два ММР находятся на продвинутом этапе строительства (АСР100, CAREM25) и два на стадии эксплуатации (КЛТ-40С, HTR-PM), на стадии лицензирования и принятия решения о строительстве еще более двенадцати ММР.

Большое разнообразие конструкций ММР, разрабатываемых в настоящее время в странах-членах АЯЭ, подразумевает не только возможности, но и потенциальные проблемы. Несмотря на очевидное существование консенсуса, согласно которому только некоторые из имеющегося длинного перечня технологий будут в конечном счете внедрены в промышленном масштабе, позиции расходятся в отношении того, когда, каким образом и кем должны приниматься решения о выборе технологий, подлежащих развитию в будущем или запуску в серийное производство [4].

#### **ПРОЕКТЫ ММР**

На основе проведенного анализа представленных на сегодняшний день проектов ММР в мире, а также ряда специфических критериев, определенных авторами данной работы, был составлен перечень ММР для изучения перспектив их внедрения в РК.

##### ***КЛТ-40С (Россия)***

Реактор КЛТ-40С [5, 7, 9, 10] разработан для плавучей атомной электростанции (ПАТЭС – FNPP) для обеспечения мощности 35 МВт (эл.) на модуль. Конструкция основана на судовой двигательной установке третьего поколения КЛТ-40 и представляет собой усовершенствованную версию реактора, обеспечивающую длительную эксплуатацию атомных ледоколов в более жестких условиях по сравнению со стационарной атомной электростанцией (АЭС). АЭС с реактором КЛТ-40С может быть изготовлена на верфях и доставлена на объекты полностью собранной, протестированной и готовой к эксплуатации. Нет необходимости развивать транспортные связи, линии электропередачи или подготовительную инфраструктуру, необходимую для наземных АЭС, и существует высокая степень свободы в выборе места для АЭС, поскольку она может быть пришвартована в любом прибрежном регионе.

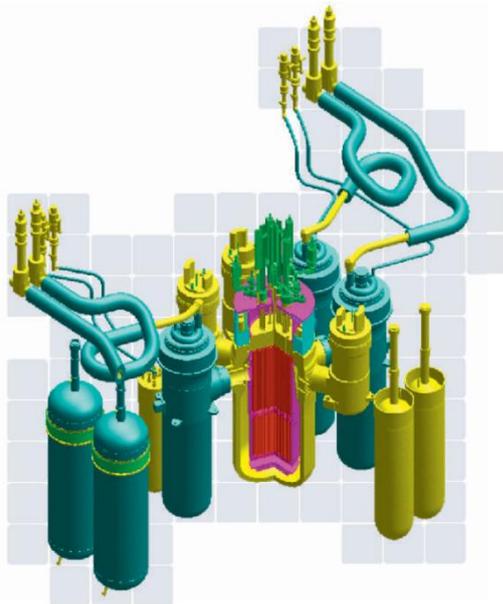


Рисунок 1. КЛТ-40С

Реактор КЛТ-40С относится к типу корпусных реакторов с водой под давлением, он аналогичен более крупным реакторам ВВЭР. Тепловая мощность реактора составляет 150 МВт. Реакторная установка ПАТЭС ММ по проекту должна выдавать около 40 МВт электрической мощности и 146 Гкал/час тепловой энергии. Работает реактор на урановом топливе с довольно высоким для гражданской энергетики обогащением – до 18,5%. Прототип КЛТ-40 работал на топливе, обогащённом до 40%.

#### **NuScale (США)**

NuScale Power Module (NPM) [5, 6, 7, 16] представляет собой небольшой реактор под давлением с водяным охлаждением (PWR). Установка NuScale масштабируема и может быть построена для размещения различного количества модулей в соответствии с потребностями заказчика в энергии. NPM мощностью 77 МВт (эл) обеспечивает мощность с шагом, который может быть увеличен до 925 МВт (эл) брутто в одной установке с двенадцатью модулями. Конфигурация из двенадцати модулей является эталонным размером установки для проектирования и лицензирования. Каждый NPM представляет собой автономный модуль, который работает независимо от других модулей в многомодульной конфигурации. Управление всеми модулями осуществляется из единой диспетчерской. Важные конструктивные особенности установки включают компактный модуль заводского изготовления, поток теплоносителя с естественной циркуляцией для всех режимов эксплуатации, защитную оболочку высокого расчетного давления, использование устоявшейся технологии легководных реакторов и разработку проекта на основе испытаний.

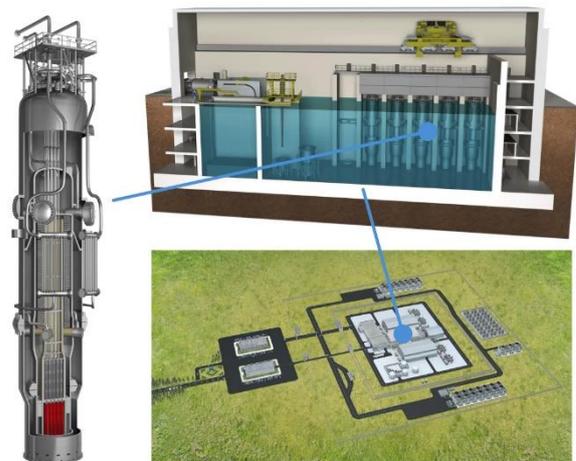


Рисунок 2. Установка NPM

Реактор высотой 20 м и диаметром 2,7 м находится внутри контейнента высотой 21,6 м и диаметром 4,5 м. В корпусе реактора расположена активная зона, состоящая из 37 топливных сборок (топливо:  $UO_2$ , до 4,95%) и кластеров управляющих стержней. Реактор и контейнмент размещены внутри заполненной водой бассейна, который находится ниже уровня земли. Реактор работает с использованием принципов естественной циркуляции. КИУМ установки составляет более 95%. Транспортировка модуля весом около 700 т в общей сложности может осуществляться с завода в трех сегментах с использованием автомобильного, железнодорожного или морского транспорта. Отработавшее топливо хранится в бетонном бассейне, облицованном нержавеющей сталью, рядом с реакторным бассейном. Его расположение ниже уровня земли значительно снижает вероятность потери охлаждающей воды. Бассейн отработавшего топлива NuScale обеспечивает хранение ОЯТ до 10 лет, а также временное хранение новых топливныхборок. Объем воды в бассейне обеспечивает примерно 150 дней пассивного охлаждения отработавших топливныхборок после потери всей электроэнергии без необходимости в дополнительной воде. График строительства составляет 28,5 месяцев от первого бетона до пуска.

На сегодняшний день планируется реализация проекта Carbon Free Power Project (CFPP) – первого проекта АЭС с ММР типа NuScale, которая будет построена на площадке Национальной лаборатории Айдахо Министерства энергетики США вблизи города Айдахо-Фолс и будет использовать шесть модулей NuScale мощностью 77 МВт каждый для выработки 462 МВт электроэнергии. Начало эксплуатации малой АЭС запланировано на 2029 год, а энергетическая компания Utah Associated Municipal Power Systems работает над тем, чтобы подать заявку на получение лицензии на строительство и эксплуатацию в Комиссию по ядерному регулированию США в январе 2024 года.

### ***BWRX-300 (США)***

BWRX-300 [3, 6, 7] – это кипящий водяной реактор нового поколения мощностью 300 МВт. Высочайшая безопасность реактора обеспечивается возможностью охлаждать остаточное тепло топлива большим объемом воды над реактором, без использования электроэнергии и вмешательства человека. Латинская буква X в названии модели указывает на то, что это десятое поколение кипящих водяных реакторов GE Hitachi. Главным достоинством технологии является ускоренный процесс строительства с использованием стальных строительных модулей вместо залитого бетона.

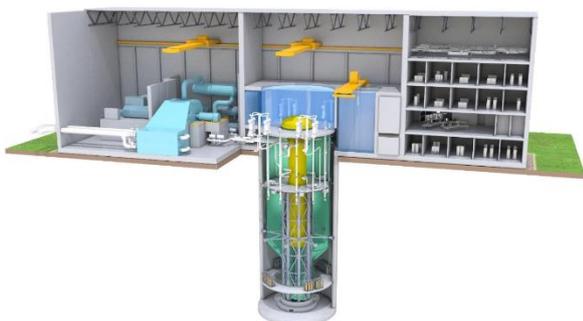


Рисунок 3. BWRX-300

Реактор представляет собой упрощенную версию кипящего реактора ESBWR. На новый проект реактора распространяются все лицензии, полученные на проект ESBWR (Комиссия США по ядерному регулированию выдала лицензию на проектирование ESBWR в 2014 году). Строительство реактора BWRX-300 потребует примерно на 50% меньше металла и бетона, чем строительство ESBWR. В проектировании нового реактора были также использованы наработки, полученные в ходе работы над созданием проекта кипящего реактора ABWR в Великобритании. В проекте BWRX-300 предусмотрены естественная циркуляция теплоносителя, небольшой сухой подземный контейнер, пассивные системы управления.

На данный момент проект модульного реактора BWRX-300 выбран для строительства в Канаде, Эстонии, США, Швеции и Скандинавии. Польша, и другие европейские страны также рассматривают данный вариант ММР как один из наиболее перспективных к строительству.

### ***ACP-100 (Китай)***

Проект ACP-100 [3, 11] – это интегральный легководный реактор под давлением. Его назначение – комбинированное производство тепла, электроэнергии и пресной воды. Тепловая мощность реактора (одного модуля) составляет 310 МВт, электрическая – 100 МВт. Количество модулей на площадке варьируется от двух до шести. Максимальная проектная производительность одного модуля по теплу составляет 1000 ГДж/ч. Максимальная проектная произво-

дительность модуля по пару – 420 т/ч. В проект включены пассивная система охлаждения активной зоны и пассивная система отвода остаточного энерговыделения. Перегрузка производится раз в два года, проектный срок службы – 60 лет. Сроки строительства – менее трёх лет. Давление в первом контуре – 15 МПа. Циркуляцию в первом контуре обеспечивают четыре насоса. В проекте используется 18 парогенераторов OTSG (Once-Through Steam Generators).

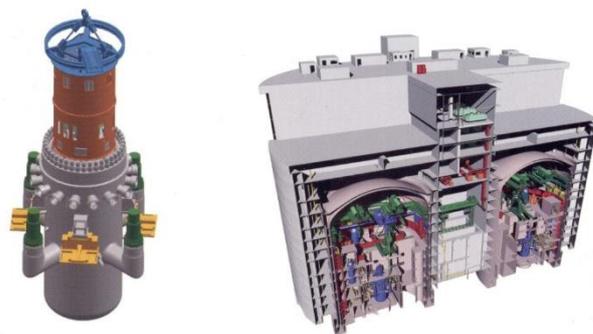


Рисунок 4. ACP-100

13 июля 2021 года официально началось строительство демонстрационного проекта малого модульного реактора (SMR) ACP100 на АЭС «Чанцзян» на китайском острове Хайнань. Китайская национальная ядерная корпорация (CNNC) заявила, что проект станет первой в мире наземной коммерческой малой АЭС. Многоцелевой реактор с водой под давлением – предназначен для производства электроэнергии, отопления, производства промышленного пара и опреснения морской воды. Окончание строительства планируется в 2026 году.

### ***CAREM-25 (Аргентина)***

CAREM-25 [3, 12, 14] представляет собой интегральный тип PWR, установленной мощностью 32 МВт (эл), или 100 МВт (тепл.). Авторы концепции CAREM относят его к четвёртому поколению реакторов. Проект разработан в качестве источника энергии для электроснабжения регионов с малым потреблением. Также может быть использован для работы опреснительной установки.

Блок CAREM состоит из трех модулей. Первый, самый большой, – это реактор в защитной оболочке с водяной рубашкой, бассейны отработавшего топлива и оборудование для аварийного охлаждения. Второй модуль с неядерным оборудованием содержит турбогенератор, конденсатор и систему очистки воды. Третий модуль – центр управления. Электрическая мощность CAREM предполагалась более высокой, до 100–150 МВт при естественной циркуляции охладителя в первом контуре. Но спроектированным параллельно реакторам CAREM мощностью до 150 МВт естественной циркуляции для охлаждения уже будет недостаточно и они потребуют использования насосов.

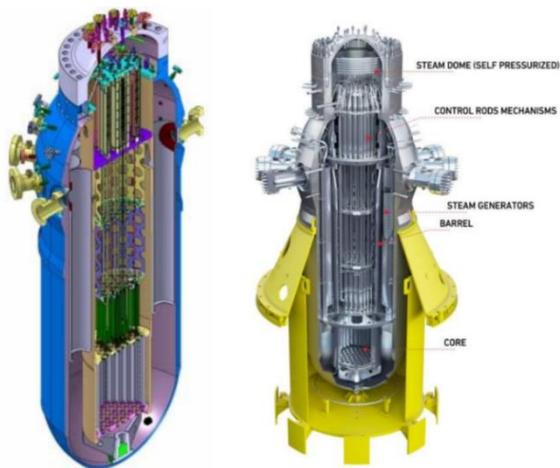


Рисунок 5. CAREM-25

Корпус реактора CAREM диаметром 3,2 метра и высотой 11 метров. В нем располагаются 12 вертикальных парогенераторов, производящих перегретый пар. CAREM работает на стандартном для водородных реакторов топливе с обогащением 3,1% или 3,4%, с выгорающим поглотителем из оксида гадолиния  $Gd_2O_3$ . Активная зона CAREM-25 набирается из 61 шестигранной топливной кассеты. В топливной кассете 108 твэлов и твэгов, 18 стержней системы управления и защиты из поглощающего сплава серебра, индия и кадмия и один инструментальный канал. Топливная кампания – 510 эфф. суток при пятидесятипроцентной перегрузке активной зоны. Контейнер CAREM-25 выполнен из напряженного бетона и облицован нержавеющей сталью. В CAREM-25 имеются пассивная (основная) и активные (резервные) системы безопасности. В случае тяжелой аварии, даже при бездействии операторов и в отсутствие внешнего электропитания, активная зона «продержится» без повреждений 36 часов. Все это время остаточное энерговыделение отводится по принципу изолирующего конденсатора. Активная зона, гидравлические приводы органов регулирования, и двенадцать протрубных вертикальных парогенераторов (с перегревом пара) расположены в одном корпусе. В первом контуре – естественная циркуляция.

На данный момент возобновлены работы по строительству, подписан контракт на завершение основных бетонных работ реактора малой мощности CAREM-25.

#### **SMART (Южная Корея)**

Название реактора расшифровывается как System-integrated Modular Advanced Reactor. Это корпусной легководный реактор тепловой мощностью 330 МВт [3, 15]. В режиме выработки электроэнергии станция с таким реактором имеет мощность 90 МВт. В режиме работы как опреснительной станции, блок с реактором SMART будет выдавать до 40 тысяч тонн питьевой воды ежедневно. Ещё одно возможное применение SMART – отопление ближайших районов.

