

2025
ВЫПУСК 2

ISSN 1729-7516

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ВЕСТНИК



Вестник НЯЦ РК

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВЫПУСК 2(102), ИЮНЬ 2025

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. ГРАДОБОВЕВ 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(102) ШЫҒАРЫМ, МАУСЫМ, 2025 ЖЫЛ

NNC RK Bulletin

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

ISSUE 2(102), June 2025

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

THERMAL ANALYSIS FOR THE SPENT FUEL TRANSPORTATION PACKAGE AFTER SHORT-TERM COOLING BY USING COMPUTER SIMULATION MODELING METHODS	
D. B. Zarva, S. A. Mukeneva, Ye. S. Tur, A. V. Gulkin, E. G. Batyrbekov, V. A. Vityuk, A. S. Akayev	5
RADIATION AND NUCLEAR SAFETY ANALYSIS FOR THE SPENT FUEL TRANSPORTATION PACKAGE AFTER THE SHORT-TERM COOLING BY USING COMPUTER SIMULATION MODELING METHODS	
D. B. Zarva, Ye. S. Tur, S. A. Mukeneva, A. V. Gulkin, E. G. Batyrbekov, V. A. Vityuk	12
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОБЪЕМНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ВОЗДУХЕ	
Е. Б. Арынғазы, Е. Е. Сапатаев, Б. Т. Оразымбеков	22
ОЦЕНКА НАПРАВЛЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ЭМИССИЮ CO₂ СВЕТЛО- И ТЕМНО-КАШТАНОВОЙ ПОЧВАМИ В ДЛИТЕЛЬНОМ ЛАБОРАТОРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ	
Е. Н. Поливкина, Е. В. Корнилаев, Е. С. Сысоева, А. Т. Меньдубаев, Е. В. Мустафина, А. О. Айдарханов	28
DETERMINATION OF THE EFFECT OF SIZE FACTOR AND PHASE COMPOSITION IN LITHIUM-CONTAINING CERAMICS ON RESISTANCE TO EXTERNAL MECHANICAL AND THERMAL INFLUENCES	
I. E. Kenzhina, A. U. Tolenova, A. L. Kozlovskiy	37
CdSe ЕКІ ӨЛШЕМДІ НАНОПЛАСТИНАЛАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН ӨСУ МЕХАНИЗМДЕРІН ЗЕРТТЕУ	
А. Эрболат, Е. Г. Кошкинбаев, А. С. Ахметова, А. Ж. Қайнарбай, Д. Х. Дауренбеков, Т. Т. Әлібай, К. Б. Жаңылысов	51
THE PROCESS OF FRAGMENTATION OF MODEL CORIUM DURING INTERACTION WITH THE COOLANT	
V. V. Baklanov, Yu. Yu. Baklanova, I. M. Kukushkin, O. S. Bukina, A. S. Akayev	57
ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЩИТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ MoCrN ПОКРЫТИЙ	
Е. А. Кенжин, Д. И. Шлимас, А. М. Зикирина, А. Л. Козловский	64
STUDY OF CORROSION CHARACTERISTICS OF 65G AND 45 STEELS BEFORE AND AFTER ELECTROLYTIC-PLASMA HARDENING	
B. K. Rakhadilov, A. B. Shynarbek, K. D. Ormanbekov, A. Z. Zhassulan, N. E. Kadyrbolat, N. E. Musatayeva	74
ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ПРОТОНОВ НА ⁷Li В ДИАПАЗОНЕ ЭНЕРГИЙ 3–5.3 МэВ	
Ш. М. Кажыкенов, Д. М. Джансейтов, Д. С. Валиолда, Г. У. Ерболатова	82
МНОГОУРОВНЕВАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА Ti₂AlC С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ КАЗАХСТАНСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	
Қ. М. Жұмаділ, Т. В. Кан, С. Д. Мәлік, М. К. Скаков, А. Ж. Миниязов, Н. М. Мухамедова, Ғ. Қ. Жанболатова, Ф. И. Мальчик	88
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЖИДКОСТНОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДОНА В ВОДЕ	
К. Т. Жамалдинова, Ф. Ф. Жамалдинов, М. Т. Дюсембаева, А. Ж. Ташекова, А. С. Мамырбаева, К. А. Понтан	96
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ Y₃Al₅O₁₂ (100) ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА	
Ж. Б. Досмағамбетов, Р. Н. Асылбаев, Ж. Т. Карипбаев, Д. А. Джунисбекова, А. Т. Акилбеков, А. К. Даулетбекова, Г. Б. Ергешбай, Б. Ғ. Сұлтан	103

РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ С ФОЛЬГАМИ МИШЕННОГО УСТРОЙСТВА ЦИКЛОТРОНА

А. Р. Хажидинова, А. С. Хажидинов, О. А. Степанова, М. В. Ермоленко 110

CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) ЖАРТЫЛАЙ ГЕЙСЛЕР ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ, ЭЛЕКТРОНДЫ ЖӘНЕ МЕХАНИКАЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН АЛҒАШҚЫ ПРИНЦИПТЕРГЕ НЕГІЗДЕЛІП ЗЕРТТЕУ

Н. С. Солтанбек, Н. А. Мерәлі, Ф. У. Абуова, А. У. Абуова, Ж. Е. Зәкиева, Т. М. Инербаев 118

ИЗУЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, АТТЕСТОВАННЫХ НА СОДЕРЖАНИЕ Au И Ag, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

С. Г. Ленник, И. Ю. Силачев, К. А. Бедельбекова, Е. К. Соколенко, С. К. Ыдырышева 125

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MIL-101(Cr) МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ: МИНИОБЗОР

А. Н. Алимханова, С. Р. Ракишева, А. А. Машенцева, Ф. У. Абуова, Д. Т. Нурпейсова 132

HVOF ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ КВАЗИКРИСТАЛДЫ ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Ш. Р. Курбанбеков, А. Н. Әбдімүтәліп, Д. Э. Балтабаева 142

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ТВС В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА РЕАКТОРЕ ИГР

Е. А. Қабдылқақов, А. С. Сураев, О. М. Жанболатов, Г. А. Витюк, Р. А. Иркимбеков 151

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ УСКОРИТЕЛЯ ДЦ-60 ДЛЯ ОБЛУЧЕНИЯ ПЭТФ-ПЛЁНОК ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ Kr

А. М. Темір, И. А. Иванов, М. В. Колобердин, А. Д. Сапар, Д. А. Мустафин, Е. О. Унгарбаев, Е. В. Бихерт, Б. С. Аманжулов, А. С. Сейтбаев, С. С. Сембаев, И. К. Тлеубай 165

МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТРОЙСТВА ФОРМИРОВАНИЯ ПУЧКА НЕЙТРОНОВ ДЛЯ БОР-НЕЙТРОН ЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ НА БАЗЕ РЕАКТОРА ВВР-К

А. Ж. Несіпбай, Д. С. Сайранбаев, Ш. Х. Гизатулин, А. А. Шаймерденов 174

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМЕ «ВОДА – ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ – РАСТЕНИЯ» МАЛЫХ РЕК ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА

М. Т. Дюсембаева, Ф. Ф. Жамалдинов, А. Ж. Ташекова, Н. В. Ларионова, К. Т. Жамалдинова, Е. З. Шакинов, В. В. Колбин, С. Д. Смирнов, Н. К. Нургайсинова 179

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ СИЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ, ЗАФИКСИРОВАННЫХ СТАНЦИЯМИ СЕТИ НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Е. Г. Бижанов, Д. Д. Гордиенко, Ә. А. Исағали, Н. Н. Михайлова 185

БАРИЙ ТИТАНАТЫН КӨМІРТЕГІМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАУДЫ АЛҒАШҚЫ ҚАҒИДАЛАРДАН ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Б. М. Сатанова, Ф. У. Абуова, Е. А. Котомин, А. У. Абуова, С. А. Нуркенов, А. С. Копенбаева, А. Далелханқызы 194

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ BaFBr ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА

Д. Х. Кенбаев, А. К. Даулетбекова, А. Т. Акилбеков, С. С. Маусымбаев, А. -Д. Б. Базарбек 201

СПИСОК АВТОРОВ..... 206

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-5-11>

УДК 621.039.746

THERMAL ANALYSIS FOR THE SPENT FUEL TRANSPORTATION PACKAGE AFTER SHORT-TERM COOLING BY USING COMPUTER SIMULATION MODELING METHODS

D. B. Zarva¹, S. A. Mukeneva¹, Ye. S. Tur, A. V. Gulkin¹, E. G. Batyrbekov¹, V. A. Vityuk¹, A. S. Akayev²

¹ RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan

² Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

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

The paper presents the results of studies to substantiate the possibility of using a container for transfer of spent nuclear fuel after the short-term cooling. Spent nuclear fuel source-terms and energy release calculations, as well as thermal hydraulic calculations have been made to serve as the basis for further studies.

The proposed transport package is designed for transportation of recently discharged spent nuclear fuel with a high level of radioactivity. It is assumed that the use of this package allow transportation of up to 5 fuel assemblies from high-power reactors such as ABWR, AP1000, and VVER-1000.

As a result of this study, the possibility of using a transport package for spent fuel assemblies after the short-term cooling is substantiated in terms of the thermal processes that occur within them. These processes impose specific restrictions on the container design.

This work is the first part of a comprehensive study aimed to substantiate the possibility of transporting spent fuel after the short-term cooling and develop requirements for the design of such transport packages.

Keywords: spent nuclear fuel, thermal processes, nuclear reactor, transport package, container, transportation.

INTRODUCTION

Spent nuclear fuel (SNF) management – is the final stage of the nuclear fuel cycle. A number of technological operations take place during this stage such as the discharge of spent fuel assemblies (SFAs) from the reactor, the placement of SFAs at the plant site, and the transportation of SFAs to the centralized long-term dry storage or the nuclear reprocessing center and etc. [1]. Under the current approach, SFAs are stored for at least a year on the NPP's site, before moving to the centralized storage or to the reprocessing. The storage of SFAs on the plant's site requires the implementation of many complex operations, the presence of special facilities and free space in them [2, 3].

The paper proposes to consider an approach to SNF management that includes a number of operations for the storage of SFA at the near station area. This approach includes placing the SNF, after the short-term cooling, into special transport packages (TP) and sending them to either the reprocessing plant or temporary storage areas.

The proposed approach to the SFA's management has a number of benefits such as a lower risk of nuclear materials proliferation within the NPP territory, reducing doses on personnel responsible for storing SFAs and many others.

In the scheme proposed for SFA's management, materials and design of the container play a crucial role. The design should ensure safe thermal conditions, nuclear and radiation safety, radiation protection, radioactive materials safety, integrity, and sealing even in the case of serious incidents and accidents [4, 5].

The objective of this study is to consider the possibility of developing and designing transport packages for spent fuel after the short-term cooling in terms of the

acceptability of TP thermal properties. To reach this objective, the methods of computer simulation modelling were used to calculate and study radiation intensity, SNF energy release and the heat transfer processes within a package with spent fuel. The results of this study will be used in further calculations.

INITIAL DATA, APPROACHES AND ASSUMPTIONS

The TP being considered in this study is categorized as the type B(U)F package according to IAEA regulations [6] and as the type B, nuclear safety class I, radiation hazard category III according to national regulations [7–9].

It is assumed in this study that TPs will be used to transport fuel assemblies of ABWR, AP1000 and VVER-1000 reactors.

In accordance with the requirements of regulatory documents of the Republic of Kazakhstan and IAEA recommendations it is accepted that the temperature of easily accessible surface of the TP being considered in the absence of insolation should not be more than 85 °C.

Based on the data from [10, 11] it has been determined that maximum working temperature limit for fuel element cladding from zirconium alloys should not be more than 350 °C, because at temperatures above 350 °C the strength properties deteriorate.

The insolation parameters are taken as follows from [12]: 942 W/m² for the horizontal surface over a 12-hour period, and 532 W/m² for the vertical surface.

The SNF loaded into the package has a high activity, and the integral energy release of the fuel in the package approaches 300 kW. Removing such a rather high energy release is usually achieved by organizing the forced movement of the coolant with the subsequent transfer of heat from the coolant to the environment. To transfer heat

from the coolant to the environment, using a dry cooler (dry cooling tower) in the packaging set is optimal.

In order to facilitate the protection against the release of radioactive products, the package cooling system is made according to a two-circuit scheme: the coolant of the first circuit fills the cavity of the container and contacts with fuel elements of FAs, the coolant of the second circuit removes the heat from the TP into the environment.

Water or gas (helium, argon, CO₂) were considered as the working body filling the cavity of the package set.

Table 1 shows the fuel specification of ABWR, AP1000, and VVER-1000 reactor plants.

Table 1. Technical characteristics of fuel assemblies

Characteristic	Reactor		
	ABWR	AP1000	VVER-1000
Grid structure of a fuel assembly	10×10 (square)	17×17 (square)	triangular
Number of fuel rods in an assembly	92	264	312
Enrichment, % ²³⁵ U	3-4	4.8	4.0
Average fuel burnup, MW·day/tU	50000	60000	43000
Material of rod cladding	Zircaloy-2	ZIRLO	Zr+1%Nb
Outer diameter of fuel rod, mm	10.3	9.5	9.1
Fuel rod cladding thickness, mm	0.66	0.57	0.67
Overall Fuel Assembly length, mm	4470	4795	4570

ASSESSMENT OF ENERGY RELEASE AND RADIATION CHARACTERISTICS

To check all further calculations there were built verification models based on the experimental data for the same or similar types of reactors [13–16]:

– The data of the Takahama-3 reactor was selected to verify the AP1000 type reactor: JPNNT3PWR-4 (36.7 GW·d/tU) and JPNNT3PWR-14 (47.0 GW·d/tU). The initial uranium isotopic composition was 0.04% ²³⁴U, 4.11% ²³⁵U and 95.85% ²³⁸U.

– The data of the Fukushima-Daini-2 reactor was selected to verify the ABWR type reactor: JPN2F2BWR-5 (43.99 GW·day/tU) and JPN2F2BWR-13 (37.41 GW·day/tU). The initial uranium isotopic composition was 0.03% ²³⁴U, 3.41% ²³⁵U and 96.56% ²³⁸U.

– For the VVER-1000 type reactor, data were selected for two samples of two different assemblies with maximum burnup: No. 195-720 (51.7 GW·day/tU; FA number 4433001114) and No. 581 (47.9 GW·day/tU; FA E-1591, fuel element 23).

After generation of models in the TRITON module of the SCALE 5 software complex [17] with the reactor parameters and performing calculations on them, it was found that in the well-studied range of burnup levels (from 10 to 50 GW·day/tU) and conditioning (from 2 to 10 years), the results of calculation are well consistent with the experimental data. For example, it was found that the average ratio of the calculated and experimental values of the energy release level for BWR was 1.005 with a standard deviation of 2.4%.

After verification calculations, the models of considered reactors ABWR, AP1000 and VVER-1000 types were built.

The results of assessment of the energy release rate within the cooling time range of 3–30 days for considered reactors in dependence to their burnup are shown in Table 2.

Table 2. Energy release, W/kgU

Burn-up, MW·day/tU	Cooling time, days								
	ABWR			AP1000			VVER-1000		
	3	10	30	3	10	30	3	10	30
18	94	57	34	144	87	51	155	92	53
36	102	62	38	154	93	56	168	100	60
54	110	67	42	165	99	61	179	106	65

The results of assessment of neutron radiation source intensity for 54 MW·day/tU burnup after 10 days cooling are shown in Table 3.

Table 3. Neutron Radiation Intensity, neutron/(s·kgU)

Range, MeV	ABWR	AP1000	VVER-1000
1.00·10 ⁻¹¹ –1.00·10 ⁻⁸	2.35·10 ⁻⁶	1.70·10 ⁻⁶	1.94·10 ⁻⁶
1.00·10 ⁻⁸ –3.00·10 ⁻⁸	5.58·10 ⁻⁶	3.58·10 ⁻⁶	4.36·10 ⁻⁶
3.00·10 ⁻⁸ –5.00·10 ⁻⁸	7.32·10 ⁻⁶	4.53·10 ⁻⁶	5.62·10 ⁻⁶
5.00·10 ⁻⁸ –1.00·10 ⁻⁷	2.41·10 ⁻⁵	1.47·10 ⁻⁵	1.83·10 ⁻⁵
1.00·10 ⁻⁷ –2.25·10 ⁻⁷	8.63·10 ⁻⁵	5.19·10 ⁻⁵	6.52·10 ⁻⁵
2.25·10 ⁻⁷ –3.25·10 ⁻⁷	8.94·10 ⁻⁵	5.36·10 ⁻⁵	6.75·10 ⁻⁵
3.25·10 ⁻⁷ –4.00·10 ⁻⁷	7.72·10 ⁻⁵	4.63·10 ⁻⁵	5.83·10 ⁻⁵
4.00·10 ⁻⁷ –8.00·10 ⁻⁷	5.29·10 ⁻⁴	3.18·10 ⁻⁴	4.00·10 ⁻⁴
8.00·10 ⁻⁷ –1.00·10 ⁻⁶	3.24·10 ⁻⁴	1.94·10 ⁻⁴	2.44·10 ⁻⁴
1.00·10 ⁻⁶ –1.13·10 ⁻⁶	2.29·10 ⁻⁴	1.37·10 ⁻⁴	1.73·10 ⁻⁴
1.13·10 ⁻⁶ –1.30·10 ⁻⁶	3.19·10 ⁻⁴	1.91·10 ⁻⁴	2.41·10 ⁻⁴
1.30·10 ⁻⁶ –1.77·10 ⁻⁶	9.90·10 ⁻⁴	5.92·10 ⁻⁴	7.46·10 ⁻⁴
1.77·10 ⁻⁶ –3.05·10 ⁻⁶	3.36·10 ⁻³	2.01·10 ⁻³	2.53·10 ⁻³
3.05·10 ⁻⁶ –1.00·10 ⁻⁵	2.97·10 ⁻²	1.77·10 ⁻²	2.23·10 ⁻²
1.00·10 ⁻⁵ –3.00·10 ⁻⁵	1.50·10 ⁻¹	8.96·10 ⁻²	1.13·10 ⁻¹
3.00·10 ⁻⁵ –1.00·10 ⁻⁴	9.53·10 ⁻¹	5.71·10 ⁻¹	7.18·10 ⁻¹
1.00·10 ⁻⁴ –5.50·10 ⁻⁴	1.35·10 ¹	8.11	10.20
5.50·10 ⁻⁴ –3.00·10 ⁻³	1.72·10 ²	1.03·10 ²	1.30·10 ²
3.00·10 ⁻³ –1.70·10 ⁻²	2.32·10 ³	1.39·10 ³	1.75·10 ³
1.70·10 ⁻² –1.00·10 ⁻¹	3.25·10 ⁴	1.95·10 ⁴	2.45·10 ⁴
1.00·10 ⁻¹ –4.00·10 ⁻¹	2.20·10 ⁵	1.32·10 ⁵	1.66·10 ⁵
4.00·10 ⁻¹ –9.00·10 ⁻¹	4.79·10 ⁵	2.88·10 ⁵	3.62·10 ⁵
9.00·10 ⁻¹ –1.40	4.79·10 ⁵	2.89·10 ⁵	3.64·10 ⁵
1.40–1.85	3.86·10 ⁵	2.34·10 ⁵	2.94·10 ⁵
1.85–3.00	7.37·10 ⁵	4.54·10 ⁵	5.66·10 ⁵
3.00–6.43	6.72·10 ⁵	4.13·10 ⁵	5.15·10 ⁵
6.43–20.00	6.11·10 ⁴	3.61·10 ⁴	4.57·10 ⁴
Total	3.07·10 ⁶	1.87·10 ⁶	2.34·10 ⁶

The results of assessment of gamma radiation source intensity for 54 MW·day/tU burnup after 10 days cooling are shown in Table 4.

Table 4. Gamma Radiation Intensity, photon/s·kgU

Range, MeV	ABWR	AP1000	VVER-1000
1.00·10 ⁻² –5.00·10 ⁻²	1.16·10 ¹⁴	1.79·10 ¹⁴	1.92·10 ¹⁴
5.00·10 ⁻² –1.00·10 ⁻¹	4.29·10 ¹³	6.69·10 ¹³	7.11·10 ¹³
1.00·10 ⁻¹ –2.00·10 ⁻¹	5.68·10 ¹³	8.75·10 ¹³	9.53·10 ¹³
2.00·10 ⁻¹ –3.00·10 ⁻¹	2.20·10 ¹³	3.30·10 ¹³	3.67·10 ¹³
3.00·10 ⁻¹ –4.00·10 ⁻¹	2.18·10 ¹³	3.41·10 ¹³	3.67·10 ¹³
4.00·10 ⁻¹ –6.00·10 ⁻¹	7.62·10 ¹³	1.11·10 ¹⁴	1.22·10 ¹⁴
6.00·10 ⁻¹ –8.00·10 ⁻¹	1.11·10 ¹⁴	1.75·10 ¹⁴	1.83·10 ¹⁴
8.00·10 ⁻¹ –1.00	2.04·10 ¹³	2.92·10 ¹³	3.12·10 ¹³
1.00–1.33	7.17·10 ¹²	8.81·10 ¹²	9.87·10 ¹²
1.33–1.66	3.06·10 ¹³	4.98·10 ¹³	5.29·10 ¹³
1.66–2.00	9.25·10 ¹¹	1.13·10 ¹²	1.35·10 ¹²
2.00–2.50	1.76·10 ¹²	2.29·10 ¹²	2.65·10 ¹²
2.50–3.00	9.50·10 ¹¹	1.56·10 ¹²	1.65·10 ¹²
3.00–4.00	8.13·10 ⁹	1.31·10 ¹⁰	1.40·10 ¹⁰
4.00–5.00	1.04·10 ⁵	6.33·10 ⁴	7.99·10 ⁴
5.00–6.50	4.17·10 ⁴	2.54·10 ⁴	3.21·10 ⁴
6.50–8.00	8.18·10 ³	4.98·10 ³	6.29·10 ³
8.00–10.00	1.74·10 ³	1.06·10 ³	1.33·10 ³
Total	5.09·10 ¹⁴	7.79·10 ¹⁴	8.36·10 ¹⁴

THERMAL ANALYSIS

During the calculations, it was assumed that the heat exchange inside the TP occurs through the free gas and water convection in the cavity of package. The heat is removed from the working body, which fills the package, and transferred to the package's walls which have cooling paths with forced water circulation. Alternatively, the heat can be transferred to a system of pipes that pass through a cavity where cooling water is also circulating.

To simplify the thermal-physical modeling:

- AP1000 assembly was chosen for further calculation;
- the external water jacket with forced convective heat removal was not considered, but to assess the impact convective heat exchange with the heat transfer coefficient was set 2000 W/(m²K) [18].

The water movement within the cavity of package caused by natural liquid convection, was described using the Boussinesq Model [19] during the calculations.

The thermophysical properties of water in the calculations have been set as follows:

- density at the temperature of 290 K was set equal to 990 kg/m³;
- thermal conductivity – 0.6 W/(m·K);
- heat capacity – 4182 J/(kg·K);
- viscosity – 0.00103 kg/(m·s);
- coefficient of thermal expansion – 0.00035 1/K.

The gas movement caused by natural convection was described using the model created on ideal gas ratio (Clayperon-Mendeleev equation).

Thermophysical properties of gas used during the calculations, are shown below (Tables 5–7) [20, 21].

Table 5. Heat capacity and molecular weight of gas

Gas	Helium	CO ₂	Argon
Heat capacity, J/(kg·K)	5204	1050	519
Molecular mass, kmol/kg	4	28	40

Table 6. Dependence of thermal conductivity of gases [W/(m·K)] on temperature

Temperature, K	273	373	473	573	673	773	873
Helium	0.143	0.179	0.212	0.245	0.275	0.305	0.333
CO ₂	0.023	0.030	0.036	0.043	0.049	0.054	0.060
Argon	0.0165	0.0212	0.0256	0.0299	0.0339	0.0379	0.0394

Table 7. Dependence of gas viscosity [kg/(m·s)]·10⁵ on temperature

Temperature, K	273	373	473	573	673	773	873
Helium	1.86	2.29	2.67	3.05	3.40	3.74	4.07
CO ₂	1.66	2.07	2.44	2.80	3.12	3.44	3.74
Argon	2.11	2.70	3.22	3.69	4.11	4.52	4.85

In the case of filling TP container cavity with gas, radiant heat exchange had been calculated using the spherical harmonics method in P-1 approximation [19].

In calculations, it was assumed that the internal containment of package was made of steel. The emissivity factor of package steel containment and zirconium cladding of fuel elements equaled to 0.5.

Considering that 5 fuel assemblies are placed in the package in a “cross” shape, the diameter of the package cavity should be about 0.8 m. Since the length of package is significantly greater than its diameter, the main heat outflows through the side walls, therefore, heat removal through the end walls of the container was disregarded in the calculations. Thermal calculations were carried out in the ANSYS software package using a two-dimensional P1 heat exchange calculation model in the horizontal orientation and the finite element method.

Calculations of TP with Water Filling the Container Cavity

The calculation scheme of TP loaded with 5 SFAs of AP1000 reactor in it as shown in Figure 1. To provide the symmetry in the calculations, ½ (one half) of the package structure had been used. Outside temperature of 300K were set as boundary conditions at the outer wall of the package containment.

Boiling water in the cavity of the TP can lead to a significant increase in pressure in its cavity and damage the integrity of its design construction, so the use of water as a coolant implies that its temperature should not exceed 373 K. In order to comply with this condition, at least, it is necessary that the temperature difference at “fuel elements – water” border and “water – wall of the package” border does not exceed 10...20 degrees.

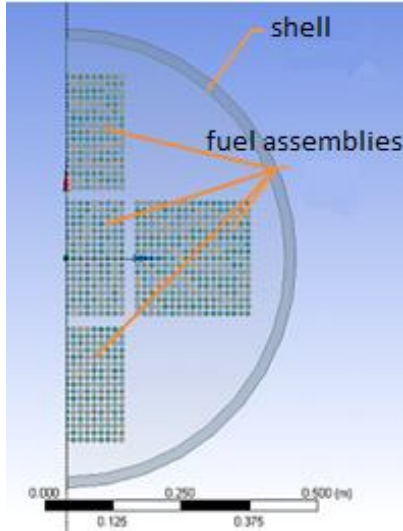


Figure 1. TP Calculation Scheme

The fuel elements of SFA have well developed heat exchange surface so even in minimal value of heat transfer coefficient for water under the free convection [18] equal to $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. The temperature drop among the fuel elements and water within the package cavity doesn't exceed several degrees.

To find the required surface area of heat exchange between the water and the package wall, the coefficient of heat transfer at the boundary "water – wall of the package containment" at the initial stage of the calculations was determined. Calculations showed (Figure 2) that this heat transfer coefficient is $\sim 450 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

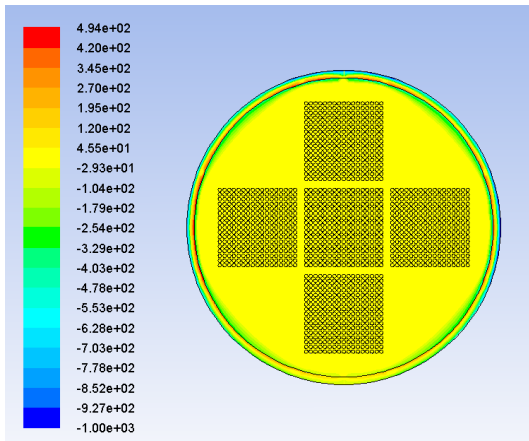


Figure 2. Heat Transfer Coefficient at the Boundary "Water – Package Containment"

The running rate of energy release per unit of TP length is $67.7 \text{ kW}/\text{m}$. Considering that the temperature drop between the water and package wall is about 15°C , we can calculate that the perimeter of heat exchange surface of the package containment internal wall shall be 10 m .

The required value of the heat exchange surface area can be reached by ribbing of the containment internal wall. Estimated temperature field in the cavity of TP with

ribbed internal wall of the containment is shown in the Figure 3. In calculations, it was assumed that the rib height is 40 mm , the rib thickness is 5 mm , and 80 ribs are located along the perimeter of the containment.

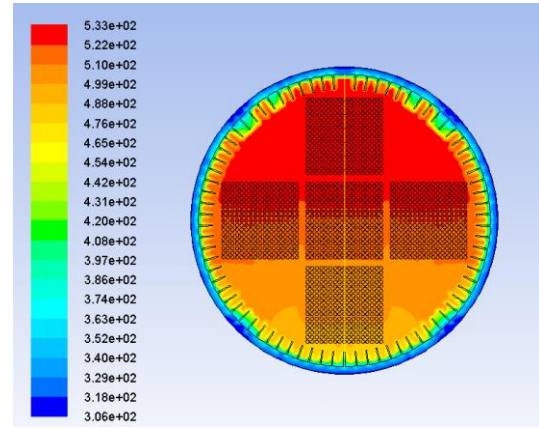


Figure 3. Temperature Field inside the TP [K] Cavity with Ribbed Internal Wall of the Containment

The analysis of calculation results showed that the ribbing of containment wall doesn't bring the expected result: stagnant zones formed in spaces between the ribs, convective water flows were low, the decisive role in the heat exchange process played the conductive component, and water temperature in the cavity is significantly above the boiling temperature.

Heat removal from water, which placed in the package cavity, cannot be implemented to the wall of package, but to the pipes with circulating coolant that pass through the cavity. The calculated temperature field of such system is shown in Figure 4.

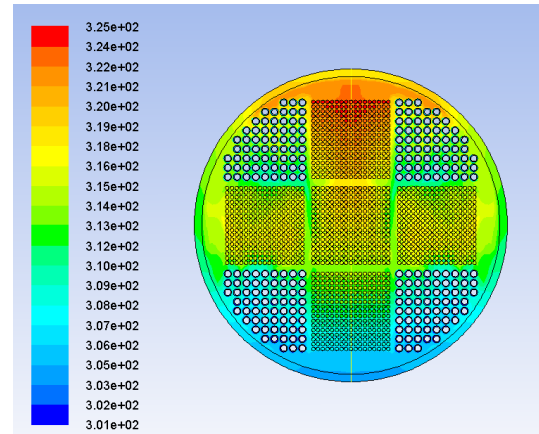


Figure 4. Temperature Field [K] in Package Filled with Water with Array of Pipes Passed through the Cavity

In carrying out this calculation it was assumed that 256 pipes with an outer diameter of 20 mm and wall thickness of 2 mm were passed through the cavity. Convective heat exchange with heat transfer coefficient equal to $2000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ and coolant temperature equal to 300 K was applied for the inner surface of pipes.

Calculations of TP with Gas Filling the Package Cavity

Calculations of TP with gas filled package cavity were performed using calculation schemes, which describes the design of the set, similar to the schemes used for calculations of TP with package filled with water.

Two ribbing options were considered: one with 80 ribs and another with 160 ribs placed along the perimeter of the containment wall. The ribs were 40 mm height and 5 mm thick.

Maximum temperature of the package materials during the filling the TP cavity with different gases (helium, CO₂, argon) obtained as a result of calculations and the above described methods of heat removal from the fuel is shown in Table 8.

To demonstrate the results of the calculations, Figures 5–7 show the distribution of the temperature field in the helium-filled TP cavity without ribbed inner wall of the package containment, with ribbed inner wall of the containment and with tubes passing through the package cavity.

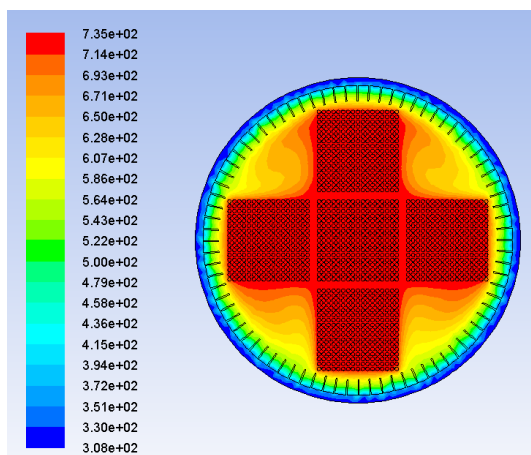


Figure 5. Distribution of Temperature Field in the Helium-Filled Cavity of TP with Ribbed Inner Wall of the Package Containment (80 Ribs around the Containment Perimeter)

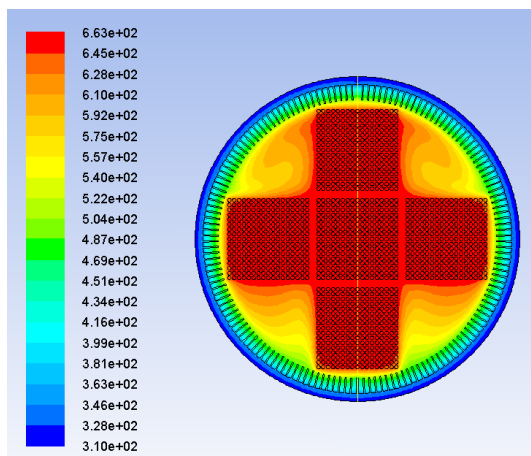


Figure 6. Distribution of Temperature Field in the Helium-Filled Cavity of TP with Ribbed Inner Wall of the Package Containment (160 Ribs around the Containment Perimeter)

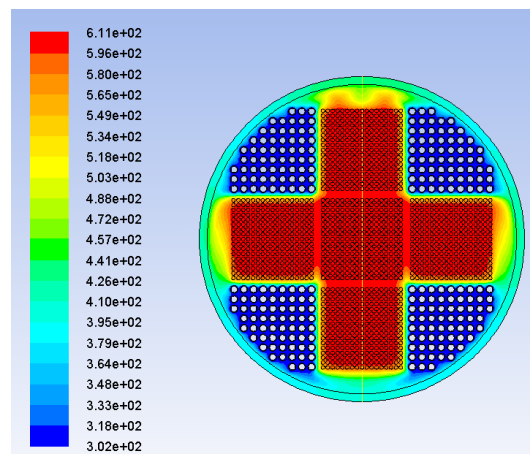


Figure 7. Distribution of Temperature Field in the Helium-Filled Cavity of TP with Pipes Passed through the Package

Table 8. Maximum temperature of the package materials (K) calculated using different methods of heat removal from fuel

Gas	Helium	CO ₂	Argon
Without ribbing of containment	906	918	924
Rare ribbing of containment	735	742	746
Frequent ribbing of containment	663	666	667
Pipes passed through the cavity	611	612	615

CONCLUSION

This work is the first part of a complex research aimed at justification of principal feasibility for creation of a transport package designed to transport SNF after the short-term cooling.

An array of thermophysical data has been obtained through computer simulation modeling and calculation methods. Additionally, conceptual design and technological solutions have been proposed to ensure the operability and safety of such TP in terms of thermophysical processes occurring within it.

Analyzing the results of calculations, it can be stated that the type and composition of the gas filling the container cavity has minimal impact on the temperature of materials in the TP. This can be explained by the fact that the heat exchange by radiation is predominant in the heat exchange between the fuel and the cooling wall.

The obtained results show that the best solution of SFA cooling conditions in the case of water and gas coolant is the use of an array of tubes passing through the container cavity. This enables to keep the temperature of the materials within the package, not exceeding the design temperature, and the TP of this design enables the provision of the necessary thermal modes for the device's operation.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was conducted under the financial support of the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant # BR21882185).

REFERENCES

1. Connolly, K.J., Pope, R.B., 2016. A Historical Review of the Safe Transport of Spent Nuclear Fuel. US Department of Energy. FCRD-NFST-2016-000474.
2. Skachek, Handling of spent nuclear fuel and waste from nuclear power plants. Moscow, MPEI Publishing House, 2007, 450 p.
3. Krivitsky P.E., Mustafina E.V., Prozorova I.V., Prozorov A.A., Chernov A.A. Assessment of the state of spent nuclear fuel of the BN-350 reactor in the long-term storage mode // Bulletin of the NNC RK. – 2020. – No. 2. – P. 167–170.
4. Aquaro D., Zaccari N., Prinzio M. Di., Forasassi G. Numerical and experimental analysis of the impact of a nuclear spent fuel cask // Nuclear Engineering and Design. – 2010. – Vol. 240, Issue 4. – P. 706–712.
5. Belal Almomani, Yoon-Suk Chang Failure probability assessment of SNF cladding transverse tearing under a hypothetical transportation accident // Nuclear Engineering and Design. – 2021. – Vol. 379.
6. Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material. 2018 edition. # SSR-6 (Rev. 1), IAEA.
7. Rules of Transportation of Nuclear Materials, Radioactive Substances and Radioactive Waste, 2021. Approved by Order No. 183 of the Minister of Energy of the Republic of Kazakhstan.
8. American Society of Mechanical Engineers, 2010. ASME BPVC Section III – Rules for Construction of Nuclear Facility Components – Division 1. In Subsection NB: Class Components.
9. American Society of Mechanical Engineers, 2015. ASME BPVC Section III – Rules for Construction of Nuclear Facility Components – Appendices.
10. Behaviour of Spent Power Reactor Fuel during Storage IAEA-TECDOC-1862.
11. Jie Li, Haruko Murakami, Yung Liu, P.E.A. Gomez, Mithum Gudipati, Miles Greiner Peak cladding temperature in a spent fuel storage or transportation cask. Proceedings of the 15th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials, PATRAM 2007.
12. Basic Safety Rules, and the Physical Protection Rules during the Shipment of Nuclear Materials [OP B3-83].
13. SFCOMPO data base, <http://www.nea.fr/sfcompo/>
14. Data base of publicly available post-irradiation experimental data from VVER reactor, <http://applepie.siven.onesim.net/site/exp>
15. S. Aleshin, “Benchmark Calculation of Fuel Burnup and Isotope composition of VVER-440 Spent Fuel”, 8th symposium AER, Czech, 1998.
16. L.J. Jardine “Radiochemical Assays of Irradiated VVER-440 Fuel for Use in Spent Fuel Burnup Credit Activities”, Lawrence Livermore National Laboratory, April 2005.
17. SCALE 5, SCALE: A Modular Code System for Performing Standardized Computer Analyses for Licensing Evaluation, 2005. RSICC, CCC 7252.
18. Kirillov P.L., Bogoslovskaya G.P., Heat and Mass Transfer in Nuclear Power Plants. – Moscow. Energoatomizdat. – 2000.
19. Methods and techniques used in solving thermo- hydraulic problems by Fluent. – V. 6. – New York. – 2000.
20. Zubarev V.N., Kozlov A.D., Kuznetsov V.M and others. Teplofizicheskie svoistva tehnikeski vazhnykh gazov pri vysokikh temperaturah i davleniyah [Thermophysical properties of the technical abundant gases under high temperatures and pressures]. Handbook. – Moscow, Energoatomizdat. – 1989.
21. Chirikin V.S. Teplo-phizicheskie svoistva materialov yadernoi tehniki [Thermophysical properties of nuclear engineering materials]. Handbook. – Atomizdat. – 1968.

**КОМПЬЮТЕРЛІК ИМИТАЦИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ ӘДІСТЕРІН ҚОЛДАНА ОТЫРЫП,
ҚЫСҚА УАҚЫТ ҰСТАЛҒАН ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ЯДРОЛЫҚ ОТЫНҒА АРНАЛҒАН
ТАСЫМАЛДАУ КОНТЕЙНЕРІН ЖЫЛУФИЗИКАЛЫҚ ТАЛДАУ**

Д. Б. Зарва¹, С. А. Мүкенева¹, Е. С. Тур¹, А. В. Гулькин¹, Э. Г. Батырбеков¹, В. А. Витюк¹, А. С. Акаев²

¹ «Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМҚ, Курчатов, Қазақстан

² ҚР ҰЯО РМҚ «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

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

Бұл жұмыста реактордан жаңа түсірілген пайдаланылған ядролық отынды тасу үшін контейнерді қолданудың техникалық мүмкіндігін негіздеу бойынша зерттеу нәтижесі ұсынылған. Пайдаланылған ядролық отынның энергия бөлу деңгейін және радиациялық сипаттамасын бағалау бойынша есептеу жүргізілді, бұл контейнердің жылуфизикалық есептеуіне негіз болды.

Контейнерді пайдаланып, ABWR, AP1000 және ВВЭР-1000 типті жоғары қуатты реакторлардың 5-ке дейінгі жылу бөлігіш жинағын тасымалдауға болады деген болжам бар.

Жұмыс нәтижесінде пайдаланылған жылу бөлігіш жинақтарды қысқа уақыт ұстау кезінде болатын жылу-физикалық процестердің контейнер конструкциясына белгілі бір шектеу қоятындығы тұрғысынан тасымалдау контейнерін қолданудың техникалық мүмкіндігі негізделді.

Бұл жұмыс қысқа уақыт ұсталған пайдаланылған отынды тасу мүмкіндігін негіздеуге және контейнер конструкциясына қойылатын талаптарды әзірлеуге бағытталған кешенді зерттеулердің бірінші бөлігі болып саналады.

Түйін сөздер: пайдаланылған ядролық отын, ядролық реактор, көлік-қаптау контейнері, тасымалдау.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТРАНСПОРТИРОВОЧНОГО КОНТЕЙНЕРА
ДЛЯ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ПОСЛЕ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ВЫДЕРЖКИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Д. Б. Зарва¹, С. А. Мукенева¹, Е. С. Тур¹, А. В. Гулькин¹, Э. Г. Батырбеков¹, В. А. Витюк¹, А. С. Акаев²

¹ РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

² Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

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

В работе представлены результаты исследований по обоснованию технической возможности применения контейнера для перемещения свежевыгруженного из реактора отработанного ядерного топлива. Выполнены расчеты по оценке уровня энерговыделения и радиационных характеристик отработанного ядерного топлива, которые в свою очередь послужили основанием для дальнейших теплофизических расчётов контейнера.

Предполагается, что с использованием контейнера становится возможным перевозка от 5 тепловыделяющих сборок реакторов большой мощности типа ABWR, AP1000 и ВВЭР-1000.

В результате работы обоснована техническая возможность применения транспортировочного контейнера для отработанных тепловыделяющих сборок после кратковременной выдержки с точки зрения протекающих в них теплофизических процессов, накладывающих определенные ограничения на конструкцию контейнера.

Данная работа является первой частью комплексных исследований, направленных на обоснование возможности перемещения отработавшего топлива после кратковременной выдержки и выработки требований к конструкции контейнера.

Ключевые слова: отработанное ядерное топливо, ядерный реактор, транспортный упаковочный контейнер, перевозка.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-12-21>

УДК 621.039.746

RADIATION AND NUCLEAR SAFETY ANALYSIS FOR THE SPENT FUEL TRANSPORTATION PACKAGE AFTER THE SHORT-TERM COOLING BY USING COMPUTER SIMULATION MODELING METHODS

D. B. Zarva*, Ye. S. Tur, S. A. Mukeneva, A. V. Gulkin, E. G. Batyrbekov, V. A. Vityuk

RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan

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

This work represents results of the second stage of a complex research to substantiate the principal possibility of managing spent fuel after short-term cooling and developing requirements for the design of the package. Calculations for the radiation protection have been completed, the nuclear safety has been justified, and the relevant accompanying neutron-physical processes have been studied. In the first stage of the research, calculations were performed to assess the level of heat generation and radiation characteristics of the spent nuclear fuel after a short-term cooling period, as well as thermal calculations of the package.

As a result, technical feasibility of using a transport container for spent nuclear fuel has been substantiated. The most acceptable option of a container for spent nuclear fuel is to be made of iron-concrete + uranium dioxide and cast iron + uranium dioxide with gas filling or with liquid filling of the absorber in a basket.

MCNP code was used to justify radiation protection and nuclear safety under normal and emergency operating conditions, and neutron-physical processes accompanying spent nuclear fuel were studied. The work examined several options for materials for radiation protection, depending on their thickness and the fill of the spent nuclear fuel container.

Keywords: *nuclear fuel, nuclear fuel cycle, nuclear safety, spent fuel container, nuclear reactor.*

INTRODUCTION

At the nationwide referendum held on October 6, 2024, the population of the Republic of Kazakhstan confidently supported the course towards the construction of a nuclear power plant in Kazakhstan, marking a significant milestone in the transition to a new practical phase of developing its own nuclear energy sector. Currently, a systematic concept for the development of the nuclear energy industry is being elaborated [1], which takes into account all aspects related to the project of construction, operation, and decommissioning of the future nuclear power plant without exception. The management of spent nuclear fuel and radioactive waste is one of the key aspects of this concept and generally corresponding to national strategy of the Republic of Kazakhstan.

The nuclear fuel cycle is a chain of interconnected technological processes, and one of its final stages is the management of spent nuclear fuel (SNF). At this stage, an important aspect of ensuring safety when handling spent nuclear fuel is reducing the risk of nuclear materials becoming uncontrolled and further spreading. One way to lower the risk level may be to shorten the list of processes in the operational chain and their duration. Most operations related to spent nuclear fuel cannot be technically bypassed. However, excluding the operation of prolonged storage of fuel in the spent fuel pool is quite promising for consideration in the management of SNF. With this approach, spent nuclear fuel (SNF) can be placed into specialized transport packaging units (TPUs) after a short holding period in the active zone of the stopped reactor or in a special storage pool, and then sent to a reprocessing plant or a temporary storage location [2].

The container for transporting spent nuclear fuel is key equipment in this scheme for handling spent fuel, and the conceptual design of the TPU must ensure safe thermal conditions, nuclear and radiation safety, protection from radiation, preservation of radioactive materials, and integrity and tightness even after serious accidents and incidents [3, 4]. The thermal analysis research was conducted in the first stage of the comprehensive work and it was the basis for farther investigations conducted in this article.

SOURCE DATA, APPROACHES, AND ASSUMPTIONS

The developed Transport Package (TP) in accordance with document [5] is classified as type B (U)F package, as well as according to the National Regulations [6–8] – as type B, class I for nuclear safety, category III for radiation hazard.

In this work, the calculations of nuclear safety and the calculation of the distribution of the effective dose rate of photon radiation were carried out by using the MCNP calculation code for the three-dimensional geometry of the TP.

Whereas the tank-type water-cooled nuclear reactor on thermal neutrons is a main item of worldwide nuclear generation, also considering prospects of possibly NPP construction with this type of reactors in the Republic of Kazakhstan, for further consideration shall be accepted that the TP will be use in aims of high powered ABWR, AR1000, VVER-1000 type reactor's fuel assemblies transportation issues.

As a working fluid, filling TP was considered to use water or gas (helium, argon, CO₂). On the table 1 are shown the total initial findings on structures of being modelling fuel assemblies for various type reactors and SNF radiation characteristics.

*Table 1. Characteristics of Spent Nuclear Fuel
Used in TP Modeling*

Characteristics	Parameters		
	ABWR	AP1000	VVER-1000
Nuclear fuel material	Sintered uranium dioxide	Sintered uranium dioxide	Sintered uranium dioxide
Length of fuel assembly (full), mm	4470	4795	3837
Lattice type (geometry of fuel rod arrangement in fuel assembly)	10×10 (square)	17×17 (square)	triangle
Fuel assembly number in the core	872	157	163
Fuel elements number in the FA	92	264	311
Fuel elements shell material	Zircaloy-2	ZIRLO	Zr+Nb alloy
Shell material thickness, mm	0.66	0.57	0.67
Fuel element outer diameter, mm	10.3	9.5	9.1
One piece FA weight (cover including), kg	300.0	799.7	680.0
Intensity of gamma radiation sources of fission products, photon/seconds·kgU	5.09·10 ¹⁴	7.79·10 ¹⁴	8.36·10 ¹⁴
Intensity of neutron radiation sources, neutron/seconds·kgU	3.07·10 ⁶	1.87·10 ⁶	2.34·10 ⁶

RADIATION PROTECTION CALCULATIONS

Analysis of the TP radiation protection is performed by usage of SNF radiation characteristics for various time of handling considering gamma radiation fission products, SNF neutron radiation, activate nuclides gamma-radiation in the FA structural steel.

The analysis of radiation safety was carried out in the following scenarios:

- For normal operating conditions: loading of SFAs from the reactors under gas and liquid medium conditions.
- For emergency conditions: SFA is damaged and compacted against one of the internal surfaces (side, bottom, lid); there are two proposed variants of concrete protection: 100 mm depth concrete dehydration (emergency situation in the case of TP appearance in fire zone).

The calculation of the shielding was based on the constraints of the container's mass (no more than 130 tons), dimensions (external diameter no more than 250 cm), and the equivalent dose rate of radiation on the surface of the TP (not exceeding 2.0 mSv/h).

The following shielding layers were considered in this calculation (consequently throughout the radius):

1. Aluminum basket (with a neutron-absorbing material or it may be absent);
2. Steel (for the structural integrity of the container);
3. Shielding layer based on reinforced concrete or high-strength cast iron (with the addition of depleted uranium oxide (30% by volume), lead (as a flat layer, 50% of the shielding volume), gadolinium oxide (10% by volume), boron carbide (10% by volume);
4. Outer shell made of steel.

Radiation protection calculations under normal operating conditions

Radiation protection calculations under normal operating conditions were conducted for various numbers of SFAs, with the container filled with either water or gas, and for different options of protective layers, where the thicknesses of the layers were selected based on the limitations for the equivalent dose rate of radiation at the surface of the container (not exceeding 2.0 mSv/h). Furthermore, the mass and dimensional characteristics of the container were evaluated to eliminate variants that did not meet the design restrictions in terms of mass (not more than 130 tons) and dimensions (outer diameter not more than 250 cm).

When evaluating the loading of the container filled with water, limitations arising from the analysis of neutron-physical calculation results were also taken into account, as for some options, the dose rate from neutron radiation could not be calculated due to criticality concerns.

Calculation results

The results of the calculations pertaining to the SFA container loading of different SFA of the reactor, along with the mass and dimensional characteristics of the container when using shielding made of different materials, are presented in Table 2..

Neutron protection

In order to reduce the dose from neutron radiation during gas filling of the container cavity, the influence of different variants of the neutron shielding arrangement in the container structure on the neutron flux attenuation was evaluated. The variants consider a cast iron canister with DUO₂ additive filled with spent fuel assembly from VVER-1000 reactor.

The initial variant the influence of the presence of a boron carbide spacer grid (1 cm thick) surrounding all SFAs of the container is considered. In the second and third variants, the influence of adding gadolinium oxide and DUO₂ to the cast iron shielding – 1% and 10% of the shielding volume, respectively – was considered. The results of the comparison of the design variants with such baskets and with additives are given in Table 3.

Conclusions for the assessment of radiation protection under normal operating conditions

The contribution of neutron and gamma radiation to the formation of the dose rate at the container surface depends significantly on the type of protection used. For example, if reinforced concrete-based protection is used, the main contribution is from gamma radiation (the dose rate from neutron radiation is 1–3 orders of magnitude lower). Moreover, when using protection based on cast iron, the gamma radiation dose rate is 3–10 times lower than the neutron dose rate.

**RADIATION AND NUCLEAR SAFETY ANALYSIS FOR THE SPENT FUEL TRANSPORTATION PACKAGE
AFTER THE SHORT-TERM COOLING BY USING COMPUTER SIMULATION MODELING METHODS**

Table 2. Results of calculating the mass and size characteristics of the TP for protection made of reinforced concrete

Cooling/Reactor		SFA Q-ty	Inner radius, cm	Containment thickness	TP mass, t,	Surface dose rate, mSv/h		
						γ-quants	neutrons	total
Reinforced concrete protection (ρ=4 g/cm³)								
Gas	ABWR	9	40	80	100	2.02	4.40·10 ⁻³	2.02
	AP1000	4	40	85	104	1.32	1.67·10 ⁻³	1.32
	VVER-1000	3	40	85	103	2.04	2.06·10 ⁻³	2.04
Water	ABWR	8	40	80	103	1.04	3.08·10 ⁻²	1.07
	AP1000	4	40	80	97	1.68	1.34·10 ⁻²	1.69
	VVER-1000	4	45	80	103	1.37	1.53·10 ⁻²	1.39
Reinforced concrete protection with the addition of DUO ₂ (50% by volume, ρ=7.2 g/cm³)								
Gas	ABWR	37	70	45	112	0.90	0.17	1.07
	AP1000	21	80	45	129	1.47	0.13	1.60
	VVER-1000	9	70	45	107	1.90	1.11	2.01
Water	ABWR	25	70	45	116	0.52	0.20	0.72
	AP1000	12	75	45	125	0.77	0.21	0.98
	VVER-1000	8	70	45	114	0.45	0.13	0.58
Cast iron containment (ρ=7.2 g/cm³)								
Gas	ABWR	21	55	60	130	5.25·10 ⁻²	1.68	1.74
	AP1000	9	60	55	124	0.33	1.67	2.00
	VVER-1000	7	60	55	122	0.42	1.61	2.02
Water	ABWR	21	70	50	130	0.43	0.62	1.05
	AP1000	5	55	50	106	0.55	0.97	1.52
	VVER-1000	8	70	50	130	0.50	0.60	1.10
Cast iron cladding with the addition of DUO ₂ (50% by volume, ρ=8.8 g/cm³)								
Gas	ABWR	37	70	45	130	5.84·10 ⁻²	1.65	1.71
	AP1000	13	75	40	121	0.59	1.59	2.18
	VVER-1000	9	70	45	128	9.96·10 ⁻²	0.99	1.09
Water	ABWR	21	65	35	97	1.50	0.37	1.87
	AP1000	9	65	45	129	4.93·10 ⁻²	1.29	1.34
	VVER-1000	8	70	40	118	0.22	0.86	1.08

Table 3. Results of neutron shielding evaluation - basket containing boron carbide

Additive	SFA q-ty	Inner radius, cm	Containment thickness	TP mass, ton	Surface dose rate, mSv/h		
					γ -quants	neutrons	total
Without spacer grid	3	50	40	83	0.59	0.98	1.57
With spacer grid	3	50	40	83	0.59	0.97	1.56
Without Gd_2O_3	7	60	40	98	0.85	1.80	2.65
1% Gd_2O_3	7	60	40	98	0.85	1.70	2.54
10% Gd_2O_3	7	60	40	98	0.85	1.51	2.36

Analysis of the results of the evaluation of the applicability of different variants of neutron protection for gas filling of the container cavity shows that their influence on the dose rate of neutron radiation on the container surface is negligible. This is explained by the large proportion of high energy neutrons in the radiation spectrum of the sources, while the considered neutron shielding materials are capable of absorbing low-energy neutrons well.

Calculation of radiation protection in case of emergency

Calculations of the radiation protection of TP under emergency conditions were carried out for the following situations:

1. The SFAs are destroyed and compacted on one of the inner surfaces (side, bottom, or top);

2. Dehydration of the concrete shielding due to the effect of high temperature.

In the first situation, it is assumed that 10% of the fuel will escape from the SFA cladding and would be compacted in the lower part of the container. The broken fuel is modelled as a homogeneous mixture of uranium dioxide and air (or water) with a porosity ranging from 40% (sand porosity) to 70% (undamaged fuel porosity).

In the second situation, it is assumed that if the concrete protected TP is placed in a fire zone with a flame temperature of 800 °C for 30 minutes, it is possible to dehydrate the concrete to a depth of 100 mm.

Fuel destruction dose rate estimation

The results of the dose rate estimation on the surface of the cask at points located in the plane passing through the center of the destroyed fuel volume at different porosities of the compacted fuel are given in Table 4.

For the example, a reinforced concrete gas-cooled container with 9 SFAs of ABWR and a wall thickness of 80 cm is considered.

Table 4. Results of the dose rate calculations for the case of the destruction of the fuel element

Porosity %	Surface dose rate, mSv/h		
	γ -quants	neutrons	total
Intact	2.02	$4.40 \cdot 10^{-3}$	2.02
70	1.41	$3.08 \cdot 10^{-3}$	1.42
60	1.88	$4.11 \cdot 10^{-3}$	1.89
50	2.35	$5.14 \cdot 10^{-3}$	2.36
40	2.83	$6.17 \cdot 10^{-3}$	2.83

Concrete dewatering dose rate estimation

The results of the dose rate estimation on the container surface at points located at the center of its height during wall dehydration are given in Table 5. For the example, a reinforced concrete gas-cooled container with 3 SFAs of the VVER-1000 reactor with a wall thickness of 85 cm is considered.

Table 5. Results of the dose rate calculations for the case of concrete dehydration

Dehydration depth, cm	Surface dose rate, mSv/h		
	γ -quants	neutrons	total
0	2.04	$2.06 \cdot 10^{-3}$	2.05
5	2.05	$4.81 \cdot 10^{-3}$	2.05
10	2.05	$1.12 \cdot 10^{-2}$	2.07
20	2.06	$6.08 \cdot 10^{-2}$	2.13

Conclusions on the assessment of radiation protection in emergencies

From the results of the evaluation of the dependence of the dose rate on the surface of the container on the degree of fuel compaction, it can be seen that the dose rate increases with increasing density of the destroyed fuel. However, even for the variant with the highest fuel density, the excess of the design value of the dose rate on the surface of the container will not exceed 41%. Which, taking into account the application of the reserve factor 2 in the assessment of the thickness of the radiation shielding, indicates that the severity of such an accident for the personnel and the public is insignificant and that there is no need to take any protective measures.

From the results of the evaluation of the dependence of the dose rate at the surface of the container on the

thickness of the dehydrated layer: dewatering has the greatest effect on the dose rate from neutron radiation, which increases by a factor of 6 when the shielding is dehydrated to a depth of 10 cm. However, as the neutron dose rate is several orders of magnitude lower than the photon dose rate. There is no significant increase in the total dose rate – even if the shielding is dehydrated to a depth of 20 cm, the excess of the design value of the dose rate at the surface of the canister will be no more than 7%, which is less than the calculation error.

RESTRICTIONS ON CONTAINER DESIGN

The results of the assessments of the mass and dimensional characteristics of casks with different shielding options and their SFA loading under the assumed constraints on container mass, outside diameter and surface dose rate are summarized in Table 6.

NUCLEAR CALCULATIONS

The nuclear safety of TP is analyzed taking into account the regulatory requirements specified in [6–11], using the initial data on the spent fuel of the reactors under consideration, collected or evaluated in the previous stage of the topic.

The main task of the calculations for normal operating conditions is to determine the maximum load on the spent fuel of the reactors under consideration under different cooling options. The main constraints are the size of the inner cavity of the package (assumed diameter not exceeding 200 cm) and the subcriticality of the system ($K_{\text{eff}} < 0.95$).

The objectives of the accident calculations are to analyze the cask designs in terms of their suitability to maintain subcriticality in the event of an emergency and, based on this analysis, to develop design recommendations.

The following are considered as emergency situations the inner cavity of the vessel contains residual water after dehydration (or water enters and replaces the gas), the SFAs are not destroyed; residual water in the inner cavity of the container after dehydration (or water ingress replacing the gas), the SFAs are destroyed.

Figures 1–3 show the calculation diagrams of the VVER-1000, ABWR and AP1000 reactor assemblies used in the neutron physics calculations.

Table 6. Limitations on SFA loading in TPs of different reactors for different shielding options

Option	SFA q-ty			Inner radius, cm	Shielding thickness	TP mass, ton
	ABWR	AP1000	VVER-1000			
Gas cooling						
R/C	9	4	3	40	85	104
R/C+DUO ₂	37	21	9	80	45	129
Cast iron	21	9	7	60	60	130
Cast iron+DUO ₂	37	13	9	75	45	130
Liquid cooling						
R/C	8	4	4	45	80	103
R/C+DUO ₂	25	12	8	75	45	125
Cast iron	21	5	8	70	50	130
Cast iron+DUO ₂	21	9	8	65	45	129

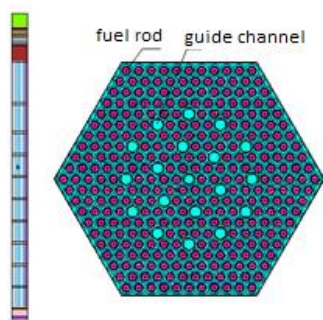


Figure 1.5 Computational model of Fuel assembly for VVER-1000

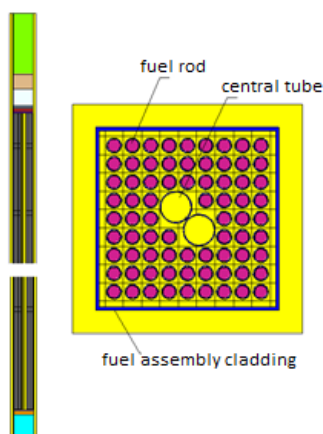


Figure 2. Computational model of Fuel assembly for ABWR

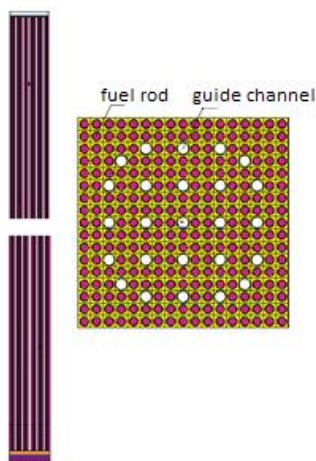


Figure 3. Computational model of Fuel assembly for AP1000

Each fuel assembly was placed in a separate basket cover made of aluminium (or MBL05 alloy in some designs) with a wall thickness of 1 cm. A continuous layer of steel was used as a reflector.

Neutron-physical calculations under normal operating conditions

Calculations of the nuclear safety of the TPs under normal operating conditions were carried out with the

container filled with gas or liquid medium. The temperature of all areas of the TPs was set to 20 °C

Calculation results

The results of the K_{eff} calculations for a container with 5 SFAs under normal operating conditions using different materials to fill the inner cavity are shown in Table 7.

Table 7. Results of K_{eff} calculations for a container with five SFAs under normal operating conditions with different moderators

Moderator	K_{eff}		
	VVER-1000	ABWR	AP1000
Water	0.92431±0.0005	0.79901±0.0005	0.96055±0.0006
Argon	0.20452±0.0005	0.48602±0.0006	0.22303±0.0006
Helium	0.20292±0.0005	0.48573±0.0006	0.23360±0.0004
Carbon dioxide	0.20456±0.0005	0.48641±0.0005	0.23327±0.0004

In the case of gas cooling the influence of the inner medium material on the criticality is insignificant and therefore only helium was used in further calculations.

The SFA container loading was then evaluated for different coolant types and SFA locations. The loading was calculated on the basis of restrictions on container size (the inner diameter was assumed not to exceed 200 cm) and criticality ($K_{eff} < 0.95$).

When calculating the container loading of SFAs from different reactors under gas cooling, the assemblies were arranged in a square, densely packed grid. Examples of calculation schemes for the cases of maximum cask loading (¼ species) are shown in Figures 4–6.

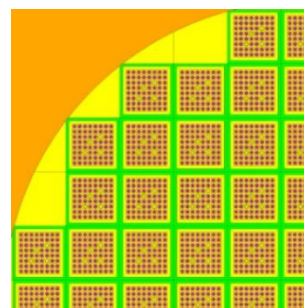


Figure 4. Computational model of gas-cooled fuel assembly container for ABWR

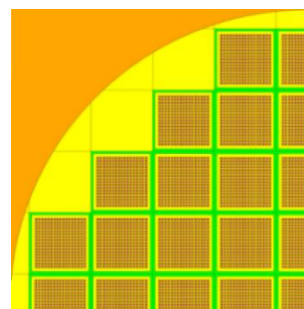


Figure 5. Computational model of gas-cooled fuel assembly container for AP1000

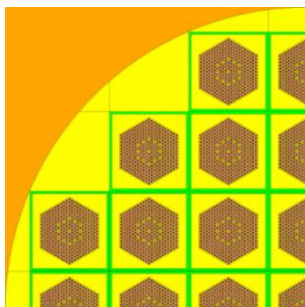


Figure 6.6 Computational model of gas-cooled fuel assembly container for VVER-1000

The results of the calculation of the SFA container loading of the different reactors with gas cooling are shown in Figure 7.

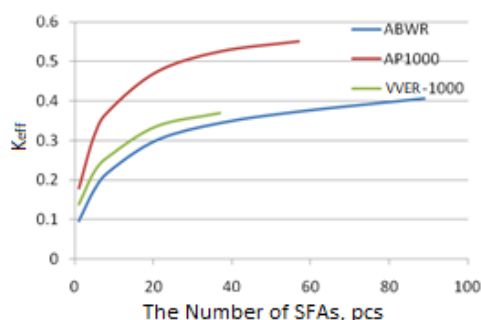


Figure 7: Criticality as a function of SFA loading during gas cooling

In the case of filling the container with water in addition to the above densely packed grid of SFA container loading, we also considered the possibility of arranging the assemblies in a square sparse grid (staggered). An example of the calculation scheme for the case of maximum container loading (¼ view) with AP1000 assemblies is shown in Figure 8.

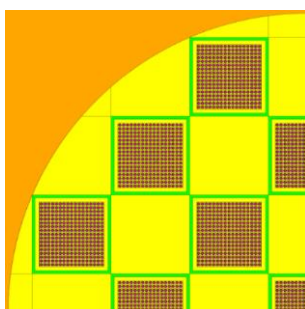


Figure 8. Computational model of a container for AP1000 FA arranged in a sparse grid with water cooling.

The results of the water-cooled container loading calculation are shown in Figure 9 and 10.

In addition, for the case of water cooling, a variant of assembly arrangement on a square densely packed grid in a basket made of MBL05 alloy was studied. This material is an alloy of aluminum with boron carbide (5%) with natural ^{10}B enrichment. The results of the calculation of

the SFA loading of different reactor for this variant are shown in Figure 11.

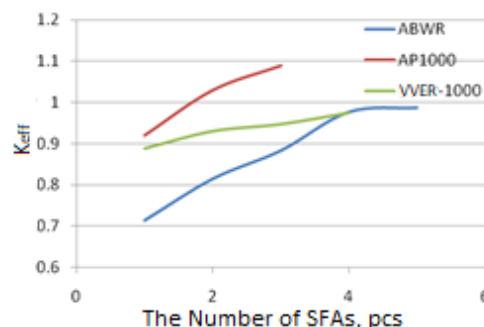


Figure 97. Criticality as a function of SFA loading during water cooling (dense grid)

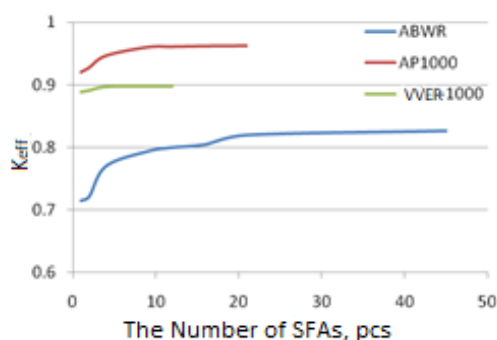


Figure 10. Criticality as a function of SFA loading during water cooling (sparse checkered grid)

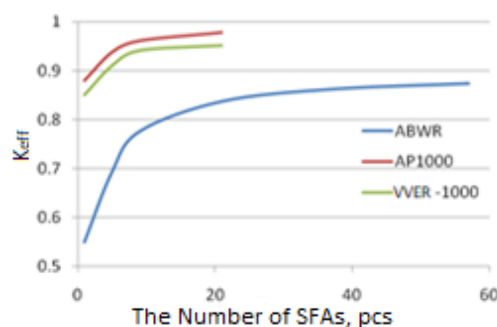


Figure 11. Criticality as a function of SFA load with water cooling (densely packed grid, MBL05 alloy basket)

Conclusions on nuclear safety in normal operation

The lowest criticality is achieved by filling the inner cavity of the TP with gases, and the difference in criticality for different gases is minimal.

When the container is filled with gas, the main limiting factor for SFA loading is the size of the inner cavity, and when the container is filled with liquid, it is the location of the SFAs and the material of the basket.

With liquid filling of the container cavity, the lowest loading is achieved by arranging the SFAs in a dense lattice without neutron-absorbing basket material.

For both gas and liquid coolings, the lowest criticality level and consequently the highest loading is observed for ABWR SFAs, while the highest is observed for AP1000 SFAs. This is due to both the lower fuel mass in the ABWR SFA and the lower enrichment.

Neutron Physics Calculations under Emergency Conditions

Calculations of the nuclear safety of fuel assemblies under emergency conditions have been performed for the following situations:

1. Filling the container with a steam-water mixture (insufficient drying of the SFAs during loading into a gas-cooled container; leakage in a container and partial replacement of the gas medium by water; leakage of a liquid-cooled container and partial release of liquid to the outside);

2. Destruction of the SFAs and fuel compaction in water or gas medium.

In the first situation, the case of filling the tank with a vapour-water mixture is considered and the influence of the water content in the mixture on the K_{eff} value is evaluated. As an example, containers are considered with nine SFAs of each fuel type arranged in a tightly packed grid in an aluminum or MBL05 basket. The vapour-water mixture is modelled with water of different densities: 25%, 50% and 75%.

In the second situation, it is assumed that in the event of a container collapse accident (when the SFAs are subjected to shock overloads), 10% of the fuel will escape from SFAs cladding and clump at the bottom of the container. This assumption is very conservative as the fuel yield estimate given in [12] showed that although up to 5% of the fuel cladding may be destroyed at this load, only 0.04% of the SFA fuel will leave the destroyed cladding. In the modelling the destroyed fuel is assumed to be a homogeneous mixture of uranium dioxide and air (or water), with the porosity of the mixture varying from 40% (sand porosity) to 70% (undestroyed fuel porosity).

Calculation results

The results of the criticality calculation of a container filled with a steam-water mixture with nine SFAs of different reactors arranged in a square densely packed grid in an aluminum or MBL05 basket are shown in Figures 12 and 13.

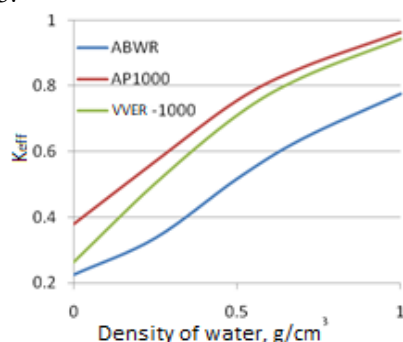


Figure 12. Criticality as function of water density (aluminum basket)

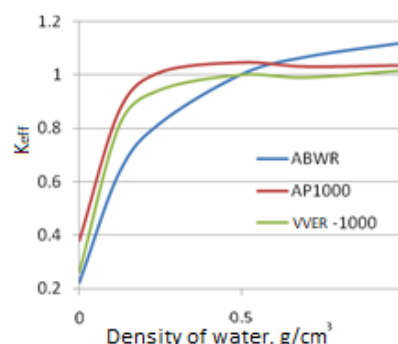


Figure 13. Criticality as function of water density (MBL05 alloy basket)

Evaluation of fuel destruction-criticality dependency

The results of the dependence of the criticality of a cask with SFAs from different reactors at 10% fuel destruction on the porosity of the packed fuel are given in Table 8.

Table 8. Dependence of criticality on the porosity of the packed fuel

Porosity, %	ABWR (37 SFAs)	AP1000 (12 SFAs)	VVER-1000 (8 SFAs)
Intact	0.86262	0.95173	0.94175
60	0.84752	0.94946	0.93658
50	0.84417	0.94503	0.93987
40	0.84636	0.94379	0.93701

Conclusions on nuclear safety in emergency situations

The results of the evaluation of the influence of the filling of the container cavity with the steam-water mixture on the criticality for different basket materials are different. For example, the K_{eff} value for SFAs in the MBL05 alloy basket increases monotonically with increasing density of the vapour-water mixture. Whereas for the aluminum basket, in addition to large K_{eff} values, a small maximum is observed for SFAs of VVER-1000 and AP1000 reactors at a density of the steam-water mixture of about 0.5 g/cm³. All this indicates a lower level of nuclear safety of vessels with aluminum baskets and a preference for the use of baskets made of neutron-absorbing materials.

The results of the evaluation of the dependence of the criticality on the degree of compaction of the destroyed fuel show that there is no influence of the destroyed fuel on the criticality. Moreover, a slight decrease in the K_{eff} values for cases with destroyed fuel compared with intact fuel is explained by the loss of 10% of the uranium dioxide mass in the fuel elements.

The results of the assessments of SFA loading with restriction to criticality level are given in Table 9.

RADIATION AND NUCLEAR SAFETY ANALYSIS FOR THE SPENT FUEL TRANSPORTATION PACKAGE AFTER THE SHORT-TERM COOLING BY USING COMPUTER SIMULATION MODELING METHODS

Table 9. Restrictions on the loading of SFAs from different reactors into TPs from a nuclear safety point of view

Options	SFAs q-ty		
	ABWR	AP1000	VVER-1000
Gas cooling	89	57	37
Water cooling (dense grid without neutron absorbers)	3	1	3
Water cooling (sparse grid without neutron absorbers)	45	12	21
Water cooling (dense grid with neutron absorbers)	57	21	15

Table 10. Recommended parameters of containers loaded with spent fuel assemblies from different type of reactors for different protection and cooling methods

Options	SFAs q-ty			Inner radius, cm	Shielding thickness	TPs mass, ton
	ABWR	AP1000	VVER-1000			
Gas cooling (or water cooling on dense grid with neutron absorbers)						
Reinforced concrete	9	4	3	40	85	104
R/c+DUO ₂	37	8	9	80	45	129
Cast iron	21	6	7	60	60	130
R/c+DUO ₂	36	8	9	75	45	130
Water cooling (on sparse grid without neutron absorbers)						
Reinforced concrete	8	4	4	45	80	103
R/c+DUO ₂	25	8	8	75	45	125
Cast iron	21	5	8	70	50	130
R/c+DUO ₂	21	6	8	65	45	129

RECOMMENDATIONS FOR THE SELECTION OF THE CONTAINER DESIGN

Neutron-physical calculations, radiation protection calculations and safety analysis are summarized in Table 10.

The container with depleted uranium oxide added to the shielding provides the highest loading; the container with cast iron-based shielding provides the best results. The lowest loading is provided by using the container with a pure reinforced concrete shield.

The influence of mass and dimensional constraints on the container design differs slightly when using different shielding variants. For example, the geometrical dimensions of the container are the main limiting parameter for reinforced concrete-based shielding and the weight of the container for cast-iron-based shielding.

If the container is filled with liquid, the dimensions of the container are reduced for most variants compared with a gas-filled container design. However, in the absence of an absorber in the basket, liquid-filled variants are more likely to have a lesser SFA load due to the need for greater space between SFAs to ensure that criticality limits are not exceeded.

CONCLUSION

The presented work is the final part of a two-stage complex research aimed at substantiating the feasibility to construct transport container design for nuclear spent fuel after short-term storage.

Computer simulation modelling methods and calculations were used to substantiate the radiation protection and nuclear safety solutions under normal and emergency

operating conditions of the proposed TP (transport and packaging unit) designs for SFAs and to study the associated neutron-physical processes.

In the process of modelling, water and gas filling of containers was assumed in design solutions for heat removal inside the container in all considered operating modes and conditions of the TPs were proposed.

As a result of the work, the basic feasibility of containers for safe SNF management after short-term storage in the reactor was proposed, and the main technological and design requirements were determined for several optional TPU designs made of different materials, with different capacity and spatial arrangement of SFAs meeting all the necessary criteria for safe SNF transport. The most promising TP design options with maximum loading are identified as gas and liquid filled containers with an absorber in the basket that made of the following materials: reinforced concrete+DUO₂ and cast iron+DUO₂.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Scientific Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR21882185).

REFERENCES

1. Conceptual View of the Implementation of the Nuclear Energy Program in the Republic of Kazakhstan / Batyrbekov E., Vityuk V., Zarva D., Sharipov M. // Energies. – 2024. – Vol. 17. – No. 22. – P. 5788.
2. Connolly, K.J., Pope, R.B. A Historical Review of the Safe Transport of Spent Nuclear Fuel. – US Department of Energy. FCRD-NFST-2016-000474. – August 31, 2016.
3. D. Aquaro, N. Zaccari, M. Di Prinzio, G. Forasassi Numerical and experimental analysis of the impact of a nuclear spent fuel cask // Nuclear Engineering and Design. –2010. – Vol. 240, Issue 4.– P. 706–712.
4. Belal Almomani, Yoon-Suk Chang Failure probability assessment of SNF cladding transverse tearing under a hypothetical transportation accident // Nuclear Engineering and Design. –2021. – Vol. 379.
5. Rules for the Safe Transport of Radioactive Materials. 2018 Edition No. SSR-6 (Rev. 1), IAEA.
6. “Rules for the Transportation of Nuclear Materials, Radioactive Substances, and Radioactive Waste” Approved by the Order of the Minister of Energy of the Republic of Kazakhstan dated May 28, 2021, No. 183.
7. American Society of Mechanical Engineers, ASME BPVC Section III – Rules for Construction of Nuclear Facility Components – Division 1. In Subsection NB: Class Components, 2010.
8. American Society of Mechanical Engineers, ASME BPVC Section III – Rules for Construction of Nuclear Facility Components – Appendices, 2015.
9. Safety Rules for the Storage and Transportation of Nuclear Fuel at Nuclear Power Facilities. PnAE G-14-029-91.
10. General Provisions for Ensuring the Safety of Nuclear Fuel Cycle Facilities (GPB OYATs). NP-0162000, Moscow, 2000.
11. Nuclear Safety Rules for the Transportation of Spent Nuclear Fuel. PBYA-06-08-77, 1978.
12. J. B. Lambert, “Events During the Postulated Drop Accident with BN-350 Cask”, Argonne National Laboratory Intra-Laboratory Memo to R. W. Schaefer, December 3, 1998.

КОМПЬЮТЕРДЕ ИМИТАЦИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ ӘДІСТЕРІН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, ҚЫСҚА УАҚЫТ ҰСТАЛҒАН ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ЯДРОЛЫҚ ОТЫНҒА АРНАЛҒАН ТАСЫМАЛДАУ КОНТЕЙНЕРІН ҚОЛДАНУДЫҢ ТЕХНИКАЛЫҚ МҮМКІНДІГІН НЕГІЗДЕУГЕ АРНАЛҒАН НЕЙТРОНДЫҚ-ФИЗИКАЛЫҚ ЕСЕПТЕУЛЕР

Д. Б. Зарва^{*}, Е. С. Тур, С. А. Мүкенева, А. В. Гулькин, Э. Ғ. Батырбеков, В. А. Витюк

«Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Курчатова, Қазақстан

^{*} Байланыс үшін E-mail: zarva@nnc.kz

Бұл жұмыс екі сатылы кешенді зерттеудің соңғы сатысы болып саналады, ол ПЯО-ны қысқа уақыт ұстап барып тасымалдау мүмкіндігін негіздеуге және ТҚК конструкциясына қойылатын талаптарды әзірлеуге бағытталған. Жұмыста қысқа уақыт ұсталған пайдаланылған ядролық отынды тасымалдау үшін тасымалдау контейнерін қолданудың техникалық мүмкіндігін негіздеу бойынша зерттеу нәтижесі ұсынылған. Радиоактивті сәулеленуден қорғау бойынша есептеу жүргізілді, ядролық қауіпсіздік негізделді, нейтрондық-физикалық ілеспе процестер зерделенді. Жүргізілген жұмыстардың нәтижесінде пайдаланылған ядролық отынға арналған тасымалдау контейнерін қолданудың техникалық мүмкіндігі негізделді, конструкциясы темір-бетон + уран диоксиді және шойын + уран диоксиді материалынан жасалған, газбен толтырылған немесе сіңіргіш сұйықтықпен толтырылған себеттегі пайдаланылған ядролық отынға арналған контейнердің ең қолайлы нұсқасы ұсынылған.

Мақсатқа жету үшін жұмыста компьютерлік модельдеу әдістері қолданылды, қалыпты және авариялық пайдалану жағдайында радиациядан қорғану мен ядролық қауіпсіздікті негіздеу үшін есептеулер жүргізілді, ПЯО салынған контейнерімен ілесіп жүретін нейтрондық-физикалық процестер зерттелді. Материалының қалыңдығына және ПЖБЖ контейнерінің толтырылуына байланысты радиациядан қорғануға арналған материалдардың бірнеше нұсқасы қарастырылды.

Түйін сөздер: ядролық отын, ядролық отын циклі, ядролық қауіпсіздік, пайдаланылған ядролық отын контейнері, ядролық реактор.

**НЕЙТРОННО-ФИЗИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ В ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОЗМОЖНОСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ ТРАНСПОРТИРОВОЧНОГО КОНТЕЙНЕРА ДЛЯ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО
ТОПЛИВА ПОСЛЕ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ВЫДЕРЖКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ
КОМПЬЮТЕРНОГО ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Д. Б. Зарва^{*}, Е. С. Тур, С. А. Мукенева, А. В. Гулькин, Э. Г. Батырбеков, В. А. Витюк

РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

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

Данная работа является завершающим этапом двухстадийных комплексных исследований, направленных на обоснование возможности перемещения ОЯТ после кратковременной выдержки и выработку требований к конструкции ТУК.

В работе представлены результаты исследований по обоснованию технической возможности применения транспортировочного контейнера для транспортировки отработанного ядерного топлива после кратковременной выдержки. Выполнены расчеты защиты от радиоактивного излучения, обоснована ядерная безопасность, изучены соответствующие сопровождающие нейтронно-физические процессы. В результате проведенных работ обоснована техническая возможность применения транспортировочного контейнера для отработанного ядерного топлива, предложен наиболее приемлемый вариант контейнера для отработанного ядерного топлива с газовым заполнением или с жидкостным заполнением поглотителя в корзине с конструкцией из материалов: железобетон + диоксид урана и чугун + диоксид урана.

Для достижения поставленной цели в работе использовались методы компьютерного имитационного моделирования, проводились расчеты в обоснование радиационной защиты и ядерной безопасности в нормальных и аварийных условиях эксплуатации, изучались нейтронно-физические процессы, сопровождающие ТУК с ОЯТ. В работе рассмотрены несколько вариантов материалов для радиационной защиты, в зависимости от их толщины и наполняемости контейнера ОТВС.

Ключевые слова: ядерное топливо, ядерный топливный цикл, ядерная безопасность, контейнер для отработанного ядерного топлива, ядерный реактор.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-22-27>

УДК 538.913

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОБЪЕМНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ВОЗДУХЕ

Е. Б. Арынгазы*, Е. Е. Сапатаев, Б. Т. Оразымбеков

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

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

В данной работе исследовались процессы окисления сплавов циркония, легированных ниобием, при высоких температурах (900–1200 °С). Объектами исследования были образцы из йодидного циркония, сплавов Э110 и Э125, а также имитаторы тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) из сплава Э110. Результаты показали различия в кинетике окисления для трех групп образцов. Образцы йодидного циркония (группа I) демонстрировали линейный рост массы с увеличением температуры. Сплавы циркония с ниобием (группа II) показали максимальное увеличение массы при 950–1000 °С, после чего окисление замедлялось. Имитаторы ТВЭЛ (группа III) окислялись схожим образом с группой II, однако с меньшей амплитудой изменений. Форма образцов оказала значительное влияние на кинетику окисления. Имитаторы ТВЭЛ окислялись быстрее из-за растрескивания оксидного слоя, что способствовало более интенсивному доступу окислительной среды к металлу. Экспериментально определена энергия активации окисления для йодидного циркония (113 кДж/моль) и имитаторов ТВЭЛ (59 кДж/моль). Работа выявила влияние состава и геометрии образцов на процесс высокотемпературного окисления, что может быть полезно для разработки более устойчивых к окислению материалов для ядерных реакторов, а также для переработки отработавших ТВС методом способом объемного окисления.

Ключевые слова: сплавы циркония, окисление, энергия активации.

ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы являются неотъемлемой частью современной ядерной энергетики, где они используются для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) в ядерных реакторах. Их популярность объясняется уникальными свойствами, такими как высокая стойкость к коррозии в водных средах и низкое сечение захвата тепловых нейтронов, что делает эти материалы идеальными для длительной эксплуатации в агрессивных средах реакторных установок [1, 2]. Однако в условиях аварийных ситуаций, например, при значительном повышении температуры в случае потери теплоносителя, циркониевые сплавы могут подвергаться интенсивному окислению в воздушной среде. Этот процесс приводит к образованию оксидных слоев на поверхности материала, которые негативно влияют на его механические свойства и могут стать причиной разрушения конструктивных элементов реактора [3, 4].

Окисление циркониевых сплавов при высоких температурах – это комплексный процесс, включающий взаимодействие металла с кислородом воздуха и образование оксидов, таких как диоксид циркония (ZrO_2). Этот оксид характеризуется низкой пластичностью и склонностью к образованию трещин, что снижает прочность материала и его способность выдерживать высокие механические нагрузки [5]. Важным аспектом является тот факт, что скорость и механизмы окисления сильно зависят от состава сплава и температуры окружающей среды. Например, легирование циркониевых сплавов ниобием существенно изменяет кинетику окисления, повышая коррозионную стойкость материала и его жаропрочность [6]. Сплавы циркония с ниобием, такие как Э110 и Э125, применяются в ядер-

ных реакторах именно благодаря их улучшенным эксплуатационным характеристикам [7].

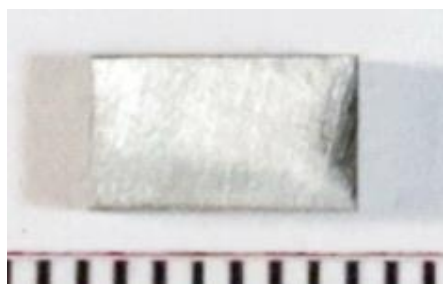
Особый интерес представляет изучение процессов окисления циркониевых сплавов в рамках разработки технологий обращения с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ), содержащим уран и цирконий. В процессе хранения и переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) циркониевые оболочки подвергаются термическим воздействиям, что может приводить к их окислению и деградации [8]. Разработка эффективных методов утилизации и переработки циркониевых оболочек является важной задачей в контексте экологической безопасности и экономической эффективности атомной энергетики [9]. Полное окисление циркониевых сплавов рассматривается как один из возможных этапов переработки, так как оно позволяет стабилизировать материал и подготовить его к дальнейшему обращению [10].

Ранее проведенные исследования показывают, что процесс окисления циркониевых сплавов, таких как Э110 и Э125, в атмосфере воздуха происходит по сложному механизму, включающему несколько стадий: от начального формирования оксидной пленки до интенсивного разрушения оксидного слоя при высоких температурах [11, 12]. Наибольшее внимание уделяется температурному диапазону от 900 до 1200 °С, поскольку именно в этих условиях наблюдаются значительные изменения в кинетике и механизмах окисления [13]. Влияние геометрической формы образцов, а также состава сплава, играет ключевую роль в процессе высокотемпературного окисления. Например, имитаторы ТВЭЛов, содержащие уран, демонстрируют более сложную кинетику окисления по сравнению с чистыми сплавами циркония [14].

Целью данной работы является исследование процессов высокотемпературного объемного окисления циркониевых сплавов в воздушной среде с целью их полного окисления. Исследование проводится в рамках разработки технологий обращения с уран-циркониевым отработавшим ядерным топливом. Изучение кинетики и механизмов окисления этих сплавов является важным шагом на пути к созданию эффективных методов утилизации и переработки отработавших твэлов, что в конечном итоге позволит повысить безопасность и экологическую чистоту атомной энергетики.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы циркония с различным содержанием легирующего элемента (Nb) и формой (пластина и имитатор твэла). Фотографии объектов исследования показаны на рисунке 1.



а) пластина



б) спираль (имитатор твэла)

Рисунок 1. Внешний вид испытуемых образцов

Образцы в форме пластин размерами 7×4×2 мм из йодидного циркония и сплавов (Э110 и Э125) были подготовлены из листового проката проволочно-вырезным способом на электроэрозионном станке. Поверхность образцов была подготовлена методом тонкой шлифовки абразивной бумагой зернистостью Р1200. Характеристики испытуемых образцов представлены в таблице.

Имитаторы твэла из сплава Э110 подготовлены аналогичным способом изготовления твэлов исследовательского реактора ИВГ.1М методами термомеханической обработки материала под давлением. Отобранные образцы из имитатора твэла имеют длину 9 мм, а остальные размеры спирали, такие как толщина лопасти, описанный диаметр и шаг закрутки аналогичны размерам штатного твэла.

Таблица. Характеристики испытуемых образцов

Сплавы циркония	Вид исходного изделия
Zr чистый (99,99%), йодидный	стержень
Э110, 1% Nb	лист
Э125, 2,5% Nb	лист
Э110, 1% Nb	имитатор твэла (спираль)

Методика окисления Zr сплавов

Высокотемпературное окисление образцов производилось при условиях близких к изотермическим в атмосфере воздуха при температурах от 900 °С до 1200 °С с продолжительностью до 3 часов. Окисление образцов производилось в камере муфельной печи типа СНОЛ 8,2/1100 на керамических лодочках или размещением в кварцевой пластине. Перед окислением камера печи была предварительно нагрета до требуемой температуры. Охлаждение образцов производилось в атмосфере воздуха путем извлечения их из камеры печи [7–8].

Степень окисления образцов контролировалась по изменению их массы путем взвешивания на аналитических весах модели MS205DU с разрешающей способностью 0,01/0,1 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты окисления циркониевых сплавов

На рисунках 2–4 представлены изменения привеса и фотографии внешнего вида образцов после окисления в диапазоне температур 900–1200 °С в течение 0,5 ч.

По характеру изменения удельного привеса образцы можно условно разделить на три группы:

- группа I – йодидный цирконий (Zr 99,99%);
- группа II – сплавы циркония с ниобием (Zr-1% Nb, Zr-2,5% Nb), отобранные из листовой заготовки;
- группа III – сплав циркония с ниобием (Zr-1% Nb), имитатор твэла без урана.

Увеличение привеса йодидного циркония (группа I) с ростом температуры происходит по линейному закону. Образцы группы II имеют максимальное значение удельного привеса в диапазоне 950–1000 °С, но с ростом температуры привес падает, и после 1100 °С практически сравнивается с образцами группы I. Материал имитатора твэла (без U) демонстрирует схожие изменения привеса с группой II, однако амплитуда изменений не столь велика и близка к линейной.

Окисление образцов группы II и III сопровождается заметным формоизменением и отшелушиванием продуктов окисления. Для группы II продукты окисления имеют белый цвет до температуры 1050 °С включительно, а дальнейшее снижение удельного привеса связано с потемнением продуктов окисления. Только ребра образцов остаются белыми. На имитаторах твэла из группы III во всех температурах испытания цвет продуктов окисления практически не изменяется. Шелушение и отрыв окислен-

ного слоя происходит заметнее, чем у образцов группы II. Окисленные образцы йодидного циркония во всех испытанных температурах имеют темно-серую окраску с белым оттенком на ребрах.

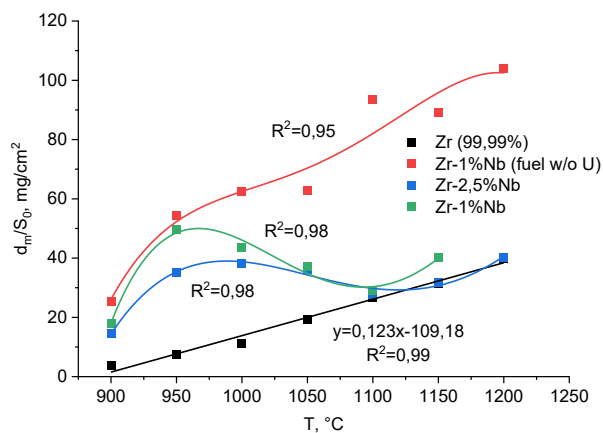


Рисунок 2. Изменение удельного привеса образцов после окисления в диапазоне температур 900–1200 °C в течение 0,5 ч

Также стоит отметить, что за полчаса при 1200 °C образец имитатора твэла полностью окислился. Остальные образцы окислились лишь частично – около 40% по массе. Степень окисления оценивалась при условии образования диоксида циркония без учета других возможных фаз.

Таким образом, геометрическая форма образцов – как фактор, влияющий на кинетику окисления – преобладает в материале имитатора твэла, ускоряя его окисление путем вскрытия окисленного слоя и обес-

печивая доступ окислительной среды к основному металлу. Скорость нагрева образцов ~ 20 °C/мин, охлаждения образцов – 40 °C/мин.

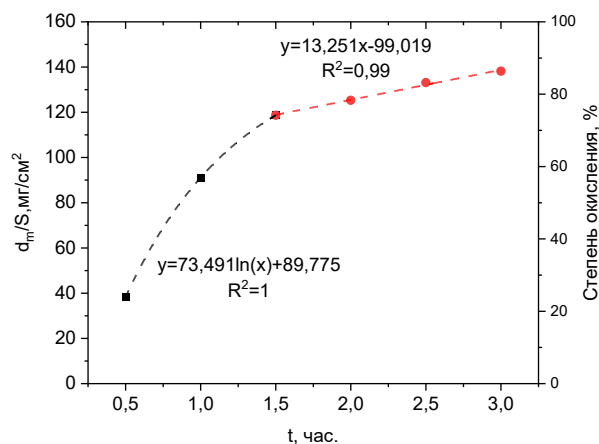


Рисунок 3. Изменение удельного привеса и степени окисления образца сплава Э125 в зависимости от продолжительности испытания

На рисунке 3 представлены результаты окисления сплава Э125 (Zr-2,5% Nb) при температуре 1000 °C при различной продолжительности испытаний (от 0,5 ч до 3 ч) до практически полного окисления. Окисление сплава Э125, как представителя группы II, при температуре 1000 °C проходит поэтапно, сначала по экспоненциальному закону до 1,5 ч. Эта стадия окисления носит название допереломной (pre-breakaway). Затем кинетика окисления резко меняется на линейный закон вплоть до полного окисления, и носит название послепереломной (post-breakaway).

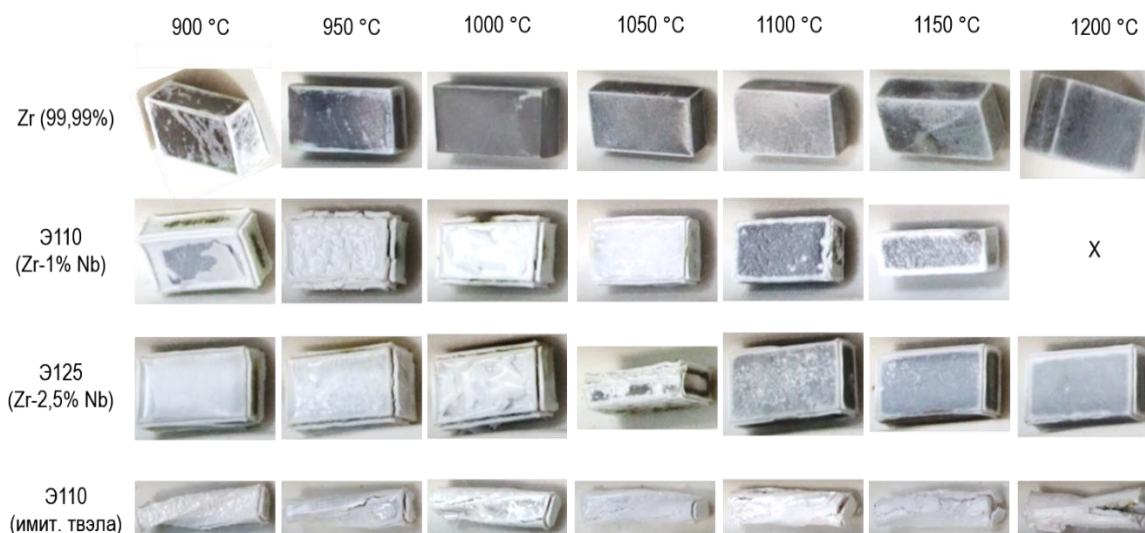


Рисунок 4. Фотография внешнего вида различных образцов, испытанных в диапазоне температур 900–1200 °C в течение 0,5 ч.

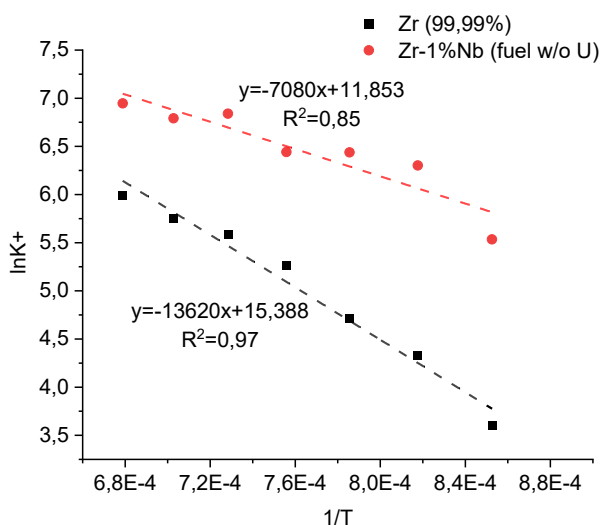


Рисунок 5. Температурная зависимость скорости окисления йодидного циркония и имитатора твэла.

На рисунке 5 представлены температурные зависимости скорости окисления йодидного циркония и имитатора твэла в аррениусовских координатах по полученным экспериментальным данным. Из графика по формуле:

$$E_a = -RT \ln \left(\frac{k}{A} \right),$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель (фактор частоты) для реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; определена энергия активации E_a для йодидного циркония и имитатора твэла, которая составила 113 кДж/моль и 59 кДж/моль соответственно.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

– Окисление йодидного циркония происходит по линейному закону при увеличении температуры в диапазоне 900–1200 °С.

– Сплавы циркония с ниобием (группа II) имеют максимальный привес при температуре 950–1000 °С, после чего наблюдается его снижение. При температуре выше 1100 °С удельный привес сплавов практически сравнивается с йодидным цирконием.

– Имитатор твэла (группа III) демонстрирует аналогичное поведение с группой II, однако изменения менее выражены и имеют тенденцию к линейности.

– В образцах группы II и III наблюдается значительное отшелушивание продуктов окисления, причем у имитатора твэла (группа III) оно выражено сильнее, чем у образцов группы II. Йодидный цирконий, наоборот, демонстрирует темно-серую окраску без значительных изменений цвета и формоизменений.

– Геометрия образцов играет важную роль в окислении. Имитаторы твэла окисляются быстрее за счет более активного разрушения окисленного слоя,

что способствует доступу окислительной среды к основному металлу.

– За полчаса при температуре 1200 °С образец имитатора твэла полностью окислился, в то время как другие образцы показали частичное окисление (~40 % по массе).

– Окисление сплава Э125 (Zr-2,5% Nb) при 1000 °С проходит два этапа: сначала экспоненциальный (до 1,5 часов), затем линейный до полного окисления.

– Энергия активации для йодидного циркония составила 113 кДж/моль, а для имитатора твэла – 59 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов было установлено, что температура, продолжительность испытаний и геометрия образцов оказывают значительное влияние на кинетику окисления циркониевых сплавов. Сплавы циркония с ниобием демонстрируют более сложное поведение окисления по сравнению с чистым цирконием, что связано с наличием легирующего элемента. Имитаторы уран-циркониевого твэла реактора ИВГ.1М, из-за особенностей своей формы, окисляются быстрее, что подтверждает важность геометрических факторов в процессах высокотемпературного окисления.