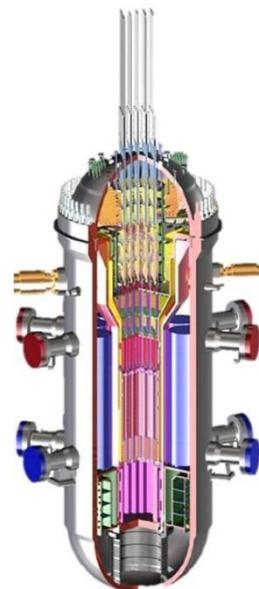


Рисунок 6. SMART

В проекте SMART сочетаются как проверенные технологии, как и инновационные решения. К первым относятся, например, использование стандартной квадратной топливной кассеты  $17 \times 17$  с топливом из диоксида урана, наличие большого сухого контейнента, конструкция приводов СУЗ, управление реактивностью с использованием стержней и борной кислоты. Среди инновационных решений выделяют интегральную компоновку – все основные компоненты первого контура находятся внутри корпуса реактора. АСММ SMART активно использует модульный принцип, что облегчает её строительство. Системы управления станцией полностью цифровые.

В 2020 году Министерство науки и информационных технологий Южной Кореи (MSIT) подписало соглашение с основным центром инновационных энергетических проектов Саудовской Аравии – Парком атомной и возобновляемой энергии имени короля Абдуллы (KACARE). Предметом соглашения является создание совместного предприятия по строительству в Саудовской Аравии реактора малой мощности по южнокорейскому проекту.

#### **РИТМ-200Н (Россия)**

Прототипом РИТМ-200Н [3, 6, 7, 8, 9] является реакторная установка РИТМ-200 для универсальных атомных ледоколов нового поколения, разработанная специалистами ОКБМ. В новом проекте применены решения, базирующиеся на уникальном опыте создания и эволюционном совершенствовании реакторных установок малой мощности. РУ РИТМ-200Н обладает высокими технико-экономическими показателями, которые отвечают современным требованиям безопасности и экологии. Номинальная электрическая мощность реактора РИТМ-200Н – 55 МВт, тепловая – 190 МВт, срок службы – 60 лет с возможностью продления.



Рисунок 7. РИТМ-200Н

Реактор выполнен по интегральной схеме, что обеспечивает объединение основного оборудования первого контура в едином корпусе и сокращение массогабаритных характеристик. Герметичный первый контур обеспечивает высокую безопасность и уменьшение радиационного воздействия на персонал, а в совокупности с отсутствием борного регулирования значительно сокращает образование радиоактивных отходов (РАО): объем жидких РАО за кампанию (5–6 лет) не превышает 20 т.

Топливная кампания активной зоны реактора РИТМ-200Н, составляющая 5-6 лет, значительно сокращает число ядерно-опасных работ по перегрузке ядерного топлива и образования отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), которое выдерживается в пристанционном бассейне четыре года и затем вывозится в контейнеры для дальнейшего с ним обращения.

К 2028 году в Якутии «Росатом» вместе с местными властями планируют построить атомную станцию малой мощности на основе РИТМ-200Н.

#### **UK SMR (Великобритания)**

Проект UK SMR [3, 6, 7] относится к проектам реакторов средней мощности, его электрическая мощность составляет 443 МВт(э) при тепловой мощности 1276 МВт(т). Реактор UK SMR представляет собой легководный реактор под давлением. Реакторная установка трёхпетлевая, двухконтурная, насосы первого контура центробежного типа.

Обогащение урана находится в пределах, доступных для коммерческих легководных реакторов – до 4,95%. Кампания реактора – от 18 до 24 месяцев. Максимальная глубина выгорания – 55–60 ГВт·сут/т.

Системы безопасности предполагаются как активные, так и пассивные. Проектный срок службы реактора – 60 лет. Парогенератор вертикальный, с U-образными трубками. Среди отличительных черт проекта называются компактная площадка, (блок-) модульный подход к строительству, а также «аскетичные и функциональные внешние системы, устойчивые к опасностям».



Рисунок 8. UK SMR

В проекте UK SMR предусмотрены максимально возможные стандартизация и серийность (повторяемость). Срок изготовления блок-модулей для одного блока – 500 дней, причём модульный подход минимизирует сроки строительства на площадке.

Транспортировка блок-модулей возможна любыми путями – автодороги, железные дороги, водные пути. В частности, из-за этого условия диаметр корпуса реактора UK SMR был ограничен 4,5 метрами, чтобы иметь возможность перевозить его по британским железным дорогам.

В 2020 году британская компания Rolls-Royce подписала меморандум о взаимопонимании (MOU) с американской компанией Exelon Generation с целью раскрытия потенциала Exelon для эксплуатации малых АЭС как в Великобритании, так и за рубежом. Exelon Generation будет использовать свой опыт эксплуатации, чтобы помочь Rolls Royce в разработке и развертывании программы малых модульных АЭС (SMR) в Великобритании.

#### **ВБЭР-300 (Россия)**

ВБЭР-300 [3, 6, 8, 9] относится к наиболее освоенному в мировой практике классу корпусного водородного реактора. Проектная концепция ВБЭР-300 основана на сочетании технологий и опыта создания и эксплуатации судовых ядерно-энергетических установок с решениями по активной зоне и топливному циклу АЭС с реакторами ВВЭР.

Тепловая мощность – 917 МВт. Реактор обеспечивает электрическую мощность энергоблока в конденсационном режиме до 325 МВт(э), в теплофикационном – около 215 МВт(э) с отпуском тепла в виде горячей воды до 460 Гкал/ч. Проектный срок службы – до 60 лет.

Блочное исполнение реактора отличается от реакторных установок, действующих АЭС отсутствием трубопроводов большого диаметра главного циркуляционного контура и, соответственно, аварийных классов больших и средних течей. При этом все корпуса

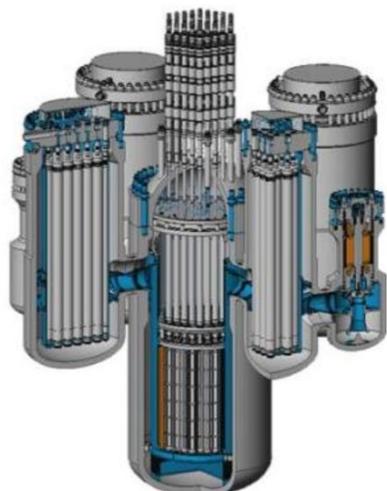


Рисунок 9. ВВЭР-300

основного оборудования установки – реактора, парогенераторов, главных циркуляционных насосов – свариваются между собой, образуя единый интегрированный корпус реакторного блока. Циркуляция теплоносителя первого контура по соединительным патрубкам основного тракта осуществляется по схеме «труба в трубе». За счет этого реакторный блок обладает повышенной прочностью и работоспособностью в условиях совместного воздействия эксплуатационных и сейсмических нагрузок.

Реакторная установка размещается в двойной герметичной защитной оболочке. Внутренняя металлическая оболочка диаметром 30 м обеспечивает герметичность внутреннего объема при всех режимах работы АЭС и проектируется на аварийное давление 0,5 МПа. Наружная оболочка – из монолитного железобетона, без системы предварительного натяжения арматуры – состоит из цилиндрической части и полусферического купола с толщиной 1,5 м. Ее строительные конструкции рассчитаны на внешние аварийные воздействия, в том числе падение самолета массой 20 т и воздушную ударную волну.

По уровню безопасности энергоблок с реактором ВВЭР-300 соответствует требованиям к перспективным атомным станциям поколения 3+, санитарно-защитная зона совпадает с периметром промплощадки. Это позволяет размещать его вблизи крупных городов, что имеет очень важное значение, поскольку практически все региональные энергоисточники задействованы для обеспечения тепла.

Проект ВВЭР-300 в прошлом рассматривался в качестве перспективного для строительства в Казахстане, в районе г. Актау.

#### ***HTR-PM (Kumai)***

HTR-PM [3, 13] представляет собой высокотемпературный газоохлаждаемый реактор (HTGR) и основан на прототипе реактора HTR-10. HTR-PM состоит из двух малых 250-мегаваттных реакторов, которые приводят в движение одну паровую турбину мощностью 210 МВт.

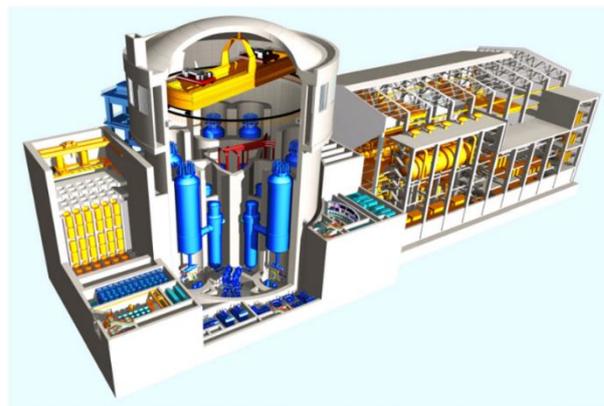


Рисунок 10. HTR-PM

В качестве теплоносителя используется гелий, а замедлителя – графит. В активную зону каждого реактора загружено более чем 245 000 сферических топливных элементов («камешков») диаметром 60 мм, содержащих по 7 г топлива, обогащенного до 8,5%. Каждый камешек-микротвэл имеет внешний слой графита и содержит около 12000 четырехслойных топливных частиц с керамическим покрытием, диспергированных в матрице из графитового порошка. Топливо обладает высокими характеристиками безопасности, и было доказано, что оно остается неповрежденным и продолжает сохранять радиоактивное содержимое при температурах до 1620 °С, что намного выше, чем температуры, которые могут возникнуть даже в экстремальных аварийных ситуациях, согласно данным Китайской ассоциации ядерной энергетики.

Работа над первой демонстрационной электростанцией началась в декабре 2012 года на АЭС Шидао Бэй в провинции Шаньдун. 9 декабря 2022 года проект HTR-PM достиг «первоначальной полной мощности».

#### **ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАССМАТРИВАЕМЫХ ПРОЕКТОВ ММР**

При проведении предварительного анализа рассматриваемых проектов ММР учитывались их следующие основные технико-экономические и технологические параметры [5–17]: наличие опыта международного строительства у разработчика технологии (страны происхождения), тип реактора, статус проекта на сегодняшний день (в стадии эксплуатации, сооружения, лицензирования, проектирования и т.д.), тип теплоносителя/замедлителя, тепловая мощность реактора, установленная электрическая мощность, способ охлаждения, давление теплоносителя (первый/второй контур), температура теплоносителя (на входе/выходе), тип топлива, обогащение топлива по U-235, количество ТВС в АЗ, среднее выгорание топлива, длительность топливной кампании, способ регулирования мощности и воздействия на реактивность, наличие и тип систем безопасности, проектный срок службы станции, площадь площадки за-

стройки, габаритные размеры и масса корпуса реактора, сейсмостойкость, допустимый диапазон изменения мощности и маневренность, подход к конечной стадии ЯТЦ, отличительные особенности, вероятность тяжелой аварии с повреждением АЗ, вероятность большого выброса РВ, сроки строительства, удельные капитальные вложения в пересчете на 1 кВт (эл), LCOE и др.

С целью оценки перспектив внедрения рассматриваемых проектов ММР в Республике Казахстан было проведено их предварительное ранжирование по следующим основополагающим критериям:

1. *Технология*: водо-водяной реактор на тепловых нейтронах (наиболее распространенная и отработанная технология).

2. *Исполнение*: наземное (исходя из специфики применимости реактора на территории Казахстана).

3. *Мощность*: 50–300 МВт (в рамках диапазона мощности ММР, но не менее 50 МВт для возможности использования в составе промышленных комплексов).

4. *Проработанность проекта*: стадия завершения процесса лицензирования, стадия строительства, эксплуатации (предпочтение референтной технологии, имеющей действующий прототип, или наиболее близкой к этому).

5. *Срок службы*: не менее 60 лет.

6. *Топливная кампания*: более 24 месяцев (периодичность перегрузок в среднем большая, чем для реакторов большой мощности).

7. *Обогащение топлива активной зоны*: не более 20% (в соответствии с требованиями по нераспространению).

8. *Безопасность*: сейсмостойкость (более 0,2 g), наличие пассивных элементов защиты, возможность естественной циркуляции теплоносителя.

*Финансово-экономические параметры* на данном этапе подробно не рассматривались, т.к. достоверных сведений, с учетом текущего статуса проработки

большинства проектов ММР, по данному вопросу не имеется. Критерии № 1, 2 и 3 приняты исключительными.

По итогам предварительного ранжирования, представленного в таблице, с учетом применения исключительных критериев, необходимо констатировать следующее:

– Принятие решения о внедрении АЭС и АТЭС на базе ММР в РК целесообразно только после появления положительного опыта эксплуатации рассматриваемых типов энергоблоков.

– На данном этапе для рассмотрения возможности внедрения в РК могут быть рекомендованы реакторы: АСР100, SMART, BWRX-300, NuScale, ВБЭР-300 и РИТМ-200Н.

– В случае появления спроса на реакторы с возможностью генерации высокопотенциального тепла для решения соответствующих прикладных задач в настоящее время можно рекомендовать к рассмотрению реактор HTR-PM.

– При появлении положительного опыта строительства и эксплуатации, а также подтверждения удовлетворяющих условиям РК экономических характеристик, для обеспечения производства энергии в среднем мощностном диапазоне (300–600 МВт) к рассмотрению может быть рекомендован реактор UK SMR.

При проведении последующих исследований с целью рассмотрения возможности внедрения конкретных типов энергоблоков необходимо придерживаться принципа унификации. Предпочтительным является выбор варианта серийного строительства однотипных блоков (один поставщик технологий, тип реактора). В этом случае достигается эффект снижения величины капитальных затрат (за счет увеличения эффективности проведения строительно-монтажных работ) и эффект снижения стоимости производства электроэнергии на каждом последующем блоке.

*Таблица. Предварительное ранжирование проектов ММР*

Критерий	КЛТ-40С	АСР100	CAREM25	HTR-PM	SMART	РИТМ-200Н	BWRX-300	NuScale	UK SMR	ВБЭР-300
Технология	+	+	+	искл.	+	+	+	+	+	+
Исполнение	искл.	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Мощность	искл.	+	искл.	+	+	+	+	+	искл.	+
Проработанность проекта	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
Срок службы	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+
Кампания	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+
Обогащения топлива активной зоны	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Безопасность:										
– сейсмостойкость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
– наличие пассивных элементов защиты	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
– возможность естественной циркуляции теплоносителя	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-
<b>ИТОГО</b>	<b>искл.</b>	<b>8</b>	<b>искл.</b>	<b>искл.</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>искл.</b>	<b>9</b>

Полученный опыт эксплуатации на первых АЭС и АТЭЦ на базе ММР позволит в будущем поддерживать максимально высокий коэффициент использования их установленной мощности – т.е. обеспечит максимально возможное время их работы на номинальной мощности. Это будет достигаться за счет лучшего понимания эксплуатационных вопросов, применения опыта и минимизации времени плановых остановок блоков для перегрузки топлива и планово-профилактических ремонтов оборудования.

Помимо экономических преимуществ, такой подход позволит оптимизировать процесс развития атомной энергетики с позиции создания нормативной базы, кадрового обеспечения для функционирования АЭС и АТЭЦ, обеспечить возможность оперативного обмена опытом эксплуатации, оперативным персоналом, запасными частями, оборудованием и технологиями для строительства и поддержки эксплуатации АЭС и АТЭЦ. Все эти аспекты будут унифицированы.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разработка и внедрение атомных энергетических источников на базе ММР является перспективным направлением развития атомной энергетики в мире. В последние годы спрос на ММР интенсивно растет. Тем не менее, в настоящее время построены и находятся в стадии эксплуатации только два проекта ММР – PWR КЛТ-40С в составе плавучей АЭС «Академик Ломоносов» (Россия) и HTGR HTR-PM (Китай). Учитывая специфику данных реакторов необходимо отметить что, они слабо подходят для покрытия потребностей и удовлетворения условиям РК.

Принятие решения о внедрении АЭС и АТЭЦ на базе ММР в РК целесообразно только после появления положительного опыта эксплуатации наиболее подходящих для этого типов ММР, что ожидается в горизонте 2030-2035 гг. В настоящее время РК целесообразно сосредоточиться на развитии атомной энергетики на базе реакторов большой мощности, для чего уже существуют все необходимые возможности и предпосылки. Вместе с этим, перспективе внедрения ММР в РК также должно уделяться необходимое внимание. Необходимо планомерно и систематически анализировать тенденции и перспективы развития ММР, проводить соответствующие углубленные и масштабные исследования инфраструктуры и условий РК для обеспечения готовности строительства АЭС и АТЭЦ на базе ММР, как только это станет целесообразным и возможным (после появления референтных ММР, удовлетворяющих необходимым специфическим условиям).

В числе первоочередных задач, решаемых в данных исследованиях, необходимо выделить оценку в потребности и разработку плана внедрения атомных энергетических источников в РК на перспективу (включая замещение выбывающих и вновь планируемых к строительству угольных энергетических станций, и иных источников энергии с существенной

эмиссией парниковых газов). В рамках разработки плана предлагается в первую очередь рассмотреть районы, обладающие слаборазвитой электросетевой инфраструктурой, поскольку очевидным преимуществом внедрения ММР является децентрализация энергоснабжения и сокращение затрат на создание сетевой инфраструктуры. На базе данного плана становится возможным проведение углубленных исследований предполагаемых районов строительства с точки зрения возможности размещения в них АЭС и АТЭЦ на базе ММР, а также выделение в группе перспективных ММР конкретных типов, удовлетворяющих сформулированным в плане требованиям по установленной мощности единичного энергоблока и режимам работы реакторных установок.

Необходимо отметить, что не все проекты ММР могут быть рекомендованы к реализации в РК. Реакторы с быстрым нейтронным спектром имеют свою специфику эксплуатации и не могут быть рекомендованы к строительству в первую очередь по вопросам нераспространения. Перспективные типы реакторов на расплавах солей в настоящее время находятся в стадии разработки и имеют свои специфические проблемы, которые еще предстоит решить в обозримом будущем. Высокотемпературные газовые реакторы могут быть рассмотрены в качестве источников тепловой мощности в прикладных областях (производство водорода и т.п.). В рамках данной работы к строительству в РК в основном рекомендованы реакторы типа PWR, как обладающие наиболее обширным и длительным положительным опытом эксплуатации.

К сожалению, проведение адекватного экономического анализа проекта по строительству АЭС и АТЭЦ на базе ММР в настоящее время не представляется возможным. Это связано с отсутствием достоверных экономических и эксплуатационных данных (и соответствующего подтвержденного опыта эксплуатации). Необходимо отметить, что первые проекты ММР скорее всего будут иметь неоптимальные экономические показатели (высокие капитальные затраты на единицу удельной мощности) по отношению к предлагаемым сегодня реакторам большой мощности, поскольку в их стоимости будут учтены все соответствующие затраты на разработку, проведение различных НИР и ОКР и внедрение. В дальнейшем, за счет широкого охвата номенклатуры основного технологического оборудования реакторных установок, производимого в заводских условиях и сокращения в этой связи сроков сооружения энергетических станций в целом, стоимость строительства АЭС и АТЭЦ на базе конкретного типа ММР будет интенсивно снижаться.

При рассмотрении возможности внедрения в РК конкретных типов энергоблоков на базе ММР необходимо придерживаться принципа унификации. Предпочтительным является выбор варианта серийного строительства однотипных блоков (один поставщик технологий, тип реактора). Таким образом,

определенным преимуществом будут обладать линейки ММР имеющие в наличии РУ с различной установленной мощностью или возможность их гибкого масштабирования в рамках одной строительной площадки (единого ядерного острова) для покрытия как можно большего мощностного диапазона. Вместе с этим, необходимо принимать во внимание вопросы перспективы передачи технологий по производству топлива в РК.

*Одним из вопросов проводимых исследований по перспективе развития и внедрения ММР в РК может быть изучение целесообразности создания в РК специализированного технологического парка по производству и испытаниям ММР и/или их основного технологического оборудования в сотрудничестве с одним из обладателей соответствующей технологии. Такой технологический парк может быть создан, к примеру, на базе РГП НЯЦ РК, где уже имеется существенный задел по необходимой инфраструктуре и кадровому обеспечению.*

#### Финансирование

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Проект программно-целевого финансирования BR21882185 «Исследования в поддержку создания и безопасного функционирования атомной электростанции в Республике Казахстан»).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Прогнозный энергетический баланс Республики Казахстан до 2035 года / 1521-09. – Т. 1. – Версия V04. – ТОО «ESR».
2. Международное агентство по атомной энергии: офиц. сайт. – URL: <https://www.iaea.org/> (дата обращения 10.10.2023).
3. Advances in small modular reactor technology developments. / IAEA Advanced Reactors Information System (ARIS): офиц. сайт. – URL: <http://aris.iaea.org/>. – 2020.
4. Малые модульные реакторы: проблемы и перспективы / ОЭСР: Развитие и экономика ядерных технологий. – АЯЭ. – № 7560. – 2020.
5. Merkulov, V. Analysis of small modular reactor technologies and socio-economic aspects of their application in the Russian Arctic in the era of digital transformation / V. Merkulov, N. Didenko, D. Skripnuk, S. Kulik // URL: [https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2023/39/e3sconf\\_transsiberia2023\\_10011.pdf](https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2023/39/e3sconf_transsiberia2023_10011.pdf). – E3S Web of Conferences 402. – 10011. – 2023.
6. Touré, A. Comparative assessment of SMR technologies / A. Touré, P. Monette // URL: <https://fermi.ee/wp-content/uploads/2020/02/10.20-tractebel-smrs-comparative-assessment-20200128.pdf>. – 2020.
7. Small Modular Reactors: A new nuclear energy paradigm / the IAEA platform on small modular reactors and their applications. – URL: <https://smr.iaea.org>.
8. Соловьев, С.Л. Какие АСММ нам нужны? / С.Л. Соловьев; РОСЭНЕРГОАТОМ. – ВНИИАЭС. – Обнинск, 13 октября 2022 г.

9. Петрунин, В. В. Реакторные установки для атомных станций малой мощности / В. В. Петрунин; Вестник РАН, 2021. – Т. 91. – № 6. – С. 528–540.
10. Ожаровский, А. Балтийская АЭС: «перепроектирование» или смерть? / URL: <https://bellona.ru/2013/05/28/baltiyskaya-aes-pereproektirovanie/>. – 2013
11. Bin, XU CNNC's ACP100 SMR: Technique Features and Progress in China / XU Bin; 13th INPRO Dialogue Forum on Legal and Institutional Issues in the Global Deployment of Small Modular Reactors. – IAEA Headquarters. – Vienna. – 18-21 October 2016.
12. Delmastro, Dario F. Design and Technology Development of CAREM for Near-term deployment, and the Status of the construction of CAREM25 prototype / Dario F. Delmastro; Gerencia de Ingeniería. - First Meeting of the Technical Working Group for Small Modular Reactor (TWG-SMR). – Vienna. – April 2018.
13. Zhang, Z. Current status and technical description of Chinese 2x250 MWth HTR-PM demonstration plant / Zuoyi Zhang, Zongxin Wu и [др.] // Nuclear Engineering and Design. – Т. 239. – Вып. 7. – С. 1212–1219.
14. Magana, H. B. CAREM Prototype Construction and Licensing Status / H. Boado Magana, D. F. Delmastro, M. Markiewicz и [др.]; Comisión Nacional de Energía Atómica Av. del Libertador 8250. – (1429) Capital Federal. – Argentina.
15. Salah Ud-Din Khan, Techno-Economic Assessment of Fuel Cycle Facility of System Integrated Modular Advanced Reactor (SMART) / Salah Ud-Din Khan, Zeyad Almutairi and Meshari Alanazi; Sustainability 2021. – Vol. 13(21). – P. 11815. – URL: <https://doi.org/10.3390/su132111815>
16. Weimar, Mark R. Techno-economic Assessment for Generation III+ Small Modular Reactor Deployments in the Pacific Northwest / Mark R. Weimar, Ali Zbib, Don Todd и [др.]; Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830. – Pacific Northwest National Laboratory Richland. – Washington 99354. – April 2021.
17. РОСАТОМ. – URL: <https://rosatomnewsletter.com/ru/2020/09/28/nuclear-flexibility/>

#### REFERENCES

1. Prognoznyy energeticheskiy balans Respubliki Kazakhstan do 2035 goda / 1521-09. – Vol. 1. – Version V04. – TОО “ESR”.
2. Mezhdunarodnoe agentstvo po atomnoy energii: oficial. site. – URL: <https://www.iaea.org/> (access date 10.10.2023).
3. Advances in small modular reactor technology developments. / IAEA Advanced Reactors Information System (ARIS): oficial site. – URL: <http://aris.iaea.org/>. – 2020.
4. Malye modul'nye reaktory: problemy i perspektivy / OESR: Razvitie i ekonomika yadernykh tekhnologiy. – AYAE. – No. 7560. – 2020.
5. Merkulov, V. Analysis of small modular reactor technologies and socio-economic aspects of their application in the Russian Arctic in the era of digital transformation / V. Merkulov, N. Didenko, D. Skripnuk, S. Kulik // URL: [https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2023/39/e3sconf\\_transsiberia2023\\_10011.pdf](https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2023/39/e3sconf_transsiberia2023_10011.pdf). – E3S Web of Conferences 402. – 10011. – 2023.
6. Touré, A. Comparative assessment of SMR technologies / A. Touré, P. Monette // URL: <https://fermi.ee/wp-content/>

- uploads/2020/02/10.20-tractebel-smrs-comparative-assessment-20200128.pdf. – 2020.
7. Small Modular Reactors: A new nuclear energy paradigm / the IAEA platform on small modular reactors and their applications. – URL: <https://smr.iaea.org>.
  8. Solov'ev, S.L. Kakie ASMM nam nuzhny? / S.L. Solov'ev; ROSENERGOATOM. – VNI AES. – Obninsk, 13 oktyabrya 2022 g.
  9. Petrunin, V. V. Reaktornye ustanovki dlya atomnykh stantsiy maloy moshchnosti / V. V. Petrunin; Vestnik RAN, 2021. – Vol. 91. – No. 6. – P. 528–540.
  10. Ozharovskiy, A. Baltiyskaya AES: “pereproektirovanie” ili smert? / URL: <https://bellona.ru/2013/05/28/baltiyskaya-aes-pereproektirovanie/>. – 2013
  11. Bin, XU CNNC's ACP100 SMR: Technique Features and Progress in China / XU Bin; 13th INPRO Dialogue Forum on Legal and Institutional Issues in the Global Deployment of Small Modular Reactors. – IAEA Headquarters. – Vienna. – 18-21 October 2016.
  12. Delmastro, Darío F. Design and Technology Development of CAREM for Near-term deployment, and the Status of the construction of CAREM25 prototype / Darío F. Delmastro; Gerencia de Ingeniería. - First Meeting of the Technical Working Group for Small Modular Reactor (TWG-SMR). – Vienna. – April 2018.
  13. Zhang, Z. Current status and technical description of Chinese 2x250 MWth HTR-PM demonstration plant / Zuoyi Zhang, Zongxin Wu i [dr.]; Nuclear Engineering and Design. – Vol. 239. – Issue 7. – P. 1212–1219.
  14. Magana, H. B. CAREM Prototype Construction and Licensing Status / H. Boado Magana, D. F. Delmastro, M. Markiewicz b i [dr.]; Comisión Nacional de Energía Atómica Av. del Libertador 8250. – (1429) Capital Federal. – Argentina.
  15. Salah Ud-Din Khan, Techno-Economic Assessment of Fuel Cycle Facility of System Integrated Modular Advanced Reactor (SMART) / Salah Ud-Din Khan, Zeyad Almutairi and Meshari Alanazi; Sustainability 2021. – Vol. 13(21). – P. 11815. – URL: <https://doi.org/10.3390/su132111815>
  16. Weimar, Mark R. Techno-economic Assessment for Generation III+ Small Modular Reactor Deployments in the Pacific Northwest / Mark R. Weimar, Ali Zbib, Don Todd i [dr.]; Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830. – Pacific Northwest National Laboratory Richland. – Washington 99354. – April 2021.
  17. ROSATOM. – URL: <https://rosatomnewsletter.com/ru/2020/09/28/nuclear-flexibility/>

## ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНДА ШАҒЫН МОДУЛЬДІК РЕАКТОРЛАР БАЗАСЫНДА ГЕНЕРАЦИЯЛАУ ҚУАТТАРЫН ЕНГІЗУ ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫН ТАЛДАУ

Д. Б. Зарва<sup>1</sup>, В. А. Витюк<sup>1</sup>, В. А. Поспелов<sup>2</sup>, С. А. Мүкенева<sup>1\*</sup>, М. Б. Шәріпов<sup>1</sup>, А. В. Гулькин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы, Курчатов, Қазақстан

<sup>2</sup> ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

\*Байланыс үшін E-mail: [mukeneva@nnc.kz](mailto:mukeneva@nnc.kz)

Ұзақ мерзімді кезеңде энергияның қажетті көлеміне деген ішкі қажеттілікті кепілді түрде және сенімді қанағаттандыру кез келген мемлекет үшін аса маңызды міндет болып саналады. Қазақстанның қазіргі жағдайы үшін бұл міндет ерекше маңызды және өзекті, өйткені елдегі энергия өндірудің негізгі көздері көмірмен жұмыс істейтін жылу электр станцияларына негізделген, қазіргі уақытта олардың генерация құрылымындағы үлесі 70%-дан асады. Қолданыстағы жылу электр станциялары жоғары дәрежеде тозған және жалпы экологиялық жағдайға теріс әсер етеді.