Работа выполнена в рамках реализации проекта ПЦФ (ИРН BR21882185), финансируемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов, А. Б. Материалы для ядерных реакторов: свойства и применение. – М.: Наука, 2010.
2. Петров, С. В., Кузнецов, А. Н. Свойства циркониевых сплавов для ядерных реакторов. // Журнал атомной энергетики, 2018.
3. Кузнецов, В. Н. Коррозия циркониевых сплавов в реакторных условиях. // Вестник атомной науки, 2015.
4. Смирнов, Д. А., Петров, Г. В. Влияние температуры на окисление циркониевых сплавов. // Коррозия и защита материалов, 2019.
5. Петрова, И. В. Высокотемпературное окисление циркониевых сплавов. – СПб.: ТехноЛит, 2018.
6. Алексеев, Ю. В., Зиновьев, С. В. Легирование циркониевых сплавов: влияние на коррозионную стойкость. // Материаловедение, 2016.
7. Воронцов, А. Г., Калинин, И. Б. Сплавы циркония с ниобием для ядерной энергетики. – М.: Энергоатомиздат, 2012.
8. Федоров, Д. В., Лавров, П. А. Обращение с отработавшим ядерным топливом: современные подходы и перспективы. – М.: Атомиздат, 2020.
9. Лебедев, М. Н. Переработка циркониевых оболочек твэлов в процессе утилизации ОЯТ. // Энергия и экология, 2021.
10. Широков, И. А., Захаров, К. В. Полное окисление циркониевых сплавов при высоких температурах. // Технологии утилизации ядерных материалов, 2020.

11. Белоусов, Р. А. Экспериментальное исследование окисления циркониевых сплавов. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2017.
12. Горшков, В. Е. Исследование фазового состава оксидных слоев на циркониевых сплавах. // Физика металлов, 2018.
13. Киселев, А. П., Ларин, С. А. Высокотемпературная стойкость циркониевых сплавов. // Материаловедение и металлургия, 2019.
14. Иванов, А. И., Петров, С. Л. Влияние урана на кинетику окисления циркониевых сплавов. // Ядерные технологии, 2021.

REFERENCES

1. Ivanov, A. B. Materials for nuclear reactors: properties and application. – Moscow: Nauka, 2010.
2. Petrov, S. V., Kuznetsov, A. N. Properties of zirconium alloys for nuclear reactors. // Journal of Atomic Energy, 2018.
3. Kuznetsov, V. N. Corrosion of zirconium alloys under reactor conditions. // Bulletin of atomic science, 2015.
4. Smirnov, D. A., Petrov, G. V. Effect of temperature on oxidation of zirconium alloys. // Corrosion and protection of materials, 2019.
5. Petrova, I. V. High-temperature oxidation of zirconium alloys. – St. Petersburg: TekhnoLit, 2018.
6. Alekseev, Yu. V., Zinoviev, S. V. Alloying of zirconium alloys: effect on corrosion resistance. // Materials Science, 2016.
7. Vorontsov, A. G., Kalinin, I. B. Zirconium-niobium alloys for nuclear power engineering. – Moscow: Energoatomizdat, 2012.
8. Fedorov, D. V., Lavrov, P. A. Handling of spent nuclear fuel: modern approaches and prospects. – Moscow: Atomizdat, 2020.
9. Lebedev, M. N. Reprocessing of zirconium claddings of fuel rods during SNF disposal. // Energy and Ecology, 2021.
10. Shirokov, I. A., Zakharov, K. V. Complete oxidation of zirconium alloys at high temperatures. // Nuclear Materials Disposal Technologies, 2020.
11. Beloussov, R. A. Experimental study of zirconium alloy oxidation. – Novosibirsk: NSU Publishing House, 2017.
12. Gorshkov, V. E. Study of the phase composition of oxide layers on zirconium alloys. // Physics of Metals, 2018.
13. Kiselev, A. P., Larin, S. A. High-temperature resistance of zirconium alloys. // Materials Science and Metallurgy, 2019.
14. Ivanov, A. I., Petrov, S. L. Effect of uranium on the oxidation kinetics of zirconium alloys. // Nuclear Technologies, 2021.

ЦИРКОНИЙ ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ АУАДАҒЫ ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ КӨЛЕМДІ ТОТЫҒУЫ

Е. Б. Арынғазы*, Е. Е. Сапатаев, Б. Т. Оразымбеков

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

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

Бұл жұмыс жоғары температурада (900–1200 °C) цирконий қорытпаларының ниобиймен қоспаланған тотығу процестері зерттелді. Зерттеу нысандары йодидті цирконий, Э110, Э125 қорытпаларынан алынған үлгілер және Э110 қорытпасынан жасалған жылу бөлгіш элемент (ЖБЭ) имитаторлары болды. Нәтижелер үлгілердің үш тобы үшін тотығу кинетикасындағы айырмашылықтарды көрсетті. Йодидті цирконий (I топ) үлгілері температураның жоғарылауымен массаның сызықтық өсуін көрсетті. Цирконийдің ниобиймен (II топ) қорытпалары 950–1000 °C температурада массаның максималды өсуін, тотығу процесінің баяулауын көрсетті. ЖБЭ имитаторлары (III топ) II топқа ұқсас тотығады, бірақ өзгеру амплитудасы аз. Үлгілердің пішіні тотығу кинетикасына айтарлықтай әсер етті. ЖБЭ имитаторлары оксид қабатының жарылып тотығу ортасының металға қарқынды жетуіне байланысты тотығу процесінің жылдам жүруіне әсер етті. Йодидті цирконий (113 кДж/моль) және ЖБЭ имитаторлары (59 кДж/моль) үшін тотығуды белсендіру энергиясы тәжірибе жүзінде анықталды. Бұл жұмыста үлгілердің құрамы мен геометриясының жоғары температуралы тотығу процесіне әсері анықталды, осы нәтижелер ядролық реакторлар үшін тотығуға төзімді материалдарды жасауға, және де қолданылған ЖБЭ көлемдік тотығу әдісімен өндеуге пайдалы болуы мүмкін.

Түйінді сөздер: цирконий қорытпалары, тотығу, активация энергиясы.

HIGH-TEMPERATURE VOLUME OXIDATION OF ZIRCONIUM ALLOYS IN AIR

E. B. Aryngazy*, Ye. E. Sapatayev, B. T. Orazymbekov

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

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

This work studies the oxidation processes of zirconium alloys alloyed with niobium at high temperatures (900–1200 °C). The objects of the study were samples of iodide zirconium, E110 and E125 alloys, and fuel rod simulators made of E110 alloy. The results showed differences in the oxidation kinetics for three groups of samples. Samples of iodide zirconium (group I) demonstrated a linear increase in mass with increasing temperature. Zirconium alloys with niobium (group II) showed a maximum increase in mass at 950–1000 °C, after which oxidation slowed down. Fuel rod simulators (group III) oxidized in a similar manner to group II, but with a smaller amplitude of changes. The shape of the samples had a significant effect on the oxidation kinetics. Fuel rod simulators oxidized faster due to cracking of the oxide layer, which contributed to more intensive access of the oxidizing environment to the metal. The activation energy of oxidation for iodide zirconium (113 kJ/mol) and fuel rod simulators (59 kJ/mol) was experimentally determined. The work revealed the influence of the composition and geometry of the samples on the high-temperature oxidation process, which can be useful for the development of more oxidation-resistant materials for nuclear reactors, as well as for the reprocessing of spent fuel assemblies using the volume oxidation method.

Keywords: *zirconium alloys, oxidation, activation energy.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-28-36>

УДК: 502.521:631.445.51:631.433.3:546.264-31:614.76:001.891.53

ОЦЕНКА НАПРАВЛЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ЭМИССИЮ CO₂ СВЕТЛО- И ТЕМНО-КАШТАНОВОЙ ПОЧВАМИ В ДЛИТЕЛЬНОМ ЛАБОРАТОРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Е. Н. Поливкина*, Е. В. Корнилаев, Е. С. Сысоева, А. Т. Меньдубаев, Е. В. Мустафина, А. О. Айдарханов

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

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

Проведен длительный лабораторный эксперимент для оценки направленности влияния химического загрязнения на эмиссию CO₂ светло- и темно-каштановой почвами Казахстана. Химическое загрязнение почвенных образцов производили растворами солей нитрата калия (KNO₃) и кристаллогидрата сульфата меди (II) (CuSO₄·5H₂O) в дозе 1 и 5 ПДК. Для имитации растительного покрова использовали культуру люцерны (*Medicago*). Измерение эмиссии CO₂ проводили закрытым динамическим камерным методом.

Определенной закономерности влияния монозагрязнения нитратом калия (KNO₃) и солью меди (CuSO₄·5H₂O) при внесенной дозе 1 и 5 ПДК не установлено. Отмечено, что эмиссия CO₂ с поверхности СК почвы при дозе нитратов 1 и 5 ПДК спустя месяц превышала контроль на 12%, через 6 месяцев – 6 и 7%, соответственно. Для образца ТК почвы увеличение эмиссии CO₂ на 10% отмечено только при дозе нитратов 5 ПДК спустя 6 месяцев. При загрязнении медью в дозе 1 и 5 ПДК эмиссия CO₂ с образца СК почвы через месяц увеличивалась на 11%, через 6 месяцев не отличалась от контроля. Для образца ТК почвы при дозе меди 1 ПДК отмечено увеличение эмиссии CO₂ на 10% только спустя 6 месяцев, при дозе 5 ПДК – в среднем на 12% через 1 и 6 месяцев.

Отсутствие публикаций, посвященных влиянию химического загрязнения на показатель эмиссии CO₂ региональных почв Казахстана обуславливает актуальность проведения исследований в данной области для оценки и прогнозирования состояния почвенного покрова в антропогенных экосистемах, так как почвенный CO₂-газообмен является важнейшей частью не только биогеохимического цикла углерода, но и отражает биологическую активность и здоровье почв.

Ключевые слова: почвенное дыхание, эмиссия, углекислый газ (CO₂), светло-каштановая почва, темно-каштановая почва, химическое загрязнение.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из глобальных проблем XXI века является изменение климата, которое оказывает значительное влияние на биогеохимический цикл углерода. По данным Межгосударственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) и мнению большинства ученых [1–7] концентрация CO₂ в атмосфере возросла примерно на 30% и «глобальное потепление», начавшееся с середины XX века, практически не вызывает сомнений. В данном аспекте, роль почвы в углеродном цикле может стать определяющей, так как в ней протекают процессы, формирующие основную часть потоков углерода в биосфере и в окружающей среде в целом. Если с одной стороны почвенный покров планеты депонирует углерод в органическом веществе (гумусе), то с другой стороны, в результате почвенного дыхания происходит эмиссия климатически активных газов в атмосферу, в том числе и CO₂. Глобальная интенсивность углеродного потока с поверхности почвенного покрова оценивается в диапазоне 73–91 млрд т С/год и продолжает увеличиваться в ходе современного потепления климата со средней скоростью 0,1 млрд т С/год [8].

Дыхание почвы является мощным, постоянно действующим фактором углеродного баланса природных и антропогенных экосистем [8]. Значительные нарушения естественного почвенного покрова

оказывают существенное влияние на интенсивность почвенного дыхания [9]. Множество факторов, влияющих на эмиссию CO₂, можно разделить на природные и хозяйственные [8]. Действие природных факторов обусловлено почвенной микробной биомассой, сезонной динамикой гидротермических условий и т.д. [7, 8, 10, 11]. В результате активной сельскохозяйственной деятельности, а также открытой разработки месторождений полезных ископаемых происходят значительные нарушения естественного почвенного покрова, а значит и углеродного потока с поверхности почвы [12–14]. Таким образом, если природные факторы непосредственно влияют на почвенное дыхание и, соответственно, газообмен, то хозяйственные «корректируют» воздействие природных, причем не всегда положительным образом. Так, например, одним их основных хозяйственных факторов, влияющих на почвенный покров в промышленных городах, является загрязнение тяжелыми металлами (ТМ), в аграрных экосистемах – загрязнение нитратами. Изучению влияния хозяйственных факторов на почвенное дыхание посвящено много работ, выполненных как в лабораторных условиях [15–19] так и в натурных [20–24]. Однако, результаты по оценке влияния загрязнения почвы на эмиссию CO₂, полученные в естественных условиях, весьма противоречивы вследствие многофакторности.

Слабая изученность закономерностей эмиссии CO₂ типичными почвами Казахстана в условиях техногенеза делает совершенно необходимыми исследования в этой области, учитывая роль почвенного углеродного потока в решении проблемы парниковых газов и сохранения почвенного плодородия как на региональном, так и на глобальном уровне. В связи с чем, основная цель работы заключалась в количественной оценке направленности влияния химического загрязнения на эмиссию CO₂ светло- и темно-каштановой почвами в длительном лабораторном эксперименте.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Лабораторный эксперимент

В качестве объектов исследования для проведения длительного лабораторного эксперимента выбраны наиболее распространенные почвы природных ландшафтов Казахстана – светло-каштановые (СК) и темно-каштановые (ТК). Названия почв даны в соответствии с международной классификации почв WRB [25].

Почвенные образцы для проведения эксперимента отбирали на фоновых территориях (рисунок 1), где отсутствует химическое загрязнение.

Отобранные почвенные образцы просеивали через сито ($d = 10$ мм), затем гомогенизировали. Далее подготовленную почву помещали в пластиковые вегетационные сосуды с перфорированным дном ($V = 12$ л).

Для имитации химического загрязнения почвы использовали селитру (KNO₃) и соль меди (II) (CuSO₄·5H₂O). Выбор агрогенного токсиканта (KNO₃) обусловлен тем, что проблема нитратного загрязнения приобретает все большую актуальность в связи с неизбежной химизацией сельского хозяйства [26].

Дозы техногенного и агрогенного токсикантов в каждой серии эксперимента соответствовали 1 и 5 ПДК (в пересчете на медь и азот, соответственно) [27]. Схема эксперимента представлена на рисунке 2.

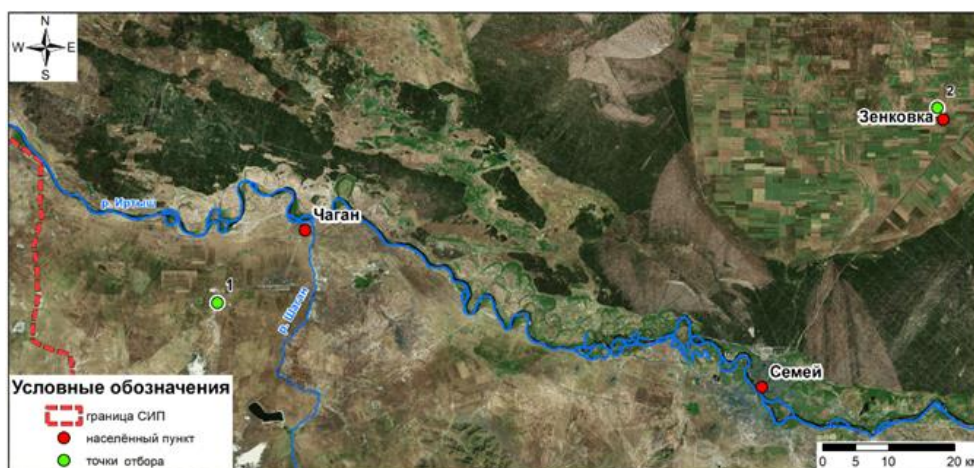


Рисунок 1. Место отбора фоновых почв для проведения долгосрочного эксперимента

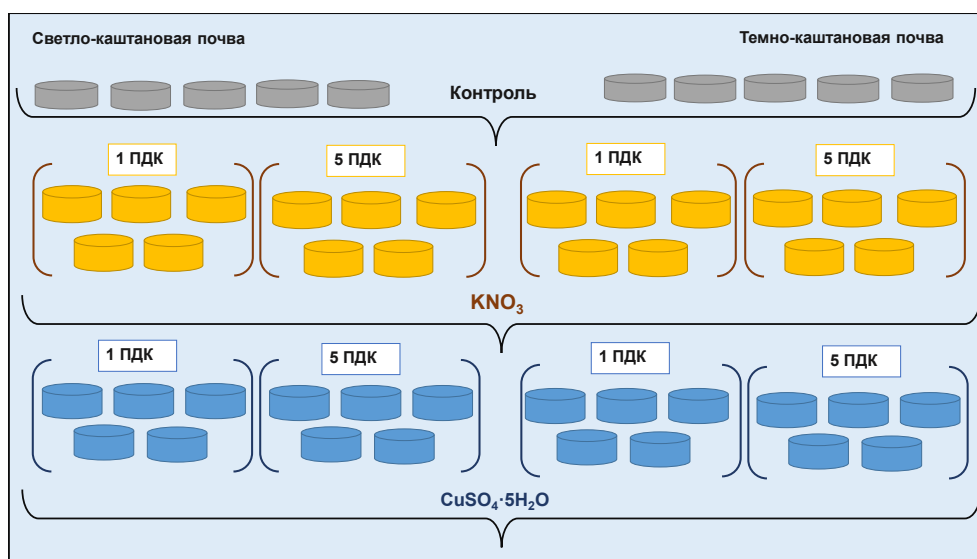


Рисунок 2. Схема эксперимента

Токсиканты вносили в почву в растворенном виде. Почву после искусственного загрязнения тщательно перемешивали и оставляли на 7 дней при комнатной температуре для равномерного распределения элементов по всему объему почвы. Контролем служили почвенные образцы без внесения токсикантов.

Через 7 дней после внесения солей в почву производили посев люцерны (*Medicago*) для имитации растительного покрова, который играет одну из ключевых ролей в регулировании почвенного дыхания [28]. Выбор люцерны обусловлен ее распространенным использованием в качестве кормовой культуры, быстрой всхожестью и неприхотливостью к условиям произрастания.

Измерение почвенной эмиссии CO₂

Для количественной оценки эмиссии CO₂ с поверхности загрязненных почв применяли закрытый динамический камерный метод [12]. Измерение потока CO₂ осуществляли с использованием портативной системы «Smart chamber» (LI-7810, США).

Измерение эмиссии CO₂ на искусственно загрязненных образцах производили в 3-х кратной повторности через 1 и 6 месяцев после внесения токсикантов. Все измерения проводили с 10:00 до 15:00 часов местного времени с целью минимизации возможного смещения оценок из-за суточной динамики почвенного дыхания.

Непосредственно перед каждым измерением надземную часть люцерны срезали. Затем в почву устанавливали пластиковые кольца диаметром 21,5 см и высотой 11 см на глубину до 5,5 см. Во избежание искажения результатов в результате латеральной диффузии почвенных газов кольца оставляли на 2–3 часа для достижения равновесия. Далее на кольцо устанавливали измерительную камеру (рисунок 3). Время измерения – 1 мин, количество повторных измерений в каждом сосуде – 3.



Рисунок 3. Измерение почвенной эмиссии CO₂.

Общий объем газов, используемый при расчете потока CO₂, составлял в среднем 6000 см³. Площадь поверхности измерения почвы в камере составляла 314 см².

Параллельно измеряли основные микроклиматические показатели, определяющие динамику эмиссии CO₂, влажность и температуру почвы. Измерение микроклиматических показателей осуществлялось специальным датчиком (HydraProbe – Stevens Water Monitoring Systems), которым оснащена система «Smart chamber». После каждого измерения снова производили посев люцерны.

Анализ физико-химических свойств почвенных образцов

Содержание гумуса в почве определяли по методу Тюрина [29]. Определение pH почвенного раствора производили потенциометрическим методом [30], количества поглощенных оснований – трилонометрическим методом [31], водорастворимых солей и карбонатов – объемным методом [32–34], гранулометрического состава – пипет-методом [35].

Камеральная обработка результатов

Первичная обработка результатов измерений эмиссии CO₂ выполнена с использованием программного обеспечения «SoilFluxPro». Для оценки достоверности различий использовали непараметрический критерий Колмогорова-Смирнова [36]. Статистическую обработку результатов проводили с помощью пакета программ STATISTICA 12.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики почв, использованных в лабораторном эксперименте представлены в таблице (таблица 1).

Согласно данным таблицы 1, образцы СК и ТК почвы, использованные в лабораторном эксперименте, характеризуются слабощелочной реакцией. Содержание гумуса, илистой фракции и емкость катионного обмена в образце СК почвы ниже, чем в образце ТК почвы в среднем на 1,4 раза. Содержание физической глины в образце СК почвы выше по сравнению с ТК всего в 1,1 раза.

Измерение эмиссии CO₂ с поверхности контрольных образцов представлены в таблице 2.

Согласно результатам, представленным в таблице 2, среднее значение эмиссии CO₂ с поверхности фоновых почв для СК составило (424±3), для ТК – (421±10) мкмоль м⁻² с⁻¹. Коэффициент вариации изменяется в диапазоне 1,2–4,6%, что указывает однородность полученных результатов. Статистически достоверной разницы между потоком CO₂ с поверхности фоновых контрольных образцов СК и ТК почв при относительно равных значениях влажности почвы, а также температуры воздуха и почвы (таблица 2) не установлено.

Результаты измерения эмиссии CO₂ с поверхности искусственно загрязненных почвенных образцов представлены в таблицах 3 и 4. В ходе эксперимента с загрязненными СК и ТК почвами значения температуры воздуха варьировали от 14 до 30 °С, температуры и влажность почвы – от 14 до 28 °С и от 0,1 до 0,4 м³ м⁻³, соответственно.

ОЦЕНКА НАПРАВЛЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ЭМИССИЮ CO₂ СВЕТЛО- И ТЕМНО-КАШТАНОВОЙ ПОЧВАМИ В ДЛИТЕЛЬНОМ ЛАБОРАТОРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Достоверность различий «случай-контроль» оценивали по непараметрическому критерию Колмогорова-Смирнова при $p = 0,05$.

Как видно из таблицы 3, эмиссия CO₂ с поверхности СК почвы после внесения нитрата калия в дозе 1 ПДК спустя месяц возросла на 12% относительно контрольного варианта. Через 6 месяцев эмиссия углерода превышала контрольные значения только на 6%. При дозе 5 ПДК аналогичные изменения углеродного потока с поверхности СК почвы составили 12 и 7%, соответственно. Для эмиссии CO₂ с поверхности ТК почвы при дозе нитрата калия 1 ПДК спустя 1 и 6 месяцев не установлено достоверных изменений относительно контрольного варианта. При дозе 5 ПДК только через 6 месяцев наблюдалось незначительное усиление почвенного дыхания на 10%. В экс-

периментах с внесением птичьего помета [37], богатого нитратами, в чернозем также наблюдалось повышение эмиссии углекислоты в 1,9–3,7 раза по сравнению с контролем.

Вероятно, что наблюдаемое незначительное усиление углеродного потока при нитратном загрязнении СК и ТК почв не связано с токсичностью. С одной стороны, азот является важнейшим макроэлементом [26] как для микроценоза почвы, так и для растений. С другой стороны, в почве постоянно происходит микробиологическая «утилизация» нитратов в процессе денитрификации [38].

Результаты измерения эмиссии CO₂ с поверхности почвенных образцов искусственно загрязненных солью меди (II) представлены в таблице 4.

Таблица 1. Физико-химические свойства светло- и темно-каштановой почв

Тип почвы	pH	Гумус (%)	Физическая глина (%)	Илистая фракция (%)	Емкость катионного обмена (мг-экв/100 г)
Светло-каштановая	7,3	2,1	40,2	15,1	12,1
Темно-каштановая	7,1	2,6	35,7	20,2	19,6

Таблица 2. Эмиссия CO₂ поверхностью СК и ТК почв в контрольном варианте

Серия	Количественные показатели (Ср.±ст.откл.)				V, % (φ CO ₂)
	φ CO ₂ (мкмоль м ⁻² с ⁻¹)	T _{возд.} (°C)	T _{почвы} (°C)	Влажность почвы (м ³ м ⁻³)	
СК _{фон}	424±3	24±1	15±2	0,3±0,04	1,2
ТК _{фон}	421±10	20±1	17±4	0,3±0,04	4,6

Примечание: φ – мольная доля эмиссии газа; T – температура; Ср.±ст.откл. – среднее и стандартное отклонение; V – коэффициент вариации; n=15 (для каждого варианта на каждый период измерения).

Таблица 3. Эмиссия CO₂ поверхностью СК и ТК почв в варианте с внесением нитрата калия

Серия	Период эксп. (мес.)	Количественные показатели (Ср.±ст.откл.)				V, % (φ CO ₂)
		φ CO ₂ (мкмоль м ⁻² с ⁻¹)	T _{возд.} (°C)	T _{почвы} (°C)	Влажность почвы (м ³ м ⁻³)	
1ПДК	1	477±25	24±1	22±1	0,1±0,01	18,7
	6	449±13	29±1	19±1	0,1±0,01	10,9
5ПДК	1	475±24	23±1	20±1	0,1±0,01	10,1
	6	456±12	29±0,5	23±0,5	0,2±0,01	13,5
1ПДК	1	424±35	29±1	27±1	0,4±0,01	10,3
	6	452±18	14±0,5	15±0,5	0,2±0,01	10,9
5ПДК	1	440±19	29±0,5	27±1	0,4±0,01	12,3
	6	463±19	15±0,5	14±0,8	0,3±0,01	10,2

Примечание: φ – мольная доля эмиссии газа; T – температура; Ср.±ст.откл. – среднее и стандартное отклонение; V – коэффициент вариации; n=15 (для каждого варианта на каждый период измерения).

Таблица 4. Эмиссия CO₂ поверхностью СК и ТК почв в варианте с внесением соли меди (II)

Серия	Время экспозиции (мес.)	Количественные показатели (Ср.±ст.откл.)				V, % (φ CO ₂)
		φ CO ₂ (мкмоль м ⁻² с ⁻¹)	T _{возд.} (°C)	T _{почвы} (°C)	Влажность почвы (м ³ м ⁻³)	
1ПДК	1	468±18	25±1	27±1	0,1±0,01	15,7
	6	423±21	28±1	25±1	0,2±0,01	13,7
5ПДК	1	475±23	24±1	24±1	0,1±0,01	12,2
	6	427±21	30±1	24±1	0,1±0,01	13,8
1ПДК	1	433±45	28±1	28±1	0,3±0,01	10,8
	6	465±20	14±1	14±1	0,2±0,02	11,2
5ПДК	1	463±35	27±1	28±1	0,3±0,02	11,2
	6	477±21	14±1	14±1	0,2±0,01	10,6

Примечание: φ – мольная доля эмиссии газа; T – температура; Ср.±ст.откл. – среднее и стандартное отклонение; V – коэффициент вариации; n=15 (для каждого варианта на каждый период измерения).

Анализ полученных результатов (таблица 4) показал, что эмиссия CO₂ с поверхности СК почвы после внесения сульфата меди в дозе 1 и 5 ПДК спустя месяц возрастала в среднем на 11% относительно контрольного варианта, а через 6 месяцев снижалась до уровня в контроле.

Внесение сульфата меди в дозе 1 ПДК в ТК почву вызвало достоверное увеличение эмиссии CO₂ на 10% по сравнению с контрольным образцом только спустя 6 месяцев. При дозе сульфата меди 5 ПДК спустя 1 и 6 месяцев наблюдалось усиление почвенного дыхания в среднем на 12%. Таким образом, как и в варианте с нитратным загрязнением, медное загрязнение в дозе от 1 до 5 ПДК незначительно повышало выделение CO₂. Как и в случае нитратного загрязнения, данный эффект не связан с токсичностью. Во-первых, медь является одним из важнейших микроэлементов [39, 40]. Во-вторых, согласно литературным данным [26], пределы содержания Cu в почве и растений одни из самых высоких. В-третьих, почвы обладают резистентностью к меди за счет емкости катионного обмена и содержания гумуса, которые в совокупности способствуют поглощению и нейтрализации токсичных катионов Cu²⁺ за счет сорбции [41] и хелатирования [42, 43]. Возможно, при более высоких концентрациях нитратов и меди, ожидаемый эффект будет иметь противоположный характер вследствие угнетения микробиологической активности почвы и растительности, которые играют ключевую роль в почвенном CO₂-газообмене.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен длительный лабораторный эксперимент для оценки направленности влияния химического загрязнения на эмиссию CO₂ светло- и темно-каштановой почвами Казахстана. Средние значения эмиссии CO₂ с поверхности фоновых образцов СК и ТК почв достоверно не отличались и составили (424±3) и (421±10) мкмоль м⁻² с⁻¹, соответственно. Определенной закономерности влияния нитрата калия (KNO₃) и соли меди (CuSO₄·5H₂O) при уровне 1 и 5 ПДК не выявлено. Установлено, что эмиссия CO₂ с поверхности СК почвы при дозе нитратов 1 и 5 ПДК спустя месяц превышала контроль на 12%, через 6 месяцев – 6 и 7%, соответственно. Для образца ТК почвы увеличение эмиссии CO₂ на 10% отмечено только при дозе нитратов 5 ПДК спустя 6 месяцев. При загрязнении медью в дозе 1 и 5 ПДК эмиссия CO₂ с образца СК почвы через месяц увеличивалась на 11%, через 6 месяцев не отличалась от контроля. Для образца ТК почвы при дозе меди 1 ПДК отмечено увеличение эмиссии CO₂ на 10% только спустя 6 месяцев, при дозе 5 ПДК – в среднем на 12% через 1 и 6 месяцев.

Отсутствие публикаций, посвященных влиянию химического загрязнения на показатель эмиссии CO₂ региональных почв Казахстана, обуславливает актуальность проведения исследований в данной области для оценки и прогнозирования состояния почвенного

покрова в антропогенных экосистемах, так как почвенный CO₂-газообмен является важнейшей частью не только биогеохимического цикла углерода, но и отражает биологическую активность и здоровье почв.

Исследования выполнены при финансовой поддержке МНВО РК (BR21881915 «Применение ядерных, сейсмических и инфразвуковых методов для оценки климатических изменений и смягчения последствий изменения климата»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Budyko, M. I. Anthropogenic Climatic Change / M. I. Budyko, Y. A. Izrael (eds.). – Tucson: University of Arizona Press, 1991.
2. Houghton, J. T. Climate Change: the IPCC Scientific Assessment / J. T. Houghton, G. J. Jenkins, J. J. Ephraums (eds.). – Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
3. IPCC. Climate Change: Synthesis Report / R. T. Watson, Core Writing Team (eds.). – Cambridge: Cambridge University Press, 2001. – 398 с.
4. IPCC. Climate Change 2007: Mitigation. In: Metz, B., et al. (Eds.) / Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. – Cambridge: Cambridge University Press, 2007. ISBN 978-0-521-88011-4 (pb: 978-0-521-70598-1)
5. Denman, K. L. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis / K. L. Denman, et al. (eds. Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Avery K. B., Tignor M., Miller H. L.). – Cambridge: Cambridge University Press, 2007. – P. 499–587.
6. Stocker, T. F. Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley (eds.). – Cambridge: Cambridge University Press, 2013. – P. 867–869.
7. Piao, S. Net carbon dioxide losses of northern ecosystems in response to autumn warming / S. Piao et al. // Nature. – 2008. – V. 451. – P. 49–53.
8. Суховеева О. Э., Карелина Д. В., Золотухина А. Н., Почикалов А. В. Дыхание почвы в аграрных и природных экосистемах европейской территории России // Почвоведение. – 2023. – № 9. – С. 1077–1088. <https://doi.org/10.31857/S0032180X23600488>
9. Anokye J., Logah V., Opoku A. Soil carbon stock and emission: estimates from three land-use systems in Ghana // Ecological Processes. – 2021. – V. 10. – P. 11. <https://doi.org/10.1186/s13717-020-00279-w>
10. Apostolakis A., Schöning I., Michalzik B., Klaus V.H., Boeddinghaus R.S., Kandeler E., Marhan S., Bolliger R., Fischer M., Prati D., Hänsel F., Nauss T., Hölzel N., Kleinebecker T., Schrupp M. Drivers of soil respiration across a management intensity gradient in temperate grasslands under drought // Nutrient Cycling in Agroecosystems. – 2022. – V. 124. – P. 101–116. <https://doi.org/10.1007/s10705-022-10224-2>
11. Bond–Lamberty B., Thomson A. Temperature associated increases in the global soil respiration record // Nature. –

2010. – V. 464. – P. 579–582.
<https://doi.org/10.1038/nature08930>
12. Luo Y., Zhou X. Soil respiration and the environment. – Burlington: Academic Press, 2006. – 316 p.
13. Kang X., Hao Y., Cui X., Chen H., Li C., Rui Y., Tian J., Kardol P., Zhong L., Wang J., Wang Y. Effects of grazing on CO₂ balance in a semiarid steppe: field observations and modeling // *Journal of Soils and Sediments*. – 2013. – V. 13. – P. 1012–1023. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0675-5>.
14. Gerosa G., Finco A., Boschetti F., Brenna S., Marzuoli R. Measurements of soil carbon dioxide emissions from two maize agroecosystems at harvest under different tillage conditions // *The Scientific World Journal*. – 2014. – V. 2014. – P. 141345. <https://doi.org/10.1155/2014/141345>
15. Cotrufo M.F., De Santo A.V., Alfani A., Bartoli G., De Cristofaro A. Effects of urban heavy metal pollution on organic matter decomposition in *Quercus ilex* L. woods // *Environmental Pollution*. – 1995. – V. 89. – No. 1. – P. 81–87.
16. Kaye J.P., McCulley R.L., Burke I.C. Carbon fluxes, nitrogen cycling, and soil microbial communities in adjacent urban, native and agricultural ecosystems // *Global Change Biology*. – 2005. – V. 11. – No. 4. – P. 575–587.
17. Ohya H., Fujiwara S., Komai Y., Yamaguchi M. Microbial biomass and activity in urban soils contaminated with Zn and Pb // *Biology and Fertility of Soils*. – 1988. – V. 6. – No. 1. – P. 9–13.
18. Papa S., Bartoli G., Pellegrino A., Fioretto A. Microbial activities and trace element contents in an urban soil // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2010. – V. 165. – No. 1–4. – P. 193–203.
19. Yuangen Y., Paterson E., Campbell C.D. Urban soil microbial features and their environmental significance as exemplified by Aberdeen City, UK // *Chinese Journal of Geochemistry*. – 2001. – V. 20. – No. 1. – P. 34–44.
20. Кадулин М.С., Копчик М.Н. Эмиссия CO₂ почвами в зоне влияния горно-металлургического комбината «Североникель» в Кольской Субарктике // *Почвоведение*. – 2013. – № 11. – С. 1387–1396. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13110063>
21. Сморгалов И.А., Воробейчик Е.Л. Почвенное дыхание лесных экосистем в градиентах загрязнения среды выбросами медеплавильных заводов // *Экология*. – 2011. – № 6. – С. 429–435.
22. Kozlov M.V., Zvereva E.L., Zverev V.E. Impacts of point polluters on terrestrial biota: Comparative analysis of 18 contaminated areas. – Dordrecht: Springer, 2009. – 466 p.
23. Ramsey P.W., Rillig M.C., Feris K.P., Moore J.N., Gannon J.E. Mine waste contamination limits soil respiration rates: A case study using quantile regression // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2005. – V. 37. – No. 6. – P. 1177–1183.
24. Ramsey P.W., Rillig M.C., Feris K.P., Gordon N.S., Moore J.N., Holben W.E., Gannon J.E. Relationship between communities and processes: new insights from a field study of a contaminated ecosystem // *Ecology Letters*. – 2005. – V. 8. – No. 11. – P. 1201–1210.
25. <https://www.fao.org/soils-portal/data-hub/soil-classification/world-reference-base/en/> (дата обращения: 12.09.2024).
26. Соколов О. А. Нитраты в окружающей среде/ Соколов О. А., Семёнов В.М., Агаев В.А. – Пушкино.: ОНТИ НЦБН АН СССР, 1988. – 303 с.
27. Kloke A. Orientierung sdaten fur tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturboden // *Mitteilungen VDLVFA*. – 1980. – H. 2. – S. 32–38.
28. Федоров Ю.А., Сухоруков В.В., Трубник Р.Г. Аналитический обзор: эмиссия и поглощение парниковых газов почвами. Экологические проблемы / Антропогенная трансформация природной среды. – 2021. – Т. 7. – № 1. – С. 6–34. <https://doi.org/10.17072/2410-8553-2021-1-6-34>
29. ГОСТ 26213-2021. Почвы. Методы определения органического вещества. Взамен ГОСТ 26213-91; введен 2022-06-03. – Минск: Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2021. – 7 с.
30. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. – Введен 1986-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 7 с.
31. ГОСТ 26428-85. Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке. – Введен 1986-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 8 с.
32. ГОСТ 26425-85. Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. – Введен 1986-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 9 с.
33. ГОСТ 26426-85. Почвы. Методы определения иона сульфата в водной вытяжке. – Введен 1986-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 7 с.
34. ГОСТ 26424-85. Почвы. Метод определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке. – Введен 1986-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 4 с.
35. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. – Взамен ГОСТ 12536-79; введен 2016-09-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 18 с.
36. Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. – М.: Физматлит, 2006. – С. 484–486. – 816 с.
37. Шиндорикина О.В., Ульянова О.А., Чупрова В.В. Влияние удобрений на эмиссию CO₂ из агроэкосистем в условиях Красноярской лесостепи // *Вестник КрасГАУ*. – 2015. – №10. – С. 174–179.
38. Benjamin Z. Houlton, Edith Bai. Imprint of denitrifying bacteria on the global terrestrial biosphere // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2009. – Vol. 106 (51). – P. 21713–21716. <https://doi.org/10.1073/pnas.0912111106>
39. He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. – 2005. – Vol. 109. – P. 125–140.
40. Wu X., Cobbina S.J., Mao G., Xu H., Zhang Z., Yang L. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. Vol. 23. – P. 8244–8259.
41. Vlcek, V., Pohanka, M. Adsorption of copper in soil and its dependence on physical and chemical properties // *Acta Univ. Agric. Silv. Mendelianae Brun.* – 2018. – Vol. 66. – P. 219–224.
42. Wuana, R.A., Okieimen, F.E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best

available strategies for remediation // *ISRN Ecology*. – 2011. – Vol. 265. – P. 1–20.

43. Minkina, T., Motuzova, G., Mandzhieva, S., Nazarenko, O. Ecological resistance of the soil–plant system to contamination by heavy metals // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2012. – Vol. 123. – P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.08.021>

REFERENCES

1. Budyko, M. I. *Anthropogenic Climatic Change* / M. I. Budyko, Y. A. Izrael (eds.). – Tucson: University of Arizona Press, 1991.
2. Houghton, J. T. *Climate Change: the IPCC Scientific Assessment* / J. T. Houghton, G. J. Jenkins, J. J. Ephraums (eds.). – Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
3. IPCC. *Climate Change: Synthesis Report* / R. T. Watson, Core Writing Team (eds.). – Cambridge: Cambridge University Press, 2001. – 398 p.
4. IPCC. *Climate Change 2007: Mitigation*. In: Metz, B., et al. (Eds.) / *Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2007. ISBN 978-0-521-88011-4 (pb: 978-0-521-70598-1)
5. Denman, K. L. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis* / K. L. Denman, et al. (eds. Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Avery K. B., Tignor M., Miller H. L.). – Cambridge: Cambridge University Press, 2007. – P. 499–587.
6. Stocker, T. F. *Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* / T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley (eds.). – Cambridge: Cambridge University Press, 2013. – P. 867–869.
7. Piao, S. Net carbon dioxide losses of northern ecosystems in response to autumn warming / S. Piao et al. // *Nature*. – 2008. – V. 451. – P. 49–53.
8. Sukhoveeva O. E., Karelina D. V., Zolotukhina A. N., Pochivalov A.V. Soil respiration in agricultural and natural ecosystems of the European territory of Russia // *Soil Science*. – 2023. – No. 9. – P. 1077–1088. <https://doi.org/10.31857/S0032180X23600488>
9. Anokye J., Logah V., Opoku A. Soil carbon stock and emission: estimates from three land-use systems in Ghana // *Ecological Processes*. – 2021. – V. 10. – P. 11. <https://doi.org/10.1186/s13717-020-00279-w>
10. Apostolakis A., Schöning I., Michalzik B., Klaus V.H., Boeddinghaus R.S., Kandeler E., Marhan S., Bolliger R., Fischer M., Prati D., Hänsel F., Nauss T., Hölzel N., Kleinebecker T., Schrupp M. Drivers of soil respiration across a management intensity gradient in temperate grasslands under drought // *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. – 2022. – V. 124. – P. 101–116. <https://doi.org/10.1007/s10705-022-10224-2>
11. Bond–Lamberty B., Thomson A. Temperature associated increases in the global soil respiration record // *Nature*. – 2010. – V. 464. – P. 579–582. <https://doi.org/10.1038/nature08930>
12. Luo Y., Zhou X. *Soil respiration and the environment*. – Burlington: Academic Press, 2006. – 316 p.
13. Kang X., Hao Y., Cui X., Chen H., Li C., Rui Y., Tian J., Kardol P., Zhong L., Wang J., Wang Y. Effects of grazing on CO₂ balance in a semiarid steppe: field observations and modeling // *Journal of Soils and Sediments*. – 2013. – V. 13. – P. 1012–1023. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0675-5>
14. Gerosa G., Finco A., Boschetti F., Brenna S., Marzuoli R. Measurements of soil carbon dioxide emissions from two maize agroecosystems at harvest under different tillage conditions // *The Scientific World Journal*. – 2014. – V. 2014. – P. 141345. <https://doi.org/10.1155/2014/141345>
15. Cotrufo M.F., De Santo A.V., Alfani A., Bartoli G., De Cristofaro A. Effects of urban heavy metal pollution on organic matter decomposition in *Quercus ilex* L. woods // *Environmental Pollution*. – 1995. – V. 89. – No. 1. – P. 81–87.
16. Kaye J.P., McCulley R.L., Burke I.C. Carbon fluxes, nitrogen cycling, and soil microbial communities in adjacent urban, native and agricultural ecosystems // *Global Change Biology*. – 2005. – V. 11. – No. 4. – P. 575–587.
17. Ohya H., Fujiwara S., Komai Y., Yamaguchi M. Microbial biomass and activity in urban soils contaminated with Zn and Pb // *Biology and Fertility of Soils*. – 1988. – V. 6. – No. 1. – P. 9–13.
18. Papa S., Bartoli G., Pellegrino A., Fioretto A. Microbial activities and trace element contents in an urban soil // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2010. – V. 165. – No. 1–4. – P. 193–203.
19. Yuangen Y., Paterson E., Campbell C.D. Urban soil microbial features and their environmental significance as exemplified by Aberdeen City, UK // *Chinese Journal of Geochemistry*. – 2001. – V. 20. – No. 1. – P. 34–44.
20. Kadulin M.S., Koptsik M.N. CO₂ emission by soils in the zone of influence of the Severonickel mining and Metallurgical combine in the Kola Subarctic // *Soil Science*. – 2013. – No. 11. – pp. 1387–1396. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13110063>
21. Smorkalov I.A., Vorobeichik E.L. Soil respiration of forest ecosystems in environmental pollution gradients from copper smelters // *Ecology*. – 2011. – V. 6. – P. 429–435.
22. Kozlov M.V., Zvereva E.L., Zverev V.E. Impacts of point polluters on terrestrial biota: Comparative analysis of 18 contaminated areas. – Dordrecht: Springer, 2009. – 466 p.
23. Ramsey P.W., Rillig M.C., Feris K.P., Moore J.N., Gannon J.E. Mine waste contamination limits soil respiration rates: A case study using quantile regression // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2005. – V. 37. – No. 6. – P. 1177–1183.
24. Ramsey P.W., Rillig M.C., Feris K.P., Gordon N.S., Moore J.N., Holben W.E., Gannon J.E. Relationship between communities and processes: new insights from a field study of a contaminated ecosystem // *Ecology Letters*. – 2005. – V. 8. – No. 11. – P. 1201–1210.
25. <https://www.fao.org/soils-portal/data-hub/soil-classification/world-reference-base/en/> (date of access: 09/12/2024).
26. Sokolov O. A. Nitrates in the environment/ Sokolov O. A., Semenov V.M., Agaev V.A. – Pushchino: ONTI National Library of the USSR Academy of Sciences, 1988. – 303 p.
27. Kloke A. Orientierung sdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden // *Mitteilungen VDLVFA*. – 1980. – H. 2. – S. 32–38.
28. Fedorov Yu.A., Sukhorukov V.V., Trubnik R.G. Analytical review: emission and absorption of greenhouse gases by soils. *Environmental problems / Anthropogenic trans-*

- formation of the natural environment. – 2021. – Vol. 7. – No. 1. – pp. 6–34. <https://doi.org/10.17072/2410-8553-2021-1-6-34>
29. GOST 26213-2021. Soils. Methods for the determination of organic matter. Instead of GOST 26213-91; introduced on 2022-06-03. – Minsk: Eurasian Council for Standardization, Metrology and Certification, 2021. – 7 p.
30. GOST 26423-85. Soils. Methods for determining specific electrical conductivity, pH, and dense residue of aqueous extract. – Introduced 1986-01-01. – Moscow: Publishing House of Standards, 1985. – 7 p.
31. GOST 26428-85. Soils. Methods for the determination of calcium and magnesium in aqueous extract. – Introduced 1986-01-01. – Moscow: Publishing House of Standards, 1985. – 8 p.
32. GOST 26425-85. Soils. Methods for the determination of chloride ion in aqueous extract. – Introduced 1986-01-01. – Moscow: Publishing House of Standards, 1985. – 9 p.
33. GOST 26426-85. Soils. Methods for the determination of sulfate ion in aqueous extract. – Introduced 1986-01-01. – Moscow: Publishing House of Standards, 1985. – 7 p.
34. GOST 26424-85. Soils. A method for the determination of carbonate and bicarbonate ions in an aqueous extract. – Introduced 1986-01-01. – Moscow: Publishing House of Standards, 1985. – 4 p.
35. GOST 12536-2014. Soils. Methods of laboratory determination of granulometric (grain) and microaggregate composition. – Instead of GOST 12536-79; introduced on 2016-09-01. – Moscow: Standartinform, 2019. – 18 p.
36. Kobzar A. I. Applied mathematical statistics. For engineers and researchers. – M.: Fizmatlit, 2006. – P. 484–486. – 816 p.
37. Shindorikova O.V., Ulyanova O.A., Chuprova V.V. The effect of fertilizers on CO₂ emissions from agrochernozem in the conditions of the Krasnoyarsk forest-steppe // Bulletin of KrasGAU. – 2015. – No. 10. – P. 174–179.
38. Benjamin Z. Houlton, Edith Bai. Imprint of denitrifying bacteria on the global terrestrial biosphere // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2009. – V. 106 (51). – P. 21713–21716. <https://doi.org/10.1073/pnas.0912111106>
39. He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. – 2005. – V. 109. – P. 125–140.
40. Wu X., Cobbina S.J., Mao G., Xu H., Zhang Z., Yang L. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – V. 23. – P. 8244–8259.
41. Vlcek, V., Pohanka, M. Adsorption of copper in soil and its dependence on physical and chemical properties // Acta Univ. Agric. Silv. Mendelianae Brun. – 2018. – V. 66. – P. 219–224.
42. Wuana, R.A., Okieimen, F.E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation // ISRN Ecology. – 2011. – V. 265. – P. 1–20.
43. Minkina, T., Motuzova, G., Mandzhieva, S., Nazarenko, O. Ecological resistance of the soil–plant system to contamination by heavy metals // Journal of Geochemical Exploration. – 2012. – V. 123. – P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.08.021>

ҰЗАҚ ЗЕРТХАНАЛЫҚ ТӘЖІРІБЕДЕ БАРЫСЫНДА ХИМИЯЛЫҚ ЛАСТАНУДЫҢ АШЫҚ ЖӘНЕ ҚОЮ ҚЫЗҒЫЛТ ТОПЫРАҚТАРЫНЫҢ CO₂ ЭМИССИЯСЫНА ӘСЕР ЕТУ БАҒЫТЫН БАҒАЛАУ

Е. Н. Поливкина*, Е. В. Корнилаев, Е. С. Сысоева, А. Т. Меньдубаев, Е. В. Мұстафина, А. О. Айдарханов

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

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

Ұзақ зертханалық тәжірибе барасында химиялық ластанудың ашық және қою қызғылт топырақтарының CO₂ эмиссиясына әсер ету бағытына бағалау берілген. Топырақ үлгілерінің химиялық ластануы 1 және 5 ШРК дозасында калий нитраты (KNO₃) және мыс (II) сульфаты кристаллогидраты (CuSO₄×5H₂O) тұздарының ерітінділерімен өндірілді. CO₂ эмиссиясын өлшеу жабық динамикалық камералық әдіспен жүргізілді. Калий нитраты мен мыс (II) сульфатының жасанды ластануы ашық және қою қызғылт топырақтарының үлгілерінің бетінен ластану дозасына, экспозиция уақытына және топырақ түріне байланысты CO₂ ағынын 6-дан 12%-ға дейін арттырғаны анықталды. Ашық қызғылт топырақ нитраттың ластануына, ал қою қызғылт топырақ мысқа сезімтал екені анықталды. Жалпы алғанда, химиялық ластану жағдайында аймақтық топырақ типтерінің CO₂ эмиссиясын зерттеу техногендік ластануға ұшыраған аумақтарда топырақтың тыныстауын болжау үшін егжей-тегжейлі зерттеуді қажет етеді.

Түйін сөздер: топырақтың тыныс алуы, шығарылуы, көмірқышқыл газы (CO₂), ашық қызғылт топырағы, қою қызғылт топырағы, химиялық ластану.

ASSESSMENT OF THE IMPACT OF CHEMICAL POLLUTION ON CO₂ EMISSIONS FROM LIGHT
AND DARK CHESTNUT SOILS IN A LONG-TERM LABORATORY EXPERIMENT

Ye. N. Polivkina^{*}, E. V. Kornilaev, Ye. S. Sussoeva, A. T. Mendubaev, Ye. V. Mustafina, A. O. Aidarkhanov

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

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

In a long-term laboratory experiment, an assessment was made of the direction of the influence of chemical pollution on CO₂ emissions from light and dark chestnut soils. Chemical contamination of soil samples was carried out with solutions of salts of potassium nitrate (KNO₃) and copper (II) sulfate crystallohydrate (CuSO₄×5H₂O) at doses of 1 and 5 MPC. CO₂ emissions were measured using a closed dynamic chamber method. It was found that artificial contamination with potassium nitrate and copper (II) sulfate increased the CO₂ flux from the surface of the samples of LC and DC soils in the range from 6 to 12%, depending on the contamination dose, exposure time, and soil type. It was found that the light chestnut soil is more sensitive to nitrate contamination, and dark chestnut soil is more sensitive to copper contamination. In general, the study of CO₂ emissions by regional soil types under conditions of chemical pollution requires a more detailed study to predict soil respiration in territories subject to anthropogenic pollution.

Keywords: *soil respiration, emission, carbon dioxide (CO₂), light chestnut soil, dark chestnut soil, chemical pollution.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-37-50>

УДК 539.21: 539.12.04: 669.3

DETERMINATION OF THE EFFECT OF SIZE FACTOR AND PHASE COMPOSITION IN LITHIUM-CONTAINING CERAMICS ON RESISTANCE TO EXTERNAL MECHANICAL AND THERMAL INFLUENCES

I. E. Kenzhina¹, A. U. Tolenova¹, A. L. Kozlovskiy^{1,2*}

¹ *Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

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

* *E-mail for contacts: kozlovskiy.a@inp.kz*

The paper presents data on the effect of size factors that cause a change in dislocation density, as well as the phase composition of two-phase lithium-containing ceramics based on lithium metacirconate on the strength characteristics of ceramics, as well as resistance to high-temperature tests. The size effect, dislocation density and the presence of interphase boundaries, the change of which is due to the effect of variation in the phase composition of ceramics, were considered as hardening factors during assessment of the strength properties, alongside resistance to temperature influences. During the studies, it was found that alteration of the grinding speed above 400 rpm results in more than twofold decrease in grain size, which in turn elevates the dislocation density, the change in which is a hardening factor for growth of hardness and crack resistance. During determination of the strength characteristics, it was found that a change in the phase composition due to the dominance of the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase in the composition of ceramics leads to an elevation in hardness and resistance to cracking due to an increase in interphase boundaries, which serve as additional barriers to the propagation of microcracks under external influences. During experiments conducted to determine resistance to long-term thermal annealing and heat resistance tests, it was found that grain size reduction to less than 250 nm for all three types of ceramics under study leads to a rise in degradation resistance of strength properties due to dislocation hardening, and the presence of interphase boundaries, which is most pronounced for samples with a predominance of the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase in the ceramic composition.

Keywords: *lithium metazirconate; two-phase ceramics; dislocation hardening; interphase boundaries; hardness; crack resistance.*

INTRODUCTION

Developments in the field of increasing the resistance to external influences of lithium-containing ceramics today occupy a very important place in materials science, due to the great interest in this class of materials as one of the potential candidate materials in alternative energy. The development of lithium-containing ceramics to enhance their resistance to external influences is currently very important in materials science, in view of the great interest in this class of materials as one of the potential candidate materials in alternative energy [1–3]. The use of lithium-containing ceramics as anode materials of lithium-ion batteries has proven itself quite well due to its high capacitance characteristics, ensuring good charge stability and performance over a long period of operation [4, 5]. The use of lithium-containing ceramics as a key material for blankets used in thermonuclear energy for tritium propagation is one of the most promising solutions to the problem of tritium fuel [6, 7], the volume of which is one of the limiting factors in thermonuclear installations, the elimination of which requires special attention. At the same time, much attention in this direction is paid to studying not only the processes associated with the production and release of tritium from ceramics, but also determining the prospects of using various methods for increasing the resistance of these ceramics to external influences, both to the accumulation of radiation damage associated with nuclear reaction processes, and to

mechanical impacts caused by operating processes, including thermal expansion and the formation of microcracks under mechanical loads [8–11]. One of the ways to change the properties of ceramics while maintaining the productivity of tritium production is to create two-phase ceramics by combining various types of lithium-containing ceramics, including combining lithium titanate with lithium silicate, or to form two-phase ceramics by initializing phase transformation processes during the manufacture of ceramics [12–15]. The underlying hypothesis of this method for enhancing resistance to external influences is that the hardening effect is formed by interphase boundaries, the presence of which creates additional barriers for migrating point and vacancy defects, as well as products of nuclear reactions in the form of helium or hydrogen ions, the agglomeration of which leads to destructive swelling of the near-surface layer, and as a consequence, its embrittlement and softening [14, 15]. Also, in several works [16–18], the size factor, consisting in grain size reduction, and consequently, dislocation density growth, is considered as a method of enhancement of resistance to radiation damage associated with the accumulation of structural distortions and amorphous inclusions due to the accumulation of products of nuclear reactions of lithium with neutrons [19, 20]. The inverse quadratic dependence of grain sizes and dislocation density, in this case, determines a fairly good hardening effect due to the presence of a large number of

grain boundaries and dislocations, which are located near grain boundaries and are restraining factors for the propagation of microcracks and deformation distortions caused by both mechanical effects and the radiation damage accumulation in the structure.

The aim of the study is to determine the effect of the phase composition of lithium-containing ceramics based on metazirconate and size factors associated with alterations in the manufacturing conditions of ceramics on the resistance of ceramics to external mechanical and temperature influences characteristic of the operating modes of these ceramics, which are candidate materials for blankets [21, 22]. The working hypothesis taken as the basis for conducting these studies assumes that variation of the synthesis conditions, by changing the mechanical grinding speed, contributes to a change in grain sizes, the reduction of which, while maintaining the ratio of metazirconate phases, will make it possible to initiate the dislocation hardening effect of in ceramics, associated with size factors. At the same time, the presence of interfacial hardening, well known for two-phase ceramics, will also be considered when determining the strength properties of ceramics, especially during high-temperature stability tests, as well as maintaining the stability of strength and thermophysical parameters during life tests.

MATERIALS AND METHODS

The objects of study were lithium-containing ceramics obtained by mixing the initial ZrO_2 and Li_2CO_3 powders in different molar ratios ranging from 0.25 to 0.75 M. Mechanochemical synthesis was chosen to obtain a homogeneous mixture of initial components ground in a planetary mill at a grinding speed from 300 to 500 rpm. Variation of the grinding speed in increments of 50 rpm is due to the possibility of variation of grain sizes due to changes in the intensity of crushing during the interaction of grinding media with powders. The selection of the grinding speed range was based on a priori experimental data, including detailed assessments of the influence of grinding intensity and speed on the change in size factors, as well as the degree of homogeneity during grinding. The grinding speed was controlled by programming the planetary mill in order to establish the identity of the conditions of the experiments, as well as by maintaining the accuracy of the experimental work. The difference in the speed values was no more than 1% deviation from the specified mode.

Previously, in [23], it was shown that the use of ZrO_2 and Li_2CO_3 powders with different variations in the ratio of components in the case of mechanochemical solid-phase synthesis makes it possible to obtain two-phase ceramics with different variations in the weight contributions of the monoclinic phases Li_2ZrO_3 (PDF-00-033-0843) and $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (PDF-01-081-2375). According to the data obtained, the phase composition of ceramics when changing the ratio of the components of the initial powders is 0.92 Li_2ZrO_3 : 0.08 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ for a ratio of molar fractions of 0.25 M ZrO_2 and 0.75 M Li_2CO_3 . With an equal molar ratio of powders (0.5 M ZrO_2 and 0.5 M

Li_2CO_3), the ratio of the weight contributions of the phases is 0.8 Li_2ZrO_3 : 0.2 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, and with a ratio of powders of 0.75 M ZrO_2 and 0.25 M Li_2CO_3 , the weight contributions are 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, which indicates the dominance of the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase in the composition of the ceramics. The phase ratio in the ceramics was determined using the weight contribution method, by determining the proportion of contributions of each of the identified phases in the composition based on the obtained X-ray diffraction data. At the same time, it was determined that a change in the phase composition of ceramics, caused by an alteration in the phase ratio, leads to an elevation in strength and thermophysical parameters, which indicates a positive effect, which is due to the presence of interphase boundaries, an increase in the number of which results in hardening [23].

In this work, variation in the grinding speed of samples was chosen to determine the possibility of variation in grain sizes, which, together with changes in the phase composition, can lead to the formation of additional hardening effects associated with size factors causing dislocation hardening. This assumption is based on the effect of mechanical crushing of particles at high grinding speeds, leading to the formation of fine grains, the sizes of which can reach nanometer scales. Grinding was carried out for 30 minutes; the grinding time, as well as the mass of the initial components placed in the grinding glass, were chosen considering the elimination of the effect of cold welding of powders on the walls of the glass, which occurs during high-speed long-term grinding. Thermal sintering of the samples was carried out in a muffle furnace SNOL 39/1100 (AB UMEGA-GROUP, Ukmergė, Lithuania) at a temperature of 900 °C. Annealing was carried out for 8 hours at a heating rate of samples placed in corundum crucibles of 20 °C /min. Upon reaching the specified temperature, which was controlled using thermocouples placed in the furnace, the samples were kept for a specified time, after which they were subjected to slow cooling during the day inside the furnace chamber until they reached room temperature. Analysis of the phase composition of the ceramics under study when changing the conditions of mechanical grinding showed the preservation of the phase ratio for all grinding speeds, from which it can be concluded that the phase formation processes are not affected by the speed of mechanical action, and the processes themselves depend on the sintering temperature, the variation of which was not carried out in this experiment.

To conduct experiments to determine the mechanical properties of ceramics, as well as their resistance to mechanical and thermal influences, samples were pressed into a tablet with a diameter of 10 mm and a thickness of about 1 mm under a pressure of 250 MPa for 30 minutes, after which they were subjected to thermal relaxation of mechanically induced structural defects in a muffle furnace for 5 hours at a temperature of 500 °C.

The particle sizes after milling were determined using the laser optical diffraction method, which made it

possible to estimate both the average particle size and the homogeneity of grain sizes depending on the weight contribution and production conditions. The effect of variations in grinding speed on the grain sizes of the ceramics under study was determined by measuring the size diagrams using the optical laser diffraction method, implemented on an ANALYSETTE 22 NeXT Nano particle analyzer (Fritsch, Berlin, Germany). Based on the data obtained, the dependences of the average grain size on the ratio of the initial components during grinding, as well as the grinding speed, were established.

Experiments to determine resistance to high-temperature degradation were carried out by simulating long-term thermal exposure at temperatures of the order of 1000 °C, characteristic of the operating temperatures of the core. Tests were carried out by placing samples in muffle furnaces, followed by slow heating (heating rate was 10 °C/min) to a given temperature and subsequent exposure at it for 100, 300 and 500 hours, then the samples cooled down with the furnace for 10–20 hours, depending on the heating temperature. After holding the samples at given temperatures for a certain time, hardness and crack resistance were measured, based on the measurements of which softening factors associated with destructive changes in the crystal structure resulting from thermal exposure were determined.

Determination of the thermal stability of ceramics under sudden changes in the temperature of the samples was carried out by quickly heating the samples in a muffle furnace at a speed of 50 °C/min, holding them at a temperature of 1000 °C for 1 hour, and removing the samples from the furnace into air to simulate thermal shock processes. The number of test cycles was about 5 cycles, after each cycle the hardness of the test samples was measured in order to determine changes caused by thermal effects during a sharp change in temperature.

Determination of the strength parameters of the ceramics under study, as well as determination of resistance to external influences, including long-term temperature exposure and heat resistance tests, was carried out using the following methods.

The hardness of the samples was determined using the indentation method, implemented using a Duroline M1 microhardness tester (Metkon, Bursa, Turkey), where a Vickers pyramid is used as an indenter, and the load on the indenter during testing was about 100 N. All measurements were carried out in the form of series of 15–20 tests, which made it possible to determine the standard deviation, as well as the measurement error.

Tests for resistance to single-compression cracking at a constant speed were carried out on a single-column testing machine LFM-L 10kH (Walter + Bai AG, Lönigen, Switzerland), by placing ceramic samples in special clamps while applying external pressure to them at a constant speed.

The hardening parameters were determined by comparative analysis of changes in hardness values depending on the synthesis conditions and phase composition of

ceramics. The obtained values reflect how effectively changes in the production conditions influence the degree of hardening and changes in the resistance of the mechanical and strength properties of ceramics to external influences.

The determination of the thermophysical parameters of the studied ceramics depending on the phase composition, grain sizes, as well as changes caused by thermal effects and high-temperature degradation was carried out using the method of determining longitudinal heat flow. The main purpose of testing ceramics for heat resistance is the need to understand the processes of ceramic resistance to extreme operating conditions, which can lead to the acceleration of destruction processes and weakening due to the instability of the crystalline structure to sudden changes in temperature effects.

The measurements were carried out by placing ceramic samples between thermocouples, after which the samples were heated on one side, and control was carried out considering the temperature difference across the thermocouples. Based on these changes, thermal conductivity coefficients were determined, the change in which for dielectric ceramics is due to changes in the phonon mechanism of heat transfer. The choice of the time of experiments aimed at assessing the resistance of ceramics to thermal aging was based on a priori experimental work, which made it possible to establish a relationship between the rate of destruction and the resistance of ceramics to external influences.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1a presents the results of a comparative analysis of changes in the average grain size of the ceramics under study, determined using the optical laser diffraction method. The data are presented as a dependence of the change in grain size on the grinding speed, which was varied during the ceramic manufacturing process. According to the data presented, variation of the initial component ratio during grinding under the same grinding conditions leads to a change in grain sizes, which consists in the fact that a rise in the ZrO₂ content in the ceramic composition results in more intense crushing of grains. However, this effect is most pronounced at low grinding speeds (300–350 rpm), but the grinding speed growth to 400 rpm and higher leads to the fact that the most significant differences in grain sizes are observed at ZrO₂ concentrations equal to 0.75 M. In this case, the difference between the sizes is about 80–100 nm compared to the grain sizes of ceramics obtained at ZrO₂ concentrations of 0.25 M and 0.5 M.

Analyzing the data presented in Figure 1, it can be concluded that the most significant changes in grain sizes are observed when the grinding speed rises above 400 rpm, at which a more pronounced reduction in grain sizes is observed during mechanical crushing, due to the effect of grinding balls on the initial powders. The grinding speed elevation from 300 to 350 rpm leads to a decrease in grain size by 5–7%, which is within the permissible measurement errors, and at speeds above 400 rpm

the reduction in grain size is more than 2–2.5 times. It should be noted that among the three types of ceramics, more pronounced changes in grain sizes are observed for ceramic samples in which the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase dominates. Such alterations in the dynamics of grain fragmentation can be explained by the presence of a high concentration of zirconium dioxide, the presence of which contributes to the formation of metastable states under mechanical action, which leads to increased grain fragmentation and, therefore, the formation of a smaller dispersed fraction.

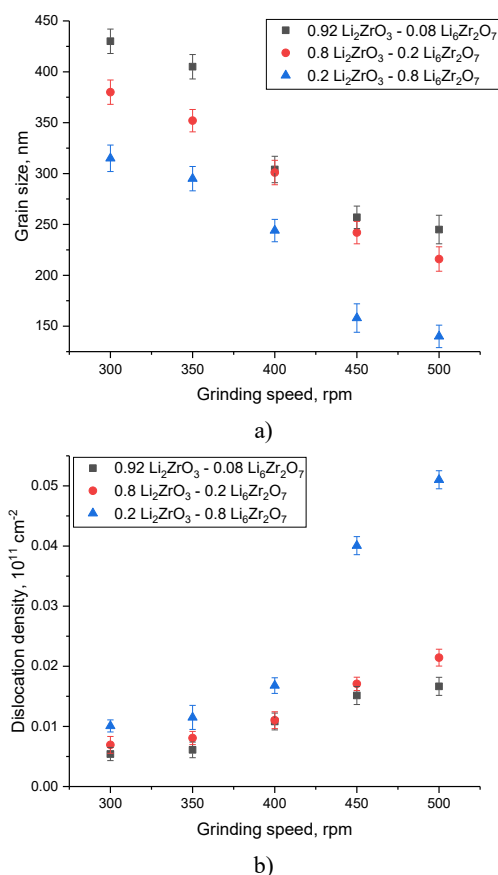


Figure 1. a) Data on changes in the average grain size of the studied lithium-containing ceramics with variations in the grinding speed of the initial components in a planetary mill; b) Assessment results of changes in the dislocation density of the ceramics under study depending on the grinding speed

Based on the obtained grain size data, the dislocation density of the ceramics under study was determined, the results of changes in which are presented in Figure 1b. The dislocation density was calculated based on a standard evaluation technique based on the determination of grain size parameters and their changes depending on the variation of synthesis conditions. Obtaining grain sizes was carried out by estimating crystallite sizes from X-ray diffraction. The data are presented as the dependence of the change in dislocation density on the grinding speed of the initial powders. The dislocation density was assessed considering the relationship between the dislocation density (δ) and grain size (D), which can be expressed by the formula $\delta = 1/D^2$. As is evident from the data

presented, the most significant changes in dislocation density are observed for ceramic samples containing the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase content of about 80%, which were obtained at grinding speeds above 400 rpm. In this case, the dislocation density is on the order of $0.04\text{--}0.05 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, while for samples obtained at lower grinding speeds, the dislocation density values are on the order of $0.005\text{--}0.01 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. At the same time, it is important to highlight that for 0.92 Li_2ZrO_3 : 0.08 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ and 0.8 Li_2ZrO_3 : 0.2 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ samples the change in dislocation density depending on the grinding speed is less pronounced in contrast to 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ samples, and the maximum value of the dislocation density of these samples at a grinding speed of 450–500 rpm is $0.015\text{--}0.02 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, which is half the same value determined for 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ samples. An increase in dislocation density in ceramics due to a decrease in grain size can contribute to the emergence of the so-called dislocation hardening effect [24, 25], the formation of which causes an increase in hardness and resistance to cracking or wear. This effect is based on the size factor associated with the fact that when grain sizes decrease, a large number of grain boundaries are formed (the so-called dispersion hardening effect), which serve as restraining barriers for the propagation of cracks under external pressure, as well as sinks for defects, the formation of which occurs as a result of external influences on the structure of ceramics. At the same time, the grain sizes decrease. Therefore, it results in the dislocation density growth, which in this case also serves as barriers to defects during their migration and diffusion as a result of external influences, especially during thermal influences.

The small grain sizes in ceramics, as well as the presence of two phases, can lead to a synergistic hardening effect, resulting in higher hardness and crack resistance, and in the case of thermal effects, these effects can play a key role in curbing high-temperature degradation due to thermal expansion. Moreover, as was shown in [23], an alteration in the phase composition of ceramics leads to the formation of a hardening effect, i.e., a growth in hardness and resistance to cracking due to a change in the ratio of phases in the composition of ceramics, obtained by variation of the ratio of components in the composition of ceramics during their grinding and subsequent thermal annealing. It is important to highlight that the ceramics' phase composition alteration by variation of the types of lithium-containing components is one of the most promising ways to enhance resistance to external influences [26–28], and the use of the size effect caused by the ceramics' grain size reduction was considered in [29] as one of the factors determining the radiation damage resistance growth. Also, the influence of size factors on the properties of lithium-containing ceramics was considered in [30], in which the authors, using the hydrothermal synthesis method and nanostructured powders, obtained the dependences of changes in microstructural properties, alongside the phase composition of lithium ceramics.

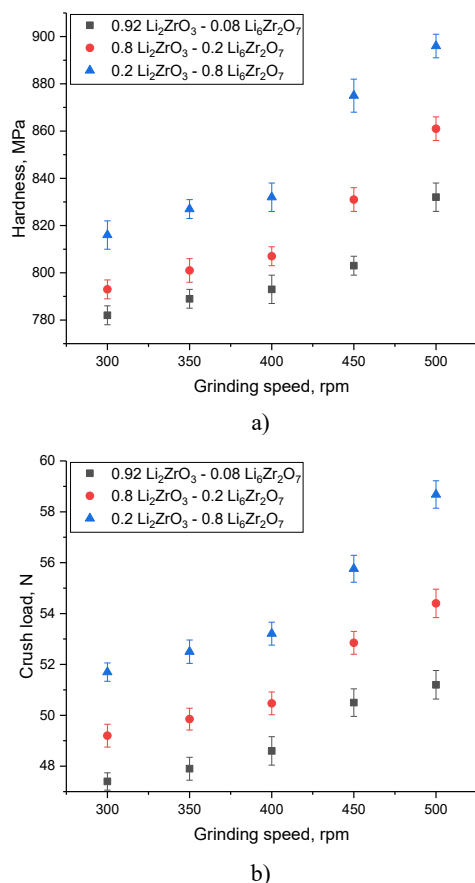


Figure 2. a) Assessment results of alterations in the hardness values of the ceramics under study contingent upon the phase ratio, alongside at the grinding speed alteration; b) Assessment results of the change in the maximum pressure that ceramics can withstand during a single compression at a constant speed for samples obtained at different grinding speeds, causing changes in grain sizes

Figure 2a reveals the hardness values of ceramic samples contingent upon the phase composition, as well as grain size, the change of which is due to variations in grinding conditions. As is evident from the data presented, variation in the phase composition of ceramics obtained at a grinding speed of 300 rpm (this speed was chosen as the starting point relative to which further comparison and calculation of hardening factors was carried out) results in hardness growth. Moreover, for 0.2 Li₂ZrO₃ : 0.8 Li₆Zr₂O₇ samples the hardness value exceeds 810 MPa, while for the other two samples the hardness values are less than 800 MPa, which indicates a positive hardening effect due to a change in the phase ratio in the ceramic composition. At the same time, it should be noted that the absence of changes in the phase ratio at different grinding speeds indicates that changes in hardness and cracking resistance for samples obtained at higher grinding speeds are due to size effects, as well as dislocation hardening. As can be seen from the presented data on the dependences of changes in hardness values on the grinding speed, and consequently, changes in grain sizes, in view of the established inverse

relationship between grinding speed and grain sizes, it can be concluded that grain size reduction due to grinding speed growth leads to an elevation in hardness values. At the same time, the most significant alterations in hardness are observed at grinding speeds above 400 rpm, for which, according to the data presented in Figure 1a, the grain sizes are less than 250 nm, and in the case of 0.2 Li₂ZrO₃ : 0.8 Li₆Zr₂O₇ ceramics, the decrease in size is less than 200 nm. Moreover, according to the data obtained, a decline in grain size leads to an increase in hardness by an amount of about 6–10%, depending on the ratio of phases in the composition of the ceramics. From the data presented it can be concluded that with an elevation in the contribution of the Li₆Zr₂O₇ phase in the composition of ceramics, more pronounced changes in hardness are observed, due to both dimensional factors and the presence of interphase boundaries, the density of which is determined by the phase ratio. It is important to highlight that the observed growth in the hardness of ceramics depending on size factors is in good agreement with the results of [16, 31], in which the grain sizes were varied by addition of various additives, as well as by variation of the synthesis conditions. At the same time, in [32] it was shown that the use of lithium carbonate (Li₂CO₃) as an initial component makes it possible to increase the density of ceramics, alongside resistance to cracking, by more than 4 times, while maintaining the fine fraction in ceramics.

Figure 2b illustrates the assessment results of changes in the maximum pressure that ceramics can withstand during a single compression at a constant compression rate, reflecting the resistance of ceramics to cracking under external load. The data was obtained on a testing machine by determining the pressure at which the formation of cracks in the sample was recorded, the fixation of which was carried out using an extensometer, as well as determining the pressure drop (a sharp decrease at a constant compression rate). The results of tests for resistance to cracking have similar trends with changes in hardness values, which characterize a positive effect on increasing resistance to cracking under external mechanical influences, which is due to size effects associated with a decrease in grain size, and consequently, an increase in dislocation density. At the same time, the change in the maximum pressure that ceramics can withstand during a single compression is more pronounced for samples of 0.2 Li₂ZrO₃ : 0.8 Li₆Zr₂O₇ ceramics, which confirms the influence of the size effect and phase composition on the hardening and increase in the resistance of ceramics to external influences. It should also be noted that the trend of changes for all three types of ceramics depending on the grinding speed is preserved, which indicates the preservation of the effect of interphase boundaries, caused by a change in the phase ratio in the composition on the strengthening of ceramics. Moreover, in the case of high grinding speeds (above 400 rpm) for samples of 0.2 Li₂ZrO₃ : 0.8 Li₆Zr₂O₇ ceramics, more pronounced changes in the parameters of hardness and resistance to

cracking are observed, which indicates that at small grain sizes, the presence of a large number of interphase boundaries has a positive effect on growth of resistance to external influences, which results in higher measured values.

The results of a comparative analysis of the effects of hardening (changes in hardness and the maximum pressure that characterizes resistance to cracking) in the form of dependences on grain sizes and dislocation density are shown in Figures 3a-d. The hardening factor was assessed by comparative analysis of the hardness values of ceramic samples obtained at a grinding speed of 300 rpm, which were chosen as the initial value, and samples obtained at higher grinding speeds. Similar calculations were carried out for the factor reflecting resistance to cracking under single compression, calculated by comparing the values of the maximum pressure at which crack formation is observed.

Analysis of these changes in hardening (increase in hardness) and resistance to cracking (changes in the

maximum pressure that ceramics can withstand during a single compression) contingent upon the grain size shows the relationship that with a decrease in grain size, the effects of hardening become more pronounced. It should be noted that by comparing the presented values, it can be concluded that the size factor has a greater influence on resistance to cracking, since these values presented in Figure 3b have larger values than the hardening values presented in Figure 3a. This difference can be explained by the fact that during compression, the presence of interphase boundaries, as well as small grain sizes, lead to the appearance of the effect of dispersion hardening, which is caused by size effects. It should also be noted that for all the studied samples, the size effect of hardening is most pronounced when the grain size decreases to less than 250–270 nm, and in the case of larger grain sizes, small changes in the measured characteristics are due to the phase composition and the presence of interphase boundaries.

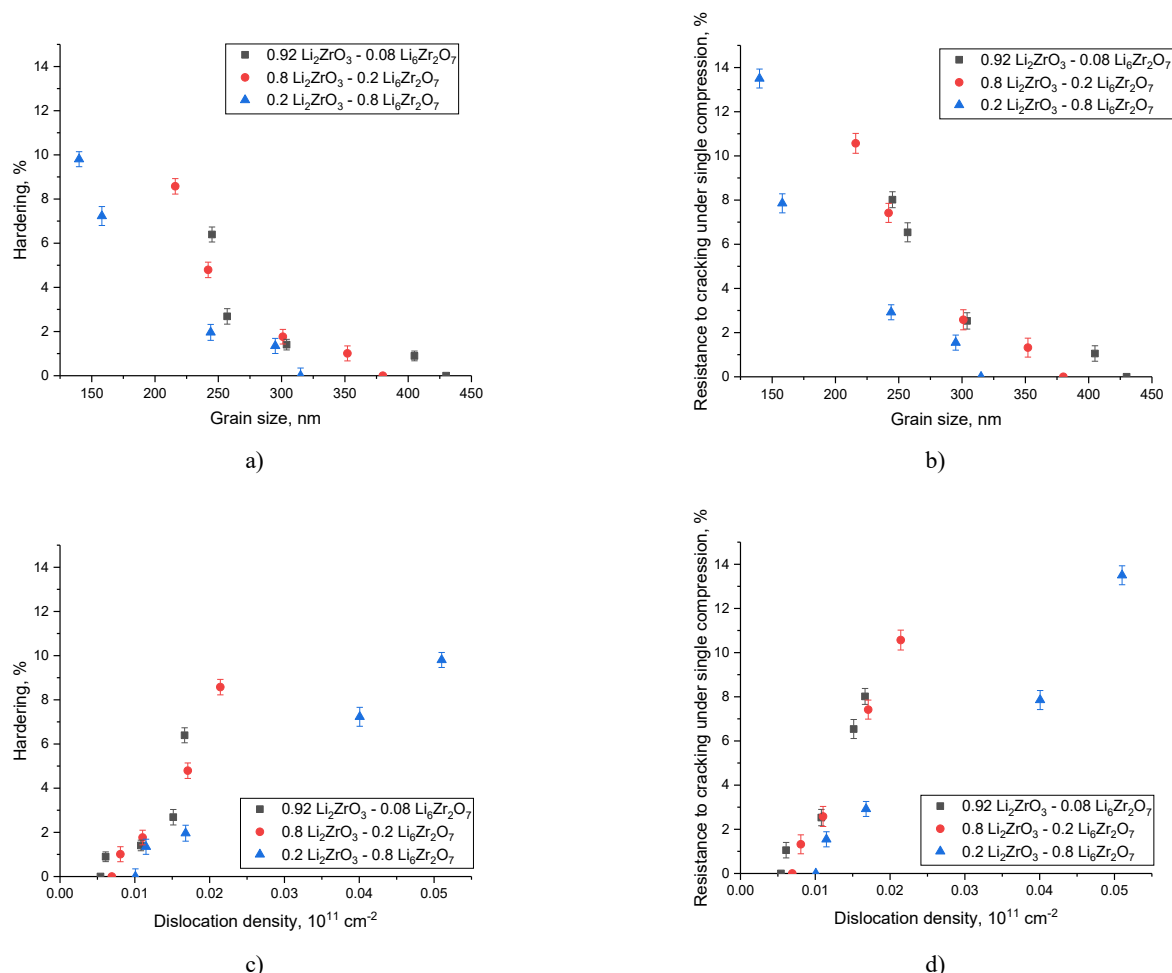


Figure 3. Results of a comparative analysis of the observed strengthening effects associated with changes in the phase composition of the ceramics under study, alongside size factors caused by alterations in the grinding speed, and, as a consequence, grain sizes and dislocation density: a) results of changes in hardness depending on grain size; b) results of changes in resistance to cracking under single compression depending on grain sizes; c) results of changes in hardness depending on dislocation density; d) results of changes in resistance to cracking under single compression depending on the dislocation density

The general appearance of the presented dependences of alterations in hardening factors (changes in hardness and resistance to cracking under single compression) indicates a direct dependence of these values on the dislocation density, alongside the phase composition of ceramics. For samples with a low $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase content, the main changes are due to a reduction in grain sizes below 250 nm, which leads to an elevation in hardness and resistance to cracking by more than 5–10%, which indicates a fairly effective growth in strength parameters determined by dimensional factors, as well as changes in dislocation density. It should be noted that in the case of 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics, according to the data presented in Figure 3c-d, the most pronounced contribution to hardening is made by the phase composition of the ceramics, which dominates at large grain sizes (more than 250 nm). Moreover, for ceramic samples with similar grain sizes, the hardening effect is more pronounced (the values of ΔHV and resistance to cracking under single compression) are greater at lower dislocation density values than for 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics. As is known, the hardening mechanisms for two-phase ceramics are mainly due to effects associated with interphase boundaries and their features, which in turn are caused by size effects. In this case, the observed hardening effects for 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics are due to the presence of interphase boundaries, as well as a more pronounced reduction in grain size at grinding speed growth during mechanochemical solid-phase synthesis. In turn, the same type of crystal lattices of the Li_2ZrO_3 and $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phases (both phases are characterized by a monoclinic type of crystal lattice) determines complete conjugation between particles of one phase, which are located in the matrix of the other phase, the content of which dominates in the composition of the ceramics. In this case, the observed effect of dispersion hardening with a decrease in particle size is most pronounced for samples of 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics, for which a change in grinding conditions (elevation in grinding speed) results in more pronounced grain size reduction (see data in Figure 1a).

Figures 4a-c and 5a-c present the results of changes in hardness and crack resistance (as a function of changes in the maximum compression pressure) during thermal cyclic tests simulating the effects of sudden temperature changes. Such tests are used to evaluate the resistance of ceramics to external influences during critical or emergency situations during operation, as well as thermal expansion processes resulting from sudden temperature changes.

The general appearance of the presented dependencies indicates that the most significant changes in strength parameters associated with a reduction in hardness and resistance to cracking are observed after three successive cycles of heat resistance tests, which indicates a fairly high stability of ceramics to sudden temperature changes, which are accompanied by the occurrence of thermal shocks in the structure, as well as destabilization

of the crystal structure due to sudden changes in the amplitude of thermal vibrations. At the same time, from the presented dependences it is clear that a change in the phase composition due to the formation of $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ in the composition and a rise in its contribution leads to an elevation in resistance to a decrease in hardness and resistance to cracking, which is most pronounced when the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase dominates in the composition of ceramics.

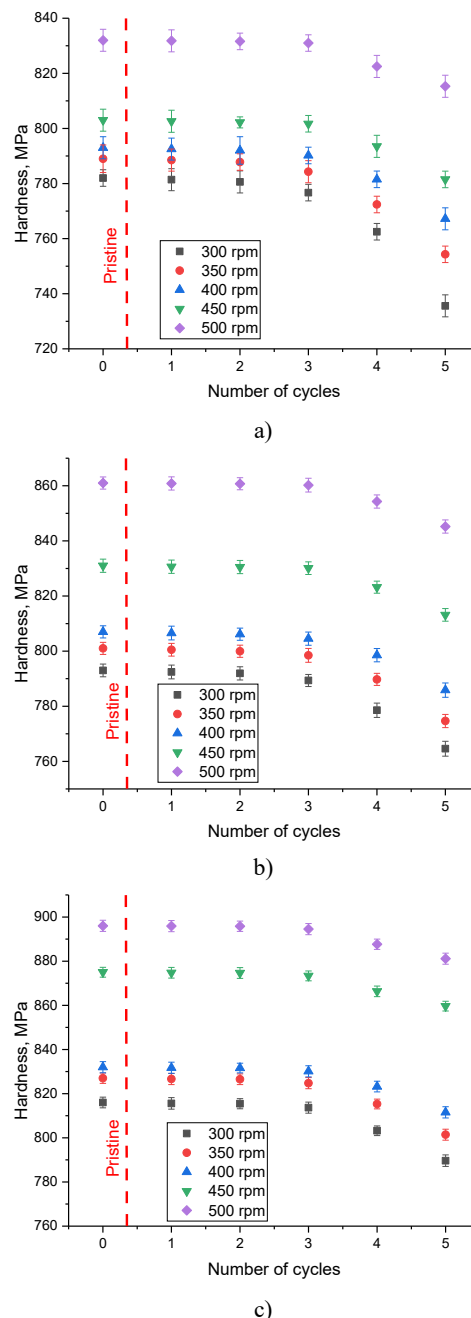


Figure 4. Results of changes in the hardness of ceramics during cyclic tests for heat resistance (rapid heating and rapid cooling): a) 0.92 Li_2ZrO_3 : 0.08 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics; b) 0.8 Li_2ZrO_3 : 0.2 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics; c) 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics

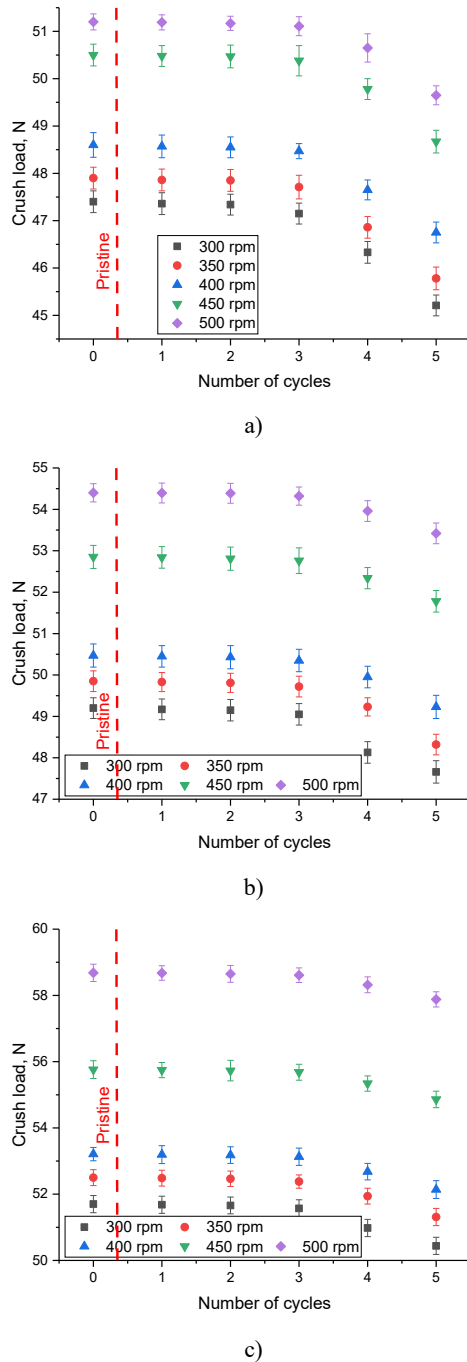


Figure 5. Results of changes in resistance to cracking (in the form of a dependence of changes in the maximum compression pressure) of ceramics during cyclic test tests for heat resistance (rapid heating and rapid cooling):

- a) 0.92 Li₂ZrO₃ : 0.08 Li₆Zr₂O₇ ceramics;*
- b) 0.8 Li₂ZrO₃ : 0.2 Li₆Zr₂O₇ ceramics;*
- c) 0.2 Li₂ZrO₃ : 0.8 Li₆Zr₂O₇ ceramics*

It should also be noted that the change in grain size, which is determined, as was previously shown, by the grinding speed, leads to an elevation in degradation resistance of strength characteristics, which consists in less pronounced trends in the decline in hardness values and resistance to cracking after 3 consecutive cycles of heat

resistance tests. Small alterations for samples of 0.2 Li₂ZrO₃ : 0.8 Li₆Zr₂O₇ ceramics, especially for particle sizes less than 250 nm, are due to a combination of two factors influencing hardening: the presence of interphase boundaries and the size factor, a change in which results in the dislocation density growth. The presence of a high dislocation density, in combination with the presence of interphase boundaries, leads to an increase in resistance to thermal effects of the crystalline structure, which in turn is expressed in less pronounced changes in hardness and resistance to cracking with a large number of cyclic heat resistance tests. It is important to note that the presence of a large contribution of the Li₆Zr₂O₇ phase in this case determines not only higher hardness and crack resistance in the initial state, but also higher resistance to external influences, which is expressed in changes in the degradation trends of strength parameters presented in Figures 4c and 5c.

Figures 6a-c and 7a-c present the results of alterations in hardness and resistance to cracking during tests aimed at simulation of thermal aging processes. The general appearance of the presented dependencies reflects the change in the strength parameters of the ceramics under study, measured after 100, 300 and 500 hours of thermal exposure, and the reduction in values is due to high-temperature degradation of ceramics during prolonged thermal exposure.

As can be seen from the presented dependencies, changes in strength parameters (hardness and resistance to cracking) are most pronounced after 300 hours of sequential thermal exposure, while the decreasing trends have a clear dependence on both the phase composition of the ceramics and dimensional factors caused by variations in the grinding speed. The least pronounced changes associated with a decrease in the difference between hardness values and the maximum pressure that ceramics can withstand during a single compression are observed for samples whose grain sizes are less than 250 nm. In this case, changes in trends of the reduction of strength parameters are primarily due to size factors resulting in dispersion and dislocation hardening through the creation of barrier defects for the migration of point and vacancy defects, as well as processes of deformation expansion of the crystal structure as a result of prolonged thermal exposure. At the same time, it should also be noted that the smallest changes in the trends of the reduction of strength parameters are observed for samples of 0.2 Li₂ZrO₃ : 0.8 Li₆Zr₂O₇ ceramics, for which, in addition to dislocation hardening, the presence of interphase boundaries plays an important role in the growth of resistance to external influences, as well as the large contribution of the Li₆Zr₂O₇ phase in the composition of the ceramics.

Figure 8a-b demonstrates the assessment results of the relationship between changes in dislocation density in ceramics and softening factors associated with a decrease in hardness (see Figure 8a) and resistance to stress cracking (see Figure 8b) for ceramic samples subjected

to heat resistance tests. The data are given for samples subjected to five heat resistance tests of the studied samples, at which the maximum reduction in strength parameters was observed.

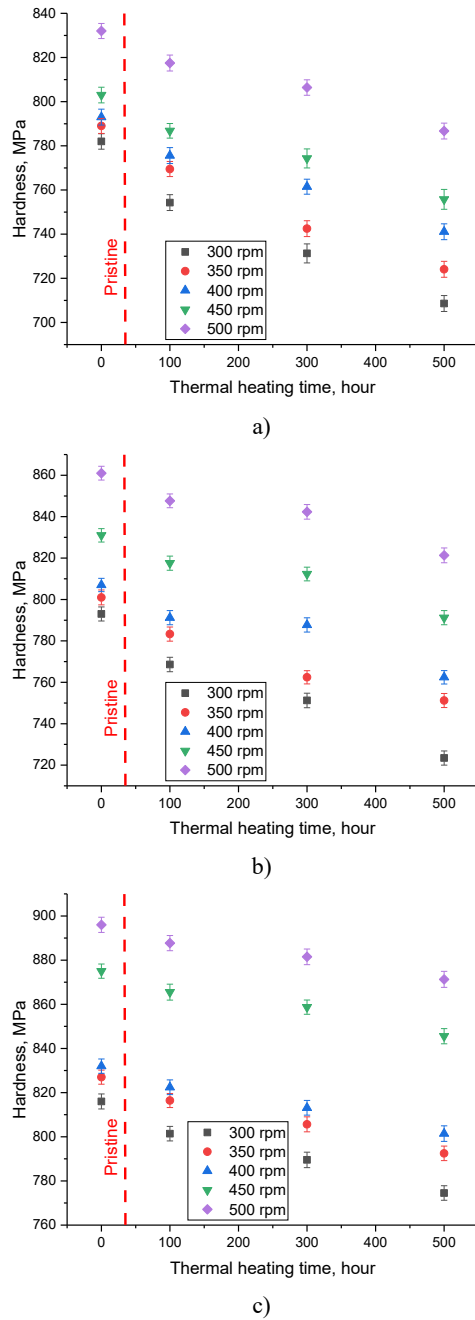


Figure 6. Results of hardness changes during long-term thermal exposure tests simulating thermal aging processes:
a) 0.92 Li_2ZrO_3 : 0.08 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics;
b) 0.8 Li_2ZrO_3 : 0.2 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics;
c) 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics

The general appearance of the presented dependences of changes in the values of degradation of strength properties, expressed in a reduction in hardness and resistance to cracking after five successive heat resistance tests, indicates the positive effect of an increase in dislocation

density on growth of the resistance of ceramics to destructive embrittlement resulting from destabilization of the crystal structure as a result of sudden temperature changes. At the same time, the most pronounced changes in stability are characteristic of a dislocation density of $0.01\text{--}0.025 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, which is typical for grain sizes less than 250 nm.

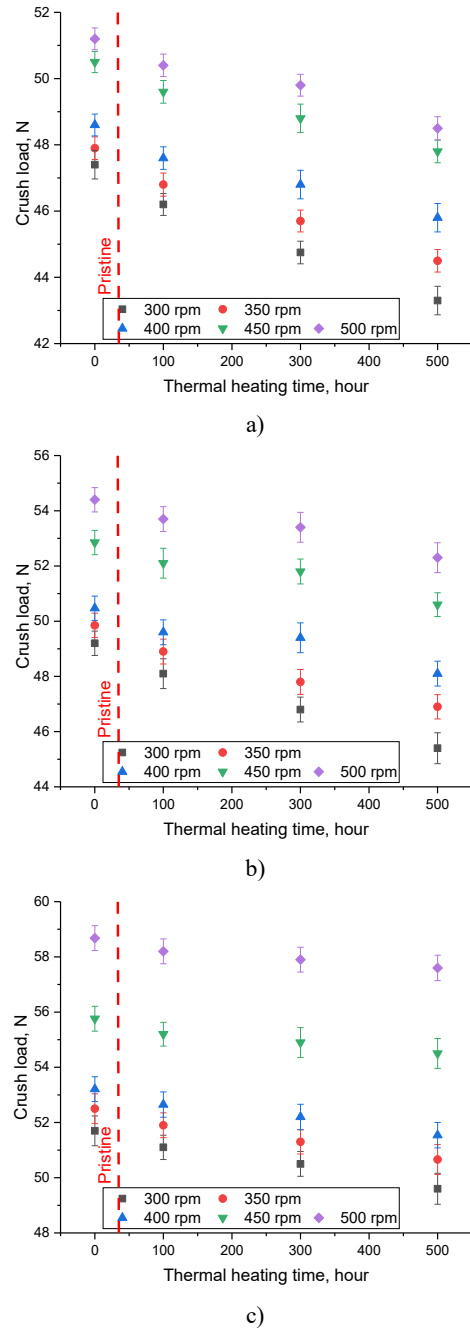


Figure 7. Assessment results of changes in the values of the maximum pressure that ceramics can withstand during a single compression, subjected to thermal effects simulating thermal aging processes:
a) 0.92 Li_2ZrO_3 : 0.08 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics;
b) 0.8 Li_2ZrO_3 : 0.2 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics;
c) 0.2 Li_2ZrO_3 : 0.8 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics

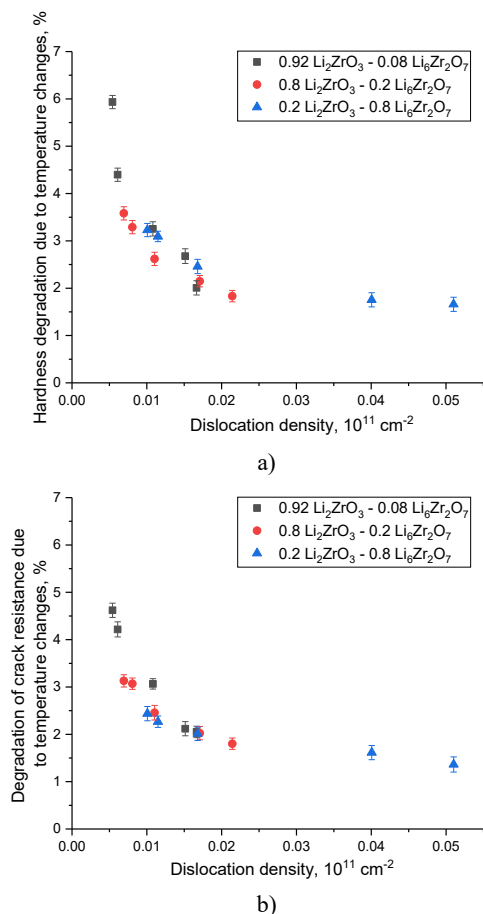


Figure 8. Results of a comparative analysis of experimental data to determine the thermal stability of the ceramics under study: a) relationship between changes in dislocation density and the degree of softening, which characterizes the decrease in the hardness of samples after heat resistance tests; b) relationship between changes in dislocation density and a decrease in resistance to cracking during single compression of samples after heat resistance tests

Figure 9a-b illustrates the results of a comparative analysis of the influence of dislocation density on the stability of strength parameters (hardness and resistance to cracking under single compression) during test tests simulating thermal aging during long-term thermal heating of samples. Data are given for samples kept at a temperature of 1000 °C for 500 hours.

It should be noted that the most pronounced alterations in strength parameters are observed when the dislocation density changes from 0.005 to 0.02×10¹¹ cm⁻², which corresponds to a grain size reduction from 450–500 nm to 250–270 nm. In this case, a decrease in grain size leads to a more than 1.5–2-fold increase in degradation resistance of strength parameters caused by thermal effects on the crystal structure. At the same time, for samples of 0.2 Li₂ZrO₃ : 0.8 Li₆Zr₂O₇ ceramics, the reduction in size is less than 250 nm, for which the dislocation density is on the order of 0.04–0.05×10¹¹ cm⁻², the increase in the stability of strength parameters is less pronounced, which may be due to the saturation effect, i.e.,

a less pronounced effect on growth of resistance to high-temperature degradation of a high dislocation density, the presence of which in turn has a positive effect on growth of hardness and resistance to cracking under external influences in the initial state.