Қазақстан Республикасында атом энергетикасын дамыту энергетика секторын әртараптандыру мәселелерін шешуге, елдің энергетикалық қауіпсіздігі мен тәуелсіздігін ұзақ уақыт бойы қамтамасыз етуге, сондай-ақ барынша қысқа мерзімде көміртегі бейтараптығына қол жеткізуді қамтамасыз етуге мүмкіндік беретін экологиялық таза энергия өндірісінің ұзақ мерзімді көзі ретінде қарастырылады.

Әлемдегі қазіргі атом энергетикасын дамытудың негізгі бағыттарының бірі – шағын модульдік реактор (ШМР) технологияларын ілгерілету. Бұл жұмыс қазіргі қолда бар ШМР жобаларына шолу және талдау жасауға, сондай-ақ оларды Қазақстан Республикасында енгізу талаптарын, перспективалары мен критерийлерін алдын ала талдауға арналған.

**Түйін сөздер:** атом энергетикасы, АЭС, ШМР, көміртегі бейтараптығы, атомдық энергетикалық технологиялар.

**ANALYSIS OF THE PROSPECTS FOR IMPLEMENTATION OF POWER GENERATING FACILITIES  
BASED ON THE SMALL MODULAR REACTORS IN THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**D. B. Zarva<sup>1</sup>, V. A. Vityuk<sup>1</sup>, V. A. Pospelov<sup>2</sup>, S. A. Mukeneva<sup>1\*</sup>, M. B. Sharipov<sup>1</sup>, A. V. Gulkin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan*

<sup>2</sup> *RSE NNC RK Branch "Institute of Atomic Energy", Kurchatov, Kazakhstan*

*\*E-mail for contacts: mukeneva@nnc.kz*

The most vital task for any state is long-term guaranteed and reliable satisfaction of internal energy needs in the necessary amount. This task is becoming particularly valuable and critical in the modern context of Kazakhstan, since the main sources of energy generation are based at coal thermal power plants, whose share in the structure generation nowadays is over 70%. All existing thermal power plants are in a state of severely deterioration and have negative impact on the environment.

The development of atomic energy in the Republic of Kazakhstan is regarded as a long-term source for producing clean energy that will allow to solve all aspects of industry diversification, ensure energy safety and independence for a long period of time and achieve carbon neutrality in the shortest possible time.

Advancement of small modular reactors (SMR) is one of the fundamental directions of modern atomic energy development worldwide. This paper is devoted to overview and analysis of currently available SMR projects, along with a preliminary analysis of their conditions, perspectives, and criteria for their implementation in the Republic of Kazakhstan.

**Keywords:** *atomic energy, NPP, SMR, carbon neutrality, atomic energy technology.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-178-184>

УДК 004.42: 539.16: 614.876(574.41)

## РАЗРАБОТКА ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЗОВЫХ НАГРУЗОК НА НАСЕЛЕНИЕ В СЛУЧАЕ ПРОЖИВАНИЯ И ВЕДЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НА ТЕРРИТОРИИ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

**А. В. Топорова\***, В. Н. Монаенко, Ю. В. Бакланова, Н. В. Ларионова, А. О. Айдарханов

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

*\*E-mail для контактов: toporova@nnc.kz*

В статье представлен обзор возможностей разработанного программного обеспечения «Оценка дозовых нагрузок на население при проживании и ведении деятельности на территории Семипалатинского испытательного полигона», а также приведен алгоритм расчета индивидуальных годовых эффективных доз облучения населения от основных дозообразующих техногенных радионуклидов полигона ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^3\text{H}$ ). Разработанное ПО учитывает такой поведенческий сценарий, как фермер, ведущий натуральное хозяйство и проживающий с членами своей семьи на исследуемой территории. ПО разработано для операционной системы Windows и реализовано в среде разработки кроссплатформенных приложений Embarcadero Delphi XE7 Professional на объектно-ориентированном языке программирования Object Pascal. Хранилище исходных данных разработано в реляционной системе управления базами данных (СУБД) Microsoft Office Access.

**Ключевые слова:** программное обеспечение (ПО), техногенные радионуклиды, удельная активность, годовая эффективная доза, СИП.

### ВВЕДЕНИЕ

Основной целью радиационной безопасности является охрана окружающей среды и защита населения, включая персонал, от вредного воздействия ионизирующего излучения путем соблюдения основных принципов и норм радиационной безопасности. Поэтому качественная и объективная оценка дозовых нагрузок на население в случае вероятного проживания и ведения хозяйственной деятельности на территории Семипалатинского испытательного полигона (далее – СИП) является гарантом соблюдения Закона Республики Казахстан от 23 апреля 1998 года № 219 «О радиационной безопасности населения» [1]. Согласно данному Закону, все население, проживающее на территории Республики Казахстан (далее – РК), будь то граждане страны, иностранцы и лица без гражданства, проживающие на ее территории, имеет право на радиационную безопасность, что обеспечивается проведением комплекса мероприятий по предотвращению радиационного воздействия на организм человека ионизирующего излучения выше установленных норм [1]. При этом, оценка ожидаемой годовой эффективной дозы для населения, проживающего вблизи либо в пределах территорий, загрязненных в результате техногенной деятельности (в том числе, в результате проведения ядерных испытаний), не рассматривается в Санитарных правилах «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности» № ҚР ДСМ-275/2020 (далее – СП № ҚР ДСМ-275/2020) [2]. В гигиенических нормативах к обеспечению радиационной безопасности № ҚР ДСМ-71 (далее – ГН № ҚР ДСМ-71) приводятся критерии защиты от вредного воздействия ионизирующего излучения [3].

Ранее авторами была проведена сравнительная оценка отечественных и зарубежных рекомендаций, методических указаний и программного обеспечения ближнего и дальнего зарубежья, используемых для оценки дозовых нагрузок на население при проживании на радиоактивно-загрязненных территориях [4, 5]. Анализ литературных данных мировой практики показал, что, несмотря на большое количество информации касательно оценки доз облучения населения при проживании на радиоактивно-загрязненных территориях, существующие методики не адаптированы для расчетов оценки доз на территории РК ввиду отличия входных параметров (потребительской корзины, условий проживания, ведения деятельности и т.д.).

На момент выполнения работ в РК отсутствовало программное обеспечение, позволяющее проводить оценку доз от внешнего и внутреннего облучения населения в случае его вероятного проживания и ведения хозяйственной деятельности на территории СИП. За период проведения комплексного экологического обследования территории полигона (2008–2021 гг.) сотрудниками Национального ядерного центра РК, накоплен большой объем данных о содержании техногенных радионуклидов во всех объектах окружающей среды (почва, воздух, вода, растительный и животный мир) [9]. Техногенными радионуклидами принимаются радионуклиды ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^3\text{H}$ ), которые образовались в результате испытаний ядерного оружия и являются наиболее значимыми с точки зрения внутреннего и внешнего облучения. Результаты комплексного экологического обследования территории СИП легли в основу математической модели по расчету годовых эффективных доз облучения населения.

В статье представлен обзор возможностей разработанного программного обеспечения по расчету годовых эффективных доз облучения населения от техногенных радионуклидов в случае проживания и ведения хозяйственной деятельности на территории Семипалатинского испытательного полигона.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для разработки программного обеспечения осуществлен выбор потенциальных путей облучения населения в случае его проживания и ведения хозяйственной деятельности на радиоактивно-загрязненной территории, а также определены основные параметры, необходимые для объективной оценки дозовых нагрузок. Исходными данными для расчетов стали переменные величины, такие как содержание техногенных радионуклидов в объектах окружающей среды, и постоянные величины, такие как нормы потребления продуктов питания и воды, объем вдыхаемого воздуха, интенсивность дыхания, коэффициенты перехода техногенных радионуклидов по пищевым цепям и среднегодовая запыленность.

На начальном этапе разработки программного обеспечения было найдено, проанализировано и обобщено существующее программное обеспечение по оценке эффективных доз ионизирующих излучений. Далее был собран и подготовлен весь исходный информационный материал, после чего была разработана примерная математическая модель для расчетов эффективных доз ионизирующих излучений.

Затем была сформирована общая концепция программного обеспечения и для определения общего функционала была разработана структура приложения.

Программное обеспечение разработано для операционной системы Windows и реализовано в среде разработки кроссплатформенных приложений Embarcadero Delphi XE7 Professional на объектно-ориентированном языке программирования Object Pascal. Хранилище исходных данных разработано в реляционной СУБД Microsoft Office Access.

#### РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

В основу разработки программного приложения для оценки доз облучения человека в случае проживания и ведения деятельности на территории СИП в соответствии с принципом консерватизма приняты следующие допущения:

- радиоактивное загрязнение распределено по площади участка равномерно, а распределение техногенных радионуклидов в почвенном горизонте – экспоненциально;
- не рассматриваются пути облучения от естественных радионуклидов;
- не учитываются средства индивидуальной защиты, а также снижение мощности доз внешнего облучения при укрытии почвы снежным покровом (зимний период);

- население употребляет в пищу продукты растительного и животного происхождения, производимые на исследуемой территории;

- не учитывается доза от привозных продуктов.

На территории СИП потенциальными путями воздействия, которые будут вносить основной вклад в формирование ожидаемой годовой эффективной дозы облучения на население являются следующие:

- внешнее облучение от гамма-излучения техногенных радионуклидов, содержащихся в поверхностном слое почвы;
- внутреннее облучение от ингаляционного поступления техногенных радионуклидов;
- внутреннее облучение от перорального поступления техногенных радионуклидов с водой и продуктами питания, произведенными на территории СИП.

Основными дозообразующими техногенными радионуклидами на территории СИП являются радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  и  $^3\text{H}$  в воде.

Ожидаемая годовая эффективная доза  $E_{ef}$  от техногенных радионуклидов выражена в виде суммы парциальных доз по  $j$ -м факторам радиационного воздействия:

$$E_{ef} = E_{\gamma} + E_{inh} + E_{ing}, \quad (1)$$

где:  $E_{ef}$  – годовая эффективная доза населения от техногенных радионуклидов, образовавшихся в результате испытания ядерного оружия, Зв/год;  $E_{\gamma}$  – доза внешнего гамма-излучения радионуклидов от подстилающей поверхности, Зв/год;  $E_{inh}$  – доза внутреннего облучения при ингаляционном поступлении радионуклидов в организм, Зв/год;  $E_{ing}$  – доза внутреннего облучения от перорального поступления радионуклидов в организм, Зв/год.

#### *Доза внешнего гамма-излучения от загрязненной поверхности почвы*

Эффективная доза на население от внешнего гамма-излучения радионуклидов определяется как:

$$E_{\gamma} = \sum E_{\gamma i} = E_{\gamma iair} + E_{\gamma ihouse}, \quad (2)$$

$$E_{\gamma iair} = A_{si} \cdot B_{sgi} \cdot T_{air} \cdot K_{tc}, \quad (3)$$

$$E_{\gamma ihouse} = A_{si} \cdot B_{sgi} \cdot T_{house} \cdot K_{tc} \cdot k_{sc}, \quad (4)$$

где:  $E_{\gamma iair}$ ,  $E_{\gamma ihouse}$  – доза внешнего гамма-излучения для  $i$ -го радионуклида на открытом воздухе и в помещении, мЗв/год;  $T_{air}$ ,  $T_{house}$  – время облучения, проведенного на открытом воздухе и в помещении, ч/год. Время облучения определяется исходя из сценария поведения человека на исследуемой территории;  $B_{sgi}$  – дозовый коэффициент при внешнем облучении от подстилающей поверхности гамма-излучением  $i$ -го радионуклида,  $\text{мГр} \cdot \text{м}^2/\text{ч} \cdot \text{кБк}$  [6];  $K_{tc}$  – коэффициент перехода от дозы в воздухе на высоте 1 м над подстилающей поверхностью к эффективной дозе для представителей  $j$ -ой группы населения мЗв/мГр;  $k_{sc}$  – коэффициент экранирования излучения стенами зданий, 0,4;  $A_{si}$  – площадная активность  $i$ -го радионуклида,  $\text{кБк}/\text{м}^2$ .

**Доза внутреннего облучения от ингаляционного поступления радионуклидов**

Ожидаемая годовая эффективная доза от поступления техногенных радионуклидов ингаляционным путем (через органы дыхания) определяется по формуле:

$$E_{inh} = \sum E_{inhi} = E_{inhiair} + E_{inhhouse}, \quad (6)$$

$$E_{inhi} = V \cdot e_{inhi} \cdot A_v \cdot T, \quad (7)$$

где:  $A_v$  – среднегодовая объемная активность  $i$ -го радионуклида в атмосферном воздухе, Бк/м<sup>3</sup>. Концентрация радионуклидов в воздухе рассчитывается как:

$$A_{v,i} = K_{\phi i} \cdot A_{mi,почва} \cdot \rho_{sus}, \quad (8)$$

где:  $K_{\phi i}$  – коэффициент, определяющий отношение удельной активности  $i$ -го радионуклида в мелкодисперсной фракции почвы (менее 10 мкм) к удельной активности  $i$ -го радионуклида в верхнем слое почвенного покрова;  $A_{mi,почва}$  – удельная активность  $i$ -го радионуклида в верхнем слое (0–5 см) почвенного покрова, Бк/кг;  $\rho_{sus}$  – среднегодовая концентрация взвешенных частиц в атмосферном воздухе обследуемого земельного участка, кг/м<sup>3</sup>;  $A_{mi}$  – удельная активность  $i$ -го радионуклида в поверхностном слое почвы, Бк/кг;  $e_{inhi}$  – дозовый коэффициент для  $i$ -го радионуклида при поступлении его ингаляционным путем для населения, Зв/Бк [7];  $V$  – интенсивность дыхания представителей  $j$ -ой группы населения на открытом воздухе/в помещении, м<sup>3</sup>/ч;  $T$  – время облучения, ч/год.

**Доза внутреннего облучения от перорального поступления радионуклидов**

Эффективная доза от поступления радионуклидов с продуктами питания и водой определяется по формуле:

$$E_{mg} = \sum E_{mgi} = E_{mgiplant} + E_{mgianimal} + E_{mwi}, \quad (9)$$

$$E_{mgiplant} = A_{pgi} \cdot q \cdot e_{di}, \quad (10)$$

$$E_{mgianimal} = A_{pian} \cdot q \cdot e_{di}, \quad (11)$$

$$E_{mwi} = A_{wi} \cdot q \cdot e_{di}, \quad (12)$$

где:  $A_{pgi}$  – содержание радионуклидов в продукции растительного происхождения, Бк/кг;  $A_{pian}$  – содержание радионуклидов в продукции животного происхождения, Бк/кг;  $A_{wi}$  – содержание радионуклидов в питьевой воде, Бк/л;  $q$  – годовое потребление продукта питания/воды, кг/год (л/год);  $e_{di}$  – дозовый коэффициент для  $j$ -ой группы населения  $i$ -го радионуклида при поступлении его с пищей/водой, Зв/Бк [6, 7].