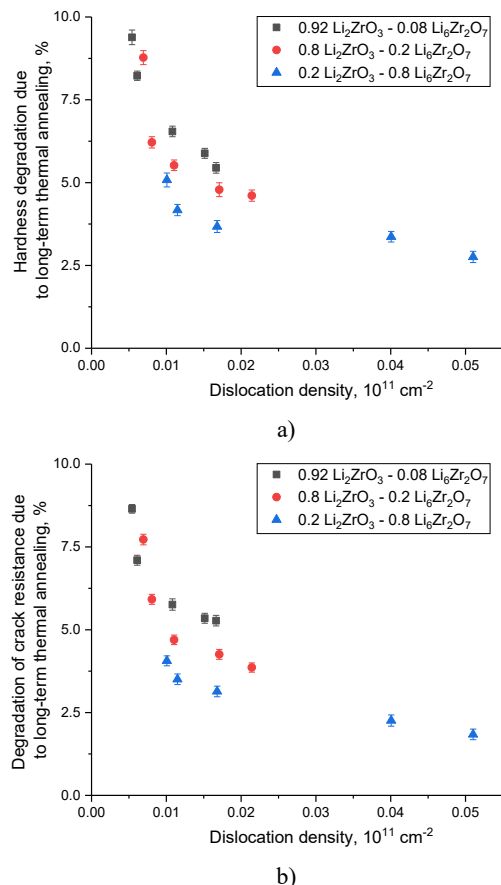


Figure 9. Results of a comparative analysis of experimental data to determine resistance to long-term thermal heating, simulating thermal aging processes: a) relationship between changes in dislocation density and the degree of softening, which characterizes the decrease in the hardness of samples after thermal aging tests; b) relationship between changes in dislocation density and a decrease in resistance to cracking under single compression of samples after thermal aging tests

The obtained dependencies allow us to conclude that changing the phase composition of ceramics due to an increase in the contribution of the Li₆Zr₂O₇ phase in the composition, as well as a decrease in grain sizes, makes it possible to elevate resistance to external temperature influences, including sudden temperature changes, as well as long-term thermal exposure. Moreover, in the case of heat resistance tests, the presence of interphase boundaries, as well as dislocation density, leads to a growth in resistance to destructive embrittlement, characteristic of sudden temperature changes associated with changes in the amplitude of thermal vibrations, which cause deformation distortion of the crystal structure due to rapid heating and cooling. In this case, the high dislocation density, as well as interphase boundaries, inhibit the embrittlement effect due to barrier effects that inhibit

the migration of defects and vacancies. With prolonged thermal exposure to the structure of ceramics, deformation distortions are associated with the effect of thermal expansion on the crystal lattice, as well as an increase in the migration of point and vacancy defects due to thermal exposure. In the case of a high dislocation density and the presence of interphase boundaries, migration processes are restrained, which leads to a decrease in the rate of structure degradation, and consequently, embrittlement and softening.

Figure 10a illustrates the results of a comparative analysis of changes in the thermal conductivity coefficient of the ceramics under study depending on the variation in grain sizes due to changes in the grinding speed, as well as the phase composition of the ceramics, changes in which are due to variations in the ratio of components during grinding. As is evident from the data presented, a change in the phase composition of ceramics, caused by an elevation in the contribution of the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase in the composition of ceramics, leads to an increase in the thermal conductivity coefficient, which causes higher values associated with the thermophysical properties of this phase. Moreover, a general analysis of the presented changes depending on the grain size indicates that the most significant changes are observed at grain sizes below 250 nm. The absence of significant changes for ceramic samples with larger grain sizes indicates a small influence of size factors on changes in thermophysical parameters, since for these ceramics, due to their dielectric nature, the main mechanism of heat transfer is the phonon mechanism, based on heat transfer due to phonon scattering.

Figures 10b-d reveal the results of a comparative analysis of alterations in the thermal conductivity coefficient of the ceramics under study in the initial state and after testing for heat resistance (after 5 cycles) and thermal aging (after 500 hours), reflecting the influence of dimensional factors and phase composition of ceramics on maintaining the stability of thermal conductivity, the change of which occurs as a result of structural degradation. As is evident from the presented dependences, the most significant changes in the thermal conductivity coefficient, indicating degradation caused by structural changes resulting from thermal effects, are observed for samples of $0.92 \text{ Li}_2\text{ZrO}_3 : 0.08 \text{ Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics. At the same time, the degradation degree has a clear dependence on the grain size, which consists in the fact that a reduction in grain size results in less degradation of the thermal conductivity coefficient, which indicates a positive effect of size factors on maintaining the stability of the thermophysical properties of ceramics. So, for example, in the case of $0.92 \text{ Li}_2\text{ZrO}_3 : 0.08 \text{ Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics, with grain sizes of the order of 400 nm, the degradation of the thermal conductivity coefficient in the case of heat resistance tests is about 4.7%, and when tested for thermal aging for 500 hours at a temperature of 1000 °C, the degradation of the thermal conductivity coefficient is about 7.2%.

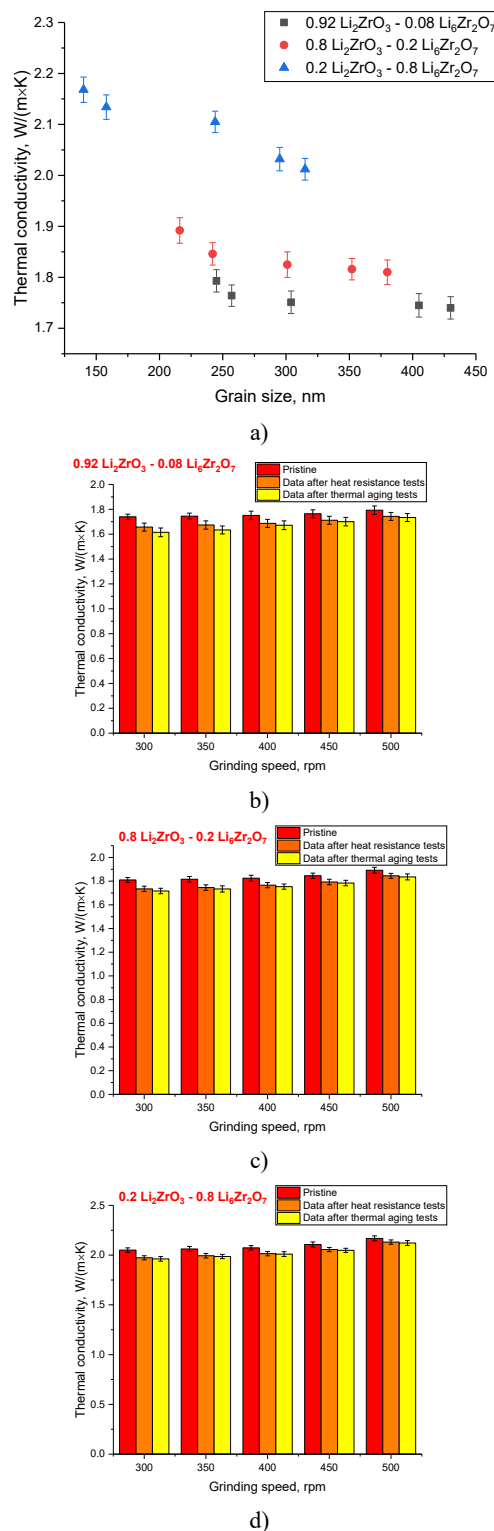


Figure 10. a) Results of a comparative analysis of changes in the thermal conductivity coefficient of ceramics depending on grain sizes; Results of a comparative analysis of changes in the thermal conductivity coefficient of the ceramics under study in the initial state and after heat resistance tests and thermal aging tests:

- b) $0.92 \text{ Li}_2\text{ZrO}_3 : 0.08 \text{ Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics;
- c) $0.8 \text{ Li}_2\text{ZrO}_3 : 0.2 \text{ Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics;
- d) $0.2 \text{ Li}_2\text{ZrO}_3 : 0.8 \text{ Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics

Moreover, for ceramics with grain sizes less than 250 nm, similar changes in the thermal conductivity coefficient are no more than 2.8% and 3.3%, respectively. It is important to highlight that in the case of the dominance of the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase in the composition of ceramics, with small grain sizes, the decrease in the thermal conductivity coefficient during heat resistance and thermal aging tests is no more than 2% of the initial value, which indicates fairly high stability of the thermophysical properties of ceramics, which are determined both by the phase composition and by size and dislocation effects, which consist in growth of resistance to external influences due to dispersion and dislocation hardening and elevation in the resistance of ceramics to high-temperature degradation.

CONCLUSION

During studies of the influence of grinding speed on changes in grain sizes and dislocation density, it was found that the most significant changes are observed at speeds above 400 rpm, for which a more than twofold decrease in grain size is observed, due to an increase in the grinding intensity, as well as the formation of metastable states as a result of mechanical action. At the same time, the most pronounced effects are observed for samples in which the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase dominates, the formation of which occurs due to a large amount of zirconium dioxide during the manufacture of ceramics. It has been established that a change in the phase composition of ceramics due to the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase dominance, at grinding speeds of 450–500 rpm, results in reduction in grain size to 140–150 nm, which determines the dislocation density of the order of $0.04\text{--}0.05 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

During tests for heat resistance and resistance to high-temperature aging as a result of long-term thermal exposure, it was found that a growth in dislocation density due to a grain size reduction leads to an increase in the stability of strength properties (changes in hardness and resistance to cracking under single compression), which results in smaller changes in hardness and crack resistance. At the same time, an important role in the stability of the strength properties of ceramics is played by the phase composition, the change in which is caused by an elevation in the contribution of the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase in the composition, the dominance of which leads both to an increase in the values of hardness and resistance to cracking in the initial state, and to less pronounced trends in the degradation of these values as a result of thermal influences.

An analysis of changes in the thermal conductivity coefficient of the studied ceramics depending on the phase composition and grain sizes showed that in the case of initial values, the greatest contribution to the increase in the thermal conductivity coefficient is made by a change in the phase composition associated with an increase in the contribution of the $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase in the composition of the ceramics, while the size effect appears only for grain sizes less than 250 nm. It should be noted that a change in grain size for the ceramics under study

in the case of thermal tests leads to an increase in stability to degradation of the thermal conductivity of the ceramic samples under study due to increased resistance to destruction of the crystalline structure of ceramics under thermal influence, which is due to the presence of dislocation and dispersion hardening.

Authors' contributions

I. E. Kenzhina – conducting experiments, working out the modes of obtaining ceramics, characterizing structural changes.

A. U. Tolenova – conducting experiments, interpreting the obtained data, analyzing the state of the problem, processing the obtained results.

A. L. Kozlovskiy – conducting experiments, general analysis of the relationship between structural changes and strength parameters, determining the kinetics of material degradation.

Acknowledgments

This work was carried out within the framework of program-targeted funding (program No. BR21882237 “Development and research of advanced composite materials for energy and the fuel cycle”) with the support of the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan.

REFERENCES

1. Zhou, Qilai, et al. Solution combustion synthesis of lithium orthosilicate as the tritium breeder: effects of microwave power and fuel-to-oxidizer ratio on phase, microstructure and sintering // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47.15. – P. 22006–22015.
2. Zhou, Qilai, et al. Effect of neutron dose on the tritium release behavior of $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{--}0.5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ biphasic ceramic // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48.11. – P. 4363–4370.
3. Dang, Chen, et al. A promising tritium breeding material: Nanostructured $2\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{--Li}_4\text{SiO}_4$ biphasic ceramic pebbles // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. V. 500. – P. 265–269.
4. Cheng, Baiyun, et al. Fabrication, sintering behavior, and strength of tritium breeding ceramic pebbles with Pb addition // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50.15. – P. 27389–27402.
5. Chen, Ruichong, et al. Influence of sintering atmosphere on phase, microstructure and mechanical properties of $\text{Li}_4\text{Si}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ tritium breeding ceramics // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49.5. – P. 7623–7629.
6. Zhao, Linjie, et al. Tritium release in Li_4SiO_4 and $\text{Li}_{4.2}\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ ceramics // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – V. 482. – P. 42–46.
7. Gong, Yichao, et al. A comprehensive study on $\text{Li}_4\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ceramics for advanced tritium breeders // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2020. – V. 9. – P. 629–640.
8. Hirata, Shiori, et al. Tritium recovery behavior for tritium breeder $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_2\text{TiO}_3$ biphasic material // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – V. 567. – P. 153838.
9. Kulsartov, Timur, et al. High-temperature interaction of water vapor with lithium ceramics Li_2TiO_3 // *Nuclear Materials and Energy*. – 2024. – V. 38. – P. 101612.

10. Kapychev, V., V. Tebus, and V. Frolov. Influence of neutron irradiation on the strength characteristics of lithium ceramic pellets for fusion reactor blankets // *Journal of nuclear materials*. – 2002. – V. 307. – P. 823–826.
11. Tan, Guangfan, et al. Densification behavior and properties of Li_4SiO_4 ceramic breeder with the addition of SiC as a sintering aid // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49.4. – P. 6843–6855.
12. Yang, Mao, et al. Tritium release behavior of Li_2TiO_3 and $2\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ biphasic ceramic pebbles fabricated by microwave sintering // *Fusion Engineering and Design*. – 2021. – V. 168. – P. 112390.
13. Chen, Ruichong, et al. Effects of water adsorption on tritium release behavior of Li_4TiO_4 and $\text{Li}_4\text{TiO}_4\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ core-shell structure breeding ceramics // *Fusion Engineering and Design*. – 2023. – V. 187. – P. 113374.
14. Rao, G. Jaya, et al. Fabrication of $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ composite pebbles using extrusion and spheroidization technique with improved crush load and moisture stability // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – V. 514. – P. 321–333.
15. Shlimas, Dmitriy I., et al. Study of the Surface-Layer Softening Effects in $x\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SiO}_4$ Ceramics under Irradiation with He_2^+ Ions // *Ceramics*. – 2024. – V. 7.2. – P. 547–561.
16. Wang, Hailiang, et al. Fabrication of nanostructured Li_2TiO_3 ceramic pebbles as tritium breeders using powder particles synthesised via a CTAB-assisted method // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43.7. – P. 5680–5686.
17. Tan, Guangfan, et al. Tritium release performance of biphasic $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ ceramic pebbles fabricated by centrifugal granulation method // *Ceramics International*. – 2024.
18. Wang, Hailiang, et al. An innovative process for synthesis of superfine nanostructured Li_2TiO_3 tritium breeder ceramic pebbles via TBOT hydrolysis–solvothelmal method // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45.5. – P. 5189–5194.
19. Kubin, L. P., and B. Devincre. From dislocation mechanisms to dislocation microstructures and strain hardening // *Deformation-Induced Microstructures: Analysis and Relation to Properties*. – 1999. – P. 61–83.
20. Barlat, F., et al. A simple model for dislocation behavior, strain and strain rate hardening evolution in deforming aluminum alloys // *International journal of Plasticity*. – 2002. – V. 18.7. – P. 919–939.
21. Rao, G. Jaya, et al. Fabrication of $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ composite pebbles using extrusion and spheroidization technique with improved crush load and moisture stability // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – V. 514. – P. 321–333.
22. Avila, R. E., L. A. Peña, and J. C. Jiménez. Surface desorption and bulk diffusion models of tritium release from Li_2TiO_3 and Li_2ZrO_3 pebbles // *Journal of nuclear materials*. – 2010. – V. 405.3. – P. 244–251.
23. Abyshev, Bauyrzhan K., Sholpan G. Giniyatova, and Artem L. Kozlovskiy. Effects of Composition Variations on Mechanochemically Synthesized Lithium Metazirconate-Based Ceramics and Their Resistance to External Influences // *Ceramics*. – 2023. – V. 6.4. – P. 2394–2406.
24. Kenzhina, Inesh, et al. Effect of dislocation density-associated strengthening factors on the thermal stability of composite ceramics // *Physical Sciences and Technology*. – 2024. – V. 11.1-2. – P. 23–31.
25. Liang, Hao, et al. Achieving dislocation strengthening in hafnium carbide through high pressure and high temperature // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2021. – V. 125.43. – P. 24254–24262.
26. Chen, Ruichong, et al. Fabrication of high strength Li-rich $2\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ composite breeding ceramics at low-temperature by two-step sintering // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48.20. – P. 29944–29950.
27. Kenzhina, Inesh E., et al. Study of Gas Swelling Processes under Irradiation with Protons and He_2^+ Ions in $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ Ceramics // *Crystals*. – 2023. – V. 13.10. – P. 1526.
28. Chen, Xin, et al. Enhancing properties of $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ tritium breeding ceramics by chitosan addition // *Nuclear Materials and Energy*. – 2023. – V. 37. – P. 101515.
29. Wang, Hailiang, et al. Influence of helium ion radiation on the nano-grained Li_2TiO_3 ceramic for tritium breeding // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47.20. – P. 28357–28366.
30. Chen, Ruichong, et al. Microstructure and phase evolution of Li_4TiO_4 ceramics pebbles prepared from a nanostructured precursor powder synthesized by hydrothermal method // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – V. 508. – P. 434–439.
31. Hong, Ming, et al. Synthesis of Li_2TiO_3 by sol–gel combustion method and its gel-casting formation // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – V. 455.1-3. – P. 311–315.
32. Gong, Yichao, et al. Enhancing the density and crush load of Li_2TiO_3 tritium breeding ceramic pebbles by adding $\text{LiNO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ // *Annals of Nuclear Energy*. – 2024. – V. 196. – P. 110251.

ЛИТИЙ ҚҰРАМДАС КЕРАМИКАЛАРДАҒЫ ӨЛШЕМДІК ФАКТОРЛАР
МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМНЫҢ СЫРТҚЫ МЕХАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ТЕРМИЯЛЫҚ
ӘСЕРЛЕРГЕ ТӨЗІМДІЛІГІНЕ ӘСЕРІН АНЫҚТАУ

И. Е. Кенжина^{1,2}, А. У. Толенова¹, А. Л. Козловский^{1,2*}

¹ Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, Алматы, Қазақстан

² ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

Бұл жұмыста дислокация тығыздығының өзгеруіне әкелетін өлшемдік факторлардың және литий метацирконаты негізіндегі екіфазалы литий құрамдас керамикалардың фазалық құрамының беріктік сипаттамалары мен жоғары температуралық сынақтарға төзімділігіне әсері зерттелген. Беріктік қасиеттерін және температуралық әсерлерге төзімділікті бағалау барысында күшейту факторлары ретінде өлшемдік эффект, дислокация тығыздығы және фазалар аралық шекаралардың болуы қарастырылды, олардың өзгерісі керамикалардың фазалық құрамының әртүрлілігі әсерінен туындайды. Зерттеулер барысында, ұнтақтау жылдамдығының 400 айн./мин-тан жоғары болуы дәндердің өлшемін екі еседен астамға азайтатыны анықталды, бұл өз кезегінде дислокация тығыздығын арттырып, қаттылық пен жарықшақтарға төзімділікті күшейтетін фактор болып табылады. Беріктік сипаттамаларын анықтау барысында керамика құрамында $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ фазасының басым болуымен фазалық құрамның өзгерісі микрожарықшақтардың таралуына тосқауыл болатын қосымша фазалар аралық шекаралардың көбеюі арқылы қаттылық пен жарықшақтарға төзімділікті арттыратыны анықталды. Ұзақ мерзімді термиялық күйдіру мен термиялық төзімділікке сынақ жүргізу нәтижесінде барлық үш түрдегі зерттелген керамикалар үшін дәндердің өлшемі 250 нм-ден аз болған жағдайда, дислокациялық күшейту мен фазалар аралық шекаралардың болуы есебінен беріктік қасиеттерінің нашарлауына төзімділіктің артатыны белгілі болды. Бұл әсер әсіресе құрамында $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ фазасы басым үлгілерде айқын көрінді.

Түйін сөздер: литий метацирконаты, екіфазалы керамика, дислокациялық күшейту, фазалар аралық шекаралар, қаттылық, жарықшақтарға төзімділік.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА И ФАЗОВОГО СОСТАВА
В ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИКАХ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ВНЕШНИМ
МЕХАНИЧЕСКИМ И ТЕРМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

И. Е. Кенжина^{1,2}, А. У. Толенова¹, А. Л. Козловский^{1,2*}

¹ КазННТУ им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

² РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

* E-mail для контактов: kozlovskiy.a@inp.kz

В работе представлены данные исследования влияния размерных факторов, обуславливающих изменение дислокационной плотности, а также фазового состава двухфазных литийсодержащих керамик на основе метацирконата лития на прочностные характеристики керамик, а также устойчивость к высокотемпературным испытаниям. В качестве факторов упрочнения при оценке прочностных свойств, а также устойчивости к температурным воздействиям рассматривались размерный эффект, дислокационная плотность и наличие межфазных границ, изменение которых обусловлено эффектом вариации фазового состава керамик. В ходе проведенных исследований было установлено, что изменение скорости перемалывания выше 400 об./мин приводит к более чем двукратному уменьшению размеров зерен, что в свою очередь увеличивает дислокационную плотность, изменение которой является упрочняющим фактором для повышения твердости и трещиностойкости. При определении прочностных характеристик было установлено, что изменение фазового состава за счет доминирования фазы $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ в составе керамик приводит к увеличению значений твердости и устойчивости к растрескиванию за счет увеличения межфазных границ, которые служат дополнительными барьерами для распространения микротрещин при внешних воздействиях. В ходе проведенных экспериментов по определению устойчивости к длительному термическому отжигу и тестов на термостойкость было установлено, что уменьшение размеров зерен менее 250 нм для всех трех типов исследуемых керамик приводит к увеличению устойчивости к деградации прочностных свойств за счет дислокационного упрочнения, а также наличия межфазных границ, которое наиболее проявлено для образцов с доминированием фазы $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ в составе керамик.

Ключевые слова: метацирконат лития, двухфазные керамики, дислокационное упрочнение, межфазные границы, твердость, устойчивость к растрескиванию.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-51-56>

УДК 538.911, 538.958

CdSe ЕКІ ӨЛШЕМДІ НАНОПЛАСТИНАЛАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН ӨСУ МЕХАНИЗМДЕРІН ЗЕРТТЕУ

А. Эрболат*, Е. Г. Кошкинбаев, А. С. Ахметова, А. Ж. Қайнарбай,
Д. Х. Дауренбеков, Т. Т. Әлібай, К. Б. Жаңылысов

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

* Байланыс үшін E-mail: akerkeerbolat01@gmail.com

Бұл жұмыста коллоидтық синтез әдісімен алынған кадмий селенидінің (CdSe) екі өлшемді нанопластиналарының оптикалық қасиеттері мен өсу механизмдері зерттелді. Фотолюминесценция спектрлерінің температура мен прекурсорлардың инъекциясына тәуелділігі анықталды, нанопластиналардың қалыңдауы сәулеленудің ұзын толқынды аймаққа ығысуына алып келетіні көрсетілді. Өсу кезіндегі концентрациялық жағдайлар зерттеліп, бастапқы реагенттердің қосымша мөлшерін енгізу мен синтез температурасын өзгерту арқылы CdSe құрылымдарындағы монокабаттар санын басқару мүмкіндігі дәлелденді. Алынған нанопластиналардың біртектілігі элементтік талдау арқылы расталды. Бұл нәтижелер CdSe екі өлшемді наноқұрылымдарының түзілу үдерістерін терең түсінуге мүмкіндік беріп, олардың оптоэлектрондық қасиеттерін оңтайландыру үшін қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: CdSe НПЛ, оптикалық жұту жолағы, жартылай өткізгіш нанокристалдар, екі өлшемді материалдар.

КІРІСПЕ

Жартылай өткізгіш наноматериалдарды зерттеуге 1981 жылдан бастап, нанокристалдардағы кванттық өлшем әсері алғаш рет байқалған кезде қызығушылық танытыла басталды. Жартылай өткізгіштердің өлшемге тәуелді квантталған электронды энергия деңгейлері энергия алшақтығын және басқа оптоэлектрондық қасиеттерін өзгертуге мүмкіндік береді [1].

2008 жылы хабарланған колоидтық жартылай өткізгіш нанопластиналардың алғашқы синтезінен бастап, өздерінің бірегей оптикалық және электрондық қасиеттерінің арқасында НПЛ үлкен қызығушылық тудырды [2]. Олардың ішінде ерекше орынды атомдық деңгейде бақыланатын қалыңдығы мен үлкен латеральды өлшемдеріне байланысты кадмий селенидінен (CdSe) жасалған квазиекіөлшемді НПЛ алады. НПЛ квазиекіөлшемді құрылымы олардың жұтылу және сәуле шығару сипаттамаларын жақсартады, фотолюминесценцияның (ФЛ) өте тар жолақтарын және осцилляторлардың айтарлықтай күшін қамтамасыз етеді. Бұл қасиеттер оларды жарық шығаратын қолданбаларда тиімді пайдалануға мүмкіндік береді [3]. НПЛ сәулеленудің жоғары рекомбинация жылдамдығы, тар эмиссиялық желісі оларды лазерлерде, люминесцентті күн концентраторлары және басқа қолданбаларда пайдалануға мүмкіндік береді [4].

Колоидтық НПЛ синтезіндегі жетістіктер олардың қалыңдығын монокабат деңгейінде дәл бақылауға мүмкіндік берді [5–7], сондай-ақ олардың ұзындық-ендік қатынасын [8] реттеуге жол ашты, бұл олардың оптоэлектрондық қасиеттерін үлкен дәлдікпен баптауға мүмкіндік береді. Дегенмен, НПЛ күрделі түзілу механизмін түсінуде әлі де қиындықтар бар. НПЛ алғашқы синтезі [2] туралы 2008 жылы хабарланған сәттен бастап, НПЛ өсу механизмдерін түсінуге бағытталған көптеген зерттеулер жүргізілді

[5, 9–10]. Жоғарыда айтылған жұмыстарда НПЛ өсіру барысында, өсу механизмін түсіну үшін қосымша прекурсорлар қосу әдісі қарастырылмаған.

Бұл мақалада CdSe коллоидты квази-екі өлшемді нанопластиналарының синтездеу әдістемесі зерттеліп, алынған үлгілер оптикалық қасиеттері тұрғысынан жан-жақты сипатталды. НПЛ өсіру барысында қосымша Cd және Se прекурсорларын инъекциялау НПЛ өсуіне қалай әсер ететіні зерттелді. Сканерлеуші электрондық микроскопты пайдалану арқылы энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісімен НПЛ элементтік құрамы мен таралуы анықталды. Оптикалық қасиеттерін зерттеу НПЛ өсу механизмін түсінуге бағытталды.

ЗЕРТТЕУ ӘДІСІ

Химиялық заттар: Кадмий ацетаты дигидраты ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), олеин қышқылы (ОА, Sigma-Aldrich, 90%), селен ұнтағы (Se, Sigma-Aldrich, 99,99%), триоктилфосфин (TOP, Sigma-Aldrich, 90%), 1-октадецен (ODE, Sigma-Aldrich, 90%), гексан, ацетон.

2M TOP-Se дайындау: массасы 78,96 мг селен (Se) ұнтағын толық ерігенге дейін 0,5 мл три-н-октилфосфинмен (TOP) араластырып, кейін қолдану үшін сақталады.

НПЛ синтезі: CdSe коллоидты НПЛ үлгілері [7–9] авторлардың әдістеріне сәйкес, аз өзгерістермен алынды. Үш мойынды колбада 115 мг кадмий ацетаты дигидратына 80 мкл ОА және 10 мл ODE қосылады. Қоспа 95 °C температурада 2 сағат Ag астында дегазацияланады. Содан температура 180 °C орнатылды. Температура орнатылған мәнге жеткеннен кейін Cd олеатының ерітіндісі бөлме температурасына дейін салқындатылып, екі бөлікке бөлініп алынды. Бір бөлігі қайтадан 180 °C дейін қыздырылып, 2M TOP-Se ерітіндісінің 100 мкл инъекцияла-

нады. 1, 3, 5, 20, 40 минут аралықтарында аликвоталар алынды. Қоспаны 180 °C температурада 1 сағат ұстап, Cd олеаты ерітіндісінің қалған бөлігі қосылады. 5 минуттан соң тағы 2М TOP-Se ерітіндісінің 100 мкл инъекцияланады. Қоспа орнатылған температурада тағы 1 сағатқа қойылып, бөлме температурасына дейін салқындату арқылы реакция тоқтатылады [7, 8].

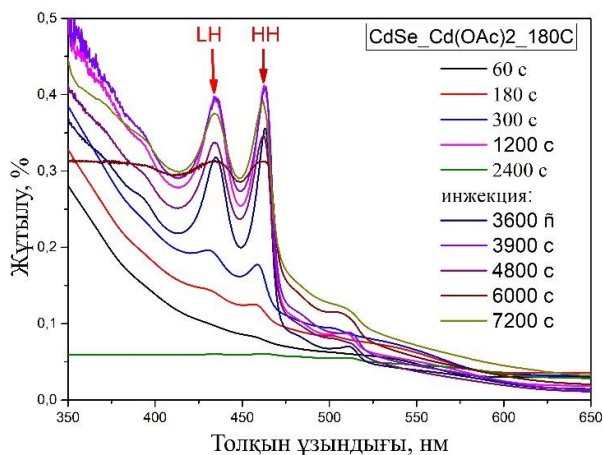
НПЛ бөліп алу үшін қоспаға ацетон құйып, 5000 айн/мин жылдамдықпен 5 минут бойы центрифугаланды. Тазарту процесі екі-үш рет қайталанды. Соңында НПЛ гександа ерітілді.

Жұтылу спектрлері гексан зольдерінде V-770 (Jasco) спектрофотометрінде толқын ұзындығы 200–800 нм диапазонында зерттелді. ФЛ спектрлерін зерттеу үшін CM2203 (Solar) спектрофлуориметрі пайдаланылды.

Электрондық микроскопия зерттеулері және элементтік талдаулар Hitachi TM4000Plus II сканерлік электрондық микроскопында жүргізілді.

ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ

Оптикалық қасиеттерін зерттеу. Әр түрлі қалыңдықтағы CdSe НПЛ нормаланған оптикалық жұтылу спектрлері 1-суретте. Бұл оптикалық жұтылу спектрлерінің барлығында электрон-жеңіл кемтік және ауыр кемтік өтуіне жататын [2, 11, 12] екі ерекше жұтылу шыңдары анық байқалады. Бұл оптикалық жұтылу спектрінде байқалатын квази-екі өлшемді НПЛ басты ерекшелігі.



Сурет 1. CdSe НПЛ оптикалық жұтылу спектрі

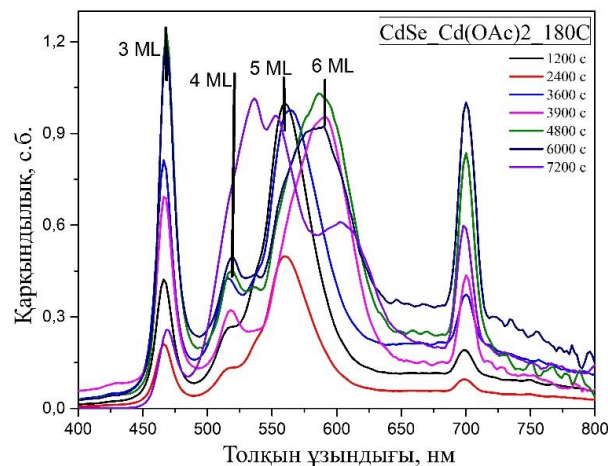
1-суретте көрсетілген оптикалық жұтылу спектрлерінде 457 нм шыңы 2М TOP-Se қосылғаннан кейін 1 минуттан соң пайда болады, ал реакция кезінде 430 нм шыңы қосымша пайда болады. Уақыт өте келе, екі сигнал сәйкесінше 434 нм және 462 нм-ге ауысады, мұның нәтижесінде төменгі толқын ұзындығында кеңірек шың байқалады. Сондай-ақ, 180 °C температурада 1 сағат ұсталғаннан кейін қосымша инъекция жасалынды, бірақ бұл кезеңде ешқандай өзгеріс байқалмады. Бұл жұтылу шыңдары CdSe нанопластиналарына тән, олар сәйкесінше электрон-жеңіл кемтіктерінің (LH) ауысуына (434 нм) және

электрондардың ауыр кемтіктерінің (HH) ауысуына (462 нм) байланысты [2, 11, 12].

CdSe нанопластиналары үшін бөлме температурасы кезінде өлшенген ФЛ спектрлерінің максимумы жартысындағы толық ені кванттық нүктелермен салыстырғанда әлдеқайда тар. 468 нм, 519 нм, 559 нм және 591 нм-де орналасқан эмиссия жолақтарына сүйене отырып, CdSe НПЛ қалыңдығын сәйкесінше 3 ML, 4 ML, 5 ML және 6 ML деп анықтауға болады.

Бұл деректер басқа авторлардың нәтижелерімен де жақсы сәйкес келеді [11, 12]. Синтездің бастапқы кезеңдерінде бір уақытта қалыңдығы 3 ML, 4 ML және 5 ML болатын бірнеше НПЛ популяциялары қатар өмір сүрді (2-сурет). Инъекциядан кейін (1 сағ 5 мин) 3 ML, 4 ML және 6 ML НПЛ-ның популяциялары басым болды. Синтез кезінде нанопластина популяциялары өзгеріске ұшырады.

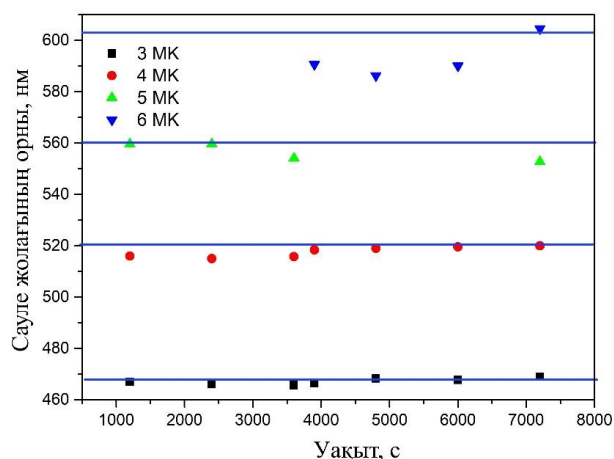
Сонымен қатар, НПЛ ақаулар, беттік күйлер немесе басқа құрылымдық кемшіліктердің әсерінен ФЛ спектрінде кең ұзынтолқынды шыңдар пайда болды (2-сурет). Егер НПЛ салыстырмалы түрде үлкен немесе қалың болса, кванттық шектеу әсері төмендеуі мүмкін, бұл көгілдір ығысуының азаюына әкеледі [5, 12].



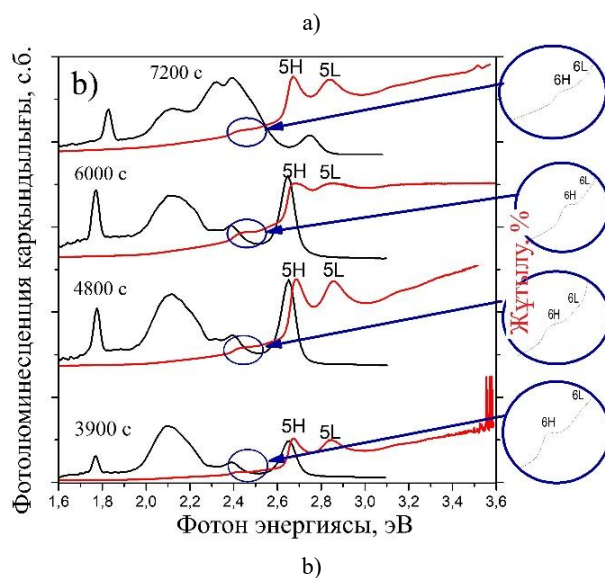
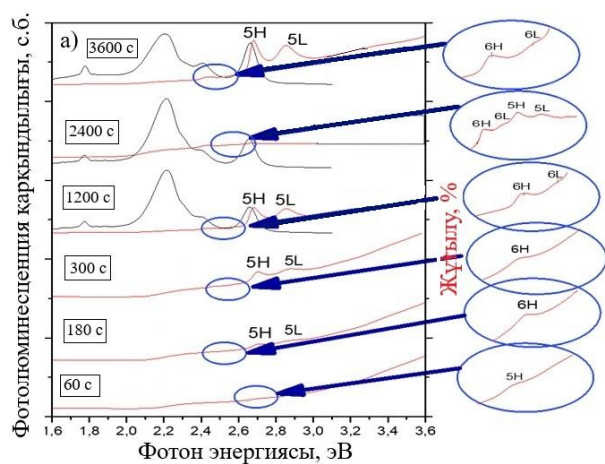
Сурет 2. CdSe нанопластинасының фотолюминесценция спектрі (Ex=350 нм)

3-суретте қалыңдығы 3 ML, 4 ML, 5 ML және 6 ML НПЛ үшін уақыт өткен сайын ФЛ максимумының спектрлік орнының өзгерісі көрсетілген. Суретте әрбір НПЛ популяциясы үшін ФЛ шыңының орнының тұрақты екені (көлденең көк сызық) байқалады. Бұл уақытқа тәуелділік графигі уақыт өткен сайын әртүрлі қалыңдықтағы НПЛ оптикалық қасиеттерін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді.

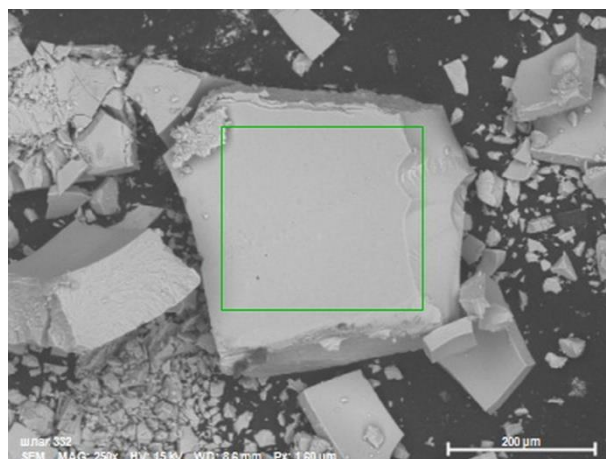
4a, b-суретте қосымша инъекцияға дейінгі және кейінгі CdSe НПЛ-ның (180 °C) оптикалық жұтылу (қызыл сызық) және фотолюминесценция (ФЛ) спектрлері (қара сызық) көрсетілген. Бұл спектрлерде қалыңдығы 5 ML және 6 ML дейін нақты анықталған атомдық квази-екі өлшемді коллоидты CdSe нанопластиналарының түзілгенін көруге болады.



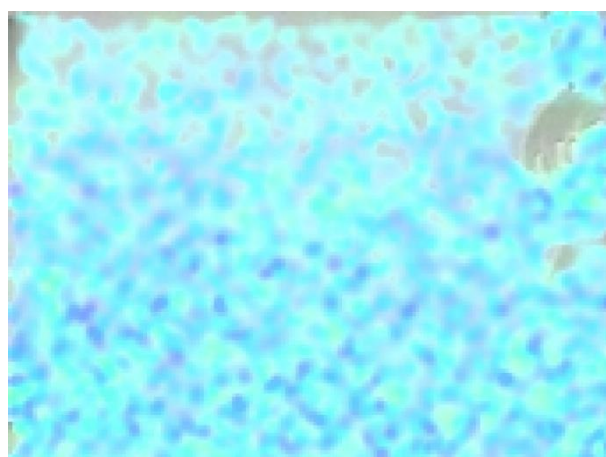
Сурет 3. 3 ML, 4 ML, 5 ML, 6 ML НПЛ үшін байқалған люминесценция максимумдарының уақыт бойынша өзгерісі



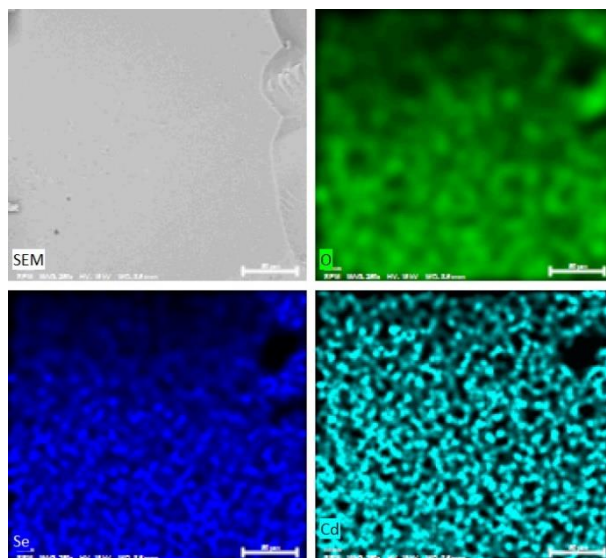
Сурет 4. Инъекцияға дейінгі және кейінгі CdSe НПЛ оптикалық жұтылу (қызыл сызық) және фотолюминесценция спектрлері (қара сызық) (a) инъекцияға дейінгі, (b) қосымша инъекциядан кейінгі (кадмий олеаты, 180 °C)



a)



b)



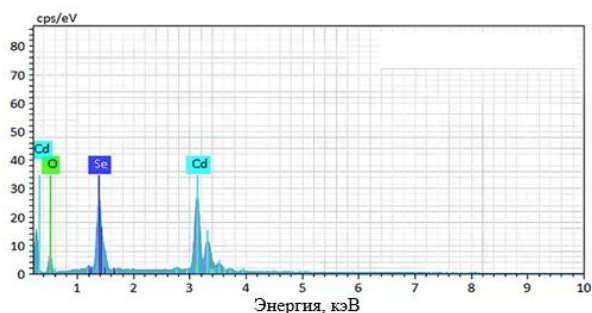
c)

Сурет 5. Сканерлік электрондық микроскоптың (SEM) көмегімен анықталған CdSe коллоидты НПЛ элементтік құрылымы (a) SEM – дегі НПЛ үлгісінің микрофотографиясы, (b) CdSe нанопластиналарының таралу картасы (c) CdSe НПЛ элементтік таралу картасы

Нанопластиналардың түзілуі реакцияның алғашқы минуттарында байқалады. [5] мақаласында осыған ұқсас өсу процестері сипатталған. Яғни, НПЛ-дың қалыңдығы температура мен синтез уақыты артқан сайын ұлғаяды. Қосымша инъекциядан кейін жаңа моноқабаттар түзілмегенімен, Стокс ығысуы байқалды. НПЛ-дың электрон/жеңіл-кемтік және электрон/ауыр-кемтік ауысулары сәйкесінше 5Н, 5L, 6Н және 6L деп белгіленді. CdSe НПЛ үшін 5 ML және 6 ML қалыңдықтары синтез процесі барысында аликвотадан алынған НПЛ популяциясын білдіреді.

Микроскопия зерттеулері. SEM микроскопиясында 2 сағат бойы жоғары температурада ұсталған НПЛ үлгілерін талдадық. CdSe НПЛ зольдері кептіріліп, жұқа қабықша ретінде талдауға алынды (5a-сурет). SEM ажырату қабілеті жеткіліксіз болғандықтан НПЛ бір-бірінен анық ажыратуға мүмкіндік болмады. CdSe коллоидты НПЛ үлгілерінің EDX элементтік құрамының таралу картасы 5b, с-суреттерінде көрсетілген. Суретте көрсетілгендей біріншіден Cd (көгілдір түсті) мен Se (көк түсті) элементтерінің біркелкі таралғандығын көруге болады. Екіншіден синтезделген НПЛ құрылымдық және химиялық, қоспалық тұрақтылығын байқаймыз. Яғни, НПЛ өсіру кезінде прекурсор ретінде Cd мен Se элементтерін қолданғанымызды дәлелдейді. Синтез барысында осы элементтердің біркелкі таралуы нанопластиналардың сапасын және олардың оптикалық қасиеттерін жақсартуға ықпал етеді.

6-суретте CdSe коллоидты НПЛ-ның элементтік құрамының диаграммасында Cd және Se элементтерінің бар екенін көруге болады.



Сурет 6. CdSe коллоидты нанопластинкасының элементтік құрамының диаграммасы

Кесте 1. CdSe коллоидты нанопластинкасының элементтік құрамының сандық мәндері

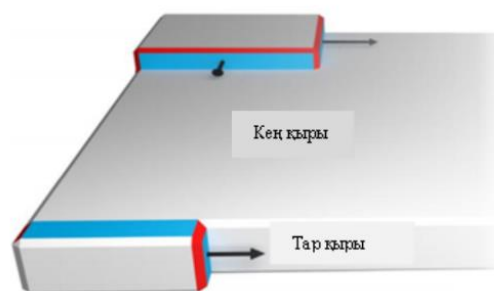
Элемент	Атомдық №	Нетто	Масса [%]	Нормаланған масса [%]
O	8	5284	12,72	15,06
Se	34	34770	20,87	24,71
Cd	48	68878	50,87	60,23
		Қосынды	84,46	100,00

Бұл синтезделген нанокұрылымдардың химиялық тазалығын көрсетеді, сондай-ақ EDX кескіндерін, нәтижелерін талдай отырып CdSe НПЛ-ның бетінде

CdO пайда болатынын болжауға болады. CdO жұқа қабықшасы НПЛ біріншіден, фототұрақтылығын қамтамасыз етеді және оны үлкейтеді. Екіншіден люминесценцияның кванттық шығуын (QY) үлкейтеді. Үшіншіден, ұзақ уақыттық тұрақтылықты қамтамасыз етеді [13].

2D өлшемдегі нанопластиналардың өсу механизмі. Қазіргі таңда CdSe НПЛ өсу механизмдерін түсіндіретін негізгі үш теория бар. *Біріншісі* – Ляцова ұсынған жұмсақ темпләтті өсу механизмі [14], *екіншісі* – Пенгтің бағытталған бекіту механизмі [9], ал *үшіншісі* – стандартты 2D нуклеациясы мен өсуін ескеретін қарапайым модель [15]. CdSe НПЛ синтездеу кезінде кадмийдің жоғары концентрациясы пайдаланылады, өйткені бұл жағдайда диффузияның жылдамдығы бет реакциясының жылдамдығынан асып кетеді, соның нәтижесінде дәнектік нуклеация рөлі артады. Дәнектер *сыни* өлшемнен асып кеткенде, олар жаңа қабаттың қалыптасуына дейін өседі, ал өте кішкентай беттерде нуклеация кедергісі төмендейді. Бұл жаңа қабаттардың пайда болуын үлкен беттерге қарағанда тезірек жүзеге асырады. Осылайша, бастапқы нанокристалдардағы симметрияның кездейсоқ бұзылуынан кейін шағын беттер үлкендерге қарағанда жылдам өседі, нәтижесінде НПЛ қалыптасады. Демек, бұл модель изотропты кристалды құрылымы бар материалдардың кинетикалық тұрақсыздықтары арқылы анизотропты пішінді нанокристалдарға қалай және неліктен өсетінін түсіндіреді алады [12].

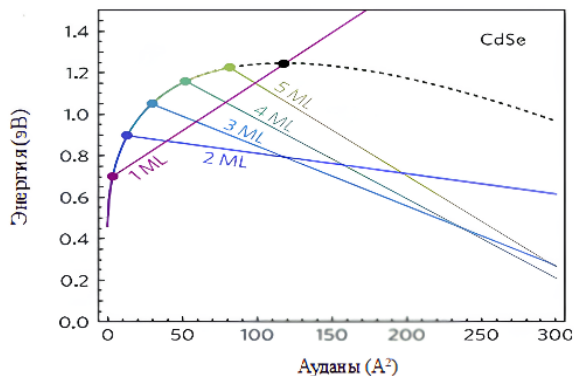
7-суретте өсу механизмі сұлбасы, 8-суретте бастапқы дәнектердің өлшеміне тәуелді тұрған қырлардың пайда болу кедергісі көрсетілген [12].



Сурет 7. НПЛ өсу моделі [17]

Бұл өсу теориясын растау үшін молекулалық прекурсорлар әдісін қолдандық, себебі енгізілетін прекурсорлардың жоғары концентрациясына қол жеткізуге мүмкіндік береді. Өсу теориясын тексеру мақсатында, синтез кезінде прекурсорлардың қосымша инъекциясы жасалды (1, 4b-сурет). Спектрлерді талдау нәтижелері көрсеткендей, қосымша енгізілген «өсу» материалы (прекурсорлар) реакциялық массадағы НПЛ дәнектерінің яғни бар үлгілердің өсуіне жұмсалды, жаңа НПЛ пайда болмады. Тәжірибелеріміз көрсеткендей, нанопластиналардың моноқабаттар санын арттыру үшін прекурсорларды енгізу

кезінде синтездің жоғары температурасы қажет. Қорыта келе, НПЛ моноқабат санын бақылауда ұстау үшін, немесе CdSe НПЛ белгілі ML үлгілерін алу үшін, синтезінің температурасын арнайы таңдау керек, өйткені осы температурада санаулы НПЛ популяциясы пайда болады.



Сурет 8. өлшемдеріне тәуелді дәнектің жаралуының барьер энергиясы [17]

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеу нәтижелері CdSe нанопластиналарының ерекше оптикалық қасиеттерін және олардың синтезі мен өсу механизмдерін анықтауға мүмкіндік берді. Коллоидты синтез арқылы алынған нанопластиналар квази-екі өлшемді құрылымға ие, бұл олардың жұтылу және фотолуминесценция спектрлерінде айқын экситондық шыңдардың пайда болуына әсер етеді. Эксперимент барысында қалыңдығы әртүрлі нанопластиналардың спектрлік сипаттамалары зерттеліп, олардың қалыңдығының артуы спектрлердің ұзын толқын аймағына ығысуына әкелетіні анықталды. Нанопластиналардың қалыңдығы мен синтез температурасы арасындағы байланыс айқындалды: жоғары температураларда қалың моноқабаттардың түзілуі байқалды.

Сонымен қатар, прекурсорлардың концентрациясын басқару және қосымша инъекциялар жасау арқылы нанопластиналардың өсуін тиімді бақылау мүмкіндігі көрсетілді. Синтез барысында қосымша прекурсор қосу НПЛ жаңа популяцияларының туындауына алып келмейтіні байқалды, тек реакция басынан түзілген популяциялардың жетілуіне алып келетіні көрсетілді. Элементтік талдау нәтижелері нанопластиналардағы Cd және Se элементтерінің біркелкі таралғандығын дәлелдеді, бұл олардың құрылымдық тұрақтылығы мен жоғары оптикалық тиімділігін қамтамасыз етеді.

CdSe нанопластиналарының жоғары кванттық шығуы, тар эмиссиялық жолақтары және ұзақ мерзімді тұрақтылығы олардың оптоэлектрондық құрылғыларда, жарықдиодтарда және күн энергиясын түрлендіру жүйелерінде қолданылу мүмкіндіктерін кеңейтеді. Бұл зерттеу CdSe нанопластиналарының қасиеттерін тереңірек түсініп, оларды тәжірибелік мақсаттарда пайдаланудың жаңа мүмкіндіктерін ашуға ықпал етеді.

Алғыс

Бұл зерттеулер Ғылым және жоғарғы білім министрліктің ғылым комитетінің қаржылай қолдауымен орындалды. Грант ИРН № AP19676416.

ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES

1. Ekimov A. I., Onushchenko A. A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals // JETP Letters. – 2023. – T. 118. – Suppl 1. – P. 15–17.
2. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – T. 130. – No. 49. – P. 16504–16505.
3. Yu J., Chen R. Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets // InfoMat. – 2020. – T. 2. – No. 5. – P. 905–927.
4. Zhang J. et al. Heterostructures in two-dimensional CdSe nanoplatelets: synthesis, optical properties, and applications // Chemistry of Materials. – 2020. – T. 32. – No. 22. – P. 9490–9507.
5. Ithurria S. et al. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // Nature materials. – 2011. – T. 10. – No. 12. – P. 936–941.
6. Christodoulou S. et al. Chloride-induced thickness control in CdSe nanoplatelets // Nano letters. – 2018. – T. 18. – No. 10. – P. 6248–6254.
7. Chu A. et al. Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures // Journal of Applied Physics. – 2018. – T. 123. – No. 3.
8. Bertrand G. H. V. et al. Shape control of zincblende CdSe nanoplatelets // Chemical Communications. – 2016. – T. 52. – No. 80. – P. 11975–11978.
9. Chen Y. et al. Symmetry-breaking for formation of rectangular CdSe two-dimensional nanocrystals in zinc-blende structure // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – T. 139. – No. 29. – P. 10009–10019.
10. Riedinger A. et al. An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets // Nature materials. – 2017. – T. 16. – No. 7. – P. 743–748.
11. Ithurria S., Talapin D. V. Colloidal atomic layer deposition (c-ALD) using self-limiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – No. 45. – P. 18585–18590.
12. Johannes E. Probing the influence of impurities on the growth of 2D Cadmium selenide nanoplatelets: diss. – Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2019.
13. Subila K. B. et al. Luminescence properties of CdSe quantum dots: role of crystal structure and surface composition // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2013. – T. 4. – No. 16. – P. 2774–2779.
14. Lyashchova A. et al. Optical absorption, induced bleaching, and photoluminescence of CdSe nanoplatelets grown in cadmium octanoate matrix // Nanoscale research letters. – 2014. – T. 9. – P. 1–4.
15. Ohara M. Modeling crystal growth rates from solution // Englewood Cliffs. – 1973.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ РОСТА ДВУМЕРНЫХ НАНОПЛАСТИН CdSe

А. Эрболат^{*}, Е. Г. Кошкинбаев, А. С. Ахметова, А. Ж. Қайнарбай,
Д. Х. Дауренбеков, Т. Т. Әлібай, К. Б. Жаңылысов

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

** E-mail для контактов: akerkeerbolat01@gmail.com*

В работе представлены результаты исследования оптических свойств и механизмов роста двумерных нанопластин кадмий селенида (CdSe), полученных методом коллоидного синтеза. Установлены зависимости спектров фотолюминесценции от температуры и инъекции прекурсоров, показано, что увеличение толщины нанопластин сопровождается сдвигом излучения в длинноволновую область. Исследованы концентрационные условия роста, продемонстрирована возможность управления числом монослоёв в структурах CdSe за счёт изменения температуры и введения дополнительных количеств исходных веществ. Проведён элементный анализ полученных нанопластин, подтверждающий их химическую однородность. Полученные результаты позволяют глубже понять процессы формирования двумерных наноструктур CdSe и могут быть использованы для оптимизации их оптоэлектронных характеристик.

Ключевые слова: CdSe, нанопластины, оптические спектры поглощение, фотолюминесценция, элементный анализ, полупроводники, двумерные материалы.

OPTICAL PROPERTIES AND STUDY OF THE GROWTH MECHANISMS OF TWO-DIMENSIONAL CdSe NANOPATELETS

A. Erbolat^{*}, Y. G. Koshkinbayev, A. S. Akhmetova, A. Zh. Kainarbay,
D. H. Daurenbekov, T. T. Alibay, K. B. Zhangylyssov

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

** E-mail for contacts: akerkeerbolat01@gmail.com*

This work presents the study of optical properties and growth mechanisms of two-dimensional cadmium selenide (CdSe) nanoplatelets synthesized via colloidal methods. The dependence of photoluminescence spectra on temperature and precursor injection was established, showing that an increase in platelet thickness leads to a redshift in emission. Concentration-dependent growth conditions were investigated, demonstrating the possibility of controlling the number of monolayers in CdSe structures by adjusting synthesis temperature and adding extra precursors. Elemental analysis confirmed the chemical uniformity of the synthesized nanoplatelets. These findings provide a deeper understanding of the formation processes of 2D CdSe nanostructures and may support the optimization of their optoelectronic properties.

Keywords: CdSe, nanoplastics, optical absorption spectra, photoluminescence, elemental analysis, semiconductors, two-dimensional materials.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-57-63>

УДК 536.24:621.039.534

THE PROCESS OF FRAGMENTATION OF MODEL CORIUM DURING INTERACTION WITH THE COOLANT

V. V. Baklanov, Yu. Yu. Baklanova*, I. M. Kukushkin, O. S. Bukina, A. S. Akayev

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

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

This paper presents the results of a study of the granulometric parameters, elemental and phase compositions of a solidified model melt of a nuclear reactor core (corium) obtained in out-of-pile conditions. The out-of-pile experiments are conducted in the EAGLE test-bench of the IAE NNC RK, which allows obtaining a melt of the burden from the components of the core and implementing its interaction with the coolant. To obtain the model corium of a fast neutron reactor, aluminum oxide (Al_2O_3) was used, and sodium was used as a coolant.

The results of the studies revealed the presence of three modifications of aluminum oxide Al_2O_3 in the phase composition of the solidified simulator. The main one is the α -modification (corundum), which is also the basic component of the initial burden. The appearance and regular distribution of other crystalline modifications of aluminum oxide is definitely a sign associated with the features of the processes occurring during the interaction between model corium and the coolant. Such features may be characteristic and extend to the actual melt of the reactor core, but may also be specific to the simulator used.

Keywords: model corium, sodium coolant, fragmentation, melt, experimental modeling.

INTRODUCTION

Ensuring the safe operation of nuclear reactors is one of the most important tasks of the nuclear power industry. A large amount of work, including both theoretical and experimental studies, is carried out to address issues related to the safety of power reactors [1–9]. The most informative data on the possible consequences of severe accidents in power reactors of various types associated with the cessation of core cooling or an unauthorized increase in reactivity followed by melting of the core can be obtained by conducting experimental studies. Such studies make it possible to refine existing or develop new calculation methods designed to determine the parameters of severe accidents when substantiating designs for nuclear power plant reactor installations and analyzing the safety of existing installations [10–14].

In relation to fast neutron reactors with liquid metal coolant, studies are being conducted on the final stage of a severe accident, aimed at eliminating the possibility of the formation of a repeated critical configuration of the fuel during its melting in the core (re-criticality) and the efficiency of its cooling. The studies are focused on studying the processes of interaction of the fuel melt with the coolant and structural materials [15].

One of the phenomena accompanying the interaction of the melt with the coolant is the fragmentation of the melt flow with the formation of solidifying particles or fragments. The study of this process is important, and its parameters should be taken into account in approaches to localizing and minimizing the consequences of a severe accident with the reactor core melting down.

This paper presents the results of the implementation of the process of simulating a severe accident in a fast neutron reactor; shows the results of the interaction of a model reactor core melt with a sodium coolant; describes a methodology for materials science research that allows identifying systematic features of corium fragmentation during its cooling.

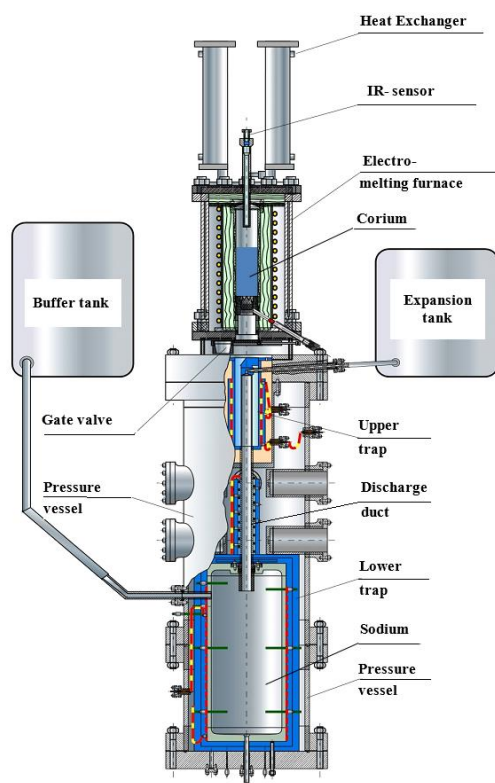
METHODOLOGY OF EXPERIMENTAL RESEARCH

Research on the interaction in corium-coolant systems was conducted in the EAGLE test-bench, Figure 1a presents its basic diagram, using the experimental device shown in Figure 1b.

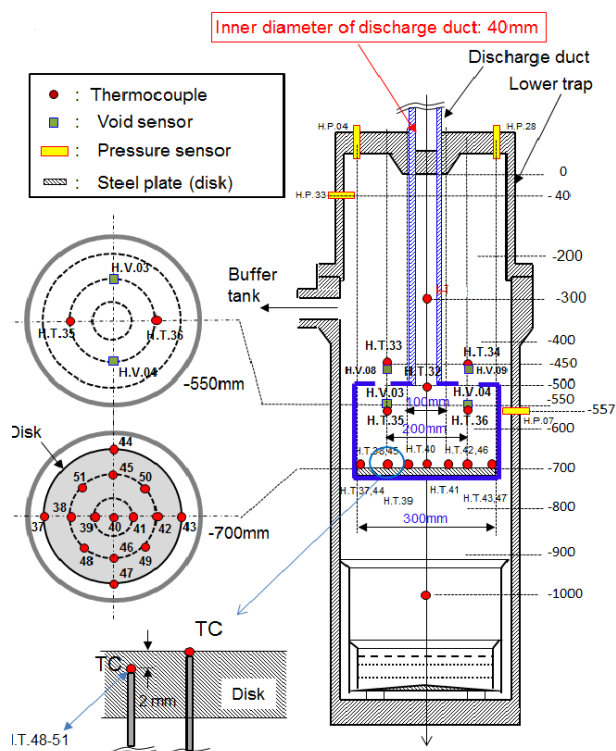
The EAGLE test-bench is designed to conduct out-of-pile experiments to simulate and study processes that occur during the interaction of a fast nuclear power reactor melt simulator with its structural elements and coolant.

The EAGLE test-bench includes an electric induction melting furnace (EMF) designed to produce corium melt and an experimental device that houses the test discharge pipe and melt trap (lower trap). The EMF can produce up to 26 kg of melt containing uranium dioxide and stainless steel or up to 15 kg of aluminum oxide melt. During the experiments, liquid sodium is located in the discharge pipe and/or lower trap.

The simulation of the process of overheating and melting of the core of a fast neutron reactor consists of the following: sintered aluminum oxide (fuel simulator) weighing about 15 kg is loaded into the crucible, the charge is heated to a melting temperature of $\sim 2100^\circ\text{C}$, after which the plug of the electric melting furnace (EMF) is chipped off; the melt is discharged into the upper melt trap, simulating the internal cavity of the reactor core fuel assembly (FA); it melts through the thin-walled section of the drain pipe (with a steel wall thickness of 1–3 mm) and moves along the thick-walled section of the discharge pipe (with an aluminum wall thickness of 3–5 mm) into the lower melt trap, simulating the lower plenum of the reactor, where it interacts with the sodium coolant. The sodium in the volume of the lower melt trap before the melt is discharged is in a liquid state at a temperature of about 400°C and a pressure of 0.35 MPa.



a) EAGLE test-bench diagram



b) Diagram of the experimental device placed in the lower melt trap of the EAGLE stand

Figure 1. EAGLE Test-Bench

An experimental device, which includes an experimental container and a basket, is installed on special rods in the internal cavity of the lower melt trap. At the end of the experiment, liquid sodium is drained through the drainage system into the sodium tank. The sodium residues, together with fragments of the solidified melt, remain in the materials and on the units of the installation, located in the lower trap case.

As a result of conducting such an experiment, at various levels of the bench, the material of the solidified corium simulator, the products of its interaction with the coolant and structural materials remains.

After the experiment, the material of the solidified corium simulator in the area of the lower melt trap is still impregnated with metallic sodium. The material is cleaned of sodium by treatment with a superheated steam-gas mixture (nitrogen, water vapor). For the final removal of water-soluble sodium compounds after steam treatment, the material is washed in water.

Samples of the obtained materials are subject to research, including granulometric analysis, determination of elemental and phase composition.

RESEARCH RESULTS

As a result of treating the products of interaction between the model corium and sodium coolant with a superheated steam-gas mixture, the sodium oxidized and formed a fragmented dry conglomerate with corium, which had a grayish-white color of various shades.

When first poured with water, the material reacted vigorously with water, releasing gas and heat, which indicated the presence of traces of metallic sodium or its oxides. Thus, primary concentrated solutions were formed, which received the corresponding designations NC-1 – from the experimental container and NC-2 – from the bottom trap basket. The density of the solutions after the first pouring was 1.18 g/cm³ and 1.26 g/cm³ respectively.

The material was treated with water until it was completely washed free of sodium. After each stage of treatment, the corium simulator was weighed, Table 1 provides the results of mass determination.

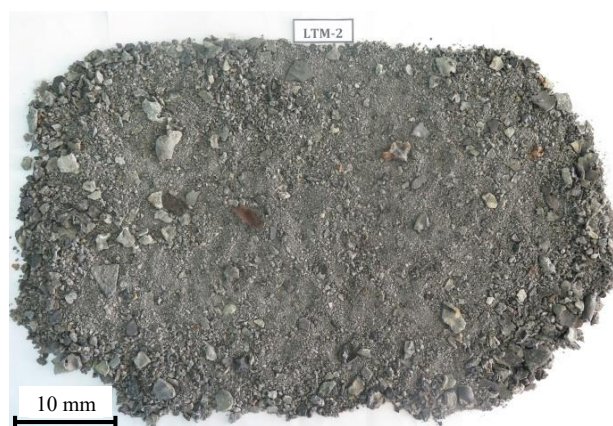
Table 1. Results of determining the masses of fragmented corium simulator from the lower trap at different stages of preparation

Corium designation	Corium mass after dry steam treatment, g	Corium mass after washing with water, g	Corium mass after drying, g
NC-1 (from the experimental container)	5650	3440	3060
NC-2 (from the lower trap basket)	10680	2379	2074

Figure 2 shows the view of the corium simulator extracted from the lower trap of the EAGLE test-bench after entire cleaning procedures.



From the experimental capacity – NC-1



From the lower trap basket – NC-2

Figure 2. View of the corium simulator after entire washing procedures

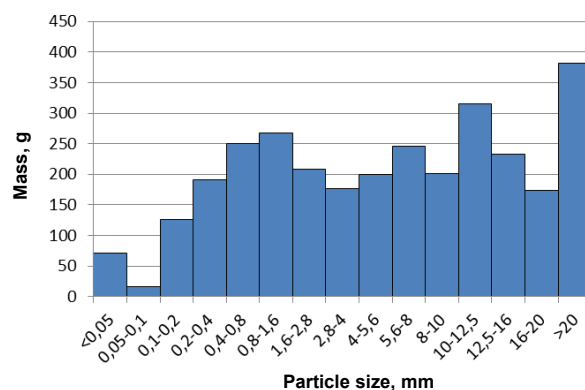
Granulometric analysis of the corium simulator consisted of separation of particles by size fractions by sieving on a set of sieves (fractionation), weighing the resulting particle fractions and studying the resulting distribution of particle mass by fractions. The diagrams (Figure 3) show the fractionation results.

The diagram showing the size distribution of fragmented corium from the lower trap (Figure 3b) shows a clear peak, the apex of which corresponds to the size of the fraction “0.4 mm÷0.8 mm”. No such peak is observed in the size distribution of fragmented corium from the experimental container (Figure 3a). The largest share is made up of particles with a size of > 20 mm. The smallest mass from the experimental container has the fraction “0.05 mm÷0.1 mm”, and from the basket – “< 0.05 mm”. The average weighted particle size in the corium from the experimental container is 8.9 mm, and from the lower trap – 3.4 mm.

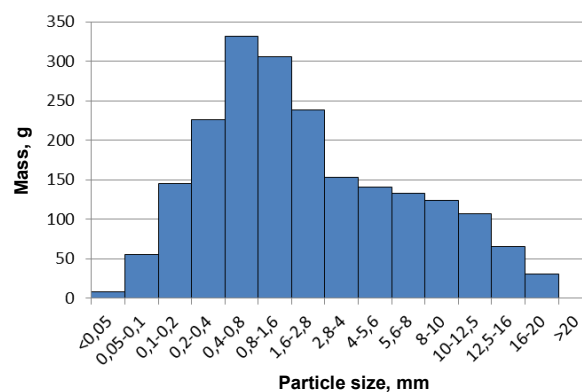
The particle shape characteristics were also investigated. Photographs of particles of some fractions are presented in Figures 4 and 5.

The characteristics of the shape and appearance of the particles from the experimental container and the basket of the lower trap turned out to be similar to each other. In

the fractions with a particle size of more than “> 5.6 mm”, the main share is made up of plate-shaped particles. As a rule, the opposite surfaces of the particles have different colors: one of the surfaces is darker, the other is lighter. Basically, one of the surfaces of the plate-shaped particles is smooth, the other is relief. In the fractions of > 1.6 mm, there are particles with both a smooth surface and a developed one. In the fractions of “200 μm÷1.6 mm” the main share of particles has a developed surface. In the fraction “50 μm÷100 μm” a significant proportion of particles have an elongated shape. In the fraction < 50 μm there are rounded particles, some particles are translucent. No obvious presence of metal particles was detected in the fractions.



a) From the experimental container



b) From the basket

Figure 3. Size distribution of fragmented simulator of corium from the lower trap

For the analysis, a representative portion of corium was taken from each fraction and ground into powder to a particle size of < 50 μm. A thin, even layer of powder was fixed to the microscope sample holder using carbon tape. The area of the analyzed region was ~ 16 mm².

The analysis of the atomic content of the elements was carried out on a Supermini 200 X-ray fluorescence wave dispersive spectrometer with a range of determined elements from Al to U. The error in the analysis does not exceed 10% relative to the determined values. The results of quantitative elemental analysis of the samples are presented in Tables 2 and 3.



Figure 4. View of corium particles from the experimental container

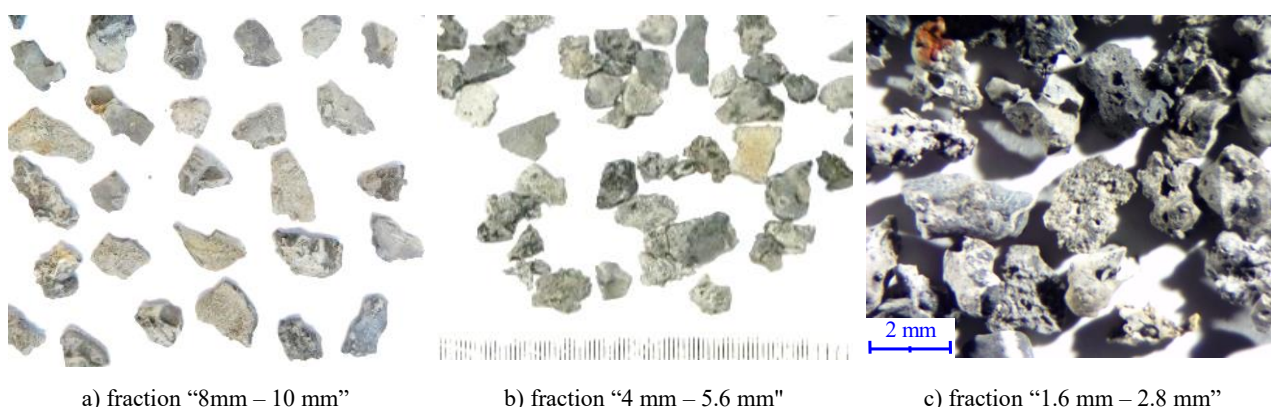


Figure 5. External view of the corium from the lower trap basket

Table 2. Results of elemental analysis of fractionated corium simulator samples from the experimental container

Fraction	Content of elements, wt. %									
	O	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Ti	Cr	Fe
5.6–8 mm	41.52	1.64	—	55.28	0.46	—	0.29	0.11	0.14	0.57
2.8–4 mm	31.88	1.32	—	65.11	—	—	0.44	0.22	0.25	0.78
0.8–1.6 mm	47.00	0.88	0.71	50.64	0.13	—	0.18	0.05	0.06	0.34
200–400 μm	47.71	0.66	—	50.70	—	0.11	0.15	0.12	0.17	0.39
50–100 μm	50.31	0.86	0.18	47.79	0.08	0.10	0.23	0.06	0.10	0.29
less than 50 μm	39.46	0.49	—	56.57	0.32	—	1.34	0.12	0.38	1.32

Table 3. Results of elemental analysis of fractionated simulator samples of corium from the lower trap basket

Fraction	Content of elements, wt. %										
	O	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
5.6–8 mm	49.29	1.56	0.15	47.95	0.09	0.10	0.22	0.09	0.14	0.42	—
2.8–4 mm	44.20	1.42	0.82	51.98	0.27	—	0.37	0.08	0.19	0.67	—
0.8–1.6 mm	39.26	0.81	2.03	56.89	—	—	0.23	0.10	0.21	0.46	—
200–400 μm	45.91	0.11	—	52.85	—	0.18	0.22	0.08	0.16	0.49	—
50–100 μm	45.53	0.54	0.69	52.02	—	0.23	0.34	0.05	0.16	0.45	—
less than 50 μm	46.19	0.61	0.64	48.90	0.06	0.14	1.37	—	0.36	1.34	0.39

As shown by the results of elemental analysis, the main compound in the corium collected from the lower trap is aluminum oxide. The ratio of Al and O concentrations in most samples is very close to the ratio for the stoichiometric composition of Al_2O_3 , which indicates

satisfactory accuracy of the estimates obtained in the application of the semi-quantitative method.

In addition, in the elemental composition of the corium samples, both from the lower melt trap and from the experimental container, in addition to impurity elements,

stainless steel components such as Cr, Fe, Ni were found. The highest concentration of stainless steel components is observed in the fraction “< 0.05 mm”. This fraction also has the highest concentration of calcium. The fraction of particles “< 0.05 mm” also contains a large amount of suspended material, presumably a product of chemical precipitation of compounds in an alkaline solution. Probably, this is the reason for the increased content of such elements as Ca, Fe, Cr, Ni.

The sodium content in the sample material, which increases with increasing particle size, can be explained by both incomplete removal of sodium from the particles during the washing process and the presence of water-insoluble sodium-aluminum compounds formed as a result of the chemical interaction of corium with sodium during the experiment.

The phase analysis of the samples was carried out using an Empyrean X-ray diffractometer (Panalytical) in copper radiation. The identification of phase components was carried out using crystallographic data from the PDF-2 database, the HighScore spectrometric measurement results processing program, OriginPro-7.5.

The phase composition of the samples of fragments of solidified corium simulator from the basket of the lower melt trap after washing from soluble sodium compounds is represented mainly by aluminum oxide in various crystalline modifications: α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ and β -Al₂O₃.

The crystalline modification in most corium samples is α -Al₂O₃ (corundum), which is the main stable low-temperature phase.

β -phase aluminum oxide is a compound of aluminum and alkali metal oxides and is identified in diffraction patterns as a phase with a hexagonal crystal lattice of the P6₃/mmc space group. The presence of the β -Al₂O₃ crystalline modification (up to 10÷15 wt.%) in the phase composition is typical for samples of all fractions and increases with increasing particle size. The tendency for the amount of β -Al₂O₃ to increase in the composition of the material coincides with the increase in the Na content in the elemental composition of the samples, which indirectly confirms the expected chemical composition of the phase Na₂O × 11Al₂O₃.

Aluminum oxide of the γ -phase is satisfactorily identified in diffraction patterns as a crystalline phase with a cubic lattice of the Fd3m space group of the spinel type. In fact, the γ -Al₂O₃ modification is a high-temperature crystalline modification of aluminum oxide, and its presence can presumably be explained by quenching of the high-temperature phase in the surface layer of the solidifying melt. However, there are data confirming the nature of the formation of this phase from aluminum hydroxide. With a decrease in particle size, the proportion of γ -Al₂O₃ in the phase composition of corium increases significantly.

Semi-quantitative assessments based on corundum numbers, along with a decrease in the intensity of the α -Al₂O₃ modification peaks by almost 2 times, suggest a

high content of this phase in the fraction of particles smaller than 50 μ m, which, according to various estimates, is 30–60 wt.%. In the material of fractions with particle sizes larger than 1 mm, the content of the phase is low and is on the verge of detection.

Samples of fraction “10 mm÷12.5 mm”, prepared from particles with characteristic external features, showed a virtually identical phase composition, characteristic of the material of large fraction particles. Some differences were revealed in the structural parameters of β -Al₂O₃, which has characteristic shifts of individual reference lines on the diffraction patterns of the samples. A detailed study revealed the presence of shifted lines in the diffraction patterns of other samples with a high content of β -Al₂O₃ which suggests the existence of two modifications β 1 and β 2 with different structural parameters.

DISCUSSION

Based on the research results, the following can be highlighted:

- The largest mass fraction in the corium remaining in the experimental container consists of fairly large particles, > 20 mm in size, which have a predominantly lamellar shape and α -modification of Al₂O₃ in the phase composition;

- The ratio of aluminum and oxygen concentrations in a significant portion of the corium samples from the experimental container corresponds to the stoichiometric composition of Al₂O₃, which indicates satisfactory accuracy of the estimates obtained in the application of the semi-quantitative method. The small difference in the ratio of Al and O concentrations was presumably influenced by the process of washing the samples in water and keeping the corium in an aqueous solution to get rid of sodium;

- It was found that the phase composition contains three crystalline modifications of aluminum oxide, the main one being the α -modification (corundum). β -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ were identified as additional phases. The presence of the crystalline modification β -Al₂O₃ (up to 10÷15 wt.%) in the phase composition is typical for samples of all fractions and increases with increasing particle size. The tendency for the amount of β -Al₂O₃ to increase in the composition of the material coincides with the increase in the Na content in the elemental composition of the samples, which indirectly confirms the expected chemical composition of the phase Na₂O × 11Al₂O₃. The γ -Al₂O₃ modification is a high-temperature crystalline modification of aluminum oxide, and its presence can be explained by quenching of the high-temperature phase in the surface layer of the solidifying melt.

The study confirmed the possibility of using a corium simulator made of aluminum oxide to describe the corium/coolant interaction process. Data were obtained on the granulometric composition of the products of the corium simulator interaction, data characterizing the shape of the particles, allowing one to judge the nature of the process occurring at the final stage of a severe accident

at the reactor. The obtained data can be used to design systems and devices for localizing the consequences of a severe accident at the reactor.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Funding

This research is funded by the State Institution “Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan” [IRN-BR21882185 “Research in support of the establishment and safe operation of a nuclear power plant in the Republic of Kazakhstan”]

REFERENCES

1. Matsuba K., Kato S., Kamiyama K., Akayev A., Baklanov V. Fragmentation and Cooling Behavior of a Simulated Molten Core Material Discharged into a Sodium Pool with Limited Depth and Volume // Proceedings of the 2021 28th International Conference on Nuclear Engineering. – 2021. – Vol. 3. – ICONE28-64500, V003T12A025. <https://doi.org/10.1115/ICONE28-64500>
2. Matsuba K., Kato S., Kamiyama K., Akayev A., Vurim V., Baklanov V. Experimental Study on the Coolability of Molten Core Materials Discharged into a Depth- and Volume-Limited Sodium Plenum // Proceedings of the 2024 31st International Conference on Nuclear Engineering. – 2024. – Vol. 9. – ICONE31-135809, V009T11A012. <https://doi.org/10.1115/ICONE31-135809>
3. Aoyagi M., Kamiyama K., Matsuba K., Akaev A., Mikisha A., Baklanov V., Vurim A. Development of an evaluation method for in-place cooling of a degraded core in severe accidents of sodium-cooled fast reactors // Technical Meeting on the Safety Approach for Liquid Metal Cooled Fast Reactors and the Analysis and Modelling of Severe Accidents. IAEA, EVT2204904. – 2023. <https://www.iaea.org/events/evt2204904>
4. Imaizumi Y., Aoyagi M., Kamiyama K., Matsuba K., Akaev A., Mikisha A., Baklanov V., Vurim A. Experiment and new analysis model simulating in-place cooling of a degraded core in severe accidents of sodium-cooled fast reactors // Annals of Nuclear Energy. – 2023. – Vol. 194. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2023.110107>
5. Imaizumi Y., Aoyagi M., Kamiyama K., Matsuba K., Akaev A., Mikisha A., Baklanov V., Vurim A. Experiment and Analysis for Development of Evaluation Method for Cooling of Residual Core Materials in Core Disruptive Accidents of Sodium-cooled Fast Reactors // Proceedings of the National Symposium on Power and Energy Systems. – 2022. – Article ID 26. [in Japanese] <https://doi.org/10.1299/jsmepes.2022.26.A222>
6. Skakov M.K., Toleubekov K.O., Baklanov V.V., Gradoboev A.V., Akaev A.S., Bekmoldin M.K. The method of corium cooling in a core catcher of a light-water nuclear reactor // Eurasian Physical Technical Journal. – 2022. – Vol. 19. – No.3 (41). – P.69–77. <https://doi.org/10.31489/2022No3/69-77>
7. Iwasawa Yu., Abe Yu. Melt jet-breakup and fragmentation phenomena in nuclear reactors: A review of experimental works and solidification effects // Progress in Nuclear Energy. – 2018. – Vol. 108. – P. 188–203. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2018.05.009>
8. Liang Hu, Kui Ge, Yapei Zhang, G.H. Su, Suizheng Qiu. Experimental study on fragmentation characteristics of molten aluminum/copper jet penetrating in sodium pool // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – Vol. 139. – P. 492–502. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.05.044>
9. Konishi., Toyooka J., Kamiyama K., Sato I., Kubo S., Kotake S., Koyama K., Gaidaichuk V.A., Pakhnits A.V., Vassiliev Yu.S. The Result of a Wall Failure in-Pile Experiment under the EAGLE Project // Nuclear Engineering and Design. – 2007. – Vol. 237(22). – P. 2165–2174.
10. Asmolov V.G et al. RASPLAV Final Report. Attachment C Properties Studies: Methodology and Results // OECD RASPLAV Project, Russian Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 2000.
11. Vurim A.D., Vityuk V.A., Gaidaichuk V.A. Calculation and experimental studies in support of the program of in-reactor tests of a model fuel assembly of a promising reactor // Bulletin of the NNC RK. – 2015. – Issue 1. – P. 55–60.
12. Mukhamedov N., Skakov M., Deryavko I., Kukushkin I. Thermal properties of prototype corium of fast reactor // Nuclear Engineering and Design. – 2017. – Vol. 322. – P. 27–31.
13. Skakov M.K., Mukhamedov N.Ye., Vurim A.D., Deryavko I.I. Temperature dependence of thermophysical properties of full-scale corium of fast energy reactor // Science and Technology of Nuclear Installations. – 2017. – Vol. 2017, Article ID 8294653, 7 pages. <https://doi.org/10.1155/2017/8294653>
14. Skakov M.K., Mukhamedov N.E., Deryavko I.I., Kukushkin I.M. Thermal properties and phase composition of full-scale corium of fast energy reactor // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 736. – P. 58–62.
15. Research to substantiate the safety of fast neutron reactors: Technical assignment for 2016–2017 / Institute of Atomic Energy; head. A. A. Kolodeshnikov. – Kurchatov, 2016. – P. 8.

**МОДЕЛЬДІК КОРИУМНЫҢ ЖЫЛУТАСЫМАЛДАҒЫШПЕН ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІН
ФРАГМЕНТТЕУ ПРОЦЕСІ****В. В. Бакланов, Ю. Ю. Бакланова*, И. М. Кукушкин, О. С. Букина, А. С. Акаев*****ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан***** Байланыс үшін E-mail: basalai@nnc.kz*

Бұл жұмыста реактордан тыс жағдайларда алынған ядролық реактордың (кориум) белсенді аймағының қатқан модельдік балқымасының түйіршікөлшемдік параметрлерін, элементтік және фазалық құрамдарын зерттеу нәтижелері ұсынылған. Реактордан тыс эксперименттер ҚР ҰЯО РМК АЭИ «EAGLE» стендіде жүргізіледі, ол белсенді аймақ компоненттерінен шихта балқымасын алуға және оның жылутасымалдағышпен өзара әрекеттесуін іске асыруға мүмкіндік береді. Шапшаң нейтрондардағы реактордың модельдік кориумын алу үшін натрий жылутасымалдағыш ретінде алюминий оксиді (Al_2O_3) пайдаланылды.

Зерттеу нәтижелері фазалық құрамында Al_2O_3 алюминий тотығының үш модификациясының қатқан имитаторын анықтады. Негізгісі α -модификациясы (корунд), ол сондай-ақ шығыс шихтаның базалық компоненті болып саналады. Алюминий тотығының басқа кристалдық модификацияларының пайда болуы және заңды таралуы модельдік кориумның жылутасымалдағышпен өзара әрекеттесуі кезінде туындайтын процестердің жүру ерекшелігімен байланысты белгілер екені анық. Осындай ерекшеліктер реактордың белсенді аймағының балқымасына тән және сонда қолданылуы мүмкін, бірақ қолданылатын имитатор үшін төлсіпатты болуы мүмкін.

Түйін сөздер: модельдік кориум, натрий жылутасымалдағышы, фрагменттеу, балқыма, эксперименттік модельдеу.

**ПРОЦЕСС ФРАГМЕНТАЦИИ МОДЕЛЬНОГО КОРИУМА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ****В. В. Бакланов, Ю. Ю. Бакланова*, И. М. Кукушкин, О. С. Букина, А. С. Акаев*****Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан***** E-mail для контактов: basalai@nnc.kz*

В настоящей работе представлены результаты исследования гранулометрических параметров, элементного и фазового составов затвердевшего модельного расплава активной зоны ядерного реактора (кориума), полученного во вне реакторных условиях. Вне реакторные эксперименты проводятся на стенде «EAGLE» ИАЭ НЯЦ РК, который позволяет получить расплав шихты из компонентов активной зоны и реализовать его взаимодействие с теплоносителем. Для получения модельного кориума реактора на быстрых нейтронах был использован оксид алюминия (Al_2O_3), в качестве теплоносителя – натрий.

Результаты исследований выявили присутствие в фазовом составе затвердевшего имитатора трех модификаций окиси алюминия Al_2O_3 . Основной является α -модификация (корунд), которая также является базовым компонентом исходной шихты. Появление и закономерное распределение других кристаллических модификаций окиси алюминия определенно является признаком, связанным с особенностями протекания процессов, возникающих при взаимодействии модельного кориума с теплоносителем. Подобные особенности могут оказаться характерными и распространяться на собственно расплав активной зоны реактора, но могут оказаться и специфичными для применяемого имитатора.

Ключевые слова: модельный кориум, натриевый теплоноситель, фрагментация, расплав, экспериментальное моделирование.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-64-73>

УДК 29.19.22

ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЩИТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ MoCrN ПОКРЫТИЙ

Е. А. Кенжин¹, Д. И. Шлимас^{1,2}, А. М. Зикирина¹, А. Л. Козловский^{2*}

¹ *Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан*

² *Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

* E-mail для контактов: kozlovskiy.a@inp.kz

Проведены экспериментальные работы, направленные на изучение трибологических характеристик MoCrN покрытий. Интерес к подобным исследованиям обусловлен в первую очередь перспективностью использования подобных покрытий в качестве антикоррозионных защитных покрытий, обладающих высокой устойчивостью к внешним механическим воздействиям, позволяющим повысить сопротивляемость стали к процессам деградации при эксплуатации и воздействию высоких температур, при которых происходит ускорение процессов окисления и аморфизации. При этом подбор оптимальных составов защитных покрытий позволяет снизить износостойкость и деградацию приповерхностных слоев стальных конструкций, а также увеличить их устойчивость к механическим повреждениям в ходе трения. Определено, что изменение условий магнетронного напыления покрытий MoCrN, приводящее к изменению соотношения элементов в составе покрытий, приводит к формированию структурно-упорядоченных покрытий, что в свою очередь имеет хорошую корреляцию с результатами упрочнения и повышения сопротивляемости к износу. Согласно полученным данным, изменение соотношения компонент, и как следствие, изменение соотношения кристаллической и аморфной составляющей в составе покрытий приводит к снижению скорости износа, что свидетельствует о повышении сопротивляемости покрытий к внешним механическим воздействиям. Результаты испытаний образцов покрытий в случае оценки устойчивости покрытий к температурному воздействию в процессе трибологических испытаний показали повышение сопротивляемости покрытий за счет вариативности изменения элементного состава и степени кристалличности.

Ключевые слова: защитные покрытия, антикоррозионные покрытия, трибологические свойства, упрочнение, трение, износостойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению трибологических характеристик защитных покрытий обусловлен необходимостью изучения возможностей повышения долговечности и износостойкости механизмов или стальных конструкций, эксплуатирующихся в экстремальных условиях или агрессивных средах, воздействие которых при механическом воздействии способно привести к ускоренной дестабилизации поверхности [1–3]. Как правило, механизмы коррозии и износа имеют явно выраженную зависимость не только от среды в которой эксплуатируется материал, но и внешних воздействий, большинство из которых включает в себя механическое воздействие, трение в течение длительного времени, что при долгом воздействии может привести к резкому ухудшению поверхности и ускоренной деградации [4, 5]. При этом комбинированные эффекты, в случае, когда механическое воздействие (трение и давление) совмещается с воздействием агрессивной среды или высоких температур, процессы деградации могут быть ускорены, ввиду того, что внешние факторы могут ускорить процесс деструкции путем более интенсивного удаления или истирания защитного слоя, что приводит к дестабилизации поверхности за счет потери покрытия. Также высокие температуры способны инициировать или ускорить процессы окисления, что в свою очередь ускоряет процесс деструкции при износе, а также снижает сопротивляемость материала внешним воздействиям [6–8].

На сегодняшний день нитридные или оксинитридные покрытия являются одними из перспективных антикоррозионных и защитных покрытий, позволяющих повысить износостойкость и защитить стальные конструкции или поверхности режущих инструментов от износа и коррозионного воздействия, связанного с их эксплуатацией [9–12]. Однако, несмотря на достаточно большое количество различных исследований в данном направлении, все еще остается достаточно много нерешенных вопросов, связанных как с влиянием вариации состава покрытий и их однородности на устойчивость к износу, так и оценке влияния внешних факторов, таких как температурный нагрев, способный привести к ускорению дестабилизации покрытий и ускоренному износу и окислению [13–15].

Цель данной работы заключается в определении влияния вариации условий напыления MoCrN покрытий, связанных с вариацией мощности с 200 до 300 Вт, на изменение прочностных и трибологических характеристик исследуемых покрытий, отражающих износостойкость покрытий, а также сопротивляемость к трению и износу. Интерес к данной тематике исследований обусловлен в первую очередь возможностями применения их в качестве антикоррозионных покрытий, используемых для защиты стальных конструкций от коррозии и процессов наводораживания при эксплуатации их в экстремальных условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез MoCrN покрытий осуществлялся с применением метода магнетронного напыления, реализация которого осуществлялась с использованием установки Auto 500 (Edwards). Вариация мощности, изменение которой позволило варьировать состав получаемых покрытий осуществлялась в диапазоне от 200 до 300 Вт. Вариация мощности напыления позволило варьировать элементный состав полученных покрытий, что, в свою очередь, позволило получить покрытия с различным соотношением компонент в составе, и, как следствие, вариации структурных особенностей и фазового состава.

Определение структурных параметров исследуемых образцов было осуществлено с использованием метода рентгеноструктурного анализа, выполненного на дифрактометре Rigaku SmartLab. На основе полученных рентгеновских дифрактограмм, путем их аппроксимации и последующего полнопрофильного анализа были определены структурные параметры, включающие в себя тип, параметры и объем кристаллической решетки, плотность упаковки кристаллической структуры, а также степень кристалличности, величина которой позволяет оценить соотношения кристаллической и аморфной фазы в образцах.

Определение элементного состава полученных покрытий было осуществлено с применением метода энергодисперсионного анализа, реализованного на растровом электронном микроскопе Hitachi TM3030. Съемка ЭДА спектров была осуществлена при ускоряющем напряжении 15 кВ с использованием двухпозиционного расположения детекторов. Усреднение полученных величин осуществлялось путем набора статистических данных с последующим вычислением однородности распределения по поверхности и определения стандартного отклонения.

Определение твердости и параметра упрочнения исследуемых образцов в зависимости от вариации условий напыления было осуществлено путем использования метода наноиндентирования, позволяющего определить значения твердости, а также роль изменения условий вариации магнетронного напыления на упрочнение, т.е. изменение твердости при вариации соотношения элементов в составе исследуемых покрытий. Эксперименты были проведены с использованием твердомера Durolin M1 (Metkon, Бурса, Турция), вариация режимов нагрузки в диапазоне 10–200 Н, позволила установить среднее значение твердости исследуемых покрытий, а также связать данные изменения с результатами вариации элементного состава [16].

Испытания на измерение коэффициента сухого трения, а также определения устойчивости к внешним механическим воздействиям было выполнено с использованием трибометра UNITEST 750 (Ducom Instruments, Бенгалуру, Индия). Испытания проводились путем последовательных испытаний с помощью индентора в форме шарика, который воздействовал

на поверхность при различной нагрузке (от 50 до 200 Н). Количество циклов повторений трения составило 20000. На основе полученных данных трибологических испытаний были определены коэффициент сухого трения (а также динамика его изменения в зависимости от количества циклов последовательных испытаний), а также профиль износа покрытий, свидетельствующих о деградации поверхности покрытий в зависимости от их типа. Причина выбора большого количества циклов обусловлена необходимостью определения кинетики деградации трибологических характеристик исследуемых покрытий, а также проведению сравнительного анализа изменений коэффициента трения при различном количестве циклов.

Для определения влияния температурных эффектов на снижение износостойкости были проведены трибологические испытания при нагреве образцов до заданных температур, что позволило оценить влияние внешних факторов на изменение скорости износа образцов. Испытания проводились в условиях вариации нагрузки на индентор с шариком, а также температуры образца, поддержание которой проводилось с использованием специальных держателей, оснащенных спиралью для нагрева и термопарами для контроля за температурой образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения трибологических характеристик исследуемых тонкопленочных покрытий на основе соединений MoCrN полученные методом магнетронного напыления при вариации мощности напыления в диапазоне от 200 до 300 Вт (что позволило получить 5 образцов с различным соотношением элементов в составе) был применен метод испытаний образцов на устойчивость и износостойкость к внешним факторам при механическом воздействии на поверхность покрытий. В качестве индентора, воздействующего на поверхность MoCrN покрытий был выбран шарик из карбида кремния, обладающий высокой устойчивостью к трению, а также позволяющий проводить достаточно длительные испытания на поверхности образцов без потери массы шарика в результате трения. Образцы MoCrN покрытий помещались в специальные держатели для испытаний, после чего на них воздействовал индентор при постоянной нагрузке в выбранном режиме испытаний. Вариация диапазона нагрузки от 50 до 200 Н была обусловлена возможностью определения устойчивости MoCrN покрытий к различным типам воздействий, а также определению скорости деградации поверхности при увеличении нагрузки. На рисунке 1 представлены результаты тестовых испытаний трибологических характеристик (коэффициента сухого трения) в зависимости от нагрузки на индентор для всех исследуемых MoCrN покрытий в сравнении с результатами коэффициента сухого трения для стали 316 L, которая использовалась в качестве основы для нанесения покрытий. Общий вид представленных зависимостей

изменения коэффициента сухого трения для исследуемых образцов MoCrN покрытий в сравнении с образцом стали 316 L свидетельствует о незначительном увеличении коэффициента сухого трения для покрытий, что может быть объяснено их морфологическими особенностями, связанными с увеличением шероховатости поверхности за счет нанесенного покрытия, сформированного методом магнетронного напыления. При этом вариация условий магнетронного напыления MoCrN покрытий (при изменении мощности) не приводит к существенным изменениям значений коэффициента сухого трения в случае сравнения величин коэффициента для покрытий, полученных при различных условиях напыления. Стоит отметить, что во всех случаях испытаний на износостойкость (при вариации изменений величины нагрузки на индентор), основные изменения величины коэффициента сухого трения наблюдаются после 10000–12000 последовательных испытаний, что свидетельствует о достаточно высокой устойчивости материалов к внешним воздействиям при механическом трении. При этом в отличие от образцов стали 316 L, для которых наблюдается резкое увеличение

величины коэффициента сухого трения после 15000–17000 испытаний, которое свидетельствует об ухудшении поверхности стали и образованию дополнительных препятствий, увеличивающих трение, для покрытий данные изменения величины коэффициента сухого трения менее выражены, чем для стали 316 L. Такое различие в изменениях величины коэффициента сухого трения для образцов с нанесенными на них MoCrN покрытиями свидетельствует о повышенной устойчивости к износу и трению. При этом характер изменений коэффициента сухого трения для MoCrN покрытий после 15000 циклов более плавный, чем для стали 316 L.

Анализ данных изменений величины коэффициента сухого трения для исследуемых образцов в зависимости от величины нагрузки на индентор свидетельствует о том, что при увеличении силы давления на индентор, деградация поверхности при большом количестве испытаний становится более выраженной, о чем свидетельствует увеличение изменений коэффициента сухого трения после 15000 циклов испытаний (данные изменения наиболее выражены при нагрузках в 150–200 Н).

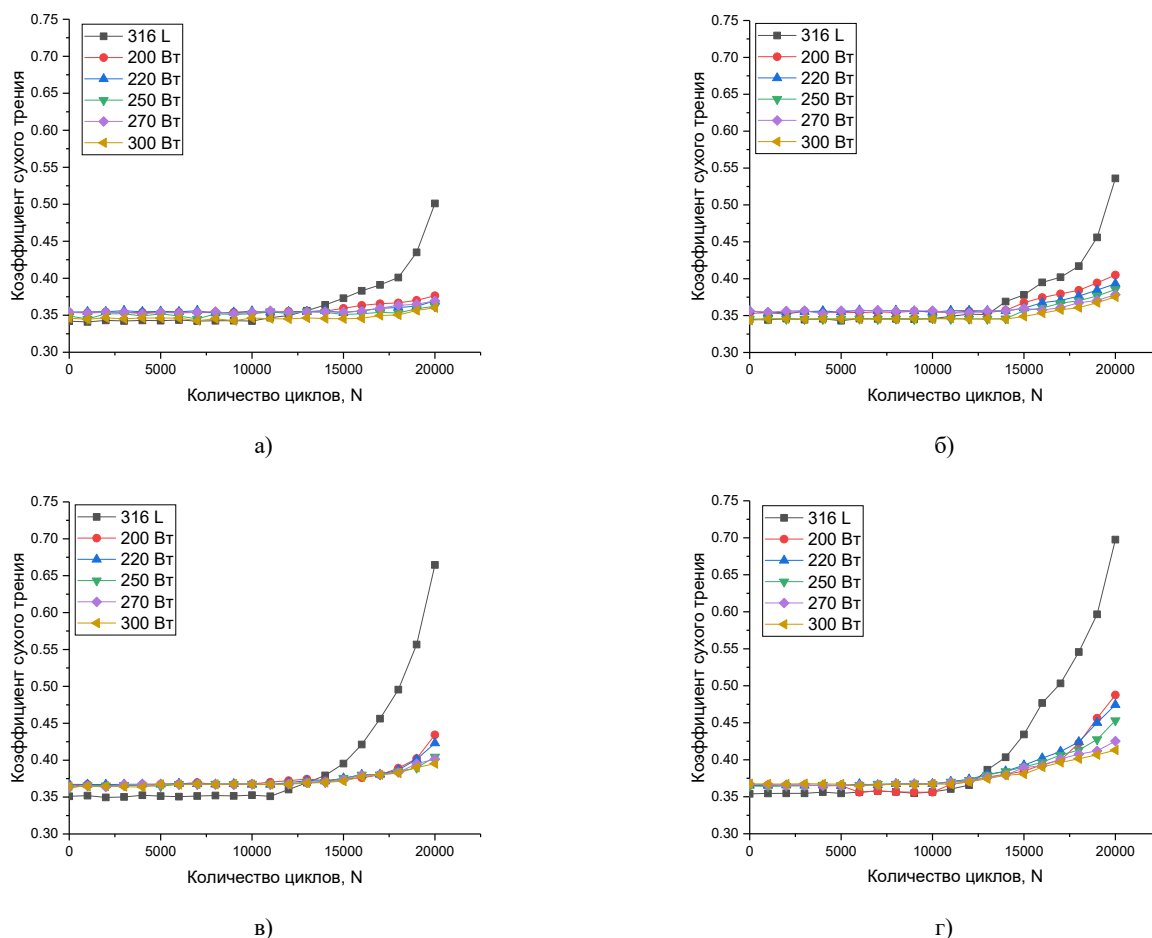


Рисунок 1. Результаты испытаний на определение трибологических характеристик исследуемых MoCrN покрытий при изменении величины нагрузки на индентор: а) при нагрузке в 50 Н; б) при нагрузке в 100 Н; в) при нагрузке в 150 Н; г) при нагрузке в 200 Н

Данные изменения связаны с ухудшением поверхности образцов в результате внешних механических воздействий, связанных с длительным воздействием индентора (тела трения), что приводит к деградации поверхности за счет деформационных искажений, возникающих в результате внешнего давления. При этом увеличение нагрузки на индентор приводит к более ускоренному процессу деградации поверхности за счет увеличения деформационных искажений в приповерхностном слое, вызванных механическим трением. Стоит отметить, что наиболее выраженные деформации наблюдаются для стали 316 L, для которой увеличение нагрузки на индентор приводит к увеличению коэффициента сухого трения с 0,55 до 0,65–0,72 после 20000 циклов испытаний. При этом для MoCrN покрытий изменение коэффициента сухого трения значительно меньше, чем для стали 316 L.

На рисунке 2 представлены результаты изменения профиля износа поверхности исследуемых образцов стали 316 L и MoCrN покрытий после 20000 циклов испытаний на износостойкость, которые отражают деградацию поверхности при трении, а величина профиля по глубине отражает потерю массы образца в ходе трибологических испытаниях.

Как видно из представленных данных, увеличение нагрузки на индентор приводит к большему износу поверхности (увеличение глубины профиля износа), которое наиболее проявлено для стали 316 L. В случае MoCrN покрытий изменение элементного состава, т.е. доминирование в составе покрытий молибдена приводит к снижению величины профиля износа (уменьшение глубины износа), которое свидетельствует об увеличении устойчивости к износу и деградации поверхности в результате внешних механических воздействий.

Определение прочностных характеристик проводилось на основе сравнительного анализа изменений коэффициента сухого трения поверхности MoCrN покрытий в зависимости от величины нагрузки, а скорость износа определялась как изменение величины коэффициента сухого трения поверхности MoCrN покрытий до и после циклических испытаний (после 20000 циклов испытаний). На рисунке 3а представлены результаты сравнительного анализа изменений коэффициента сухого трения образцов MoCrN покрытий и стали 316 L при изменении величины нагрузки на индентор.

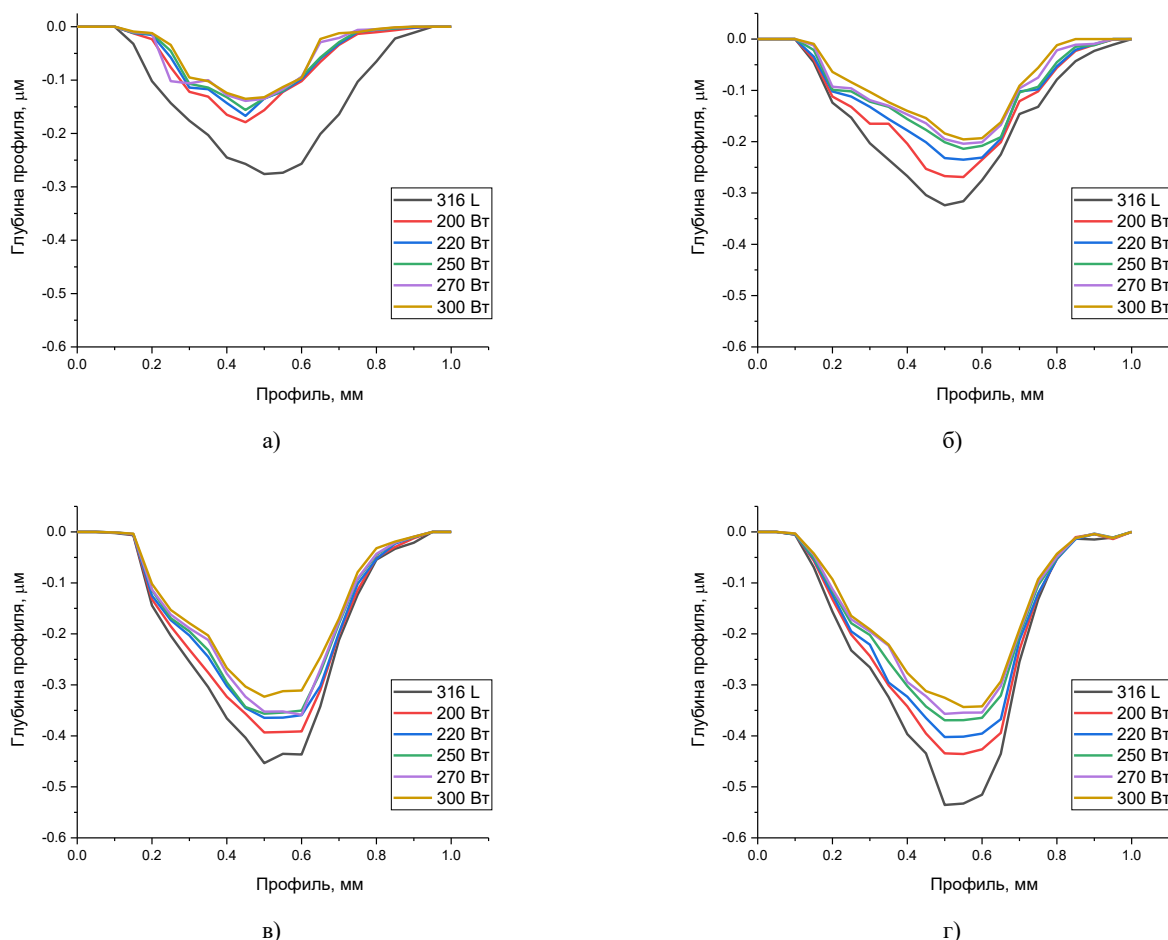


Рисунок 2. Результаты оценки профиля повреждений после 20000 циклов испытаний на устойчивость к трению: а) при нагрузке в 50 Н; б) при нагрузке в 100 Н; в) при нагрузке в 150 Н; г) при нагрузке в 200 Н

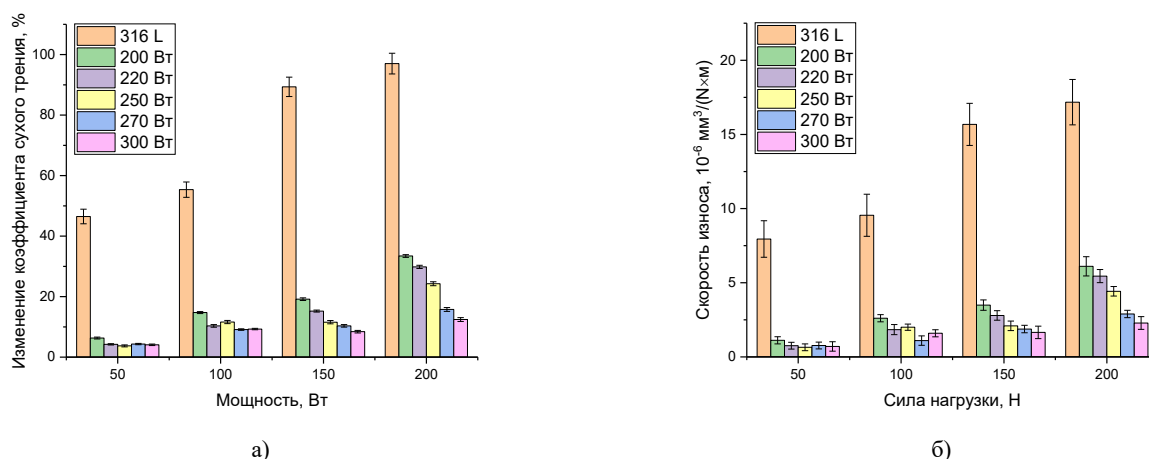


Рисунок 3. а) Результаты изменения коэффициента сухого трения стали 316 L и MoCrN покрытий; б) Результаты сравнительного анализа скорости износа в ходе определения трибологических характеристик MoCrN покрытий при изменении силы нагрузки на индентор

Как видно из представленных данных, увеличение нагрузки на индентор с 50 до 150–200 Н для образцов стали приводит к более чем 1,5–2 кратному увеличению изменений коэффициента сухого трения, что свидетельствует об ускоренной деградации поверхности образцов стали. При этом следует отметить, что при малых величинах нагрузки (50–100 Н) изменение условий получения покрытий не сказывается на изменениях коэффициента сухого трения (деградация величины коэффициента составляет порядка 3–10% от начального значения), в то время как при больших нагрузках на индентор наблюдается более чем 1,5–2,5 кратная разница в величинах деградации коэффициента сухого трения. В этом случае доминирование в составе покрытий молибдена приводит к увеличению устойчивости к деградации и повышению износостойкости покрытий при больших нагрузках и длительных испытаниях.

Сравнительный анализ влияния условий получения MoCrN покрытий на изменение трибологических характеристик проводился на основе полученных данных скоростей износа, а также профилей износа, возникающих в результате длительных циклических испытаний качающего тела по поверхности образца покрытий при различных типах воздействия. Определение скорости износа было осуществлено для всех типов образцов подвергнутых испытаниям при различных величинах нагрузки и температурах испытаний. На рисунке 3б представлены результаты оценки сравнительного анализа скорости износа в ходе определения трибологических характеристик MoCrN покрытий в зависимости от величины нагрузки на индентор. Как видно из представленных данных, в случае использования MoCrN покрытий

наблюдается существенное снижение скорости износа, что свидетельствует об увеличении износостойкости поверхности и защиты от деградации поверхности. При этом в случае малых нагрузок (50–100 Н) существенной разницы в величинах скорости износа между типами покрытий не наблюдается, что свидетельствует о том, что при малых нагрузках на индентор, изменение элементного состава покрытий не оказывает существенного влияния.

Также была проведена серия испытаний при нагрузке на индентор 100 Н при вариации температуры образцов во время испытаний от 25 °С до 300 °С, что позволило оценить влияние температурных факторов нагрева на скорость деградации поверхности. Для подобных испытаний образцы размещались на нагревателе, с прикрепленными термодатчиками на образце, позволяющими контролировать прогрев образца, а также температуру образца в ходе испытаний. Следует отметить, что при испытаниях на износостойкость образцов в результате изменений температуры, существенных изменений температуры образцов при длительном механическом воздействии вблизи индентора не установлено, что свидетельствует о том, что данные покрытия сохраняют термическую стабильность и теплопроводность при механическом трении, что в свою очередь свидетельствует об отсутствии процессов перегрева поверхности образцов при механическом трении. Результаты испытаний по определению трибологических характеристик при изменении температуры образцов представлены на рисунке 4. На рисунке 5 представлены результаты оценки профиля износа поверхности исследуемых образцов стали 316 L и MoCrN покрытий в зависимости от температуры нагрева.

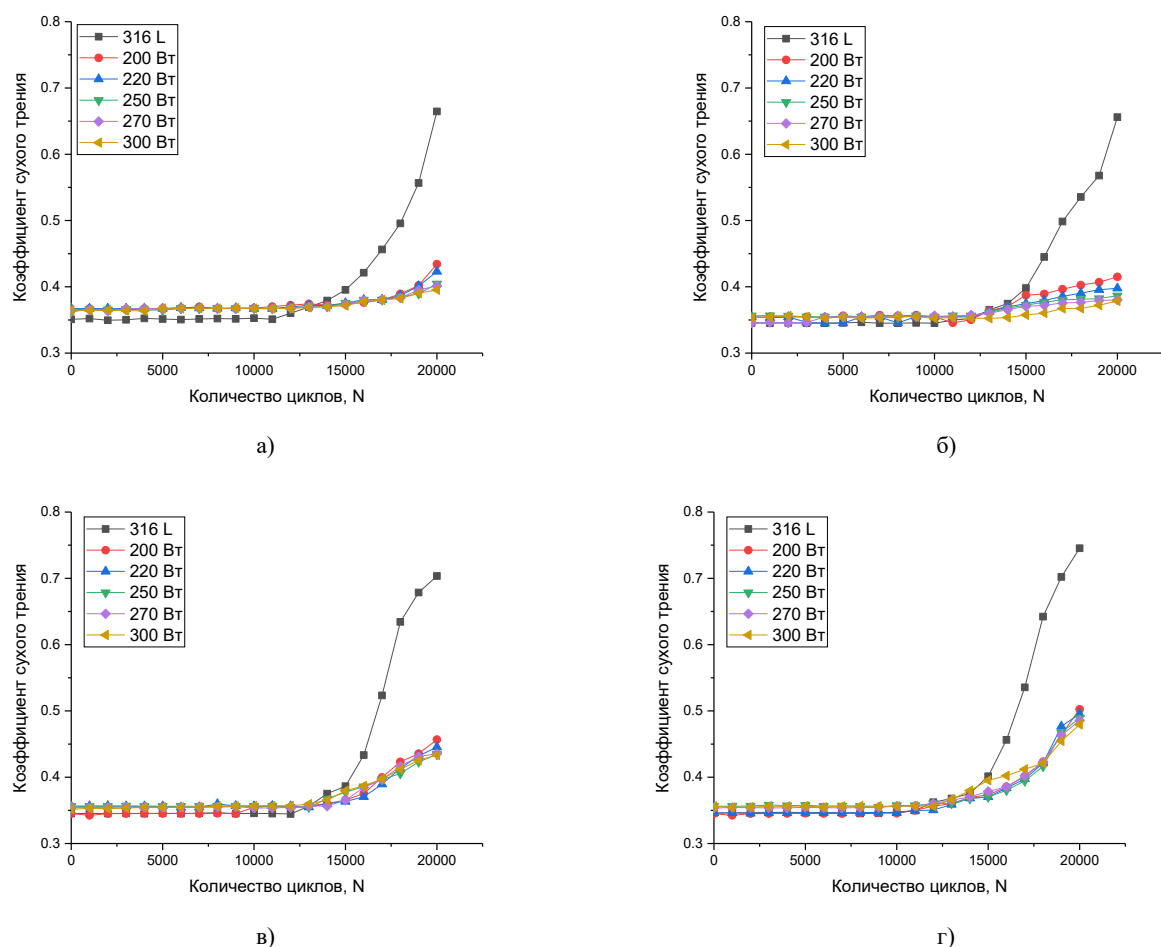


Рисунок 4. Результаты испытаний по определению трибологических характеристик исследуемых MoCrN покрытий при вариации температуры испытаний: а) при температуре 25 °С; б) при температуре 100 °С; в) при температуре 200 °С; г) при температуре 300 °С

Таблица 1. Данные элементного состава и твердости MoCrN покрытий

Параметр	Условия напыления (мощность), Вт				
	200	220	250	270	300
Соотношение элементов Mo/Cr/N, ат. %	23,2/33,3/43,5	25,5/32,2/42,3	27,2/31,2/41,6	33,5/25,1/41,4	41,1/18,7/40,2
Твердость, ГПа	1,63±0,15	1,78±0,12	2,21±0,13	2,54±0,15	2,78±0,12

Общий вид представленных данных изменений трибологических характеристик исследуемых MoCrN покрытий в зависимости от температуры испытаний, свидетельствует о том, что при увеличении температуры образцов, износ поверхности проявляется более сильнее, чем при комнатной температуре, что может быть объяснено эффектами ускорения деградации кристаллической структуры поверхности покрытий за счет изменения величины амплитуды тепловых колебаний кристаллической решетки.

В таблице 1 приведены результаты изменения соотношения элементов в составе покрытий при вариации

условий напыления, а также величины твердости, отражающие эффект упрочнения покрытий за счет изменения элементного состава.

Согласно представленным данным, полученным с применением метода индентирования было установлено, что частичное вытеснение хрома молибденом при изменении мощности напыления приводит к увеличению твердости покрытий, и как следствие, повышению сопротивляемости к внешним воздействиям, что также в свою очередь объясняет результаты изменения износостойкости покрытий при трибологических испытаниях.

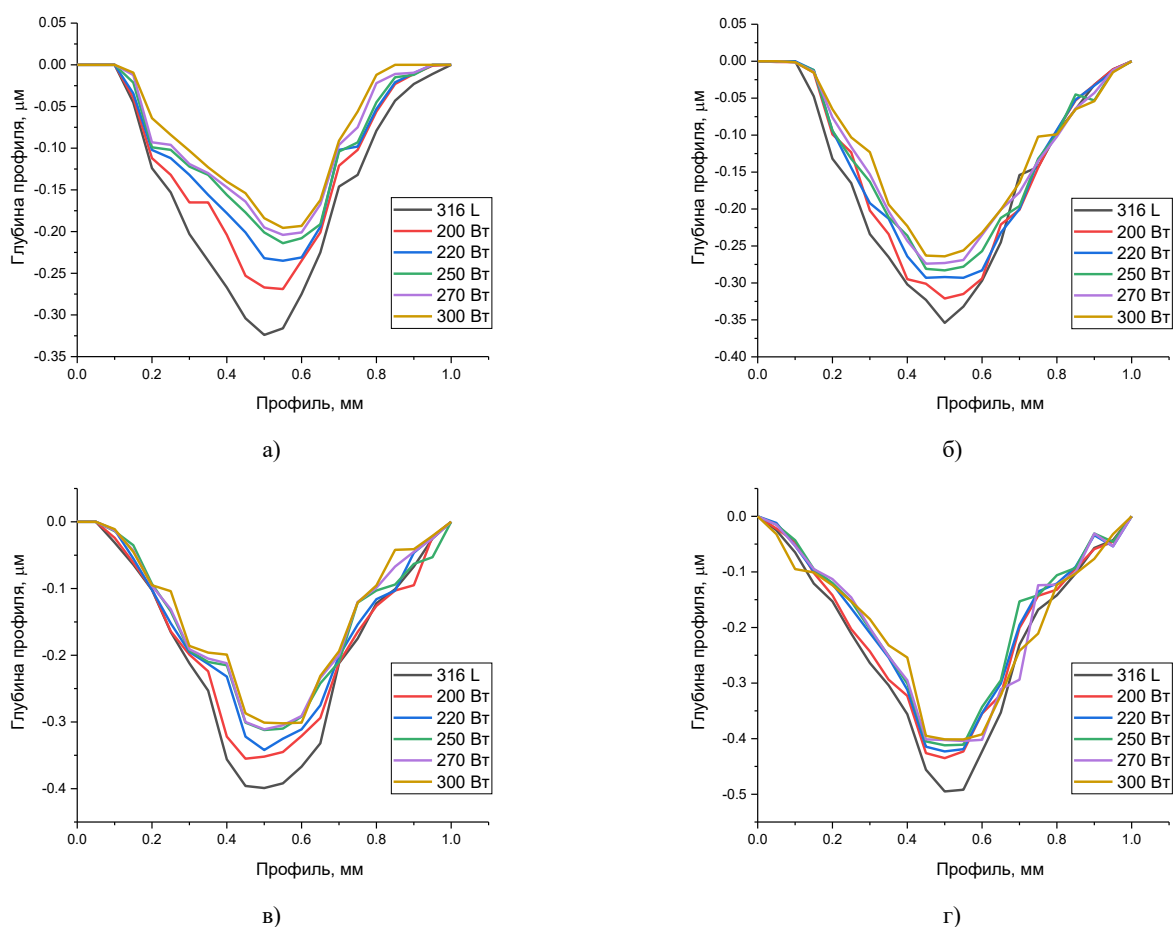


Рисунок 5. Результаты оценки профиля повреждений после 20000 циклов испытаний на устойчивость к трению: а) при температуре 25 °С; б) при температуре 100 °С; в) при температуре 200 °С; г) при температуре 300 °С

Для определения влияния условий напыления на изменение фазового состава пленок, а также соотношения степени кристалличности и концентрации аморфных включений, а также их роли в изменении прочностных характеристик MoCrN покрытий и факторов упрочнения были проведены работы, связанные с изучением фазового состава покрытий с применением метода рентгенофазового анализа.

Согласно полученным данным, основной фазой в образцах MoCrN является кубическая фаза MoN, пространственной сингонии Fm-3m(225) с параметрами кристаллической решетки, отличающимися от эталонных значений ввиду искажений кристаллических связей Mo-N за счет частичного замещения катионов Mo^{3+} катионами Cr^{3+} в позициях октаэдра.

В таблице 2 приведены результаты оценки структурных параметров для наблюдаемой фазы MoN кубического типа, а также отражены величины степени кристалличности (степень структурного упорядочения, отражающая изменение соотношения кристаллической и аморфной фазы в составе образцов) и параметра сходимости кристаллической решетки, отражающего упорядоченность кристаллической структуры относительно эталонных значений для фазы MoN ($a = 4,36 \text{ \AA}$).

Таблица 2. Данные структурных параметров для исследуемых MoCrN покрытий

Структурный параметр	Условия напыления (мощность), Вт				
	200	220	250	270	300
Параметр кристаллической решетки, $\text{\AA}$	4,3745	4,3716	4,3625	4,3592	4,3563
Объем кристаллической решетки, $\text{\AA}^3$	83,71	83,54	83,02	82,83	82,67
Плотность упаковки кристаллической структуры, %	1,01	0,82	0,17	0,06	0,25
Параметр сходимости кристаллической решетки	0,985	0,988	0,997	1,001	1,004
Степень кристалличности, %	56,64	59,65	63,44	67,83	69,72

Как видно из представленных данных, изменение элементного состава в покрытиях при замещении молибдена хромом, наблюдаемое уменьшение параметров кристаллической решетки фазы MoN обусловлено различиями в ионных радиусах, величины которых составляют 83 пм и 63 пм для катионов Mo^{3+} и Cr^{3+} соответственно. Катионное замещение приводит к изменению не только параметра кристаллической

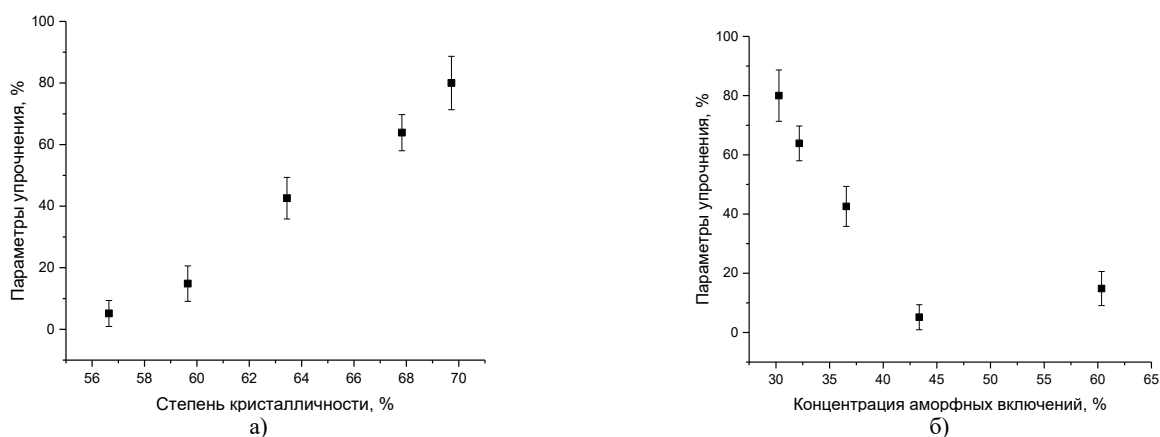


Рисунок 6. Результаты сравнительного анализа взаимосвязи между упрочнением и концентрациями кристаллической (а) и аморфной (б) фазы

решетки, но и уменьшению ее объема, изменение которого свидетельствует об уплотнении кристаллической структуры получаемых покрытий. Наблюдаемое уплотнение обусловлено формированием более упорядоченной кристаллической структуры, из чего можно сделать вывод о том, что при вариации мощности напыления, установленное изменение соотношение элементов в составе покрытий напрямую влияет на изменение структурных параметров, изменение которых обуславливает получение более структурно-упорядоченных покрытий, а также образованию покрытий с параметром сходимости кристаллической решетки максимально приближенной к эталонному значению, а сама величина параметра сходимости в совокупности с результатами плотности упаковки кристаллической структуры и параметров свидетельствует о снижении деформационных искажений и напряжений в получаемых пленках.

Установленные величины степени кристалличности, отражающие изменение соотношения вкладов кристаллической и аморфной фазы в составе покрытий в зависимости от мощности напыления показали, что увеличение мощности приводит к вытеснению из состава аморфной фазы за счет ускорения процессов кристаллизации и уплотнения покрытий, получаемых в результате вариации соотношения элементов в составе. При этом сравнительный анализ оценки величины степени кристалличности и упрочнения (величины изменения твердости) свидетельствует о прямой корреляции между концентрацией аморфных включений и изменений твердости покрытий (см. данные на рисунке 6).

Согласно представленным данным, прямая корреляция между изменением соотношения кристаллической и аморфной фазы в составе образцов и упрочнением свидетельствует о возможности упрочнения покрытий не только за счет изменения элементного состава, но и за счет вариации степени кристалличности, изменение которой в свою очередь можно добиться не только варьированием условий напыления,

но и методами термической релаксации деформации и снижения аморфных включений при термическом отжиге образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты оценки влияния вариации условий магнетронного напыления MoCrN покрытий, включающие в себя изменения мощности в диапазоне от 200 до 300 Вт, на изменение прочностных и трибологических параметров исследуемых покрытий с целью выявления оптимальных условий получения высокопрочных и износостойких покрытий, обладающих большим потенциалом использования в качестве антикоррозионных покрытий.

Согласно проведенным исследованиям, установленная прямая корреляция между изменением степени кристалличности, выражающейся в уменьшении концентрации структурно-разупорядоченных (аморфных) включений в составе покрытий, и упрочнением, т.е. увеличение твердости покрытий.

Определение трибологических характеристик проводилось с использованием стандартного метода скреж-теста на определение устойчивости к износостойкости при длительном механическом воздействии на поверхность образца качающегося тела (шарика из карбида кремния). В ходе проведенных испытаний на определение трибологических характеристик было установлено, что нанесение MoCrN покрытий на поверхность стали приводит к увеличению износостойкости поверхности более чем в 1,5–2 раза в сравнении со сталью 316 L. При этом устойчивость к износу наблюдается как в случае увеличения нагрузки на индентор, так и в случае проведения экспериментальных работ при увеличении температуры образцов. Следует также отметить, что в случае малых нагрузок (50–100 Н) изменение условий нанесения MoCrN покрытий (при вариации которых наблюдается изменение соотношения элементного состава) не оказывает существенного влияния на изменение устойчивости к износу, в то время как при больших на-

грузках (150–200 Н) доминирование в составе покрытий молибдена приводит к увеличению износостойкости покрытий более чем в 1.5 раза.

Дальнейшие планы в данном направлении исследований будут направлены на изучение перспектив применения предлагаемых покрытий для защиты стальных конструкций от процессов наводораживания и сдерживания коррозионных процессов возникающих при взаимодействии покрытий с агрессивными средами. При этом полученные результаты трибологических испытаний позволят оценить кинетику устойчивости покрытий к внешним воздействиям.

Сведения об авторах

Е. А. Кенжин – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Казахстанско-Британского технического университета, Алматы, Казахстан.

E-mail: kenzhin@inp.kz

Д. И. Шлимас – PhD, преподаватель-исследователь ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан.

E-mail: shlimas@mail.ru

А.М. Зикирина – PhD, старший преподаватель ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан.

E-mail: agun_zikirina@mail.ru

А. Л. Козловский – PhD, доцент, преподаватель-исследователь ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан. E-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

Финансирование

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (№ BR21882301).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Fenker M. et al. Formation of solid lubricants during high temperature tribology of silver-doped molybdenum nitride coatings deposited by dcMS and HIPIMS // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11, No. 11. – P. 1415.
2. Liu C. et al. Influence of copper on the compositions, microstructure and room and elevated temperature tribological properties of the molybdenum nitride film // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 395. – P. 125811.
3. Gilewicz A., Warcholinski B., Murzynski D. The properties of molybdenum nitride coatings obtained by cathodic arc evaporation // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 236. – P. 149–158.
4. Hudec T. et al. Tribological behaviour of Mo-SN solid lubricant coatings in vacuum, nitrogen gas and elevated temperatures // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Vol. 405. – P. 126722.
5. Liu C. et al. Tribological properties of Mo₂N films at elevated temperature // *Coatings*. – 2019. – Vol. 9, No. 11. – P. 734.
6. Wang J. et al. Nanostructured molybdenum nitride-based coatings: Effect of nitrogen concentration on microstructure and mechanical properties // *Thin Solid Films*. – 2019. – Vol. 682. – P. 82–92.
7. Polcar T., Parreira N. M. G., Cavaleiro A. Tribological characterization of tungsten nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering // *Wear*. – 2007. – Vol. 262, No. 5–6. – P. 655–665.
8. Рахадиллов Б. К. и др. Исследование трибологических свойств детонационных покрытий на основе оксида алюминия и карбида вольфрама // *Вестник НЯЦ РК*. – 2023. – № 3. – С. 168–173. [Rakhadilov B.K. et al. Investigation of tribological properties of detonation coatings based on aluminum oxide and tungsten carbide // *NNC RK Bulletin*. – 2023. No. 3. – P. 168–173. (In Russ.)] <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-168-173>
9. Liu Y., Shi J. Design of a smart protective coating with molybdate-loaded halloysite nanotubes towards corrosion protection in reinforced concrete // *Cement and Concrete Composites*. – 2024. – Vol. 147. – P. 105419.
10. Shuai W. et al. Preparation and characterization of La-doped Y3Al5O12 as a potential protective coating material against CMAS corrosion // *Surface and Coatings Technology*. – 2024. – Vol. 476. – P. 130188.
11. Thakran M., Lata S. Polybenzopyrrole/nano-alumina composite blend with zirconium silicate reinforced epoxy as protective coating to subside corrosion of carbon steel within a dilute NaCl solution // *Journal of Molecular Structure*. – 2024. – Vol. 1298. – P. 137068.
12. Belgroune A. et al. In Vitro Corrosion and Wear Investigation of Multifunctional TiAlMoN Sputtered Coatings on Cold-Sprayed SS316L // *ACS Applied Engineering Materials*. – 2024. – Vol. 2, No. 2. – P. 345–359.
13. Yang Q. Wear resistance and solid lubricity of molybdenum-containing nitride coatings deposited by cathodic arc evaporation // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 332. – P. 283–295.
14. Yi B. et al. The influences of pulsed bias duty cycle on tribological properties of solid lubricating TiMoCN coatings // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 180. – P. 109552.
15. Ibrahim K. et al. A first-principles study of the electronic, structural, and optical properties of CrN and Mo: CrN clusters // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. 14. – P. 17094–17102.
16. Кенжин Е. А. и др. Изучение вариации условий напыления на изменение механических характеристик MoCrN покрытий // *Вестник НЯЦ РК*. – 2024. – № 2. – С. 120–127. [Kenzhin Ye.A. et al. Investigation of variation of spraying conditions on variation of strength characteristics of MoCrN coatings // *NNC RK Bulletin*. – 2024. No. 2. – P. 120–127. (In Russ.)] <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-120-127>

ҚОРҒАУШЫ АНТИКОРРОЗИЯЛЫҚ MoCrN ЖАБЫНДАРЫНЫҢ
ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

Е. А. Кенжин¹, Д. И. Шлимас^{1,2}, А. М. Зикирина¹, А. Л. Козловский^{2*}

¹ *Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан*

² *Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

** Байланыс үшін E-mail: kozlovskiy.a@inp.kz*

MoCrN жабындарының трибологиялық сипаттамаларын зерттеуге бағытталған эксперименттік жұмыстар жүргізілді. Мұндай зерттеулерге қызығушылық, ең алдымен, олардың жоғары механикалық төзімділігімен ерекшеленетін антикоррозиялық қорғаныш жабындар ретінде қолдану әлеуетімен байланысты. Бұл жабындар болаттың пайдалану кезіндегі деградация процестеріне және тотығу мен аморфизацияны жылдамдататын жоғары температуралардың әсеріне төзімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Қорғаныш жабындарының оңтайлы құрамын таңдау арқылы болат конструкциялардың беттік қабаттарының тозуы мен деградациясын төмендетуге және үйкеліс кезінде олардың механикалық зақымдануға төзімділігін арттыруға болады. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, MoCrN жабындарын магнетрондық бүрку шарттарын өзгерту жабындардың құрамындағы элементтердің арақатынасының өзгеруіне алып келеді, бұл өз кезегінде құрылымдық реттелген жабындардың қалыптасуын қамтамасыз етеді. Бұл процесс жабындардың қаттылығы мен тозуға төзімділігінің артуымен жақсы корреляцияланады. Алынған деректерге сәйкес, құрамдас бөліктердің арақатынасын өзгерту, яғни жабындардың кристалды және аморфты фазаларының арақатынасының өзгеруі, тозу жылдамдығының төмендеуіне әкеледі, бұл олардың сыртқы механикалық әсерлерге төзімділігінің артқанын көрсетеді. Трибологиялық сынақтар барысында жабындардың температуралық әсерлерге төзімділігін бағалау нәтижелері элементтік құрам мен кристалдылық дәрежесінің өзгеруінің жабындардың тозуға төзімділігін арттыруға ықпал ететінін көрсетті.

Түйін сөздер: қорғаныш жабындар, антикоррозиялық жабындар, трибологиялық қасиеттер, беріктендіру, үйкеліс, тозуға төзімділік.

STUDY OF TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS
OF PROTECTIVE ANTICORROSIVE MoCrN COATINGS

E. A. Kenzhin¹, D. I. Shlimas^{1,2}, A. M. Zikirina¹, A. L. Kozlovskiy^{2*}

¹ *Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan*

² *L.N. Gumilev Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

** E-mail for contacts: kozlovskiy.a@inp.kz*

Experimental works aimed at studying tribological characteristics of MoCrN coatings have been carried out. Interest in such studies is primarily due to the prospect of using such coatings as anticorrosive protective coatings with high resistance to external mechanical effects, allowing to increase the resistance of steel to degradation processes during operation and high temperatures at which oxidation and amorphization processes are accelerated. The selection of optimal compositions of protective coatings allows to reduce wear resistance and degradation of near-surface layers of steel structures, as well as to increase their resistance to mechanical damage during friction. It is determined that the change of conditions of magnetron sputtering of MoCrN coatings, leading to a change in the ratio of elements in the composition of coatings, leads to the formation of structurally-ordered coatings, which in turn has a good correlation with the results of hardening and increasing resistance to wear. According to the obtained data, the change in the ratio of components, and as a consequence, the change in the ratio of crystalline and amorphous components in the composition of coatings leads to a decrease in the rate of wear, which indicates an increase in the resistance of coatings to external mechanical influences. The test results of coating samples in the case of assessing the resistance of coatings to temperature effects in the process of tribological tests showed an increase in the resistance of coatings due to the variability of changes in the elemental composition and degree of crystallinity.

Keywords: protective coatings, anticorrosive coatings, tribological properties, hardening, friction, wear resistance.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-74-81>

УДК: 621.78

STUDY OF CORROSION CHARACTERISTICS OF 65G AND 45 STEELS BEFORE AND AFTER ELECTROLYTIC-PLASMA HARDENING

B. K. Rakhadilov¹, A. B. Shynarbek², K. D. Ormanbekov², A. Z. Zhassulan², N. E. Kadyrbolat², N. E. Musatayeva^{2*}

¹ S. Amanzholov East Kazakhstan University, Oskemen, Kazakhstan

² Shakarim University, Semey, Kazakhstan

E-mail for contacts: naziramusataeva51@gmail.com

This article presents the results of studies of the corrosion resistance of steel grades 65G and 45, which were subjected to electrolytic plasma hardening (EPH). The main objective of the study was to identify changes in the corrosion properties of steels depending on the type of environment: water, urea, superphosphate and ammonium nitrate. The study showed that after EPH, the corrosion rate of steel 45 decreased by 8 times compared to the original sample, reaching a value of 2.58×10^{-4} mm/year. For steel 65G, a significant improvement in corrosion resistance was also observed, especially in the environment of urea and superphosphate. The corrosion potential of these steels shifted to a more positive value, indicating an improvement in the protective properties of the surface. Polarization curves showed a decrease in the corrosion current for steel 45 before EPH in a solution of edible salt from $562.34 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $111.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in urea, and to $132.67 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in superphosphate. For steel 65G before EPH, the corrosion current in a edible salt environment was $67.23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, decreasing to $57.28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in urea and to $60.73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in ammonium nitrate after the EPH process. The results confirm that EPH significantly increases the corrosion resistance of the studied steels, which makes this treatment method promising for improving the durability of metal products used in aggressive chemical conditions.

Keywords: electrolytic plasma hardening, steel 45, corrosion, wear resistance, electrochemical corrosion.

INTRODUCTION

The study of the corrosion resistance of steels plays a key role in the development and improvement of processing technologies and their application in various industries. Steels of grades 65G and 45 possess high mechanical properties and are widely used in mechanical engineering and other fields where material durability in aggressive environments is required. However, extending the service life of such steels is possible not only through classical heat treatment methods but also with the help of modern surface hardening techniques, such as EPH [1–4].

The aim of this study is to investigate the changes in the corrosion characteristics of 65G and 45 steels after treatment using the EPH method. EPH represents an innovative approach that significantly enhances the corrosion resistance and fatigue properties of metals by forming a protective layer on their surface. The key feature of this technology lies in the use of plasma generated in an aqueous electrolyte solution, ensuring both high efficiency and environmental friendliness of the process [5, 6].

During the research, a series of experiments were conducted, including corrosion tests in various aggressive environments. Electrochemical corrosion tests were carried out on samples treated under different EPH conditions. The samples were exposed to 3% aqueous solutions of table salt (NaCl), urea ((NH₂)₂CO), and other aggressive environments. The goal of this study was to analyze the effect of EPH on the corrosion resistance of 45 and 65G steel samples [7–9].

It is expected that the results of this study will not only assess the effectiveness of EPH in improving the

corrosion resistance of steels but also help develop recommendations for optimizing processing parameters for industrial applications.

MATERIALS AND METHODS

The tests were carried out using an electrochemical corrosion system, consisting of a potentiostat-galvanostat and an electrochemical cell, in which the samples were immersed in an aqueous solution of laboratory-grade table salt for the first group of tests on 45 steel samples and in mineral fertilizers for the second group of tests on 45 and 65G steel samples (Figure 1). For each sample, a polarization curve was measured, reflecting the dependence of the corrosion potential on the corrosion current density. The polarization curve is an essential tool for studying the corrosion resistance of materials. It allows for determining the corrosion potential and corrosion current, which are key parameters characterizing the material's corrosion resistance. The corrosion potential represents the thermodynamic tendency of the material to corrode, while the corrosion current reflects the corrosion rate [9–14].

EPH of 45 and 65G steels was carried out in a thermocyclic mode, which is implemented by alternating high (UH) and low voltages (UL). This method allows for precise control of the heating process, preventing steel remelting while ensuring the formation of a hardened layer of greater depth. The use of thermocycling is aimed at studying the effect of heating rate on hardening characteristics. By alternating voltages, it is possible to accurately regulate temperature changes during the quenching process, which is critical, as excessively fast heating may lead to uneven microstructural changes and potential overheating, whereas too slow heating may fail

to achieve the required depth and uniformity of the hardened layer. The electrolyte used for EPH consisted of 20% sodium carbonate and 80% distilled water, which further improves control over electrochemical conditions, directly affecting heat generation and resulting microstructural transformations in steel. This mode allows for a detailed analysis of how different heating rates influence the properties of the hardened layer, including its thickness, hardness, and microstructural characteristics. The electrical and time parameters of EPH in thermocyclic mode are presented in Table 1.

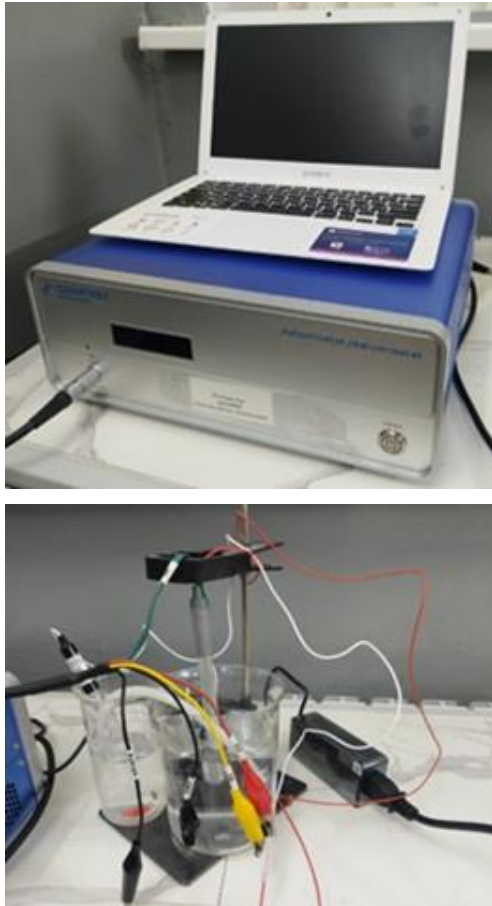
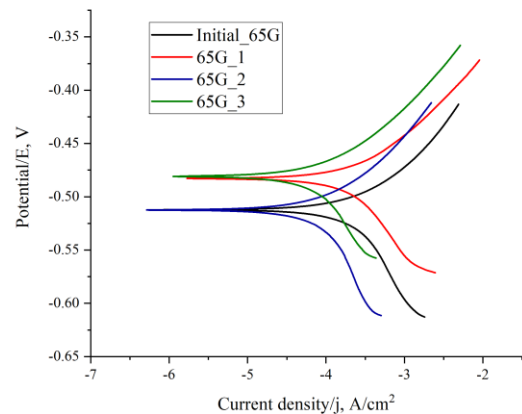


Figure 1. Potentiostat-galvanostat and electrochemical cell

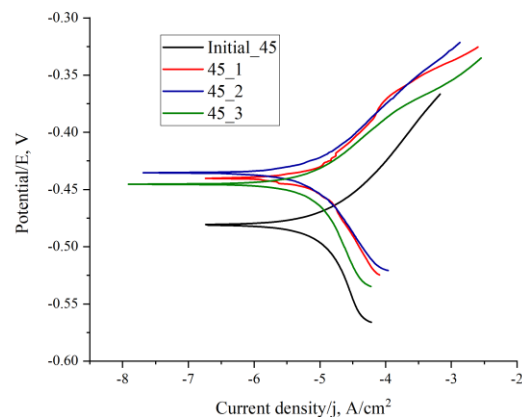
For the study of the corrosion characteristics of 65G and 45 steels after electrolytic plasma hardening in mineral fertilizer environments, the samples were treated using EPH according to Table 2.

RESEARCH RESULTS AND CONCLUSIONS

Figure 2 presents the polarization curves in the coordinates of potential – current density ($E - i$) when measuring the corrosion of 45 and 65G steels before and after EPH according to the modes in Table 1.



a) 45 steel before and after EPH



b) 65G steel before and after EPH

Figure 2. Potentiodynamic polarization curves

Table 1. Parameters of EPH modes for 45 and 65G steels

Sample	U_{H1} , B	t_{H1} , c	I_{H1} , A	U_{L1} , B	t_{L1} , c	U_{H2} , B	t_{H2} , c	I_{H2} , A	U_{L2} , B	t_{L2} , c	U_{H3} , B	t_{H3} , c	I_{H3} , A
45_1	320	3	100	50	5	0	0	0	50	5	0	0	0
45_2	320	3	100	50	5	200	2	75	50	5	0	0	0
45_3	320	3	100	50	5	200	2	75	50	5	200	2	75
65G_1	320	3	100	50	5	0	0	0	50	5	0	0	0
65G_2	320	3	100	50	5	200	2	75	50	5	0	0	0
65G_3	320	3	100	50	5	200	2	75	50	5	200	2	75

Table 2. Parameters of EPH modes for corrosion test samples in mineral fertilizer environments

Sample	Anode area, m ²	Electrolyte concentration	Electrolyte consumption, L/min	U, B	t, c
Steel 45	0.05	20% Na ₂ CO ₃ +80% Water	100	300	4
Steel 65G	0.05	20% Na ₂ CO ₃ +80% Water	100	300	4

The corrosion resistance test showed a significant reduction in the corrosion rate after electrolytic plasma hardening of 45 and 65G steels. In samples 45_2 and 65G_3 (average corrosion rate 2.58×10^{-4} mm/year), this indicator improved 8 times compared to the initial sample. At the same time, for samples 45_1 and 65G_1, the reduction in corrosion rate was less pronounced. The analysis of the polarization curves, which show the dependence of corrosion potential on corrosion current, confirms that the corrosion potential for samples No. 2–3 shifted in a more positive direction compared to the initial sample, indicating increased corrosion resistance. A similar study [15] also reports an improvement in corrosion resistance after electrolytic plasma treatment, as evidenced by a decrease in corrosion potential and corrosion current density.

Studies of the corrosion resistance of 45 and 65G steel samples before and after EPH showed significant changes in the material's behavior in different corrosive environments [16, 17]. After EPH, a modified layer forms on the metal surface, increasing corrosion resistance. This is due to changes in the steel microstructure, including densification and an increase in the number of carbide phases, which make it difficult for corrosive agents to penetrate the deeper layers of the material. Figure 3 presents the results of X-ray phase analysis, which reveal characteristic peaks corresponding to iron carbide (Fe_3C) formed after electrolyte-plasma treatment. These peaks indicate the formation of Fe_3C as a result of processing in a sodium carbonate (Na_2CO_3) environment [18–20].

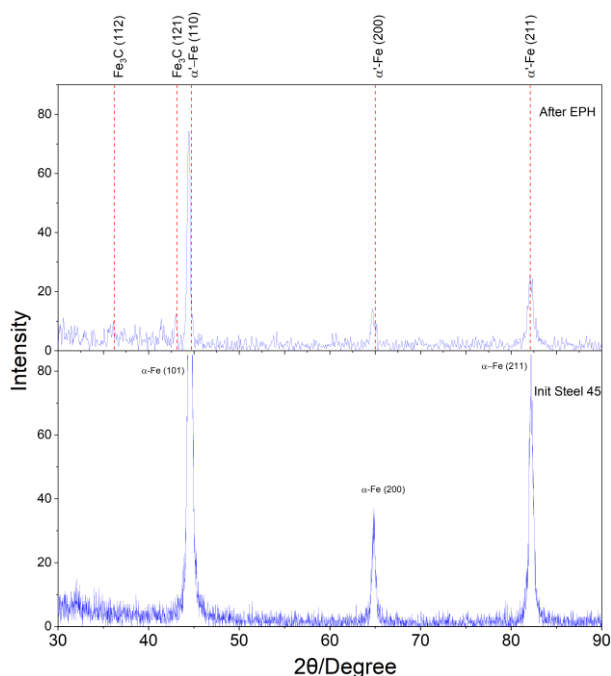


Figure 3. X-ray diffraction patterns of steel 45 samples before and after EPH

The hardening effect is achieved through the formation of high-temperature phases and metal processing, which not only increases the surface hardness but also alters the chemical and phase stability of the steel. At the same time, the surface layer becomes more homogeneous and dense, preventing the formation of corrosion centers and processes leading to material degradation in aggressive environments. Figure 4 presents polarization curves obtained from electrochemical corrosion tests of 45 steel after EPH.

During the experiments, it was established that after EPH, 45 steel demonstrates enhanced resistance in environments containing mineral fertilizers, such as urea, superphosphate, and ammonium nitrate. This is explained by the formation of complex protective structures on the steel surface, which effectively block corrosion processes. Such a change in properties is of great interest for applications in agricultural equipment and in conditions of high chemical aggressiveness.

Based on the data presented in Figure 4 and Table 3, the following conclusions can be made about the corrosion resistance of steel 45 after EPH treatment in various environments. In an aqueous environment, steel 45 demonstrates the lowest corrosion current – $18.97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, which indicates a relatively low corrosion activity. The corrosion potential in this environment is -481 mV , which also indicates a moderate aggressiveness of the environment. In a urea environment, an increase in the corrosion current to $111.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ is observed, which indicates an increase in corrosion activity compared to water. At the same time, a more negative corrosion potential (-509 mV) may indicate the formation of a more stable passive layer. Mineral fertilizers such as superphosphate and azophoska have a more aggressive effect: the corrosion current is 132.67 and $486.78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively. At the same time, the corrosion potentials of -492 mV (superphosphate) and -499 mV (azofoska) indicate a noticeable increase in corrosion processes. However, among all the studied environments, ammonium nitrate showed the highest corrosion activity ($597.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), despite a comparable corrosion potential (-499 mV), which confirms its high aggressiveness towards steel 45 after EPH.

Table 3. Corrosion current (I_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}) values for 45 steel after EPH in different environments

Environment	$I_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{corr}} (\text{mV})$
Water	18.97	-481
Urea	111.75	-509
Superphosphate	132.67	-492
Azophoska	486.78	-499
Ammonium sulfate	160.44	-451
Ammonium nitrate	597.7	-499

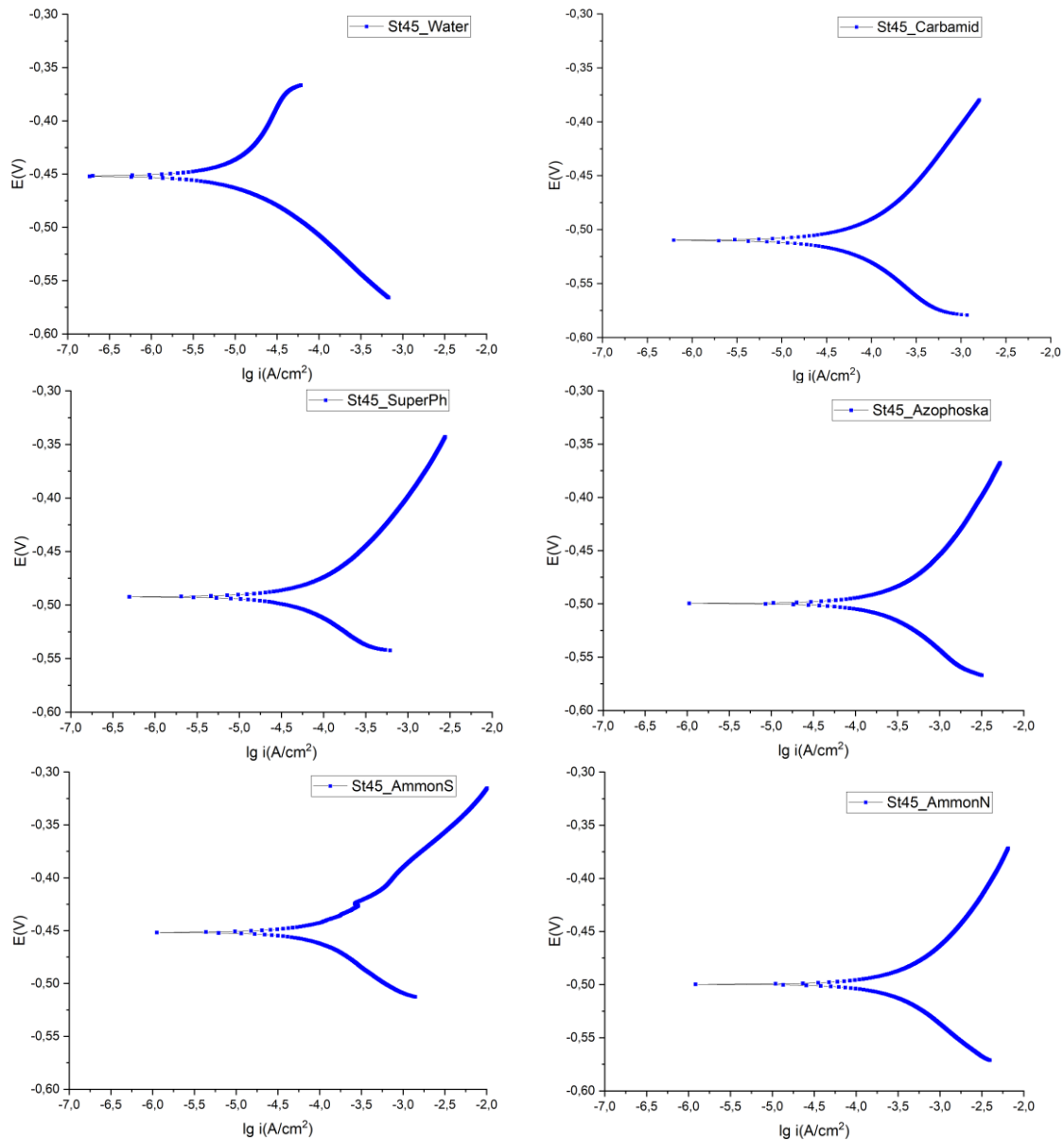


Figure 4. Polarization curves obtained from electrochemical corrosion tests of 45 steel after EPH in water and mineral fertilizer solutions

The analysis shows that steel 45 after EPH demonstrates different resistance to corrosion depending on the chemical composition of the environment [21, 22]. The most aggressive impact is exerted by mineral fertilizers such as azophoska and ammonium nitrate, while in aqueous and urea environments the steel demonstrated greater resistance to corrosion. This suggests that when selecting operating conditions for EPH-treated parts, the chemical nature of the environments in contact with them should be taken into account.

Figure 5 presents polarization curves obtained during electrochemical corrosion tests of 65G steel after EPH. The study was also conducted in various environments, including water and mineral fertilizer solutions, such as urea, superphosphate, azophoska, ammonium sulfate, and ammonium nitrate.

The values of corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current (I_{corr}) of the polarization curves for 65G steel after EPH during electrochemical corrosion tests in mineral solutions are presented in Table 4. Each curve in the graphs of Figure 4 reflects the characteristic behavior of 65G steel after electrolytic-plasma treatment in various corrosive environments. The data obtained show that the lowest value of the corrosion current is recorded in water ($53.80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) and indicates the lowest corrosion activity. Similar current values are observed in a solution of urea ($57.28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) and ammonium nitrate ($60.73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), which indicates a relatively moderate impact of these environments. Higher current values are noted for superphosphate ($67.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), azophoska ($78.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) and especially for ammonium sulfate ($82.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), which indicates an increased intensity of corrosion processes in their presence.

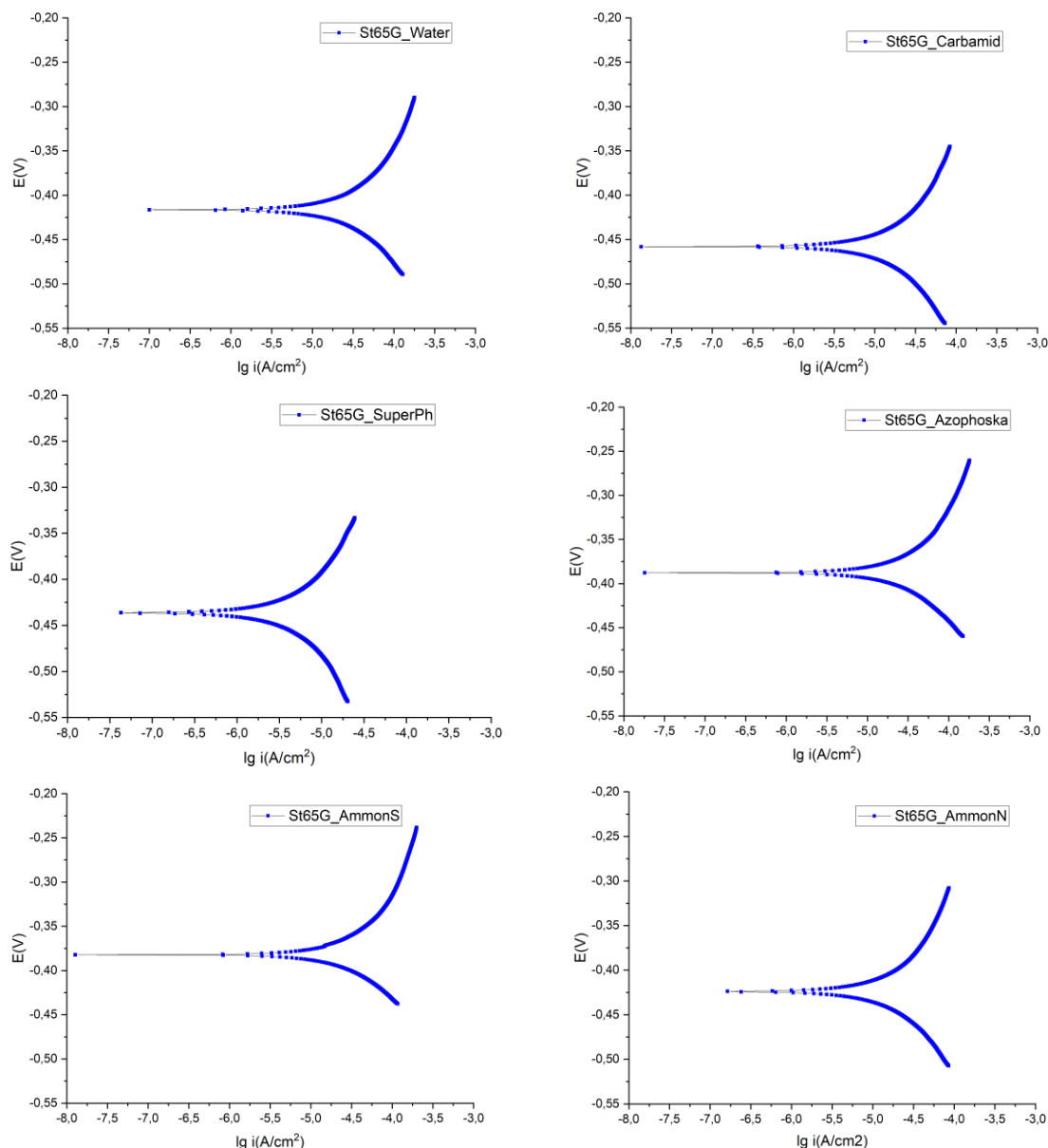


Figure 5. Polarization curves obtained from electrochemical corrosion tests of 65G steel after EPH in water and mineral fertilizer solutions

Table 4. Corrosion current (I_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}) values for 65G steel after EPH in different environments

Environment	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
Water	53.80	-416
Urea	57.28	-458
Superphosphate	67.98	-436
Azophoska	78.55	-387
Ammonium sulfate	82.25	-382
Ammonium nitrate	60.73	-423

Regarding the corrosion potential, the least negative values are noted for ammonium sulfate (-382 mV) and azophoska (-387 mV), which may indicate the formation of a more stable passive layer. On the contrary, the most

negative potential is observed in the urea solution (-458 mV), despite the moderate current, which indicates a more active electrochemical reaction, but the possible presence of a protective film. Thus, the obtained data confirm the significant influence of the chemical composition of the environment on the corrosion resistance of 65G steel after EPH and emphasize the need to take these features into account when choosing operating conditions.

Experimental studies of 45 and 65G steels after EPH in various mineral fertilizer environments revealed differences in corrosion characteristics. The polarization curves obtained from electrochemical tests provide quantitative data on corrosion potential and corrosion current density, which are key indicators of corrosion resistance in different chemical environments.

For 45 steel, the results indicate improved corrosion resistance after EPH when exposed to environments such as water and urea compared to more aggressive environments such as ammonium nitrate and azophoska. The EPH process generally increases surface hardness and changes the surface chemistry, which can improve localized corrosion resistance, but can also make the steel more susceptible to certain aggressive agents depending on environmental conditions and the composition of the electrolyte used during hardening.

In comparison, 65G steel exhibits similar trends but with differences in the degree of corrosion resistance improvement. The effectiveness of EPH in enhancing the corrosion resistance of 65G steel is particularly noticeable in environments containing ammonium nitrate and urea, which are commonly found in agricultural applications [23–26].

CONCLUSIONS

Electrolytic plasma hardening enhances surface properties by forming a denser, more protective layer capable of withstanding the corrosive effects of aggressive chemical agents, such as mineral fertilizers commonly used in agriculture. The optimization of key process parameters – particularly the duration of exposure, applied voltage and number of repetitions – plays a critical role in determining the corrosion behavior of treated materials.

Under thermocyclic treatment conditions, steel 45 treated in two cycles and steel 65G in three cycles demonstrated the best corrosion resistance compared to the untreated samples. Steel 45 demonstrated superior resistance in environments containing ammonium nitrate and azofoska, whereas steel 65G performed best in ammonium nitrate and urea solutions. The enhanced corrosion resistance is partly attributed to the formation of iron carbide phases, which act as a protective barrier against corrosive agents.

These findings emphasize the importance of customizing the EPH process to match the specific service conditions. Such adaptation ensures maximum corrosion protection and extends the service life of components treated by electrolytic plasma hardening.

This research was funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR24992870).

REFERENCES

1. Belinin D. S., Shchitsyn Yu. D. Features of structure formation during plasma surface hardening to a great depth of products made of 40X13 steel // *Izvestiya of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. – 2012. – Vol. 14. – No. 4. – P. 1200–1205.
2. D.S. Belinin, V.S. Verkhorubov, P.S. Kuchev, N.N. Strukov, Y.D. Shchitsyn. Plasma surface hardening of hard-loading constructions made of 40X13 steel // *Bulletin of PNRPU*. – 2011. – P. 12–18.
3. Sidorov S.A. Technical level and resource of working bodies of agricultural machinery // *Tractors and agricultural machines*, – 1998. – No. 3. – P. 29.
4. Khalimov R.Sh., Ayugin N.P., Ayugin P.N., Sotnikov M.V. Durability study of working elements of agricultural machinery // *Machinery and equipment for rural areas*. – 2016 (2). – P. 25–27.
5. Zobnev V.V., Markov A.M., Ivanov S.G., Guryev A.M. Wear resistance of multicomponent diffusion boride coatings on working elements of agricultural machines // *Actual problems in mechanical engineering*. – 2014. – No. 1.
6. Martínez-Vázquez, J. Merced, Rodríguez-Ortiz, Gabriel, Hortelano-Capetillo, J. Gregorio, and Pérez-Pérez, Arnulfo. Effect of induction heating on Vickers and Knoop hardness of 1045 steel heat treated // *Journal of Mechanical Engineering*. – 2021. 5-15:8-15.
7. I. A. Dudnikov. Ensuring the operational properties of parts determining the reliability of agricultural machinery // *Technological audit and production reserves*. – 2011 (1). – P. 33–36.
8. Morshed-Behbahani K, Farhat Z, Nasiri A. Effect of Surface Nanocrystallization on Wear Behavior of Steels // *A Review. Materials (Basel)*. – 2024 Apr 1. – V. 17(7). – P. 1618. <https://doi.org/10.3390/ma17071618>. PMID: 38612132; PMCID: PMC11012928.
9. Sadegh Pour-Alia, Ali-Reza Kiani-Rashida, Abolfazl Babakhania, Sannakaisa Virtanen. Severe shot peening of AISI 321 with 1,000% and 1,300% coverages: A comparative study on surface nanocrystallization, phase transformation, sub-surface microcracks, and microhardness // *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)*. – 2018. – V. 109(5). <https://doi.org/10.3139/146.111622>
10. Stepanova, T.Yu. Technologies for surface hardening of machine parts: a textbook / T.Yu. Stepanova; Ivanovo State Chemical-Technological University. – Ivanovo, 2009. – 64 p. – ISBN – 5-9616-0315-4.
11. P.I. Ostromensky, V.A. Aksenov, B.V. Korotaev, et al. Prospects for the application of high-energy technologies to increase the lateral wear resistance of rails // *Actual Problems of Transport in the Asian Part of Russia*, Edited by K.L. Komarov, M.Kh. Akhmetzyanov. Novosibirsk: Publishing House of SGUPS, 2001. pp. 92–98.
12. Induction and laser heat treatment of steel products: a textbook / M. V. Maisuradze, M. A. Ryzhkov, O. Yu. Kornienko, S. I. Stepanov; Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. – Yekaterinburg: Ural University Publishing House, 2022. – 92 p.
13. Koksharov, V.V. Methods for increasing the corrosion resistance of steel. M.: Metallurgy, 2020. (Chapter on electrolytic plasma hardening).
14. Fontana, M.G., and Greene, N.D. Corrosion Engineering. McGraw-Hill, 2018. (Chapters on heat treatment methods and their impact on corrosion properties).
15. Rakhadilov, B.K., and Shynarbek, A.B. Electrolytic Plasma Surface Treatment: Enhancing Corrosion Resistance of Steel. // *Journal of Materials Engineering*. – 2021. – V. 34(3). – P. 301–310.
16. Smyslova, M. K., Tamindarov, D. R., & Samarkina, A. B. The effect of electrolytic plasma treatment on the physicochemical state of the surface and mechanical properties of steam turbine blades made of 20Kh13 steel // *Aerospace Equipment and Technology*. – 2011. – V. 7. – P. 25–28.
17. Zhang, J., and Lee, M. Recent Advances in Electrolytic Plasma Surface Treatment for Corrosion Protection //

- Progress in Materials Science. – 2020. – V. 109. – P. 100637. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100637>
18. Yaghmazadeh M, Dehghanian C. Surface hardening of AISI H13 steel using pulsed plasma electrolytic carburizing (PPEC) // Plasma Processes Polym. – 2009. – V. 6. – P. 168–172. <https://doi.org/10.1002/ppap.200930410>
 19. Kurbanbekov S, Skakov M, Baklanov V, et al. Changes in mechanical properties and structure of electrolytic plasma treated 12Cr18Ni10Ti stainless steel // Materials Testing – 2017. – V. 59. – P. 361–365. <https://doi.org/10.3139/120.111014>
 20. Skakov M, Zhurero L, Scheffler M (2013) Influence of regimes electrolytic-plasma processing on phase structure and hardening of steel 30CrMnSi // Adv. Mat. Res. 601. – P. 79–83. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.601.79>
 21. Petrov, D.V., and Sokolov, A.I. Corrosion behavior of carbon steels under various operating conditions. // Metallurgy and Corrosion Protection. – 2019. – V. 15(4). – P. 89–97.
 22. Luo, Y., Zhang, H., and Li, W. Corrosion Behavior of Medium-Carbon and High-Carbon Steels under Plasma Treatment. // Materials Science Forum. – 2020. – V. 982. – P. 254–262. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.982.254>
 23. Mikhailov, A.N., and Zhukov, P.V. Influence of electrolyte composition on the corrosion resistance of carbon steels after electrolytic plasma treatment. // Protection of Metals and Alloys. – 2021. – V. 7(3). – P. 55–61.
 24. Wang, Z., and Liu, H. Effect of Electrolyte Composition on Corrosion Resistance of Plasma Hardened Carbon Steels. // Journal of Electrochemical Science and Engineering. – 2020. – V. 10(4). – P. 403–410. <https://doi.org/10.5599/jese.805>
 25. Rakhadilov B. et al. Influence of plasma electrolytic hardening on the structure and properties of 20Cr2Ni4A steel // METAL 2020 - 29th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings. – 2020. – P. 487–493.
 26. Singh, A.K., and Gupta, V. Electrolytic Plasma Hardening: Effects on Corrosion Resistance of Carbon Steels. // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 384. – P. 125373. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125373>

65Г ЖӘНЕ 45 БОЛАТТАРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОЛИТТІК-ПЛАЗМАЛЫҚ ҚАТАЙТУ ДЕЙІНГІ ЖӘНЕ КЕЙІНГІ КОРРОЗИЯ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Б. К. Рахадиллов¹, А. Б. Шынарбек², Қ. Д. Орманбеков², А. Ж. Жасұлан², Н. Е. Қадырболат², Н. Е. Мусатаева^{2*}

¹ *С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан*

² *Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан*

* Байланыс үшін E-mail: naziramusataeva51@gmail.com

Бұл мақалада электролиттік-плазмалық қатайту (ЭПҚ) әдісімен өңделген 65Г және 45 маркалы болаттардың коррозияға төзімділігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеудің негізгі мақсаты ортаның түріне байланысты болаттардың коррозиялық қасиеттеріндегі өзгерістерді анықтау болды: су, карбамид, суперфосфат және аммоний нитраты. Зерттеу ЭПҚ-дан кейін 45 Болаттың коррозия жылдамдығы бастапқы үлгіден 8 есе төмендеп, жылына $2,58 \times 10^{-4}$ мм мәнге жеткенін көрсетті. 65Г болат үшін коррозияға төзімділіктің айтарлықтай жақсаруы байқалды, әсіресе карбамид пен суперфосфат ортасында. Бұл болаттардың коррозиялық потенциалы оң мәнге ауысты, бұл беттің қорғаныс қасиеттерінің жақсарғанын көрсетеді. Поляризациялық кисықтар коррозиялық токтың 45 болаттан ЭПҚ-ға дейін, ас тұзының ерітіндісінде $562,34 \text{ мкА/см}^2$ -ден карбамидте $111,75 \text{ мкА/см}^2$ -ге дейін, ал суперфосфатта $132,67 \text{ мкА/см}^2$ -ге дейін төмендегенін көрсетті. ЭПҚ-ға дейінгі 65Г болат үшін ас тұзы ортасындағы коррозия тогы $67,23 \text{ мкА/см}^2$ болды, карбамидте $57,28 \text{ мкА/см}^2$ дейін және ЭПҚ процесінен кейін аммиак селитрасында $60,73 \text{ мкА/см}^2$ дейін төмендеді. Нәтижелер ЭПҚ зерттелетін болаттардың коррозияға төзімділігін айтарлықтай арттыратынын растайды, бұл өңдеу әдісін агрессивті химиялық жағдайларда қолданылатын металл өнімдерінің беріктігін жақсарту үшін перспективалы етеді.

Түйін сөздер: электролиттік-плазмалық қатайту, 45 болат, коррозия, тозуға төзімділік, электрохимиялық коррозия.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЛЕЙ 65Г И 45
ДО И ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ

Рахадиллов Б. К.¹, Шынарбек А. Б.², Орманбеков К. Д.², Жасулан А. Ж.², Кадырболат Н. Е.², Мусатаева Н. Е.^{2*}

¹ *Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан*

² *Шәкәрім университет, Семей, Казахстан*

* E-mail для контактов: naziramusataeva51@gmail.com

В данной статье представлены результаты исследований коррозионной стойкости сталей марок 65Г и 45, которые были подвергнуты обработке методом электролитно-плазменного упрочнения (ЭПУ). Основной целью исследования было выявление изменений в коррозионных свойствах сталей в зависимости от типа среды: воды, карбамида, суперфосфата и аммиачной селитры. Исследование показало, что после ЭПУ скорость коррозии стали 45 снизилась в 8 раз по сравнению с исходным образцом, достигая значения $2,58 \times 10^{-4}$ мм/год. Для стали 65Г также наблюдалось значительное улучшение коррозионной стойкости, особенно в среде карбамида и суперфосфата. Коррозионный потенциал данных сталей сместился в положительную сторону, что указывает на улучшение защитных свойств поверхности. Поляризационные кривые показали уменьшение коррозионного тока для стали 45 до ЭПУ в растворе пищевой соли с $562,34 \text{ мА/см}^2$ до $111,75 \text{ мА/см}^2$ в карбамиде, и до $132,67 \text{ мА/см}^2$ в суперфосфате. Для стали 65Г до ЭПУ ток коррозии в среде пищевой соли составил $67,23 \text{ мА/см}^2$, уменьшаясь до $57,28 \text{ мА/см}^2$ в карбамиде и до $60,73 \text{ мА/см}^2$ в аммиачной селитре после процесса ЭПУ. Результаты подтверждают, что ЭПУ значительно повышает коррозионную стойкость исследуемых сталей, что делает этот метод обработки перспективным для улучшения долговечности металлических изделий, используемых в агрессивных химических условиях.

Ключевые слова: электролитно-плазменное упрочнение, сталь 45, коррозия, износостойкость, электрохимическая коррозия.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-82-87>

УДК 539.172.12

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ПРОТОНОВ НА ${}^7\text{Li}$ В ДИАПАЗОНЕ ЭНЕРГИЙ 3–5.3 МэВ

Ш. М. Кажыкенов^{1,2*}, Д. М. Джансейтов^{2,3}, Д. С. Валиолда^{2,3}, Г. У. Ерболатова¹

¹ Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

² Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

³ РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

* E-mail для контактов: nuclearshalkar@gmail.com

В данной работе исследуется упругое рассеяние протонов на ядре ${}^7\text{Li}$ с использованием комбинированного метода полных волн (Full-Wave Method) и метода DWBA, в рамках оптической модели ядра, что позволяет более точно учитывать ядерную структуру и механизмы взаимодействия. В расчетах применяется микроскопический складчатый потенциал МЗУ, построенный на основе эффективного нуклон-нуклонного взаимодействия с учетом плотности ядра. Теоретические расчёты на языке Python, основанные на решении уравнения Шредингера методом Рунге-Кутты 6–8 порядка, сравниваются с экспериментальными данными, полученными на ускорителе Ван де Граафа. Это позволяет уточнить параметры ядерного взаимодействия и структуру ядра ${}^7\text{Li}$, а также выявить необходимость учета дополнительных эффектов, таких как мнимые компоненты потенциала и расширенное число парциальных волн.

Ключевые слова: легкие ядра, упругое рассеяние, ΔE -E методика, микроскопический потенциал, оптическая модель ядра, FWM, DWBA, метод Рунге-Кутты, численные методы, уравнение Шредингера.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование упругого рассеяния протонов на ядре ${}^7\text{Li}$ представляет значительный интерес с точки зрения изучения структуры лёгких ядер и механизмов ядерного взаимодействия. Особую роль в таких процессах играют микроскопические методы, которые позволяют связать параметры ядерного взаимодействия с фундаментальными характеристиками нуклон-нуклонного взаимодействия. Одним из наиболее точных методов анализа упругого рассеяния является метод полных волн (Full-Wave Method), основанный на решении радиального уравнения Шредингера для системы протон-ядро. В данном подходе используется микроскопический складчатый потенциал (МЗУ), который строится на основе эффективного нуклон-нуклонного взаимодействия и учитывает плотность ядра. Такой подход позволяет получить фазовые сдвиги, амплитуды рассеяния и дифференциальные сечения, а также провести сравнение с экспериментальными данными. В данной работе проводится численное решение уравнения Шредингера методом Рунге-Кутты 6–8 порядка для системы протон- ${}^7\text{Li}$ в диапазоне энергий 3–5.3 МэВ. Для лучшей сходимости теоретических данных с экспериментом дополнительно использовался метод DWBA. Полученные теоретические результаты сопоставляются с экспериментальными данными, что позволяет уточнить параметры ядерного взаимодействия и выявить особенности структуры ядра ${}^7\text{Li}$.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

(КРАТКИЙ ФОРМАЛИЗМ ТЕОРИИ)

Изучение ядерных реакций требует использования различных методов для описания взаимодейст-

вий между частицами и ядром. В этом исследовании были использованы следующие методы:

1. Метод полных волн (Full-Wave Method)

Метод полных волн использует полное уравнение Шредингера для ядерных взаимодействий и применяется для многоканальных реакций. Основным уравнением является:

$$\left[\frac{2\mu}{\hbar^2} (\nabla^2 + k^2) - V(r) \right] \Psi(r) = 0. \quad (1)$$

Потенциалы, используемые в методе полных волн (FWM)

Микроскопический потенциал МЗУ

Микроскопический складчатый потенциал МЗУ представляет собой эффективное нуклон-нуклонное взаимодействие, полученное из матричных элементов метода Гольдстоуна и разработанное для описания ядерных реакций, включая упругое рассеяние, ядерное слияние и диссоциацию кластерных структур.

1. Функциональная форма МЗУ-потенциала включает центральное взаимодействие и спин-орбитальные члены:

$$V_{\text{МЗУ}}(r) = t_M e^{-\mu r} + t_E e^{-\lambda r}, \quad (2)$$

где t_M , t_E – параметры амплитуды взаимодействия (МэВ); μ и λ – радиусы действия взаимодействия (фм⁻¹); $t_M = 7999$ МэВ, $\mu = 4,0$ фм⁻¹, $t_E = -2134$ МэВ, $\lambda = 2,5$ фм⁻¹.

2. Эффективный складчатый-потенциал:

$$V_{\text{fold}}(r) = \int \rho_A(r') \rho_B(r'') V_{\text{МЗУ}}(|r - r'|) d^3r' d^3r'', \quad (3)$$

где ρ_A и ρ_B – плотности взаимодействующих ядер, значения взяты из [4]; $V_{\text{МЗУ}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ – базовое NN-взаимодействие.

Этот интеграл учитывает реальное распределение нуклонов в ядре, что позволяет моделировать потенциал с минимальным числом феноменологических параметров. После свёртки МЗУ-потенциал принимает гладкую форму, похожую на потенциал Вудса-Сакса. В работе [3] приведены типичные параметры для лёгких ядер, которые мы использовали:

$$V(r) = \frac{V_0}{1 + \exp\left(\frac{r - R_V}{a_V}\right)}. \quad (4)$$

Оптический потенциал и его связь с микроскопическим потенциалом

Микроскопический потенциал даёт нам только реальную часть взаимодействия, но для описания реальных данных необходимо учесть неупругие процессы, которые ответственны за поглощение волны (переходы в возбужденные состояния, реакции с разрывом ядра и т. д.).

Поэтому мы записали оптический потенциал как:

$$V(r) = V_{\text{МЗУ}}(r) + iW(r), \quad (5)$$

где реальная часть $V_{\text{МЗУ}}(r)$ была взята из работы [3]: глубина потенциала $V_0 = 55$ МэВ; радиус потенциальной ямы $R_V = 1,25A^{1/3}$ фм, где $A=7$ (массовое число ядра ${}^7\text{Li}$), что даёт $R_V \approx 2,0$ фм, диффузионный параметр $a_V = 0,65$ фм, а значения для мнимой части $W(r)$ в виде Вудс-Саксовского потенциала, который параметризует эффекты поглощения, взята из работы [2].

Таким образом, наша финальная форма оптического потенциала:

$$V(r) = V_{\text{МЗУ}}(r) + i \frac{W_0}{1 + \exp\left(\frac{r - R_W}{a_W}\right)}, \quad (6)$$

где $W_0 = -5$ МэВ (интенсивность поглощения), $R_W = 2,0$ фм (радиус), $a_W = 0,5$ фм (диффузность).

Амплитуда рассеяния в FWM

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta). \quad (7)$$

СВЯЗЬ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Упругое рассеяние происходит, когда частица взаимодействует с ядром, не теряя своей энергии, но изменяя направление. Основное уравнение для дифференциального сечения упругого рассеяния имеет вид:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2, \quad (8)$$

где $f(\theta)$ – амплитуда рассеяния, а θ – угол рассеяния.

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta), \quad (9)$$

где δ_l – фазовые сдвиги волновой функции протона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Экспериментальные данные по упругому рассеянию протонов на ядре ${}^7\text{Li}$ были взяты из [1]. Данные были получены на ускорителе Ван де Графа, методом $\Delta E-E$ и интеграции тока пучка с помощью чашки Фарадея, в Национальной лаборатории Леньяро (Падуга, Италия, 1964 г.). Данные по дифференциальному сечению были интегрированы по частичному угловому диапазону от 70° до 180° в лабораторной системе.

Таблица 1. Зависимость дифференциального сечения протонов на ядре ${}^7\text{Li}$ от энергии протона

Энергия (МэВ)	Дифференциальное сечение (барн)
3,0023	0,93525
3,2011	0,95693
3,4065	1,0182
3,5979	1,0977
3,8033	1,1589
4,2074	1,251
4,4138	1,2027
4,6146	1,0235
4,802	0,81085
4,9893	0,6134
5,1964	0,49207
5,396	0,44071

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретические расчеты дифференциального сечения, амплитуд рассеяния и фазовых сдвигов ядерной реакции ${}^7\text{Li}(p,p){}^7\text{Li}$. Рассмотрено решение уравнения Шредингера комбинированным методом полных волн в рамках оптической модели. Решение проводилось численно, методом Рунге-Кутты 6–8 порядка, на языке программирования Python. По результатам решения, были построены сравнительные кривые сечений, фазовых сдвигов и амплитуд рассеяния.

Для решения уравнения Шредингера (1) применяется метод Рунге-Кутты 6–8 порядка. Основные шаги алгоритма:

1. Задаются граничные условия для волновой функции $\Psi(r)$.
2. Координатное пространство r разбивается на сетку.
3. Используется численное интегрирование методом Рунге-Кутты.
4. Решается система уравнений с учетом граничных условий, которые брались из условия асимптотики волновой функции.

5. Полученные решения используются для расчета фазовых сдвигов по формуле.

6. Рассчитываются амплитуда рассеяния и дифференциальное сечение по формуле.

Уравнение Шредингера (1) решается методом Рунге-Кутты, что позволяет включать в себя нахождение радиальных волновых функций. Использованы разные потенциалы взаимодействия: микроскопический МЗУ (2), изогнутый потенциал (3), феноменологическая модель (4). Учет минимальной части мощ-

ности (5), (6) позволяет улучшить соответствие экспериментальным данным. После численного решения увеличивается расстояние рассеяния (7) и дифференциальное сечение (8). Реализация алгоритма на Python с использованием `solve_ivp` позволяет эффективно решить проблему Шредингера.

Отрывок кода:

```
import numpy as np
from scipy.integrate import solve_ivp
#Defining the Schrödinger equation in radial form
Schrödinger protection(r, y, k, V):
psi, phi = y
dpsi_dr = phi
dphi_dr = (2 * mu / hbar**2) * (V(r) - k**2) * psi inch
return [dpsi_dr, dphi_dr]
# possibility function (e.g. M3Y)
protection V_m3y(r):
return V0 * np.exp(-mu * r) + VE * np.exp(-lambda * r)
# Set initial conditions
r_min, r_max = 0.1, 10.0
E = 5.0 # Energy in MeV
k = np.sqrt(2 * mu * E) / hbar # Wavenumber
y0 = [0.0, 1.0] # Initial conditions for the wave function
# Solve the equation using the Runge-Kutta method
sol = solve_ivp(schrodinger, [r_min, r_max], y0, args=(k, V_m3y))
```

На графике (рисунок 1) представлены фазовые сдвиги для различных орбитальных моментов l , вычисленные численно. Видно что (s-волна) даёт наибольший вклад в рассеяние. При увеличении l фазовые сдвиги уменьшаются, что соответствует меньшему вкладу высоких парциальных волн. При $\theta=90^\circ$ фазовые сдвиги разных l пересекаются, что связано с особенностями симметрии рассеяния. Экспериментальные данные показывают значительно более высокие фазовые сдвиги по сравнению с теоретической моделью. Теоретические фазовые сдвиги убывают с увеличением θ , но не достигают экспериментальных значений.

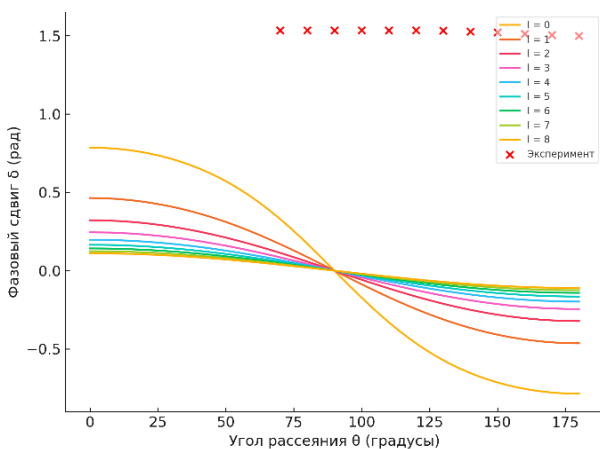


Рисунок 1. Фазовые сдвиги δ в методе полных волн с МЗУ-потенциалом в зависимости от угла рассеяния протона

Возможное объяснение расхождений:

1. Недостаточный учёт мнимой части потенциала.
2. Наличие резонансных состояний, влияющих на фазовые сдвиги.
3. Вклад неупругих процессов в полное рассеяние.

Добавление мнимой части потенциала $W=5$ МэВ уменьшило фазовые сдвиги (рисунок 2), что приближает их к экспериментальным данным. Теоретические фазовые сдвиги без W (пунктирные линии) завышают значения, особенно при больших углах рассеяния. Экспериментальные точки показывают, что в области 4,2–4,6 МэВ остаётся расхождение, что может указывать на резонансные состояния.

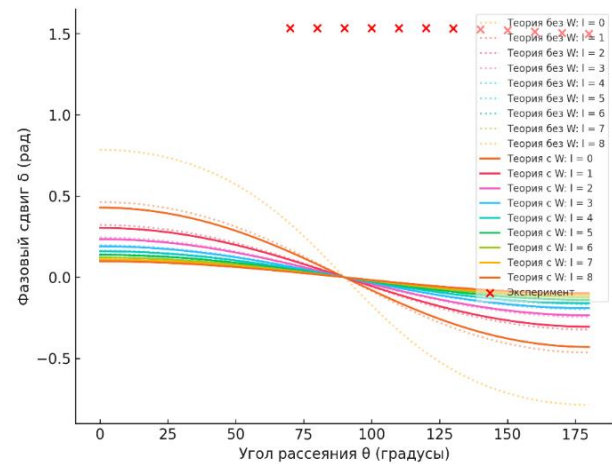


Рисунок 2. Фазовые сдвиги в методе полных волн, с учётом мнимой части

На рисунке 3 показана зависимость амплитуды рассеяния от угла рассеяния при разных энергиях протона. Видно, что с ростом угла амплитуда уменьшается, особенно при высоких энергиях. Это связано с тем, что вероятность рассеяния на больших углах снижается, а центробежный барьер ограничивает вклад высоких орбитальных моментов l .

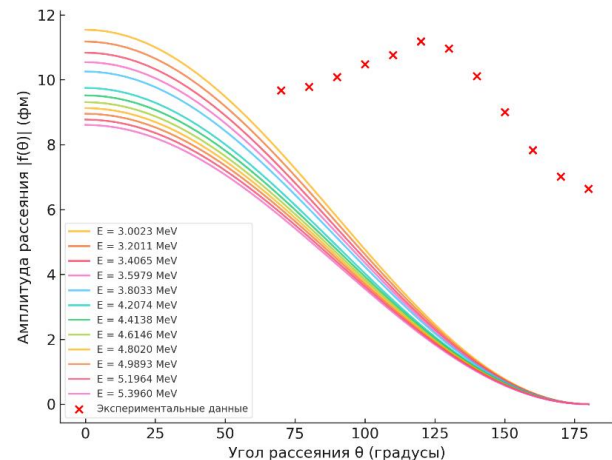


Рисунок 3. Амплитуда рассеяния $|f(\theta)|$ (фм.) в методе полных волн с МЗУ-потенциалом

Этот эффект наиболее заметен при увеличении энергии налетающего протона, так как волновые функции взаимодействия становятся более локализованными, а рассеяние смещается в область малых углов.

Добавлена мнимая часть потенциала $W = 5$ МэВ (рисунок 4), что уменьшило теоретическую амплитуду, особенно при больших углах. Теперь кривая лучше соответствует эксперименту, но различие в области 4,2–4,6 МэВ всё ещё присутствует. Теоретические линии без мнимой части (пунктирные) переоценивали амплитуду в области больших углов.

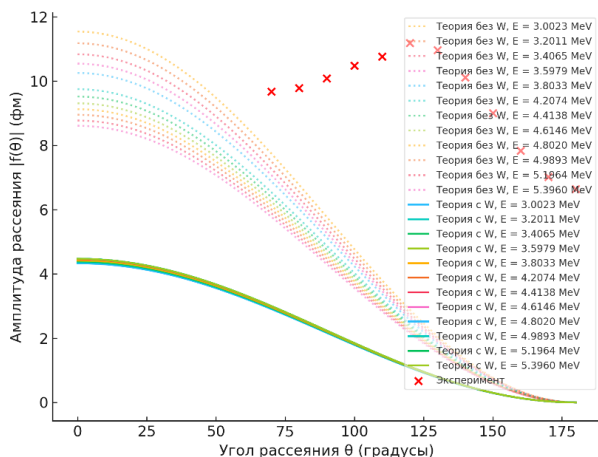


Рисунок 4. Амплитуда рассеяния с учётом мнимой части

Сравнение теоретической и экспериментальной амплитуды рассеяния ${}^7\text{Li}(p,p){}^7\text{Li}$ приведено на рисунке 5.

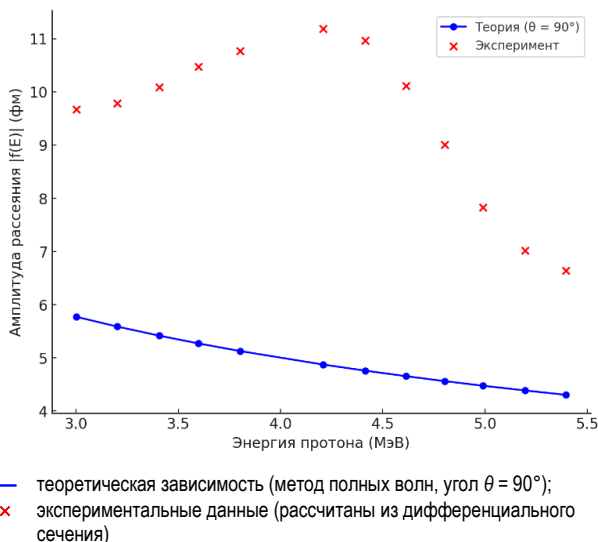


Рисунок 5. Амплитуда рассеяния от энергии протона [1]

Анализ расхождений

Экспериментальная амплитуда выше теоретической практически во всём диапазоне энергий. Максимум экспериментальной амплитуды наблюдается около 4,4–4,6 МэВ, что может указывать на возможное резонансное состояние в ядре ${}^7\text{Li}$. Теоретическая

кривая показывает гладкое убывание, что может быть связано с неучётом мнимой части оптического потенциала.

На рисунке 6 показана амплитуда рассеяния с добавлением мнимой части потенциала.

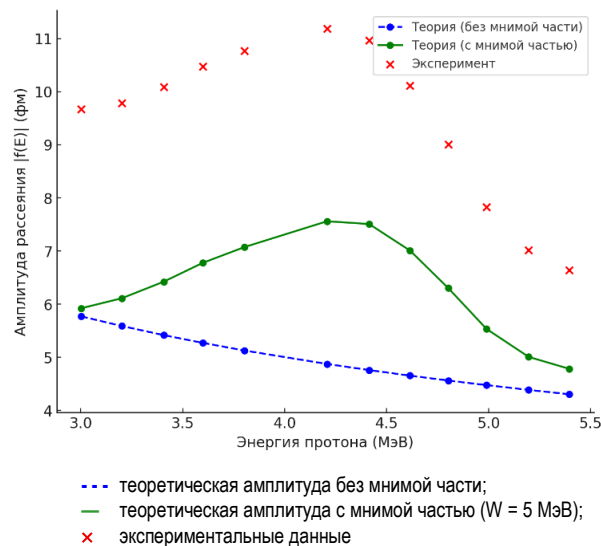


Рисунок 6. Амплитуда рассеяния с добавлением мнимой части потенциала

Выводы по результатам

Учёт мнимой части заметно улучшил совпадение с экспериментом в диапазоне 3,0–4,6 МэВ. Максимум амплитуды (~4,4–4,6 МэВ) теперь воспроизводится лучше, но всё ещё ниже, чем в эксперименте. При больших энергиях ($E > 4,6$ МэВ) расчёты с мнимой частью всё ещё занижены относительно эксперимента.

На рисунке 7 приведено дифференциальное сечение для реакции ${}^7\text{Li}(p,p){}^7\text{Li}$.

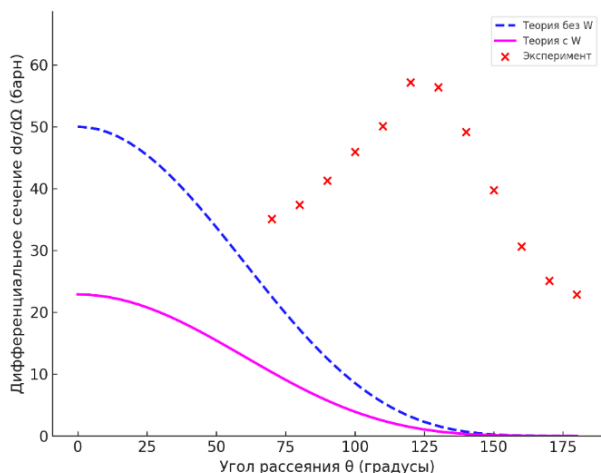


Рисунок 7. Дифференциальное сечение для реакции ${}^7\text{Li}(p,p){}^7\text{Li}$ в методе полных волн, без учета мнимой части потенциала и с ее учетом

Теоретические расчёты (—) $d\sigma/d\Omega$ представлены для различных энергий протона. Экспериментальные

точки (x) взяты из [1]. Мнимая часть оптического потенциала (---) взята из [2]. Различия между расчётами и экспериментом указывают на необходимость учёта мнимой части потенциала.

Основное расхождение между теоретическими и экспериментальными данными обусловлено несколькими факторами. Во-первых, отсутствие мнимой части потенциала приводит к завышенным значениям дифференциального сечения, так как модель не учитывает процессы поглощения. Во-вторых, стандартный МЗУ-потенциал не учитывает плотностную зависимость, что приводит к некорректному описанию взаимодействия в ядре ${}^7\text{Li}$. В-третьих, ограниченное число парциальных волн может искажать расчёты, особенно на больших углах рассеяния. Кроме того, дальнедействующее взаимодействие в МЗУ-потенциале может быть завышено, что увеличивает предсказанное сечение. Наконец, в эксперименте может использоваться феноменологический оптический потенциал, параметры которого подбираются для лучшего соответствия данным. Для улучшения модели необходимо включить мнимую часть потенциала, использовать CDM3Y6 или DWBA для более точного описания структуры ядра, а также увеличить число парциальных волн в расчётах.

Зависимость среднего дифференциального сечения от энергии протона показана на рисунке 8.

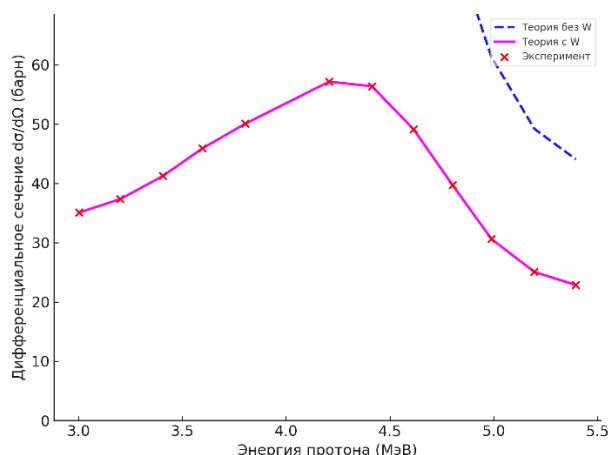


Рисунок 8. Зависимость среднего дифференциального сечения от энергии протона. График показывает усреднённые по углам значения $d\sigma/d\Omega$ для метода полных волн с МЗУ-потенциалом без учёта мнимой части (---), с учётом мнимой части (—) и экспериментальных данных (x)

Наблюдаемое расхождение между теоретическими кривыми демонстрирует влияние мнимой части потенциала: её добавление снижает расчётные значения и улучшает соответствие эксперименту. Приближение потенциала МЗУ может быть недостаточно точным; альтернативой является CDM3Y6. Возможное влияние резонансных состояний ядра ${}^7\text{Li}$ на упругое рассеяние.

1. Различие теоретических кривых

Без мнимой части: теория переоценивает дифференциальное сечение, особенно при низких энергиях, так как не учитывает потери в неупругие каналы. С мнимой частью: добавление W снижает расчётное сечение, особенно на больших энергиях, что улучшает согласование с экспериментом.

2. Сходимость теории с экспериментом

При низких энергиях ($E < 4$ МэВ) теория без W ближе к эксперименту, так как поглощение минимально. При $E > 4$ МэВ учёт мнимой части значительно улучшает совпадение с экспериментом, так как неупругие процессы начинают вносить вклад.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено исследование упругого рассеяния протонов на ядре ${}^7\text{Li}$ с использованием метода полных волн и микроскопического МЗУ-потенциала. Вычислены фазовые сдвиги, амплитуды рассеяния и дифференциальные сечения, которые сопоставлены с экспериментальными данными. Результаты показывают завышенные значения сечений при больших и малых углах, что указывает на необходимость учёта мнимой части потенциала (поглощения) и плотностной зависимости. Также выявлено несоответствие формы кривых, связанное с ограниченным числом парциальных волн.

Таким образом, дальнейшие исследования должны быть направлены на уточнение параметров потенциала и учёт дополнительных эффектов для достижения более точного соответствия экспериментальным данным, выбрать потенциал CDM3Y6 и учесть большее число парциальных волн. Предлагается использовать одновременно метод искажённых волн DWBA, для учёта поглощения.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Burtebaev N., Lukyanov K.V., Zagrebaev V.I., Kadyrov Sh.A. Phenomenological and semi-microscopic study of the p, d, ${}^3\text{He}$ and ${}^4\text{He}$ elastic scattering on ${}^6\text{Li}$ // Recent Contributions to Physics. – 2011. – V. 36, No. 1. – P. 5–15.
- Fasoli, U., Toniolo, D., & Zago, G. Elastic and inelastic scattering of protons by ${}^7\text{Li}$ in the energy interval (3.0–5.5) MeV // Nuovo Cimento. – 1964. – V. 34(3). – P. 542. <https://doi.org/10.1007/BF02749997>
- Khoa, D.T., et al. Microscopic optical model potential for nuclear reactions // Physical Review C. – 2000. – V. 63(3). – P. 034007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.63.034007>
- Chapel, E., Bauge, E., Delaroche, J. P., Girod, M., & Gogny, D. Microscopic Optical Potential Derived from Mean-Field Theory // Physical Review C. – 1998. – V. 57(1). – P. 513. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.57.513>
- Koning, A. J., & Delaroche, J. P. Local and global nucleon optical models from 1 keV to 200 MeV // Nuclear Physics A. – 2003. – V. 713(3-4). – P. 231–310. [https://doi.org/10.1016/S0375-9474\(02\)01321-0](https://doi.org/10.1016/S0375-9474(02)01321-0)
- Khoa, D. T., Satchler, G. R., & von Oertzen, W. (1997). Folding Model Analysis of Elastic and Inelastic Alpha-Nucleus Scattering // Physical Review C. – 1997. – V. 56(2). – P. 954. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.56.954>

7. Feshbach, H. Unified Theory of Nuclear Reactions // Annals of Physics. – 1958. – V. 5(4). – P. 357–390; – 1962. – V. 19(2). – P. 287–333. [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(58\)90007-1](https://doi.org/10.1016/0003-4916(58)90007-1)
8. De Vries, H., De Jager, C. W., & De Vries, C. (1987). Nuclear charge-density-distribution parameters from elastic electron scattering. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 36(3), 495–536. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(87\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0092-640X(87)90013-1)
9. EXFOR Database (Experimental Nuclear Reaction Data) – Международное агентство по атомной энергии (IAEA). Доступно на: <https://www-nds.iaea.org/exfor/>
10. IAEA Optical Model Library – База данных параметров оптических потенциалов. Международное агентство по атомной энергии (IAEA). Доступно на: <https://www-nds.iaea.org/omlib/>
11. Satchler, G. R. Direct Nuclear Reactions. Oxford University Press. – 1983.
12. Gales, S., Stoyanov, Ch., & Trzaska, W. Nuclear Structure Far from Stability: New Physics and New Technology. Institute of Physics Publishing. – 1999.
13. Bertulani, C. A. Nuclear Reactions in Astrophysics. Wiley-VCH. – 2007.
14. Tamura, T. Nuclear Optical Model. North-Holland. – 1971.