С учетом особенностей внешнего облучения, поступления и метаболизма исследуемых техногенных радионуклидов в организм лиц разного возраста, в качестве наиболее вероятных критических групп населения в случае проживания и ведения хозяйственной деятельности на территории СИП рассматривались следующие категории лиц из населения:

– дети 1–2 лет, потребляющие молочную продукцию, производимую на радиоактивно-загрязнен-

ной территории (с учетом того, что основной вклад в дозу внутреннего облучения от перорального поступления вносит радионуклид <sup>90</sup>Sr);

– дети 7–12 лет, которые рассматриваются как среднее звено по параметрам объема вдыхаемого воздуха, нормам потребления продуктов питания и дозовым коэффициентам;

– взрослые (мужчина, женщина), работающие на открытой местности, особенно в случае проведения работ с образованием пыли, а также потребляющие животноводческую продукцию, выращенную и произведенную на радиоактивно-загрязненной территории.

Разработанное программное обеспечение позволяет осуществлять расчетную оценку доз от внешнего и внутреннего облучения от техногенных радионуклидов для 4 групп лиц из населения (взрослые: мужчина и женщина; дети: 7–12 лет и 1–2 лет), а также определять основной дозообразующий радионуклид в основных путях облучения в случае их проживания и ведения хозяйственной деятельности на территории СИП. Разделение категории «взрослые» по половому признаку используется в поведенческом сценарии «фермер и его семья проживающие на загрязненной территории». В данном поведенческом сценарии предполагается, что мужчина и женщина, ведущие фермерскую деятельность, испытывают одинаковую физическую нагрузку, поэтому дозовые коэффициенты принимаются для категории «взрослые». Однако, в силу физиологических особенностей, количество потребляемых ими продуктов питания будет разным, вследствие чего потребление продуктов питания при оценке дозовых нагрузок делится по половому признаку.

Для программной реализации математического расчета эффективных доз ионизирующих излучений была проанализирована и переведена в программный код математическая модель оценки доз облучения человека.

На рисунке 1 представлена общая блок-схема алгоритма работы разработанного программного обеспечения. Как видно из блок-схемы, в данном приложении реализовано хранилище исходных данных, в котором присутствует механизм редактирования данных и возможность импорта исходных параметров из различных источников (например, документы форматов \*.xls, \*.csv, \*.txt).

Ядром разрабатываемого программного обеспечения является математическая модель для расчета и оценки доз ионизирующих излучений на человека по выбранному возможному поведенческому сценарию. Для упрощения интерпретации результатов расчетов доз ионизирующих излучений в приложении реализована возможность построения диаграмм. Также в приложении реализованы следующие возможности:

- редактирование информации по радионуклидам, в частности по добавлению и удалению;
- выбор сценария поведения;

## РАЗРАБОТКА ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЗОВЫХ НАГРУЗОК НА НАСЕЛЕНИЕ В СЛУЧАЕ ПРОЖИВАНИЯ И ВЕДЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НА ТЕРРИТОРИИ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

- внесение, удаление и просмотр информации по основным параметрам для проведения оценки доз;
- непосредственное выполнение расчета годовой эффективной дозы, просмотр результатов в виде таблиц и диаграмм.

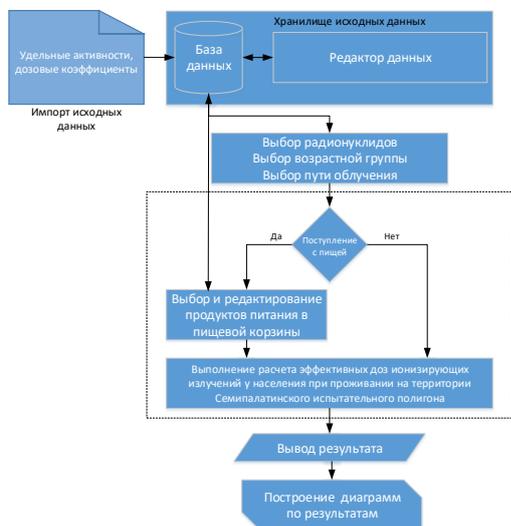


Рисунок 1. Общая блок-схема алгоритма работы программного обеспечения оценки доз

На рисунке 2 представлено начальное окно разработанного программного обеспечения, где отражено его наименование.

Алгоритм формирования возможного поведенческого сценария для оценки воздействия ионизирующего излучения на человека представлен на рисунке 3.

Имеется возможность редактирования всех исходных данных, необходимых для оценки дозовых нагрузок на население, таких как удельная активность радионуклида, дозовые коэффициенты, время облучения, возрастная группа, пути облучения и др.

В случае выбора внутреннего облучения от перорального поступления радионуклидов с пищей, предлагается набор продуктов, которые могут быть выращены и произведены на исследуемой территории. Количество потребляемых продуктов питания для разных возрастных групп (кг/год), по умолчанию выбрано из норм потребления продуктов питания в РК [8].



Рисунок 2. Наименование программного обеспечения

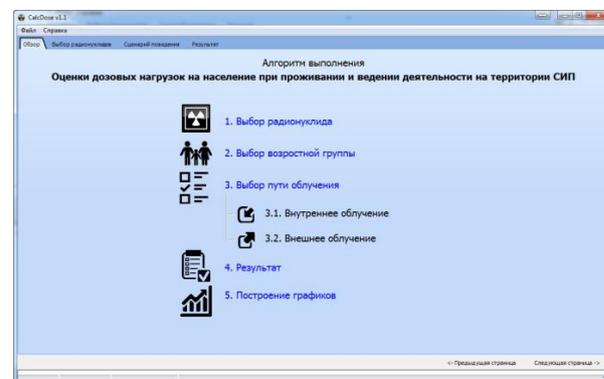


Рисунок 3. Алгоритм работы программного обеспечения

После подготовки всех необходимых данных автоматически выполняется расчет. Результаты выводятся в виде таблицы, с автоматический подсчетом сумм по различным критериям (рисунок 4).

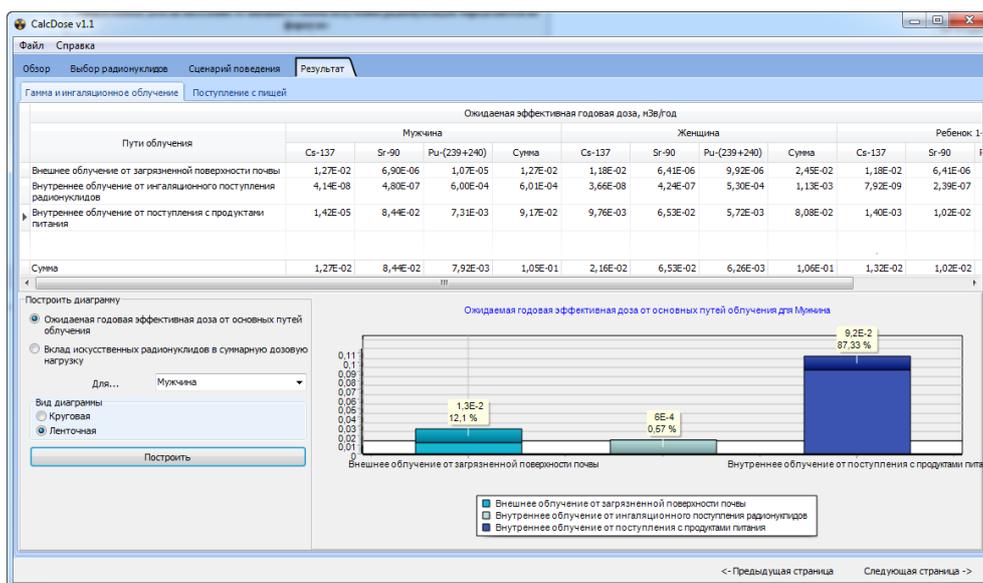
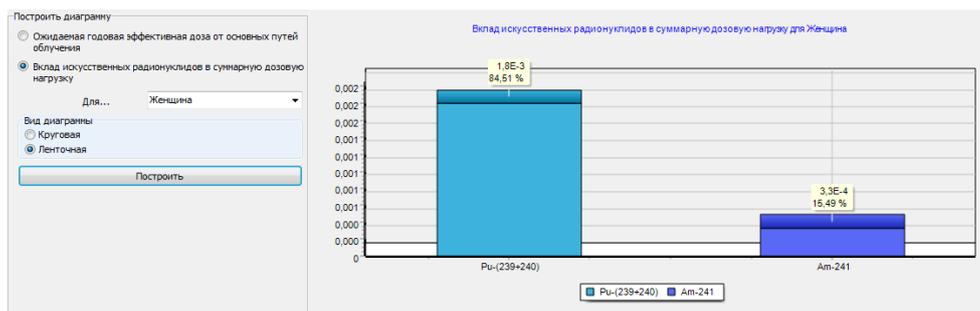


Рисунок 4. Вывод полученных результатов в виде диаграммы



а)



б)

Рисунок 5. Результаты проведенных расчетных оценок в графическом виде

В программном обеспечении помимо вывода результирующей таблицы реализовано формирование диаграмм: «Ожидаемая годовая эффективная доза от основных путей облучения» и/или «Вклад техногенных радионуклидов в ожидаемую годовую эффективную дозу» по выбранной возрастной группе. Также интерфейс программного обеспечения позволяет выполнить построение 2-х видов диаграмм, «круговая» и «ленточная». Например, для построения диаграммы для «Ожидаемой годовой эффективной дозы от основных путей облучения» больше подходит круговая диаграмма, где хорошо видно вклад основного пути поступления техногенных радионуклидов, а для диаграммы «Вклад техногенных радионуклидов в суммарную дозовую нагрузку» подходит ленточная, так как она более наглядно показывает вклад основных дозобразующих техногенных радионуклидов.

Для защиты программного обеспечения от сбоя при неправильном вводе исходных данных реализован специальный алгоритм, который перед выполнением расчета предупреждает и указывает на возможную ошибку при вводе исходных данных.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработано программное обеспечение для оценки эффективных годовых доз облучения населения в случае проживания и ведения сельскохозяйственной деятельности на территории Семипалатинского испытательного полигона. Данное программное обеспечение учитывает такой поведенческий сценарий, как фермер, ведущий натуральное хозяйство и проживающий с членами своей семьи на исследуемой территории, внешнее облучение от радиоактивно-за-

грязненной поверхности почвы, внутреннее облучение, обусловленное вдыханием и потреблением продуктов питания, выращенных на этой территории. Разработка данного программного обеспечения позволила актуализировать процесс проведения оценки доз облучения на население при проживании и ведении деятельности на территории СИП. Разработанный код можно применять и для других участков, имеющих радиоактивное загрязнение почвенного покрова, так как имеется возможность изменять параметры для каждого пути облучения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках научной программы BR21882086 «Разработка устойчивого управления земельными ресурсами и водными объектами на территории бывшего Семипалатинского испытательного полигона».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Республика Казахстан. Законы. О радиационной безопасности населения: закон № 219: [принят 23 апреля 1998 года: с изменениями и дополнениями по состоянию на 25.02.2021 г.]. – РГП на ПХВ «Институт законодательства и правовой информации Республики Казахстан» Министерства юстиции Республики Казахстан, 2012.
2. Министр здравоохранения Республики Казахстан. Об утверждении Санитарных правил «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности : приказ от 15 декабря 2020 года № КР ДСМ-275/2020. – URL: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2000021822>
3. Министр здравоохранения Республики Казахстан. Об утверждении гигиенических нормативов к обеспечению радиационной безопасности: приказ от 2 августа 2022 года № КР ДСМ-71. – URL: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2200029012>
4. Топорова, А.В. Обзор методических указаний и рекомендаций по оценке годовой эффективной дозы человека при проживании на радиоактивно загрязненной территории / А.В. Топорова, Ю.В. Бакланова, Ю.Г. Стрильчук, А.Н. Шатров // Вестник НЯЦ РК. – 2021. – Вып. 2. – С. 57–69. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-2-57-69>
5. Мукушева, М. К. Сравнительный анализ программных средств для прогнозирования радиоэкологических последствий штатных и аварийных выбросов АЭС для населения / М.К. Мукушева, С.И. Спиридонов, Р.А. Микаилова, А. В. Топорова // Вестник НЯЦ РК. – 2024. – Вып. 1 (97). – С. 89–95. – Библиогр.: с. 94. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-1-89-95>
6. Методические указания 2.6.1.2153-06 «Оперативная оценка доз облучения населения при радиоактивном загрязнении территории воздушным путем». – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007. – 55 с.
7. ICRP, 2012. Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60, ICRP Publication No 119 // Ann. ICRP, 2012. – Vol. 41. – 130 p.
8. Министр национальной экономики Республики Казахстан. Об утверждении научно обоснованных физиологических норм потребления продуктов питания: приказ от 9 декабря 2016 года № 503. – URL: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V1600014674>
9. Комплексное радиоэкологическое обследование Семипалатинского испытательного полигона: монография / Батырбеков Э.Г., Айдарханов А.О., Витюк В.А. и др.. Курчатова: Институт радиационной безопасности и экологии РГП НЯЦ РК, 2021. 340 с.

## REFERENCES

1. Respublika Kazakhstan. Zakony. O radiatsionnoy bezopasnosti naseleniya: zakon № 219: [prinyat 23 aprelya 1998 goda: s izmeneniya i dopolneniyami po sostoyaniyu na 25.02.2021 g.]. – RGP na PKhV «Institut zakonodatel'stva i pravovoy informatsii Respubliki Kazakhstan» Ministerstva yustitsii Respubliki Kazakhstan, 2012.
2. Ministr zdravookhraneniya Respubliki Kazakhstan. Ob utverzhdenii Sanitarnykh pravil «Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniya k obespecheniyu radiatsionnoy bezopasnosti : prikaz ot 15 dekabrya 2020 goda No. KR DSM-275/2020. – URL: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2000021822>
3. Ministr zdravookhraneniya Respubliki Kazakhstan. Ob utverzhdenii gigienicheskikh normativov k obespecheniyu radiatsionnoy bezopasnosti: prikaz ot 2 avgusta 2022 goda No. KR DSM-71. – URL: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2200029012>
4. Toporova, A.V. Obzor metodicheskikh ukazaniy i rekomendatsiy po otsenke godovoy effektivnoy dozy cheloveka pri prozhivanii na radioaktivno zagryaznennoy territorii / A.V. Toporova, Yu.V. Baklanova, Yu.G. Stril'chuk, A.N. Shatrov // Vestnik NYaTs RK. – 2021. – Issue 2. – P. 57–69. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-2-57-69>
5. Mukusheva, M. K. Sravnitel'nyy analiz programmnykh sredstv dlya prognozirovaniya radioekologicheskikh posledstviy shtatnykh i avariynykh vybrosov AES dlya naseleniya / M.K. Mukusheva, S.I. Spiridonov, R.A. Mikailova, A. V. Toporova // Vestnik NYaTs RK. – 2024. – Issue 1 (97). – P. 89–95. – Bibliogr.: p. 94. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-1-89-95>
6. Metodicheskie ukazaniya 2.6.1.2153-06 «Operativnaya otsenka doz oblucheniya naseleniya pri radioaktivnom zagryaznenii territorii vozdushnym putem». – Moscow: Federal'nyy tsentr gigieny i epidemiologii Rospotrebnadzora, 2007. – 55 p.
7. ICRP, 2012. Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60, ICRP Publication No. 119 // Ann. ICRP, 2012. – Vol. 41. – 130 p.
8. Ministr natsional'noy ekonomiki Respubliki Kazakhstan. Ob utverzhdenii nauchno obosnovannykh fiziologicheskikh norm potrebleniya produktov pitaniya: prikaz ot 9 dekabrya 2016 goda No. 503. – URL: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V1600014674>
9. Kompleksnoe radioekologicheskoe obsledovanie Semipalatinskogo ispytatel'nogo poligona: monografiya / Bатырбеков Э.Г., Айдарханов А.О., Витюк В.А. и др.. Курчатова: Institut radiatsionnoy bezopasnosti i ekologii RGP NYaTs RK, 2021. 340 p.

**СЕМЕЙ СЫНАҚ ПОЛИГОНЫНЫҢ АУМАҒЫНДА ТҰРҒАН ЖӘНЕ ҚЫЗМЕТІН  
ЖҮРГІЗГЕН ЖАҒДАЙДА ХАЛЫҚҚА ДОЗАЛЫҚ ЖҮКТЕМЕЛЕРДІ БАҒАЛАУҒА  
АРНАЛҒАН ҚОСЫМШАНЫ ӨЗІРЛЕУ**

**А. В. Топорова**\*, В. Н. Монаенко, Ю. В. Бакланова, Н. В. Ларионова, А. О. Айдарханов

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

*\*Байланыс үшін E-mail: toporova@nnc.kz*

Мақалада «Семей сынақ полигонының аумағында тұру және қызмет жүргізу кезінде халыққа дозалық жүктемелерді бағалау» әзірленген бағдарламалық қамтамасыз ету мүмкіндіктеріне шолу ұсынылған, сондай-ақ полигонның негізгі доза түзуші техногендік радионуклидтерінен ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^3\text{H}$ ) халықтың жеке жылдық тиімді сәулелену дозаларын есептеу алгоритмі келтірілген. Әзірленген бағдарламалық жасақтама қосалқы шаруашылық жүргізетін және зерттелетін аумақта отбасы мүшелерімен бірге тұратын фермер сияқты мінез-құлық сценарийін ескереді. Бағдарламалық жасақтама Windows операциялық жүйесіне арналған және Embarcadero Delphi XE7 Professional платформалық қосымшаларын әзірлеу ортасында объектіге бағытталған бағдарламалау тілінде, Object Pascal-да жүзеге асырылады.

**Түйінді сөздер:** *бағдарламалық қамтамасыз ету, техногендік радионуклидтер, үлестік белсенділік, жылдық тиімді доза, ССП.*

**DEVELOPMENT OF AN APPLICATION FOR ASSESSING PUBLIC RADIATION EXPOSURE  
WHEN LIVING AND CARRYING OUT ANY ACTIVITIES AT THE SEMPALATINSK TEST SITE**

**A. V. Toporova**\*, V. N. Monayenko, Yu. V. Baklanova, N. V. Larionova, A. O. Aidarkhanov

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

*\*E-mail for contacts: toporova@nnc.kz*

The article presents an overview of capabilities of developed software 'Assessment of public radiation exposure when living and carrying out any activities at the Semipalatinsk Test Site' and quoted the algorithm to calculate public individual annual effective exposure doses from the major dose-forming man-made radionuclides at the test site ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^3\text{H}$ ). The software developed takes into account such behavior scenario as a farmer engaged in subsistence farming and living in the study area together with his family members. The software was developed for Windows operating system and implemented in the development framework of cross-platform applications Embarcadero Delphi XE7 Professional in the object-oriented programming language Object Pascal.

**Keywords:** *software, man-made radionuclides, specific activity, annual effective dose, STS.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-185-191>

УДК 538.94

## ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Rh НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ (001) BaTiO<sub>3</sub>

Ж. Е. Закиева<sup>1</sup>, Т. М. Инербаев<sup>1\*</sup>, А. У. Абуова<sup>1</sup>, Ф. У. Абуова<sup>1</sup>,  
С. А. Нуркенов<sup>1,2</sup>, Г. А. Каптагай<sup>3</sup>, Г. Д. Кабдрахимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>2</sup> Международный университет Астана, Астана, Казахстан

<sup>3</sup> Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

\*E-mail для контактов: zhadyrazakiyeva@gmail.com

Титанат бария является одним из наиболее исследованных перовскитных материалов благодаря своей способности к замещению на обоих узлах кристаллической решетки, высокой диэлектрической проницаемости и стабильности. Он обладает множеством выдающихся характеристик, особенно сегнетоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, которые могут быть улучшены путем легирования, что делает этот материал подходящим для широкого спектра применений. В настоящей работе исследовано влияние допирования Rh на структурные, оптические свойства и плотность электронных состояний данного соединения. Согласно нашим расчетам, допирование Rh представляет собой метод, который способствует повышению способности BaTiO<sub>3</sub> к поглощению большего количества света и снижению избыточного потенциала, необходимого для окисления воды. Были проведены расчеты плотности электронных состояний с применением гибридного функционала HSE06. Анализ оптических свойств был выполнен на основе матричных элементов с переходным дипольным моментом. Исследования подтвердили, что поверхность (001) BaTiO<sub>3</sub> с терминированным TiO<sub>2</sub> обладает значительным потенциалом для применения в качестве катализатора. Допирование Rh приводит к расширению спектра поглощаемого света на весь видимый диапазон.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, перовскит, ширина запрещенной зоны, фотокатализатор, электронная плотность состояний, поверхность, BaTiO<sub>3</sub>.

### ВВЕДЕНИЕ

Увеличивающийся запрос на энергию, экологически безопасную и экономически эффективную, спровоцировал расширение исследований в области разнообразных возобновляемых источников энергии. В контексте этого роста интереса, фотоэлектрохимическое извлечение водорода путем электролиза воды приобретает перспективное значение в силу своей доступности и экологической безопасности. В 1972 году компании Honda и Fujishima представили результаты исследований по получению водорода путем фотохимического расщепления воды с использованием полупроводника TiO<sub>2</sub> [1, 2]. С тех пор данное явление подверглось тщательному изучению и было разработано множество материалов и систем для разделения воды.

Материалы на основе перовскита проявили высокую эффективность в качестве фотокатализаторов для расщепления воды благодаря своим электронным свойствам [3–6]. Кроме того, перовскитные материалы состоят из экологически чистых и недорогих элементов, которые широко распространены на Земле [7, 8]. В последнее время перовскитные материалы привлекают все больше внимания в качестве экономических катализаторов для электролиза воды, благодаря углубленному пониманию взаимосвязи между их электронной структурой и реакционной способностью [9, 10].

BaTiO<sub>3</sub> применяемый в нелинейной оптике, диэлектрической керамике и пьезоэлектрических мате-

риалах, является одним из сегнетоэлектрических оксидов, которые долгое время находились в центре научных исследований [11]. Оптическая ширина запрещенной зоны BaTiO<sub>3</sub> составляет 3,2–3,4 эВ, что значительно превышает энергию активации, равную 1,23 эВ необходимую для расщепления воды [12]. Таким образом, использование чистого диоксида титана для сбора солнечной энергии является неэффективным. Для возбуждения запрещенной зоны требуется ультрафиолетовое излучение, которое составляет лишь 4% солнечного спектра, в то время как видимый свет составляет 45%. Следовательно, любое улучшение оптического отклика в видимом диапазоне окажет значительное положительное влияние на фотокаталитическую эффективность материалов BaTiO<sub>3</sub>.

Использование допирования родием является одним из наиболее эффективных подходов для создания фотокатализатора, обладающего чувствительностью к видимому свету [13–15]. BaTiO<sub>3</sub> и SrTiO<sub>3</sub> допированные родием, проявляют выдающуюся фотокаталитическую активность в процессе выделения водорода из водного раствора фотокатализатора, активируемые видимым светом. Предположение [14] Bhat и соавторов состоит в том, что допирование BaTiO<sub>3</sub> родием приводит к формированию промежуточных состояний, что снижает ширину запрещенной зоны BaTiO<sub>3</sub> и предотвращает образование центров рекомбинации. Как отмечается в вышеупомянутых исследованиях, изучение воздействия модификации

BaTiO<sub>3</sub> родием на его каталитические характеристики ограничено и требует дополнительного, более детального анализа. В данной статье исследуется, какие незначительные изменения в химическом составе поверхности титаната бария BaTiO<sub>3</sub> могут быть внесены для регулирования его каталитической активности. Данное исследование фокусируется на изучении оптического поглощения и каталитических свойств чистых и допированных родием тетрагональных структур BaTiO<sub>3</sub>.

#### МЕТОД И МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТИ

Все расчеты были выполнены с использованием компьютерного кода плоской волны *ab initio* VASP [16, 17], использующего формализм плоских волн в сочетании с методом проецированных волн (PAW) [18]. Геометрическая оптимизация исследуемых моделей и расчеты термодинамики реакции расщепления воды были выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала GGA-PBE (Пердью-Берка-Эрнцерхофа) [19]. Была учтена кулоновская корреляция d-электронов на месте путем введения поправок Хаббарда в параметризации Дударева [20], где значение  $U_{eff} = U_c - J$  было выбрано равным разности между параметром кулоновского отталкивания  $U_c$  и параметром обменного взаимодействия  $J$ , составляющим 2,6 эВ для титана [21]. Расчеты плотности электронных состояний проведены с применением гибридного функционала HSE06 [22]. Анализ оптических свойств проведен на основе матричных элементов с переходным дипольным моментом:

$$D_{\sigma,ij} = e\psi_{\sigma,i}^{KS} |r| \psi_{\sigma,j}^{KS}. \quad (1)$$

Переходные дипольные моменты между начальным состоянием ( $\sigma, i$ ) и конечным состоянием ( $\sigma, j$ ) были рассчитаны на основе орбиталей Кона-Шэма  $\psi_{\sigma,i}^{KS}$  где  $\sigma$  – спиновый индекс,  $e$  – элементарный заряд. Переходный дипольный момент был применен для вычисления мощности генератора:

$$f_{\sigma,ij} = \frac{4\pi m \nu_{\sigma,ij}}{3e^2 \hbar} |D_{\sigma,ij}|^2, \quad (2)$$

где,  $m$  – масса электрона;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $\nu_{\sigma,ij}$  – частота перехода между  $i$  и  $j$  состояниями. На основе мощности генератора и предположения об отсутствии спин-орбитального взаимодействия можно определить спектры поглощения как  $\alpha(\nu) = \alpha_a(\nu) + \alpha_b(\nu)$ , где  $\alpha_a(\nu) = \sum_{ij} f_{\sigma,ij} \delta(\nu - \nu_{\sigma,ij})$ .

Для расчета термодинамических поправок на эффект сольватации был применен метод VASPsol [23]. Для объемных расчетов была выбрана сетка Монкхорста-Пака с размером ячейки  $2 \times 2 \times 2$ , а для расчетов с использованием слоев  $2 \times 2 \times 1$ . Значение энергии отсечки составило 520 эВ. Было проведено исследование распределения заряда по ионам с использованием топологического анализа Бадера [24]. Были выполнены все расчеты с учетом спиновой поляриза-

ции, даже в случае недопированных пластин. Это оказалось важным, поскольку адсорбированные частицы обнаруживают спиновый момент [23].

В данном исследовании была исследована тетрагональная фаза BaTiO<sub>3</sub> в моделировании, которая энергетически невыгодна при нулевой температуре, однако существует при комнатной температуре. Для создания поверхностных моделей (001) BaTiO<sub>3</sub> использовались пластины, состоящие из одиннадцати слоев BaO и TiO<sub>2</sub>, симметричных относительно зеркальной плоскости. Одна из этих пластин, завершающаяся плоскостями BaO в кристалле, была представлена в виде суперячейки, включающей 108 атомов. Вторая пластина заканчивалась плоскостями TiO<sub>2</sub> содержащими 112 атомов. Была выбрана поверхность (001), так как она является наиболее энергетически благоприятной для BaO и TiO<sub>2</sub> [25].

Хотя эти пластины не соответствуют стехиометрии, они сохраняют симметрию при замене атомов Ba/Ti на Rh, что исключает появление дипольного момента в системе. В связи с применением периодических граничных условий, указанный дипольный момент может значительно исказить вычисленные значения энергии системы. Обе эти термации BaO и TiO<sub>2</sub> являются единственно возможными на поверхностях (001) для решетчатой структуры перовскита BaTiO<sub>3</sub>, как показано на рисунке 1. Замена атомов Ba на поверхности, которая заканчивается атомами Ba, предполагает, что допированный атом формально находится в состоянии Rh<sub>Ba</sub><sup>2+</sup>. Экспериментально при допировании BaTiO<sub>3</sub> были обнаружены ионы Rh<sup>3+</sup> и Rh<sup>4+</sup>. В связи с этим на поверхность были добавлены нейтральные OH группы с целью превращения Rh<sub>Ba</sub><sup>2+</sup> в Rh<sub>Ba</sub><sup>3+</sup>. Это исследование сосредоточено на поверхности, завершающейся TiO<sub>2</sub>, поскольку недавние исследования показали нестабильность поверхности BaO в условиях эксплуатации [26].

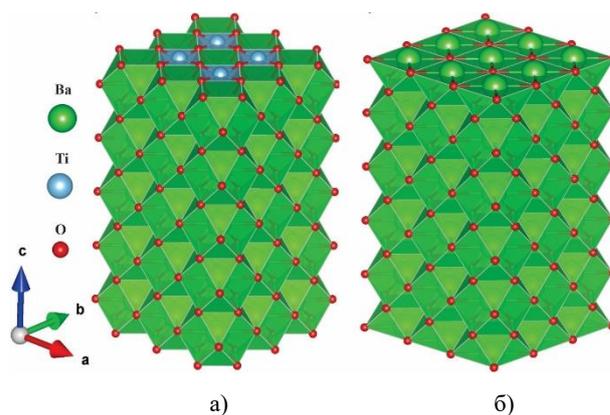


Рисунок 1. TiO<sub>2</sub> (а) и BaO (б) терминированные поверхности

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

**1. Влияние Rh допирования на электронные свойства BaTiO<sub>3</sub>**

Расчитанные параметры решетки для объемного тетрагонального BaTiO<sub>3</sub> составляют  $a_0 = 4,0381 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 4,0999 \text{ \AA}$ . Некоторые экспериментальные данные, к которым можно получить доступ, сопоставимы с нашими результатами: параметр с варьируется от  $4,0170 \text{ \AA}$  до  $4,0412 \text{ \AA}$  [27–31].