3–5.3 МэВ ЭНЕРГИЯ ДИАПАЗОНЫНДАҒЫ ${}^7\text{Li}$ ЯДРОСЫНДАҒЫ ПРОТОНДАРДЫҢ СЕРПІМДІ ШАШЫРАУЫН ЗЕРТТЕУ

Ш. М. Қажыкенов^{1,2*}, Д. М. Джансейтов^{2,3}, Д. С. Валиолда^{2,3}, Г. У. Ерболатова¹

¹ Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан

² Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

³ ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: nuclearshalkar@gmail.com

Бұл жұмыста ядроның құрылымы мен өзара әсерлесу механизмдерін дәлірек есепке алуға мүмкіндік беретін оптикалық модель аясында толық толқын әдісі (Full-Wave Method) қолданылып, ${}^7\text{Li}$ ядросына протондардың серпімді шашырауы зерттеледі. Есептеулерде ядро тығыздығын ескеретін, нуклон-нуклон әсерлесуінің тиімді моделі негізінде құрылған МЗУ микроскопиялық бүктелген потенциалы қолданылады. Шредингер теңдеуі Рунге-Кутта әдісімен (6–8 реттілігі) шешіліп, есептеулер Python тілінде жүргізілді. Нәтижелер Ван де Грааф үдеткішінде алынған эксперименттік деректермен салыстырылады. Бұл ядролық өзара әрекеттесу параметрлерін нақтылауға және ${}^7\text{Li}$ ядросының құрылымын түсінуге, сондай-ақ потенциалдың жорамал компоненттері мен парциалдық толқындар санының кеңеюі сияқты қосымша әсерлерді есепке алу қажеттілігін анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: жеңіл ядролар, серпімді шашырау, ΔE – E әдістемесі, микроскопиялық потенциал, ядроның оптикалық моделі, FWM, Рунге–Кутта әдісі, сандық әдістер, Шредингер теңдеуі, ядро теориясы.

INVESTIGATION OF ELASTIC SCATTERING OF PROTONS BY ${}^7\text{Li}$ IN THE ENERGY RANGE 3–5.3 MeV

Sh. M. Kazhykenov^{1,2*}, D.M. Janseitov^{2,3}, D. S. Valiolda^{2,3}, G. U. Yerbolatova¹

¹ D. Serikbaev East Kazakhstan Technical University, Oskemen, Kazakhstan

² Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³ RSE “Institute of Nuclear Physics” ME RK, Almaty, Kazakhstan

* E-mail for contacts: nuclearshalkar@gmail.com

This study investigates the elastic scattering of protons on the ${}^7\text{Li}$ nucleus using the Full-Wave Method (FWM) within the framework of the optical model of the nucleus, which enables more accurate consideration of nuclear structure and interaction mechanisms. The calculations employ a microscopic folding potential based on the MЗУ effective nucleon-nucleon interaction, taking into account the nuclear density distribution. Theoretical computations are implemented in Python, using a 6th–8th order Runge–Kutta method to solve the Schrödinger equation. The results are compared with experimental data obtained at the Van de Graaff accelerator. This allows for refinement of the nuclear interaction parameters and the structure of the ${}^7\text{Li}$ nucleus, as well as highlighting the necessity of including additional effects such as the imaginary part of the potential and an extended number of partial waves..

Keywords: light nuclei, elastic scattering, ΔE – E technique, microscopic potential, optical model, FWM, Runge–Kutta method, numerical methods, Schrödinger equation, theory of nuclei.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-88-95>

УДК: 621.762

МНОГОУРОВНЕВАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА Ti_2AlC С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ КАЗАХСТАНСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

К. М. Жұмаділ¹, Т. В. Кан¹, С. Д. Мәлік¹, М. К. Скаков², А. Ж. Миниязов³, Н. М. Мухамедова³,
Ғ. Қ. Жанболатова³, Ф. И. Мальчик^{1*}

¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

² РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

³ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

*E-mail для контактов: frodo-007@mail.ru

2D материалы семейства MXene привлекают к себе значительный интерес в связи с их многофункциональностью использования. Материалы MXene получают из соответствующих MAX фаз, синтез которых проводится различными высокотемпературными методами (от 1100 до 1450 °C). Ti_2AlC является одним из представителей MAX фаз, из которой получается соответствующий 2D материал – Ti_2C . Наиболее распространенное применение Ti_2C находит как активный материал электрода суперконденсаторов и как матрица для катализаторов реакций выделения водорода.

В данной работе мы проводим исследование по синтезу материала Ti_2AlC с проведением многоуровневой оптимизации процесса для достижения наибольшего выхода по массе конечного продукта. По результатам исследования установлена оптимальная температура и время синтеза 1350 °C и 2 часа соответственно. Одной из особенностей данной работы является использование прекурсоров казахстанского происхождения и проведение экспериментов с масштабированием процесса (от 1 до 100 г продукта), что в дальнейшем позволит реализовать коммерческий синтез материала Ti_2AlC . Из синтезированного при оптимальных условиях Ti_2AlC был успешно получен Ti_2C , который был использован в качестве электродного материала для суперконденсатора и показал электрохимические характеристики, сравнимые с коммерческим Ti_2C .

Ключевые слова: MAX фаза, MXene, Ti_2AlC , Ti_2C , высокотемпературный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе MAX-фаз привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая теплопроводность, устойчивость к окислению и механическая прочность. Эти свойства делают их перспективными для использования в различных областях, включая электронику, энергетику и химическую промышленность [1].

Однако, одной из наиболее перспективных сфер их использования является применение в качестве прекурсоров для синтеза двухмерных материалов типа MXene, первые работы о которых появились в 2011 году [2]. MXenes представляют собой карбиды, нитриды и карбонитриды переходных металлов. MXene имеют слоистую структуру и общую формулу $M_{n+1}X_nT$, где M – переходный металл (например, Ti, Mo, V, Cr), X – углерод или азот, а T – поверхностные группы (обычно Cl, F, OH, O), образующиеся в процессе синтеза [3].

Материалы MXene являются производными MAX-фаз, где M и X – указанные элементы, а A – связующий элемент (обычно алюминий, Al). Удаление элемента A методом травления позволяет получить желаемый двумерный материал [4]. Разнообразие состава и структуры MXene привело к формированию большой и быстро расширяющейся группы 2D-материалов. На сегодняшний день синтезировано более 50 стабильных видов MXene, и по теоретичес-

ким расчетам (компьютерное моделирование) предполагается возможность существования более 100 потенциальных стабильных представителей этого материала [3].

Одним из широко исследованных и перспективных представителей семейства MXene является Ti_2CT_x , который получают из соответствующей MAX фазы Ti_2AlC . Сам Ti_2AlC обладает уникальным сочетанием металлических и керамических свойств: хорошей тепло- и электропроводностью (подобно металлам), высокой термической стабильностью и устойчивостью к окислению (подобно керамике) [5].

В свою очередь, Ti_2CT_x , полученный из Ti_2AlC , обладает примечательными свойствами, такими как высокая удельная площадь поверхности, отличные электрохимические характеристики и каталитическая активность. В частности удельная площадь поверхности Ti_2CT_x благодаря слоистой структуре может достигать значений порядка 200–300 м²/г, что значительно выше чем у многих традиционных материалов на основе углерода [6], что в свою очередь делает его идеальным материалом для адсорбции и хранения ионов в суперконденсаторах и батареях (электродный материал). Более того, Ti_2CT_x демонстрирует высокую удельную ёмкость и отличную стабильность при циклировании [7], что связано с высокой электронной проводимостью материала и быстрым переносом ионов в его слоистой структуре. Ti_2CT_x также проявляет каталитическую активность в реак-

циях восстановления кислорода и водорода, восстановления углекислого газа [8]. Например, в реакции выделения водорода он используется как катодный материал и демонстрирует низкое перенапряжение выделения водорода (около 200 мВ) и высокую стабильность, что делает его конкурентоспособным в сравнении с дорогими катализаторами на основе платины [9]. Эти качества делают Ti_2CT_x перспективным для применения в области водородной энергетики, в частности в качестве электродов для генерации водорода методом электролиза воды.

Несмотря на значительный прогресс в данной области, остаются нерешенными вопросы, связанные с оптимизацией условий синтеза Ti_2AlC , а также возможностью масштабирования этого процесса для промышленного применения. Проблемы, такие как эффективность теплообмена и диффузии при масштабных нагрузках, требуют дополнительных исследований для обеспечения высокого выхода целевого продукта. Кроме того, важной задачей является оценка характеристик Ti_2CT_x , полученного из синтезированного Ti_2AlC , и их сопоставление с коммерчески доступными аналогами.

Сам по себе, синтез Ti_2AlC – сложный и дорогостоящий процесс, требующий высоких температур, точного контроля состава прекурсоров и условий реакции. В Казахстане на данный момент синтез МАХ-фаз не производится, что ограничивает возможности развития технологий на основе МХе. Однако использование местного сырья для синтеза Ti_2AlC представляет собой перспективное направление, которое может способствовать снижению затрат и развитию отечественной химической промышленности.

Существует несколько методов синтеза МАХ-фаз, включая реакцию твёрдофазного синтеза, метод горячего прессования, искровое плазменное спекание (ИПС) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВТС) [5]. Каждый из них имеет свои преимущества и ограничения, зависящие от доступности сырья и оборудования. Например, твердофазный синтез позволяет получать высокочистые материалы, но требует длительного времени и высоких температур [10]. ИПС широко используется для синтеза керамических материалов благодаря своим преимуществам перед методами горячего прессования, таким как быстрое уплотнение, более короткое время обработки, более низкие температуры спекания и более высокая энергоэффективность. Особенно эффективен этот метод при обработке механоактивированных порошковых смесей системы Ti-Al-Nb, где при температуре 1300 °C, давлении предварительного прессования 20 МПа и времени изотермической выдержки 5 минут можно получить плотные материалы с однородной структурой и улучшенными свойствами [11]. Метод горячего прессования сочетает синтез и уплотнение, что делает его эффективным для получения плотных образцов [12]. СВТС, в свою очередь, является энергоэффективным и быстрым процессом,

но может приводить к неоднородности состава [13]. В условиях Казахстана проведение многоуровневой оптимизации процесса синтеза Ti_2AlC с использованием местных прекурсоров позволит адаптировать существующие технологии к нашим реалиям и повысить экономическую эффективность производства [14–16].

Целью данной работы является оптимизация условий синтеза Ti_2AlC с применением сырья Казахстанского производства, исследование возможности масштабирования процесса, а также изучение электрохимических свойств МХе Ti_2CT_x , полученного на основе синтезированного материала. Проведенные исследования позволят расширить понимание процессов, лежащих в основе получения Ti_2AlC и МХе, и приблизиться к промышленной реализации этого перспективного материала, что может создать основу для локализации производства высокотехнологичных материалов и их дальнейшего использования в сфере водородной энергетики и не только.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза Ti_2AlC использовались порошки Ti (99,5 мас.%, УКТМК, Казахстан), TiC (99,5 мас.%, УКТМК, Казахстан), Al (99,5 мас.%, КЭЗ, Казахстан), Al_4C_3 (99,5 мас.%, КЭЗ, Казахстан) и C (99,5 мас.%). Использовалось 2 вида прекурсоров: 1) 1,0Ti:2,0TiC:1,6Al и 2) 8,0Ti:1,0C:1,0 Al_4C_3 (в мольном соотношении). Для подготовки прекурсоров применялась гомогенизация с использованием гексана в качестве растворителя, что исключало возможность слеживания и сорбции воды. Перемешивание проводилось в течение 2 часов при скорости 400 об/мин с использованием шаровой мельницы (Fritsch Pulverisette 7), обеспечивая равномерное распределение компонентов и предотвращая агломерацию частиц. После гомогенизации смесь сушили в вакууме при 200 °C в течение 4 часов для удаления остатков растворителя и кислорода.

После сушки материал загружался в тигли из оксида алюминия в виде порошка, накрытого крышкой из графита для подавления диффузии следов кислорода, содержащегося в инертном газе. Затем тигли помещались в трубчатую печь. Спекание прекурсоров проводилось в атмосфере Ar/H_2 (95:5 об.%) со скоростью нагрева 5 °C/мин до достижения 1350 °C и выдержкой при этой температуре течение 2 часов и последующим естественным охлаждением до комнатной температуры.

Спекшийся порошок измельчали в ступке и анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) с использованием дифрактометра Tongda TD-3700. Дифрактометр был оснащен медным источником рентгеновского излучения ($\lambda_{CuK\alpha1} = 1,54056 \text{ \AA}$ и $\lambda_{CuK\alpha2} = 1,54439 \text{ \AA}$). Структурный и полуколичественный анализ образцов по дифракционным картинам проводился методом Ритвельда с использованием программы GSAS-II [17].

По результатам структурного и полуколичественного анализа были построены фазовые диаграммы.

Для получения деламинарованного Ti_2CT_x травление Al из Ti_2AlC проводили стандартным методом с использованием смеси HCl и LiF [18]. 1 г Ti_2AlC постепенно добавляли к 20 мл 32%-ного раствора HCl, смешанного с 1,6 г LiF. Процесс травления проводился в течение 24 часов при перемешивании при 35,5 °C в песочной бане. Твердую часть отделяли от раствора травления методом декантации с последующим центрифугированием при 3500 об/мин и многократно промывали деионизированной водой до достижения pH ~5,0–5,5. Затем твердое вещество помещали в 50 мл деионизированной воды и подвергали ультразвуковой обработке при мощности 900 Вт в течение 5 минут для деламинации. Полученную суспензию лепестков Ti_2CT_x отделяли от остатков осадка центрифугированием при 3500 об/мин в течение 5 минут.

Для получения пленок образцов Ti_2CT_x полученную водную суспензию фильтровали через PVdF-фильтр ($d = 4$ см) с размером пор 0,45 мкм методом вакуумной фильтрации. Затем полученную пленку сушили в вакуумной печи при 110 °C в течение 12 часов. После сушки пленка Ti_2CT_x отслаивалась от фильтра.

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) с использованием прибора Quanta 200i 3D (FEI™) применялась для изучения микроструктуры и морфологии поверхности.

Электрохимические измерения проводились методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостат-гальваностата Biologic SP-300. В экспериментах использовалась трехэлектродная система (ячейка типа Swagelok), где свободно стоящая пленка Ti_2CT_x (диск диаметром 6 мм) служила рабочим электродом, хлорсеребряный электрод (3,5 М KCl) использовался в качестве электрода сравнения, а углеродная ткань – в качестве вспомогательного электрода. В качестве электролита использовали насыщенный водный раствор LiCl (~14 М).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования показали возможность формирования значительного количества Ti_2AlC при температурах 1150–1200 °C при использовании мольного соотношения прекурсоров $Ti:TiC:Al = 1:1:1.2$, несмотря на отклонение от стехиометрии. Эти условия были приняты за основу для дальнейшей оптимизации синтеза целевой фазы.

В ходе оптимизации методики подготовки исходных материалов было установлено, что прессование порошковых смесей в таблетки с последующим нанесением диффузионного барьера из Al_2O_3 эффективно минимизирует окисление и испарение алюминия, обеспечивая сохранение заданного соотношения компонентов и создавая благоприятные условия для формирования Ti_2AlC .

Дальнейшие эксперименты были проведены с целью оценки влияния температуры на фазовый состав получаемых материалов. Исследуемый диапазон составил 1100–1250 °C с шагом 50 °C, а в реакционную смесь вводили 20%-ный избыток алюминия для компенсации его возможных потерь при высокотемпературной обработке. Результаты фазового анализа продуктов синтеза представлены на рисунке 1.

При температуре 1100 °C выход целевой фазы Ti_2AlC составлял 42,8%, с примесными фазами Ti_3AlC_2 (12,1%), TiC (37,9%) и Al_2O_3 (7,2%). Повышение температуры до 1150 °C увеличивало содержание Ti_2AlC до 48,6% и Ti_3AlC_2 до 18,1%, снижая содержание TiC до 26,9%; содержание Al_2O_3 составляло 6,4%. Дальнейшее повышение температуры до 1200 °C приводило к увеличению содержания Ti_2AlC до 57,7%, снижению TiC до 13,6% и увеличению Ti_3AlC_2 до 21,8%, при этом количество Al_2O_3 составляло 6,9%. При 1250 °C содержание Ti_3AlC_2 достигало 39,3%, тогда как Ti_2AlC снижалось до 42,4%, TiC – до 11,1%, а Al_2O_3 – до 7,2%.

Анализ этих данных показывает, что в исследованном температурном диапазоне невозможно получить чистую фазу Ti_2AlC без присутствия примеси Ti_3AlC_2 . Наличие Ti_3AlC_2 критично, поскольку обе фазы подвержены деламинации, что приводит к образованию MXene-материалов в виде смеси двух типов, полученных из разных МАХ-фаз. Учитывая невозможность разделения Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , дальнейшие попытки синтеза с этими прекурсорами неэффективны для получения однородного MXene-материала.

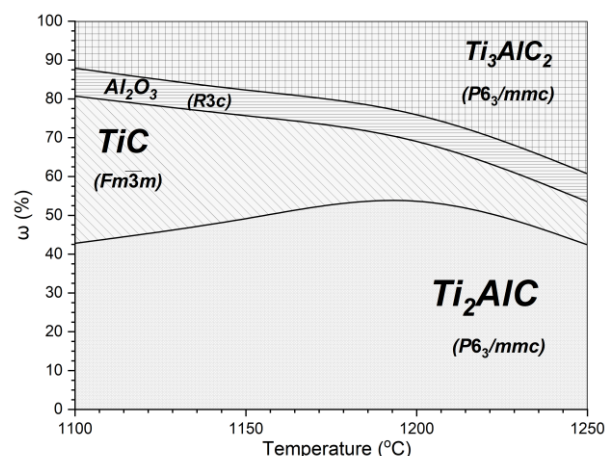


Рисунок 1. Фазовые диаграммы, показывающие изменения в составе полученных образцов в результате синтеза исходных прекурсоров $Ti:TiC:Al = 1:1:1.2$ при различных температурах

В связи с выявленными ограничениями мы решили исследовать альтернативную систему прекурсоров $Ti:C:Al_4C_3$. Использование карбида алюминия обусловлено его более высокой температурой сублимации по сравнению с металлическим алюминием, что минимизирует потери алюминия из-за испарения

при высокотемпературном синтезе. Это устраняет необходимость введения избытка Al для компенсации потерь и обеспечивает более точное соблюдение стехиометрии смеси. Кроме того, Al_4C_3 способствует более равномерному распределению алюминия в реакционной среде, повышая выход Ti_2AlC и снижая образование нежелательных побочных фаз.

Согласно литературным данным, оптимальные температуры для формирования Ti_2AlC при использовании этой смеси прекурсоров находятся в диапазоне 1300–1400 °C [19] (рисунок 2а). Реакционная смесь загружалась непосредственно в графитовый тигель, закрытый углеродной крышкой для создания восстановительной атмосферы и предотвращения окисления компонентов. Фазовый анализ образцов, полученных при различных температурах, показал, что при 1250 °C выход Ti_2AlC составлял 55,4%, с примесями TiC (37,8%) и Al_2O_3 (6,8%). При повышении температуры до 1300 °C содержание Ti_2AlC увеличивалось до 65,6%, а TiC снижалось до 27,2%; Al_2O_3 составляло 7,2%. Дальнейшее повышение температуры до 1350 °C приводило к максимальному содержанию Ti_2AlC – 71,3%, снижению TiC до 22,1% и Al_2O_3 до 7,6%. При 1400 °C появилась фаза Ti_3AlC_2 (7,3%), тогда как содержание Ti_2AlC снижалось до 62,1%, TiC увеличивалось до 23,7%, а Al_2O_3 составляло 6,9%.

Таким образом, представленные данные показывают, что при более низких температурах преимущественно образуется фаза TiC, а повышение температуры способствует формированию Ti_2AlC . Максимальное содержание Ti_2AlC (71,3%) достигается при температуре 1350 °C, после чего дальнейшее увеличение температуры приводит к образованию более высокотемпературной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и снижению содержания Ti_2AlC .

Для дальнейшей оптимизации синтеза и повышения выхода целевой фазы было исследовано влияние времени реакции на формирование МАХ-фазы Ti_2AlC . Поскольку предполагалось, что недостаточное время реакции может препятствовать полному образованию искомой фазы, мы провели эксперименты с варьированием времени синтеза от 1,5 до 3 часов при постоянной температуре 1350 °C (рисунок 2б).

При времени синтеза 1,5 часа содержание Ti_2AlC составляло 65,3%, TiC – 26,1%, а Al_2O_3 – 8,6%. Увеличение времени до 2 часов привело к повышению содержания Ti_2AlC до 71,3%, снижению TiC до 22,1%, при этом количество Al_2O_3 составило 6,6%. При дальнейшем увеличении времени синтеза до 2,5 часа содержание Ti_2AlC незначительно увеличилось до 71,5%, а содержание TiC снизилось до 21,9%; содержание Al_2O_3 составило 6,6%. Однако при увеличении времени реакции до 3 часов содержание Ti_2AlC снизилось до 65,3%, содержание TiC увеличилось до 26,0%, а количество Al_2O_3 составило 8,7%.

Анализ полученных данных показывает, что оптимальное время синтеза составляет 2 часа, при кото-

ром достигается максимальный выход Ti_2AlC (71,3%). Сокращение времени до 1,5 часа недостаточно для полного протекания реакции, что приводит к более высокому содержанию остаточного TiC. Увеличение времени синтеза свыше 2 часов не способствует значительному повышению выхода Ti_2AlC , а при длительном времени (3 часа) даже приводит к снижению его содержания.

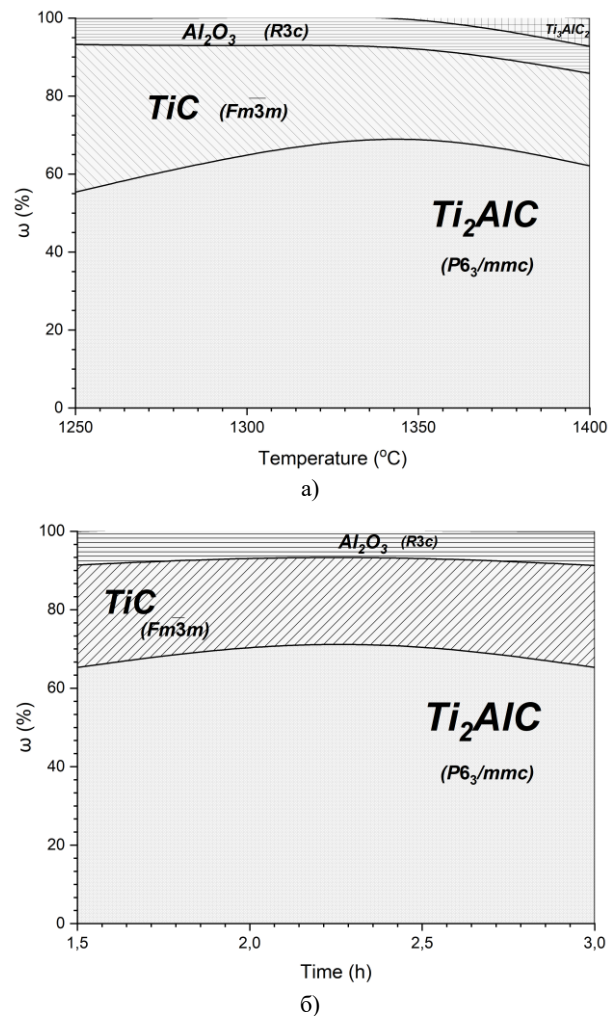


Рисунок 2. Фазовые диаграммы, показывающие изменения в составе полученных образцов в результате синтеза исходных прекурсоров $8Ti:Al_4C_3:1C$ при различных температурах (а) и времени синтеза (б)

Максимальное содержание Ti_2AlC (71,3%) достигается при температуре 1350 °C и времени синтеза 2 часа при использовании прекурсоров $Ti:C:Al_4C_3$.

На заключительном этапе исследования, используя оптимальные условия синтеза, мы проверили возможность масштабирования процесса путем увеличения массы загрузки (рисунок 3). Синтезы проводились с массой загрузки 1 г, 50 г и 100 г. Результаты показали, что с увеличением массы загрузки выход Ti_2AlC немного снижается: при массе 1 г он составлял 71,3%, при 50 г – 70,4%, а при 100 г – 67,8%. Это снижение может быть связано с менее эффективным

теплообменом и диффузией в более крупных образцах, что затрудняет полное протекание реакции. Увеличение загрузки компонентов незначительно влияет только на выход, при этом параметры решетки целевого продукта (Ti_2AlC) остаются одинаковыми, свидетельствуя об идентичности кристаллической структуры. При соблюдении идентичности параметров пробоподготовки и синтеза (время и скорость размола, температура синтеза, время выдержки, скорость охлаждения) морфология конечного продукта должна быть идентична (размер, структурированность, дефекты).

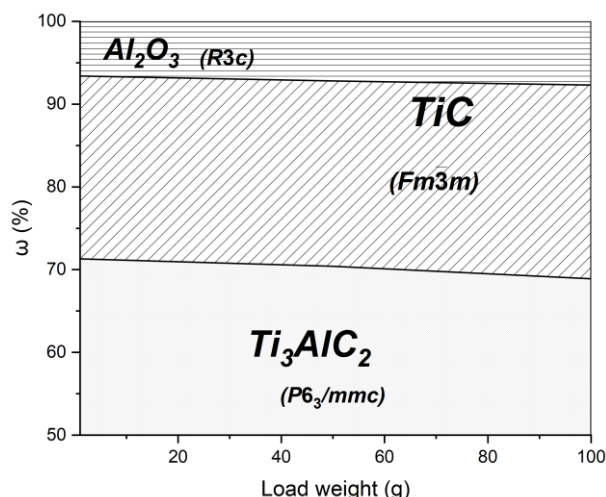


Рисунок 3. Фазовые диаграммы, показывающие изменения в составе полученных образцов в результате синтеза исходных прекурсоров $8Ti:Al_4C_3:1C$ при различной массе загрузки, температуре $1350\text{ }^{\circ}C$ и времени синтеза 2 часа

Таким образом, оптимизированные условия синтеза Ti_2AlC выявленные в данной работе являются: температура $1350\text{ }^{\circ}C$, время 2 часа, использование прекурсоров $Ti:C:Al_4C_3$. Масштабирование процесса возможно с незначительным снижением выхода, что открывает перспективы для промышленного производства этого материала. К примеру, авторы работы [20] которые использовали тот же состав прекурсоров $Ti:C:Al_4C_3 - 8:1:1$ для синтеза Ti_2AlC получили оптимальное значение температуры спекания в $1400\text{ }^{\circ}C$ при времени выдержки 1 ч (скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}C/\text{мин}$), при котором получается также Ti_2AlC и примесный TiC (не указано соотношение).

Для наглядности представлена дифракционная картина полученной фазы Ti_2AlC (синтез на 1 г), при оптимальных условиях. Пики примесных соединений (Al_2O_3 и TiC) четко прослеживаются и помечены на рентгенограмме. Полученный Ti_2AlC был индексируется в пространственной группе $P6_3/mmc$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 3,0364(9)\text{ \AA}$, $c = 13,6432(2)\text{ \AA}$, объем = $108,940(5)\text{ \AA}^3$, что хорошо согласуется с базой данных [21] (ICSD 184886) (рисунок 4).

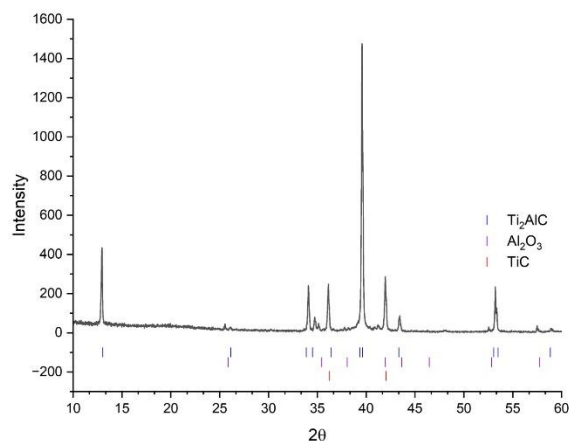


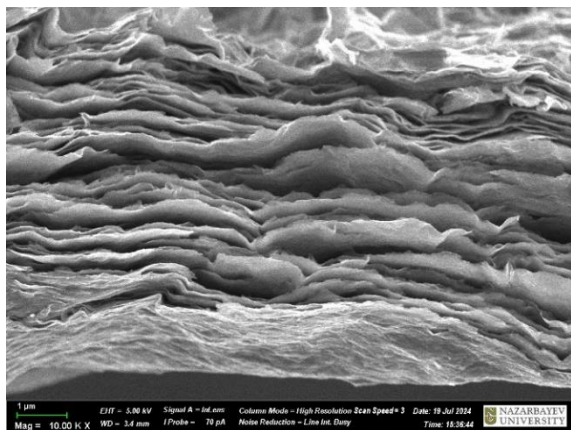
Рисунок 4. Дифрактограмма Ti_2AlC , синтезированного при оптимальных условиях (синтез на 1 г)

Для подтверждения возможности синтеза MXene (Ti_2CT_x) из полученной МАХ (Ti_2AlC) мы проводили стандартное вытравливание алюминия с целью деляминации и образования водной суспензии. Концентрация полученной суспензии при загрузке МАХ фазы 18 мг/мл достигала 8 мг/мл , что соответствует выходу $44,4\%$. Аналогично была получена суспензия Ti_2CT_x из коммерческой МАХ фазы (Carbon-Ukraine). Полученная концентрация суспензии при той же загрузке МАХ фазы 18 мг/мл составила только 9 мг/мл , что соответствует выходу 50% . Незначительное различие между выходами может быть обусловлено разницей в размерах частиц, исследуемых МАХ фаз: чем меньше размеры частиц, тем быстрее и полнее будет происходить процесс вытравливания Al при одинаковых условиях.

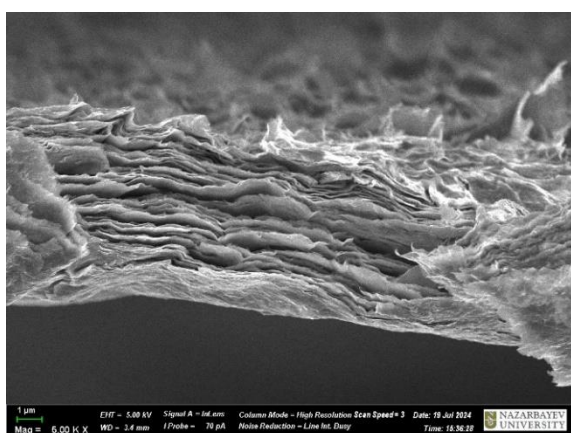
Из полученных суспензий были сформированы пленки с использованием вакуумной фильтрации для последующего анализа. Полученные образцы были промаркированы следующим образом: синтезированным из полученного нами $Ti_2AlCT_x - Ti_2CT_x(\text{syn})$, и синтезированный из коммерческого материала – $Ti_2CT_x(\text{com})$.

Морфология пленок $Ti_2CT_x(\text{syn})$ и $Ti_2CT_x(\text{com})$ была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 5 представлены микрофотографии поперечных сечений полученных пленок. Видны отдельные слои Ti_2CT_x , равномерно отделенные друг на друга, образуя плотную слоистую структуру. Значительной разницы в наблюдаемой морфологии лепестков между этими материалами не наблюдается, подтверждая то, что синтезированный нами материал идентичен зарекомендованному коммерческому.

Синтезированный $Ti_2CT_x(\text{syn})$ был подвергнут электрохимическим испытаниям и проведено сравнение с коммерческим образцом $Ti_2CT_x(\text{com})$. Циклическая вольтамперометрия проводилась при скорости развертки 5 мВ/с в разных диапазонах потенциалов (рисунок 6).



а)

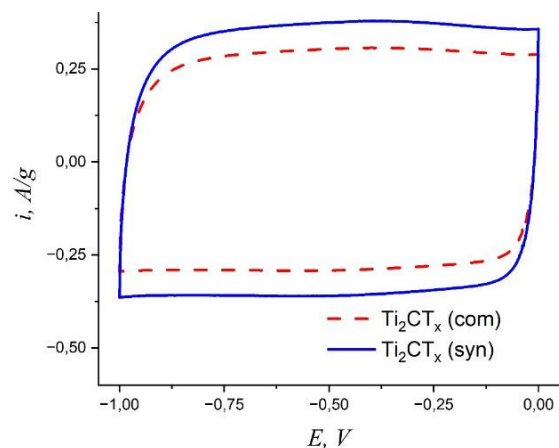


б)

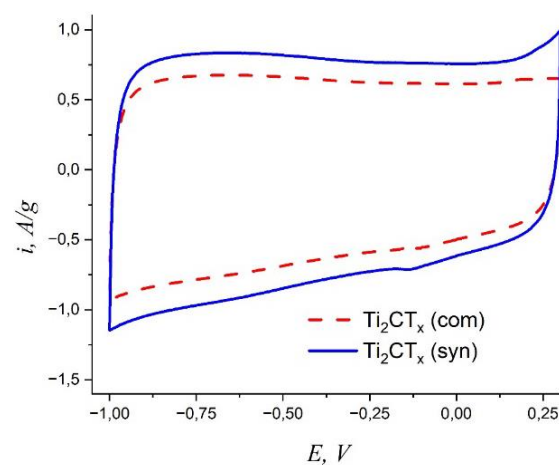
Рисунок 5. Изображения SEM полученных фаз MXene: $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$ (а) и $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{com})$ (б)

В узком диапазоне потенциалов от -1 до 0 В, синтезированный $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$ продемонстрировал удельную ёмкость 41 мАч/г, тогда как коммерческий образец $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{com})$ показал ёмкость 37 мАч/г. При расширении окна потенциалов до -1 – $0,3$ В удельные ёмкости увеличились до 46 мАч/г и $44,2$ мАч/г соответственно. Полученные кривые циклической вольтамперометрии по форме и ёмкости согласуются с ранее опубликованными данными [22].

На CV-кривых в более широком окне потенциалов наблюдаются дополнительные пики, связанные с паразитными реакциями. В анодной области при потенциалах положительнее 0 В, происходит окисление Ti_2CT_x , что проявляется в увеличении анодного тока. Более высокий вклад паразитных реакций наблюдается в синтезированном материале $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$, что, вероятно, связано с большей удельной поверхностью, что также подтверждается большим плато накопления заряда в двойном электрическом слое. Возможно, синтезированная МАХ фаза имеет меньший размер частиц, что приводит к увеличению удельной поверхности после получения MXene и, соответственно, к более выраженным эффектам, связанным с паразитными реакциями.



а)



б)

Рисунок 6. Кривые циклической вольтамперометрии (CV) для 2 циклов синтезированного и коммерческого MXene $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$ при скорости развертки 5 мВ/с: диапазон от -1 до 0 В (а) и от -1 до $0,3$ В (б)

Таким образом, исследование подтвердило, что материал MXene $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$, полученный из синтезированной нами МАХ фазы, демонстрирует электрохимическое поведение, сходное с коммерчески доступным материалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работы были оптимизированы условия синтеза Ti_2AlC с подбором смеси прекурсоров, определением времени и температуры синтеза. Было установлено, что использование прекурсоров $\text{Ti}:\text{C}:\text{Al}_4\text{C}_3$ при температуре 1350 °С и времени реакции 2 часа позволяет достичь максимального содержания Ti_2AlC ($71,3\%$). Проверка возможности масштабирования процесса синтеза показала, что увеличение массы загрузки до 100 г приводит к незначительному снижению выхода Ti_2AlC (до $67,8\%$), что может быть связано с менее эффективным теплообменом и диффузией в более крупных образцах. Тем не менее, полученные результаты свидетельствуют о перспективности масштабирования процесса для промышленного производства Ti_2AlC без существенной потери качества продукта.

Синтезированный материал Ti_2AlC был успешно преобразован в $\text{MXene Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$. Полученная MXene -фаза продемонстрировала электрохимические свойства, сопоставимые с коммерчески доступным материалом $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{com})$. При проведении циклической вольтамперометрии в различных окнах потенциала синтезированный MXene показал удельную емкость 41–46 мАч/г, что близко к показателям коммерческого образца (37–44,2 мАч/г). Таким образом, проведенное исследование позволило определить оптимальные условия синтеза Ti_2AlC с высоким выходом и подтвердило возможность его эффективного преобразования в MXene -материал с перспективными электрохимическими свойствами.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № BR21882200).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Backes C. et al. Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation // Chem. Mater. American Chemical Society. – 2017. – Vol. 29, No. 1. – P. 243–255.
2. Naguib M. et al. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. – 2011. – Vol. 23, No. 37. – P. 4248–4253.
3. Anasori B., Lukatskaya M.R., Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage // Nat. Rev. Mater. – 2017. – Vol. 2, No. 2. – P. 16098.
4. Wei Y. et al. Advances in the Synthesis of 2D MXenes // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. – 2021. – Vol. 33, No. 39. – P. 2103148.
5. Fu L., Xia W. MAX Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties, and Applications // Adv. Eng. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. – 2021. – Vol. 23, No. 4. – P. 2001191.
6. Naguib M. et al. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. – 2014. – Vol. 26, No. 7. – P. 992–1005.
7. Lukatskaya M.R. et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides // Nat. Energy. – 2017. – Vol. 2, No. 8. – P. 17105.
8. Seh Z.W. et al. Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution // ACS Energy Lett. American Chemical Society. – 2016. – Vol. 1, No. 3. – P. 589–594.
9. Delgado S. et al. Catalytic activity of 2D MXenes toward electroreduction processes: Oxygen reduction and hydrogen evolution reactions // Int. J. Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 55. – P. 1050–1061.
10. Barsoum M.W. The $\text{MN}+\text{1AXN}$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid State Chem. – 2000. – Vol. 28, No. 1. – P. 201–281.
11. Skakov M. et al. Effect of a High-Temperature Treatment on Structural-Phase State and Mechanical Properties of IMC of the Ti-25Al-25Nb at.% System // Materials. – 2022. – Vol. 15, No. 16.
12. Sun Z. et al. Calculated elastic properties of M_2AlC ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}$ and Ta) // Solid State Commun. – 2004. – Vol. 129, No. 9. – P. 589–592.
13. Lei W. et al. Direct synthesis and characterization of single-phase tantalum nitride (Ta_2N) nanocrystallites by dc arc discharge // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 459, No. 1. – P. 298–301.
14. Starodubtseva A. et al. Evaluation of perspectives for the synthesis of Ti_3AlC_2 in Kazakhstan for supercapacitor application // Chem. Bull. Kazakh Nat. Univ. – 2024. – Vol. 113, No. 4 SE-Inorganic Chemistry.
15. Zhou A. 2 - Methods of MAX-phase synthesis and densification – II / ed. Low I.M.B.T.-A. in S. and T. of M.P. Woodhead Publishing. – 2012. P. 21–46.
16. Khan M.U. et al. Factors influencing synthesis and properties of MAX phases // Sci. China Mater. – 2024. – Vol. 67, No. 11. – P. 3427–3455.
17. Toby B.H., Von Dreele R.B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography. – 2013. – Vol. 46, No. 2. – P. 544–549.
18. Ghidui M. et al. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance // Nature. – 2014. – Vol. 516, No. 7529. – P. 78–81.
19. Haemers J., Gusmão R., Sofer Z. Synthesis Protocols of the Most Common Layered Carbide and Nitride MAX Phases // Small Methods. – 2020. – Vol. 4, No. 3.
20. Gauthier-Brunet V. et al. Reaction synthesis of layered ternary Ti_2AlC ceramic // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 29, No. 1. – P. 187–194.
21. <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-12990/>
22. Kurra N. et al. Mapping (Pseudo)Capacitive Charge Storage Dynamics in Titanium Carbide MXene Electrodes in Aqueous Electrolytes Using 3D Bode Analysis // Energy Storage Materials. – 2021. – Vol. 39. – P. 347–353.

**ҚАЗАҚСТАНДЫҚ ПРЕКУРСОРЛАРДЫ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП,
 Ti_2AlC СИНТЕЗ ПРОЦЕСІН КӨПДЕНГЕЙЛІ ОҢТАЙЛАНДЫРУ**

**К. М. Жұмаділ¹, Т. В. Кан¹, С. Д. Мәлік¹, М. К. Скаков², А. Ж. Миниязов³,
Н. М. Мухамедова³, Г. Қ. Жанболатова³, Ф. И. Мальчик^{1*}**

¹ *Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*

² *«Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Курчатов, Қазақстан*

³ *ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан*

** Байланыс үшін e-mail: frodo-007@mail.ru*

2D MXene материалдары өзінің көпфункционалдылығымен қолданылуына байланысты айтарлықтай қызығушылық тудырады. MXene материалдары тиісті MAX фазалардан алынады, олардың синтезі әртүрлі жоғары температуралық әдістермен (1100-ден 1450 °C-қа дейін) жүзеге асырылады. Ti_2AlC – сәйкес 2D материалын шығаратын MAX фазаларының өкілдерінің бірі- Ti_2C . Ti_2C -тің ең көп тараған қолданылуы суперконденсаторлардың белсенді электрод материалы және сутегі бөліну реакцияларының катализаторлары үшін матрица ретінде кездеседі.

Бұл жұмыста біз Ti_2AlC материалының синтезін зерттеп, соңғы өнімнің массасы бойынша ең үлкен шығымдылыққа қол жеткізу үшін процесті көп деңгейлі оңтайландыруды жүргіземіз. Зерттеу нәтижелері бойынша оңтайлы температура мен синтез уақыты сәйкесінше 1350 °C және 2 сағатты құрады. Бұл жұмыстың ерекшеліктерінің бірі – Қазақстандық прекурсорларды пайдалану және процесті масштабтаумен эксперименттер жүргізу (1-ден 100 г өнімге дейін), бұл болашақта Ti_2AlC материалының коммерциялық синтезін жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Оңтайлы жағдайда синтезделген Ti_2AlC -тен Ti_2C сәтті алынды, ол суперконденсатор үшін электрод материалы ретінде пайдаланылды және коммерциялық Ti_2C -мен салыстыруға болатын электрохимиялық сипаттамаларды көрсетті.

Түйін сөздер: MAX фаза, MXene, Ti_2AlC , Ti_2C , жоғары температуралық синтез.

**MULTILEVEL OPTIMIZATION OF Ti_2AlC SYNTHESIS PROCESS
USING PRECURSORS OF KAZAKHSTAN ORIGIN**

**K. M. Zhumadil¹, T. V. Kan¹, S. D. Malik¹, M. K. Skakov², A. Zh. Miniyazov³,
N. M. Mukhamedova³, G. K. Zhanbolatova³, F. I. Malchik^{1*}**

¹ *Al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan*

² *RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan*

³ *Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan*

** E-mail for contacts: frodo-007@mail.ru*

2D materials of the MXene family have attracted significant interest due to their multifunctional applications. MXene materials are derived from corresponding MAX phases, which are synthesized using various high-temperature methods (ranging from 1100 to 1450 °C). Ti_2AlC is one of the representatives of MAX phases, from which the corresponding 2D material, Ti_2C , is obtained. The most common applications of Ti_2C include its use as an active electrode material for supercapacitors and as a matrix for hydrogen evolution reaction catalysts.

In this work, we conduct a study on the synthesis of Ti_2AlC material, with multi-level optimization of the process to achieve the highest yield of the final product by mass. Based on the results of the study, the optimal synthesis temperature and time were determined to be 1350 °C and 2 hours, respectively. One of the distinctive features of this work is the use of precursors of Kazakhstan origin and the scaling up of the process (from 1 to 100 g of product), which will enable the commercial synthesis of Ti_2AlC material in the future. From the Ti_2AlC synthesized under optimal conditions, Ti_2C was successfully obtained and used as an electrode material for a supercapacitor, demonstrating electrochemical performance comparable to that of commercial Ti_2C .

Keywords: MAX phase, MXene, Ti_2AlC , Ti_2C , high temperature synthesis.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-96-102>

УДК: 502.51:543.3:546.296(574.41)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЖИДКОСТНОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДОНА В ВОДЕ

**К. Т. Жамалдинова*, Ф. Ф. Жамалдинов, М. Т. Дюсембаева,
А. Ж. Ташекова, А. С. Мамырбаева, К. А. Понтак**

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

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

В работе приведены результаты использования метода жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС) для измерения удельной активности радона в воде. Экспериментально определены оптимальные настройки разделения альфа- и бета-излучения, а также эффективность регистрации радона для различных типов сцинтилляторов. Метод апробирован на объектах водопользования, расположенных на территории Семипалатинского испытательного полигона (СИП). Для валидации метода ЖСС проведено сравнение с гамма-спектрометрическим анализом, которое показало их хорошую сопоставимость. Полученные результаты позволяют рекомендовать метод ЖСС для радиозоологического мониторинга водных объектов.

Ключевые слова: радионуклиды, радиоактивность воды, радон, жидкостной сцинтилляционный счет, метод измерения.

ВВЕДЕНИЕ

Естественная радиоактивность, присутствующая в природной воде, обусловлена растворенными и взвешенными частицами, содержащими элементы уранового и ториевого радиоактивного ряда, в частности изотопы Ra-226, Ra-228, U-234, U-238 и Pb-210. Основным источником природной радиоактивности вод является взаимодействие с горными породами и минералами, содержащими радионуклиды. Вода выступает в качестве основного механизма переноса радиоактивных элементов, их миграции и перераспределения под влиянием различных геофизических и геохимических факторов [1–3].

Радон встречается в природе в значительных количествах в трех различных изотопах. Наиболее опасным является радон-222 – продукт распада урана-238 или радия-226. Среди изотопов радона он является наиболее распространенным из-за своего более длительного периода полураспада (3,82 суток) по сравнению с Rn-220 (54,5 секунды) и Rn-219 (3,9 секунды). Радон может растворяться в подземных водах и накапливаться в связанных с ними источниках воды, таких как родники или колодцы. Эпидемиологические исследования не подтвердили связь между потреблением питьевой воды, содержащей радон, и повышенным риском развития рака желудка. Риски, связанные с содержанием радона в воде, преимущественно связаны с развитием рака легких в результате попадания радона в воздух. Во время выполнения людьми повседневных действий, таких как принятие душа или стирка белья, содержащийся в воде радон может высвобождаться в воздух. Для таких стран, как Казахстан, на территории которых находятся богатые ураном геологические районы, характерна более высокая концентрация радона в подземных водах [4–6].

В настоящее время существует три основных подхода к измерению активности радона в воде: гамма-

спектрометрия, эманационный метод и жидкостная сцинтилляционная спектрометрия [7–10]. Эти методы охватывают широкий спектр техник – от простых и экономичных до более сложных и дорогостоящих, что делает анализ радона доступным для большинства лабораторий, занимающихся радиозоологическими исследованиями. Метод жидкостного сцинтилляционного счета (ЖСС) является наиболее распространенным методом для измерения радона в грунтовых водах. Использование ЖСС имеет ряд преимуществ – высокая чувствительность, низкий предел обнаружения, малый объем исследуемого образца, простота подготовки проб к измерению. Однако в Казахстане этот метод не получил практического применения из-за малочисленности подобного дорогостоящего спектрометрического оборудования в радиозоологических лабораториях и научных центрах. В этой связи, использование метода ЖСС для измерения радона в воде представляет значительный научный и прикладной интерес.

В данной работе представлены результаты обработки процедур подготовки и спектрометрических измерений радона на калибровочных счетных образцах и объектах водопользования СИП с использованием однофазного и двухфазного сцинтилляторов, а также их валидация путем сравнения с альтернативным гамма-спектрометрическим методом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Теоретическая основа метода измерения радона с помощью ЖСС

Принцип измерения радона в воде с помощью ЖСС основан на смешивании водного образца со сцинтилляционной жидкостью, которая при распаде радона испускает световые импульсы, регистрируемые детектором. Высокая растворимость радона в органических растворителях, таких как толуол и кси-

тейлей, позволяет эффективно извлекать радиоактивный газ из водных проб в органическую фазу, тогда как другие радионуклиды, обладающие большей гидрофильностью, остаются в воде [11, 12].

Теоретическая эффективность измерения радона методом ЖСС может достигать 500%, поскольку он и его дочерние продукты распада (Po-218, Pb-214, Bi-214, Po-214) регистрируются практически с 100% вероятностью.

При измерении радона предпочтительно использование счетчиков с функцией разделения альфа- и бета-импульсов. Эффективное разделение альфа- и бета-излучения способствует значительному снижению предела обнаружения, поскольку основная часть фонового излучения относится к бета-спектру.

Измерительная аппаратура, выбор сцинтиллятора и материала счетных флаконов

Измерение радона проводилось с использованием ЖСС ультранизкого уровня Quantulus 1220 (рисунок 1). Спектры регистрировались программой WinQ и анализировались с помощью программного обеспечения Easy View. Прибор оснащен функцией анализа формы импульсов PSA (Pulse Shape Analysis), что позволило оптимально разделять спектры альфа- и бета-частиц в образцах окружающей среды [13]. Анализ формы импульса устанавливает различия между альфа- и бета-импульсами, генерируемыми в жидком сцинтилляционном коктейле, путем сравнения площади хвоста импульса производимого в фотоумножительных устройствах с общей площадью импульса. Импульс, обусловленный регистрацией альфа-частицы, длиннее, чем от бета-частиц.



Рисунок 1. Жидкостной сцинтилляционный счетчик альфа-бета-излучения Quantulus 1220

В работе использованы два типа сцинтиллятора: смешивающиеся с водой (однофазные) и не смешивающиеся с водой (двухфазные). В качестве однофазных коктейлей использовались Ultima Gold LLT и Ultima Gold AB. В качестве двухфазного коктейля применялся сцинтиллятор на основе высокоэффективного минерального масла Mineral Oil Scintillator.

В качестве материала счетных флаконов использовалось стекло. Применение тефлоновых и пластиковых флаконов было исключено, так как в ряде исследований [14, 15] выявлено диффундирование радона через эти материалы.

Калибровочный стандарт

В целях калибровки использовался раствор радия, полученный путем выделения из образца почвы, использованного в межлабораторных испытаниях IAEA-CU-2010 [16]. Аттестация полученного раствора проводилась гамма-спектрометрическим методом с применением полупроводникового детектора из особо чистого германия BE3830 фирмы Mirion. Измерение стандартного раствора проводилось в тройной повторности после предварительной выдержки (30 дней) для установления секулярного равновесия между радонем и его родительским радионуклидом Ra-226. Удельная активность раствора составила 7,7 Бк/мл. Калибровочные счетные образцы для ЖСС готовились аналогично счетным образцам для измерения радона.

Процедура подготовки и измерения счетных образцов

Счетные образцы готовились путем смешивания 10 мл сцинтилляционного коктейля с 10 мл исходной пробы. Образцы встряхивались и оставлялись в темноте минимум на три часа для достижения равновесия между радонем и его дочерними продуктами, а также для устранения фоновых искажений перед измерением. Измерение проводилось в течение 60 минут с использованием ЖСС Quantulus 1220 с заданным параметром разделения частиц в зависимости от типа коктейля.

Гамма-спектрометрическое определение активности радона

Верификация содержания радона в водных образцах выполнялась гамма-спектрометрическим методом. Для проведения измерений использовался гамма-спектрометр с детектором из особо чистого германия, модель BE 3830 (MIRION), обладающий относительной эффективностью не хуже 34% с энергетическим разрешением 0,7 кэВ на энергии 122 кэВ и 1,7 кэВ на энергии 1332 кэВ. Калибровка спектрометрического оборудования по эффективности регистрации проводилась с помощью стандартов IAEA-RGK, IAEA-RGTh, IAEA-RGU [17]. Для снижения фонового излучения использовалось экранирование детектора свинцовой защитой.

Измерение водного образца проводилось в пластиковой таре с геометрией идентичной с калибровочными образцами. Наполнение измерительных контейнеров водным образцом выполнялось максимально возможным, место соединения крышки контейнера дополнительно герметизировались во избежание утечки радона. Время выдержки подготовленного счетного образца и набора спектра составляло порядка 3 часов.

Определение активности радона в воде выполнялось по его дочерним радионуклидам: ^{214}Bi (609,3 кэВ) и ^{214}Pb (351,9 кэВ). При расчете активности радона учитывалась поправка на распад за время, прошедшее с момента отбора пробы до измерения счетного образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение оптимального параметра разделения альфа-, бета-частиц

Для настройки режима разделения альфа-, бета-частиц использовался стандарт радия. Измерение проводилось спустя месяц после приготовления счетного образца для установления радиоактивного равновесия между радием и радоном с дочерними продуктами распада. Подсчет проводился до достижения стандартной неопределенности не более 1%, с различными установленными настройками разделения частиц PSA (от 20 до 120). Параметр разделения в этом случае подбирался таким образом, чтобы соотношение скоростей счета в многоканальном анализаторе для альфа- и бета-излучения составляло $3\alpha:2\beta$. По результатам проведенных измерений оптимальный параметр разделения частиц составил для Ultima Gold AB; Ultima Gold LLT – 45, для Mineral Oil Scintillator – 60.

Определение эффективности и оптимальных окон регистрации при различных режимах измерения

Для оценки эффективности регистрации подготовленные счетные образцы из стандартного раствора радия измерялись при оптимальном значении параметра разделения альфа- и бета-частиц через 30 дней после их подготовки. В результате измерения счетных образцов был определен калибровочный фактор (CF) или эффективность регистрации радона согласно выражению:

$$CF = \frac{C_{st} - C_b}{A_{st}}, \quad (1)$$

где C_{st} – скорость счета стандарта, 1/с; C_b – фоновая скорость счета, 1/с; A_{st} – активность стандарта Ra-226 в виале, Бк [18].

В процессе обработки измерений определялись оп-

тимальные окна регистрации для каждого коктейля. Оценивалась эффективность регистрации с учетом альфа-, бета-излучателей и только альфа-излучателей (таблица 1). На рисунке 2 представлены спектры альфа-излучателей (Rn-222 – 5,5 МэВ, Po-218 – 6,0 МэВ, Po-214 – 7,7 МэВ), зарегистрированные в счетных образцах с использованием однофазных и двухфазного сцинтилляционных коктейлей. Во всех случаях спектры располагаются в диапазоне 500–800 каналов. Для однофазных коктейлей наблюдается смещение спектра в левую часть по сравнению с двухфазным, что обусловлено эффектом гашения, возникающим при полном смешивании сцинтиллятора с водным образцом.

Таблица 1. Эффективность регистрации радона различных сцинтилляционных коктейлей

Тип образца	Коктейль	Диапазон каналов α и β окна регистрации	Эффективность ($\alpha + \beta$), %	Эффективность α , %
Однофазный	Ultima Gold LLT	525–725	351	270
Однофазный	Ultima Gold AB	500–715	325	242
Двухфазный	Mineral Oil	500–785	340	265

Установлено, что эффективность регистрации радона однофазных и двухфазных типов сцинтилляторов сопоставима. Наибольшая эффективность регистрации наблюдается у коктейля Ultima Gold LLT, который показывает суммарную эффективность 351% и эффективность регистрации альфа-частиц 270%.

Однако применение двухфазного типа коктейля предпочтительно для измерения радона в воде, обеспечивая более высокую точность и надёжность измерений по сравнению с однофазными системами. Радон, обладая высокой растворимостью в органической среде и гидрофобными свойствами, эффективно переходит из водной фазы в сцинтиллятор. Это обстоятельство минимизирует влияние гашения, обусловленного присутствием солей, органических соединений или окрашивающих веществ, которые могут снижать эффективность регистрации в случае применения однофазного коктейля.

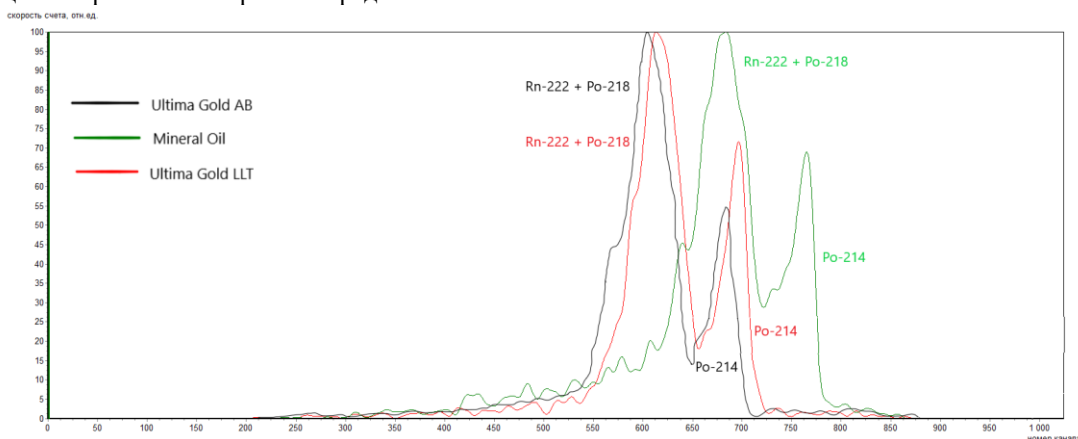


Рисунок 2. Спектр альфа-излучателей Rn-222, Po-214, Po-218 в счетных образцах с однофазными и двухфазным сцинтилляционными коктейлями

Кроме того, применение двухфазной системы позволяет существенно снизить интерференцию со стороны других радионуклидов, содержащихся в воде. Альфа- и бета-излучающие нуклиды, такие как стронций-90, торий-232 и тритий, преимущественно остаются в водной фазе и не переходят в органический сцинтиллятор. Это позволяет селективно регистрировать радон и его короткоживущие дочерние продукты, снижая вклад постороннего радиационного фона. В случае применения однофазного сцинтиллятора при измерении радона в водной пробе, загрязненной другими альфа-излучающими радионуклидами, дополнительно проводится подготовка фоновой пробы из исходной, используя дегазацию для удаления радона. Такая процедура позволяет оценить вклад постороннего альфа-излучения от других радионуклидов и вычесть его из общего спектра. Это усложняет подготовку проб к измерению и может внести дополнительную неопределенность при измерении радона.

Отработка процедуры измерения на образцах окружающей среды

Отработка метода измерения проводилась на образцах грунтовых вод, отобранных с объектов водопользования на СИП (рисунок 3). Исследовались девять подземных источников питьевых вод (колодцы и скважины) северной части СИП, так как содержание радона в воде из этих источников выше, чем в воде из поверхностных источников водоснабжения. Выбор точек для отбора проб воды обуславливался результатами предыдущих исследований водных объектов [19], в которых выявлены сравнительно высокие содержания урана для обследуемой территории. Отбор, транспортировка и хранение проб осуществлялись согласно требованиям международного стандарта

13164-4:2015. Объем каждой пробы составлял 1 л, при отборе фиксировалось точное время отбора, для учета распада радона при расчете активности.

Измерения образцов проводились с использованием различных сцинтилляционных коктейлей, не позднее 48 часов после отбора. Результаты содержания радона, определенные с помощью различных коктейлей оказались достаточно близки. Отклонение результатов от среднего значения не превысило 10% (таблица 2).

Дополнительно, пробы воды анализировались другим методом – гамма-спектрометрией высокого разрешения с использованием полупроводникового детектора из особо чистого германия BE3830 (Canberra). Результаты различных методов схожи, однако отклонение в единичных случаях достигало 36%, что может быть объяснено флуктуациями радона в воздухе помещений при проведении гамма-спектрометрических измерений (таблица 3). Статистический анализ с использованием t-критерия подтвердил отсутствие значимых различий между методами ($p > 0,05$) при уровне доверительной вероятности 95%, что свидетельствует о сопоставимости полученных данных.

Сравнивая данные методы, ЖСС обладает рядом существенных преимуществ перед гамма-спектрометрией при измерении радона. Благодаря регистрации как собственного альфа-излучения радона, так и альфа-излучения его дочерних продуктов, эффективность ЖСС достигает 270–300%, что гораздо выше эффективности гамма-спектрометрического метода, не превышающей 10%. ЖСС требует меньшего объема пробы, что значительно упрощает процесс анализа и менее подвержен влиянию фонового излучения, что повышает точность и воспроизводимость измерений.

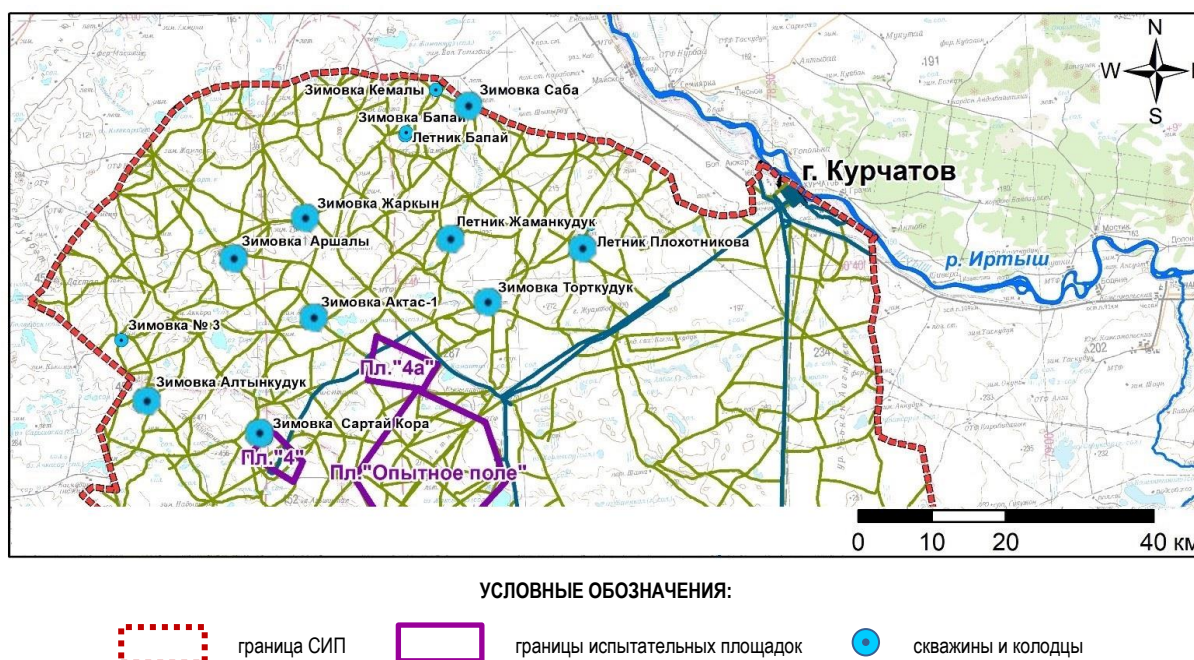


Рисунок 3. Точки отбора проб воды на СИП

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЖИДКОСТНОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДОНА В ВОДЕ

Таблица 2. Результаты измерения радона методом ЖСС в грунтовых водах СИП при использовании различных сцинтилляционных коктейлей

№ п/п	Место отбора	Точка отбора	Активность радона, Бк/л			
			Ultima Gold LLT	Mineral Oil	Ultima Gold AB	Среднее значение ± стандартное отклонение
1	Зимовка Алтынкудук	колодец	17±2	19±2	15±3	17±2
2	Летник Жаманкудук	колодец	17±2	22±3	18±2	19±3
3	Зимовка Жаркын	колодец	20±3	20±2	18±2	19±2
4	Зимовка Саба	колодец	37±3	43±4	40±4	40±3
5	Зимовка Торткудук	колодец	33±3	28±3	31±3	31±3
6	Летник Плохотникова	колодец	33±3	36±3	33±3	34±2
7	Зимовка Сартай Кора	колодец	15±2	17±2	15±3	16±1
8	Зимовка Аршалы	скважина	56±5	58±5	48±5	54±5
9	Зимовка Актас	колодец	8,7±2,0	11±2	13±2	11±2
Минимально детектируемая активность, Бк/л			< 0,54	< 0,56	< 0,65	< 0,58

Таблица 3. Сравнение ЖСС и гамма-спектрометрического метода измерения радона в воде

№ п/п	Место отбора	Точка отбора	Активность радона, Бк/л		Расхождение, %
			Гамма-спектрометрия	ЖСС	
1	Зимовка Алтынкудук	колодец	17±4	17±2	0
2	Летник Жаманкудук	колодец	20±4	19±3	5
3	Зимовка Жаркын	колодец	25±5	19±2	24
4	Зимовка Саба	колодец	35±7	40±3	-14
5	Зимовка Торткудук	колодец	33±7	31±3	6
6	Летник Плохотникова	колодец	30±5	34±2	-13
7	Зимовка Сартай Кора	колодец	25±5	16±1	36
8	Зимовка Аршалы	скважина	45±8	54±5	-20
9	Зимовка Актас	колодец	15±3	11±2	27
Минимально детектируемая активность, Бк/л			< 3,7	< 0,58	—

По результатам измерений удельная активность радона в подземных источниках питьевых воды в северной части СИП находится в диапазоне от 11 до 54 Бк/л. Во всех исследованных точках содержание радона не превысило уровня вмешательства в питьевой воде (60 Бк/л), установленного нормативами радиационной безопасности, действующими в Казахстане [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования проведена отработка метода ЖСС для измерения активности радона в воде. В работе применялись различные виды сцинтилляторов, для каждого из которых были экспериментально установлены оптимальные измерительные параметры, включая разделение альфа- и бета-излучений, эффективность регистрации радона и выбор спектральных окон.

Анализ эффективности различных сцинтилляционных коктейлей выявил, что однофазные и двухфазные среды демонстрируют сопоставимые результаты. Однако, применение сцинтиллятора двухфазного типа предпочтительнее, так как при однофазном методе измерения на результаты могут влиять эффект гашения счетного образца и интерференции от растворенных в воде радионуклидов.

Апробация метода на пробах грунтовых вод, отобранных на территории СИП, показала стабильность и воспроизводимость измерений. Результаты измерений, выполненных с использованием различных типов сцинтилляторов, имеют расхождение менее 10%, что свидетельствует о высокой точности метода. Данные были дополнительно подтверждены альтернативным методом измерения радона, использующим полупроводниковые детекторы гамма-излучения.

Таким образом, ЖСС может быть рекомендован как эффективный метод для определения содержания радона в природных водах в целях радиоэкологического мониторинга водных объектов.

Данные исследования выполнены в рамках программно-целевого финансирования МВОН РК BR21882086 «Разработка устойчивого управления земельными ресурсами и водными объектами на территории бывшего Семипалатинского испытательного полигона».

ЛИТЕРАТУРА

1. Jobbágy V., Kávási N., Somlai J., Dombóvári P., Gyöngyösi C., Kovács T. Gross alpha and beta activity concentrations in spring waters in Balaton Upland, Hungary // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 159–163.
2. Schwartz M.C. Significant groundwater input to a coastal plain estuary: assessment from excess radon // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2003. – V. 56. – P. 31–42.
3. Corbett D.R., Burnett W.C., Cable P.H., Clark S.B. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site // *Journal of Hydrology*. – 1997. – V. 203. – P. 209–227.
4. WHO. Handbook on indoor radon: a public health perspective. Geneva: WHO Press, 2009.
5. Кузьмин М. И., Кузьмина О. В. Радон в подземных водах Южного Прибайкалья: результаты мониторинга и прогноз концентраций // *Геология и разведка*. – 2010. – № 2. – С. 45–53.
6. Шитова Т. А., Шитов А. В. Радон в обводненных разломных зонах Байкальского рифта // *Геофизические исследования*. – 2015. – Т. 16, № 3. – С. 58–67.
7. ISO. Water quality – Radon-222 – Part 1: General principles (ISO 13164-1:2013). International Organization for Standardization, 2013.
8. ISO. Water quality – Radon-222 – Part 2: Test method using gamma-ray spectrometry (ISO 13164-2:2013). International Organization for Standardization, 2013.
9. ISO. Water quality – Radon-222 – Part 3: Test method using emanometry (ISO 13164-3:2013). International Organization for Standardization, 2013.
10. ISO. Water quality – Radon-222 – Part 4: Test method using two-phase liquid scintillation counting (ISO 13164-4:2015). International Organization for Standardization, 2015.
11. Cantaloub M. G. Aqueous-organic partition coefficients for Rn-222 and their application to radon analysis by liquid scintillation methods. 2000.
12. Sekine T., Yamasaki A. Studies of the Liquid-Liquid Partition Systems. I. The Distribution of Radon (0) between Various Organic Solvents and Aqueous Solutions // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1965. – V. 38, No. 7. – P. 1110–1115.
13. Manual I. Wallac 1220 Quantulus ultra low level liquid scintillation spectrometer. PerkinElmer, 2002.
14. Lucchetti C., De Simone G., Galli G., Tuccimei P. Evaluating radon loss from water during storage in standard PET, bio-based PET, and PLA bottles // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 84. – P. 1–8.
15. Trull-Hernandis C., Noverques A., Juste B., Sancho M., Verdú G. Radon leakage in LSC vials: Material-dependent analysis for utilization and reutilization // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2024. – V. 222. – P. 111831.
16. Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ). ALMERA Proficiency Tests. URL: <https://analytical-reference-materials.iaea.org/almera-proficiency-tests>
17. Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ). Сертифицированные эталонные материалы. URL: <https://analytical-reference-materials.iaea.org/certified-reference-materials>
18. ASTM International. ASTM D5072-09(2016): Standard practice for radon measurement in water // *ASTM International*. – 2016. URL: <https://www.astm.org/d5072-09.html>
19. Дюсембаева М. Т., Мухамедияров Н. Ж., Есильканов Г. М., Ташекова А. Ж., Айдарханов А. О. Эколого-геохимические особенности некоторых водных объектов Семипалатинского испытательного полигона. – Алматы: Интеллект, 2023. – 268 с. – ISBN 978-601-08-3227-5.
20. Министерство здравоохранения Республики Казахстан. Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 02 августа 2022 года № ҚР ДСМ-71 «Об утверждении гигиенических нормативов к обеспечению радиационной безопасности». URL: <https://adilet.zan.kz>

REFERENCES

1. Jobbágy V., Kávási N., Somlai J., Dombóvári P., Gyöngyösi C., Kovács T. Gross alpha and beta activity concentrations in spring waters in Balaton Upland, Hungary // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 159–163.
2. Schwartz M.C. Significant groundwater input to a coastal plain estuary: assessment from excess radon // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2003. – V. 56. – P. 31–42.
3. Corbett D.R., Burnett W.C., Cable P.H., Clark S.B. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site // *Journal of Hydrology*. – 1997. – V. 203. – P. 209–227.
4. WHO. Handbook on indoor radon: a public health perspective. Geneva: WHO Press, 2009.
5. Kuz'min M. I., Kuz'mina O. V. Radon v podzemnykh vodakh Yuzhnogo Pribaykal'ya: rezul'taty monitoringa i prognoz kontsentratsiy // *Geologiya i razvedka*. – 2010. – No. – P. 45–53.
6. Shitova T. A., Shitov A. V. Radon v obvodnennykh razlomnykh zonakh Baykal'skogo rifta // *Geofizicheskie issledovaniya*. – 2015. – V. 16, No. 3. – P. 58–67.
7. ISO. Water quality – Radon-222 – Part 1: General principles (ISO 13164-1:2013). International Organization for Standardization, 2013.
8. ISO. Water quality – Radon-222 – Part 2: Test method using gamma-ray spectrometry (ISO 13164-2:2013). International Organization for Standardization, 2013.
9. ISO. Water quality – Radon-222 – Part 3: Test method using emanometry (ISO 13164-3:2013). International Organization for Standardization, 2013.
10. ISO. Water quality – Radon-222 – Part 4: Test method using two-phase liquid scintillation counting (ISO 13164-4:2015). International Organization for Standardization, 2015.
11. Cantaloub M. G. Aqueous-organic partition coefficients for Rn-222 and their application to radon analysis by liquid scintillation methods. 2000.
12. Sekine T., Yamasaki A. Studies of the Liquid-Liquid Partition Systems. I. The Distribution of Radon (0) between Various Organic Solvents and Aqueous Solutions // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1965. – V. 38, No. 7. – P. 1110–1115.
13. Manual I. Wallac 1220 Quantulus ultra low level liquid scintillation spectrometer. PerkinElmer, 2002.
14. Lucchetti C., De Simone G., Galli G., Tuccimei P. Evaluating radon loss from water during storage in standard PET, bio-based PET, and PLA bottles // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 84. – P. 1–8.
15. Trull-Hernandis C., Noverques A., Juste B., Sancho M., Verdú G. Radon leakage in LSC vials: Material-dependent

- analysis for utilization and reutilization // Radiation Physics and Chemistry. – 2024. – V. 222. – P. 111831.
16. Mezhdunarodnoe agentstvo po atomnoy energii (MAGATE). ALMERA Proficiency Tests. URL: <https://analytical-reference-materials.iaea.org/almera-proficiency-tests>
 17. Mezhdunarodnoe agentstvo po atomnoy energii (MAGATE). Sertifitsirovannyye etalonnyye materialy. URL: <https://analytical-reference-materials.iaea.org/certified-reference-materials>
 18. ASTM International. ASTM D5072-09(2016): Standard practice for radon measurement in water // ASTM International. – 2016. URL: <https://www.astm.org/d5072-09.html>
 19. Dyusembaeva M. T., Mukhamediyarov N. Zh., Esil'kanov G. M., Tasheкова A. Zh., Aydarkhanov A. O. Ekologo-geokhimicheskie osobennosti nekotorykh vodnykh ob"ektov Semipalatinskogo ispytatel'nogo poligona. – Almaty: Intellect, 2023. – 268 p. – ISBN 978-601-08-3227-5.
 20. Ministerstvo zdravookhraneniya Respubliki Kazakhstan. Prikaz Ministra zdravookhraneniya Respubliki Kazakhstan ot 02 avgusta 2022 goda No. QR DSM-71 "Ob utverzhdenii gigienicheskikh normativov k obespecheniyu radiatsionnoy bezopasnosti". URL: <https://adilet.zan.kz>

СУДАҒЫ РАДОНДЫ АНЫҚТАУ ҮШІН СҰЙЫҚ СЦИНТИЛЛЯЦИЯ ӘДІСІН ҚОЛДАНУ

**К. Т. Жамалдинова*, Ф. Ф. Жамалдинов, М. Т. Дюсембаева,
А. С. Мамырбаева, А. Ж. Ташекова, К. А. Понтак**

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

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

Жұмыста судағы радон концентрациясын өлшеу үшін сұйық сцинтилляциялық есеп әдісін қолдану нәтижелері келтірілген. Эксперименттік жолмен альфа- және бета-сәулеленулерді бөлу үшін оңтайлы параметрлер мен түрлі сцинтилляторлардың радонды тіркеу тиімділігі анықталды. Әдіс Семей полигонындағы су пайдалану объектілерінде тексерілді. ЖСС әдісінің валидациясы гамма-спектрометриялық талдаумен салыстыру арқылы жүзеге асырылды, бұл әдістердің жақсы сәйкес келетінін көрсетті. Алынған нәтижелер су объектілерін радиоэкологиялық бақылау үшін ЖСС әдісін қолдануды ұсынуға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: радионуклидтер, судың радиоактивтілігі, радон, сұйық сцинтилляциялық есеп, өлшеу әдісі.

APPLICATION OF LIQUID SCINTILLATION METHOD FOR RADON DETERMINATION IN WATER

**K. T. Zhamaldinova*, F. F. Zhamaldinov, M. T. Dyusembaeva,
A. S. Mamyrbaeva, A. J. Tasheкова, K. A. Pontak**

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

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

The paper presents the results of using the method of liquid scintillation counting (LSC) for measurement of radon concentration in water. The optimal settings of separation of alpha- and beta-radiation, as well as the efficiency of radon registration for different types of scintillators have been determined experimentally. The method was tested on water objects located on the territory of Semipalatinsk test site (STS). The comparison with gamma-spectrometric analysis was carried out for validation of the LSC method, which showed their good agreement. The obtained results allow recommending the LSC method for radioecological monitoring of water objects.

Keywords: radionuclides, water radioactivity, radon, liquid scintillation counting, measurement method.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-103-109>

УДК 535.37

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Y_3Al_5O_{12}$ (100) ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА

Ж. Б. Досмагамбетов¹, Р. Н. Асылбаев², Ж. Т. Карипбаев¹, Д. А. Джунисбекова^{1*},
А. Т. Акилбеков¹, А. К. Даулетбекова¹, Г. Б. Ергешбай¹, Б. Ғ. Сұлтан¹

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

² Павлодарский педагогический университет им. Ә. Марғұлан, Павлодар, Казахстан

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

YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) является одним из важных оптических материалов. Он широко используется в твердотельных лазерах, осветительных приборах в качестве преобразователя белого светодиода, а также в сцинтилляционной технике.

В настоящей работе монокристаллы YAG (100) облучались ионами Хе с энергией 230 МэВ до флюенсов $6 \cdot 10^{10}$ – 10^{13} ион/см², что позволяет изучить поведение материала в полях жесткой радиации. Для анализа облученных кристаллов YAG использовались следующие методы исследования: спектроскопия оптического поглощения и спектроскопия комбинационного рассеяния.

Анализ спектров поглощения показывает образование центров окраски в облученных образцах YAG. Концентрация различных типов точечных дефектов значительно увеличивается с ростом флюенса. Разностные спектры обнаруживают перекрывающиеся полосы в диапазоне 4,1–5,2 эВ, которые соответствуют различным конфигурациям F₂-центров.

С увеличением флюенса приповерхностный слой становится аморфным, и материал аморфизуется. Высокоэнергетические моды рамановских спектров начинают расширяться уже при флюенсе 10^{10} ион/см². Учитывая высокую степень воздействия ионов Хе, можно утверждать, что начиная с флюенса 10^{12} ион/см² все катион-анионные связи практически разрушаются.

Ключевые слова: $Y_3Al_5O_{12}$, оптическое поглощение, Рамановские спектры, быстрые тяжелые ионы, радиационные дефекты.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные широкозонные кристаллические гранаты являются важнейшими функциональными материалами, имеющими широкие перспективы применения, к которым относится иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) – один из важнейших оптических материалов, диэлектрик с большой шириной запрещенной зоны (около 7,8 эВ [1–3]), благодаря чему является идеальной матрицей для ионов редкоземельных и переходных металлов (например, Nd, Er, Cr и Tm). Кроме того, вследствие достаточно большого размера иона иттрия в решетке YAG, он легко может быть заменен в результате легирования большими ионами Nd, Се, Eu и т.д. Уровни, связанные с различными дефектами и примесями в кристаллической структуре иттрий-алюминиевого граната, располагаются в пределах запрещенной зоны. Благодаря этому YAG широко используется в твердотельных лазерах, осветительных устройствах в качестве преобразователя белого светодиода, а также в сцинтилляционной технике [4–10].

Согласно [1] элементарная ячейка YAG содержит восемь формульных единиц со 160 атомами. YAG принадлежит к пространственной группе симметрии Ia3d (230), с Y в 24(c) 8-кратно координированных узлах, Al в 16(a) 6-кратно и 24(d) 4-кратно координированных узлах, и O в 96(h) узлах. Элементарная ячейка структуры YAG в полиэдрической системе состоит

из додекаэдров, в которых локализируются ионы иттрия, а также октаэдров и тетраэдров, в которых размещены ионы Al.

Общеизвестно, что в процессе выращивания из расплава при высокой температуре в YAG кристаллах могут образоваться дефекты замещения или анти-сайт дефекты. В кристаллах иттрий-алюминиевого граната они возникают в результате замещений ионов Al^{3+} ионами Y^{3+} (Y_{Al}), т. е. ионов Y^{3+} в додекаэдрических c-узлах ионами Al^{3+} (Al_Y) [12–15]. Теоретический расчет энергии образования различных дефектов в кристаллах YAG показал, что анти-сайт дефекты являются преобладающими среди собственных дефектов, поскольку энергия их образования значительно меньше, чем дефектов по Френкелю и Шоттки [16–18]. Анти-сайт дефекты ведут к образованию электронных и дырочных ловушек и существенно влияют на рекомбинационные процессы в сцинтилляторах на основе гранатов, в частности на кинетику затухания сцинтилляций и наличие значительного вклада медленных компонентов в общей светосумме сцинтилляций [19, 20].

Радиационные дефекты в гранате YAG, могут возникать под воздействием различных видов излучения. В результате радиационного воздействия может происходить изменение физических свойств материала, включая его структурные, оптические и механические характеристики [12–21]. Однако следует

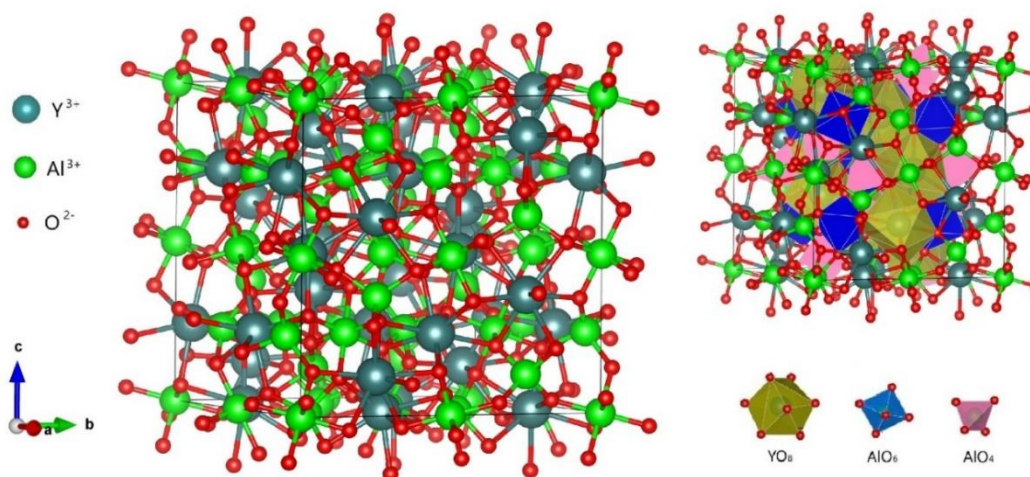


Рисунок 1. Структура YAG, ион иттрия размещается в додекаэдре, а ион алюминия – октаэдре и тетраэдре

отметить, что исследования радиационных дефектов в YAG, облученном быстрыми тяжелыми ионами (БТИ), имеет решающее значение для его применения в оптике и детектировании высоких энергий, лазерах и сцинтилляционных детекторах, которые работают в жестких радиационных условиях. Радиационные дефекты могут включать вакансии, междоузельные атомы, а также более сложные структуры, такие как, агрегаты дефектов, треки и хиллоки. С другой стороны, ионными пучками можно модифицировать свойства материала и использовать их. Например, скрытые треки созданные БТИ можно селективно вытравить в травящих растворах, создавая таким образом микро- или нанопористые слои. Этот процесс является основой использования облученных материалов в качестве детекторов частиц и фильтрационных мембран [21, 22]. Кроме того, пучки БТИ становятся мощным инструментом создания и модификации различных наноструктур благодаря уникальной способности практически мгновенно передавать энергию твердому телу в локализованном наноразмерном объеме [22].

Поэтому исследование поведения кристаллов YAG под действием пучка ионов 230 МэВ Хе, несомненно, является важной задачей физики высоких энергий, ядерного и термоядерного материаловедения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследовались кристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) компании ALINEASON (Germany) с ориентацией (100). На рисунке 1 приведена структура монокристаллов YAG.

Монокристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ были облучены на ускорителе ДЦ-60 ионами Хе с энергией 230 МэВ в интервале флюенсов $6 \cdot 10^{10}$ – 10^{13} ион/см². Параметры ионов 230 МэВ $^{132}\text{Xe}^{22+}$ представлены на рисунке 2, согласно коду SRIM [23]: электронные потери $S_e = 22,5$ кэВ/рм, $S_n = 0,08$ кэВ/нм, длина пробега $R = 14,25$ мкм.

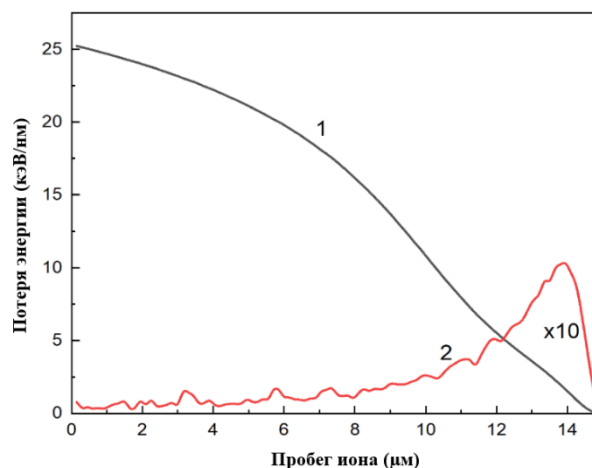


Рисунок 2. Потери энергии иона 230 МэВ Хе в кристаллах YAG: 1 – удельные ионизационные потери S_e (электронные); 2 – упругие потери энергии (ядерные) S_n

Отношение $S_e/S_n = 25,2/0,08 = 315$, то есть удельные ионизационные потери доминируют.

Спектры оптического поглощения измеряли с помощью универсального спектрофотометра Agilent Cary 7000 UMS (Agilent, Santa Clara, USA).

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с использованием Spectrometer с тройной решеткой TriVista 777 (TELEDYNE, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения монокристаллов YAG, облученных ионами 230 МэВ Хе, в зависимости от флюенса и ориентации представлены на рисунке 3. Все спектры были аппроксимированы гауссовыми функциями со следующими параметрами, представленными в таблице 1.

Таблица 1. Параметры дефектов кристаллов YAG

Центр	Модель	$E_{\text{л}}$, нм	$E_{\text{л}}$, эВ	$E_{\text{л}}$, эВ	$E_{\text{в}}$, эВ	Ссылки
F^+	$\text{v}_{\text{O}}^{2+} + \text{e}$	235; 370	5,23; 3,35	3,095; 2,67 (10 К)	3,33; 5,37; 6,56; 7,3	[24–27]
F	$\text{v}_{\text{O}}^{2+} + 2\text{e}$	195; 240	6,36; 5,17	2,67 (10 К)	4,17 (слабый); 4,9; ~6,6; 6,95	[24–27]
F^-	$\text{v}_{\text{O}}^{2+} + 3\text{e}$	360; 480; 830	3,44; 2,58; 1,49			[28]
$\text{F}^+(\text{Y}_{\text{Al}}^{3+})$	возмущенный F^+ около АД	370; 235; 200	3,35; 5,28; 6,2	400 нм, 3,1 эВ		[29]
$\text{F}^+(\text{Fe}^{2+})$	F^+ около примеси Fe	310	4,0			[29]
F_2	$2(\text{v}_{\text{O}}^{2+} + 2\text{e})$	239; 221	5,19; 5,62			[30]
O^-		400	3,1			[31]
F^+	$\text{v}_{\text{O}}^{2+} + \text{e}$			3,1	4,9; 5,37; 6,57; 6,93; 7,30	[25]
F	$\text{v}_{\text{O}}^{2+} + 2\text{e}$			2,69	4,165; 4,9; 6,57; 6,93	[25]

Примечания: $E_{\text{л}}$ – максимум полосы поглощения в нм и эВ; $E_{\text{л}}$ – максимум полосы люминесценции в нм и эВ; $E_{\text{в}}$ – максимум возбуждающего света в эВ.

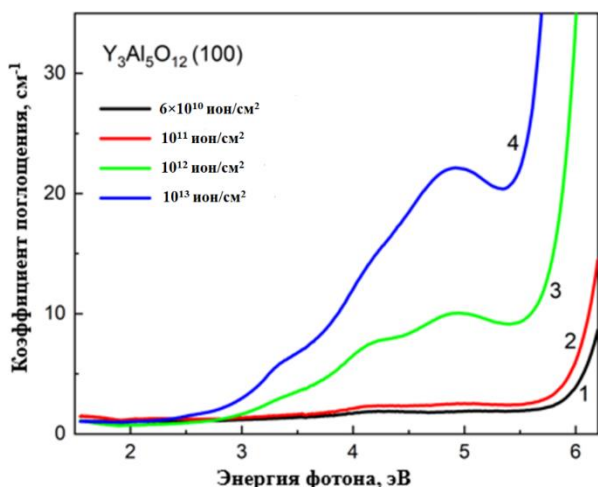


Рисунок 3. Спектры радиационно-индуцированного оптического поглощения монокристалла YAG (100), облученного при RT ионами ¹³²Xe с энергией 230 МэВ до флюенса 6·10¹⁰ (1), 10¹¹ (2), 10¹² (3) и 10¹³ (4) ион/см²

В необлученных кристаллах YAG, выращенных из расплава, присутствуют различные точечные дефекты, самыми известными из которых являются анти-сайт дефекты (АД) $\text{Y}_{\text{Al}}^{3+}$, и кислородные вакансии. АД $\text{Y}_{\text{Al}}^{3+}$, согласно литературным данным, является самым распространенным дефектом в решетке YAG, поскольку энергия его образования является наименьшей для всех возможных дефектов структуры граната [32]. В необлученном кристалле YAG концентрация АД $\text{Y}_{\text{Al}}^{3+}$ может достигать даже до 0,1–0,2 ат. % [27].

Известно, что кислородные вакансии являются эффективными ловушками для электронов. Они могут быть заполнены одним или двумя электронами, формируя заряженный F^+ и нейтральный F центры, соответственно (см. таблицу 1). В кристаллах YAG до облучения могут также присутствовать комплексные дефекты $\text{F}^+(\text{Y}_{\text{Al}}^{3+})$, представляющий собой F^+ центр поблизости АД ($\text{Y}_{\text{Al}}^{3+})^{\text{oct}}$, где ион иттрия замещает ион алюминия в октаэдре (рисунок 1) [29].

Анализ данных, приведенных на рисунке 3, свидетельствует о формировании электронных центров

в монокристаллах YAG (100), подвергнутых облучению ионов Xe с энергией 230 МэВ. Из таблицы 2 видно, что все полосы поглощения известных центров перекрываются, что значительно затрудняет их анализ. Несмотря на это, можно утверждать, что с увеличением дозы облучения количество точечных дефектов различной природы заметно увеличивается в облученных образцах.

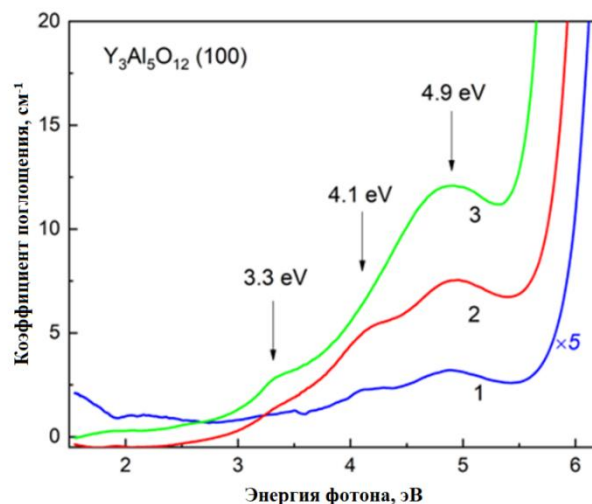


Рисунок 4. Увеличение поглощения между флюенсами облучения (6·10¹⁰ → 10¹¹) Xe/см² (кривая 1), (10¹¹ → 10¹²) Xe/см² (кривая 2), (10¹² → 10¹³) Xe/см² (кривая 3) для монокристаллов YAG (100)

Разностные спектры поглощения для различных флюенсов позволили выявить ряд особенностей (рисунок 4). Наиболее интенсивной является полоса 4,9 эВ для всех флюенсов. Наблюдается смещение максимума этой полосы в сторону больших энергий с увеличением флюенса. Можно предположить, что это дефект связан с агрегатами электронных центров окраски. Вероятнее всего, это перекрывающиеся полосы от 4,1 до 5,2 эВ для различной конфигурации F_2 центров. Полоса 3,3 эВ, вероятнее всего – вторая полоса поглощения F^+ центра. Известно, что кристаллы иттрий-алюминиевого граната аморфизуются под действием БТИ-облучения с пороговым значением $S_c = 7,5$ кЭВ/нм [33].

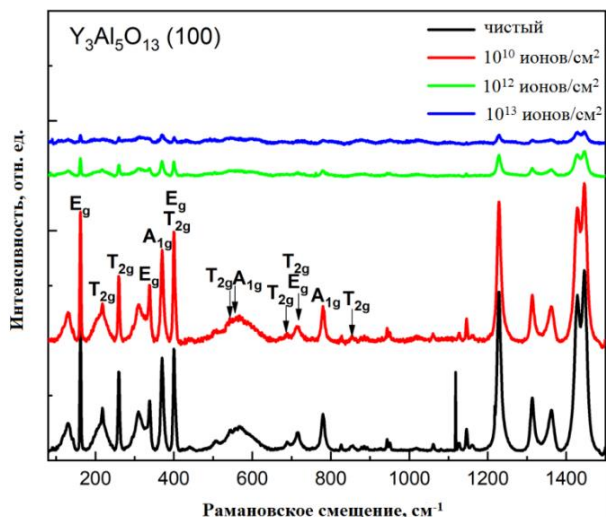


Рисунок 5. Рамановские спектры монокристалла YAG (100), облученного при комнатной температуре ионами ^{132}Xe с энергией 230 МэВ и флюенсами до 10^{10} – 10^{13} ион/см ^{2}

В нашем случае $S_e = 25,2$ кэВ/нм, что значительно превышает пороговое значение. Эффект аморфизации хорошо виден на рисунке 5, где представлена зависимость Рамановских спектров монокристаллов YAG от флюенса.

В таблице 2 представлены экспериментальные частоты активного режима Рамана [34, 35].

В исследовании [36] показано, что моды симметрии A_{1g} имеют молекулярный характер и могут быть классифицированы как внутренние и внешние моды тетраэдрических субъединиц AlO_4 . Для необлученного кристалла и облученного до флюенса 10^{10} ион/см ^{2} можно увидеть три интенсивные ярко выраженные моды A_{1g} , и наблюдается уширение полос в области 1200–1500 см $^{-1}$ для облученного образца.

Согласно анализу [34, 36, 37], низкочастотные моды в основном соответствуют трансляционному движению тяжелых атомов Y с небольшими вкладами от вращательного и трансляционного движения, а также ν_3 колебательных мод тетраэдров AlO_4 . Среднеэнергетические моды обусловлены квадрупольной (ν_2) молекулярной модой, а высокоэнергетические моды содержат в основном дыхательные (ν_1) и ν_4 молекулярных мод AlO_4 [38]. При облучении до флюенса $1 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$, в Рамановском спектре исчезают полосы 566, 715, 400, 545 ν_3 (AlO_4), 689 $\nu_1 + \nu_4$ (AlO_4), 715, 854 см $^{-1}$. Увеличение флюенса до $1 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$, приводит к тому, что в Рамановском спектре остаются колебательные моды (370, 162 Y, 401, и 260 translation + rotation + ν_3 (AlO_4)) см $^{-1}$.

Таблица 2. Экспериментальные частоты активного режима Рамана

Симметрия моды	Эксп. ω_{exp} (см $^{-1}$) [34]	Эксп. ω_{exp} (см $^{-1}$) [35]	Эксп. ω_{exp} (см $^{-1}$) Virgin	Флюенс $6 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$	Флюенс $1 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$	Флюенс $1 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$	Колебания [35]
A_{1g}	370	373	370	370	370	370	
A_{1g}	559	556	567	566			
A_{1g}	783	784	780	780	780		
E_g	163	164	162	162	162	162	Y
E_g	310		310	310	310		
E_g	340	340	339	338	337		
E_g	402		400	400	400	401	
E_g	523						
E_g	536						
E_g	712	720	716.5	715			
E_g	754						
T_{2g}	45						
T_{2g}	220	220	218	218	218		translation
T_{2g}	243						
T_{2g}	261	263	259	259	260	260	translation + rotation + ν_3 (AlO_4)
T_{2g}	295						
T_{2g}	361						
T_{2g}	372						
T_{2g}	406	403	400	400			
T_{2g}	438						
T_{2g}	545	544	545	545			ν_3 (AlO_4)
T_{2g}	691	690	689	689			$\nu_1 + \nu_4$ (AlO_4)
T_{2g}	718	720	716	715			
T_{2g}	857	857	854	854			

Следует отметить, что высокоэнергетические моды начинают уширяться уже с флюенса 10^{10} ион/см², т.е. они более чувствительны к началу аморфизации материала. Учитывая высокий уровень воздействия со стороны БТИ, можно утверждать, что начиная с флюенса 10^{12} ион/см² все связи практически разрушены вследствие перекрытия треков.

Выводы

Монокристаллические образцы YAG (100) облучались ионами Xe с энергией 230 МэВ на ускорителе ДЦ-60 до флюенсов от $6 \cdot 10^{10}$ до 10^{13} ионов/см². Отношение Se/Sn, равное 315, указывает на преобладание ионизационных потерь в диапазоне 14,5 мкм. Поскольку в спектрах поглощения наблюдается значительное перекрытие полос поглощения различных дефектов, для анализа мы воспользовались разностными спектрами между различными флюенсами. Разностные спектры поглощения для различных флюенсов позволили выявить ряд особенностей. Наиболее интенсивной является полоса 4,9 эВ для всех флюенсов. Наблюдается смещение максимума этой полосы в сторону больших энергий с увеличением флюенса. Можно предположить, что этот дефект связан с агрегатами электронных центров окраски. Вероятнее всего это перекрывающиеся полосы от 4,1 до 5,2 эВ, для различной конфигурации F_2 центров.

Согласно анализу низкочастотные моды в основном соответствуют трансляционному движению тяжелых атомов Y с небольшими вкладами дыхательного и трансляционного движения, а также ν_3 колебательных мод тетраэдров AlO_4 . Средне энергетические моды обусловлены квадрупольной (ν_2) молекулярной модой, а высокоэнергетические моды содержат в основном дыхательные (ν_4) молекулярные моды AlO_4 . Увеличение флюенса до $1 \cdot 10^{13}$ см⁻², приводит к тому, что в Рамановском спектре остаются колебательные моды (370, 162 Y, 401, и 260 translation + rotation + ν_3 (AlO_4) см⁻¹). Все это свидетельствует о перекрывании треков.