Замещение Ti<sup>4+</sup> на Rh<sup>4+</sup> на поверхности TiO<sub>2</sub> приводит к незначительному искажению решетки, как показано на рисунках 2а–в. Каждый поверхностный ион Ti<sup>4+</sup> окружен четырьмя соседними поверхностными ионами кислорода (O1) и одним ближайшим подповерхностным ионом кислорода (O2). Все расстояния между ионами Ti<sup>4+</sup>-и O1 одинаковы и составляют  $2,2027 \text{ \AA}$ , длины связей между ионами Ti<sup>4+</sup>-O2 равны  $1,9086 \text{ \AA}$ . После допирования Ti<sup>4+</sup>→Rh<sup>4+</sup> длина связи между Rh<sub>Ti</sub><sup>4+</sup>-O1 составляет  $2,1046 \text{ \AA}$ , а расстояние между Rh<sub>Ti</sub><sup>4+</sup>-O2  $2,3089 \text{ \AA}$ .

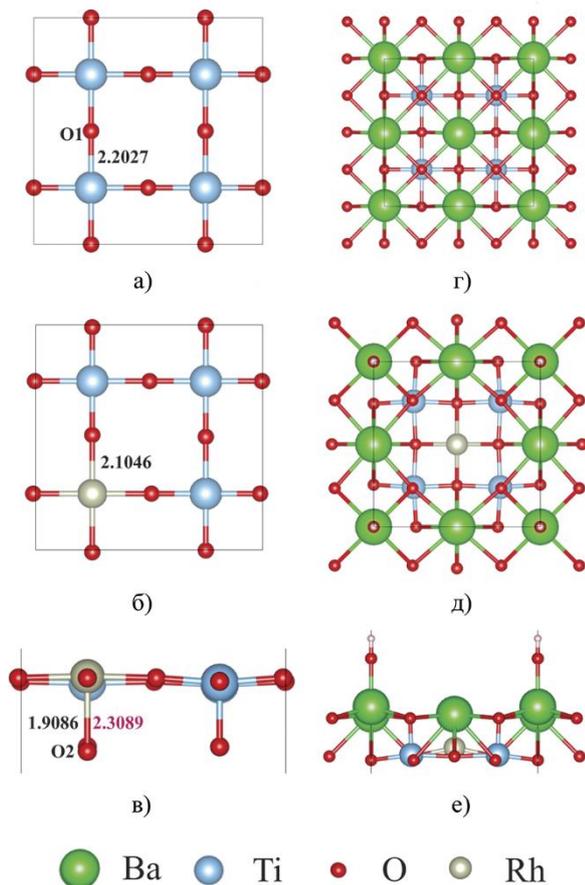


Рисунок 2. Схема вида сверху на верхний слой недопированных и допированных Rh поверхностей TiO<sub>2</sub> (числа обозначают расстояния (Å) между атомами Ti и Rh, и ближайшим атомом кислорода (O1) на поверхности)

Замещение ионов Ba<sup>2+</sup>→Rh<sup>3+</sup>+ОН, вместе с присутствием группы ОН приводит к значительным искажениям структуры поверхности. После проведения

оптимизации геометрии, ионы Rh<sub>Ba</sub><sup>3+</sup> перемещаются из поверхностного слоя во внутренний подповерхностный слой, где они образуют связи с ионами кислорода в этом слое. На рисунках 2г–е в этом случае в следующем атомном слое под ионом Rh<sup>3+</sup> находится ион Ba<sup>2+</sup>. Этот результат показывает, что даже если бы существовала поверхность BaO, ион допирования Rh<sub>Ba</sub><sup>3+</sup> не находился бы в поверхностном слое. Это снизило бы вероятность того, что этот участок сможет катализировать реакции расщепления воды.

**2. Электронная плотность состояний**

Электронная структура допированных и недопированных моделей, рассчитанная с использованием метода HSE06, представлена в схематической форме на рисунке 3. На рисунке 3 представлены общие (TDOS) и частичные (PDOS) плотности состояний для недопированных и допированных поверхностей с концами из TiO<sub>2</sub> и BaO. На обеих недопированных поверхностях состояния O-2p преимущественно формируют валентную зону, тогда как состояния Ti-4d образуют зону проводимости. Таким образом, переходы O-2p→Ti-3d определяют оптическое поглощение недопированного BaTiO<sub>3</sub>. Расчетная ширина запрещенной зоны для недопированной TiO<sub>2</sub> и 3,0 эВ для поверхностей BaO соответственно. Изменение расчетных значений запрещенной зоны объясняется различной стехиометрией изученных моделей. Тем не менее, значения ширины запрещенной зоны, полученные из расчетов плотностей состояний, не соответствуют результатам расчетов оптических спектров, которые будут представлены ниже в анализе оптического поглощения.

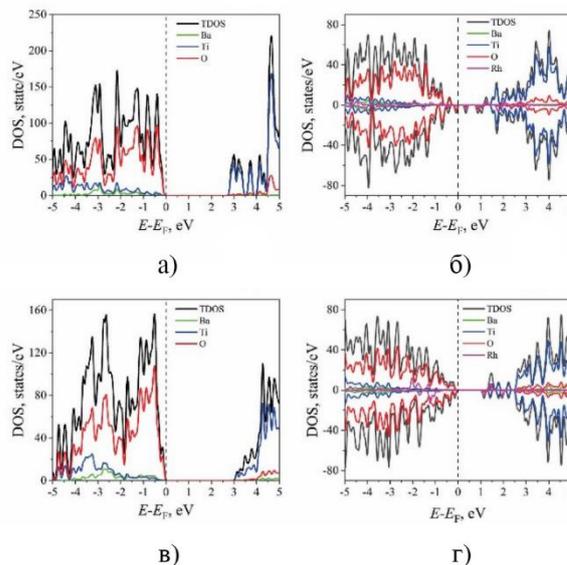


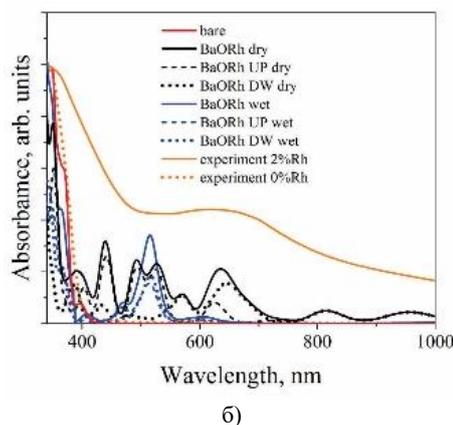
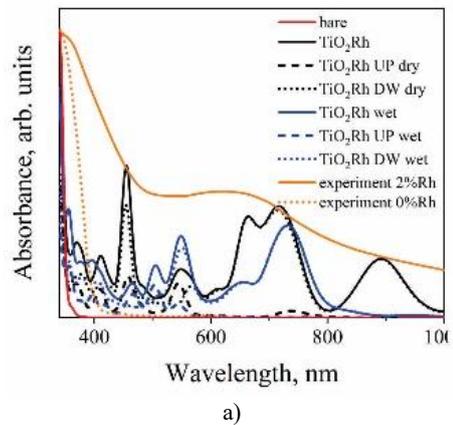
Рисунок 3. Плотности состояний для поверхностей, чистых и допированных TiO<sub>2</sub> и BaO: (а) недопированная поверхность TiO<sub>2</sub>; (б) допированная поверхность TiO<sub>2</sub>; (в) BaO недопированная поверхность; (г) Rh допированной BaO. Вклад атомов кислорода, ближайших к поверхности, в окружающей среде Rh, обозначен как O(Rh)

Допирование поверхности TiO<sub>2</sub> приводит к появлению дополнительных уровней из-за появления в запрещенной зоне состояний Rh-4d (рисунок 3б) Ион Rh<sup>4+</sup> также оказывает влияние на состояния атомов кислорода, находящихся ближе к нему. Этот эффект приводит к появлению пиков состояний O-2p в плотности состояний вблизи вершины валентной зоны. Это явление также приводит к дополнительному сужению ширины запрещенной зоны. При допировании поверхности BaO в запрещенной зоне, помимо состояний Rh-4d вблизи минимума зоны проводимости, появляются состояния Ti-4d, вызванные ионами, соседствующими с ионами Rh в подповерхностном слое. Перемещение Rh<sup>4+</sup> с поверхности в нижний слой приводит к нарушению связей между атомами легирующей примеси и ионами кислорода на поверхности. Это приводит к увеличению количества вызванных O-2p пиков в DOS вблизи верхней части валентной зоны (рисунок 3г).

### 3. Оптическое поглощение BaTiO<sub>3</sub>

На рисунке 4 представлено воздействие допирования на оптическое поглощение, с учетом как сухих, так и влажных поверхностей. Эффект воздействия водной среды на недопированные поверхности оказывается незначительным и не отражен в представленных данных. Присутствие ионов Rh<sup>4+</sup> на поверхности TiO<sub>2</sub> существенно модифицирует спектр оптического поглощения в результате изменений в плотности состояний, рассмотренных ранее. Хотя расчеты плотности состояний (DOS) для недопированной поверхности указывают на ширину запрещенной зоны в 2,8 эВ, порог оптического поглощения фиксируется на уровне 3,35 эВ (370 нм). Данное расхождение обусловлено тем, что в диапазоне энергий от 2,8 до 3,1 эВ для оптических переходов O-2p → Ti-4d значения мощности, рассчитанные согласно уравнению (2), либо приближаются к нулю, либо достигают малые значений. В итоге, пороговое значение оптического поглощения для недопированной структуры хорошо соответствует результатам экспериментов [1]. Оптические переходы O-2p → Rh-4d, происходящие на поверхности, допированной Rh, приводят к поглощению света в области длинных волн. В коротковолновой области оптического спектра поглощение света происходит за счет переходов O-2p → Ti-4d. В водной среде наблюдается подавление пика оптического поглощения при длине волны 900 нм, а поглощение при 450 нм существенно уменьшается. В данном случае наблюдается увеличение оптического поглощения в интервале длин волн от 500 до 550 нм. Приведено сопоставление расчетных выводов с экспериментальными наблюдениями, полученными при допировании BaTiO<sub>3</sub> в концентрации 2 моль% [25]. Соответствие между теоретическими и экспериментальными данными может считаться удовлетворительным, поскольку моделирование демонстрирует, что при замене поверхностного иона Ti<sup>4+</sup> на Rh<sub>Ti</sub><sup>4+</sup> оптическое поглощение происходит в широком спек-

ральном диапазоне электромагнитного излучения. В нашей модели не учтено потенциальное влияние ионов Rh<sup>4+</sup> внутри пластины на оптическое поглощение. Ионы Rh<sup>4+</sup> отсутствуют на поверхности образца, и их электронное состояние не подвержено воздействию водных сред.

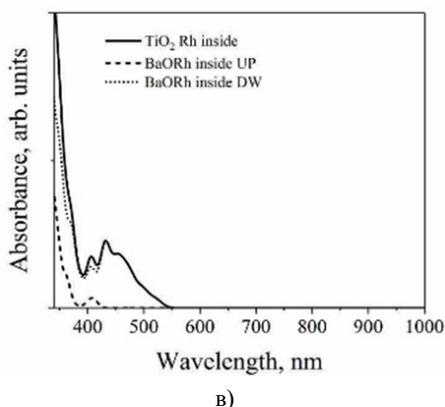
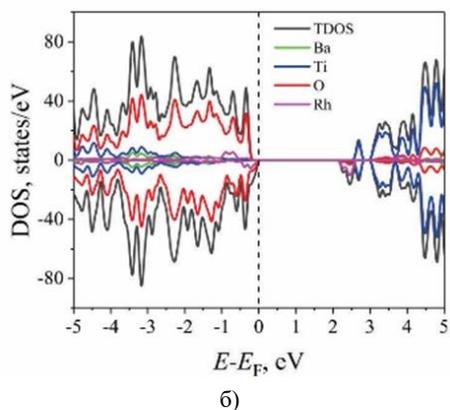
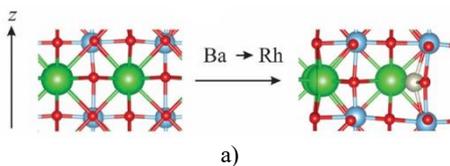


спектры, представленные черным и синим цветом, соответствуют сухой и влажной поверхностям, соответственно; сплошные линии – общее оптическое поглощение, пунктирные линии – вклады электронных состояний с различными ориентациями спина; оранжевые кривые соответствуют экспериментальным данным, адаптированным согласно [1]

Рисунок 4. Оптическое поглощение на недопированных (а) и Rh-допированных TiO<sub>2</sub> (а) и BaO-терминированных (б) поверхностях

Пороговое значение оптического поглощения для поверхности BaO, совпадает с результатом, полученным при непосредственном оценивании ширины запрещенной зоны на основе расчета плотности состояний (DOS). Данное явление отличается при поверхности TiO<sub>2</sub>. Длина волны составляет 415 нм (2,99 эВ). Оптическое поглощение при более длинных волнах также обусловлено переходами O-2p → Rh-4d и O-2p → Ti-4d. В этом случае, в отличие от поверхности TiO<sub>2</sub>, в диапазоне длин волн от 400 до 520 нм (2,4–3,1 эВ) наблюдается вклад переходов Rh-4d → Ti-4d. Эти переходы обусловлены возможностью электронных переходов от ионов Rh<sup>3+</sup> к зоне проводимости, в то время как ионы Rh<sup>4+</sup> обычно функционируют как центры захвата [32].

Учитывая вероятную нестабильность поверхности, завершающейся BaO, и учитывая, что ионы Rh<sup>3+</sup> способствуют оптическому поглощению, мы также рассмотрели модель, в которой ионы Rh были помещены внутрь пластины, оканчивающейся BaO, а не на ее поверхность. Для обеспечения состояния Rh<sup>3+</sup> на поверхности были введены нейтральные группы OH<sup>-</sup>.