Благодарность

Данное исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19574768).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Zorenko Y. et al. Luminescence of excitons and antisite defects in the phosphors based on garnet compounds // Radiation measurements. – 2004. – V. 38. – No. 4–6. – P. 677–680. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2004.02.009>
- Zorenko Y. V. et al. Luminescence of excitons in single-crystal garnets // Optics and Spectroscopy. – 2004. – V. 96. – P. 390–397. <https://doi.org/10.1134/1.1690031>
- Zorenko Y. et al. Exciton and antisite defect-related luminescence in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnets // Physica status solidi (b). – 2007. – V. 244. – No. 6. – P. 2180–2189. <https://doi.org/10.1002/pssb.200642431>
- Franta D., Mureşan M. G. Wide spectral range optical characterization of yttrium aluminum garnet (YAG) single crystal by the universal dispersion model // Optical Materials Express. – 2021. – V. 11. – No. 12. – P. 3930–3945. <https://doi.org/10.1364/OME.441088>
- Lupei V., Lupei A. Nd: YAG at its 50th anniversary: Still to learn // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 169. – P. 426–439. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.018>
- Nandi P. et al. Study of crystallization kinetics, microstructure and optical properties of Ce: YAG glass-ceramics for white LED applications // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2022. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10690-w>
- Borlaf M. et al. Strong photoluminescence emission at low dopant amount in YAG: Ce and YAG: Eu phosphors // Materials Research Bulletin. – 2018. – V. 100. – P. 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.005>
- Zapadlík O. et al. Engineering of YAG: Ce to improve its scintillation properties // Optical Materials: X. – 2022. – V. 15. – P. 100165. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100165>
- Sidletskiy O. et al. Impact of carbon co-doping on the optical and scintillation properties of a YAG: Ce scintillator // Crystal Growth & Design. – 2021. – V. 21. – No. 5. – P. 3063–3070. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00259>
- Pankratov V. et al. Peculiarities of luminescent properties of cerium doped YAG transparent nanoceramics // Radiation Measurements. – 2010. – V. 45. – No. 3–6. – P. 392–394. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.12.014>
- Euler F., Bruce J. A. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure // Acta Crystallographica. – 1965. – V. 19. – No. 6. – P. 971–978. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65004747>
- Euler F., Bruce J. A. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure // Acta Crystallographica. – 1965. – V. 19. – No. 6. – P. 971–978. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65004735>
- Ashurov M. K. et al. Spectroscopic study of stoichiometry deviation in crystals with garnet structure // Physica status solidi (a). – 1977. – V. 42. – No. 1. – P. 101–110. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210420108>
- Dong J., Lu K. Noncubic symmetry in garnet structures studied using extended x-ray-absorption fine-structure spectra // Physical Review B. – 1991. – V. 43. – No. 11. – P. 8808. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8808>
- Landron C. et al. Yttrium coordination shell in YAG related structures // Physica status solidi (b). – 1996. – V. 196. – No. 1. – P. 25–31. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221960104>
- Kuklja M. M., Pandey R. Atomistic modeling of native point defects in yttrium aluminum garnet crystals // Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – V. 82. – No. 10. – P. 2881–2886. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02172.x>
- Kuklja M. M. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – V. 12. – No. 13. – P. 2953. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/13/307>
- Liu Bo, Gu Mu, Liu Xiaolin, Huang Shiming, Ni Chen. Formation energies of antisite defects in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: A first-principles study // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 94. – No. 12. <https://doi.org/10.1063/1.3109799>

19. Nikl M., Laguta V. V., Vedda A. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance // *Physica status solidi (b)*. – 2008. – V. 245. – No. 9. – P. 1701–1722. <https://doi.org/10.1002/pssb.200844039>
20. Stanek C.R., McClellan K.J., Levy M.R., Milanese C., Grimes R.W. The effect of intrinsic defects on $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet scintillator performance // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2007. – V. 579. – No. 1. – P. 27–30. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.006>
21. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. Nuclear tracks in solids: principles and applications. – Univ of California Press, 2022.
22. Komarov F. F. Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions // *Physics-Uspekhi*. – 2017. – V. 60. – No. 5. – P. 435. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.10.038012>
23. Ziegler J. F., Biersack J. P. The stopping and range of ions in matter // *Treatise on heavy-ion science: volume 6: astrophysics, chemistry, and condensed matter*. – Boston, MA: Springer US. – 1985. – P. 93–129.
24. Popov A. I., Kotomin E. A., Maier J. Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2010. – V. 268. – No. 19. – P. 3084–3089. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.053>
25. Zorenko Y., Zorenko T., Voznyak T. Luminescence centers in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:La single crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing. – 2011. – V. 289. – No. 1. – P. 012028. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/289/1/012028>
26. Izerrouken M., Meftah A., Nekkab M. Color centers in neutron-irradiated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, CaF_2 and LiF single crystals // *Journal of luminescence*. – 2007. – V. 127. – No. 2. – P. 696–702. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.04.005>
27. Zorenko Y., Zorenko T., Voznyak T., Mandowski A., Xia Q., Batentschuk M., Friedrich J. Luminescence of F^+ and F centers in Al_2O_3 - Y_2O_3 oxide compounds // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2010. – V. 15. – No. 1. – P. 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/15/1/012060>
28. Izerrouken M., Meftah A., Nekkab M. Radiation damage induced by swift heavy ions and reactor neutrons in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2007. – V. 258. – No. 2. – P. 395–402. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.02.092>
29. Springis M., Pujats A., Valbis J. Polarization of luminescence of colour centres in YAG crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V. 3. – No. 28. – P. 5457. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/28/021>
30. Masumoto T., Kuwano Y. Effects of oxygen pressure on optical absorption of YAG // *Japanese journal of applied physics*. – 1985. – V. 24. – No. 5R. – P. 546. <https://doi.org/10.1143/JJAP.24.546>
31. Kvapil J., Kvapil J., Kubeček V. Laser properties of YAG: Nd grown from the melt contained in molybdenum crucibles // *Czechoslovak Journal of Physics B*. – 1979. – V. 29. – No. 11. – P. 1282–1292. <https://doi.org/10.1007/BF01590449>
32. Nikl M. et al. Scintillator materials – achievements, opportunities, and puzzles // *IEEE transactions on nuclear science*. – 2008. – V. 55. – No. 3. – P. 1035–1041. <https://doi.org/10.1109/TNS.2007.913480>
33. Meftah A., Djebara M., Khalfaoui N., Stoquert J.P., Studer F., Toulemonde M. Thermal spike description of the damage creation in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ induced by swift heavy ions // *Materials Science Forum*. – 1997. – V. 248. – P. 53–56.
34. Poulos Markos, Giaremis Stefanos, Kioseoglou Joseph, Arvanitidis John, Christofilos Dimitris, Ves Sotirios, P. Hehlen Markus, Neil L. Allan, Chris E. Mohn, and Papagelis Konstantinos. Lattice dynamics and thermodynamic properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – V. 162. – P. 110512. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110512>
35. Kostić S., Lazarević Z.Ž., Radojević V., Milutinović A., Romčević M., Romčević N.Ž., Valčić A. Study of structural and optical properties of YAG and Nd: YAG single crystals // *Materials Research Bulletin*. – 2015. – V. 63. – P. 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.033>
36. Papagelis K., Kanellis G., Arvanitidis J., Kourouklis G.A., Ves S. Phonons in rare-earth aluminum garnets and their relation to lattice vibration of AlO_4 // *Physica status solidi (b)*. – 1999. – V. 215. – No. 1. – P. 193–198. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199909\)215:1%3C193::AID-PSSB193%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199909)215:1%3C193::AID-PSSB193%3E3.0.CO;2-G)
37. Papagelis K., Kanellis G., Ves S., Kourouklis G.A. Lattice dynamical properties of the rare earth aluminum garnets ($\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) // *Physica status solidi (b)*. – 2002. – V. 233. – No. 1. – P. 134–150. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200209\)233:1%3C134::AID-PSSB134%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200209)233:1%3C134::AID-PSSB134%3E3.0.CO;2-Z)
38. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure I // *Spectra of diatomic molecules*. – 1950.

ЖОҒАРЫ ЭНЕРГИЯЛЫ КСЕНОН ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН $Y_3Al_5O_{12}$ (100) МОНОКРИСТАЛДАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

**Ж. Б. Досмағамбетов¹, Р. Н. Асылбаев², Ж. Т. Карипбаев¹, Д. А. Джунисбекова^{1*},
А. Т. Акилбеков¹, А. К. Даулетбекова¹, Г. Б. Ергешбай¹, Б. Г. Сұлтан¹**

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

² *Әлкей Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті, Павлодар, Қазақстан*

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

YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) маңызды оптикалық материалдардың бірі болып табылады. Ол қатты денелі лазерлерде, ақ жарықдиодты түрлендіргіш ретінде жарықтандыру құрылғыларында, сонымен қатар сцинтилляциялық технологияда кеңінен қолданылады.

Бұл жұмыста YAG (100) монокристалдары 230 МэВ энергиямен Хе иондарымен $6 \cdot 10^{10}$ – 10^{13} ион/см² флюенске дейін сәулелендірілді, бұл материалдың қатан радиация өрістеріндегі әрекетін зерттеуге мүмкіндік береді. Сәулеленген YAG кристалдарын талдау үшін келесі зерттеу әдістері қолданылды: оптикалық жұтылу спектроскопиясы және комбинациялық шашырау спектроскопиясы.

Жұтылу спектрлерін талдау сәулеленген YAG үлгілерінде боялу орталықтарының түзілуін көрсетеді. Өртүрлі типтегі нүктелік ақаулардың концентрациясы флюенстің жоғарылауымен айтарлықтай артады. Айырымдық спектрлер 4,1–5,2 эВ диапазонында қабаттасатын жолақтарды анықтайды, олар F₂ орталықтарының өртүрлі конфигурацияларына сәйкес келеді.

Флюенс ұлғайған сайын беткі қабаты аморфты болады, және материал аморфизацияланады. Раман спектрлерінің жоғары энергиялық модалары 10^{10} ион/см² флюенс кезінде кеңейе бастайды. Хе иондарының әсер етуінің жоғары дәрежесін ескере отырып, 10^{12} ион/см² флюенстен бастап барлық катион-аниондық байланыстар іс жүзінде жойылады деп айтуға болады.

Түйін сөздер: $Y_3Al_5O_{12}$, оптикалық жұтылу, Раман спектрлері, жылдам ауыр иондар, радиациялық ақаулар.

OPTICAL PROPERTIES OF $Y_3Al_5O_{12}$ (100) SINGLE CRYSTALS IRRADIATED WITH HIGH-ENERGY XENON IONS

**Zh. B. Dosmagambetov¹, R. N. Assylbayev², Zh. T. Karipbayev¹, D. A. Junisbekova^{1*},
A. T. Akilbekov¹, A. K. Dauletbekova¹, G. B. Yergeshbay¹, B. G. Sultan¹**

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

² *Margulan University, Pavlodar, Kazakhstan*

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

YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) is one of the important optical materials. It is widely used in solid-state lasers, lighting devices as a white LED converter, and in scintillation technology.

In this work, YAG (100) single crystals were irradiated with 230 MeV Xe ions to fluences of $6 \cdot 10^{10}$ – 10^{13} ion/cm², which allows us to study the behavior of the material in hard radiation fields. The following research methods were used to analyze the irradiated YAG crystals: optical absorption spectroscopy and Raman spectroscopy.

Analysis of the absorption spectra shows the formation of color centers in the irradiated YAG samples. The concentration of various types of point defects increases significantly with increasing fluence. The difference spectra reveal overlapping bands in the range of 4.1–5.2 eV, which correspond to different configurations of F₂ centers.

With increasing fluence, the surface layer becomes amorphous, and the material is amorphized. High-energy modes of Raman spectra begin to expand already at a fluence of 10^{10} ion/cm². Considering the high degree of influence of Xe ions, it can be stated that starting from a fluence of 10^{12} ion/cm², all cation-anion bonds are practically destroyed.

Keywords: $Y_3Al_5O_{12}$, optical absorption, Raman spectra, fast heavy ions, radiation defects.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-110-117>

УДК 29.29.31

РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ С ФОЛЬГАМИ МИШЕННОГО УСТРОЙСТВА ЦИКЛОТРОНА

А. Р. Хажидинова^{1*}, А. С. Хажидинов², О. А. Степанова¹, М. В. Ермоленко¹

¹ Некоммерческое акционерное общество «Шәкарім университет», Семей, Казахстан

² Коммунальное государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Центр ядерной медицины и онкологии» управления здравоохранения области Абай, Семей, Казахстан

* E-mail для контактов: khazhidinova1991@mail.ru

В статье исследован процесс взаимодействия протонов с фольгами держателя мишени циклотрона. Исследование проводилось с помощью расчетной программы SRIM, в которой была создана трехслойная модель держателя фольг мишени циклотрона. Мишень бомбардировалась протонами с энергией 18 МэВ при нормальном падении, количество протонов равнялось 300102. В расчете не учитывались ядерные реакции. В результате проведенных исследований установлено, что на 300100 протонов, пролетевших через всю модель, приходится 2 обратно рассеянных протона. Представлены результаты распределения протонов вдоль расчетной модели и в поперечном сечении в конце модели. Результаты проведенных исследований позволяют оценить пространственное и энергетическое распределение протонов в держателе фольг мишени циклотрона, что можно использовать для оптимизации процесса облучения обогащенной воды операторами циклотрона. Полученные результаты могут служить основой для дальнейших исследований, направленных на оценку степени усталости фольг мишени и разработку рекомендаций по частоте их замены при техническом обслуживании.

Ключевые слова: циклотрон, мишень, протоны, пучок, фольги, распределение протонов, вакансии.

ВВЕДЕНИЕ

Для исследований онкологических заболеваний и производства лекарственных препаратов используются различные типы ускорителей частиц. В «Центре ядерной медицины и онкологии» города Семей имеется медицинский циклотрон [1].

Медицинский циклотрон представляет собой систему наработки радиоизотопов, состоящую из ускорителя и спектра мишеней. Циклотрон разработан для производства и ускорения отрицательно заряженных ионов, с фиксированной энергией пучка, обеспечивающий ускорение отрицательно заряженных ионов до 18 МэВ, которые при прохождении через экстрактор отрываются от своих электронов, а затем уже протоны попадают в мишень [1].

Стандартной мишенью для циклотрона является жидкостная мишень для производства изотопа ^{18}F . В мишень загружается обогащенная вода по кислороду ^{18}O , пучок протонов бомбардирует обогащенную воду и в результате ядерной реакции $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ образуется изотоп ^{18}F , который по капиллярам транспортируется из мишени циклотрона в горячую камеру лаборатории для дальнейшего синтеза и расфасовки радиофармпрепарата. Мишень состоит из следующих основных узлов: коллиматор, держатель фольг, вставки мишени, корпус мишени. При этом держатель фольг включает в себя титановую фольгу, которая отделяет мишень от вакуума, и фольгу Navar, которая удерживает облучаемую среду внутри мишени [1].

Актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью всестороннего понимания физических процессов, происходящих при взаимодействии протонного пучка с конструктивными элемен-

тами мишени медицинского циклотронного ускорителя, в частности – с фольгами держателя. Стоит отметить также особую значимость исследований таких процессов, как ионизация, возбуждение атомов, радиационные повреждения и тепловыделение, играющих ключевую роль в надежности, эффективности и безопасности работы ускорителей при производстве радионуклидов.

Целью данной работы является исследование процесса облучения фольг мишени циклотрона на основании проведения расчетного анализа взаимодействия протонов с держателем фольг мишени в программе SRIM.

Прикладная значимость работы определяется её вкладом в оптимизацию процессов, связанных с получением медицинских радионуклидов, применяемых в диагностике онкологических заболеваний. Особенно это актуально для Республики Казахстан, где функционируют центры ядерной медицины, оснащенные циклотронными установками, а также учитывая историческое наследие, связанное с деятельностью Семипалатинского испытательного полигона и его последствиями для здоровья населения.

Для анализа пространственного и энергетического распределения протонов в модели держателя фольг мишени циклотрона использовалась подпрограмма TRIM. Подпрограмма TRIM содержится в программах под названием SRIM-2013 (The Stopping and Range of Ions in Matter) [2].

Программа SRIM достаточно популярна [3–6], используется для быстрого расчета производства вакансий, воздействия ионного облучения, моделирования повреждений, вызванных ионами и другое [7–

8]. Несмотря на большое количество работ в этом направлении, крайне мало расчетов распределения ионов при прохождении через мишень действующего циклотрона и анализа качественных характеристик параметров протонного пучка, что подчеркивает особую ценность настоящей статьи.

МЕТОДЫ

Используемая в настоящей работе подпрограмма TRIM – это группа программ, которые вычисляют остановку и пробег ионов ($10 \text{ эВ} - 2 \text{ ГэВ/а.е.м.}$) в веществе, используя квантово-механическую обработку столкновений ионов с атомами (движущийся атом именуется «ионом», а все целевые атомы – «атомами»). Этот расчет становится очень эффективным благодаря использованию статистических алгоритмов, которые позволяют иону совершать скачки между рассчитанными столкновениями, а затем усредняют результаты столкновений по промежуточному зазору [9–10]. Во время столкновений ион и атом имеют экранированное кулоновское столкновение, включая обменные и корреляционные взаимодействия между перекрывающимися электронными оболочками.

Ион имеет дальнедействующие взаимодействия, создающие электронные возбуждения и плазмоны внутри мишени. Они описываются путем включения описания коллективной электронной структуры мишени и структуры межатомных связей при настройке расчета. Состояние заряда иона внутри мишени описывается с помощью концепции эффективного заряда, которая включает в себя зависящее от скорости состояние заряда и экранирование на больших расстояниях из-за коллективного электронного моря мишени [2].

Программа SRIM предполагает, что в конечном распределении ионов есть цилиндрическая симметрия. Предполагаемая цилиндрическая ось перпендикулярна поверхности мишени в точке удара ионов [2].

Научная новизна исследования заключается в проведении расчётного анализа взаимодействия про-

тонного пучка с конструктивными элементами мишени медицинского циклотронного ускорителя с использованием программного пакета SRIM применительно к конкретным условиям эксплуатации в Казахстане. Исследование ориентировано на оптимизацию работы циклотронной установки с учётом ее специфических медицинских и технологических потребностей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет распределения ионов при прохождении через трехслойную модель держателя фольг мишени циклотрона

На рисунке 1 представлена упрощенная схема мишени циклотрона. Для проведения расчета распределения ионов в программе SRIM смоделирована трехслойная модель держателя фольг, включающая три слоя: первый слой – титановая фольга толщиной $12,5 \text{ мкм}$; второй слой – гелиевый зазор шириной 8 мм ; третий слой – фольга Navar толщиной 35 мкм . Состав фольги Navar: Co 42%; Cr 19,5%; Ni 12,7%; W 2,7%; Mo 2,2%; Mn 1,6%; C 0,2%; Fe 19,1% [11].

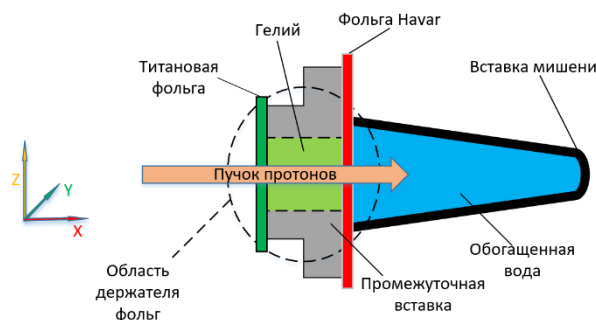


Рисунок 1. Упрощенная схема мишени циклотрона

Входные данные для расчета распределения ионов в программе SRIM сведены в таблицу 1. Стоит отметить, что программа SRIM не учитывает ядерные реакции протонов с веществом. Количество расчетных ионов было принято равным 300102, энергия налетающего протона равна 18 МэВ .

Таблица 1. Входные данные для расчета распределения протонов в программе SRIM

№ слоя	Название слоя	Ширина (А)	Плотность (г/см³)	Co	Cr	Ni	W	Mo	Mn	C	Fe	Ti	He	Solid/Gas
Атомный вес														
1	Титановая фольга	$12,5 \cdot 10^4$	4,519	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	Solid
2	Газ гелий	$8 \cdot 10^7$	0,000268	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	Gas
3	Фольга Navar	$35 \cdot 10^4$	8,3	0,4119	0,217	0,1252	0,0085	0,0132	0,0168	0,0096	0,1977	0	0	Solid
Энергия связи решетки (эВ)														
				2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,6	2,2		
Поверхностная энергия связи (эВ)														
				4,43	4,12	4,46	3,1	6,83	2,98	7,41	7,5	4,89		
Энергия смещения (эВ)														
				22	22	22	22	22	22	22	21	22		

Результаты расчета

В результате проведенных расчетов получено распределение протонов в трехслойной модели держателя фольг. На рисунке 2 представлено вероятностное распределение протонов вдоль расчетной модели. На рисунке 3 показано вероятностное распределение протонов в поперечном сечении в конце модели.

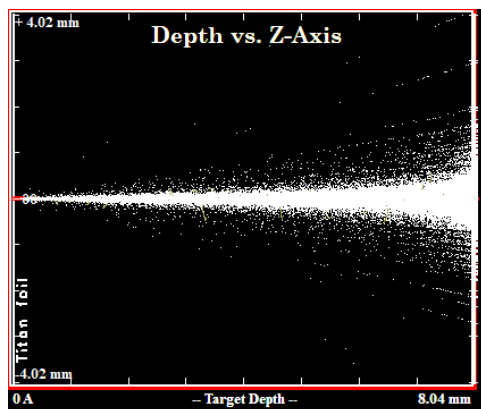


Рисунок 2. Распределение протонов вдоль расчетной модели

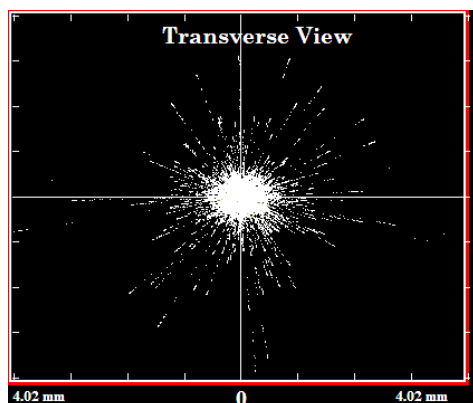


Рисунок 3. Распределение протонов в поперечном сечении в конце модели

Из анализа рисунков 2 и 3 видно, что основная часть протонов достигает края модели, также заметно расширение пучка вследствие взаимодействия протонов с атомами вещества. Расчетное распределение частиц в модели представлено в таблице 2.

Таблица 2. Расчетное распределение частиц в модели

Тип	Количество
Ионы, прошедшие сквозь модель	300100
Ионы, рассеянные обратно	2
Вакансии / ионы	5,2

Анализ данных таблицы 2 показал, что на 300100 протонов, пролетевших через всю модель, приходится 2 обратно рассеянных протона.

Если учесть диаметр проходного сечения вставки мишени, равной 1,4 мм, и пренебречь потерей прото-

нов, которые налетают на промежуточную вставку, то существует небольшая доля протонов, которые рассеиваются и не попадают в обогащенную воду, как показано на рисунке 4.

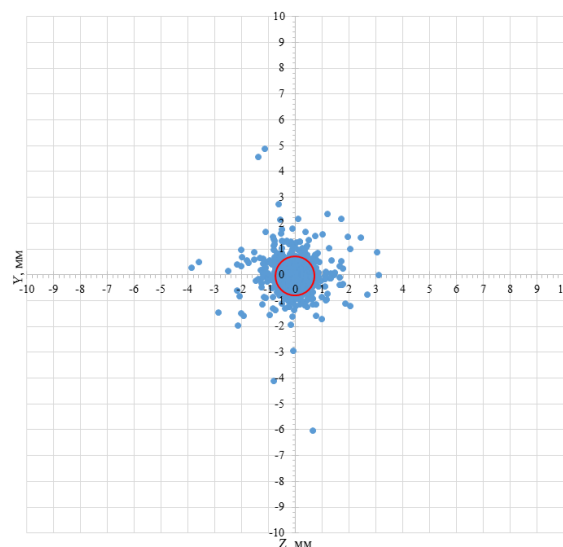


Рисунок 4. Распределение протонов в поперечном сечении на выходе модели

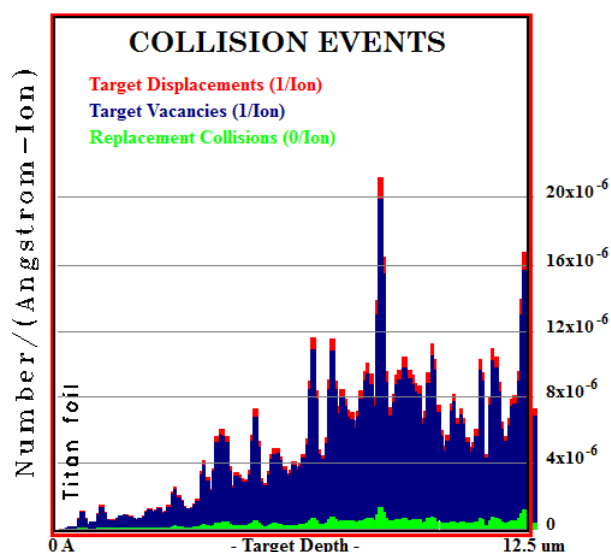
Из анализа рисунка 4 следует, что 99,918% количества протонов, пролетевших через всю модель, попадают в зону с диаметром 1,4 мм, в которой заключена обогащенная вода, а остальное количество 0,082% протонов рассеиваются и вылетают за пределы.

При этом количество образовавшихся вакансии к числу протонов равно 5,2, согласно таблице 2, то есть происходит процесс перемещения атома отдачи со своего исходного места. Когда атом отдачи останавливается и не является замещающим атомом, он становится междоузлием. Их можно суммировать следующим образом: вакансии равно сумме междоузлий и атомов, которые покидают целевой объем.

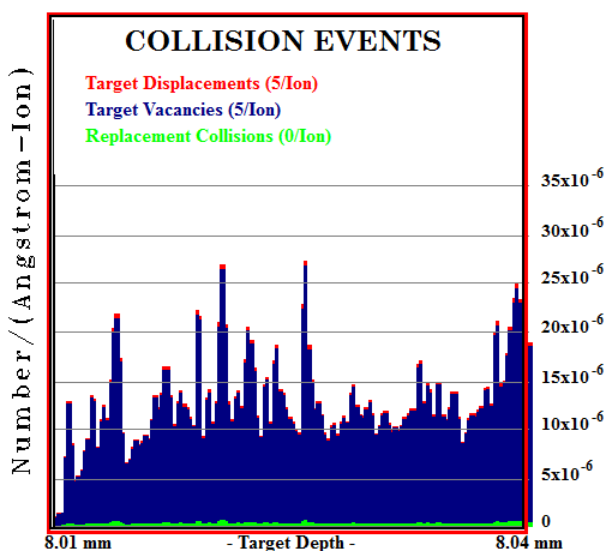
По результатам расчета следует, что число вакансии равно числу смещения атомов, а число замещения атомов модели равно 0.

На рисунке 5 показано распределение вакансии вдоль фольг расчетной модели.

Из рисунка 5 следует, что 88,46% вакансии сосредоточено в фольге Navar, а остальные 11,54% приходятся на титановую фольгу. Из результатов видно, что первой деградирует фольга Navar и разгерметизация мишени происходит именно с разрыва фольги Navar, также этому способствует высокое давление, температура и коррозия со стороны обогащенной воды. Количество вакансий, образующихся в фольгах, напрямую зависит от интегрального тока пучка протонов. Образующиеся вакансии объединяются и приводят к появлению микропустот (микротрещин), что сказывается на сроке эксплуатации фольг, и, соответственно, существует предельный интегральный ток пучка, при котором вероятность разрыва фольг становится высокой.



а) титановая фольга

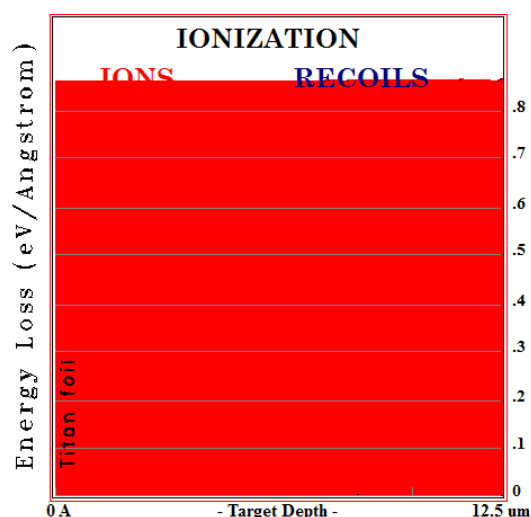


б) фольга Navar

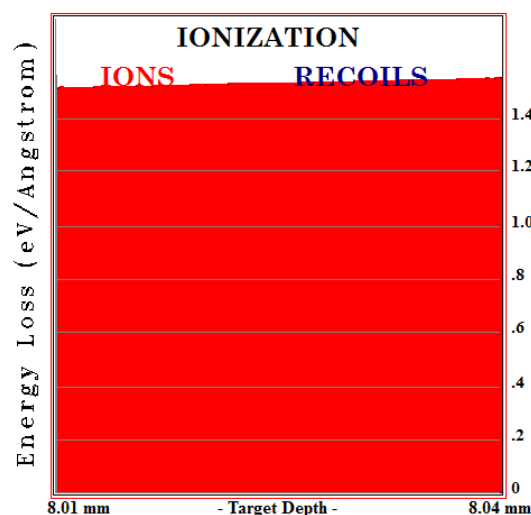
Рисунок 5. Распределение вакансии в фольгах расчетной модели

Результаты расчета потери энергии частиц показывают, что потери энергии протонов и атомов отдачи на ионизацию (электронные потери энергии) составляют 99,96% и 0,01% соответственно. При этом потери энергии ионов и атомов отдачи на фонах мишени (потери энергии, передаваемой кристаллической решетке) равны 0,01% и 0,02% соответственно.

На рисунке 6 приведено распределение потери энергии протонов и атомов отдачи на ионизацию вдоль фольг расчетной модели. Видно, что мгновенная электронная потеря энергии протона на атомах титановой фольги равна в среднем 0,858 эВ/А, а на атомах фольги Navar равна в среднем 1,526 эВ/А. Потери энергии на ионизацию у протонов в 10^4 раз больше, чем у атомов отдачи.



а) титановая фольга



б) фольга Navar

Рисунок 6. Распределение потерь энергии протонов и атомов отдачи на ионизацию вдоль фольг расчетной модели

На рисунке 7 приведено распределение потери энергии протонов и атомов отдачи на фонах вдоль фольг расчетной модели. Из рисунка видно, что потери энергии на фонах преобладают у атомов отдачи по сравнению с протонами в 2,59 и 3,39 раза в титановой и фольге Navar соответственно.

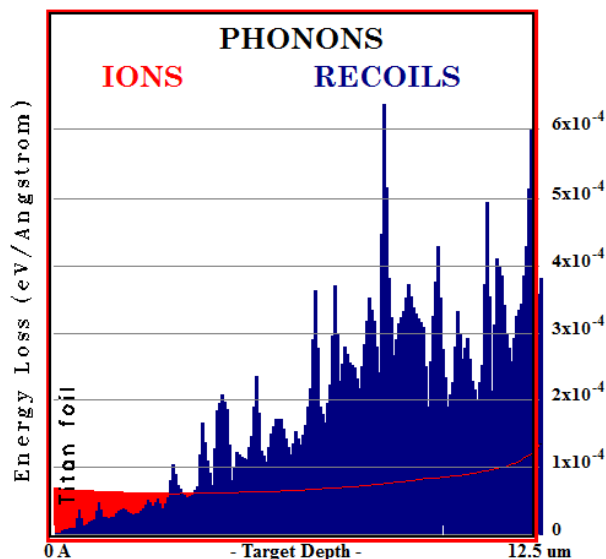
На рисунке 8 показано распределение потери энергии протонов на атомах отдачи фольг расчетной модели.

Из рисунка 8 видно, что потери энергии протонов на атомах отдачи в фольге Navar в 2,03 раза больше, чем в титановой фольге.

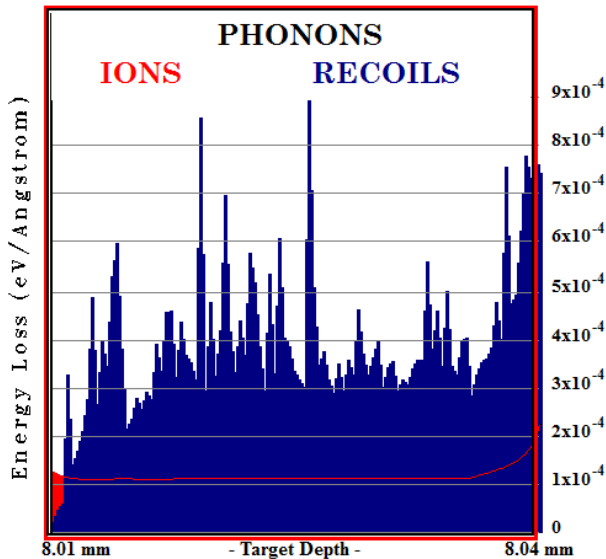
Программа TRIM использует энергию связи поверхности мишени (SBE) для определения того, имеет ли отскакивающий атом мишени достаточно энергии, чтобы покинуть твердое тело, или будет ли он удерживаться энергией связи поверхности мишени. На рисунке 9 приведен интегральный график

распыления атомов. Из графика видно, что энергия атомов отдачи не достигает порога энергии связи поверхности, равное примерно 4,6 эВ, что свидетельствует об отсутствии распыленных атомов.

Результаты расчета потери энергии протона при прохождении через титановую фольгу, гелиевый зазор и фольгу Navar в программе SRIM представлены в таблице 3.

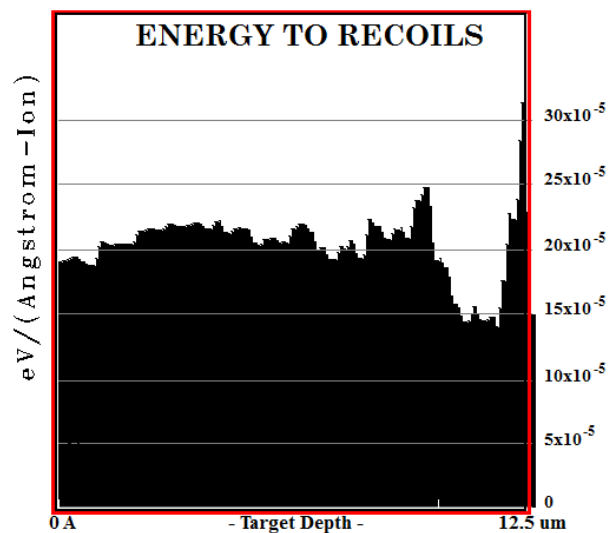


а) титановая фольга

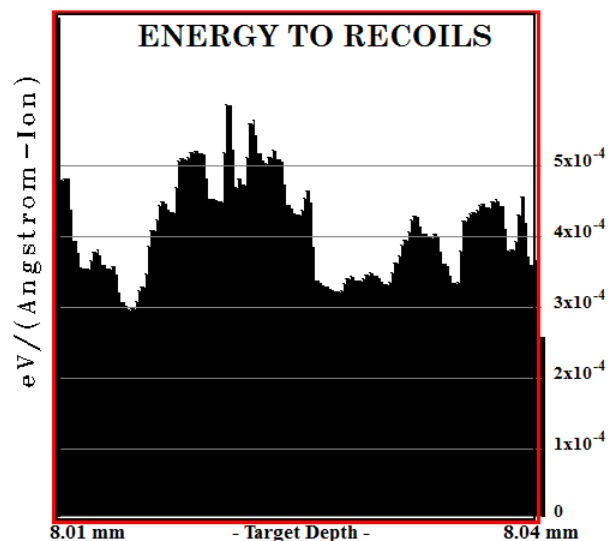


б) фольга Navar

Рисунок 7. Распределение потерь энергии протонов и атомов отдачи на фонах вдоль фольг расчетной модели



а) титановая фольга



б) фольга Navar

Рисунок 8. Распределение потери энергии протонов на атомах отдачи фольг расчетной модели

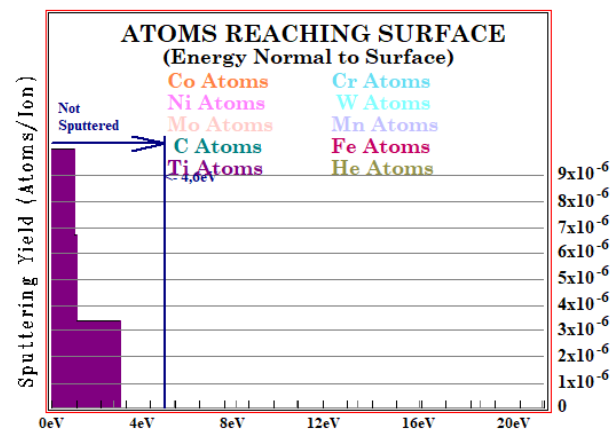


Рисунок 9. Интегральный график распыления атомов

Таблица 3. Результаты расчета потери энергии протона

Наименование	Значение
Начальная энергия протона E_0 , МэВ	18,00
Тормозная способность титановой фольги для протона, кэВ/мкм	8,55
Потеря энергии протона при прохождении титановой фольги, кэВ	106,94
Энергия протона после прохождения титановой фольги, кэВ	17893,06
Тормозная способность гелия для протона, кэВ/м	755,35
Потеря энергии протона при прохождении гелия, кэВ	6,04
Энергия протона после прохождения фольги Navar и гелиевого зазора, кэВ	17887,02
Тормозная способность фольги Navar для протона, кэВ/мкм	15,08
Потеря энергии протона при прохождении фольги Navar, кэВ	527,69
Потеря энергии протона при прохождении через титановую фольгу, гелиевый зазор и фольгу Navar, кэВ	640,67
Энергия протона после прохождения всех слоев, кэВ	17359,33

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований смоделирована трехслойная модель держателя фольг мишени циклотрона, которая бомбардировалась протонами с энергией 18 МэВ при нормальном падении, количество протонов равнялось 300102. В расчете не учитывались ядерные реакции.

Из анализа результатов расчета следует, что на 300100 протонов, пролетевших через всю модель, приходится 2 обратно рассеянных протона.

Наблюдается расширение пучка протонов вследствие их взаимодействия с веществом модели, при котором 99,918% количества протонов, пролетевших через всю модель, попадают в зону $\varnothing$ 1,4 мм, в которой заключена обогащенная вода, а остальные 0,082% протонов рассеиваются и вылетают за ее пределы, т. е. не участвуют в дальнейших ядерных реакциях в обогащенной воде.

Из анализа потери энергии частиц следует, что потери энергии протонов и атомов отдачи на ионизацию составляют 99,96% и 0,01% соответственно. Также потери энергии протонов и атомов отдачи на фонах модели равны 0,01% и 0,02% соответственно. Мгновенная электронная потеря энергии протона на атомах титановой фольги равна в среднем 0,858 эВ/А, на атомах фольги Navar равна в среднем 1,526 эВ/А. Потери энергии на ионизацию у протонов больше в 10^4 раз чем у атомов отдачи.

Потери энергии на фонах преобладают у атомов отдачи по сравнению с протонами в 2,59 и 3,39 раза в титановой и фольге Navar соответственно.

Потеря энергии протонов на атомах отдачи в фольге Navar в 2,03 раза больше, чем в титановой фольге.

Протон при прохождении через всю расчетную модель теряет в среднем 640,67 кэВ (в титановой фольге 106,94 кэВ, в гелиевом зазоре 6,04 кэВ, в

фольге Navar 527,69 кэВ) и энергия протона на выходе из модели составляет около 17359,33 кэВ.

Отношение количества образовавшихся вакансий в материале к числу протонов равно 5,2, количество распыленных атомов равно 0, количество замещённых атомов модели равно 0. Число вакансий в фольге Navar составляет 88,46% от общего количества, а на титановую фольгу приходится 11,54%. Из результатов видно, что первой деградирует фольга Navar и разгерметизация мишени происходит именно с разрыва фольги Navar, также этому способствует высокое давление, температура и коррозия со стороны обогащенной воды. Количество вакансий, образующихся в фольгах, напрямую зависит от интегрального тока пучка протонов. Образующиеся вакансии объединяются и приводят к появлению микропустот (микротрещин), что сказывается на сроке эксплуатации фольг, и, соответственно, существует предельный интегральный ток пучка, при котором вероятность разрыва фольг становится высоким.

Энергия атомов отдачи не достигает порога энергии связи поверхности, равного примерно 4,6 эВ, что свидетельствует об отсутствии распыленных атомов на 300102 протонов.

Моделирование в программе SRIM позволило лучше понять процессы, протекающие внутри держателя фольг во время облучения, оценить необходимость внесения корректировок в процессе облучения мишени. Результаты расчета позволяют проанализировать пространственное и энергетическое распределение протонов в держателе фольг мишени циклотрона, что может быть использовано операторами циклотрона для оптимизации процесса облучения обогащенной воды. Кроме того, полученные качественные характеристики параметров протонного пучка будут полезны для оценки степени усталости фольг мишени, что влияет на частоту замены фольг при техническом обслуживании.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. КГП на ПХВ «Центр ядерной медицины и онкологии» [Электронный ресурс] / Управление здравоохранения области Абай. – Режим доступа: <https://semeyonco.kz/> (дата обращения: 07.03.2025). [KGP na PKhV “Centr yadernoy meditsiny i onkologii” [Electronic resource] / Health Department of Abai Region. – Available at: <https://semeyonco.kz> (accessed 07 March 2025)]
2. The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) [Electronic resource]. – Available at: <http://www.srim.org/> (accessed 09 March 2025).
3. Sun Y., Diao S.Z., Liu P.P., Zhan Q., Wan F.R. Anomalies in the calculation of dpa by using damage energy method based on full-cascades option of SRIM // Annals of Nuclear Energy. – 2023. – Vol. 183. – Article ID: 109667. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2022.109667>
4. Osmani N., Benkharfia H., Saad D. Neutron-induced damage simulations using MCNP6 and SRIM codes: Beyond neutron transmutation doping of silicon // Annals

- of Nuclear Energy. – 2023. – Vol. 187. – Article ID: 109795. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2023.109795>
5. Subedi B., Paudel J., Lamichhane T.R. Gamma-ray, fast neutron and ion shielding characteristics of low-density and high-entropy Mg–Al–Ti–V–Cr–Fe–Zr–Nb alloy systems using Phy-X/PSD and SRIM programs // Heliyon. – 2023. – Vol. 9, Issue 7. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17725>
6. Lin Y., Zinkle S.J., Ortiz C.J., Crocombette J., Webb R., Stoller R.E. Predicting displacement damage for ion irradiation: Origin of the overestimation of vacancy production in SRIM full-cascade calculations // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2023. – Vol. 27, Issue 6. – Article ID: 101120. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2023.101120>
7. Agarwal S., Lin Y., Li C., Stoller R.E., Zinkle S.J. On the use of SRIM for calculating vacancy production: Quick calculation and full-cascade options // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2021. – Vol. 503. – C. 11–29. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.06.018>
8. Mitsi E., Koutsomitis K., Apostolopoulos G. On the use of SRIM for calculating arc-dpa exposure // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2023. – Vol. 545. – Article ID: 165145. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.165145>
9. Nath D., Das R. Surface and displacement damage engineering on CdSe nanocrystalline thin film by swift heavy Ag ions: A theoretical investigation by SRIM/TRIM package // Vacuum. – 2021. – Vol. 190. – Article ID: 110293. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110293>
10. Gurbich A.F., Prusachenko P.S., Bobrovskiy T.L., Bokhovko M.V. On the SRIM prediction of ranges for Ni ions // Applied Radiation and Isotopes. – 2025. – Vol. 215. – Article ID: 111590. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2024.111590>
11. Cyclotron produced radionuclides: operation and maintenance gas and liquid targets [Электронный ресурс]. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2012. – 24 см. — (IAEA Radioisotopes and Radiopharmaceuticals, ISSN 2077–6462; No. 4). – STI/PUB/1563. – ISBN 978–92–0–130710–1. – Available at: <https://www.iaea.org/> (accessed 03 February 2025).

ЦИКЛОТРОННЫҚ МИШЕНЬ ҚҰРЫЛҒЫСЫ ФОЛЬГАЛАРЫНЫҢ ПРОТОНДАРМЕН ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІН ЕСЕПТІК ЗЕРТТЕУ

А. Р. Хажидинова^{1*}, А. С. Хажидинов², О. А. Степанова¹, М. В. Ермоленко¹

¹ «Шәкәрім университеті» Коммерциялық емес акционерлік қоғамы, Семей, Қазақстан
² Абай облысы денсаулық сақтау басқармасының «Ядролық медицина және онкология орталығы»
 шаруашылық жүргізу құқығындағы коммуналдық мемлекеттік кәсіпорны, Семей, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: khazhidinova1991@mail.ru

Жұмыста циклотронның мишень ұстаушы фольгалардың протондармен өзара әрекеттесуі зерттелді. Зерттеу SRIM есептеу бағдарлама көмегімен жүргізілді, онда циклотронның мишень ұстаушы фольгаларының үш қабатты моделі құрылды. Мишень 18 МэВ қуатылығы нормалды бағытталған протондармен атылды, протондар саны 300102. Есепте ядролық реакциялар ескерілмеген. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде 300100 бүкіл модель арқылы ұшқан протондарға 2 кері таратылған протон бар болғаны анықталды. Есептеу модель бойымен және модельдің сонында көлденең қимасында протондардың таралғанын нәтижелері ұсынылды. Жүргізілген зерттеулер нәтижелері циклотронның мишень ұстаушы фольгаларында протондардың кеңістік және энергетикалық таралуын бағалауға мүмкіндік береді. Ол циклотрон операторларымен өткізілетін құнарландырылған суды сәулелену процесін оңтайландыру үшін пайдалануға болады. Алынған нәтижелер фольгалардың шаршау дәрежесін бағалау және техникалық қызмет көрсету кезінде оларды ауыстыру жиілігі бойынша ұсыныстар әзірлеуге бағытталған келешек зерттеулердің негізі бола алады.

Түйін сөздер: циклотрон, мишень, протондар, протон сәулесі, фольгалар, протонның таралуы, бос орындар.

**CALCULATED STUDY OF PROTON INTERACTION WITH FOILS
OF THE CYCLOTRON TARGET DEVICE**

A. R. Khazhidinova^{1*}, A. S. Khazhidinov², O. A. Stepanova¹, M. V. Yermolenko¹

¹ *Non-profit joint-stock company “Shakarim University”, Semey, Kazakhstan*

² *“Center of Nuclear Medicine and Oncology” Department of Healthcare of Abai Region, Semey, Kazakhstan*

** E-mail for contacts: khazhidinova1991@mail.ru*

The article studies the process of interaction of protons with the foils of the cyclotron target holder. The study was conducted using the SRIM calculation program, in which a three-layer model of the cyclotron target foil holder was created. The target was bombarded with 18 MeV protons at normal incidence, the number of protons was 300102. Nuclear reactions were not taken into account in the calculation. As a result of the conducted studies, it was found that for every 300100 protons that flew through the entire model, there were 2 backscattered protons. The results of the proton distribution along the calculation model and in the cross section at the end of the model are presented. The results of the conducted studies allow us to estimate the spatial and energy distribution of protons in the cyclotron target foil holder, which can be used to optimize the enriched water irradiation process by cyclotron operators. The obtained results can serve as a basis for further research aimed at assessing the fatigue level of target foils and developing recommendations for their replacement frequency during maintenance.

Keywords: *cyclotron, target, protons, beam, foils, proton distribution, vacancies.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-118-124>

УДК 538.9, 539.1, 539.2

CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) ЖАРТЫЛАЙ ГЕЙСЛЕР ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ, ЭЛЕКТРОНДЫ ЖӘНЕ МЕХАНИКАЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН АЛҒАШҚЫ ПРИНЦИПТЕРГЕ НЕГІЗДЕЛІП ЗЕРТТЕУ

Н. С. Солтанбек¹, Н. А. Мерәлі^{1*}, Ф. У. Абуова¹, А. У. Абуова¹, Ж. Е. Зәкиева², Т. М. Инербаев¹

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

² *Астана Халықаралық университеті, Астана, Қазақстан*

** Байланыс үшін E-mail: nurpeis.93@mail.ru*

Бұл зерттеуде CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) жартылай Гейслер қорытпаларының құрылымдық, электрондық және механикалық қасиеттері тығыздық функционалы теориясы (DFT) негізінде жүйелі түрде зерттелді. Алынған нәтижелер бұл қорытпалардың динамикалық және механикалық тұрақтылығын көрсетіп, олардың құрылымдық симметриясы мен байланыс сипатын анықтауға мүмкіндік берді. Электрондық қасиеттерді талдау CuNiZ қорытпаларының металлдық сипатқа ие екенін көрсетті, ал серпімділік модульдері мен Пуассон коэффициенттері олардың механикалық беріктігін сипаттады. Сонымен қатар, есептеулер бұл қорытпаларда иондық байланыс басым екенін және олардың серпімділік сипаттамалары белгілі механикалық тұрақтылық критерийлерін қанағаттандыратынын көрсетті. CuNiAl, CuNiSb және CuNiSn қорытпалары механикалық тұрғыдан тұрақты болып табылып, олардың анизотропия коэффициенттері және басқа да серпімділік параметрлері анықталды. Бұл зерттеу CuNiZ жартылай Гейслер қорытпаларының болашақта функционалды материал ретінде қолданылу мүмкіндігін көрсетеді. Атап айтқанда, олардың механикалық беріктігі мен құрылымдық ерекшеліктері бұл материалдарды термоэлектрлік және спинтроника құрылғыларында пайдалануға перспективалы кандидаттар ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: *жартылай Гейслер қорытпалары, құрылымдық қасиеттер, электрондық қасиеттер, механикалық тұрақтылық, серпімділік модулі, иондық байланыс, анизотропия, тығыздық функционалы теориясы.*

КІРІСПЕ

Жартылай Гейслер (ЖГ) қорытпалары құрылымдық қарапайымдылығымен ерекше физикалық қасиеттерге ие болып, әртүрлі материалтану салаларында, оның ішінде термоэлектрлік және спинтронды технологияларда қолдану үшін үлкен қызығушылық тудырады. CuNiZ қорытпалары, мұндағы Z' негізгі топ элементтері Al, Ga, Sb, Sn ретінде ұсынылған, өздерінің құрылымдық, электрондық және механикалық қасиеттерінің ерекше комбинациясымен ерекшеленіп, зерттеу үшін өзекті қорытпа түрі болып табылады. Бұл жаңа функционалды материалдарды дамыту үшін пайдалы болуы мүмкін.

Құрамының және құрылымының қарапайымдылығымен ерекшеленетін CuNiZ қорытпалары, дәстүрлі ЖГ қорытпаларынан айырмашылығы, жаңа қасиеттері бар материалдарды жасау мүмкіндіктерін ашады. Алайда, олардың фундаменталды қасиеттерін тереңірек түсіну және қасиеттерін оңтайландыру үшін алғашқы принциптерге негізделген теориялық модельдер арқылы зерттеу жүргізу қажет.

Зерттеліп отырған қорытпалар жоғары симметрия мен тұрақтылықпен сипатталатын құрылымдарға ие, сондықтан олар жоғары температуралармен және әртүрлі функционалдық қасиеттермен байланысты қолданбалар үшін тамаша кандидаттар болып табылады [1].

ЖГ қорытпалардың негізгі ерекшеліктерінің бірі – олардың жоғары термоэлектрлік тиімділікпен қатар жақсы механикалық қасиеттерді көрсетуі. Мысалы,

титанды негіздегі ЖГ қорытпалары, мысалы TiNiSn және TiNiSb, жоғары термоэлектрлік қасиеттерін көрсетті, бұл олардың электрондық құрылымы мен жылуөткізгіштік ерекшеліктерімен байланысты [2–6]. Бұл қорытпалар құрамдағы әртүрлі элементтердің пайдалану арқылы материалдың қасиеттеріне елеулі әсер етуі мүмкін екенін көрсететін жарқын мысал болып табылады. Соңғы 25 жылдағы термоэлектрлік ЖГ қорытпаларының дамуы талданып, 220 ғылыми мақалада зерттелген 1100-ден астам ЖГ композициясы туралы мәліметтер жиналған [7]. Әдеби зерттеулер нәтижесі бойынша MNiSn (M = Ti, Zr, Hf), MCoSb (M = Ti, Zr, Hf), MFeSb (M = V, Nb, Ta) ерекше электрондық және механикалық қасиеттерге ие болған. n-типті ЖГ қорытпаларының арасында XNiSn (X = Ti, Zr, Hf), ал p-типті (X = V, Nb, Ta) және ZrCoBi қорытпалары үлкен қызығушылық тудыратынын атап өтті [8]. Бұл қорытпалар термоэлектрлік генераторларда пайдаланудың тұрақтылығы мен әлеуетін көрсетті [9]. ЖГ қорытпаларының спинтрондық қасиеттері және олардың магниттік құрылғылардағы перспективалары талқыланады. Ғылыми жұмыста NiMnSb сияқты ферромагниттік қорытпаларға ерекше назар аударылады, олар жоғары Кюри температурасына және субстратпен жақсы үйлесімділікке ие.

Дегенмен, ЖГ қорытпалардың көп бөлігі әлі де жеткілікті зерттелмеген. Мұндай аз зерттелген топтардың бірі – CuNiZ типті қорытпалар. Бұл қорытпалар әлі толық теориялық және тәжірибелік тұрғыдан

зерттелмеген және олардың мүмкін болатын электрондық және механикалық қасиеттері әлі анықталмаған. Бұл олардың құрылымдық, электрондық және механикалық сипаттамаларын бағалауға бағытталған жаңа теориялық және эксперименттік зерттеулер үшін мүмкіндік ашады.

Сондықтан, CuNiZ қорытпаларын зерттеу өзекті мәселе болып табылады, себебі бұл материалдар әлі толық зерттелмеген жартылай Гейслер жүйелерінде ерекше қасиеттерге ие болуы мүмкін. Бұл зерттеу жалпы жартылай Гейслер қорытпалары туралы білімді кеңейтуге және қазіргі заманғы технологиялар үшін жаңа материалдарды ұсынуға көмектеседі.

ЖГ қорытпалары әдетте XYZ формуласына сәйкес келіп, C_{1b} құрылымында қарастыру міндеттелген. Олардың құрылымы кристаллдық формуласы XYZ түрінде болады, мұндағы X атомы мен Y атомдары – ауыспалы металдар, ал Z атомы – негізгі топ элементі болып табылады. Бұл қорытпаларды әдеби шолуларда $F\bar{4}3m$ (216) кеңістіктік тобына сәйкес деп қарастырады. ЖГ құрылымының прототипі ZnS құрылымына негізделіп жасалған. ЖГ қорытпасының Вайкофф позициялары 4A (0, 0, 0), 4B (1/2, 1/2, 1/2) және 4C (1/4, 1/4, 1/4) нүктелеріне сәйкес келеді [10].

ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕСІ

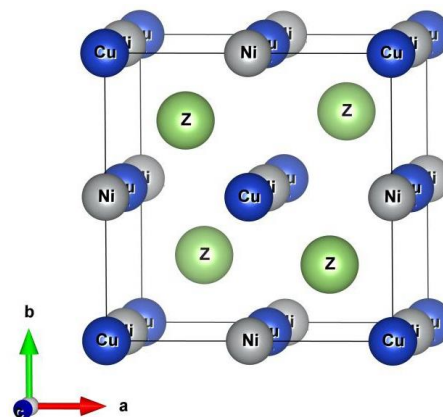
Бұл зерттеудегі барлық есептеулер тығыздық функционалы теориясы (DFT) аясында Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) бағдарламалық пакеті көмегімен жүргізілді [11]. Айырбастау-корреляция өзара әрекеттесулерін сипаттау үшін Perdew-Burke-Ernzerhof (PAW) әдісіндегі жалпы градиентті аппроксимация (GGA) қолданылды [12]. Барлық есептеулерде 700 эВ деңгейінде жазық толқындарды кесу энергиясы белгіленді. Бриллюэн аймағының интеграциясы үшін $6 \times 6 \times 6$ өлшемді k-нүктелер торы пайдаланылды. Бұл параметрлер жалпы энергияның дәлдігін қамтамасыз ететіндей деңгейде таңдалды. Есептеулердегі конвергенция критерийі әр атомға шаққандағы жалпы энергия өзгерісінің 10^{-7} эВ/атом шегінде сақталуын қамтамасыз етті. Реалды кеңістіктегі күштік тұрақтылар суперұяшық және шекті ығысу әдістері арқылы есептелді. Қарастырылған қосылыстардың серпімділік қаттылық тензоры C_{ij} кернеу (σ) мен деформация (ϵ) арасындағы байланыс $\sigma_i = C_{ij} \epsilon_j$ теңдеуі негізінде анықталды. Алынған деректерден барлық қажетті механикалық қасиеттер есептелді. Бұл әдіс фонондық топтық жылдамдық және модаға тәуелді Грюнайзен параметрі сияқты шамаларды кіріс ретінде пайдаланып, көлемдік кристалл материалдар үшін ерекше дәлдікпен қолайлы екенін көрсетті.

НӘТИЖЕЛЕР

1. Құрылымдық қасиеттері

ЖГ CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) қорытпаларының жалпы формуласы XYZ, ал құрылымдық көрінісі C_{1b} қарастырылған және кеңістіктің топ ретінде $F\bar{4}3m$ (№216) таңдалды. CuNiZ ЖГ құрылымының X, Y

және Z атомдары сәйкесінше Вайкофф позицияларында орналасқан: 4a (0, 0, 0), 4b (0,5, 0,5, 0,5), 4c (0,25, 0,25, 0,25). 1-суретте ЖГ CuNiZ құрылымының кристаллдық құрылымының көрінісі бейнеленген. Қарастырылып отырған құрылым үшін Cu атомдары, негізгі топ атомдары ретінде X позициясында, ал Ni атомдары сәйкесінше Y позициясы орнында және Z атомдары сәйкесінше Z позициялары орнында.



Сурет 1. CuNiZ (Z=Al,Ga,Sb,Sn) ЖГ құрылымының кристаллдық құрылымы

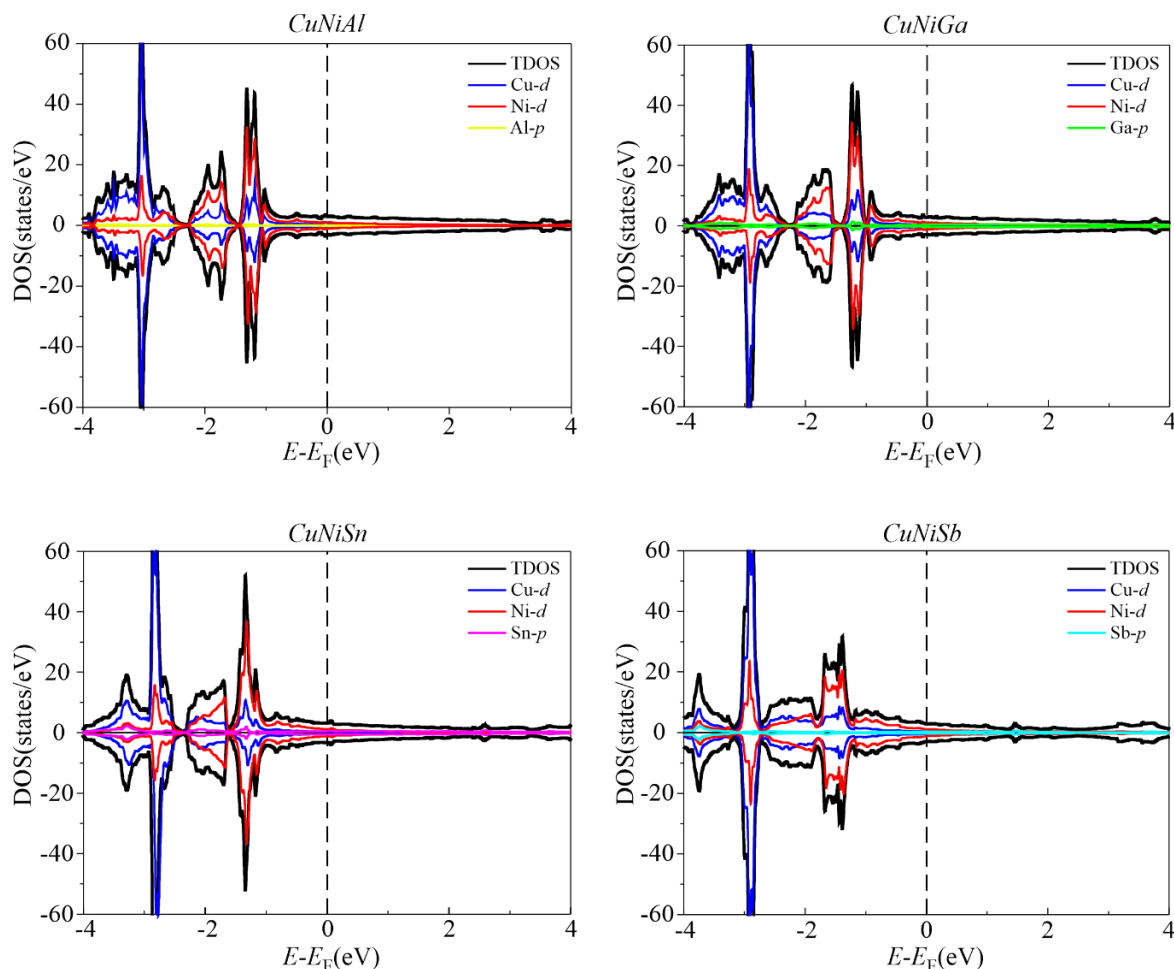
1-кестеде зерттелген жартылай Гейслер қорытпаларының есептелген энергия мәндері мен тор параметрлері көрсетілген. Қорытпаның Z атомдарының өзгерісі оның жалпы кристаллдық өлшеміне әсер етеді. Z атомдарының иондық радиусының артуына қарай, CuNiZ ЖГ қорытпасының электрондық және механикалық қасиеттері қалай өзгеретінін қарастырамыз.

1 кесте. CuNiZ' (Z = Al, Ga, Sb, Sn) ЖГ қорытпаларының тор параметрлері мен энергия мәндері.

Қорытпа	Тор параметрі (Å)	Энергия (эВ)	Көлем (Å³)
CuNiAl	5,580	-52,703	173,79
CuNiGa	5,593	-48,749	174,99
CuNiSb	5,838	-54,633	199,02
CuNiSn	5,854	-52,609	200,68

2. Электрондық қасиеттері

Зерттеліп отырған ЖГ қорытпаларының электрондық қасиеттерін сипаттау мақсатында 2 – суретте көрсетілген электрондық күйлер тығыздығы талданды. Талдау барысында CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) жүйесінің барлық қорытпалары металлдық қасиет көрсеткенін байқауға болады. ЖГ қорытпаларының валенттік зона аймағының –6 эВ және –4 эВ аралығында қорытпаның барлық элементтері жалпы электрондық күй тығыздығына аз көлемде бірдей үлес қосатынын, ал –4 эВ және –2,2 эВ аралығында электрондық тығыздық көрсеткішіне негізгі үлестің басым бөлігін Cu атомдарының d-электрондары қосса, –2,2 эВ және –1,3 эВ аралығында негізгі үлес керісінше Ni атомдарының d-электрондарына тиесілі екенін байқаймыз. –1,3 эВ көрсеткішінен Ферми



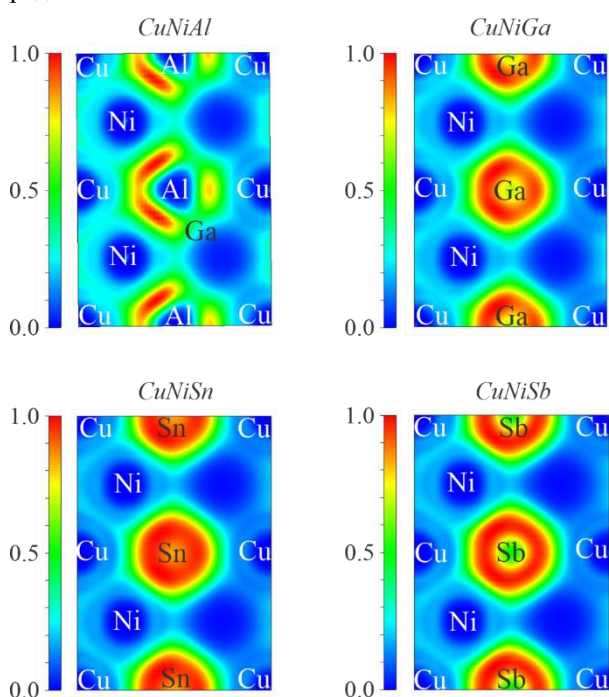
Сурет 2. CuNiZ (Z=Al,Ga,Sb,Sn) ЖГ қорытпалары үшін күйлердің электрондық тығыздықтары

энергиясы деңгейіне дейінгі аралықта барлық атомдардың электродық тығыздық күйіне үлесі шамалас. Ферми энергиясы деңгейіндегі Z' атомдары мен Ni атомдарының d-электрондарының үлесі көрсеткіші, және аталмыш аймақта псевдосаңылаулардың болмауы зерттеліп отырған ЖГ қорытпалар тобының металлдық қасиет көрсететінін білдіреді. Өткізгіштік аймақтағы атомдардың жалпы үлесі шамалас болғанымен, ең жоғарғы мән Cu атомдарының d-электрондарына тиесілі екенін байқаймыз. Демек, Z атомдарының өзгерісі электрондық құрылымның қасиеттеріне әсер етпейтінін тұжырымдай аламыз.

CuNiZ (Al,Ga,Sb,Sn) жГ қорытпаларындағы электрондардың шоғырлануын талдау мақсатында электрондық локализация функциясы (ELF) жасалды. Электродық локализация функциясы үшін 110 жазықтығы таңдалды, зерттеу нәтижесі 3-суретте көрсетілген. Әрбір суреттегі түстік шкала қызыл (максималды локализация) мен көк (минималды локализация) арасында ауысып отырады. Қызыл түс электрондардың кеңістікте тығыз орналасқанын және ковалентті байланыс не электрондық жұптың күшті локализациясын білдіреді, ал көк түс электрондардың сирек орналасқанын, яғни әлсіз немесе металлдық

сипаттағы байланысты көрсетеді. CuNiAl және CuNiGa жүйелерінде (III топ элементтері Al, Ga) электрондық байланысқа айтарлықтай үлес қосатын s-p орбитальдардың ықпалы жоғарырақ. Бұл жүйелерде коваленттілік үлесі біршама өсуі мүмкін, себебі Al мен Ga-ның сыртқы қабаттарындағы p орбитальдар металл-металл өзара әрекеттесуіне қосылады. CuNiSb және CuNiSn жүйелерінде (Sb – V топ элементі, Sn – IV топ элементі) электрондық бұлттың локализациясы біраз өзгеше сипат алады. Sb атомдары 5 p-электрондары арқылы коваленттілікті арттырады, ал Sn – 5 s және 5 p орбитальдары арқылы қосылып, металлдық-коваленттік сипат арасында аралық байланыс түзуі ықтимал. Бірінші суретте қызыл түске боялған аймақтар бір-біріне жақын орналасқан «доға» немесе «жартылай сақина» түрінде көрінеді. Бұл аймақтар атомдар арасындағы электрон тығыздығының жоғары екенін, яғни коваленттілік/локальді байланыстардың бар екенін көрсетеді. Екінші және үшінші суреттерде қызыл түсті аймақтардың формасы алдыңғыға қарағанда анағұрлым «дөңгелек» не «шеңберге ұқсас» болып келеді. Бұл металлдық сипат пен коваленттіліктің арасындағы тепе-теңдіктің әртүрлі екенін, сондай-ақ қоспаның

химиялық құрамы өзгерген сайын электрондық бұлттың таралуы да өзгеретінін аңғартады. CuNiAl қорытпасы үшін электрондық локализация функциясының «оқшауланған» қызыл аймақтары біршама аздау болып, жалпы металдық сипат сақталады. CuNiAl, CuNiSb және CuNiSn қорытпалары үшін коваленттілік үлесінің артуы нәтижесінде кейбір аймақтарда ELF мәні жоғары. Әсіресе Sb атомының қатысуымен ковалентті байланыстың қарқындылығы өседі. Осылайша, электрондық локализация функциясын талдау арқылы CuNi негізді сплавтарда қоспа элементтерінің әсерінен металдық және ковалентті байланыс сипаттарының қалай өзгеретінін көруге болады. Бұл нәтижелер материалдың физикалық қасиеттерін (беріктік, өткізгіштік, т.б.) болжауда маңызды рөл атқарады.



Сурет 3. CuNiZ (Z=Al, Ga, Sb, Sn) жартылай Гейслер қорытпалары үшін ELF

3. Серпімділік қасиеттері

Қатты дененің көптеген негізгі қасиеттері материалдың серпімділік қасиеттерімен тығыз байланысты [13]. Серпімділік тұрақтылықтарды зерттеу арқылы материалдың тұрақтылығы, қаттылығы, сынғыштығы, икемділігі, анизотропияның табиғаты және басқа механикалық құбылыстар сипатталады [14]. Серпімділік тұрақтылар Гуктың деформация заңын қолдану арқылы анықталады. 2-кестеде CuNiZ ЖГ қорытпалар қатарының серпімділік тұрақтыларды зерттеу нәтижелері келтірілген. Қарастырылып отырған ЖГ қорытпалары кубтық кристалл болғандықтан, серпімділік тұрақтылары арқылы анықталатын механикалық тұрақтылық Борн критерийлеріне сәйкес келуі керек:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0$$

2-кестеде көрсетілген C_{ij} серпімділік тұрақтылардың есептік мәндері CuNiAl, CuNiSb және CuNiSn ЖГ қорытпалары үшін оң екенін және сәйкесінше кубтық кристалл қорытпаларының механикалық тұрақты екенін көрсететін жоғарыда көрсетілген шектеуді қанағаттандыратынын көреміз. Алайда CuNiGa ЖГ қорытпасы Борн критерийіне сәйкес келмегенін байқаймыз. Демек бұл қорытпа механикалық тұрақты емес, және бұл қорытпаның серпімділік қасиеттерін қарастырмаймыз.

2 кесте. CrNiZ (Z=Al, Ga, Sb, Sn) ЖГ қорытпаларының C_{ij} серпімділік тұрақтылары

Қорытпа	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$
CuNiAl	115,4	110,4	6,6	103,8
CuNiGa	105,6	111,7	-5,6	117,3
CuNiSb	124,1	105,7	26,1	79,6
CuNiSn	130,5	91,3	20,1	71,2

2-кесте мәндерін талдай отырып, C_{11} тұрақтыларының мәні C_{44} мәндерінен үлкен екенін көруге болады. Бұл қорытпа таза ығысу деформациясына қарағанда бір бағытты деформацияға төзімділігі жоғары екенін білдіреді. Материалдардың сынғыштығын немесе икемділігін бағалау үшін маңызды критерий Коши қысымы болып табылады, ол $C_{12}-C_{44}$ ретінде анықталады. Коши қысымы материалдың сәйкесінше металл және бейметалл екенін ғана емес ғана емес [15], сонымен қатар Кошидің теріс қысымы сынғыштықты, ал оң қысымы материалдың икемділігін көрсетеді. Зерттеу барысында Коши қысымының оң екенін анықтадық, демек зерттеліп отырған қорытпалар тобының табиғаты икемді екенін болжай аламыз.

Материалдардың механикалық қасиеттерін түсіну үшін поликристаллдардың серпімділік параметрлері өте маңызды параметрлер болып табылады, мысалы, көлемді серпімділік модулі B , ығысу модулі G , Юнг модулі E және Пуассон коэффициенті ν , анизотропия коэффициенті A . Сондықтан біз осы параметрлердің ЖГ қорытпаларының Z атомы өзгеруіне қарай өзгеруісін зерттейміз. Бұл параметрлерді бағалау үшін біз Вейгт-Ройс-Хилл схемасын қолдандық. Кубтық кристаллдар үшін серпімділік және ығысу модульдері [16]:

$$B_B = B_P = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

$$G_B = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5}$$

$$G_P = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]}$$

Хиллдің мәліметтері бойынша B және G орташа мәндерін көрсетуге болады:

$$B = \frac{1}{2}(B_P + B_B)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_B + G_P)$$

Юнг модулі (E) және Пуассон коэффициенті (ν) келесі қатынастар арқылы анықталуы мүмкін:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$$

Есептелген серпімділік модульдер 3-кестеде көрсетілген. Механикалық тұрақты ЖГ қорытпаларының Z атомдарының өзгерісі барысында, олардың көлемді серпімділік модулі төмендейді, ал ығысу модулі керісінше жоғарылайды. Пуассон коэффициентінің жоғарылауымен материалдың икемділігі артады. Пуассон коэффициенті ЖГ қорытпаларының Z атомдарының иондық радиусы ұлғаюына қарай жоғарылайды. Пью коэффициенті, B/G, кез-келген материалдың икемділігі/сынғыштығы туралы ақпарат береді. Егер $B/G > 1,75$ теңсіздігі орындалатын болса, онда материал икемділікке ие, ал $B/G < 1,75$ теңсіздігі орындалса, ол сынғыш болып табылады. Есептеу нәтижелеріне сәйкес, B/G мәндері 1,75-тен жоғары екенін анықталды. Қатты материалда анизотропия дәрежесі Зенер анизотропия коэффициентімен анықталады, изотропты материал үшін анизотропия коэффициенті 1-ге тең болады, ал 1-ден кіші немесе үлкен мәндер серпімділік анизотропия дәрежесін көрсетеді [17]. Анизотропия коэффициенті мәнін анықтау үшін келесі теңдеу қолданылды:

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})}$$

Зерттелген анизотропия коэффициенттері 1-ден өзгеше болғандықтан, серпімділік анизотропия дәрежесін көрсететіні анықталды.

3 кесте. CrNiZ (Z=Sb, Sn) жартылай Гейслер қорытпаларының серпімділік қасиеттері

Қорытпа	B	G	ν	A	B/G
CuNiAl	112,066	4,472	0,480	1,222	25,055
CuNiGa	109,666	-4,388	0,520	0,456	-24,990
CuNiSb	111,833	17,192	0,427	1,427	6,504
CuNiSn	104,366	19,898	0,410	0,007	5,244

ҚОРЫТЫНДЫ

Қорытындылай келе, CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) жартылай Гейслер қорытпаларының құрылымдық, электрондық және серпімділік қасиеттері жан-жақты зерттелді. Алынған есептеу нәтижелері бұл қорытпалардың кристалдық құрылымы тұрақты екенін және олардың жүйелерінде иондық байланыстардың басым рөл атқаратынын көрсетті. Сонымен қатар, CrNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) қорытпалары металлдық қасиетке ие екені анықталды. Механикалық қасиеттерін талдау барысында CuNiAl, CuNiSb және CuNiSn қорытпаларының серпімділік тұрақтылығы расталды. Олардың көлемдік серпімділік және ығысу модульдері, Пуассон коэффициенті, анизотропия

факторы және Пью коэффициенті есептелді. Бұл параметрлер олардың механикалық беріктігі мен икемділігін сипаттайды және осы материалдардың қолдану мүмкіндіктерін анықтауға көмектеседі. Жүргізілген зерттеу нәтижелері CuNiZ жартылай Гейслер қорытпаларының перспективалы функционалды материалдар ретінде пайдалануға жарамды екенін көрсетеді. Әсіресе, олардың механикалық тұрақтылығы мен құрылымдық ерекшеліктері бұл қорытпаларды термоэлектрлік, спинтроника және басқа да технологиялық салаларда қолдану мүмкіндігін қарастыруға негіз бола алады. Бұдан әрі бұл материалдардың практикалық қолдану аясын кеңейту мақсатында қосымша эксперименттік және теориялық зерттеулер жүргізу қажет.

Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің AP22683528 «Гейслер қорытпаларына негізделген термоэлектрлік және спинтрондық материалдардың компьютерлік дизайны» грантының қаржылық қолдауымен орындалды.

ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES

1. Tavares, S., Yang, K., & Meyers, M. A. Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects // Progress in Materials Science. – Elsevier, 2023. – V. 132. – P. 101017.
2. Rogl, G., Grytsiv, A., Gürth, M., Tavassoli, A., Ebner, C., Wünschek, A., Puchegger, S., Soprunyuk, V., Schranz, W., Bauer, E., et al. Mechanical properties of half-Heusler alloys // Acta Materialia. – Elsevier, 2016. – V. 107. – P. 178–195.
3. Elphick, K., Frost, W., Samiepour, M., Kubota, T., Takanashi, K., Sukegawa, H., Mitani, S., & Hirohata, A. Heusler alloys for spintronic devices: Review on recent development and future perspectives // Science and Technology of Advanced Materials. – Taylor & Francis, 2021. – V. 22(1). – P. 235–271.
4. Webster, P. J. Heusler alloys // Contemporary Physics. – Taylor & Francis, 1969. V. 10(6). – P. 559–577.
5. Abuova, A., Merali, N., Abuova, F., Khovaylo, V., Sagatov, N., & Inerbaev, T. (2022). Electronic properties and chemical bonding in V₂FeSi and Fe₂VSi Heusler alloys // Crystals. – MDPI, 2022. – V. 12(11). – P. 1546.
6. Abuova, F., Inerbaev, T., Abuova, A., Merali, N., Soltanbek, N., Kaptagay, G., Seregina, M., & Khovaylo, V. Structural, electronic, and magnetic properties of Mn₂Co_{1-x}VXZ (Z = Ga, Al) Heusler alloys: An insight from DFT study // Magnetochemistry. – MDPI, 2021. – V. 7(12). – P. 159.
7. Rogl, G., & Rogl, P. F. Development of thermoelectric half-Heusler alloys over the past 25 years // Crystals. – MDPI, 2023. – V. 13(7). – P. 1152.
8. Quinn, R. J., & Bos, J.-W. G. Advances in half-Heusler alloys for thermoelectric power generation // Materials Advances. – Royal Society of Chemistry, 2021. – V. 2(19). – P. 6246–6266.
9. Elphick, K., Frost, W., Samiepour, M., Kubota, T., Takanashi, K., Sukegawa, H., Mitani, S., & Hirohata, A. Heusler alloys for spintronic devices: Review on recent development and future perspectives // Science and

- Technology of Advanced Materials. – Taylor & Francis, 2021. – V. 22(1). – P. 235–271.
10. Kresse, G., & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. – American Physical Society, 1996. – V. 54(16). – P. 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
11. Kresse, G., & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. – 1996. – V. 6(1). – P. 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
12. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. – APS, 1996. – V. 77(18). – P. 3865.
13. Fu, H., Li, D., Peng, F., Gao, T., & Cheng, X. Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures // Computational Materials Science. – 2008. – V. 44(2). – P. 774–778. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.04.014>
14. Wang, W.-Z., & Wei, X.-P. Half-metallic antiferromagnetic in Mn₂ZnCa // Computational Materials Science. – 2011. – V. 50(7). – P. 2253–2256. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.02.011>
15. Guo, S.-D., & Liu, B.-G. (2011). Improved half-metallic ferromagnetism of transition-metal pnictides and chalcogenides calculated with a modified Becke-Johnson exchange potential. Europhysics Letters, 93(4), 47006. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/93/47006>
16. Wu, Z. J., Zhao, E. J., Xiang, H. P., Hao, X. F., Liu, X. J., & Meng, J. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles // Physical Review B. – 2007. – V. 76(5). – P. 054115. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054115>
17. Evecen, M. First-principles study on the structural, elastic, electronic and vibrational properties of scandium-based intermetallic compounds (ScX, X = Co, Rh, and Ir) under pressure // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2017. – V. 12(2). – P. 100–108. <https://doi.org/10.1166/jno.2017.2042>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУГЕЙСЛЕРОВСКИХ СПЛАВОВ CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) НА ОСНОВЕ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Н. С. Солтанбек¹, Н. А. Мерәлі^{1*}, А. У. Абуова¹, Ф. У. Абуова¹, Ж. Е. Зәкиева², Т. М. Инербаев¹

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

² *Международный университет Астана, Астана, Казахстан*

* E-mail для контактов: Nurpeis.93@mail.ru

В данной работе проведено систематическое исследование структурных, электронных и механических свойств полугейслеровских сплавов CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) на основе теории функционала плотности (DFT). Полученные результаты подтверждают динамическую и механическую стабильность этих сплавов, а также позволяют охарактеризовать их структурную симметрию и природу химических связей. Анализ электронных свойств показал, что сплавы CuNiZ обладают металлическим характером, а расчет упругих модулей и коэффициента Пуассона дал представление об их механической прочности. Дополнительно проведенные расчеты подтвердили преобладание ионной связи в данных сплавах, а также их соответствие основным критериям механической устойчивости. Сплавы CuNiAl, CuNiSb и CuNiSn оказались механически стабильными, при этом для них были определены коэффициенты анизотропии и другие упругие параметры. Данное исследование демонстрирует, что полугейслеровские сплавы CuNiZ являются перспективными кандидатами для использования в качестве функциональных материалов. В частности, их механическая прочность и структурные особенности позволяют рассматривать эти материалы как потенциальные кандидаты для применения в термоэлектрических и спинтронных устройствах.

Ключевые слова: сплавы полу-Гейслера, структурные свойства, электронные свойства, механическая устойчивость, упругие модули, ионная связь, анизотропия, теория функционала плотности.

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, AND MECHANICAL
PROPERTIES OF CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) HALF-HEUSLER ALLOYS

N. S. Soltanbek¹, N. A. Merali^{1*}, A. U. Abuova¹, F. U. Abuova¹, Z. Y. Zakiyeva², T. M. Inerbaev¹

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

² Astana International University, Astana, Kazakhstan

* E-mail for contacts: Nurpeis.93@mail.ru

In this study, a systematic investigation of the structural, electronic, and mechanical properties of CuNiZ (Z = Al, Ga, Sb, Sn) half-Heusler alloys was carried out based on density functional theory (DFT). The obtained results confirm the dynamical and mechanical stability of these alloys and provide insights into their structural symmetry and bonding nature. The electronic structure analysis revealed that CuNiZ alloys exhibit metallic behavior, while the calculated elastic moduli and Poisson's ratio characterize their mechanical strength. Furthermore, the calculations indicated the dominance of ionic bonding in these alloys and confirmed their compliance with fundamental mechanical stability criteria. The CuNiAl, CuNiSb, and CuNiSn alloys were found to be mechanically stable, with their anisotropy coefficients and other elastic parameters determined. This study demonstrates that CuNiZ half-Heusler alloys are promising candidates for functional materials. In particular, their mechanical robustness and structural properties make them potential candidates for applications in thermoelectric and spintronic devices.

Keywords: half-Heusler alloys, structural properties, electronic properties, mechanical stability, elastic moduli, ionic bonding, anisotropy, density functional theory.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-125-131>

УДК: 543.621

ИЗУЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, АТТЕСТОВАННЫХ НА СОДЕРЖАНИЕ Au И Ag, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

С. Г. Ленник*, И. Ю. Силачев, К. А. Бедельбекова, Е. К. Соколенко, С. К. Ыдырышева

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

* Email для контактов: lennik_s@inp.kz

В статье представлены результаты исследования содержания и распределения Au и Ag в стандартных образцах (СО) ряда производителей (Австралия, Республика Казахстан, Российская Федерация, др.). Исследования выполнены методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на Au и Ag по множественным параллельным малым навескам (масса 100 мг). Кроме того, методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на энергодисперсионном спектрометре изучено содержание Ag в больших (7–10 г) навесках.

Приведены результаты статистической обработки параллельных измерений, изучена сходимость результатов по 100 мг навескам отдельно по каждому определяемому элементу. Выполнено сравнение используемых инструментальных методов для определения Ag. Приведен контроль качества для каждого метода.

Определены границы применения данных СО для использования в методе ИНАА.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, стандартные образцы элементного состава, золото, серебро, ядерный реактор.

ВВЕДЕНИЕ

Определение благородных металлов Au и Ag является важной научно-практической задачей в геологической отрасли [1–4]. Одним из наиболее надежных методов является инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), позволяющий определять микросодержания Au с пределом обнаружения на уровне 0,001 мкг/г [5–7].

При проведении инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) относительным методом исследуемые образцы облучаются одновременно со стандартными образцами (СО) и расчет содержаний элементов в исследуемых образцах проводится путем сравнения наведенной активности радионуклидов в исследуемых образцах с активностями этих же радионуклидов в СО. Массы навесок исследуемых проб почвы (руды) обычно составляют 100 мг. При таких малых массах навесок возникает вопрос представительности. Представительной, иначе говоря, аналитической навеской называется количество вещества, взятое для проведения анализа, действительно отражающее средний состав анализируемых материалов. Таким образом, к используемым стандартным образцам предъявляются строгие требования по представительности навески по всем определяемым элементам.

В последнее время на рынке стандартных образцов появился широкий спектр СО OREAS, аттестованных, в том числе, на содержания благородных металлов. Производителем Ore Research & Exploration Pty Ltd (ORE), Австралия указано, что «Эталонные материалы OREAS предназначены для обеспечения недорогого метода оценки и повышения качества анализа геологических проб. Аналитики они предоставляют эффективные средства калибровки аналитического оборудования, оценки новых методов и регу-

лярного мониторинга внутренних процедур» [8–9]. В паспортах этих СО указаны сертифицированные (рекомендованные) значения содержаний для отдельных методов предварительной химической подготовки проб, использующих навески от 10 до 50 г. Результаты определения Au и Ag приводятся для таких методов пробоподготовки как тигельная плавка (Fire Assay), разложение царской водкой (Aqua Regia Digestion), выщелачивание цианидом натрия (Cyanide Leach), мультикислотное разложение (4-Acid Digestion). Для Ag в качестве информационных значений (Indicative Values) без указания погрешностей приводятся результаты методами ИСП-МС с лазерной абляцией (Laser Ablation ICP-MS), боратная / пероксидная плавка с окончанием ИСП-МС (Borate / Peroxide Fusion ICP). В паспортах предупреждается, что «пределы допуска», указанные в таблице сертифицированных значений, относятся только к однородности СО и не должны использоваться в качестве контрольных пределов для лабораторных показателей». Для подтверждения высокого уровня однородности Au в золотосодержащих образцах OREAS Производитель приводит данные подвыборки 20 навесок массой 85 мг, проанализированных методом ИНАА, пересчитывая результат на навеску в 30 г. По содержанию Ag такие данные не приводятся. Различие в метрологических подходах к паспортизации СО в Ore Research & Exploration Pty Ltd. и принятом на постсоветском пространстве, а также способах пробоподготовки, отличных от инструментальных, явилось поводом для тщательного исследования сходимости результатов определения массовых долей элементов в данных образцах.

Для золотосодержащих стандартных образцов (как отечественного, так и из ближнего зарубежья) в паспортах указаны значения представительной наведе-

ски для определения Au и Ag, составляющие несколько грамм. На некоторые из используемых СО оригинальные паспорта утеряны. Данные их элементного состава известны из периодически обновляющегося Отраслевого реестра стандартных образцов Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС») [10], где приводятся значения аттестованных содержаний без указания погрешностей и масс представительной навески.

Таким образом, были определены имеющиеся в наличии СО, для которых необходимо провести исследование сходимости результатов анализа малых навесок и определить границы применимости с целью их дальнейшего использования в ИНАА с относительным методом стандартизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны стандартные образцы различного происхождения и сроков изготовления с аттестованными содержаниями Au и Ag: руда золотосодержащая из черносланцевых толщ ОСО 165-89 (Госкомитет, Киргизия); руда золотосодержащая ГСО 6585-93, руда полиметаллическая ГСО 8079-94, руда скарновая медная МСО 1699:2010 и полиметаллическая руда МСО 2088:2017 (ТОО Центрgeoаналит РК); концентрат никелевый КН-1 ГСО 1702-86 (ИЦ МТис ОАО «Сибцветметни-ипроект», РФ); руда колчеданно-медно-цинковая PAC-5 (ЦЛ ПГО «Вост.-Казахстанское»); OREAS 255b, OREAS 505, OREAS 506, OREAS 600b, OREAS 607b, OREAS 630b; горная масса золоторудного тела СлГ-1 ГСО 8550-14 и золотосодержащая руда СЗР-4 ГСО 8816-2006 (Институт геохимии им. А.П. Виноградова, Иркутск, РФ); медно-цинковая сульфидная руда РУС-4 ГСО 794-76 (ЦЛ ПГО «Урал-геология», пос. Полевский, СССР).

Определение Au и Ag выполнено методом ИНАА с использованием исследовательского ядерного реактора ВБР-К (Алматы, РК). Облучение проводилось в вертикальном периферическом канале 10-6 с плотностью потока тепловых нейтронов $8,09 \cdot 10^{13} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [11–12]. Из каждого исследуемого стандартного образца отбирались 100 мг навески, запаивались в двойные полиэтиленовые пакеты, распределялись партиями по фасовкам таким образом, чтобы в каждой фасовке было по несколько навесок из разных образцов. Время облучения фасовок составляло 90 минут, время «охлаждения» для определения Au – 8 суток, для определения Ag – 21 сутки. Для регистрации спектров наведенной активности применялся гамма-спектрометр с полупроводниковым детектором коаксиального типа из особо чистого германия Ortec GEM40P4-83 (разрешение для гамма-линии ^{60}Co с энергией 1332,5 кэВ составляет 1,85 кэВ, относительная эффективность 40%), оснащенный устройством автоматической смены образцов. Хранилище (барабан для установки контейнеров с облучен-

ными образцами) данного устройства рассчитано на 45 образцов, это определяет количество навесок, облучаемых в одной фасовке. Обработка спектров проводилась с использованием программного обеспечения Genie-2000. Для построения градуировочных зависимостей по энергии и эффективности регистрации использовался набор ОСГИ (производитель АО Ритверц, С.-Петербург, Россия). Расчет содержаний выполнен относительным методом. Для расчета содержания Au использован стандартный образец СЗР-4, для которого аттестованное значение массовой доли Au составляет $2,13 \pm 0,05 \text{ мкг/г}$; указанная в паспорте масса представительной навески – 0,1 г. Определение Au в этом СО по параллельным малым навескам (количество 12 штук, масса по 100 мг) показало, что относительное стандартное отклонение от среднего значения составляет 6,7%. Для расчета содержания Ag использован стандартный образец почвы 2710A (NIST) аттестованный методом ИНАА с привлечением ряда международных лабораторий: значение Ag указано 40 мкг/г, масса представительной навески 0,25 г. Исследования на сходимость результатов определения серебра методом ИНАА проведены в два этапа: 1) проверка на точность по отношению к эталону 2710A NIST, здесь исследуемые СО облучались по три параллельных навески в одной фасовке с 2710A; 2) проверка на воспроизводимость по множественным параллельным навескам в разных фасовках. На этом этапе эталоном для расчета массовых долей серебра выступает образец, наиболее близкий по точности к 2710A.

Кроме ИНАА, определение Ag выполнено методом РФА на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре с полупроводниковым детектором РЛП-21 (ТОО «АспаПГео», Алматы), предназначенном для определения элементного состава порошковых проб горных пород, руд, почвы и т.д. Измерения проводились в соответствии с разработанной производителем методикой выполнения измерений (МВИ), внесенной в реестр ГСИ РК под номером KZ.06.01.00421-2022, которая обеспечивает определение массовых долей Ag в диапазоне от 0,0002 до 70%. Масса навески для исследования методом РФА составляет 7–10 г, в зависимости от плотности исследуемого образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование на содержание золота

Результаты определения Au методом ИНАА представлены в таблице 1: указано N-количество проанализированных навесок, диапазон разброса от наименьшего $C_{\min}$ до наибольшего $C_{\max}$ значения, разброс по значениям в навесках в % от среднего значения рассчитан по формуле: $(C_{\max} - C_{\min})/C \cdot 100\%$. Для каждого образца, исследованного по множественным навескам 100 мг выполнен расчет среднего значения содержания элемента в образце $\bar{C}$, стандартного отклонения (средней квадратичной погрешности СКО по N измерениям) – σ , доверительного

интервала для доверительной вероятности 95%. Для исследованных образцов значение доверительного интервала составляет от 38% до 55 % от величины стандартного отклонения.

Расчетное значение массовых долей, найденное путем многократных измерений величины, равно $C_{\text{расч}} = C \pm \Delta(C)$. Погрешность определения среднего арифметического ряда измерений рассчитана по формуле: $\Delta(C) = 3\sigma/\sqrt{N}$ [13]. Сравнение значения $C_{\text{расч}} = C \pm \Delta(C)$ с паспортными значениями выполнено путем расчета нормированного критерия E_n [14]. Значение E_n , удовлетворяющее неравенству $|E_n| < 1$, обеспечивает объективное свидетельство того, что оценка неопределенности соответствует установленной расширенной неопределенности по JCGM GUM-1:2023 [15]. Для образцов OREAS использованы паспортные значения, полученные способом пробоподготовки – пробирной плавки на свинцовый королек (Pb Fire Assay). В качестве погрешности из паспорта использовано значение 2SD, соответствующее доверительной вероятности 95%.

Для ГСО 165-89, всех СО OREAS, ГСО 6585-93 и СЗР-4 (ГСО 8816-2006) значения нормированного критерия находятся в рекомендуемом диапазоне $-1 < E_n < 1$, а относительное расхождение между рассчитанным средним значением и аттестованным (паспортным) значением не превышает 5%.

Рассматривая диапазон наблюдаемых содержаний Au в исследованных навесках, заметим, что разница (разброс, как критерий сходимости между навесками) между наибольшим и наименьшим значением для ГСО 165-89, OREAS 255b, OREAS 506, OREAS 600b, OREAS 607b, OREAS 630b находится в диапа-

зоне от 16 до 21% от среднего значения в образце; для OREAS 505, ГСО 8816-2006, OREAS 907, OREAS 908 – в диапазоне от 25 до 31%; для ГСО 6585-93 достигает 46%. Таким образом, по результатам выполненных исследований, ГСО 165-89, OREAS 600b оказались наиболее подходящими на определение массовой доли Au методом ИНАА.

Для МСО 2088:2017 СО-90, РАС-5 СО 209-91, ГСО 8550-2004 и РУС-4 ГСО 794-76 значения нормированного критерия E_n не находятся в рекомендуемом диапазоне. Рассчитанные значения содержания Au ниже паспортных значений на 13% и более, что может быть связано с особенностями аттестации, истекшим сроком годности, нарушениями условий хранения. Разброс между наименьшим и наибольшим значением по исследуемым навескам для МСО 2088:2017 СО-90, РАС-5 СО 209-91 и ГСО 8550-2004 свидетельствует о неравномерности распределения Au в этих образцах и непригодности данных СО для ИНАА. В образцах КН-1 ГСО 1702-86, РАС-5 СО 209-91, ГСО 8550-2004 относительное расхождение между рассчитанным средним значением и аттестованным (паспортным) значением превышает 20%, разброс значений по навескам превышает 70%, что свидетельствует о неравномерности распределения Au в этих образцах и непригодности данных СО для ИНАА. Интересный результат получен для РУС-4 ГСО 794-76: расчетное среднее значение ниже паспортного на 25%, но при этом наблюдается хорошая сходимость по навескам: разница между наибольшим и наименьшим значением диапазона составляет 20%, относительно стандартное отклонение 6%. Данный СО может быть использован для лабораторного контроля стабильности результатов.

Таблица 1/ Результаты определения Au методом ИНАА (масса навесок 100 мг)

Стандартный образец	N	Диапазон, мкг/г		Разброс, %	Паспортное значение, мкг/г	Расчетное значение $C \pm \Delta(C)$, мкг/г	E_n	Относительное расхождение, %
		от	до					
ГСО 165-89	16	5,6	6,6	16	$6,0 \pm 0,5$	$6,25 \pm 0,23$	-0,46	-4,2
МСО 1699:2010 СО 48-85	10	0,07	0,35	155	не атт.	$0,18 \pm 0,14$	—	—
КН-1 ГСО 1702-86	16	0,44	1,2	115	$0,84 \pm 0,09$	$0,67 \pm 0,15$	1,0	21
МСО 2088: 2017 СО-90	13	1,6	2,2	32	$2,09 \pm 0,13$	$1,82 \pm 0,13$	1,5	13
РАС-5 СО 209-91	15	0,51	0,98	67	$0,98 \pm 0,18$	$0,70 \pm 0,10$	1,4	29
OREAS 255b	11	4,0	4,8	19	$4,16 \pm 0,22$	$4,30 \pm 0,21$	-0,47	-3,4
OREAS 505	10	0,48	0,65	31	$0,555 \pm 0,005$	$0,545 \pm 0,056$	0,18	0,91
OREAS 506	19	0,33	0,41	20	$0,364 \pm 0,004$	$0,365 \pm 0,018$	-0,05	-0,27
OREAS 600b	18	0,19	0,22	15	$0,204 \pm 0,003$	$0,204 \pm 0,016$	0,00	0,00
OREAS 607b	19	0,66	0,79	18	$0,696 \pm 0,050$	$0,719 \pm 0,023$	-0,42	-3,3
OREAS 630b	13	0,34	0,42	21	$0,358 \pm 0,27$	$0,367 \pm 0,018$	-0,03	-2,5
ГСО 6585-93	11	0,25	0,37	46	$0,28 \pm 0,04$	$0,277 \pm 0,021$	0,07	1,1
ГСО 8550-2004	9	0,33	3,8	285	$2,5 \pm 0,3$	$1,22 \pm 1,19$	1,0	51
СЗР-4 (ГСО 8816-2006)	12	2,0	2,6	25	$2,13 \pm 0,05$	$2,18 \pm 0,15$	-0,31	-2,4
OREAS 907	10	0,09	0,12	25	$0,100 \pm 0,001$	$0,105 \pm 0,013$	-0,38	-4,0
OREAS 908	19	0,16	0,20	26	$0,187 \pm 0,002$	$0,179 \pm 0,010$	0,78	4,3
РУС-4 ГСО 794-76	13	1,1	1,4	20	$1,7 \pm 0,2$	$1,28 \pm 0,06$	2,0	25

Исследование на содержание серебра

На первом этапе исследования, используя в качестве эталона СО 2710А, получены массовые доли серебра в исследуемых образцах и рассчитано C^* – среднее по трем навескам. В качестве эталона использован СО NIST 2710А. В таблице 2 приведены расчетные значения, СКО (выраженное в процентном отношении к среднему значению) и относительное расхождение между аттестованной и рассчитанной массовой долей серебра в образцах (точность). Для образцов OREAS использованы паспортные значения, полученные способом пробоподготовки – мультикислотное разложение (4-Acid Digestion). В качестве погрешности из паспорта использовано 2SD, соответствующее доверительной вероятности 95%.

Из таблицы 2 следует, что наименьшее относительное расхождение 0,2% соответствует OREAS 908; 1,9% – OREAS 506; но относительно СКО для них составляет 9% и 4,3%, соответственно. При этом, для СО OREAS 607b точность воспроизведения аттестованных значений составляет 2,7%, но СКО – 1,3% (наименьшее значение). По этой причине СО OREAS 607b будет использоваться в качестве эталона при дальнейших исследованиях.

На втором этапе исследована воспроизводимость (сходимость) значений массовых долей Ag по N параллельным навескам исследуемых СО в условиях внутрилабораторной прецизионности (разные периоды исследования, разные операторы, разные навески одного образца). В качестве эталона использован СО OREAS 607b. Результаты представлены в таблице 3.

Получено, что значения нормированного критерия для КН-1 ГСО 1702-86, МСО 2088:2017 (СО-90), ГСО 8079-94 не находятся в диапазоне $-1 < E_n < 1$; относительное расхождение для этих образцов составляет 21%, 12% и 13%, соответственно. Далее эти образцы не рассматриваются для применения в качестве эталонов при проведении ИНАА относительным методом. Поскольку для МСО 2088:2017 (СО-90) разброс в диапазоне наблюдаемых содержаний Ag составляет 13% (лучший результат), то допустимо использовать данный СО для лабораторного контроля стабильности результатов. Остальные СО удовлетворяют требованиям $-1 < E_n < 1$ и относительное расхождение для них менее 10%. При этом, разброс значений массовых долей серебра по N навескам в условиях внутрилабораторной прецизионности только для PAC-5 ОСО 209-91, OREAS 600b, OREAS 660b и РУС-4 ГСО 794-76 не превышает 20%.

Таблица 2. Результаты определения массовых долей Ag методом ИНАА по трем 100 мг навескам (эталон 2710А, одинаковые условия облучения)

Стандартный образец	Паспортное значение, мкг/г	C^* , мкг/г	Относительное СКО, %	Относительное расхождение, %
МСО 1699:2010 (ОСО 48-85)	$7,3 \pm 0,4$	6,81	1,4	6,7
КН-1 ГСО 1702-86	$23,4 \pm 2,2$	20,3	3,6	13
МСО 2088:2017 (СО-90)	$44,1 \pm 1,3$	48,5	6,5	-9,9
РАС-5 ОСО 209-91	$88,2 \pm 8,1$	79,5	3,5	9,8
OREAS 506	$1,88 \pm 0,03$	1,84	4,3	1,9
OREAS 600b	$25,1 \pm 0,5$	26,4	5,1	-5,2
OREAS 908	$2,40 \pm 0,04$	2,40	9,0	0,2
OREAS 607b	$6,11 \pm 0,51$	6,28	1,3	-2,7
OREAS 630b	$19,0 \pm 1,1$	20,4	2,0	-7,5
РУС-4 ГСО 794-76	$17,0 \pm 0,34$	15,9	1,6	6,3

Таблица 3. Результаты определения воспроизводимости массовых долей Ag методом ИНАА (эталон 607b, условия внутрилабораторной прецизионности)

Стандартный образец	N	Диапазон, мкг/г		Разброс, %	Паспортное значение, мкг/г	Расчетное значение $C \pm \Delta(C)$, мкг/г	E_n	Относительное расхождение, %
		от	до					
МСО 1699:2010 ОСО 48-85	11	6,05	9,35	46	$7,3 \pm 0,4$	$7,14 \pm 0,91$	0,16	2,2
КН-1 ГСО 1702-86	20	12,3	21,2	48	$23,4 \pm 2,2$	$18,4 \pm 1,5$	1,9	21
МСО 2088:2017 (СО-90)	13	46,4	52,6	13	$44,1 \pm 1,3$	$49,2 \pm 1,7$	-2,4	-12
РАС-5 ОСО 209-91	11	76,3	87,5	14	$88,2 \pm 8,1$	$81,3 \pm 4,0$	0,77	7,9
OREAS 505	10	1,31	1,80	34	$1,53 \pm 0,04$	$1,43 \pm 0,16$	0,62	6,6
OREAS 506	22	1,61	2,25	34	$1,88 \pm 0,03$	$1,86 \pm 0,12$	0,13	0,9
OREAS 600b	18	23,2	27,2	16	$25,1 \pm 0,5$	$25,3 \pm 0,8$	-0,22	-0,8
OREAS 630b	13	18,3	21,6	17	$19,0 \pm 1,1$	$20,0 \pm 0,9$	-0,69	-5,2
ГСО 6585-93	17	9,5	13,3	34	$11,6 \pm 0,6$	$11,3 \pm 0,84$	0,30	2,7
ГСО 8079-94	13	2,62	3,73	34	$3,7 \pm 0,2$	$3,23 \pm 0,30$	1,3	13
OREAS 908	18	2,11	3,00	36	$2,40 \pm 0,04$	$2,47 \pm 0,20$	-0,34	-2,9
РУС-4 ГСО 794-76	15	12,7	15,9	20	17 ± 2	$15,8 \pm 1,4$	0,51	7,2

**ИЗУЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, АТТЕСТОВАННЫХ НА СОДЕРЖАНИЕ Au и Ag,
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ**

Таблица 4. Контроль качества для метода РФА

Стандартный образец	Паспортное значение, мкг/г	Расчетное значение, мкг/г	E_n	Относительное расхождение, %
ГСО 165-89	$0,69 \pm 0,07$	< 2	—	—
МСО 1699:2010 (ОСО 48-85)	$7,3 \pm 0,4$	$8,3 \pm 2,7$	-0,37	-14
КН-1 ГСО 1702-86	$23,4 \pm 2,2$	$19,6 \pm 8,3$	0,44	16
МСО 2088:2017 (СО-90)	$44,1 \pm 1,3$	$42,9 \pm 8,3$	0,14	2,7
РАС-5 ОСО 209-91	$88,2 \pm 8,1$	77 ± 13	0,72	13
OREAS 255b	$0,924 \pm 0,115$	< 2	—	—
OREAS 505	$1,53 \pm 0,04$	< 2	—	—
OREAS 506	$1,88 \pm 0,03$	< 2	—	—
OREAS 600b	$25,1 \pm 0,5$	$26,6 \pm 8,3$	-0,19	-6,4
OREAS 607b	$6,11 \pm 0,51$	$7,1 \pm 2,7$	-0,40	-18
OREAS 630b	$19,0 \pm 1,1$	$20,9 \pm 8,3$	-0,18	-7,9
ГСО 6585-93	$11,6 \pm 0,6$	$11,3 \pm 4,4$	0,07	2,6
ГСО 8079-94	$3,7 \pm 0,2$	$3,1 \pm 1,4$	0,42	16
ГСО 8550-2004	$0,47 \pm 0,08$	< 2	—	—
СЗР-4ГСО 8816-2006	$0,360 \pm 0,003$	< 2	—	—
OREAS 907	$1,35 \pm 0,05$	< 2	—	—
OREAS 908	$2,40 \pm 0,04$	$2,8 \pm 1,4$	-0,29	-17
РУС-4 ГСО 794-76	$17,0 \pm 2,0$	$14,9 \pm 4,4$	0,43	12

В качестве контрольного метода выполнено определение Ag методом РФА. Измерения проводились однократно. Расчет содержаний выполнен с использованием встроенного программного обеспечения. В качестве погрешностей однократных измерений использованы указанные в МВИ значения расширенной неопределенности (при доверительной вероятности 95%) для данного элемента и диапазона содержаний [16]. Результаты представлены в таблице 4. Содержание Ag в ГСО 165-89, OREAS 255b, OREAS 550, ГСО 8550-2004, СЗР-4ГСО 8816-2006 оказалось ниже 2 мкг/г. Для остальных изучаемых стандартных образцов получены количественные результаты и выполнено сравнение с паспортными значениями путем расчета нормированного критерия E_n и относительного расхождения между рассчитанным и аттестованным (паспортным) значениями [14–15]. Нормированный критерий для всех образцов (с содержанием Ag выше 2 мкг/г) находится в рекомендуемом диапазоне $-1 < E_n < 1$. Относительное расхождение для РАС-5 ОСО 209-91, OREAS 600b и OREAS 630b составило 13, 6 и 10%, соответственно.

В пределах погрешности методов РФА и НАА результаты совпадают. Преимущество используемого метода РФА заключается в большей, по сравнению с ИНАА, массе навески, автоматическом расчете содержаний Ag по разработанному производителем программному обеспечению. Метод ИНАА позволяет получать значения Ag с меньшими погрешностями, но из-за малых навесок возникает вопрос представительности массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование по сути является аттестацией состава указанных СО инструментальными методами РФА и НАА на содержание Au и Ag.

Анализ полученных содержаний позволяет утверждать следующее:

– Для определения массовых долей Au при относительном методе ИНАА рекомендуется использование стандартных образцов ГСО 165-89, ГСО 8816-2006, OREAS 255b, OREAS 506, OREAS 600b, OREAS 607b, OREAS 630b, OREAS 630b, OREAS 907, OREAS 908. Рекомендация сделана исходя из анализа полученных результатов (представленных в таблице 1: нормированный расчетный критерий находится в рекомендуемом диапазоне $-1 < E_n < 1$ [14–15]; относительная погрешность между аттестованным и рассчитанным средним (по параллельным навескам) значением не более 5%; максимальный разброс по параллельным навескам и разным партиям облучения (в условиях внутрилабораторной прецизионности) не превышает 25%.

– Исследованный стандартный образец РУС-4 ГСО 794-76 может быть использован для лабораторного контроля стабильности результатов массовых долей Au (скорректированное значение $1,279 \pm 0,072$ мкг/г) для относительного метода ИНАА. Для данного образца относительная погрешность составляет 5,6%. Рекомендация относится только к исследованному экземпляру РУС-4 ГСО 794-76.

– Для определения массовых долей Ag при относительном методе ИНАА рекомендуется использование стандартных образцов РАС-5 ОСО 209-91, OREAS 600b, OREAS 607b, OREAS 630b и РУС-4 ГСО 794-76. Рекомендация сделана исходя из анализа полученных результатов (представленных в таблице 3): нормированный расчетный критерий находится в рекомендуемом диапазоне $-1 < E_n < 1$; относительная погрешность между аттестованным и рас-

считанным средним (по параллельным навескам) значением содержания не более 8%; максимальный разброс по параллельным навескам и разным партиям облучения (в условиях внутрилабораторной прецизионности) не превышает 20%.

– В каждом исследованном СО наблюдается стандартное отклонение (разброс), превышающее 5% от среднего значения. В связи с этим, при реализации ИНАА относительным методом наличие указанной «дисперсии» не позволит проводить достоверное определение Au и Ag в фасовке только по одной навеске СО. Рекомендуется применение набора из нескольких СО, запланированных в качестве эталона на каждый определяемый элемент – один СО будет использован для расчета массовых долей, остальные – для проведения контроля качества. Указанное обстоятельство приводит к увеличению дорогостоящих расходных материалов, которыми являются стандартные образцы, увеличивает время на обработку партии образцов, но позволяет получить надежные результаты по определяемым содержаниям.

Данная работа выполнена в рамках бюджетного финансирования Министерства Науки и Высшего образования Республики Казахстан (ИРН: BR20280986).

ЛИТЕРАТУРА

1. Глызина Т.С., Матюгина Э.Г., Шеховцова Н.С., Горчаков Э.В. Тенденции развития методик анализа содержания благородных металлов в минеральном сырье // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 8. – С. 21–24.
2. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Горячева Е. М., Соцкая О. Т., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Дзюба А. А. Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений северо-востока России // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – № 6. – С. 433–445.
3. Fagbohun B.J., Bamsaiye O.A., Ayoola F.J. et al. Identifying geochemical anomalies and spatial distribution of gold and associated elements in the Zuru Schist Belt northwest Nigeria // Arab Journal Geoscience. – 2021. – Vol. 14, No.508. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-06828-7>
4. Brand N. W. Gold Homogeneity in Certified Reference Materials; A Comparison of Five Manufacturers // Journal. Explore Association of Applied Geochemists. – 2015. – No.169. – P. 1.
5. Rodríguez N., Yoho M. & Landsberger S. Determination of Ag, Au, Cu and Zn in ore samples from two Mexican mines by various thermal and epithermal NAA techniques // Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016. – Vol. 307. – P. 955–961. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4277-0>
6. Silachyov I.Yu., Glagolev V.A. Comparator neutron activation analysis of the solid volumetric rock samples for gold content // International Journal of Biology and Chemistry. – 2022. – Vol. 15, No. 1. – P. 90–101. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.010>
7. Ленник С.Г., Бедельбекова К.А., Соколенко Е.К. Использование пневмотранспортной системы на реакторе ВВР-К для определения содержания золота в геологических образцах // Вестник НЯЦ РК. – 2024. – Т. 3, № 99. – С. 44–48. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-44-48>
8. Certified Reference Materials for mining and exploration. <https://www.oreas.com/crm>
9. Oreas_Каталог_08.04.2022.cdr // https://enprotech.ru/wp-content/themes/inprotech/docs/OREAS_2020.pdf
10. Отраслевой реестр стандартных образцов Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС») // https://vims-geo.ru/ru/activity/mimo/otraslevye_reestri/otraslevoj-reestr-standartnyh-obrazcov/
11. Research Reactor Database (RRDB) // IAEA. <https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/ReactorSearch.aspx>
12. Use of Research Reactors for Neutron Activation Analysis (2001) // IAEA-TECDOC-1215. – 98 p. – ISSN 1011-4289. https://pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1215_pn.pdf
13. Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. – Л.: «Наука», 1974.
14. ISO 13528:2022 (2022) Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. Genève, Switzerland // <https://www.iso.org/standard/78879.html>
15. JCGM GUM-1:2023 Guide to the expression of uncertainty in measurement – Part 6: Developing and using measurement models // https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_GUM_6_2020.pdf
16. Определение элементного состава порошковых проб различных материалов на рентгено-флуоресцентном энергодисперсионном приборе с полупроводниковым детектором РЛП-21. Внесена в ГСИ РК под номером KZ.06.01.00421-2022 // <https://ksm.kz/reestr/mvi/>

REFERENCES

1. Glyzina T.S., Matyugina E.G., Shekhovtsova N.S., Gorchakov E.V. Tendentsii razvitiya metodik analiza soderzhaniya blagorodnykh metallov v mineral'nom syr'e // Mezhdunarodnyy zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya. – 2015. – No. 8. – P. 21–24.
2. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Goryacheva E. M., Sotskaya O. T., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Dzyuba A. A. Opredelenie blagorodnykh metallov v geologicheskikh probakh chetyrekh zolotorudnykh mestorozhdeniy severo-vostoka Rossii // Zhurnal analiticheskoy khimii. – 2018. – V. 73. – No. 6. – P. 433–445.
3. Fagbohun B.J., Bamsaiye O.A., Ayoola F.J. et al. Identifying geochemical anomalies and spatial distribution of gold and associated elements in the Zuru Schist Belt northwest Nigeria // Arab Journal Geoscience. – 2021. – Vol. 14, No. 508. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-06828-7>
4. Brand N. W. Gold Homogeneity in Certified Reference Materials; A Comparison of Five Manufacturers // Journal. Explore Association of Applied Geochemists. – 2015. – No.169. – P. 1.
5. Rodríguez N., Yoho M. & Landsberger S. Determination of Ag, Au, Cu and Zn in ore samples from two Mexican mines by various thermal and epithermal NAA techniques // Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016.

- Vol. 307. – P. 955–961. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4277-0>
6. Silachyov I.Yu., Glagolev V.A. Comparator neutron activation analysis of the solid volumetric rock samples for gold content // International Journal of Biology and Chemistry. – 2022. – Vol. 15, No. 1. – P. 90–101. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.010>
7. Lennik S.G., Bedelbekova K.A., Sokolenko E.K. Use of pneumatic transport system on reactor WWR-K for determination of gold content in geological samples // NNC RK Bulletin. – 2024. No. 3. – P. 44–48. (In Russ.). <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-44-48>
8. Certified Reference Materials for mining and exploration // <https://www.oreas.com/crm>
9. Oreas_Katalog_08.04.2022.cdr // https://enprotech.ru/wp-content/themes/inprotech/docs/OREAS_2020.pdf
10. Otrasleyoy reestr standartnykh obraztsov Federal'nogo gosudarstvennogo byudzhethnogo uchrezhdeniya "Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy institut mineral'nogo syr'ya imeni N.M. Fedorovskogo" (FGBU "VIMS") // <https://vims-geo.ru/ru/activity/mimo/otraslevye-reestri/otraslevoj-reestr-standartnyh-obrazcov/>
11. Research Reactor Database (RRDB) // IAEA. <https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/ReactorSearch.aspx>
12. Use of Research Reactors for Neutron Activation Analysis (2001) // IAEA-TECDOC-1215. – 98 p. – ISSN 1011-4289 // https://pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1215_prm.pdf
13. Zaydel' A.N. Oshibki izmereniy fizicheskikh velichin. – Leningrad: "Nauka", 1974.
14. ISO 13528:2022 (2022) Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. Genève, Switzerland // <https://www.iso.org/standard/78879.html>
15. JCGM GUM-1:2023 Guide to the expression of uncertainty in measurement – Part 6: Developing and using measurement models // https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_GUM_6_2020.pdf
16. Opredelenie elementnogo sostava poroshkovykh prob razlichnykh materialov na rentgeno-fluorescentnom energodispersionnom pribore s poluprovodnikovym detektorom RLP-21. Vnesena v GSI RK pod nomerom KZ.06.01.00421-2022 // <https://ksm.kz/reestr/mvi/>

САЛЫСТЫРМАЛЫ ӘДІСПЕН НЕЙТРОНДЫ БЕЛСЕНДІРУ ТАЛДАУЫНДА ҚОЛДАНУ ҮШІН Au ЖӘНЕ Ag МӨЛШЕРІНЕ АТТЕСТАТТАЛҒАН СТАНДАРТТЫ ҮЛГІЛЕРДІ ЗЕРТТЕУ

С. Г. Ленник*, И. Ю. Силачев, К. А. Бедельбекова, Е. К. Соколенко, С. К. Ыдырышева

ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

* Байланыс үшін Email: lennik_s@inp.kz

Мақалада қолда бар стандартты үлгілердегі (СҮ) Au мен Ag мөлшері мен таралуын зерттеу нәтижелері келтірілген. Аспаптық нейтронды-белсендіру талдау (АНБТ) әдісімен бірнеше параллель шағын үлгілер (салмағы 100 мг) бойынша Au мен Ag зерттеулер жүргізілді. Сонымен қатар, энергетикалық дисперсиялық спектрометрдегі рентген-флуоресцентті талдау (РФ) әдісі үлкен (7–10 г) үлгілердегі Ag мөлшерін зерттеді. Параллель өлшемдердегі статистикалық өңдеу нәтижелері келтірілген, әрбір анықталған элемент үшін 100 мг үлгілер бойынша нәтижелердің жақындығы зерттелген. Ag анықтау үшін қолданылатын аспаптық әдістердің салыстыруы жүргізілді. Әрбір әдіс үшін сапаны бақылау берілген. АНБТ әдісінде пайдалану үшін қарастырылған СҮ қолдану шекаралары анықталды.

Түйін сөздер: нейтронды белсендіру әдісі, стандарттық үлгілердің элементтік құрамы, алтын, күміс, ядролық реактор.

STUDY OF STANDART SAMPLES TESTED FOR Au AND Ag CONTENT FOR USE IN NEUTRON-ACTIVATION ANALYSES BY THE RELATIVE METHOD

S. G. Lennik*, I. Yu. Silachev, K. A. Bedelbekova, E. K. Sokolenko, S. K. Ydyrysheva

RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan

* Email for contacts: lennik_s@inp.kz

The article presents the results of the study of the content and distribution of Au and Ag in the available standard samples (CRMs.). The studies were carried out by the method of instrumental neutron activation analysis (INAA) for Au and Ag by multiple parallel small samples (mass 100 mg). In addition, by X-ray fluorescence analysis (XRF) on energy dispersive spectrometer the Ag content in large (7-10 g) samples was studied.

The results of statistical processing of parallel measurements are given, the convergence of the results for 100 mg suspensions separately for each defined element is studied. Comparison of used instrumental methods for determination of Ag is carried out. Quality control for each method is given.

The limits of application of these CRMs for use in the INAA method are determined.

Keywords: neutron activation analysis, standard samples of elemental composition, gold, silver, nuclear reactor.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-132-141>

УДК 54.057, 547:620.9, 541.8, 543.544.4, 544.47

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MIL-101(Cr) МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ: МИНИОБЗОР

А. Н. Алимханова^{1,2}, С. Р. Ракишева^{1,2*}, А. А. Машенцева^{1,2*}, Ф. У. Абуова², Д. Т. Нурпейсова^{1,2}

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

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: a.mashentseva@inp.kz

MIL-101(Cr) – один из наиболее хорошо изученных металлоорганических каркасов (МОК) на основе хрома, состоящий из иона металлического хрома и лиганда терефталевой кислоты. Уникальные физико-химические свойства данного МОК (сверхвысокая удельная площадь поверхности, размер пор, термическая, химическая стабильность и т.д.) обеспечивают ему широкий спектр применения в различных областях современного материаловедения. Благодаря содержанию в структуре ненасыщенных кислотных центров Льюиса, MIL-101(Cr) может быть легко модифицирован, причем в большинстве случаев, производные демонстрируют улучшенные характеристики по сравнению с исходным МОК. В обзоре приводятся сведения об основных направлениях практического применения MIL-101(Cr) в адсорбции различных классов соединений из водных растворов, хранении и разделении газов, а также в катализе.

Ключевые слова: металл-органические каркасы, MIL-101(Cr), химическая модификация, сорбция, катализ.

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические каркасы (МОК) представляют собой уникальный класс пористых материалов, сочетающих в себе органические и неорганические компоненты, связанные сильными металл-лигандными связями. Среди этого класса материалов особое место занимает МОК типа MIL-101 благодаря достаточно простой стратегии синтеза, универсальной и стабильно структуре и широкому спектру применений [1]. Наиболее изученными являются три разновидности MIL-101, модифицированные различными металлами: MIL-101(Al), MIL-101(Fe) и MIL-101(Cr). Все три типа MIL-101 основаны на одном и том же общем каркасе, который состоит из супратетраэдрических строительных блоков, сформированных из тригональных октаэдрических кластеров металлов и терефталатных лигандов (рисунок 1а). Основное различие между этими материалами заключается в типе металлического центра (алюминий, железо или хром), который влияет на химические и физические свойства каждой версии MIL-101 (рисунок 1б-г). Несмотря на общую структурную схожесть, эти различия в металлическом центре МОК приводят к различным функциональным характеристикам и разным применениям для каждого типа MIL-101. MIL-101(Cr) – это хромсодержащий МОК, отличающийся высокой удельной поверхностью и стабильностью [2]. Этот материал, включающий ионы хрома и терефталевую кислоту, обладает ненасыщенными Льюисовыми кислотными центрами и используется в адсорбции, хранении газов и катализе. MIL-101(Cr), как и другие представители этого класса МОК, является объектом пристального внимания ученых по всему миру: проводятся многосторонние исследования, направленные на оптимизацию его функциональных свойств и расширение областей практичес-

кого применения [2–4]. MIL-101(Cr) также привлекает внимание исследователей своей устойчивостью к различным условиям эксплуатации, что делает его перспективным материалом для промышленного использования [5].

MIL-101(Al) обладает высокой химической и термической стабильностью, делая его идеальным для использования в условиях высокой температуры и агрессивных химических сред. Этот материал показал превосходные свойства для селективной сепарации CO₂ из смесей с метаном и азотом [6], а также обладает отличными каталитическими свойствами за счет наличия аминогрупп. MIL-101(Fe) проявляет высокую эффективность в удалении токсичных соединений мышьяка из окружающей среды, включая как неорганические, так и органические формы мышьяка [7]. Эта способность делает его ценным для экологических приложений, где требуется высокая селективность и возможность регенерации. MIL-101(Cr) выделяется своей способностью к хранению водорода и высокой удельной поверхностью, достигающей 3200 м²/г [8]. Эта версия МОК используется в процессах, требующих высокой пористости и специфической химической активности, таких как адсорбция газов и гетерогенный катализ [9–12]. Каждая из форм MIL-101 находит своё уникальное применение в зависимости от своих свойств. MIL-101(Al) предпочтителен в промышленных катализаторах и системах очистки газов [13], MIL-101(Fe) активно используется для очистки сточных вод и почв от тяжёлых металлов [14], а MIL-101(Cr) применяется в технологиях, связанных с энергетикой и хранением газов. MIL-101 с различными металлическими центрами демонстрирует впечатляющую адаптивность и функциональность, делая эти материалы важными для решения современных технологических задач.

Выбор металла влияет как на химическую и термическую стабильность материалов, так и на их способность к адсорбции и катализу, что позволяет специализировать каждый тип MIL-101 для конкретных применений. Эта классификация подчеркивает не только разнообразие возможностей MOF-структур, но и их потенциал в инновационных промышленных и экологических применениях.

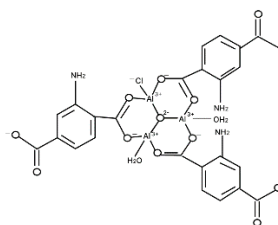
В данном мини-обзоре мы рассматриваем последние достижения в области синтеза, модификации и практического применения MIL-101(Cr). Быстрое обновление экспериментальных данных в этой области, особенно в отношении методов синтеза, требует периодических обновлений и разработки новых подходов функционализации данного типа МОК. Отдельная глава посвящена обзору наиболее перспективных направлений применения MIL-101(Cr) в современном материаловедении.

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА MIL-101(Cr)

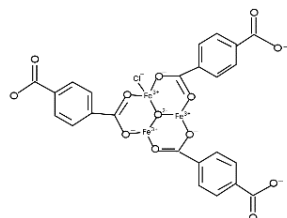
Вариативность методик синтеза и последующих обработок оказывает значительное воздействие на морфологические характеристики, функциональные свойства поверхности, стабильность и кристаллическую структуру композитов на основе MIL-101(Cr). Выбор метода синтеза является ключевым фактором, влияющим на финальные свойства данного материала. Современные подходы к синтезу MIL-101(Cr) включают гидротермальный, сольвотермальный и микроволновой методы синтеза. В таблице 1 представлены данные научных исследований, демонстрирующие применение разнообразных методов синтеза MIL-101(Cr). Далее приводится краткое описание основных стратегий синтеза.



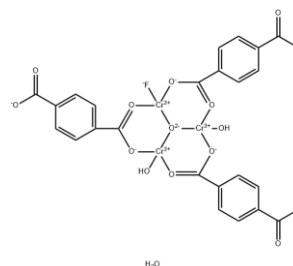
а) MIL-101



б) MIL-101(Al)



в) MIL-101(Fe)



г) MIL-101(Cr)

Рисунок 1. Структурные схемы тригонального октаэдрического кластеров МОК MIL-101

Таблица 1. Обзор исследований по синтезу MIL-101(Cr) с использованием разных методов синтеза

Метод	Среда	T, ч	T, °C	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер частиц, нм	Лит.
Гидротермальный	H ₂ O, CH ₃ COOH	8	220	3326	1,86	—	[15]
	H ₂ O, HNO ₃	8	220	3841	1,72	720–1490	[16]
	H ₂ O, HF	8	200	2946	1,53	216	[17]
	H ₂ O, C ₆ H ₅ PO(OH) ₂	8	220	2329	1,49	—	[4]
	H ₂ O, HF	2	220	3751	1,8	400	[18]
Микроволновой	H ₂ O			2284,7	1,76	400	[19]
	H ₂ O		220	2789	1,39	—	[20]
	H ₂ O, HF			3054	2,01	70–100	[21]
	H ₂ O, HF	2/3	210	3900	2,3	70–90	[22]
	H ₂ O			3071	1,51	200	
Сольвотермальный	H ₂ O, CrCl ₃ ×6 H ₂ O	3	175	3860	3,54	40	[23]
	H ₂ O, HF	96	220	3780	1,74	—	[24]

Гидротермальный метод

Гидротермальный метод – это техника синтеза материалов, в частности МОК, в условиях водного высокого давления и высокой температуры, которая способствует кристаллизации материалов, нестабильных при температуре плавления. В исследовании [15] авторы фокусируются на синтезе MIL-101(Cr) без использования фтористоводородной кислоты (HF), применяя уксусную кислоту в качестве модулирующего агента в гидротермальных условиях. Синтез включает использование терефталевой кислоты, нитрата хрома и воды, нагреваемых в тefлоновом автоклаве при 220 °C в течение 8 ч (рисунок 2). Синтезированный МОК демонстрирует улучшенную адсорбцию водорода благодаря высокой площади удельной поверхности, равной 3326 м²/г и объему пор 1,86 см³/г, достигаемым благодаря гидротермальному методу. В работе [17] описывается гидротермальный синтез MIL-101, включающий реакцию нитрата хрома (III) с 1,4-бензолдикарбоновой кислотой. Этот метод производит высококристаллический материал с большой площадью поверхности 2946 м²/г, который стабилен в различных органических растворителях при температуре кипения. Это исследование подчеркивает значимость оптимизации условий синтеза для достижения лучших характеристик МОК. Эти исследования демонстрируют универсальность и эффективность гидротермального метода в производстве МОК с конкретными свойствами, такими как высокая площадь поверхности и стабильность в различных средах. Применение гидротермального метода позволяет эффективно контролировать кристаллизацию и функционализацию МОК, что открывает широкие возможности для их использования в различных областях науки и технологий.



Рисунок 2. Схема получения MIL-101(Cr) гидротермальным методом

Микроволновой метод

Микроволновой метод синтеза демонстрирует ряд преимуществ для производства МОК, таких как MIL-101(Cr), благодаря своей способности ускорять кристаллизацию и уменьшать размер частиц. В работе [19] предложен двухэтапный процесс, включающий микроволновой и электрический нагрев, что позволяет контролировать морфологию кристаллов MIL-101(Cr) и улучшить их способность к адсорбции

CO₂. В работе [20] проведены исследования, в которых выполнен анализ кинетики кристаллизации MIL-101(Cr) с использованием различных методов синтеза, включая микроволновый. Показано, что микроволновый метод может значительно ускорить кристаллизацию за счет увеличения частоты ядрообразования и скорости роста кристаллов. Авторами подчеркивается, что физические эффекты, такие как точки нагрева, играют более значительную роль в ускорении кристаллизации по сравнению с химическими эффектами, такими как кислотность реакционной среды.

Сольвотермальный метод

Сольвотермальный метод синтеза пользуется значительной популярностью у исследователей, так как получаемые в результате кристаллы МОК обладают высокой кристаллическостью, фазовой чистотой и большими площадями поверхности. Исследование [24] показывает, что сольвотермальный метод может быть использован для создания мезопористых МОК, таких как MIL-100 и MIL-101, которые демонстрируют высокую способность адсорбции CO₂ и CH₄ благодаря их уникальной пористой структуре. Эти материалы создаются путем термической обработки исходных реагентов под высоким давлением в автоклаве, что позволяет получить кристаллы с большими порами. Использование сольвотермального метода позволяет точно контролировать размер пор и форму кристаллов за счет выбора условий синтеза, включая температуру и давление, а также состав реакционной смеси. В процессе синтеза MIL-100 и MIL-101, как указывается в статье, используются такие исходные материалы, как соли хрома и органические лиганды, в реакционной смеси с добавлением кислоты для улучшения растворимости компонентов. Эти условия способствуют формированию хорошо организованных и устойчивых кристаллических структур. Другое исследование [23], предлагает новый подход к сольвотермальному синтезу с использованием циркулирующего трубчатого реактора, который позволяет движение реакционной смеси. В данной работе показано, что контроль за перемешиванием реакционной смеси в процессе синтеза может значительно улучшить качество синтезируемого MIL-101(Cr), в том числе увеличивать площадь поверхности и объем пор. Это открывает новые возможности для масштабирования производства МОК с минимальным воздействием на окружающую среду и снижением затрат.

2. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ MIL-101(Cr) МЕТОДАМИ ПОСТСИНТЕТИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Постсинтетическая модификация (ПСМ) MIL-101(Cr) позволяет значительно улучшить их характеристики и адаптировать для конкретных задач, таких как катализ, адсорбция газов и очистка сточных вод [25–29].

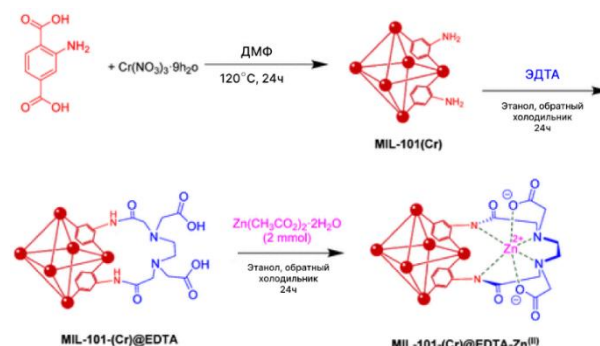
Исследования по модификации структуры MIL-101(Cr) подтверждают, что ПСМ с использованием различных функциональных групп и морфологическая модификация с добавлением модификаторов могут значительно улучшить адсорбционные и каталитические свойства этого материала. В работе [30] авторы предложили новую tandemную стратегию ПСМ, включающую диазотирование на первом этапе, что позволило ввести галогенные и азокрасительные функциональные группы в поры MIL-101(Cr). Этот подход открывает перспективы для дальнейшей функционализации MOF-структур за счет использования аминогрупп, уже присутствующих в материале. В рамках исследования был синтезирован функционализированный МОК MIL-101(Cr)-NH₂, содержащий 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат в качестве линкера. Разработанная методика позволяет преобразовывать аминогруппы линкера через диазотирование, что продемонстрировано на примере введения йодид-, фторид- и азокрасительных функциональных групп. В работе [31] продемонстрирована возможность введения азо-функциональных групп в MIL-101-NH₂ через реакцию с *p*-фенилазобензоилхлоридом и 4-(фенилазо) фенилизотиоцианатом, получив Cr-MIL-101_{amide} и Cr-MIL-101_{urea}. Успешность модификации подтверждена ИК- и ЯМР-спектроскопией, показавшей появление новых характеристических сигналов.

Метод, разработанный в [26], позволяет создавать катализаторы для «зеленой химии», используемые в синтезе полигидрохинолинов с возможностью многократного использования без потери активности. Аминогруппы в MIL-101(Cr)-NH₂ используются для привязки гексациантатного лиганда EDTA, который в комплексе с ионами цинка (EDTA-Zn(II)) образует стабильный и селективный катализатор. Рисунок 3 демонстрирует пошаговый синтез катализатора MIL-101(Cr)@EDTA-Zn(II), от синтеза MIL-101(Cr)-NH₂ до его модификации с EDTA и комплексообразованием с цинком.

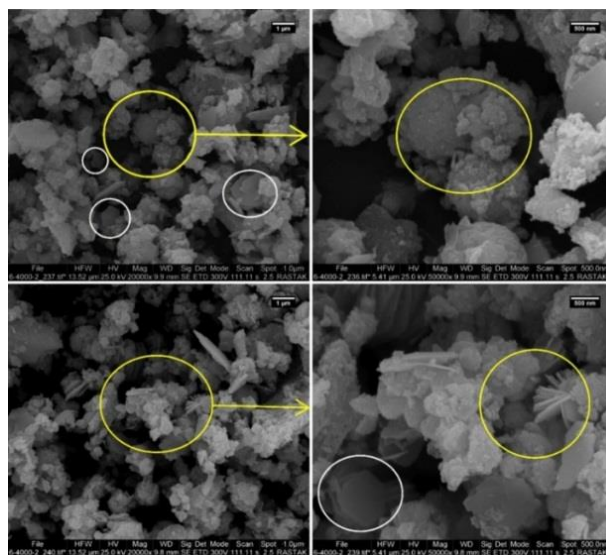
Анализ сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали морфологические изменения MIL-101(Cr)-NH₂ после химической обработки, подтверждая успешное получение модифицированного катализатора (рисунок 3б).

Другим подходом к модификации МОК является введение функциональных групп через ковалентные реакции. В работе [32] описана ПСМ MIL-101(Cr), включающая нитрование (HNO₃ и H₂SO₄), восстановление нитрогрупп до аминогрупп (SnCl₂ в этаноле) и их последующую реакцию с этилизоцианатом для получения производных мочевины. Методика позволяет изменять химическую активность материала при сохранении его структуры, что подтверждено ИК-спектроскопией и рентгеновской дифракцией. Полученное нитросоединение Cr-MIL-101-NO₂ может быть синтезировано при помощи ПСМ, так и одностадийно гидротермальным методом. Восстановле-

ние нитрогрупп дает аминопроизводное Cr-MIL-101-NH₂ с высокой удельной площадью поверхности, а его функционализация этилизоцианатом приводит к образованию производного мочевины Cr-MIL-101-UR₂.



а)



б)

Рисунок 3. Поэтапный синтез (а) и электронные микрофотографии (б) комплекса MIL-101(Cr)@EDTA-Zn(II) [26]

Ионные жидкости, представляющие собой класс солей в жидком состоянии при относительно низких температурах, выделяются уникальными свойствами, такими как низкое давление пара, высокая термическая стабильность и отличная растворяющая способность. Благодаря возможности тонкой настройки химического состава, ионные жидкости находят применение в самых разных областях, от химической переработки до электроники и энергетики. Однако особенно перспективным направлением является использование ионных жидкостей для улучшения адсорбции углекислого газа (CO₂) и повышения протонной проводимости, что актуально для борьбы с климатическими изменениями и развития технологий в области топливных элементов.

Работа [3] демонстрирует значительное улучшение селективности и емкости адсорбции CO₂ за счет

модификации МОК MIL-101 с использованием ионных жидкостей. Применение диэтилентриамин-ацетата (DETA-Ас) не только увеличивает активные центры для захвата CO₂, но и оптимизирует морфологию и структурную стабильность материала. Результаты рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии подтверждают, что кристаллическая структура MIL-101(Cr) сохраняется после модификации. На рентгенограммах видны характерные пики при 2,80°, 3,28°, 3,96°, 5,14°, 5,82°, 8,44° и 9,04°, которые указывают на формирование структуры MIL-101(Cr). После введения ионных жидкостей, особенно заметно уменьшение интенсивности пика при 3,28°, что свидетельствует о частичном занятии пор ионными жидкостями. СЭМ-анализ показывает, что форма и размер кристаллов сохраняются, что свидетельствует о том, что структура MIL-101(Cr) хорошо сохранилась в ходе ПСМ. В работе [33] основное внимание уделяется модификации МОК MIL-101 с использованием ионных жидкостей для улучшения проводимости протонов при низкой влажности. Они используют метод «ship-in-bottle» (SIB) для включения ионной жидкости в поры MIL-101, что позволяет сохранить высокую водоудерживающую способность. Это критически важно для проводимости протонов, поскольку разработанные композиты IL@MIL-101 демонстрируют значительно улучшенные свойства удержания воды. Протонная проводимость IL@MIL-101 (SIB-3) достигает $4.4 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ при относительной влажности около 23% и температуре 323 К, что на пять порядков выше, чем у не модифицированного MIL-101.

Данная работа подчеркивает важность морфологических и структурных изменений в материалах для достижения значительных улучшений в их функциональных свойствах. Введение ионных жидкостей в пористые материалы таким образом демонстрирует значительный потенциал для создания новых высокоэффективных адсорбентов и материалов для энергетики, что делает их одним из наиболее перспективных направлений в современной материаловедческой науке. Модификация структуры MIL-101(Cr) с использованием полимеров и других функциональных материалов демонстрирует значительное улучшение его адсорбционных и каталитических свойств, что расширяет возможности его применения в различных областях, включая адсорбцию газов и катализ [27, 34–36]. В работе [27] ключевое внимание уделено модификации МОК MIL-101(Cr) с использованием полианилина (PANI). Применение методологии SIB позволило внести значительные улучшения в адсорбционные свойства материала по отношению к CO₂. PANI, введенный в пористую структуру MIL-101(Cr), усиливает базовые взаимодействия с молекулами CO₂, что способствует повышению, как адсорбционной емкости, так и селективности материала, особенно при низких давлениях CO₂.

Метод SIB гарантирует равномерное введение PANI в поры MIL-101(Cr), что важно для сохранения его адсорбционных качеств и структурной целостности. Процесс синтеза включает насыщение пор гидроксидом анилина и его полимеризацию с персульфатом аммония, как показано на рисунке 4. Эти примеры показывают, что модификация MIL-101(Cr) с использованием полимеров, функциональных материалов или кластеров полиоксометаллатов может значительно улучшить его функциональные свойства, делая его более подходящим для применений, требующих высокой эффективности и селективности в адсорбции и катализе.

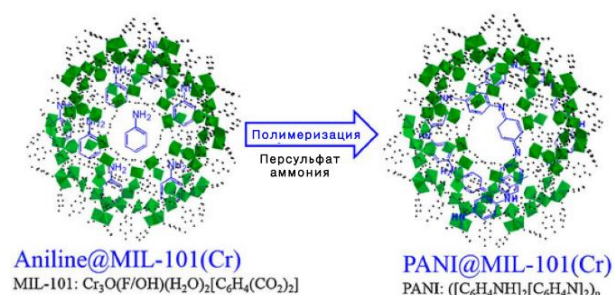


Рисунок 4. Схема получения PANI@MIL-101(Cr). Зеленый, черный и синий цвета означают Cr, C (из MIL-101(Cr)) и анилин или PANI соответственно [27]

3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ MIL-101(Cr)

Применение МОК в качестве сорбента

Водород является оптимальным, безопасным и экологически чистым источником энергии, но его химическая активность и низкая плотность создают проблемы при хранении и транспортировке при обычных условиях температуры и давления [37–39]. Использование адсорбентов для улавливания H₂ является эффективным способом обеспечения его стабильного хранения и безопасности транспортировки [40–42]. Показано, что чистая форма MIL-101(Cr) обладает значительной способностью к поглощению H₂. При температуре 77 К и давлении 100 бар емкость составляет порядка 41,1 моль/кг (8,2% по весу). Эта способность обусловлена большой площадью поверхности и объемом пор каркаса, что облегчает адсорбцию H₂. Введение активированного угля (АС) в MIL-101(Cr) для формирования гибридных материалов значительно увеличивает емкость хранения H₂. Гибридный адсорбент АС-MOF может достичь максимального поглощения избыточного H₂ 67,4 моль/кг (13,5 мас.%) при тех же условиях, демонстрируя полезный эффект добавления АС.

CO₂ является одним из ключевых парниковых газов, и его избыточная концентрация значительно усиливает парниковый эффект, что делает его улавливание важной задачей для снижения негативного воздействия на окружающую среду [19] МОК, благодаря высокой удельной площади поверхности и значительному объему пор, обладают высоким потенциалом в процессах адсорбции и хранения газов [27].

MIL-101(Cr), разработанный командой Chong K.C. и соавт. [12], демонстрирует выдающуюся способность адсорбции CO₂, достигая 18,8 ммоль/г при комнатной температуре. Это значительное достижение обусловлено его большой удельной площадью поверхности и объемом пор, которые достигаются благодаря методу синтеза без использования растворителей, подчеркивающему экологичность и эффективность процесса. При модификации аминами, MIL-101(Cr) еще больше усиливает адсорбцию CO₂ за счет химических взаимодействий, достигая емкости 3,81 ммоль/г при 75 °C [9]. Однако, не только эти факторы определяют привлекательность MIL-101(Cr). Как отмечают Liu Q. и соавт. [11], этот материал сохраняет адсорбционные свойства даже в условиях воздействия различных загрязняющих веществ отходящих газов, таких как H₂O, NO и SO₂, а также после многократных циклов адсорбции и регенерации. Это демонстрирует его устойчивость и возможность длительного использования в промышленных условиях. Регенерация MIL-101(Cr) при температурах 328 K и 348 K позволяет сохранять более 95% его адсорбционной способности после пяти циклов. Таким образом, MIL-101(Cr) обеспечивает не только высокую эффективность адсорбции CO₂, но и демонстрирует устойчивость к агрессивным условиям эксплуатации, что подтверждает его потенциал для широкомасштабного использования в технологиях улавливания CO₂. Авторы исследования [43] разработали композит на основе углеродного МОК, MIL-101(Cr), для хранения метана (CH₄) и захвата CO₂, используя метод гидротермальной реакции без фтора. В этот композит был интегрирован активированный уголь (тип Maxsorb-III), что улучшило его пористые свойства и значительно увеличило его адсорбционные способности для CH₄ и CO₂ по сравнению с оригинальным MIL-101(Cr). Включение небольшого количества Maxsorb-III значительно улучшило как объемные, так и гравиметрические показатели адсорбции, что делает этот композит перспективным для промышленного применения в процессах хранения CH₄ и захвата CO₂. В дальнейшем, в работе т. [44] исследовали процесс поглощения CH₄ при температурах 125–303 K и давлениях до 10 бар. Установлено, что MIL-101(Cr), легированный ионами натрия (Na⁺), продемонстрировал высокую адсорбционную способность, достигнув 295 см³/см³ при 10 бар и 160 K и 95 см³/см³ при 10 бар и 298 K. Легирование щелочными металлами, такими как Na⁺, позволило оптимизировать процесс адсорбции CH₄, обеспечив его значительное поглощение при различных температурах и давлениях. Полученные результаты подтвердили перспективность MIL-101(Cr) как эффективного материала для хранения природного газа и его потенциальное применение в системах адсорбированного природного газа (АПГ) в сочетании с технологиями сжиженного природного газа (СПГ). В этом контексте MIL-101(Cr) благодаря своей превосходной спо-

собности к адсорбции таких газов, как CO₂, H₂ и CH₄ является перспективным материалом для использования в технологиях захвата и хранения газов, способствующих устойчивому развитию и минимизации воздействия на климат [9, 11, 12, 27, 40, 43, 44].

С развитием промышленных технологий проблема загрязнения тяжёлыми металлами становится всё более актуальной. Эти загрязнители представляют серьёзную угрозу для окружающей среды и здоровья человека, особенно учитывая, что металлы, такие как уран (U(VI)), палладий (Pd(II)) и платина (Pt(IV)), а также редкоземельные элементы, не только токсичны, но и могут накапливаться в живых организмах, что делает их крайне опасными. Эффективное удаление этих ионов из сточных вод – критически важная задача в сфере экологической ремедиации. МОК благодаря своим уникальным пористым структурам и возможности модификации органических лигандов, представляют собой перспективное решение для этой задачи. Они демонстрируют высокую эффективность в адсорбции тяжёлых металлов благодаря наличию функциональных групп, которые могут селективно связывать ионы металлов.

Функционализация MIL-101(Cr) с применением различных органических групп существенно повышает его адсорбционные свойства, как это продемонстрировано в работе [45], производное MIL-101-PMIDA, модифицированное N-(фосфонометил)иминодиацетной кислотой, которое обладает высокой адсорбционной эффективностью для редкоземельных элементов, например Gd³⁺. Исследования показали, что равновесие адсорбции редкоземельных элементов (РЗЭ) хорошо описывается моделью Ленгмюра, достигая максимальной адсорбционной емкости в 90 мг/г для Gd³⁺ при pH 5,5. Селективность данного адсорбента в отношении Gd³⁺ составляет приблизительно 90% по сравнению с другими металлами. Равновесное состояние адсорбции достигается в течение менее чем двух часов и характеризуется кинетикой псевдоторгового порядка.

Также, как отмечают в [46], фенольно-модифицированный MIL-101(Cr) демонстрирует высокую адсорбционную активность по отношению к ионам рубидия (Rb⁺), что объясняется обменом кислотных протонов между фенольными группами и ионами рубидия. Новый композитный адсорбент фенол@MIL-101(Cr), полученный методом пропитки, показывает выдающиеся результаты в поглощении ионов Rb⁺, превосходя данные, зарегистрированные в предыдущих исследованиях. Этот композит обладает высокой степенью регенерации с использованием раствора NH₄NO₃, сохраняя более 90% адсорбционной способности после регенерации. Такие свойства делают MIL-101(Cr), модифицированный фенолом, эффективным адсорбентом для извлечения ионов рубидия из соляных озёр. В работе [47] синтезировали MIL-101(Cr)-NH₂ из нитрофункционализированного MIL-101(Cr) (MIL-101(Cr)-NO₂) путем восстановительно-

го процесса и использовали его для адсорбции анионов платиновых металлов Pd(II) и Pt(IV) из кислых водных растворов. Согласно данным адсорбционной кинетики и изотерм, поглощение Pd(II) и Pt(IV) MIL-101(Cr)-NH₂ значительно выше, чем у MIL-101(Cr)-NO₂, с показателями адсорбции 277,6 и 140,7 мг/г против 119,5 и 104,5 мг/г соответственно. Эти группы демонстрируют высокую аффинность и энергию связывания для PdCl₄²⁻ и PtCl₆²⁻ за счет электростатического притяжения, обеспечивая значительно высшие адсорбционные способности по сравнению с MIL-101(Cr)-NO₂. Кроме того, MIL-101(Cr)-NH₂ обладает отличной регенерацией и повторяемостью использования, проявляя потенциал для практического применения в устранении Pd(II) и Pt(IV) из сточных вод на протяжении пяти циклов адсорбции-десорбции.

В исследовании [48] подготовили МОК MIL-101 и его аминопроизводные для исследования их потенциала в отделении, удалении или восстановлении радионуклидов из водных растворов. Аминомодифицированные МОК показали высокую эффективность в поглощении U(VI) по сравнению с исходным MIL-101. Сорбционная способность этих MOFs для U(VI) следует порядку MIL-101-DETA > MIL-101-ED > MIL-101-NH₂ > MIL-101, причем у MIL-101-DETA самая высокая сорбционная способность – 350 мг/г при pH 5,5. U(VI) легко десорбируется при снижении pH до 3,0, а разработанные материалы также демонстрируют желаемую селективность по отношению к U(VI) в растворах с конкурирующими ионами. Это исследование предоставляет подход к разработке кислотоустойчивых МОК для эффективного и селективного извлечения радионуклидов из водных растворов.

Применение МОК в качестве катализаторов

Высокая площадь удельной поверхности, значительные размеры пор и высокая стабильность MIL-101(Cr) обеспечивают ему широкое применение в ряде инновационных исследований, направленных на очистку сточных вод. Так, в работах [10, 49] были исследованы различные подходы к использованию катализаторов на основе MIL-101(Cr) для минерализации анилина и деградации красителя метилоранж (МО) через процесс окисления Фентона, а также для фотокаталитического разложения бисфенола А (БФА) под УФ-излучением. В [49] демонстрируется использование катализаторов Fe/MIL-100(Cr) и Fe/MIL-101(Cr) для эффективной минерализации анилина и деградации красителя МО в сточных водах через процесс окисления Фентона, что представляет интерес для текстильной промышленности. Катализатор Fe/MIL-100(Cr) показал высокую эффективность, достигая 69% удаления общий органический углерод (ТОС) за 180 минут для анилина и 55% удаления химического потребления кислорода (ХПК) для МО. Механистический анализ реакции, предполагает наличие трех конкурирующих путей реакции

H₂O₂ с анилином, что позволяет объяснить различия в эффективности удаления ТОС между двумя типами катализаторов. Результаты этого исследования подчеркивают значимость правильного выбора и использования катализаторов для оптимизации процессов удаления опасных органических загрязнителей из сточных вод, поддерживая экологическую безопасность и устойчивость водных экосистем.

В исследовании [10] был синтезирован наноккомпозит анатаза TiO₂@MIL-101(Cr) (TMCr), который продемонстрировал высокую эффективность в фотокаталитическом разложении БФА под воздействием УФ-излучения. Катализатор TMCr на 59% обеспечил деградацию 90% БФА и минерализацию 80% в течение 240 мин, достигая в оптимизированных условиях деградации БФА на уровне 99% с константой скорости 0,0138 мин⁻¹. Эффективность катализатора подтверждена не только этими результатами, но и экспериментами с промежуточными продуктами, обнаруженными с помощью HPLC-MS, которые показали, что радикал •O₂• играет доминирующую роль в системе. Эти процессы способствуют гидроксильрованию и расщеплению ВРА, ведущему к его минерализации до CO₂ и H₂O. Выдающаяся стабильность и возможность многократного использования делают TMCr идеальным катализатором для очистки сточных вод от токсичных органических загрязнителей, предлагая значительные преимущества для практического применения в экологических технологиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный мини-обзор наглядно демонстрирует высокий потенциал функциональных материалов на основе МОК типа MIL-101(Cr). Простота методов синтеза, высокая реакционная способность обуславливают высокий интерес со стороны научного сообщества. В рамках обзора показано, что применение различных методов постсинтетической модификации позволяет значительно улучшить физико-химические свойства MIL-101(Cr). Наличие высокой пористости и ненасыщенных металлических участков в структуре MIL-101(Cr) обуславливают его превосходные адсорбционные свойства для газов, растворов красителей и летучих соединений. Однако, микропористая структура МОК, максимальное окно захвата которого составляет всего ~16 Å, не обеспечивает быстрой диффузии и транспортировки молекул, что влияет на адсорбционные и каталитические скорости MIL-101(Cr) и значительно затрудняет его практическое применение в адсорбции и катализе в промышленных масштабах. Другим перспективным направлением можно считать создание гибридных материалов на основе МОК, с возможностью их иммобилизации на активных подложках, поиска оптимальных технологий иммобилизации различных типов наночастиц в структуре МОК. Решение всех этих задач, несомненно, откроет более обширные горизонты в практическом применении МОК состава MIL-101(Cr).

Работа выполнена в рамках проекта ГФ АР19676626, финансируемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Zorainy M.Y. et al. Revisiting the MIL-101 metal-organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9, No. 39. – P. 22159–22217.
- Zou M., Dong M., Zhao T. Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101(Cr) // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Vol. 23, No. 16. – P. 9396.
- Chen C. et al. Surface engineering of a chromium metal-organic framework with bifunctional ionic liquids for selective CO₂ adsorption: Synergistic effect between multiple active sites // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – Vol. 521. – P. 91–101.
- Zhao T. et al. Synthesis of stable hierarchical MIL-101(Cr) with enhanced catalytic activity in the oxidation of indene // *Catalysts*. – 2018. – Vol. 8, No. 9.
- Zhang J.-Y. et al. Adsorption of Uranyl ions on Amine-functionalization of MIL-101(Cr) Nanoparticles by a Facile Coordination-based Post-synthetic strategy and X-ray Absorption Spectroscopy Studies // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, No. 1. – P. 13514.
- Serra-Crespo P. et al. Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101(Al): Separation and catalytic properties // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23, No. 10. – P. 2565–2572.
- Li Z. et al. Adsorption behavior of arsenicals on MIL-101(Fe): The role of arsenic chemical structures // *Journal of Colloid and Interface Science*. – Elsevier Inc., 2019. – Vol. 554. – P. 692–704.
- Hong D.Y. et al. Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – Vol. 19, No. 10.
- Mutyal S. et al. CO₂ capture and adsorption kinetic study of amine-modified MIL-101 (Cr) // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2019. – Vol. 143.
- Tang Y. et al. Anatase TiO₂@MIL-101(Cr) nanocomposite for photocatalytic degradation of bisphenol A // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – Vol. 596.
- Liu Q. et al. Adsorption of Carbon Dioxide by MIL-101(Cr): Regeneration conditions and influence of flue gas contaminants // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1–6.
- Chong K.C. et al. Solvent-Free Synthesis of MIL-101(Cr) for CO₂ Gas Adsorption: The Effect of Metal Precursor and Molar Ratio // *Sustainability (Switzerland)*. – 2022. – Vol. 14, No. 3. – P. 1–12.
- Steenhaut T., Filinchuk Y., Hermans S. Aluminium-based MIL-100(Al) and MIL-101(Al) metal-organic frameworks, derivative materials and composites: synthesis, structure, properties and applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9, No. 38.
- Jia D. et al. MIL-101(Fe) Metal-Organic Framework Nanoparticles Functionalized with Amino Groups for Cr(VI) Capture // *ACS Applied Nano Materials*. – 2023. – Vol. 6, No. 8.
- Rallapalli P.B.S. et al. HF-free synthesis of MIL-101(Cr) and its hydrogen adsorption studies // *Environmental Progress and Sustainable Energy*. – 2016. – Vol. 35, No. 2.
- Sheikh Alivand M. et al. Synthesis of a modified HF-free MIL-101(Cr) nanoadsorbent with enhanced H₂S/CH₄, CO₂/CH₄, and CO₂/N₂ selectivity // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 7, No. 2.
- Châu V.T.T., Đức H.V. a Study on Hydrothermal Synthesis of Metal-Organic Framework Mil-101 // *Hue University Journal of Science: Natural Science*. – 2017. – Vol. 126, No. 1C. – P. 21.
- Yang L.T. et al. Rapid hydrothermal synthesis of MIL-101(Cr) metal-organic framework nanocrystals using expanded graphite as a structure-directing template // *Inorganic Chemistry Communications*. – Elsevier B.V., 2013. – Vol. 35. – P. 265–267.
- Soltanolkottabi F. et al. Introducing a dual-step procedure comprising microwave and electrical heating stages for the morphology-controlled synthesis of chromium-benzene dicarboxylate, MIL-101(Cr), applicable for CO₂ adsorption // *Journal of Environmental Management*. – Elsevier, 2019. – Vol. 250, No. August. – P. 109416.
- Pourebrahimi S., Kazemeini M. A kinetic study of facile fabrication of MIL-101(Cr) metal-organic framework: Effect of synthetic method // *Inorganica Chimica Acta*. – Elsevier B.V., 2018. – Vol. 471. – P. 513–520.
- Zhao Z. et al. Adsorption and Diffusion of Benzene on Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101 Synthesized by Microwave Irradiation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, No. 4.
- Jhung S.H. et al. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19, No. 1.
- Soltanolkottabi F. et al. The effect of reaction mixture movement on the performance of chromium-benzene-dicarboxylate, MIL-101(Cr), applicable for CO₂ adsorption through a new circulating solvothermal synthesis process // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – Springer Berlin Heidelberg, 2020. – Vol. 17, No. 1. – P. 17–24.
- Llewellyn P.L. et al. High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101 // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, No. 14.
- Liu K. et al. Understanding the Adsorption of PFOA on MIL-101(Cr)-Based Anionic-Exchange Metal-Organic Frameworks: Comparing DFT Calculations with Aqueous Sorption Experiments // *Environmental Science & Technology*. – 2015. – Vol. 49, No. 14. – P. 8657–8665.
- Nikseresht A., Ghoochi F., Mohammadi M. Postsynthetic Modification of Amine-Functionalized MIL-101(Cr) Metal-Organic Frameworks with an EDTA-Zn(II) Complex as an Effective Heterogeneous Catalyst for Hantzsch Synthesis of Polyhydroquinolines // *ACS Omega*. – 2024. – Vol. 9, No. 26. – P. 28114–28128.
- Yoo D.K., Abedin Khan N., Jhung S.H. Polyaniline-loaded metal-organic framework MIL-101(Cr): Promising adsorbent for CO₂ capture with increased capacity and selectivity by polyaniline introduction // *Journal of CO₂ Utilization*. – Elsevier, 2018. – Vol. 28, No. August. – P. 319–325.
- Quan X. et al. Surface functionalization of MIL-101(Cr) by aminated mesoporous silica and improved adsorption selectivity toward special metal ions // *Dalton Transactions*. – 2019. – Vol. 48, No. 16.

29. Xu W. et al. Modulation of MIL-101(Cr) morphology and selective removal of dye from water // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2021. – Vol. 18, No. 1.
30. Jiang D. et al. Synthesis and post-synthetic modification of MIL-101(Cr)-NH₂ via a tandem diazotisation process // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48, No. 99. – P. 12053.
31. Modrow A. et al. Introducing a photo-switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH₂ by covalent post-synthetic modification // Dalton Transactions. – 2012. – Vol. 41, No. 28. – P. 8690–8696.
32. Bernt S. et al. Direct covalent post-synthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid // Chemical Communications. – 2011. – Vol. 47, No. 10. – P. 2838–2840.
33. Du J. et al. Enhanced proton conductivity of metal organic framework at low humidity by improvement in water retention // Journal of Colloid and Interface Science. – Elsevier Inc., 2020. – Vol. 573. – P. 360–369.
34. Sharma P., Shahi V.K. Assembly of MIL-101(Cr)-sulphonated poly(ether sulfone) membrane matrix for selective electrodialytic separation of Pb²⁺ from mono-/bi-valent ions // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 382.
35. Wickenheisser M., Janiak C. Hierarchical embedding of micro-mesoporous MIL-101(Cr) in macroporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) high internal phase emulsions with monolithic shape for vapor adsorption applications // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 204, No. C.
36. Pham X.N. et al. Designing a novel heterostructure AgInS₂@MIL-101(Cr) photocatalyst from PET plastic waste for tetracycline degradation // Nanoscale Advances. – 2022. – Vol. 4, No. 17.
37. Sarmah M.K. et al. Sustainable hydrogen generation and storage – a review // RSC Advances. – 2023. – Vol. 13, No. 36. – P. 25253–25275.
38. Mulky L. et al. An overview of hydrogen storage technologies – Key challenges and opportunities // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 325. – P. 129710.
39. Yue M. et al. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – Vol. 146. – P. 111180.
40. Yu Z. et al. Hydrogen adsorption and kinetics in MIL-101(Cr) and hybrid activated carbon-MIL-101(Cr) materials // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, No. 12. – P. 8021–8031.
41. Prasanth K.P. et al. Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metal-organic framework // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36, No. 13.
42. Karikkethu Prabhakaran P., Deschamps J. Doping activated carbon incorporated composite MIL-101 using lithium: Impact on hydrogen uptake // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, No. 13.
43. Kayal S., Chakraborty A. Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH₄ storage and CO₂ capture // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 334. – P. 780–788.
44. Tiow K. IMECE2015-50751. – 2017. – Vol. 101. – P. 2015–2018.
45. Lee Y.R. et al. Selective Adsorption of Rare Earth Elements over Functionalized Cr-MIL-101 // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2018. – Vol. 10, No. 28. – P. 23918–23927.
46. Fang Y. et al. Enhanced adsorption of rubidium ion by a phenol@MIL-101(Cr) composite material // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Vol. 251. – P. 51–57.
47. Lim C., Lin S., Yun Y. Journal of Hazardous Materials. – Elsevier B.V., 2019. – Vol. 101, No. 11. – P. 121689.
48. Bai Z.Q. et al. Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(VI) sorption // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, No. 2.
49. Zhuang H. et al. Vapor Deposition-Prepared MIL-100(Cr)- And MIL-101(Cr)-Supported Iron Catalysts for Effectively Removing Organic Pollutants from Water // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, No. 39.

MIL-101(Cr) МЕТАЛДЫҚ-ОРГАНИКАЛЫҚ ҚАҢҚАЛАР НЕГІЗІНДЕГІ ФУНКЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫ ӨЗІРЛЕУ: ШАҒЫН ШОЛУ

А. Н. Алимханова^{1,2}, С. Р. Ракишева^{1,2}, А. А. Машенцева^{1,2*}, Ф. У. Абуова², Д. Т. Нурпейсова^{1,2}

¹ ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

² Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: a.mashentseva@inp.kz

MIL-101(Cr) – хром негізіндегі металл-органикалық қаңқалар (МОҚ) ең жақсы зерттелген үлгілерінің бірі, ол металл хром ионы және терефтал қышқылы лигандынан тұрады. Бұл МОҚ-тың бірегей физикалық-химиялық қасиеттері (өте жоғары беттік ауданы, порлардың өлшемі, термиялық, химиялық тұрақтылығы және т.б.) оған заманауи материалтану саласындағы әр түрлі қолданыстарды қамтамасыз етеді. Құрылымдағы Льюис қышқылдық орталықтардың қанықпаған болуының арқасында MIL-101(Cr) оңай модификацияланады және көп жағдайда, туындылар бастапқы МОҚ салыстырғанда жақсартылған сипаттамаларды көрсетеді. Шолуда MIL-101(Cr) практикалық қолданыстың негізгі бағыттары келтірілген, оларға сулы ерітінділерден әр түрлі класстардың қосылыстарын адсорбциялау, газдарды сақтау мен бөлу және катализ кіреді.

Түйін сөздер: металл-органикалық қаңқалар, MIL-101(Cr), химиялық модификация, сорбция, катализ.

DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON MIL-101(Cr) METAL-ORGANIC
FRAMEWORKS: A MINI REVIEW

A. N. Alimkhanova^{1,2}, S. R. Rakisheva^{1,2}, A. A. Mashentseva^{1,2*}, F. U. Abuova², D. T. Nurpeisova^{1,2}

¹ RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan

² L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

* E-mail for contacts: a.mashentseva@inp.kz

MIL-101(Cr) is one of the most well-studied chromium-based metal-organic frameworks (MOF) consisting of a metallic chromium ion and a terephthalic acid ligand. The unique physicochemical properties of this MOF (ultra-high specific surface area, pore size, thermal and chemical stability, etc.) provide it with a wide range of applications in various fields of advanced materials science. Due to unsaturated Lewis acid sites in the structure, MIL-101(Cr) can be easily modified. In most cases, its derivatives demonstrate significantly improved characteristics compared to the pristine MOF. The review provides information on the practical application of MIL-101(Cr) in the adsorption of various compounds from aqueous solutions, gas storage and separation, and catalysis.

Keywords: metal-organic frameworks, MIL-101(Cr), chemical modification, sorption, catalysis.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-142-150>

УДК 621.793.71

HVOF ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ КВАЗИКРИСТАЛДЫ ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Ш. Р. Курбанбеков, А. Н. Әбдімүтәліп*, Д. Э. Балтабаева

Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: aray.abdimutalip@bk.ru*

Бұл жұмыста жоғары жылдамдықты оттекті отынмен бүрку HVOF әдісімен У8Г құралдық болатына алынған $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ квазикристалды жабындарының трибологиялық қасиеттері мен микроқаттылығы зерттелді. Ауа беру режимінің (1,9 бар; 2,1 бар; 2,3 бар) жабындардың тозуға төзімділігіне әсері ерекше назарға алынды. Зерттеу «шар-диск» әдісімен жүргізіліп, микроструктурасы сканерлейтін электронды микроскоп көмегімен талданды. Пропан – 2 бар, оттегі – 2,1 бар, ауа – 2,1 бар режимінде алынған үлгі ең төменгі тозу ізінің енін (902 мкм) және тұрақты үйкеліс коэффициентін көрсетті, бұл оның тозуға төзімділігін дәлелдейді. Виккерс әдісімен өлшенген жабынның микроқаттылығы 800 HV құрап, оның жоғары беріктігін көрсетеді. Бұл нәтижелер квазикристалды жабындардың авиация, автомобиль және машина жасау өнеркәсібіндегі жоғары тозуға төзімді ортада қолданылу мүмкіндігін айқындайды.

Түйін сөздер: HVOF, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, У8Г, морфология, микроқаттылық, үйкеліс коэффициенті индустрияландыру, инновациялар және инфрақұрылым.

КІРІСПЕ

Өнеркәсіптің көптеген салаларында болаттан жасалған материалдар жоғары жүктемелер және температура әсерінен тозуға, жоғары үйкеліске және коррозияға ұшырайды. Бұл материалдардың беттік қабаттарын қорғау мақсатында қаттылығы мен тозуға төзімділігі жоғары WC-Co және Cr_3C_2 -NiCr сияқты керамика-металл композиттік жабындар кеңінен қолданылады [1–6]. Алайда бұл жабындардың бірнеше шектеулері бар: олар морт сынғыш келеді, термиялық тұрақтылығы шектеулі және вольфрам мен кобальттың құны жоғары болуына байланысты өнеркәсіпте кең ауқымды қолданылуын тежейді [7, 8]. Жоғары жүктеме мен температурада ұзақ жұмыс жасайтын квазикристалды жабындар материалдардың жарамдылық мерзімін арттырудың оңтайлы шешімі болып табылады [9].

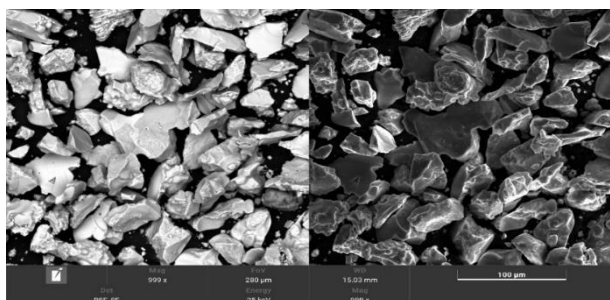
Квазикристалды жабындар кристалдық торлардың дәстүрлі заңдылықтарына бағынбайтын периодты емес атомдық құрылымымен ерекшеленеді және икосаэдрлік симметриясы арқасында жоғары беріктік, төмен жылу өткізгіштік пен тотығуға төзімділікті қамтамасыз етеді [10]. Мұндай жабындар төмен үйкеліс коэффициенті [11], жоғары тозуға төзімділік [12] қасиеттері мен механикалық жүктемелерге төзімді болғаны үшін экстремалды жағдайларда жұмыс істейтін үйкеліс түйіндерінде тиімді қолдануға мүмкіндік береді. Әсіресе, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ негізіндегі икосаэдрлік квазикристалды жабындар жоғары температурада да өз қасиеттерін сақтай отырып, жоғары қаттылық, ыстыққа төзімділік және коррозияға қарсы тұрақтылық көрсетеді [13–15]. Квазикристалдардың бұл ерекше құрылымы оларға энергия шығынын азайтатын және жұмыс беттерінің тозуын баяулатын төмен үйкеліс коэффициентін береді, сондай-ақ агрессивті ортада пайдалануға мүмкіндік беретін

жоғары коррозиялық төзімділікке ие етеді [16–20]. Осы қасиеттердің жиынтығы олардың тозуға төзімділігін арттырып, қымбат материалдарды алмастыруға жол ашады [21, 22]. Сондықтан квазикристалды жабындар авиацияда, автомобиль және машина жасау салаларында балама қорғаныс қабаты ретінде табысты қолданылып, бөлшектердің тиімділігі мен қызмет ету мерзімін айтарлықтай арттырады [23].

Жабындарды алу үшін әртүрлі тәсілдер қолданылады, физикалық және химиялық әдістер солардың ішінде ең кең таралғаны болып келеді. Физикалық әдістерге жоғары жылдамдықты газды жалынмен бүрку (HVOF), вакуумдық буландыру (PVD), плазмалық шашырау, газ-динамикалық бүрку [24], плазмалық бүрку, жоғары энергиялы термиялық бүрку [25] және магнетрондық тозандату жатады. Бұл әдістер тығыз және жоғары адгезиялы жабындар алуға мүмкіндік береді. Әсіресе, магнетрондық тозандату жұқа, біртекті және сапалы жабындар алу үшін жиі қолданылады. Бүгінгі таңда ең перспективалы, нанокұрылымды жабындар алуға мүмкіндік беретін әдістердің бірі – HVOF [26–29]. Нәтижесінде, кеуектілігі төмен, субстратқа жоғары адгезиялы тығыз және берік жабын түзіледі [30–32]. HVOF әдісі $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ негізіндегі квазикристалды жабындарды бүрку үшін ерекше қолайлы, өйткені ол олардың бірегей құрылымын сақтай отырып, жоғары қаттылықты, төмен үйкеліс коэффициентін және тамаша тозуға төзімділікті қамтамасыз етеді [33–37]. Бөлшектердің жоғары кинетикалық энергиясы шанды қабаттардың механикалық қасиеттерін жақсартады, бұл әдісті берік және төзімді квазикристалды жабындарды жасау үшін ең тиімді тәсілдердің бірі етеді [38–41].

ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

Зерттеулер У8Г құралдық көміртекті болатының сыртқы бетіне алынған жабын үлгілерінде жүргізілді. Бұл болат ГОСТ 1435-99 стандартына сәйкес келеді, қалыңдығы 5–10 мм, ал ені мен ұзындығы 20×20 мм. HVOF әдісімен (Ресей Федерациясы, Санкт-Петербург қаласы) Termika-3 қондырғысының жабдықтарын пайдалана отырып алынды. $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ квазикристалды материалы ұсақ дисперсті ұнтаққа дейін майдаланып, қыздырылып, негізге бағытталады, соның нәтижесінде жабын түзіледі. Алынған ұнтақтардың дисперстілігі 25–40 мкм құрады, бұл олардың тиімді шашырауын қамтамасыз етеді (сурет 1).



1-сурет. $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ұнтағының СЭМ суреттері

$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ құрамындағы квазикристалды ұнтақтар У8Г болат негізіне HVOF әдісімен келесі параметрлер бойынша жабын ретінде алынды: бүрку жылдамдығы 700 м/с-қа дейін, газ ағынының температурасы 3000 °С -қа дейін жетті. Шашқыш саптама мен негіз арасындағы қашықтық 350 мм деңгейінде орнатылды, бұл бөлшектердің ағын ішінде тұрып қалуын болдырмай, оларды жеткілікті түрде қыздырып, жылдамдатуға мүмкіндік берді. Бөлшектердің оңтайлы өлшемі мен қашықтықтың дұрыс таңдалуы нәтижесінде ұнтақтың газ ағынында болу уақыты жеткілікті болып, оның толық қызуына және қажетті энергиямен негізге жетуіне жағдай жасалды. Бұл жабынның жоғары адгезиясы мен біркелкілігін қамтамасыз етті. Материалдың квазикристалды құрылымын сақтау температура мен жылдамдықты қатаң бақылау арқылы жүзеге асырылды, бұл ұнтақтың шамадан тыс қызуын және оның бірегей қасиеттерінің бұзылуын болдырмауға мүмкіндік берді.

Кесте 1. HVOF әдісімен қапталған квазикристалдық жабындардың параметрлері

Үлгі	Қашықтық, мм	Газ (пропан), бар	Ауа, бар	Оттегі, бар
Үлгі а	350	2	1,9	2,1
Үлгі б	350	2	2,1	2,1
Үлгі с	350	2	2,3	2,1

Үлгіні жоғары дәлдікпен зерттеу және оның бетінің егжей-тегжейлі кескіндерін алу үшін термоэмиссиялық вольфрам катоды бар Tescan Vega (Брно, Чехия) сканерлеуші электронды микроскопы (СЭМ)

қолданылды. Бұл әдістің басты артықшылықтарының бірі-жабын адгезиясын зерттеу және ақауларды анықтау мүмкіндігі. $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ұнтағының химиялық құрамын анықтау үшін СЭМ-нің жұмыс қашықтығы 10–15 мм болып орнатылды, үдеткіш кернеу 25 кВ-қа дейін көтерілді, ажыратымдылығы 275 нм болды. Үлгі құрамындағы элементтер мен олардың концентрациясын анықтау үшін EDS қосылды. Материал құрамындағы айырмашылықтарды визуализациялау үшін кері шашыранды электрондар детекторы (BSE) қолданылды, ал беткі құрылымды жоғары сапалы кескінмен көрсету үшін екіншілік электрондар детекторы (SE) пайдаланылды. Үлкейтудің ең жоғары деңгейі 1000×, ену тереңдігі 0,5–3 мкм болды. Сондай-ақ, алынған СЭМ кескіндері рентгендік дифракция (X-ray) мәліметтерімен біріктірілді.

Тозуға төзімділікті, үйкеліс коэффициентін және материалдардың ұзақ мерзімділігін бағалау үшін трибологиялық зерттеулер Tribometer TRB3 (Anton-Paar, Buchs, Switzerland) құрылғысында жүргізілді. Үйкеліс коэффициентін анықтау үшін диаметрі 3 мм шар тәрізді сынама үлгіге басылды. Үйкеліс ізінің диаметрі 90 мкм, жүктеме 5 Н, радиусы 3 мм, ұстап тұру уақыты 30 минут болды. Сызықтық жылдамдық 5 см/сек, қозғалтқыш жылдамдығы 159,1549 айн/мин. Трибологиялық қасиеттердің нәтижелері Origin бағдарламасында өңделді.

Квазикристалды жабындардың қаттылығын зерттеу Виккерс микроқаттылығын өлшеу әдісі бойынша жүргізілді. Виккерс әдісі материалдардың қаттылығын жоғары дәлдікпен анықтауға мүмкіндік беретін сенімді тәсілдердің бірі. Сынау кезінде үлгі бетіне алмаз пирамидалы индентор белгілі бір күшпен басылады, содан кейін пайда болған іздің диагональдары өлшеніп, микроқаттылық мәні есептеледі.

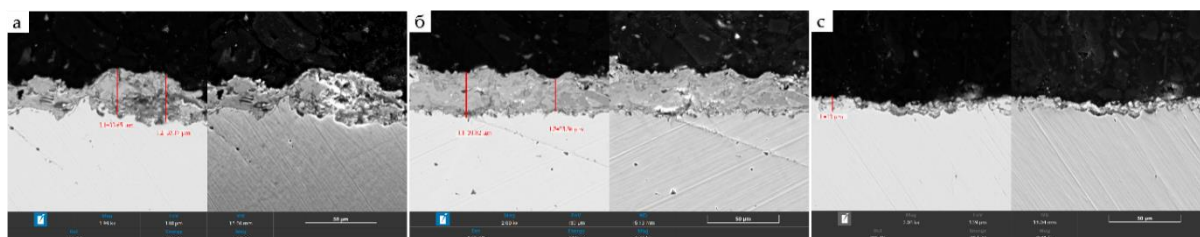
HVOF әдісімен алынған $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ негізіндегі квазикристалды жабындардың микроқаттылығы сенсорлық экраны бар HLV-1DT Виккерс микроқаттылық өлшегіші (Shanghai Hualong Test Instruments Corporation, Шанхай, Қытай) арқылы зерттелді. Сынақ жүктемесі 0,2 Н, ал ұстап тұру уақыты 10 секунд болды. Өлшеу нәтижесінде алынған микроқаттылық мәндері 730–800 HV аралығында өзгерді. Бұл зерттеу алынған жабындардың механикалық қасиеттерін тереңірек талдауға және олардың жұмыс қабілеттілігін бағалауға мүмкіндік береді. Жоғары микроқаттылық мәндері квазикристалды жабындардың қаттылығы мен беріктігінің жоғары екенін көрсетеді, бұл олардың тозуға төзімділігі мен ұзақ мерзімді қызмет етуіне оң әсер етеді. Сонымен қатар, HVOF әдісімен алынған жабындардың құрылымдық тұрақтылығы мен беріктігі олардың өнеркәсіптік қолданысқа кеңінен енгізілуінің әлеуеті жоғары екенін дәлелдейді.

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

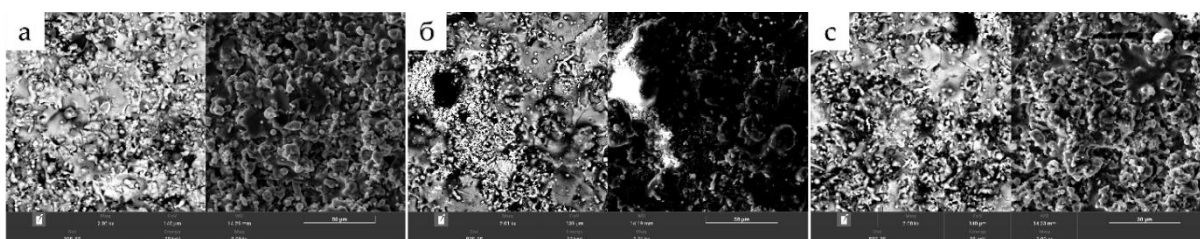
Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде Al-Cu-Fe жабындардың физика-механикалық жақсаруы анықталды. Сондай-ақ, көрсетілген бүрку режимдерін қолдану тығыз және біртекті жабынның қалыптасуына ықпал ететіні белгілі болды. Бұдан бөлек, жабын мен болат арасындағы қабаттардың ажырауы тіркелмеді, бұл материалдың жақсы адгезиялық қасиеттерін көрсетеді. 2-суретте $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ негізіндегі квазикристалды жабынмен қапталған үлгінің электронды-микроскопиялық суреті көрсетілген. Алынған жабындардың қалыңдығы бүрку режимдеріне байланысты 13-тен 34 мкм-ге дейін болды (2 сурет).

Трибологиялық сынақтарға дейін жабындардың беткі морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен зерттеліп, олардың құрылымдық ерекшеліктері 3-суретте көрсетілгендей сипатталды. За суреттен бетінің салыстырмалы түрде біркелкі, бірақ айқын түйіршікті құрылымға ие екенін көруге болады. Сонымен қатар, ұсақ кеуектер мен қараңғылау аймақтар байқалады, бұл тығыздықтың өзгеруін көрсетуі мүмкін. 3б сурет біркелкірек микроструктураны көрсетеді, бұл да жоғары тығыздықты білдіруі мүмкін, сондай-ақ материалдың тығыз орналасқан аймақтары көрінеді, бұл тозуға төзімділікті арттыруға ықпал етеді. 3-суретте в мен а үлгілерін салыстырғанда құрылым тығыздау болған.

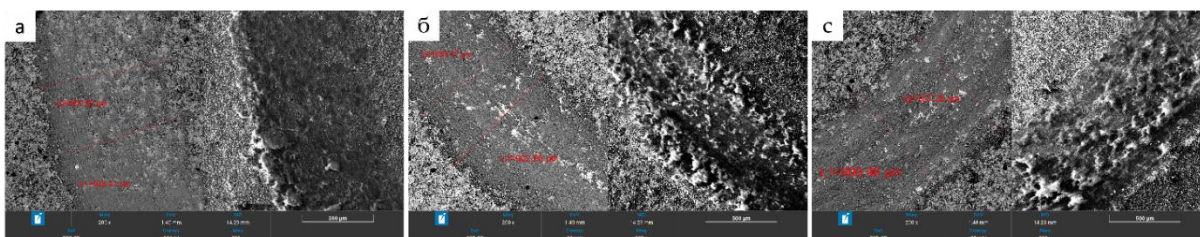
Шардың жабынмен жанасуы кезінде жүргізілген трибологиялық сынақтардан кейінгі тозу іздері СЭМ арқылы зерттелді, нәтижелері 4-суретте көрсетілген. 4а суретте бірінші үлгінің тозу ізінің ені 906–927 мкм болды. Іздің ішінде тегіс беттің болуы пластикалық деформация белгілерін көрсетеді. Ұсақ сызаттар мен із бойындағы ойықтар абразивтік тозудың белгілері болып табылады, бұл жабынның тозуға төзімділігін дәлелдейді, бірақ шар жүктемесі әсерінен ішінара деформацияға ұшырағанын көрсетеді. 4б суретте 2,1 бар қысымда алынған үлгі көрсетілген, мұнда тозу ізінің ені 932–952 мкм-ді құрайды. Бұл жабынның жүктеме әсеріне тұрақты екенін дәлелдейді. Сонымен қатар, кең тозу ізінің болуына қарамастан, жабын құрылымы тұтастығын сақтайды, жабын мен негіз арасындағы жоғары адгезия деңгейін, жабын бөлшектерінің шарға аз жабысуы оның беріктігін және жанасу жүктемелеріне төтеп бере алатынын көрсетеді. 4с суретте, 2,3 бар қысымда бүркелген үлгіге сәйкес, тозу ізінің ені 853–902 мкм-ді құрайды. Сонымен қатар, тозудың біркелкі болмауы жабынның құрылымдық біркелкі еместігін білдіруі мүмкін. Бірнеше аймақта жергілікті құрылымдық бұзылу белгілері байқалады, бұл материалдың пайдалану қасиеттерін төмендетеді.



2-сурет. $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ негізіндегі квазикристалдық жабынмен қапталған үлгілердің СЭМ арқылы алынған көлденең қимасының бейнесі: (а), (б) және (с) үлгілеріне 1-кестеде көрсетілген бүрку параметрлері сәйкес келеді

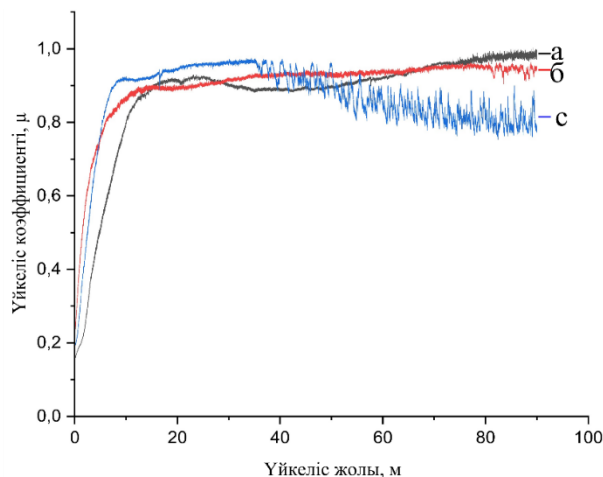


3-сурет. $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ жабындардың бет морфологиясы: (а), (б) және (с) үлгілеріне 1-кестеде көрсетілген бүрку параметрлері сәйкес келеді



4-сурет. $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ жабындарының тозу іздерінің СЭМ суреттері: (а), (б) және (с) үлгілеріне 1-кестеде көрсетілген бүрку параметрлері сәйкес келеді

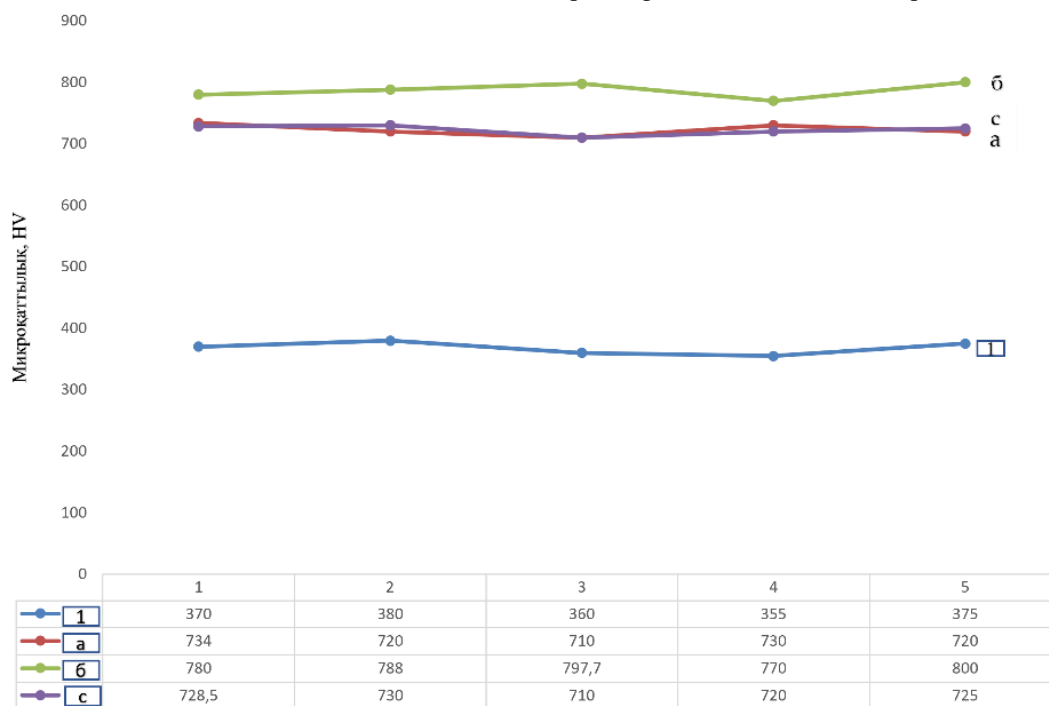
Үйкеліс коэффициентінің (μ) үйкеліс жолына (м) байланысты өзгерісі үш түрлі үлгі үшін салыстырмалы түрде талданды, олардың нәтижелері 5-суретте келтірілген. Бастапқы кезеңде (0–20 м) барлық үлгілерде үйкеліс коэффициентінің жылдам өсуі байқалады, бұл жұмыс беттерінің өзара бейімделу процесімен байланысты а үлгісі бастапқыда төмен мәннен басталады, бірақ тез тұрақтанады, ал (б) және (с) үлгілері шамамен бірдей деңгейге жетеді.



5-сурет. Үш үлгі үшін үйкеліс жолына (м) байланысты үйкеліс коэффициентінің (μ) өзгеруі: (а), (б) және (с) үлгілеріне 1-кестеде көрсетілген бұрку параметрлері сәйкес келеді.

20–60 м диапазонында (б) үлгісі ең тұрақты (μ) мәнін көрсетеді, бұл айтарлықтай секірістерсіз біркелкі үйкелісті білдіреді. (с) үлгісінде ең үлкен ауытқулар байқалады, бұл жабынның тұрақсыздығы мен мүмкін бұзылуын көрсете алады. Сонымен қатар, (а) үлгісі де тұрақты болып қалады, бірақ (б) үлгісіне қарағанда сәл төмен мән көрсетеді. 60–100 м кезеңінде (б) үлгісі тұрақты үйкеліс коэффициентін сақтайды, бұл оның жүктеменің жақсырақ таралуын және тозуға төзімділігін көрсетуі мүмкін. Ал (с) үлгісінде үйкеліс коэффициентінің айтарлықтай ауытқулары мен төмендеуі байқалады, бұл жабынның тұрақсыздығын көрсетеді. 2,1 бар қысымда шашыратып алынған үлгі (5б-сурет) бүкіл сырғу сынағы барысында үйкеліс коэффициентінің бірқалыптылығын сақтады, бұл жабынның тұтастығы мен тозуға төзімділігінің жоғары екенін көрсетеді. Бұл нәтижелер HVOF әдісінің тығыз әрі берік жабысқан квазикристалдық жабындарды қалыптастырудағы артықшылықтарын, сондай-ақ олардың циклдік жанасу жүктөмесі жағдайында жоғары механикалық сенімділігі мен құрылымдық беріктігін айқын көрсетеді.

6-шы суретте HVOF әдісімен У8Г аспаптық болатына алынған $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ негізіндегі квазикристалды жабындардың Виккерс бойынша (HV) микрокаттылық мәндері көрсетілген. Жабындар бүркілер алдында У8Г болатынан жасалған негіздің бастапқы микрокаттылық мәні шамамен 380 HV болған. Бірінші а үлгінің (ауа қысымы 1,9 бар) микрокаттылық мәні шамамен 734 HV болды. Үшінші с үлгі (ауа қысымы 2,3 бар) шамамен 728,5 HV көрсетті, яғни бірінші үлгіге жақын нәтиже берді. Ал екінші (б) үлгі



6-сурет. HVOF әдісімен алынған $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ квазикристалды жабындарының Виккерс бойынша микрокаттылығы: (а), (б) және (с) үлгілеріне 1-кестеде көрсетілген бұрку параметрлері сәйкес келеді

(ауа қысымы 2,1 бар) ең жоғары микроқаттылық мәнін көрсетті, ол шамамен 800 HV-қа тең болды. Бұл нәтижелер 2,1 бар ауа беру режимінде алынған жабынның ең тығыз әрі берік құрылымға ие екенін көрсетеді. Оның жоғары микроқаттылығы жабынның механикалық жүктемелер мен тозуға төзімділігін арттырады, бұл оны үйкеліс күштері жоғары ортада қолдану үшін ең тиімді нұсқа етеді. Сонымен қатар, екінші үлгінің микроқаттылық мәндерінің шашырауы аз болғандықтан, оның құрылымының біртектілігі жоғары екенін көрсетеді, бұл оның пайдалану қасиеттерін одан әрі жақсартады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Бұл зерттеу барысында HVOF әдісі арқылы У8Г болатының бетіне алынған $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ негізіндегі квазикристалды жабындардың құрылымдық ерекшеліктері, трибологиялық қасиеттері және микроқаттылығы кешенді түрде зерттелді. СЭМ нәтижелері алынған жабындардың гомогенді құрылымға ие екенін, қалыңдығы бүрку режимдеріне байланысты 13-тен 34 мкм-ге дейін болғаны анықталды.

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, бүрку параметрлерін оңтайлы таңдау жабынның морфологиясына, микроқаттылығына, трибологиясына әсер ететіндігі дәлелденді. Атап айтқанда, пропанның, оттегінің және ауаның қысымдары сәйкесінше 1,9 бар; 2,1 бар және 2,3 бар болған жағдайында алынған жабындар ең төменгі тозу ізінің енін (902 мкм) және тұрақты үйкеліс коэффициентін көрсетті, бұл олардың жоғары тозуға төзімділігін және үйкеліс кезінде тұрақты механикалық қасиеттерін дәлелдейді. Бірінші а үлгінің тозу ізінің ені 906–927 мкм болды. Ал микроқаттылық мәні шамамен 734 HV болды. Үшінші с үлгі шамамен 728,5 HV көрсетті, яғни бірінші үлгіге жақын нәтиже берді. Екінші б үлгі ең жоғары микроқаттылық мәнін көрсетті, ол шамамен 800 HV-қа тең болды. Бұл нәтижелер 2,1 бар ауа беру режимінде алынған жабынның ең тығыз әрі берік құрылымға ие екеніндігі анықталды.

Алғыс

Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырады (грант № AP26103943).

ӘДЕБИЕТТЕР

- Yeong-Ho, S.; Baek, S. H.; Kim, B. K.; Hwang, J. H.; Lee, J. H.; Song, G. D. Comparison of Durability and Gamma-Ray Shielding Performance of High-Velocity Oxygen Fuel Tungsten Carbide-Based Coatings on Cold-Rolled Steel Surface // *Crystals*. – 2025. – Vol. 15(1). – P. 21.
- Nie, H.; Li, Z.; Zhou, H.; Wu, J.; Wen, G.; Li, Y. Study on the wear resistance and mechanism of HVOF-sprayed WC10Co4Cr coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2024. – Vol. 494. – P. 131368.
- Kumar, V.; Verma, R. Effect of GNP and laser-surface texturing on HVOF sprayed WC10Co4Cr coatings for high-wear resistance // *Tribol. Int.* – 2023. – Vol. 178. – P. 108057.
- Kumar, R.; Sharma, S.; Singh, J.P.; Gulati, P.; Singh, G.; Dwivedi, S.P.; Li, C.; Kumar, A.; Tag-Eldin, E.M.; Abbas, M. Enhancement in wear-resistance of 30MnCrB5 boron steel-substrate using HVOF thermal sprayed WC–10% Co–4% Cr coatings: A comprehensive research on microstructural, tribological, and morphological analysis // *J. Mater. Res. Technol.* – 2023. – Vol. 27. – P. 1072–1096.
- Mishra, B.B.; Nautiyal, H. Frictional and wear behavior of Cr₃C₂-NiCr coating on AISI-304 stainless steel // *Adv. Mater. Process. Technol.* – 2022. – Vol. 8. – P. 4007–4017.
- Wen, Y.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhao, Z.; Yan, Q. The tribological behavior of Cu-based brake materials against Cr₃C₂-NiCr coated steel disks with varying roughness. *Tribol. Trans.* 2024; accepted.
- Ge, Y.; Xi, H.; Kong, D. Structural Evolution, Phase Transition and High-Temperature Tribological Properties of Cr₃C₂ Reinforced WC-10Co4Cr Coatings by Laser Cladding // *Ind. Lubr. Tribol.* – 2025. – Vol. 77(4). – P. 582–591.
- Hao, K.; Huang, J.; Liu, H.; Wang, Z.; Qiu, Z.; Zheng, Z.; Zeng, D. Improving Thermal Shock and Oxidation Resistance of Cr₃C₂/WC-NiCr Cermet Coating by Embedding Large NiCrAlY Superalloy Particles // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50(24). – P. 54737–54752.
- Torskaya E. V. et al. Processing and tribological properties of PEO coatings on AlZn5. 5MgCu aluminum alloy with incorporated Al-Cu-Fe quasicrystals // *Ceramics*. – 2023. – Vol. 6. – No. 2. – P. 858–871. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020049>
- Fatoba O. S., Akinlabi S. A., Akinlabi E. T. Effects of Fe addition on the microstructure and corrosion properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings // 2018 IEEE 9th International Conference on Mechanical and Intelligent Manufacturing Technologies (ICMIMT). – IEEE, 2018. – C. 74-79. <https://doi.org/10.1109/ICMIMT.2018.8340424>
- Екимов Е. А. и др. Композитный материал на основе квазикристалла системы Al-Cu-Fe и способ его получения.
- Nascimento L., Melnyk A. Quasicrystalline Phase Formation of the Al₆₇Cu₂₆Fe₁₅ Alloy // *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*. – 2019. – Vol. 40. – No. 1. – P. 3–12. <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2019v40n1p3>
- Пескова А. С. и др. Сплав на основе квазикристалла системы Al-Cu-Fe для нанесения износостойкого, наноструктурного покрытия. – 2011. <https://doi.org/10.26160/2658-3305-2023-19-185-189>
- Bakhtiari H. et al. The Methods of Quasicrystals Producing // *Journal of Environmental Friendly Materials*. – 2021. – Vol. 5. – No. 1. – P. 59–68.
- Фролов Г. О. и др. Теплофизические характеристики HVOF-покрытия из квазикристаллического сплава системы Al-Cu-Fe // *Двигуни внутрішнього згорання*. – 2022. – № 2. – С. 61–68.
- Polonsky V. A., Sukhova O. V. Development of composite material reinforced with decagonal quasicrystals for working in sea atmosphere // *Journal of Chemistry & Technologies*. – 2021. – Vol. 29. – No. 4. <http://chemistry.dnu.dp.ua/>
- Цетлин М. Б. и др. Композитный материал на основе политетрафторэтилена и квазикристаллического наполнителя Al-Cu-Fe с ультразвуком износом: морфология, трибологические и механические свойства

- //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 3. – С. 83–92.
18. Fatoba O. S. et al. Microstructural analysis, micro-hardness and wear resistance properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings on Ti-6Al-4V alloy //Materials Research Express. – 2018. – Vol. 5. – No. 6. – P. 066538. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaca70>
19. Nascimento L. Icosahedral Phase of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}$ //Journal of Experimental Techniques and Instrumentation. – 2020. – Vol. 4. – No. 01. – P. 1–14. <https://doi.org/10.30609/jeti.v4i01.7558>
20. Куис Д. В. и др. Алюминиевый композит, армированный квазикристаллическими частицами Al-Cu-Fe //Труды БГТУ. Лесная и деревообрабатывающая промышленность. – 2015. – № 2 (175). – С. 229–233.
21. Родникова И. С. и др. Композитный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и квазикристаллического наполнителя (Al-Fe-Cu) //Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 7 (230). – С. 129–131.
22. Xin X. et al. Single-phase quasicrystalline Al–Cu–Fe thin film prepared by direct current magnetron sputtering on stainless steel //Thin Solid Films. – 2022. – Vol. 753. – P. 139272. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139272>
23. Чуков Д. И. и др. Полимер-квазикристаллическая порошковая композиция для получения антикоррозийных защитных покрытий. – 2017.
24. Юдин Г. А., Абузин Ю. А., Тюрина С. А. Исследование термохимической стабильности квазикристаллов в высоконаполненном км системы 30% Cu-70% квазикристалл, полученного методом холодного газодинамического напыления //Международный научно-исследовательский журнал. – 2020. – № 12-1 (102). – С. 76–82.
25. Мора Дж. и др. Твердые квазикристаллические покрытия, нанесенные методом высокоэнергетического термического напыления для уменьшения обледенения компонентов аэроконструкций // Покрытия. – 2020. – Т. 10. – № 3. – С. 290.
26. Wolf W. et al. Wear and corrosion performance of Al-Cu-Fe-(Cr) quasicrystalline coatings produced by HVOF //Journal of Thermal Spray Technology. – 2020. – Vol. 29. – P. 1195–1207.
27. Souza T. A. et al. Analysis of the surface properties of Al-Cu-Fe-B and Al-Co-Cu quasicrystalline coatings produced by HVOF //MRS Communications. – 2021. – Vol. 11. – No. 6. – P. 873–878.
28. Souza T. A. et al. Analysis of the surface properties of Al–Cu–Fe–B and Al–Co–Cu quasicrystalline coatings produced by HVOF //MRS Communications. – 2021. – Vol. 11. – No. 6. – P. 873–878.
29. Parsamehr H. et al. Thermal spray coating of Al-Cu-Fe quasicrystals: Dynamic observations and surface properties //Materialia. – 2019. – Vol. 8. – P. 100432. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100432>
30. Li Z. et al. Microstructure and Tribological Properties of AlCuFeSc Coatings: Effects of Surface Roughness and Quasi-Crystalline i-Phase Content //Metallophysics & Advanced Technologies/Metallofizika i Novejsie Tehnologii. – 2022. – Vol. 44. – No. 12.
31. Feitosa F. R. P. et al. Effect of oxygen/fuel ratio on the microstructure and properties of HVOF-sprayed $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}\text{B}_3$ quasicrystalline coatings //Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 353. – P. 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.081>
32. Yang Q., Dolatabadi A., Golovin K. Durable Icephobic and Erosion Resistant Coatings Based on Quasicrystals // SAE Technical Paper. – 2023. – Vol. 1. – P. 1455. <https://doi.org/10.4271/2023-01-1455>
33. Feitosa F. R. P. et al. Efeito da relação oxigênio/combustível na microstrutura e propriedades de revestimentos quasicristalinos AlCuFeB e AlCoCu produzidos por HVOF. – 2018.
34. Сильва Гедес де Лима Б. А. и др. Само смазывающиеся, с низким коэффициентом трения, износостойкие квазикристаллические покрытия на основе алюминия // Наука и технология перспективных материалов. – 2016. – Т. 17. – № 1. – С. 71–79.
35. Anusha K., Routara B. C., Guha S. A review on high-velocity oxy-fuel (HVOF) coating technique //Journal of The Institution of Engineers (India): Series D. – 2023. – Vol. 104. – No. 2. – P. 831–848.
36. Рахадиллов Б. К., Муктанова Н., Журерова Л. Г. Применение технологии HVOF для получения износостойких покрытий на основе WC–обзор //Вестник НЯЦ РК. – 2023. – № 1. – С. 4–14. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-4-14>
37. Рахадиллов Б. К., Муктанова Н., Какимжанов Д. Н. Влияние варьирования расстояния напыления на структурно-фазовое состояние и механо-трибологические свойства покрытий на основе $86\text{WC}-10\text{Co}-4\text{Cr}$, полученных методом HVOF // Вестник НЯЦ РК. – 2024. – № 3. – С. 91–104. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-91-104>
38. Галлямов А. М. и др. Восстановление эксплуатационных свойств ответственных деталей методом высокоскоростного напыления (HVOF) //Научно-технический вестник Поволжья. – 2015. – № 2. – С. 94–98.
39. Тамбовцев А. С. и др. Нанесение защитных покрытий для топливно-энергетического комплекса методом плазменного напыления // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника. – 2022. – № 71. – С. 156–166. <https://doi.org/10.15593/2224-9982/2022.71.17>
40. Anusha K., Routara B. C., Guha S. A review on high-velocity oxy-fuel (HVOF) coating technique //Journal of The Institution of Engineers (India): Series D. – 2023. – Vol. 104. – No. 2. – P. 831–848.
41. Raza A. et al. An influence of oxygen flow rate and spray distance on the porosity of HVOF coating and its effects on corrosion — A review //Materials. – 2022. – Vol. 15. – No. 18. – P. 6329. <https://doi.org/10.3390/ma15186329>

REFERENCES

1. Yeong-Ho, S.; Baek, S. H.; Kim, B. K.; Hwang, J. H.; Lee, J. H.; Song, G. D. Comparison of Durability and Gamma-Ray Shielding Performance of High-Velocity Oxy-gen Fuel Tungsten Carbide-Based Coatings on Cold-Rolled Steel Surface // Crystals. – 2025. – Vol. 15(1). – P. 21.
2. Nie, H.; Li, Z.; Zhou, H.; Wu, J.; Wen, G.; Li, Y. Study on the wear resistance and mechanism of HVOF-sprayed WC10Co4Cr coatings //Surf. Coat. Technol. – 2024. – Vol. 494. – P. 131368.