пунктирные линии представляют оптическое поглощение в состояниях увеличения и уменьшения спина, сплошная линия иллюстрирует полное поглощение

Рисунок 5. Изменение расположения ионов в слэбе после замены Ba на Rh (а); электронный DOS для релаксированного слэба (б); спектр оптического поглощения для исследуемой модели (в)

Результаты расчетов оптимизации геометрии, DOS и оптического поглощения представлены на рисунке 5. На рисунке 5а представлено изменение атомной структуры после внесения родия в систему и последующей оптимизации геометрии структуры. Аналогично наблюдаемому на рисунках 2д, е для поверхности с завершающимися группами BaO ион Rh<sub>Ba</sub><sup>3+</sup> смещен в направлении плоскости TiO<sub>2</sub>. В данном случае смещение происходит в направлении, па-

раллельном поверхности в силу того, что постоянные решетки в этом направлении меньше, чем в направлениях, перпендикулярных ему. Анализ DOS (рисунок 5б) показывает, что пики запрещенной зоны появляются вблизи нижней части зоны проводимости из-за уровней Rh-4d и Ti-4d. Эти состояния Ti-4d оказываются локализованными на атомах Ti, расположенных в непосредственной близости к Rh. В результате оптическое поглощение (рисунок 5в) начинается при длине волны 550 нм (2,25 эВ) и обусловлено переходами от O-2p к Rh-4d для состояний с пониженным спином. Кроме того, на длинах волн приблизительно 500 нм (2,5 эВ) и более коротких возможны переходы Rh-4d→Ti-4d. Таким образом, экспериментально наблюдаемые переходы Rh-4d→Ti-4d [1], скорее всего, вызваны ионами Rh<sup>3+</sup> внутри образца.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием расчетов, основанных на первых принципах, была исследована пригодность допированной родием TiO<sub>2</sub> терминированной BaTiO<sub>3</sub> (001) поверхности, для создания эффективных электрокатализаторов окисления воды. Наши результаты показывают, что допирование родием оказывает двойное воздействие на свойства BaTiO<sub>3</sub>. С одной стороны, допирование приводит к тому, что материал поглощает солнечный свет практически во всем видимом диапазоне.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, грант AP14869492 «Разработка нанокристаллических металлооксидных катализаторов для производства водорода».*

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Shi K., Zhang B., Liu K., Zhang J., Ma G. Rhodium-Doped Barium Titanate Perovskite as a Stable p-Type Photocathode in Solar Water Splitting // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15, No. 40. – P. 47754–47763. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c09635>
2. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature. – 1972. – Vol. 238. – No. 5358. – P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
3. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // Chemical Society Reviews. – 2009. – Vol. 38, No. 1. – P. 253–278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>
4. Suntivich J., May K. J., Gasteiger H. A., Goodenough J. B., Shao-Horn Y. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles // Science. – 2011. – Vol. 334. – No. 6061. – P. 1383–1385. <https://doi.org/10.1126/science.1212858>
5. Castellì I. E., Landis D. D., Thygesen K. S., Dahl S., Chorkendorff I., Jaramillo Vol. F., Jacobsen K. W. New cubic perovskites for one- and two-photon water splitting using the computational materials repository // Energy & Environmental Science. – 2012. – Vol. 5. – No. 10. – P. 9034–9043. <https://doi.org/10.1039/C2EE22341D>

6. Luo J., Im J.-H., Mayer M. Vol., Schreier M., Nazeeruddin M. K., Park N.-G., Tilley S. D., Fan H. J., Grätzel M. Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts // *Science*. – 2014. – Vol. 345. – No. 6204. – P. 1593–1596. <https://doi.org/10.1126/science.1258307>
7. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – No. 20. – P. 10292–10368. <https://doi.org/doi:10.1021/cr500032a>
8. Fan Z., Sun K., Wang J. Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – No. 37. – P. 18809–18828. <https://doi.org/10.1039/C5TA04235F>
9. Mefford J. Vol., Rong X., Abakumov A. M., Hardin W. G., Dai S., Kolpak A. M., Johnston K. P., Stevenson K. J. Water electrolysis on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> perovskite electrocatalysts // *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 11053. <https://doi.org/10.1038/ncomms11053>
10. Rong X., Parolin J., Kolpak A. M. A fundamental relationship between reaction mechanism and stability in metal oxide catalysts for oxygen evolution // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 2. – P. 1153–1158. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02432>
11. Buscaglia V., Buscaglia M. Vol., Canu G. BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics: fundamentals, properties and applications // *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. – Elsevier. – 2021. – P. 311–344. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12132-0>
12. Wemple S. Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO<sub>3</sub> // *Physical Review B*. – 1970. – Vol. 2. – No. 7. – P. 2679. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2679>
13. Maeda K. Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light // *ACS applied materials & interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – No. 3. – P. 2167–2173. <https://doi.org/10.1021/am405293e>
14. Konta R., Ishii Vol., Kato H., Kudo A. Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO<sub>3</sub> under visible light irradiation // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – No. 26. – P. 8992–8995. <https://doi.org/10.1021/jp049556p>
15. Nishioka S., Maeda K. Hydrothermal synthesis of rhodium-doped barium titanate nanocrystals for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – No. 121. – P. 100123–100128. <https://doi.org/10.1039/C5RA20044J>
16. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59. – No. 3. – P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
17. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – No. 16. – P. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
18. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – No. 24. – P. 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
19. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77. – No. 18. – P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
20. Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C., Sutton A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57. – No. 3. – P. 1505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
21. Maldonado F., Jácome S., Stashans A. Codoping of Ni and Fe in tetragonal BaTiO<sub>3</sub> // *Computational Condensed Matter*. – 2017. – Vol. 13. – P. 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2017.09.002>
22. Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 118. – No. 18. – P. 8207–8215. <https://doi.org/10.1063/1.2204597>
23. Mom R. V., Cheng J., Koper M. Vol., Sprik M. Modeling the oxygen evolution reaction on metal oxides: the influence of unrestricted DFT calculations // *The Journal of Physical Chemistry P*. – 2014. – Vol. 118. – No. 8. – P. 4095–4102. <https://doi.org/10.1021/jp409373c>
24. Bader R. Chem. Re V. 1991, 91, 893.(b) Bader, RFW *Atoms in Molecules // A Quantum Theory*. – 1990. <https://doi.org/10.1021/jp208984n>
25. Eglitis R., Vanderbilt D. Ab initio calculations of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> (001) and (011) surface structures // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – No. 15. – P. 155439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.155439>
26. Artrith N., Sailuam W., Limpijumng S., Kolpak A. M. Reduced overpotentials for electrocatalytic water splitting over Fe- and Ni-modified BaTiO<sub>3</sub> // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18. – No. 42. – P. 29561–29570. <https://doi.org/10.1039/C6CP06031E>
27. Shirane G., Danner H., Pepinsky R. Neutron diffraction study of orthorhombic BaTiO<sub>3</sub> // *Physical Review*. – 1957. – Vol. 105. – No. 3. – P. 856. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.856>
28. Yasuda N., Murayama H., Fukuyama Y., Kim J., Kimura S., Toriumi K., Tanaka Y., Moritomo Y., Kuroiwa Y., Kato K. X-ray diffractometry for the structure determination of a submicrometre single powder grain // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2009. – Vol. 16. – No. 3. – P. 352–357. <https://doi.org/10.1107/S090904950900675X>
29. Al-Shakarchi E. K., Mahmood N. B. Three techniques used to produce BaTiO<sub>3</sub> fine powder // *Journal of Modern Physics*. – 2011. – Vol. 2011. <https://doi.org/10.4236/jmp.2011.211175>
30. Buttner R., Maslen E. Structural parameters and electron difference density in BaTiO<sub>3</sub> // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1992. – Vol. 48. – No. 6. – P. 764–769. <https://doi.org/10.1107/S010876819200510X>
31. Xiao C., Jin C., Wang X. Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 111. – No. 2–3. – P. 209–212. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.020>
32. Iwashina K., Kudo A. Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – No. 34. – P. 13272–13275. <https://doi.org/10.1021/ja2050315>

РОДИЙ ҚОСПАСЫНЫҢ BaTiO<sub>3</sub> (001) БЕТІНЕ ОПТИКАЛЫҚ ЖҰТЫЛУЫНА ӘСЕРІ

Ж. Е. Зәкиева<sup>1</sup>, Т. М. Инербаев<sup>1\*</sup>, А. У. Абуова<sup>1</sup>, Ф. У. Абуова<sup>1</sup>,  
С. А. Нуркенов<sup>1,2</sup>, Г. Ә. Қаптағай<sup>3</sup>, Г. Д. Кабдрахимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup> Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>3</sup> Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

\*Байланыс үшін E-mail: zhadyrazakiyeva@gmail.com

Барий титанаты кристалдық тордың екі түйінінде де алмастыру қабілетіне, жоғары диэлектрлік өткізгіштігіне және тұрақтылығына байланысты ең көп зерттелген перовскит материалдарының бірі болып табылады. Ол көптеген көрнекті сипаттамаларға ие, әсіресе сегнетоэлектрлік және диэлектрлік қасиеттерге ие, оларды қоспалау арқылы жақсартуға болады, бұл материалды көптеген қосымшаларға қолайлы етеді. Бұл жұмыста Rh қоспаланған осы қосылыстың құрылымдық, оптикалық қасиеттері және электронды күйлерінің тығыздығына әсері зерттелді. Біздің есептеулерімізге сәйкес, Rh қоспалау BaTiO<sub>3</sub>-дің көбірек жарық сіңіру қабілетін арттыруға және судың тотығуы үшін қажет артық потенциалды төмендетуге ықпал ететін әдіс. Осы жұмыста HSE06 гибридті функционалын қолдана отырып, электрондық күйлердің тығыздығын есептеу жүргізілді. Оптикалық қасиеттерді талдау өтпелі диполь моменті бар матрицалық элементтер негізінде жүргізілді. Зерттеулер TiO<sub>2</sub> терминациясы бар (001) BaTiO<sub>3</sub> беті катализатор ретінде қолдану үшін айтарлықтай потенциалы бар екенін растады. Rh қоспалау жұтылатын жарық спектрінің бүкіл көрінетін диапазонға кеңеюіне әкеледі.

**Түйін сөздер:** тығыздық функциялының теориясы, перовскит, тыйым салынған аймақтың ені, фотокатализатор, күйлердің электронды тығыздығы, BaTiO<sub>3</sub>.

EFFECT OF Rh-DOPING ON THE OPTICAL ABSORPTION OF THE (001) BaTiO<sub>3</sub> SURFACE

Zh. Ye. Zakiyeva<sup>1</sup>, T. M. Inerbaev<sup>1\*</sup>, A. U. Abuova<sup>1</sup>, F. U. Abuova<sup>1</sup>,  
S. A. Nurkenov<sup>1,2</sup>, G. A. Kaptagay<sup>3</sup>, G. D. Kabdrakhimova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup> Astana International University, Astana, Kazakhstan

<sup>3</sup> Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

\*E-mail for contacts: zhadyrazakiyeva@gmail.com

Barium titanate is one of the most studied perovskite materials due to its substitution ability at both nodes of the crystal lattice, high dielectric constant, and stability. It has many outstanding characteristics, especially ferroelectric and dielectric properties, which can be improved by alloying, making this material suitable for a wide range of applications. In this paper, the effect of Rh doping on the structural, optical properties and electronic density of states of this compound is investigated. According to our calculations, Rh doping is a method that helps to increase the ability of BaTiO<sub>3</sub> to absorb more light and reduce the excess potential required for water oxidation. Calculations of the electronic density of states were carried out using the hybrid functional HSE06. The analysis of optical properties was performed on the basis of matrix elements with a transient dipole moment. Studies have confirmed that the (001) BaTiO<sub>3</sub> surface with terminated TiO<sub>2</sub> has significant potential for use as a catalyst. Rh doping leads to an expansion of the spectrum of absorbed light over the entire visible range.

**Keywords:** density functional theory, perovskite, band gap, photocatalyst, electron density of states, surface, BaTiO<sub>3</sub>.

## СПИСОК АВТОРОВ

- Абдрахманова Л. Е., 56  
Абилев М. Б., 91  
Абишев М. Е., 99  
Абуова А. У., 104, 185  
Абуова Ф. У., 104, 185  
Адылканова А. Ж., 135  
Ажасв Г. С., 34  
Азат С., 5, 56  
Азимханов А. С., 27  
Айдарханов А. О., 178  
Айдарханова А. К., 156  
Айкенова Н. Е., 5  
Акилбеков А. Т., 11  
Акылбекова А. Д., 11, 18, 65, 84, 141  
Алтынов Е. А., 56  
Аманжулов Б. С., 74  
Амантаева А. А., 141  
Аралбаева Г. М., 18, 65  
Архангельски Е., 50  
Арынова Ш. Ж., 34  
Ахметов К. К., 34  
Базарбек А. Б., 11, 18, 65, 141  
Баймуханов З. К., 65, 141  
Бакланова Ю. В., 178  
Бейсен Н. А., 99  
Бексейтова К. С., 56  
Бектемисов А. А., 135  
Бочков В. С., 146  
Витюк В. А., 27, 166  
Гныря В. С., 27  
Гордиенко Ю. Н., 146  
Гулькин А. В., 166  
Даулетбай А., 56  
Даулетбекова А. К., 65  
Дербышев И. К., 27  
Джунисбекова Д. А., 18, 65  
Ергельдинов Б., 50  
Ермоленко М. В., 135  
Жанतिकеев У. Е., 56  
Жилкашинова Ал. М., 91  
Жилкашинова Ас. М., 91  
Закиева Ж. Е., 104, 185  
Зарва Д. Б., 166  
Заурбекова Ж. А., 146  
Зикирина А. М., 120  
Иванов И. А., 74  
Инербаев Т. М., 104, 185  
Иркимбеков Р. А., 27  
Кабдрахимова Г. Д., 185  
Какимжанов Д. Н., 43  
Камал А., 50  
Каптагай Г. А., 104, 185  
Карасаева Ш. А., 5  
Касымов А. Б., 135  
Кенжин Е. А., 120  
Кенжина Л. Б., 110  
Ким Дж., 50  
Кисабекова А. А., 11, 18  
Козловский А. Л., 120  
Койшыбаева Ж. К., 65  
Колобердин М. В., 74  
Колпакова В. П., 34  
Кудайбергенов К. К., 56  
Кульсартов Т. В., 146  
Курахмедов А. Е., 74  
Ларионова Н. В., 156, 178  
Латка Л., 91  
Мохаммад К., 56  
Майбазарова Б. Б., 18  
Мамырбаева А. С., 156  
Мерали Н. А., 104  
Монаенко В. Н., 178  
Мукенева С. А., 166  
Мукушева М. К., 128  
Мухатаева А. Ж., 84  
Нажипкызы М., 56  
Ногай А. А., 11  
Нуржанов Е. Б., 27  
Нуркенов С. А., 185  
Ныгметова Д., 50  
Очередько И. А., 91  
Павлов А. В., 91  
Паницкий А. В., 110  
Поливкина Е. Н., 110  
Понкратов Ю. В., 146  
Попов Ю. А., 27  
Поспелов В. А., 166  
Поулопоулос С., 50  
Прозорова И. В., 27  
Прохоренкова Н. В., 91  
Рахадиллов Б. К., 43  
Рахимова Б. У., 56  
Рыскулов А. Е., 74  
Самарханов К. К., 146  
Сапар А. Д., 74  
Сарсембин У. К., 5  
Сарсехан Г. Г., 18, 141  
Сатаева А., 50  
Серикахметова Г. Б., 99  
Степанова О. А., 43, 135  
Сысоева Е. С., 110  
Тимонова Л. В., 110  
Толеген У. Ж., 104  
Топорова А. В., 156, 178  
Углов В. В., 74  
Ударцев С. В., 146  
Унгарбаев Е. О., 74  
Фесенко С. В., 128  
Шаймарданов Ж. К., 34  
Шарипов М. Б., 166  
Шлимас Д. И., 120  
Шынарбек А. Б., 43

## 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 (Заголовков 1, 2...) только для названия статьи и заголовков подразделов, и не используйте их для обычного текста, таблиц и подрисованных 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 подрисованных 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, Satpaev 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:** 180010, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б  
<https://journals.nnc.kz/jour>

---

© Редакция журнала «Вестник НЯЦ РК», 2024

---

**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