3. Kumar, V.; Verma, R. Effect of GNP and laser-surface texturing on HVOF sprayed WC10Co4Cr coatings for high-wear resistance // *Tribol. Int.* – 2023. – Vol. 178. – P. 108057.
4. Kumar, R.; Sharma, S.; Singh, J.P.; Gulati, P.; Singh, G.; Dwivedi, S.P.; Li, C.; Kumar, A.; Tag-Eldin, E.M.; Abbas, M. Enhancement in wear-resistance of 30MnCrB5 boron steel-substrate using HVOF thermal sprayed WC–10% Co–4% Cr coatings: A comprehensive research on micro-structural, tribological, and morphological analysis // *J. Mater. Res. Technol.* – 2023. – Vol. 27. – P. 1072–1096.
5. Mishra, B.B.; Nautiyal, H. Frictional and wear behavior of Cr3C2–NiCr coating on AISI-304 stainless steel // *Adv. Mater. Process. Technol.* – 2022. – Vol. 8. – P. 4007–4017.
6. Wen, Y.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhao, Z.; Yan, Q. The tribological behavior of Cu-based brake materials against Cr3C2–NiCr coated steel disks with varying roughness. *Tribol. Trans.* 2024; accepted.
7. Ge, Y.; Xi, H.; Kong, D. Structural Evolution, Phase Transition and High-Temperature Tribological Properties of Cr3C2 Reinforced WC–10Co4Cr Coatings by Laser Cladding // *Ind. Lubr. Tribol.* – 2025. – Vol. 77(4). – P. 582–591.
8. Hao, K.; Huang, J.; Liu, H.; Wang, Z.; Qiu, Z.; Zheng, Z.; Zeng, D. Improving Thermal Shock and Oxidation Resistance of Cr3C2/WC–NiCr Cermet Coating by Embedding Large NiCrAlY Superalloy Particles // *Ceramics International.* – 2024. – Vol. 50(24). – P. 54737–54752.
9. Torskaya E. V. et al. Processing and tribological properties of PEO coatings on AlZn5.5MgCu aluminum alloy with incorporated Al–Cu–Fe quasicrystals // *Ceramics.* – 2023. – Vol. 6. – No. 2. – P. 858–871. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020049>
10. Fatoba O. S., Akinlabi S. A., Akinlabi E. T. Effects of Fe addition on the microstructure and corrosion properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings // 2018 IEEE 9th International Conference on Mechanical and Intelligent Manufacturing Technologies (ICMINT). – IEEE, 2018. – P. 74–79. <https://doi.org/10.1109/ICMINT.2018.8340424>
11. Ekimov E. A. i dr. Kompozitnyy material na osnove kvazikristalla sistemy Al–Cu–Fe i sposob ego polucheniya.
12. Nascimento L., Melnyk A. Quasicrystalline Phase Formation of the Al67Cu26Fe15 Alloy // *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas.* – 2019. – Vol. 40. – No. 1. – P. 3–12. <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2019v40n1p3>
13. Peskova A. S. i dr. Splav na osnove kvazikristalla sistemy Al–Cu–Fe dlya naneseniya iznosostoykogo, nanostrukturnogo pokrytiya. – 2011. <https://doi.org/10.26160/2658-3305-2023-19-185-189>
14. Bakhtiari H. et al. The Methods of Quasicrystals Producing // *Journal of Environmental Friendly Materials.* – 2021. – Vol. 5. – No. 1. – P. 59–68.
15. Frolov G. O. i dr. Teplofizicheskie kharakteristiki HVAF-pokrytiya iz kvazikristallicheskogo splava sistemy Al–Cu–Fe // *Dviguni vnutrishn'ogo zgoryannya.* – 2022. – No. 2. – P. 61–68.
16. Polonsky V. A., Sukhova O. V. Development of composite material reinforced with decagonal quasicrystals for working in sea atmosphere // *Journal of Chemistry & Technologies.* – 2021. – Vol. 29. – No. 4. <http://chemistry.dnu.dp.ua/>
17. Tsetlin M. B. i dr. Kompozitnyy material na osnove politetraforetilena i kvazikristallicheskogo napolnitelya Al–Cu–Fe s ul'tranizkim iznosom: morfolo-giya, tribologicheskie i mekhanicheskie svoystva // *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya.* – 2018. – No. 3. – P. 83–92.
18. Fatoba O. S. et al. Microstructural analysis, micro-hardness and wear resistance properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings on Ti–6Al–4V alloy // *Materials Research Express.* – 2018. – Vol. 5. – No. 6. – P. 066538. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaca70>
19. Nascimento L. Icosahedral Phase of Al65Cu25Fe15 // *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation.* – 2020. – Vol. 4. – No. 01. – P. 1–14. <https://doi.org/10.30609/jeti.v4i01.7558>
20. Kuis D. V. i dr. Alyuminiyevyy kompozit, armirovanny kvazikristallicheskim chastitsami Al–Cu–Fe // *Trudy BGTU. Lesnaya i derevoobrabatvayushchaya promyshlennost'.* – 2015. – No. 2 (175). – P. 229–233.
21. Rodnikova I. S. i dr. Kompozitnyy material na osnove sverkhvysokomolekulyarnogo polietilena i kvazikristallicheskogo napolnitelya (Al–Fe–Cu) // *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii.* – 2020. – Vol. 34. – No. 7 (230). – P. 129–131.
22. Xin X. et al. Single-phase quasicrystalline Al–Cu–Fe thin film prepared by direct current magnetron sputtering on stainless steel // *Thin Solid Films.* – 2022. – Vol. 753. – P. 139272. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139272>
23. Chukov D. I. i dr. Polimer-kvazikristallicheskaya poroshkovaya kompozitsiya dlya polucheniya antikorroziynykh zashchitnykh pokrytiy. – 2017.
24. Yudin G. A., Abuzin Yu. A., Tyurina S. A. Issledovanie termokhimicheskoy stabil'nosti kvazikristallov v vysokonapolnennom km sistemy 30% Cu–70% kvazikristall, poluchennogo metodom kholodnogo gazodinamicheskogo napyleniya // *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal.* – 2020. – No. 12-1 (102). – P. 76–82.
25. Mora Dzh. i dr. Tverdye kvazikristallicheskie pokrytiya, nanesennye metodom vysokoenergeticheskogo termicheskogo napyleniya dlya umen'sheniya obledeniya komponentov aerokonstruktsiy // *Pokrytiya.* – 2020. – Vol. 10. – No. 3. – S. 290.
26. Wolf W. et al. Wear and corrosion performance of Al–Cu–Fe–(Cr) quasicrystalline coatings produced by HVOF // *Journal of Thermal Spray Technology.* – 2020. – Vol. 29. – P. 1195–1207.
27. Souza T. A. et al. Analysis of the surface properties of Al–Cu–Fe–B and Al–Co–Cu quasicrystalline coatings produced by HVOF // *MRS Communications.* – 2021. – Vol. 11. – No. 6. – P. 873–878.
28. Souza T. A. et al. Analysis of the surface properties of Al–Cu–Fe–B and Al–Co–Cu quasicrystalline coatings produced by HVOF // *MRS Communications.* – 2021. – Vol. 11. – No. 6. – P. 873–878.
29. Parsamehr H. et al. Thermal spray coating of Al–Cu–Fe quasicrystals: Dynamic observations and surface properties // *Materialia.* – 2019. – Vol. 8. – P. 100432. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100432>
30. Li Z. et al. Microstructure and Tribological Properties of AlCuFeSc Coatings: Effects of Surface Roughness and Quasi-Crystalline i-Phase Content // *Metallophysics &*

- Advanced Technologies/Metallofizika i Novejsie Tehnologii. – 2022. – Vol. 44. – No. 12.
31. Feitosa F. R. P. et al. Effect of oxygen/fuel ratio on the microstructure and properties of HVOF-sprayed $Al_{59}Cu_{25.5}Fe_{12.5}B_3$ quasicrystalline coatings // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 353. – P. 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.081>
 32. Yang Q., Dolatabadi A., Golovin K. Durable Icephobic and Erosion Resistant Coatings Based on Quasicrystals // SAE Technical Paper. – 2023. – Vol. 1. – P. 1455. <https://doi.org/10.4271/2023-01-1455>
 33. Feitosa F. R. P. et al. Efeito da relação oxigênio/combustível na microestrutura e propriedades de revestimentos quasicristalinos $AlCuFeB$ e $AlCoCu$ produzidos por HVOF. – 2018.
 34. Sil'va Gedes de Lima B. A. i dr. Samo smazyvayu–shchi-esya, s nizkim koeffitsientom treniya, iznosostoykie kvazikristallicheskie pokrytiya na osnove alyuminiya // Nauka i tekhnologiya perspektivnykh materialov. – 2016. – T. 17. – No. 1. – P. 71–79.
 35. Anusha K., Routara B. C., Guha S. A review on high-velocity oxy-fuel (HVOF) coating technique // Journal of The Institution of Engineers (India): Series D. – 2023. – Vol. 104. – No. 2. – P. 831–848.
 36. Rakhadilov B. K., Muktanova N., Zhurero L. G. Primenenie tekhnologii HVOF dlya polucheniya iznosostoykikh pokrytiy na osnove WC–obzor // Vestnik NYaTs RK. – 2023. – No. 1. – P. 4–14. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-4-14>
 37. Rakhadilov B. K., Muktanova N., Kakimzhanov D. N. Vliyaniye var'irovaniya rasstoyaniya napyleniya na strukturno-fazovoe sostoyaniye i mekhanotribologicheskie svoystva pokrytiy na osnove $86WC-10Co-4Cr$, poluchennykh metodom HVOF // Vestnik NYaTs RK. – 2024. – No. 3. – P. 91–104. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-91-104>
 38. Gallyamov A. M. i dr. Vosstanovleniye ekspluatatsionnykh svoystv otvetstvennykh detaley metodom vysokoskorostnogo napyleniya (HVOF) // Nauchno-tekhnicheskiy vestnik Povolzh'ya. – 2015. – No. 2. – P. 94–98.
 39. Tambovtsev A. S. i dr. Naneseniye zashchitnykh pokrytiy dlya toplivno-energeticheskogo kompleksa metodom plazmennogo napyleniya // Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Aerokosmicheskaya tekhnika. – 2022. – No. 71. – S. 156–166. <https://doi.org/10.15593/2224-9982/2022.71.17>
 40. Anusha K., Routara B. C., Guha S. A review on high-velocity oxy-fuel (HVOF) coating technique // Journal of The Institution of Engineers (India): Series D. – 2023. – Vol. 104. – No. 2. – P. 831–848.
 41. Raza A. et al. An influence of oxygen flow rate and spray distance on the porosity of HVOF coating and its effects on corrosion — A review // Materials. – 2022. – Vol. 15. – No. 18. – P. 6329. <https://doi.org/10.3390/ma15186329>

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ HVOF

Ш. Р. Курбанбеков, А. Н. Абдимуталип*, Д. Э. Балтабаева

Международный казахско-турецкий университет им. Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан

* E-mail для контактов: aray.abdimutalip@bk.ru

В данной работе исследованы трибологические свойства и микротвердость квазикристаллических покрытий $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, нанесенных методом высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF) на инструментальную сталь У8Г. Особое внимание уделено влиянию режима подачи воздуха (1,9 бар, 2,1 бар, 2,3 бар) на износостойкость покрытий. Исследование проводилось методом «шар-диск», а микроструктура анализировалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Образец, напыленный при пропане 2 бар, кислороде 2,1 бар и воздухе 2,1 бар, показал наименьшую ширину износной дорожки (902 мкм) и стабильный коэффициент трения ($\mu \approx 0,4$), что подтверждает его износостойкость. Микротвердость покрытия, измеренная методом Виккерса, составила 800 HV, что свидетельствует о его высокой прочности. Данные результаты подчеркивают перспективность применения квазикристаллических покрытий в условиях интенсивного износа, особенно в авиационной, автомобильной и машиностроительной промышленности. Исследование соответствует целям устойчивого развития, в частности направлению «Индустриализация, инновации и инфраструктура», способствуя разработке износостойких покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: метод HVOF, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, У8Г, индустриализация, инновации и инфраструктура.

RESEARCH OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ QUASICRYSTALLINE COATINGS
OBTAINED BY HVOF METHOD

S. R. Kurbanbekov, A. N. Abdimutalip*, D. E. Baltabayeva

Khoja Ahmed Yasawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan

** E-mail for contacts: aray.abdimutalip@bk.ru*

This research investigates the tribological properties and microhardness of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ quasicrystalline coatings deposited on U8G tool steel using the high-velocity oxy-fuel (HVOF) method. Special attention is given to the effect of air supply pressure (1.9 bar, 2.1 bar, 2.3 bar) on the wear resistance of the coatings. The research was conducted using the ball-on-disk method, while the microstructure was analyzed with a scanning electron microscope (SEM). The coating deposited at a propane pressure of 2 bar, oxygen pressure of 2.1 bar, and air pressure of 2.1 bar exhibited the smallest wear track width (902 μm) and a stable friction coefficient ($\mu \approx 0.4$), confirming its wear resistance. The Vickers microhardness of the coating reached 800 HV, indicating high strength. These findings highlight the potential of quasicrystalline coatings for use in high-wear environments, particularly in the aerospace, automotive, and mechanical engineering industries. The research aligns with the Sustainable Development Goals, specifically the “Industry, Innovation, and Infrastructure” initiative, by contributing to the development of wear-resistant coatings with enhanced performance characteristics.

Keywords: *HVOF method, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, U8G, industrialization, innovation, and infrastructure.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-151-164>

УДК 519.876.5

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ТВС В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА РЕАКТОРЕ ИГР

Е. А. Кабдылкаков*, А. С. Сураев, О. М. Жанболатов, Г. А. Витюк, Р. А. Иркимбеков

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

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

Экспериментальное исследование процесса разрушения топлива на реакторе ИГР позволяет получать данные о процессах, происходящих в тепловыделяющих сборках различных видов ядерных реакторов во время тяжелых аварий. Одним из этапов тяжелых аварий является плавление ядерного топлива и его перемещение. В данной работе рассмотрено комплексное применение физических моделей в ANSYS FLUENT для достижения явного динамического плавления элементов тепловыделяющей сборки. Расчетные исследования проводятся на двухмерной модели экспериментального реакторного устройства. Применяются расчетные модели «*volume of fluid*» и «*solidification melting*» которые позволяют моделировать движение расплавленных элементов тепловыделяющей сборки. Для задания сложного профиля энерговыделения использована пользовательская функция (User defined function – UDF). В результате получена картина, демонстрирующая все стадии развития контролируемой аварийной ситуации в экспериментальном устройстве во время реакторного пуска от начала плавления наиболее разогретых элементов до динамического перемещения многокомпонентного расплава.

Ключевые слова: экспериментальное устройство, безопасность, расплав, метод объема жидкости, фазовый переход, пользовательская функция, энерговыделение, ANSYS FLUENT.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и строительство реакторов Поколения IV является основным направлением развития современной атомной энергетики. Одной из наиболее перспективных разработок данного направления являются реакторы на быстрых нейтронах. К разрабатываемым реакторам предъявляются повышенные требования безопасности [1]. В этой связи, большое количество исследований направлено на расширение знаний и накопление опыта в сфере изучения тяжелых аварий ядерного реактора. Исследовательский импульсный графитовый реактор (ИГР) благодаря уникальным нейтронно-физическим характеристикам и конструкции экспериментального канала позволяет проводить подобные исследования на высоком уровне, тем самым вносит большой вклад в расширение экспериментальных данных по тяжелым авариям ядерных реакторов [2].

В настоящее время на реакторе ИГР реализуются исследования, направленные на изучение физических процессов происходящих во время развития тяжелых аварий ядерных реакторов в масштабах полноразмерных тепловыделяющихборок (ТВС). На данном реакторе имеется возможность проводить экспериментальные работы, в которых происходит полное плавление топлива ТВС и последующее взаимодействие расплава с конструктивными элементами экспериментального устройства (ЭУ). Процесс образования расплава ТВС во время эксперимента сопровождается перемещением расплава в объеме ЭУ и его взаимодействием с различными конструктивными элементами. Для исследователей очень важно прогнозировать процесс перемещения расплава в объеме ЭУ и распространения температурного поля на этапе

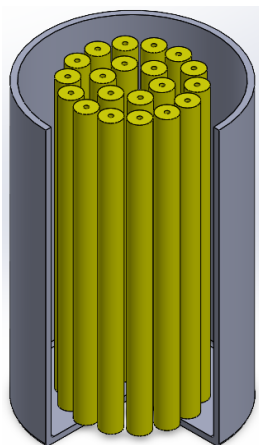
подготовки эксперимента. Необходимость такого прогнозирования обусловлена как требованиями безопасности, предъявляемыми к реакторному эксперименту, так и необходимостью соблюдения требуемых режимов испытания ядерного топлива [2–9].

Для этих целей применяется высокопроизводительное вычислительное оборудование и современные лицензированные программные продукты, такие как код MCNP для решения нейтронно-физических задач и программный комплекс ANSYS [10–11], в котором реализован метод конечных элементов для моделирования сложнейших физических процессов. С помощью программного модуля FLUENT [12], который входит в состав комплекса ANSYS, специалисты РГП НЯЦ РК уже не одно десятилетие успешно исследуют теплофизические параметры экспериментальных устройств в условиях реакторного облучения [13], в том числе при их частичном или полном плавлении и разрушении. Правильность получаемых результатов таких исследований была неоднократно подтверждена экспериментальными данными [14–15].

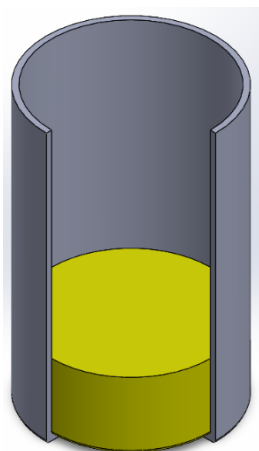
До сих пор моделирование процесса плавления материала и его дальнейшего перемещения в объеме расчетной области проводилось упрощенно путем разделения переходного процесса на два отдельных этапа, минуя стадию динамического плавления и перемещения расплавленных материалов. На первом этапе, моделирование проводится до момента плавления, при котором ТВС является неподвижной и сохраняет изначально заданную конфигурацию. На втором этапе моделирования температура топлива становится выше точки плавления и конфигурация целой ТВС меняется до состояния с образовавшимся бассейном расплава. В данном подходе получается, что конфигурация ТВС

меняется мгновенно в момент достижения температуры точки плавления, что является не корректным. На самом деле часть топлива не достигнет температуры плавления и сохранит свою форму, а у расплавленного топлива будет градиент температуры.

Также, для каждого из этапов выполняется перестроение геометрии расчетной области, построение сеточной модели и передача выходных данных предыдущего расчета в качестве входных данных для следующего расчета. На рисунке 1 представлен пример перестроения модели ТВС после плавления топлива.



а) модель ТВС до момента плавления



б) модель ТВС после плавления

Рисунок 1. Пример ручного перестроения модели для моделирования плавления ТВС

Применение метода поэтапного перестроения модели не позволяет моделировать процесс перемещения расплава топлива, при этом результат расчета может зависеть от субъективного мнения инженера, который проводит расчеты. Поэтому исследование этапов развития тяжелых аварий выполняется только путем проведения соответствующих реакторных и вне реакторных испытаний, а обоснование безопасности эксперимента ограничивается определением температурных нагрузок на элементы конструкции ЭУ. При этом всегда в таких расчетах применяется наи-

более консервативный подход, исключающий возникновение любых внештатных ситуаций.

В этой связи в последние годы актуальной становится задача внедрения новых методических подходов к моделированию переходных процессов, сопровождающихся изменением агрегатного состояния материала с возможностью явного представления динамики его перемещения. Наличие высокопроизводительного компьютерного оборудования в филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК позволяет проводить моделирование подобных ресурсоемких процессов.

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В программе ANSYS FLUENT используются 2 типа материалов: «*fluid*» и «*solid*». Материалы типа «*solid*» используются для моделирования твердых тел, в которых уравнения скорости не решаются. Материалы типа «*fluid*» предназначены для моделирования поведения жидкостей и газов, под действием внутренних и внешних сил, например, гравитации. Решение задачи плавления ТВС осложняется тем, что необходимо моделировать два последовательных состояния материала – первое состояние соответствует неподвижному твердому телу до температуры плавления, второе характеризуется изменением фазового состояния в отдельных ячейках материала, которые достигли температуры плавления и могут свободно перемещаться в пределах расчетной области. Реализация такой задачи возможна в программе ANSYS FLUENT при использовании модели «*VOLUME OF FLUID*».

В данной работе в основе методики моделирования процесса плавления ТВС и перемещения расплава по объему экспериментального устройства лежит комбинация моделей расчета многофазных течений: модели «объема жидкости» (*volume of fluid*, далее VOF) и модели «затвердевания/плавления» (*solidification/melting*, далее SM), которые реализованы в программном комплексе ANSYS FLUENT. Модель VOF предназначена для моделирования двух или более несмешивающихся жидкостей, она решает один набор уравнений импульса и отслеживает объемную долю каждой из жидкостей по всему расчетному домену.

Модель VOF может моделировать две или более несмешивающиеся жидкости, решая единый набор уравнений импульса и отслеживая объемной доли каждой из жидкостей по всей области.

Для каждой дополнительной фазы, которую вы добавляете в свою модель, вводится переменная: объемная доля фазы в вычислительной ячейке. В каждом контрольном объеме доли объема всех фаз суммируются в единицу. Если долю объема q -ой фракции в ячейке обозначить как α_q , то при расчете возможны три состояния:

- 1) $\alpha_q = 0$ – в элементе q -ая фракция отсутствует;
- 2) $\alpha_q = 1$ – элемент заполнен q -ой фракцией;
- 3) $0 < \alpha_q < 1$ – конечный элемент частично заполнен жидкостью q -ой фракции.

Использованные в уравнениях неразрывности и движения теплофизические свойства жидкости определяются с учетом объемной доли каждой из фракций в расчетном элементе. Например, плотность в элементе вычисляется по формуле:

$$\rho = \sum_{i=1}^n \alpha_q \cdot \rho_q, \quad (1)$$

где: ρ_n – плотность q -ой фракции; n – количество фракций.

Остальные теплофизические свойства вычисляются аналогично.

Каждая из фракций жидкости в *VOF* модели описывается своим уравнением неразрывности. Для q -ой фракции это уравнение имеет следующую форму:

$$\frac{\partial \alpha_q}{\partial t} + \nabla \vec{w} \cdot \alpha_q = \frac{S_{\alpha_q}}{\rho_q}, \quad (2)$$

где: S_{α_q} – массовая добавка q -ой фракции; τ – время; $\vec{w}$ – вектор скорости; ρ_q – плотность q -ой фракции.

$\nabla \cdot \vec{w}$ – дивергенция вектора скорости для декартовой системы координат, которая определяется как:

$$\nabla \cdot \vec{w} = \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z}, \quad (3)$$

Уравнение движения в *VOF*-модели применяется для описания всех фракций жидкости одновременно и имеет вид:

$$\frac{\partial(\rho \vec{w})}{\partial \tau} + \nabla(\rho \vec{w} \vec{w}) = -\nabla p + \nabla \left[\mu (\vec{w} + \vec{w}^T) \right] + \rho \cdot g + S, \quad (4)$$

где: g – вектор гравитации; μ – динамическая вязкость среды; p – гидростатическое давление; S – пористость или добавка импульса.

Уравнение энергии в *VOF* модели аналогично уравнению сохранения количества движения, применяется для описания всех фракций жидкости одновременно:

$$\frac{\partial(\rho \vec{w})}{\partial \tau} + \nabla(\vec{w}(\rho E + p)) = \nabla(k_{eff} \nabla T) + q_v, \quad (5)$$

где: q_v – объемное энерговыделение; k_{eff} – эффективный коэффициент теплопроводности.

Внутренняя энергия E и температура T в уравнении энергии для *VOF* модели определяются как среднемассовые значения.

Ранее в работах [16–17] предпринимались попытки применения модели *VOF* данных моделей на простых геометрических формах и была показана принципиальная возможность их применения. В настоящей работе показаны результаты применения этих методик для моделирования процесса плавления топливных и конструкционных материалов тепловыделяющей сборки, ранее испытанной на реакторе ИГР [18–19].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проверки работоспособности предлагаемой расчетной методики моделирования процесса образования расплава необходимо провести сравнение результатов расчетов с результатами экспериментов. Объектом исследования в данной работе выбрана ТВС экспериментального устройства FD [18–19].

Эксперимент FD является первым полномасштабным экспериментом, позволяющим исследовать феномен выведения расплава топлива из активной зоны реактора. В результате проведенного эксперимента получены данные, которые подробно описывают процесс образования расплава топлива. Во время эксперимента проведены измерения и регистрация свыше 70 параметров, в которые входят и показания температуры. Подробное описание устройства FD представлено в работах [18–19].

Модельная ТВС экспериментального устройства FD представляет собой сборку из 75 экспериментальных твэлов, размещенных в три ряда по 25 твэлов в каждом ряду (рисунок 2). При проведении эксперимента высотная отметка середины ТВС установлена по уровню центра активной зоны (ЦАЗ) реактора ИГР. Для получения данных о температурном поле во время реакторного эксперимента в устройстве FD установлены термодпары.



Рисунок 2. Компонировка твэлов в ТВС [9]

Каждый твэл состоит из негерметичной стальной оболочки, заполненной топливными таблетками типа БН-350 с обогащением топлива 17% по ^{235}U в верхней части твэла и с обогащением 0,27 % в нижней (бланкетной) части твэла. Общая масса топлива с обогащением 17% в составе ТВС составляет ~8 кг, при этом:

- в твэлах внутреннего ряда ТВС высота активной части, с обогащением 17% по ^{235}U , составляет 385 мм, тогда как высота бланкетной части, с обогащением 0,27% по ^{235}U , составляет 65 мм.
- в твэлах среднего и наружного рядов ТВС высота активной части, с обогащением 17% по ^{235}U , составляет 415 мм, тогда как высота бланкетной части, с обогащением 0,27% по ^{235}U , составляет 15 мм.

В экспериментальном устройстве размещены термодпары, необходимые для получения данных температуры во время эксперимента. В таблице 1 представлены области размещения термодпар, и их уровень от ЦАЗ реактора ИГР.

Таблица 1. Области размещения термопары

Термопара	Тип первичного преобразователя	Область размещения	Высота от уровня ЦАЗ, мм
ТТ1	ВР	оболочка внутреннего ряда твэлов	-192
ТТ6	ВР	оболочка внешнего ряда твэлов	153
ТК1	ХА	центральная труба	-847
ТК2	ХА	центральная труба	-847
ТК3,	ХА	центральная труба	-647
ТК4	ХА	центральная труба	-497
ТСК4	ХК	силовой корпус	0
ТЧ4, ТЧ5, ТЧ8	ХА	чехол ТВС	0
Т2	ХА	внутренний корпус	-243
Т3	ХА	внутренний корпус	227
Т5	ХА	внутренний корпус	0

В данном эксперименте применялись термопары трех различных видов:

- 1) ВР – вольфрам-рениевые термопары, способны измерять температуры до 3100 К.
- 2) ХА – хромель-алюмелевые термопары, способны измерять температуры до 1500 К.
- 3) ХК – хромель-копелевые термопары, способны измерять температуры до 900 К.

ОПИСАНИЕ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ

Построение трехмерной расчетной модели, в которую входят все элементы ЭУ FD, не является целесообразным, так как это приведет к большому количеству конечных элементов (несколько миллионов), следовательно, время, затрачиваемое на расчет с использованием модели *VOF*, возрастет в десятки раз. Поэтому необходимо построить модель ЭУ, которая будет включать основные элементы ТВС, и позволит смоделировать процесс образования расплава топлива и конструкционных элементов и отследить их перемещение по объему ТВС за разумное количество времени, сохраняя заданную точность расчета.

Построена двухмерная осесимметричная модель ЭУ FD. Модель включает в себя: ТВС, графитовый стакан, графитовую теплоизоляцию, внутреннюю и внешнюю обечайку ТВС, внутренний и внешний корпус ЭУ, крышку, внутреннюю сливную трубу (рисунок 3). Геометрические размеры конструктивных элементов сохранены. При этом, следует обратить внимание на то, что при построении модели сделано следующее упрощение: топливо, оболочки твэлов и межтвэльные полости построены в виде колец, что продиктовано осевой симметрией модели, которую реальная модель ЭУ не имеет. При построении данных элементов сохранены их геометрические объемы и высоты ЭУ. Уровни высот расположения термопар представлены на рисунке 3.

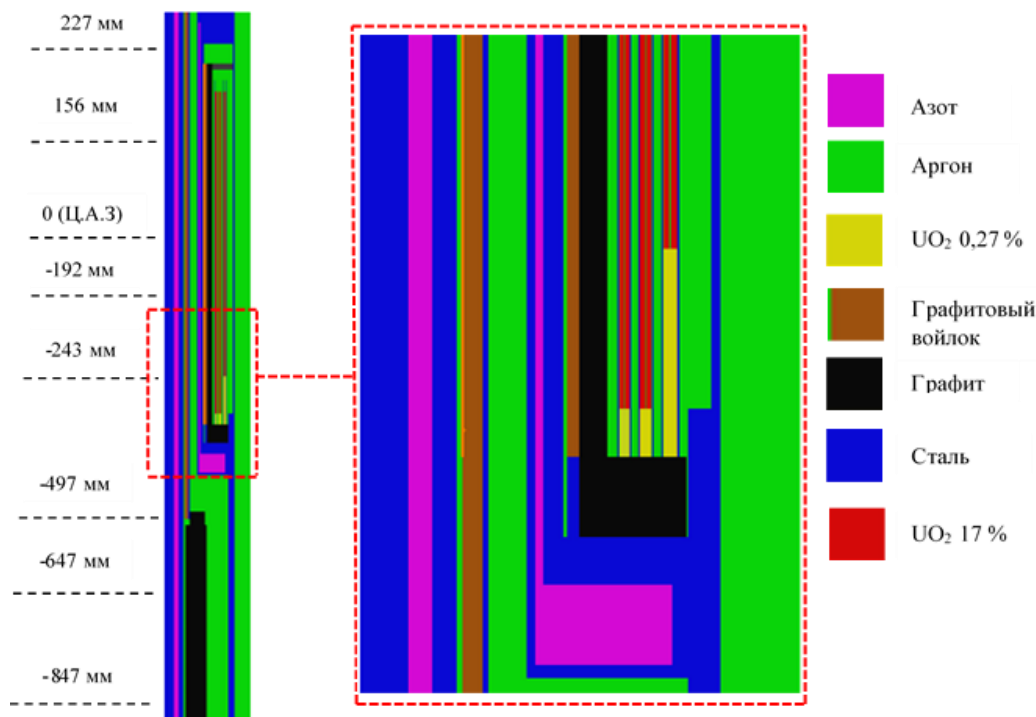


Рисунок 3. Расчетная модель ЭУ FD

Построение двухмерной модели приводит к появлению некоторых нюансов, которые влияют на тепловое состояние ЭУ FD и усложняют процесс верификации модели: (1) внутренние ряды твэлов и, особенно, бланкетная часть, выступают в роли барьера, препятствуя свободному течению расплава к внутренней трубе, (2) разогрев внутренней трубы в модели происходит позже, чем в эксперименте, что отодвигает время начала ее разрушения и выхода расплава в полость трубы, (3) отсутствует влияние повышения давления в полостях ЭУ, что также влияет на картину перемещения расплава.

В программном модуле ANSYS Meshing построена конечно-элементная сетка модели ЭУ FD. Конечно-элементная модель состоит из 520 368 элементов.

НАСТРОЙКА УСЛОВИЙ РАСЧЕТА

Настройка начальных и граничных условий расчета включает в себя:

- настройку модели расчета;
- настройку свойств материалов;
- настройку начальных значений температуры;
- задание внутреннего энерговыделения с помощью *UDF*.

При расчете в программе ANSYS FLUENT использованы следующие физические модели: модель энергии (*Energy*), модель плавления/затвердевания (*solidification and melting*), модель многофазной жидкости (*volume of fluid*). В модели *VOF* заданы 4 фазы, которые включают в себя фазу аргона, диоксида урана с обогащением 17% по изотопу ^{235}U , диоксида урана с обогащением 0,27% по изотопу ^{235}U (бланкет) и конструкционной стали. Свойства материалов заданы согласно литературным данным [20–22].

Начальная температура всех элементов ТВС задана равной 693 К, данная температура была получена в эксперименте FD на этапе предварительного разогрева [18]. Значения энерговыделения в топливе и конструкционных элементах, а также профиль энер-

говыведения получены по результатам нейтронно-физических расчетов, проведенных в программе MCNP6 с помощью верифицированной модели активной зоны реактора ИГР. Данные значения представляют собой многомерный массив данных, который можно задать в качестве граничного условия только с помощью специальной *UDF*-функции. При расчетах учитывается экспериментальная диаграмма изменения мощности реактора ИГР, на основе которой разрабатывается расчетная диаграмма, соблюдая принцип сохранения энерговыделения. На рисунке 4 представлена экспериментальная диаграмма изменения мощности реактора ИГР, зарегистрированная во время реакторного пуска, и расчетная диаграмма, используемая для моделирования.

На внешнюю стенку ЭУ задан конвективный теплообмен с коэффициентом теплоотдачи 5 Вт/м^2 . Верхняя граница внутренней сливной трубы задана открытой (тип границы *pressure-outlet*) с давлением 101325 Па. Оставшиеся внешние границы заданы адиабатными (тип границы *wall*), кроме оси симметрии (тип границы *axis*).

Поскольку активная фаза реакторного пуска начинается после 23 секунды целесообразно нулевую точку расчетной диаграммы сдвинуть таким образом, чтобы не проводить расчетов при нулевой мощности. Выбранное начало расчетной диаграммы соответствует 23,7 секунде экспериментальной диаграммы, с которой начинается увеличение мощности реактора ИГР.

На рисунке 5 представлено распределение энерговыделения по высоте твэлов ЭУ FD, полученные по результатам нейтронно-физических расчетов. Энерговыделение в топливе внешнего ряда твэлов имеет более высокое значение относительно среднего и внутреннего рядов твэлов, тогда как на торцах твэлов энерговыделение выше относительно центральной части, что справедливо для всех рядов.

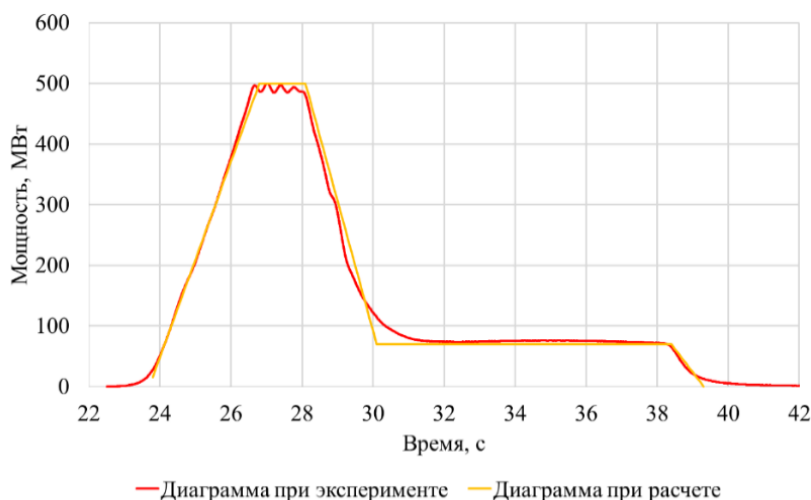


Рисунок 4. Диаграмма пуска реактора ИГР

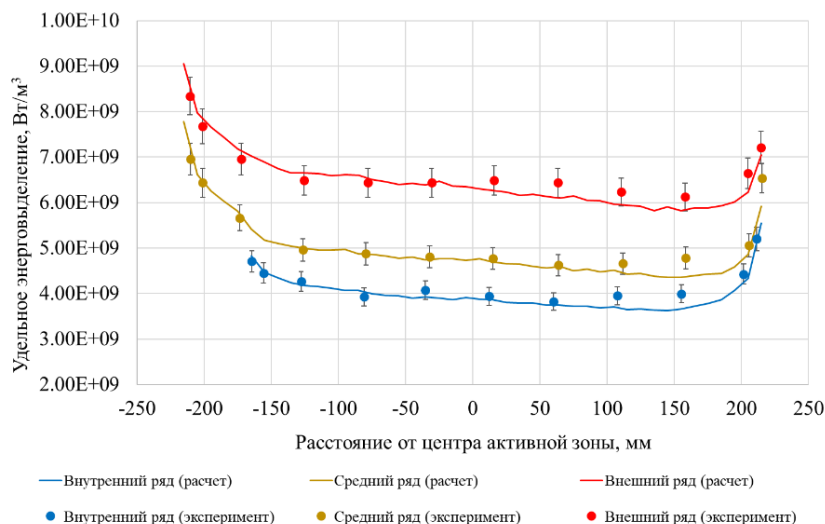


Рисунок 5. Распределение энерговыделения в топливе ТВЭЛов при максимальной мощности реактора ИГР 500 МВт

Радиальный коэффициент неравномерности энерговыделения в топливе (отношение максимального значения энерговыделения к минимальному) при максимальной мощности реактора составляет значения 1,6, тогда как по высоте равен значению 1,3.

Применение UDF функции

Для задания энерговыделения в элементах ЭУ применяется пользовательская функция – User Defined Function (UDF) [23].

Пользовательская функция UDF – это программируемая пользователем функция, которую можно использовать в решателе ANSYS FLUENT для расширения возможностей программы. UDF функции разрабатываются на языке Си и записываются в файл с соответствующим расширением, после чего они могут быть интерпретированы или скомпилированы самой программой.

В работах [24–26] пользовательские функции применяются для задания энерговыделения в «solid» элементах. В случае «solid» элементов энергия задается в строго определенную расчетную область (домен), границы которой не изменяются во время расчета и имеют строго определенные координаты. Программа считывает значения координат расчетной области и задает соответствующую ей энергию, прочитанную из UDF файла. При моделировании расплава ТВС задавать энерговыделение на строго определенную расчетную область не корректно, поскольку границы топливных и конструктивных элементов могут менять свое пространственное положение во время расчета. Поэтому необходимо задать энерговыделение таким образом, чтобы область, в которую задается энерговыделение, менялась вместе с перемещением отслеживаемой фракции. С этой целью в данной работе применена UDF функция, которая отслеживает движение объемной фракции в расчетной

ячейке и задает ей соответствующую энергию, учитывая объемную долю каждой фазы в расчетной ячейке:

$$E = \alpha_1 \cdot \varepsilon_1 + \alpha_2 \cdot \varepsilon_2, \quad (6)$$

где: α_1 – доля 1-й фракции, α_2 – доля 2-й фракции, ε_1 – энергия для 1-й фракции, ε_2 – энергия для 2-й фракции.

Параметры решателя

При моделировании применяется решатель на основе давления (*pressure based solver*). Данный решатель устанавливается в программе ANSYS FLUENT по умолчанию и используется при решении большинства задач тепломассообмена и гидродинамики. При данном решателе для уравнения давления-скорости применяется схема дискретизации PISO. Величина шага по времени задана равной 10^{-5} с.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты по моделированию

На рисунке 6 представлены графики изменения максимальной температуры топлива для трех рядов ТВЭЛов.

Согласно результатам расчета температура топлива внешнего ряда ТВЭЛов достигает точки плавления на 26,3 с, тогда как средний и внутренний ряд топлива достигают точки плавления на 26,4 с и 27,0 с соответственно. На рисунке 7 представлены распределения объемной фракции диоксида урана и стали для различных промежутков времени. Обработка результатов расчета проводилась в программе CFD-Post.

В таблице 2 представлена хронология основных событий, происходивших в эксперименте FD. Приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

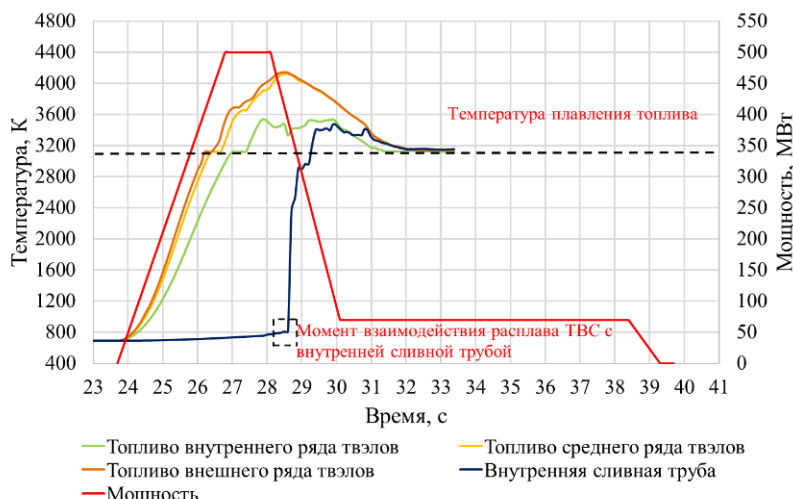


Рисунок 6. Расчетные значения максимальной температуры топлива

Таблица 2. Хронология событий в эксперименте FD

Событие	Элементы ЭУ с ТВССК	Расчетное время, с	Время по эксперименту, с
Достижение температуры плавления оболочки топлива	внешний ряд	25,4	27,1
	средний ряд	25,6	—
	внутренний ряд	25,7	27,8
Достижение температуры плавления топлива	внешний ряд	26,3	28,4
	средний ряд	26,4	—
	внутренний ряд	27,0	28,6
Начало обрушения топливного столба	внешний ряд	26,4	—
	средний ряд	26,7	—
	внутренний ряд	27,4	—
Начало поступления расплава в сливную трубу		29,3	27,9
Начало поступления расплава в ловушку		30,2	28,9
Полный слив расплава в ловушку		32,7	31,4

Расчетное и экспериментальное время достижения температуры топлива и оболочек точки плавления различаются на ~2 с. Это объясняется тем, что в программе ANSYS FLUENT имеется возможность отследить максимальную температуру в расчетной области и определить точное время, за которое достигается температура плавления. В эксперименте время достижения точки плавления определяется по показаниям термопар, что не всегда соответствует максимальной температуре элемента ЭУ.

Экспериментальные данные по началу попадания расплава во внутреннюю сливную трубу, по моменту начала поступления расплава в ловушку и полного слива расплава в ловушку получены согласно данным по акустическому датчику и комптоновскому эмиссионному детектору нейтронов, которые были расположены в экспериментальном устройстве FD.

Все топливо и его оболочки расположены в модели в виде колец. Поскольку энерговыделение во внешнем и среднем ряду ТВЭЛов больше относитель-

но внутреннего ряда, в данных рядах расплав ТВЭЛов образуется раньше. Однако кольца среднего и внутреннего ряда ТВЭЛов создают «барьер» для движения расплава внешнего ряда ТВЭЛов, препятствуя его движению в направлении центральной сливной трубы.

До достижения температуры плавления, фракции материалов ТВС остаются неподвижными (25,3 с). Расплав топлива и стали внешнего ряда ТВЭЛов начинает заполнять пространство между внешним и средним рядом ТВЭЛов при 27,3 с, тогда как, расплав топлива и стали внешнего и среднего ряда ТВЭЛов начинает заполнять пространство между средним и внутренним рядом при 28,2 с.

Расплав всех трех рядов ТВЭЛов вступает в контакт с внутренней трубой при 28,7 с. и «прожигает» ее при 29,3 с на уровне высоты –158 мм от центра активной зоны реактора ИГР. После «прожигания» внутренней центральной трубы расплав топлива и стали перемещается в нижнюю часть центральной трубы в направлении области ловушки ЭУ FD. Под действием расплава центральная сливная труба на уровне ТВС полностью разрушается.

Распределение температуры позволяет наблюдать тепловое состояние ЭУ при плавлении ТВС. Согласно рисунку 7 (27,3 с, 28,2 с), температура внешнего и среднего ряда ТВЭЛов увеличивается быстрее относительно ТВЭЛов внутреннего ряда за счет большего энерговыделения. Нижняя часть ТВЭЛов является областью с наиболее высокой температурой (28,2 с), что согласуется с распределением энерговыделения по высоте ТВЭЛов (рисунок 5). После попадания расплава ТВС во внутреннюю полость сливной трубы, температура в полости внутренней трубы увеличивается за счет поступления в нее расплава ТВС (30 с). Температура полости внутренней сливной трубы увеличивается в области, где происходит поступление расплава. После температура уже увеличивается в верхней части полости трубы (31 с).

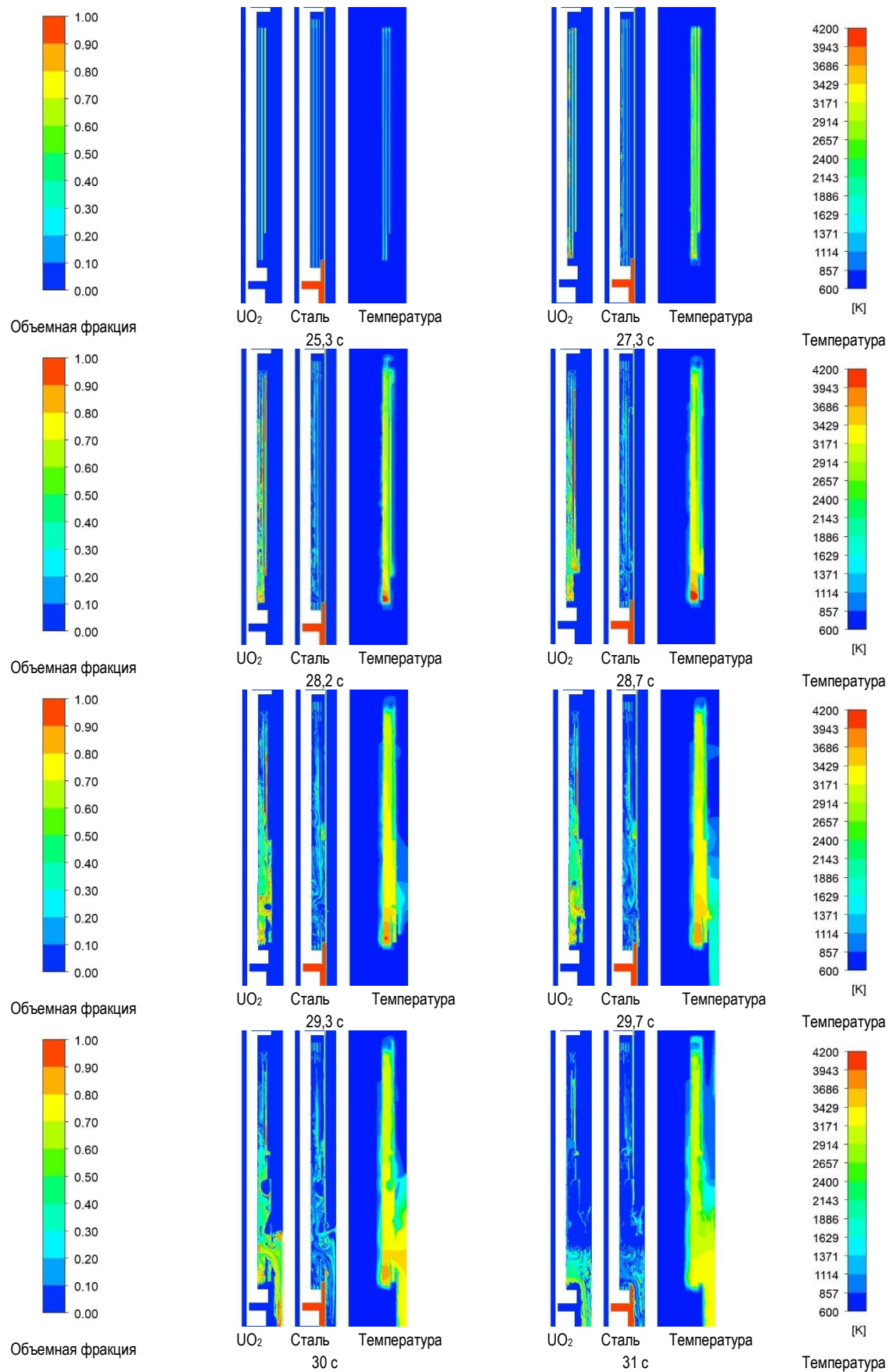


Рисунок 7. Распределение объемной фракции стали и диоксида урана

Верификация результатов расчетов с результатами эксперимента FD

Для получения оценки методики моделирования процесса плавления ТВС проведена верификация результатов расчета с показателями термопары. Верификация проводилась по показателям термопар ТТ1, ТТ6, ТК1, ТК2, ТК3, ТК4, ТЧ1, ТСК4. На рисунке 8 представлены результаты сравнения показателей термопар ТТ1 и ТТ6 с результатами расчетов.

Результаты расчета и эксперимента для термопар ТТ1 и ТТ6 показывают совпадение до момента плавления. После начала процесса плавления ТВС результаты расчета расходятся с экспериментальными значениями термопар. Расхождения обуславливаются следующими причинами:

- топливо и оболочка твэлов объекта испытания построена в виде колец, тогда как реальное экспериментальное устройство ТВС состоит из отдельных твэлов. Различие в геометрии расчетной модели и объекта испытания существенно влияет на процесс движения расплава, а именно: топливо внутреннего и среднего ряда твэлов, которое расположено в виде

колец, достигает температуры плавления позже относительно топлива внешнего ряда твэлов, тем самым образует препятствие на пути движения расплава топлива внешнего ряда твэлов, тогда как в реальном эксперименте расплав топлива перемещается в пространстве между твэлами, достигая внутренней сливной трубы раньше.

- термопары ЭУ имеют ограничение по диапазону измерений, в котором работают. Используемые термопары ТТ1 и ТТ6 являются вольфрам-рениевыми термопарами, с максимальной рабочей температурой 3100 К.

Также следует учитывать, что нижняя, бланкетная, часть топлива имеет более низкое энерговыделение, относительно ее верхней, активной, части и процесс образования расплава в этой части происходит менее интенсивно.

На рисунках 9–10 приведено сравнение расчетных значений и экспериментальных показателей термопар ТК1, ТК2, ТК3, ТК4, которые располагались в центральной сливной трубе.

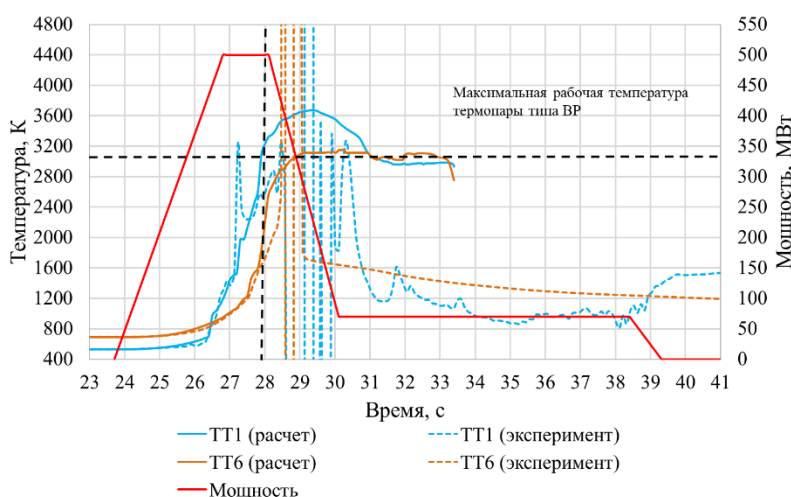


Рисунок 8. Сравнения показателей термопар ТТ1 и ТТ6 с результатами расчета

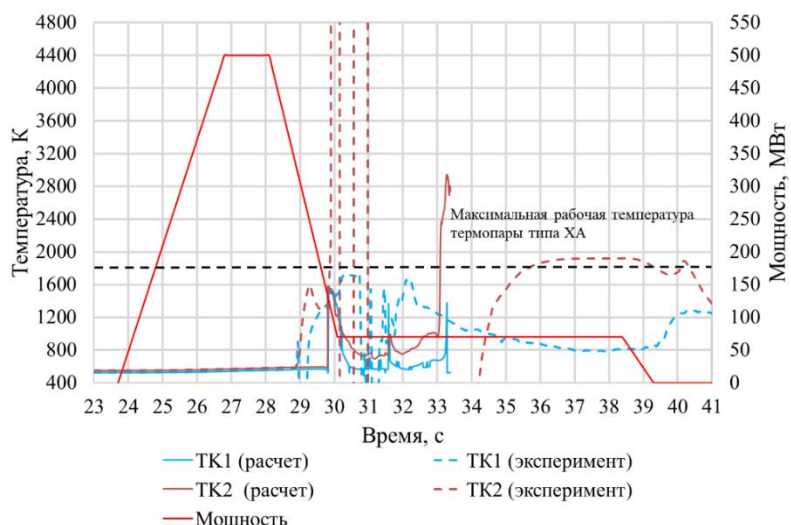


Рисунок 9. Сравнение показателей термопар ТК1, ТК2 с результатами расчета

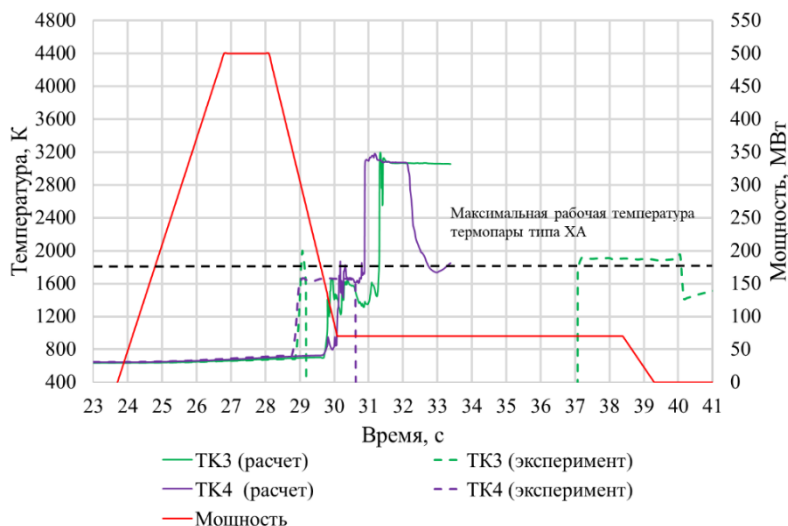


Рисунок 10. Сравнение показателей термодпар ТК3, ТК4 с результатами расчета

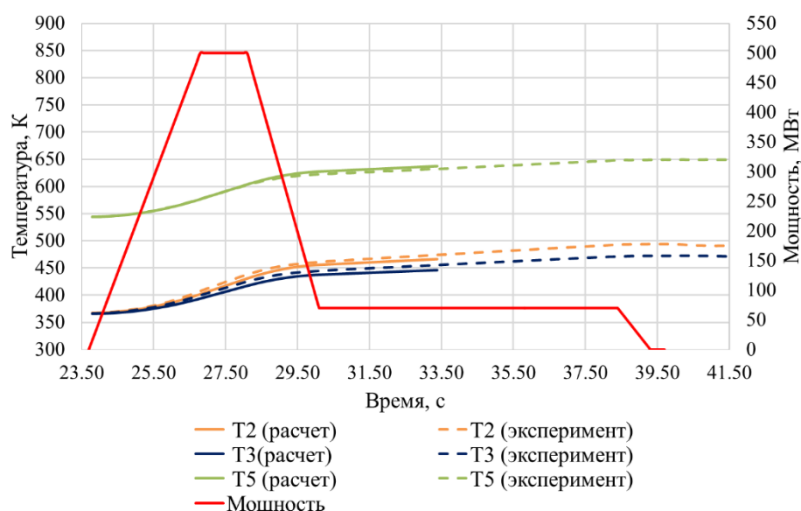


Рисунок 11. Сравнение показателей термодпар ТСК4, ТЧ4, ТЧ5, ТЧ8 с результатами расчета

ТК1, ТК2, ТК3, ТК4 являются хромель-алюмелевыми термопарами, с максимальной рабочей температурой 1800 К. Расчетные и экспериментальные значения температуры для термопар ТК1, ТК2, ТК3, ТК4 совпадают только до момента плавления. Согласно экспериментальным значениям термопар ТК2 и ТК1 взаимодействие расплава ТВС с центральной сливной трубой происходит при 29,0 с и 29,3 с, тогда как расчетные значения показывают 29,8 с. Для термопар ТК4 и ТК3 при эксперименте расплав ТВС вступает во взаимодействие с центральной сливной трубой при 28,87 с и 28,98 с, тогда как расчетные значения показывают время 29,8 с и 30,0 с.

На рисунках 11–12 приведено сравнение расчетных значений экспериментальных показателей термопар ТЧ4, ТЧ5, ТЧ8, ТСК4 (рисунок 11) и Т2, Т3, Т4 (рисунок 12).

Согласно рисункам 11–12 расчетные значения температуры согласуются с экспериментальными по-

казателями термопар Т2, Т3, Т4, ТСК4, ТЧ4, ТЧ5, ТЧ8. Разница в расчетных и экспериментальных значениях температуры для данных термопар располагается в пределах 3 К. Расчетные и экспериментальные значения температуры термопар, представленные на рисунках 11–12, расположены в областях ЭУ, в которых не наблюдается процесс образования и перемещения расплава – чехол ТВС, внутренний и внешний (силовой) корпус ЭУ. Температура в данных конструкционных элементах увеличивается за счет внутреннего энерговыделения согласно и теплообмена с ТВС. Увеличения значения энерговыделения согласно диаграмме мощности реактора приводит к квадратичному увеличению температуры, далее выход мощности реактора на стационарное значение приводит уже к линейному росту энерговыделения и температуры.

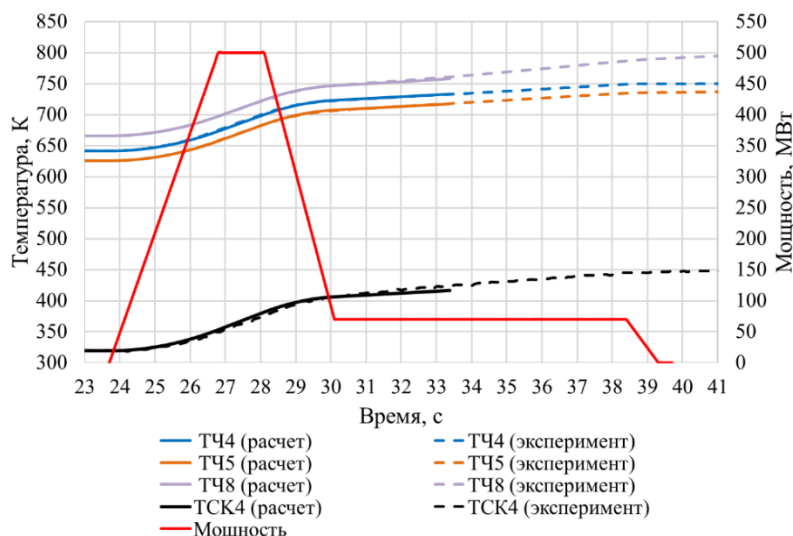


Рисунок 12. Сравнение показателей термпар T2, T3, T4 с результатами расчета

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные в ходе моделирования плавления и перемещения расплава в объеме тепловыделяющей сборки экспериментального устройства, доказывают работоспособность предлагаемой методики. Проведена верификация результатов моделирования, которая показала их согласование с экспериментальными данными до момента начала активного плавления материалов. Дальнейшее сравнение расчетных и экспериментальных данных в этой области затруднено особенностями расположения термпар в эксперименте и нюансами моделирования. При этом, расчетные значения показателей термпар, расположенных в областях, которые не подвержены процессу плавления, хорошо согласуются с результатами эксперимента.

Получена четкая картина, демонстрирующая все стадии развития контролируемой аварийной ситуации в экспериментальном устройстве во время реакторного пуска от начала плавления наиболее разогретых элементов до динамичного перемещения многокомпонентного расплава. Преимуществом такого подхода к моделированию является наилучшее приближение к реальной картине плавления ядерных материалов, даже в двухмерной постановке задачи. В случае проведения полноразмерного трехмерного моделирования, по данной методике, будут учтены все особенности геометрии экспериментального устройства, что позволит продемонстрировать эффекты, связанные с радиальной неравномерностью энерговыделения и принять во внимание несимметричность расположения отдельных элементов устройства.

Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования АР19577709 «Развитие методов CFD моделирования для описания процессов, сопровождающих развитие тяжелой аварии ядерного энергетического реактора».

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.gen-4.org/generation-iv-criteria-and-technologies/sodium-fast-reactor-sfr>
2. Batyrbekov E. et al. Experimental opportunities and main results of the impulse graphite reactor use for research in safety area // *Annals of Nuclear Energy*. – 2023. – Vol. 182. – P. 109582.
3. Жанболатов О.М., Иркимбеков Р.А., Мухамедов Н.Е. Расчет диаграммы мощности экспериментального устройства с конвертором нейтронов // *Вестник НЯЦ РК*. – 2020. – № 4. – С. 82–87. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2020-4-82-87>
4. Сулейменов Н.А., Пахниц А.В., Сураев А.С. Внутриреакторный эксперимент по испытанию твэла быстрого реактора в условиях аварии с потерей теплоносителя // *Вестник НЯЦ РК*. – 2019. № 1. – С. 133–138. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2019-1-133-138>
5. Котов В.М., Жанболатов О.М., Сулейменов Н.А. Обоснование технологии экспериментальных исследований твэлов быстрых реакторов в ИГР // *Вестник НЯЦ РК*. – 2020. – № 1. – С. 62–67. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2020-1-62-67>
6. Мухамедов Н.Е., Витюк В.А., Витюк Г.А., Вурим А.Д., Келсингазина Р.Е., Должиков С.А., Женис Д.Т., Сураев А.С. Расчетные исследования в обоснование возможности проведения внутриреакторного эксперимента с топливом энергетического реактора при реализации длительного режима работы реактора ИГР // *Вестник НЯЦ РК*. – 2024. – № 4. – С. 88–95. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-4-88-95>
7. Скаков М.К., Мухамедов Н.Е., Пахниц А.В., Дерявко И.И. Свойства расплава материалов активной зоны ядерного реактора, полученного на исследовательском реакторе ИГР // *Вестник НЯЦ РК*. – 2019. – № 1. – С. 129–132. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2019-1-129-132>
8. Батырбеков Э.Г., Скаков М.К., Витюк В.А., Бакланов В.В., Вурим А.Д., Пахниц А.В., Камияма К., Мапуба К. Экспериментальные исследования в поддержку безопасности реакторов на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем // *Вестник НЯЦ РК*. – 2018. № 3.

- С. 117–121. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2018-3-117-121>
9. Витюк В.А., Вурим А.Д., Котов В.М., Витюк Г.А., Serre F., Payot F., Suteau C., Trotignon L. Разработка модельной ТВС для исследования аварийной ситуации с мгновенной блокировкой потока теплоносителя в реакторе на быстрых нейтронах // Вестник НЯЦ РК. – 2018. – № 3. – С. 93–98. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2018-3-93-98>
10. Kaplienko, A.V., Lemekhov, V.V., Cherepnin, Y.S. et al. Tests of fuel elements with uranium-plutonium nitride fuel in an IGR pulsed reactor // Atom Energy. – 2023. – Vol. 134. – P. 275–282. <https://doi.org/10.1007/s10512-024-01055-1>
11. ANSYS, Inc. Products Release 2021 R1. Academic research Mechanical and CFD
12. MCNP-6.1. Monte-Carlo N-Particle Transport Code // Los Alamos National Laboratory; Los Alamos, New Mexico. – 2008.
13. Fluent A. et al. Ansys Fluent theory guide // Ansys Inc., USA. – 2021.
14. Батырбеков Э.Г., Вурим А.Д., Гайдайчук В.А., Витюк В.А. Импульсный графитовый реактор: опыт эксплуатации и применения для испытаний ТВЭЛов и ТВС // Монография – Курчатов, РК, 2023 г.
15. Vladimir Vityuk, Galina Vityuk, Alexander Vurim, Ruslan Irkimbekov, Ivan Kukushkin, Artur Surayev, Nurzhan Mukhamedov. Testing of a heterogeneous fuel rod in the research Impulse graphite reactor // Progress in Nuclear Energy. – 2023. – Volume 164. – art. No. 104889. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2023.104889>
16. Kelsingazina R., Vityuk V., Vurim A., Vityuk G., Mukhamedov N., Tikhomirov G. Computational approaches for determining the nuclear heating value of structural materials during the irradiation at the IGR reactor // Annals of Nuclear Energy. – 2024. – Vol. 204, art. No. 110532. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2024.110532>
17. Кабдылкаков Е. А. Сураев А.С., Иркимбеков Р. А. Применение метода VOLUME OF FLUID для моделирования процесса плавления и перемещения топлива // Вестник НЯЦ РК. – 2021. – №. 3. – С. 3–8. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-3-3-8>
18. Сураев А. С., Иркимбеков Р. А., Вурим А. Д. Моделирование взаимодействия струи расплава со стальной стенкой // Вестник НЯЦ РК. – 2020. – №. 1. – С. 19–22
19. Технический отчет о научно-исследовательской работе. Анализ условий безопасного проведения испытаний экспериментального устройства FD. Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК. – Курчатов, 2005.
20. Анализ результатов эксперимента FD. Отчет по научно-исследовательской работе // Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК. – Курчатов, 2006.
21. International Atomic Energy Agency. Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data. – 2008.
22. Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics, (Internet Version 2011) // Taylor Francis Group: Boca Raton, FL. – 2011.
23. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В.С. Чиркин. – М.: Атомиздат, 1968. 121–128, 291–294, 237–239 с.
24. Manual U.D.F. ANSYS FLUENT 12.0 // Theory Guide. – 2021.
25. Eickhoff M., Rückert A., Pfeifer H. Solidification modeling with User defined function in Ansys Fluent // Progress in Applied CFD – CFD2017 Selected papers from 12th International Conference on Computational Fluid Dynamics in the Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries. – SINTEF Academic Press, 2017.
26. Kabdyllakov Y., Surayev A., Irkimbekov R. New approaches to CFD analysis of experimental devices in the Ansys fluent // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – Vol. 3020. – No. 1.
27. Suleimenov N. A., Mukhamedov N. E., Zhanbolatov O. M. Using a user-defined function in ANSYS FLUENT to implement the energy release profile in model fuel elements taking into account radiation heating // Bulletin of the Karaganda University “Physics Series”. – 2021. – Vol. 104. – No. 4. – P. 78–84.

REFERENCES

1. <https://www.gen-4.org/generation-iv-criteria-and-technologies/sodium-fast-reactor-sfr>
2. Batyrbekov E. et al. Experimental opportunities and main results of the impulse graphite reactor use for research in safety area // Annals of Nuclear Energy. – 2023. – Vol. 182. – P. 109582.
3. Zhanbolatov O.M., Irkimbekov R.A., Mukhamedov N.E. Calculation of the power diagram of an experimental device with a neutron converter // NNC RK Bulletin. – 2020. – No. 4. – P. 82–87. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2020-4-82-87>
4. Suleimenov N.A., Pakhnits A.V., Suraev A.S. In-reactor experiment for the testing of a fast-reactor pile in the conditions of loss-of-coolant accident // NNC RK Bulletin. – 2019. – No. 1. – P. 133–138. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2019-1-133-138>
5. Kotov V.M., Zhanbolatov O.M., Suleymenov N.A. Substantiation of an experimental study technology of fuel rods of fast reactors in the IGR // NNC RK Bulletin. – 2020. – No. 1. – P. 62–67. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2020-1-62-67>
6. Mukhamedov N.Ye., Vityuk V.A., Vityuk G.A., Vurim A.D., Kelsingazina R.Ye., Dolzhikov S.A., Zhengis D.T., Suraev A.S. Computational studies in support of possibility of conducting an in-pile experiment with power reactor fuel during the implementation of the long-term operation mode of the IGR reactor // NNC RK Bulletin. – 2024. – No. 4. – P. 88–95. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-4-88-95>
7. Skakov M.K., Mukhamedov N.Ye., Pakhnits A.V., Deryavko I.I. Nuclear reactor corium properties obtained at IGR research reactor // NNC RK Bulletin. – 2019. – No. 1. – P. 129–132. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2019-1-129-132>
8. Batyrbekov E.G., Skakov M.K., Vityuk V.A., Baklanov V.V., Vurim A.D., Pakhnits A.V., Kamiyama K., Matsuba K. Experimental studies in substantiation of sodium cooled fast reactors safety // NNC RK Bulletin. – 2018. – No. 3. – P. 117–121. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2018-3-117-121>
9. Vityuk V.A., Vurim A.D., Kotov V.M., Vityuk G.A., Serre F., Payot F., Suteau C., Trotignon L. Development of a model fa for the study of emergency situation with an immediate blocking of the coolant flow in fast reactor // NNC RK Bulletin. – 2018. – No. 3. – P. 93–98. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2018-3-93-98>

10. Kaplienکو, A.V., Lemekhov, V.V., Cherepnin, Y.S. et al. Tests of fuel elements with uranium-plutonium nitride fuel in an IGR pulsed reactor // Atom Energy. – 2023. – Vol. 134. – P. 275–282. <https://doi.org/10.1007/s10512-024-01055-1>
11. ANSYS, Inc. Products Release 2021 R1. Academic research Mechanical and CFD
12. MCNP-6.1. Monte-Carlo N-Particle Transport Code // Los Alamos National Laboratory; Los Alamos, New Mexico. – 2008.
13. Fluent A. et al. Ansys Fluent theory guide // Ansys Inc., USA. – 2021.
14. Batyrbekov E.G., Vurim A.D., Gaydaychuk V.A., Vityuk V.A. Impul'snyy grafitovyy reaktor: opyt ekspluatatsii i primeneniya dlya ispytaniy tvelov i TVS // Monografiya – Kurchatov, RK, 2023 g.
15. Vladimir Vityuk, Galina Vityuk, Alexander Vurim, Ruslan Irkimbekov, Ivan Kukushkin, Artur Surayev, Nurzhan Mukhamedov. Testing of a heterogeneous fuel rod in the research Impulse graphite reactor // Progress in Nuclear Energy. – 2023. – Vol. 164. – art. No. 104889. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2023.104889>
16. Kelsingazina R., Vityuk V., Vurim A., Vityuk G., Mukhamedov N., Tikhomirov G. Computational approaches for determining the nuclear heating value of structural materials during the irradiation at the IGR reactor // Annals of Nuclear Energy. – 2024. – Vol. 204. – art. No. 110532. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2024.110532>
17. Kabdylkakov Y.A., Suraev A.S. Application of the VOLUME OF FLUID method to simulate the process of melting and movement of fuel // NNC RK Bulletin. – 2021. – No. 3. – P. 3–8. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-3-3-8>
18. Surayev A.S., Irkimbekov R.A., Vurim A.D. Modeling of the interaction of a melt jet with a steel wall // NNC RK Bulletin. – 2020. – No. 1. – P. 19–22. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2020-1-19-22>
19. Tekhnicheskiy otchet o nauchno-issledovatel'skoy rabote. Analiz usloviy bezopasnogo provedeniya ispytaniy eksperimental'nogo ustroystva FD. Branch IAE RSE NNC RK. – Kurchatov, 2005.
20. Analiz rezul'tatov eksperimenta FD. Otchet po nauchno-issledovatel'skoy rabote // Branch IAE RSE NNC RK. – Kurchatov, 2006.
21. International Atomic Energy Agency. Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data. – 2008.
22. Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics, (Internet Version 2011) // Taylor Francis Group: Boca Raton, FL. – 2011.
23. Chirkin, V.S. Teplofizicheskie svoystva materialov yadernoy tekhniki / V.S. Chirkin. – Moscow: Atomizdat, 1968. 121–128, 291–294, 237–239 p.
24. Manual U.D.F. ANSYS FLUENT 12.0 // Theory Guide. – 2021.
25. Eickhoff M., Rückert A., Pfeifer H. Solidification modeling with User defined function in Ansys Fluent // Progress in Applied CFD – CFD2017 Selected papers from 12th International Conference on Computational Fluid Dynamics in the Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries. – SINTEF Academic Press, 2017.
26. Kabdylkakov Y., Surayev A., Irkimbekov R. New approaches to CFD analysis of experimental devices in the Ansys fluent // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – Vol. 3020. – No. 1.
27. Suleimenov N. A., Mukhamedov N. E., Zhanbolatov O. M. Using a user-defined function in ANSYS FLUENT to implement the energy release profile in model fuel elements taking into account radiation heating // Bulletin of the Karaganda University “Physics Series”. – 2021. – Vol. 104. – No. 4. – P. 78–84.

ЖЫЛУБӨЛГІШ ЭЛЕМЕНТТЕР ЖИЫНТЫҒЫНЫҢ ИГР РЕАКТОРЫНДАҒЫ ЭКСПЕРИМЕНТІ КЕЗІНДЕГІ БАЛҚУ ПРОЦЕССІН МОДЕЛЬДЕУ ӘДІСТЕРІН ЖЕТІЛДІРУ

Е. А. Қабдылқакөв*, А. С. Сураев, О. М. Жанболатов, Г. А. Витюк, Р. А. Иркимбеков

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

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

Ядролық отынды балқыту – ядролық реактордың ауыр апаты кезеңдерінің бірі. Бұл жұмыста жылу бөлегіш элементтер жиынытығының айқын динамикалық балқуына қол жеткізу үшін ANSYS FLUENT бағдарламалық модулінің физикалық модельдерін кешенді қолдану қарастырылған. Жылу бөлетін құрастыру элементтерінің сұйық фракциясының қозғалысын модельдеуге мүмкіндік беретін «volume of fluid» және «solidification melting» есептік модельдері қолданылады. Қуат бөлуді орнату үшін FLUENT модулінің пайдаланушы функциясы (user defined function – UDF) қолданылады.

Түйін сөздер: балқыма, эксперименталдық құрылғы, фракция, фаза, тұтқұрлық.

IMPROVEMENT OF METHODS FOR MODELING THE MELTING OF FUEL ASSEMBLIES
IN THE CONDITIONS OF AN EXPERIMENT ON IGR RECTOR

E. A. Kabdylkakov^{*}, A. S. Suraev, O. M. Zhanbolatov, G. A. Vityuk, R. A. Irkimbekov

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

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

Experimental studies of the process of fuel destruction at the IGRY reactor make it possible to obtain data on the processes occurring in the fuel assemblies of various types of nuclear reactors during severe accidents. One of the stages of severe accidents is the melting of nuclear fuel. One of the stages of severe accidents is the melting of nuclear fuel. In this paper, we consider the complex application of physical models of the ANSYS FLUENT software module to achieve explicit dynamic melting of elements of a fuel assembly. Computational studies are carried out on a two-dimensional model of an experimental reactor device. The calculation models «volume of fluid» and «solidification melting» are used, which allow modeling the movements of the liquid fraction of the elements of the fuel assembly. To set the energy release, a user defined function (UDF) of the Fluent module is used.

Keywords: *experimental device, safety, melt, volume of fluid, phase transition, user defined function, energy release.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-165-173>

УДК 621.384.633.5

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ УСКОРИТЕЛЯ ДЦ-60 ДЛЯ ОБЛУЧЕНИЯ ПЭТФ-ПЛЁНОК ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ K_r

**А. М. Темір^{1*}, И. А. Иванов^{1,2}, М. В. Колобердин¹, А. Д. Сапар^{1,2}, Д. А. Мустафин¹, Е. О. Унгарбаев¹,
Е. В. Бихерт¹, Б. С. Аманжулов¹, А. С. Сейтбаев^{1,2}, С. С. Сембаев^{1,2}, И. К. Тлеубай^{1,2}**

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

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: adilettemir.kz@gmail.com

В статье рассматривается настройка и оптимизация режима работы циклотрона ДЦ-60 для облучения полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) пленок тяжелыми ионами криптона с целью создания трековых мембран. Описаны этапы настройки ускорителя, включая расчеты параметров ускорительного процесса, а также настройку сверхвысокочастотной (СВЧ) системы для генерации плазмы криптона. Рассмотрены ключевые параметры, такие как ток магнита, напряжения инфлекторов и дефлектора, а также характеристики пучка на выходе из ускорителя. Особое внимание уделено системе транспортировки и фокусировки пучка, а также оптимизации условий облучения для достижения необходимой точности и воспроизводимости экспериментов. Полученные результаты имеют важное значение для дальнейшего развития методик ионно-трековой модификации полимерных материалов и их применения в различных технологических и коммерческих сферах.

Ключевые слова: тяжелые ионы, криптон, ускоритель, облучение пленки, ПЭТФ.

ВВЕДЕНИЕ

Циклотрон ДЦ-60, предназначен для ускорения и вывода пучков положительно заряженных ионов с отношением A/Z от 6 до 12 и энергиями $0,3 \div 1,75$ МэВ/нуклон. Основной задачей данного ускорительного комплекса является производство трековых мембран (ТМ) путём облучения полимерных пленочных материалов в промышленных или полупромышленных объемах, а также проведение физических исследований [1].

Настройка характеристик ускорителя ДЦ-60 для облучения полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) пленок тяжелыми ионами криптона (K_r) является важнейшей задачей при разработке трековых мембран и изучении воздействия на полимерные материалы. Современные технологические процессы требуют высокоточного контроля параметров ионного пучка и условий облучения для получения материалов с заданными свойствами.

Трековые мембраны широко используются в процессах микрофильтрации, включая разделение вирусов, фракционирование коллоидных растворов и медицинские процедуры, такие как гемофильтрация и плазмаферез (отделение клеток крови от плазмы). Кроме того, эти мембраны используются при изготовлении химических и биохимических сенсоров [2–6]. Значительное количество исследований посвящено применению трековых мембран при создании металлических наноструктур [7, 8]. Недавние исследования также продемонстрировали их потенциал для разработки нанокомпозитов на основе полимеров, включая функциональные покрытия для аэрокосмических применений [9–11].

Для эффективного облучения ПЭТФ-плёнок ионами K_r на ускорителе ДЦ-60 требуется комплексная

оптимизация всех этапов настройки ускорительной системы. На первом этапе рассчитываются параметры ускорительного процесса в зависимости от требуемой энергии ионов. Выполняется настройка СВЧ-системы ионного источника для стабильной генерации плазмы криптона, от чего зависит интенсивность и устойчивость пучка.

Далее производится регулировка магнитной системы, включая токи на поворотных магнитах, а также настройка напряжений на инфлекторе и дефлекторе для эффективной инжекции ионов в ускоряющий канал. На выходе из ускорителя контролируются характеристики пучка: энергия, ток, форма, что критично для равномерного облучения образцов.

Завершающий этап включает настройку системы транспортировки и фокусировки пучка с использованием магнитных линз и корректирующих элементов, обеспечивающих доставку ионов к мишени с минимальными потерями и высокой стабильностью.

Актуальность настоящей работы заключается в необходимости рационального подбора параметров ускорителя ДЦ-60 для обеспечения стабильного формирования треков с заданной плотностью.

Основной целью данного исследования является повышение точности и воспроизводимости экспериментов по ионной модификации пленок ПЭТФ, тем самым расширяя их практическое применение в передовых технологиях.

Для достижения этой цели в работе решаются следующие задачи: определение оптимального диапазона энергий, обеспечивающих формирование непрерывных треков по всей толщине пленки; анализ допустимых рабочих режимов ускорителя ДЦ-60 для реализации заданных параметров ионного пучка.

Научная новизна работы заключается в поэтапной настройке всех компонентов ускорителя для достижения требуемых параметров пучка, что предоставляет высокую степень контроля над пространственным распределением пор при их формировании.

РАСЧЁТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЦИКЛОТРОНА ДЦ-60 В ПРОИЗВОДСТВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Циклотрон ДЦ-60 является ускорителем заряженных частиц, который ускоряет ионы от ${}^7\text{Li}$ до ${}^{132}\text{Xe}$ в диапазоне энергий от 0,35 до 1,75 МэВ/нуклон. Облучение полимерных плёнок осуществляется в канале Т1 ускорителя. В основном на циклотроне производится облучение ПЭТФ и поликарбонатных (ПК) полимеров. В качестве налетающих частиц для производства ТМ обычно используют ионы аргона, криптона и ксенона. Выбор данных частиц основывается на том, что для этих частиц удельные ионизационные потери в ПЭТФ и ПК пленках находятся в пределах 5–15 МэВ/мкм, что способствует равномерному разрушению химических связей в полимере.

Для выбора оптимальных условий ионного облучения полимерных плёнок необходим расчёт проективного пробега и линейной передачи энергии (ЛПЭ) ионов Ar, Kг и Хе в ПЭТФ. Проективный пробег определяет глубину залегания области максимальных повреждений, критичную для формирования пор с заданной геометрией. ЛПЭ характеризует плотность энерговыведения вдоль траектории иона и, соответственно, степень разрушения полимерной структуры, необходимую для образования треков. Корректный выбор параметров ионного пучка позволяет контролировать глубину, интенсивность и профиль модификации материала. Расчётные данные, полученные, с использованием пакета SRIM/TRIM, обеспечивают надёжное обоснование технологических режимов и моделирование формирования трековых структур с высокой избирательностью травления.

При прохождении через вещество ускоренные ионы теряют энергию посредством взаимодействия с электронами (электронные потери энергии) и ядрами (ядерные потери энергии).

Электронные потери энергии приводят к возбуждению электронных оболочек атомов мишени и ионизации. Ядерные потери энергии обусловлены упругими столкновениями с атомами мишени. Другие потери энергии, например, тормозное излучение, очень малы и ими можно пренебречь [12].

На рисунках 1а, 1в и 1д показаны зависимости электронных и ядерных потерь от энергии частицы. Кривые построены при помощи программы Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM-2013) [13] для ионов Ar, Kг и Хе с энергией от 0,1 до 3 МэВ/нуклон. Из приведенных графиков видно, что при энергиях

выше 0,1 МэВ/нуклон преобладают электронные потери энергии. На рисунках 1б, 1г и 1е показаны электронные, ядерные и полные потери энергии для вышеперечисленных ионов энергией от 0 до 5 МэВ перед непосредственной остановкой иона в полимере. Из данных кривых видно, что при малых энергиях ядерные потери энергии преобладают. На кривой полных потерь энергии виден пик Брэгга перед полной остановкой иона.

На рисунке 2 изображены проективные пробеги для случаев взаимодействия ионов Ar, Kг и Хе с ПЭТФ пленкой, рассчитанные при помощи программы SRIM-2013. На графике области, выделенные зеленым цветом – области энергий ионов, в пределах которых возможно производить облучение на циклотроне ДЦ-60. Нижнюю границу пробега всегда можно уменьшить при использовании соответствующих «тормозящих» фольг.

В реальном случае интенсивность пучка не является постоянной величиной, и колеблется как по величине, так и в пространстве около одного положения. Данные флуктуации и приводят к разбросу плотности пор по длине и ширине облучаемой пленки. Как показала практика, при правильной настройке режима облучения можно облучить полимерную пленку с разбросом по плотности не выше 10%, что удовлетворяет требованиям большинства заказчиков ТМ.

При облучении полимерных плёнок ионами с высокой линейной передачей энергии (ЛПЭ) в материале формируются треки с высокой плотностью ионизации, что приводит к локальной деструкции полимерных цепей и изменению химической структуры. Повреждённые области становятся значительно более подверженными химическому травлению, в отличие от неповреждённой матрицы. Это обеспечивает высокую избирательность травления, необходимую для формирования наноканалов или пор. Оптимальный диапазон ЛПЭ (5–15 МэВ/мкм) позволяет достичь баланса между глубиной повреждения и контрастностью травления.

НАСТРОЙКА РЕЖИМА ОБЛУЧЕНИЯ ПЭТФ- ПЛЁНОК ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ КРИПТОНА

Перед началом проведения экспериментов, связанных с формированием, ускорением, и транспортировкой пучков ионов криптона на ускорительном комплексе ДЦ-60, были выполнены детальные расчёты оптимального режима работы установки. Для этого использовалось специализированное программное обеспечение «DC-60 calc», предназначенное для моделирования и расчёта параметров ускорительного процесса с учётом характеристик ускоряемых частиц и заданных условий эксперимента.

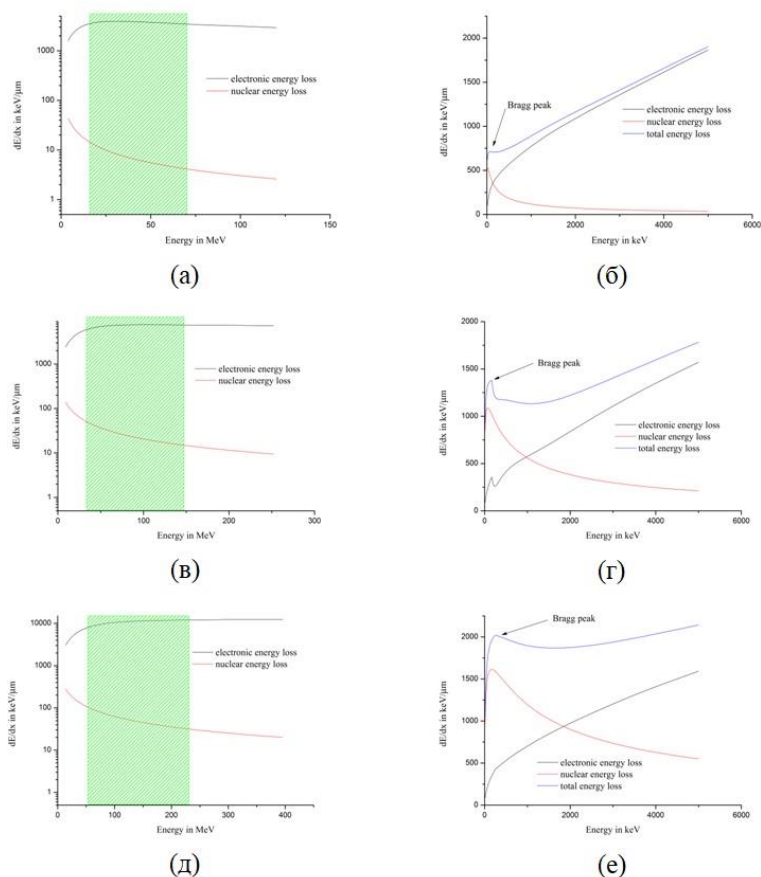


Рисунок 1. Энергетические потери ионов налетающих частиц Ar, Kr и Xe в ПЭТФ плёнке, рассчитанные при помощи программы SRIM: Ar (а), Kr (б) и Xe (д) – при высоких энергиях; Ar (б), Kr (г) и Xe (е) – при низких энергиях (зеленым указана область доступной энергии частиц на ДЦ-60)

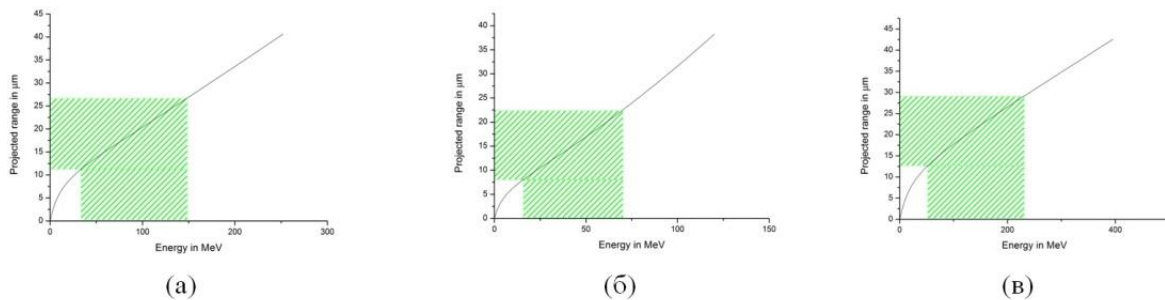


Рисунок 2. Проективный пробег ионов: (а) Ar, (б) Kr и (в) Xe в плёнке ПЭТФ, рассчитанный при помощи программы SRIM-2013 (зеленым указаны области применимости циклотрона ДЦ-60)

Расчёты позволили определить оптимальные значения ключевых параметров, таких как напряжённость электрического ($U_{\text{injection}}$, $E_{\text{инфлектор}}$) и магнитного (B_0 , B_c) полей, частота ускоряющего высокочастотного (ВЧ) поля, траектория движения ионов внутри ускорителя, параметры пучка на выходе из ускорительного тракта и эффективность его транспортировки к экспериментальной установке [14].

На основе полученных данных был сформирован рабочий режим ускорения пучков ионов криптона с заданной энергией, обеспечивающий необходимую стабильность ионного пучка, минимизацию потерь

частиц в процессе ускорения и транспортировки, а также соответствие параметров пучка требованиям экспериментального задания. Основные параметры данного режима работы приведены в таблице 1.

В рамках исследования были проведены работы по настройке параметров сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда для генерации плазмы криптона. В ходе эксперимента мощность СВЧ-излучения была установлена на уровне 280 Вт, что обеспечило оптимальные условия для ионизации криптона и формирования стабильного плазменного разряда.

Таблица 1. Расчет параметров режима формирования и ускорения пучка ионов Kr^{15+} с энергией 1,75 МэВ/нуклон для циклотрона ДЦ-60

Ион A/Z	5,6	ВЧ, МГц	16,620
Поле B_0 , Тл	1,5152	ВЧ Гармоника	4
Поле B_z , Тл	1,5180	$U_{injection}$, кВ	16,6
Энергия, МэВ/нукл	1,75	Тип инфлектора	«А»
Ток магнита, А	247,9	$E_{inфлектор}$, кВ	$\pm 6,7$

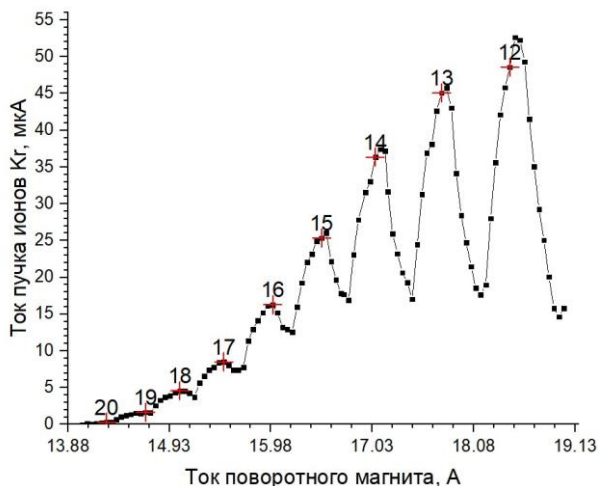


Рисунок 3. Спектр ионов криптона

Спектр ионов криптона, представленный на рисунке 3, отражает относительное распределение различных зарядовых состояний ионов криптона, что позволяет оценить эффективность работы источника плазмы и его соответствие требованиям эксперимента.

Для эффективной экстракции ионов криптона с зарядовым состоянием $15+$ и энергией 1,75 МэВ/нукл-

лон на высоковольтный электрод (HV ECR) было подано напряжение 16,6 кВ. Значение рассчитано с использованием ПО «DC-60 calc», моделирующего оптимальные режимы работы ускорительного комплекса. Также в ходе эксперимента было определено оптимальное давление подачи рабочего газа (криптона) в ионизационную камеру источника, составившее $2,7 \cdot 10^{-7}$ Торр. Данный уровень давления обеспечивал стабильную генерацию плазмы.

В ходе настройки основного магнита был установлен ток 243,4 А, что обеспечило необходимую конфигурацию магнитного поля для стабильного удержания и транспортировки ионного пучка [15]. Напряжения на инфлекторах CINF+ и CINF– были установлены на уровнях 6,71 кВ и 6,38 кВ соответственно, что способствовало корректному вводу ионов в ускоряющую область циклотрона.

Для дефлектора CESD, отвечающего за вывод ионного пучка, было выбрано напряжение 59,69 кВ. Оптимальные значения этих параметров были определены на основе экспериментальных расчетов и приведены на рисунке 5. Выполненная настройка позволила обеспечить стабильную работу системы, минимизировать потери ионов и достичь требуемых условий для проведения эксперимента.

Настройка систем циклотрона для выбранного режима ускорения была выполнена на основе расчётных данных, указанных в таблице 1.

В процессе настройки ВЧ-системы, представленной на рисунке 6, была проведена детальная оптимизация параметров с целью достижения максимальной эффективности ускорительного комплекса. Одним из ключевых параметров, подлежащих регулировке, являлась мощность ВЧ-генерации, которая в результате настроек была установлена на уровень 80%.

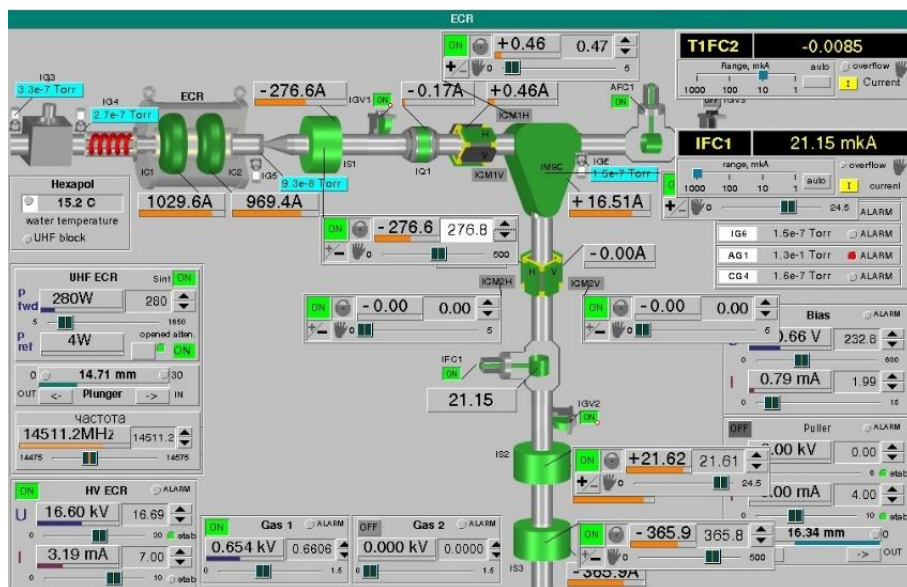


Рисунок 4. Система инжекции криптона на ускорителе ДЦ-60

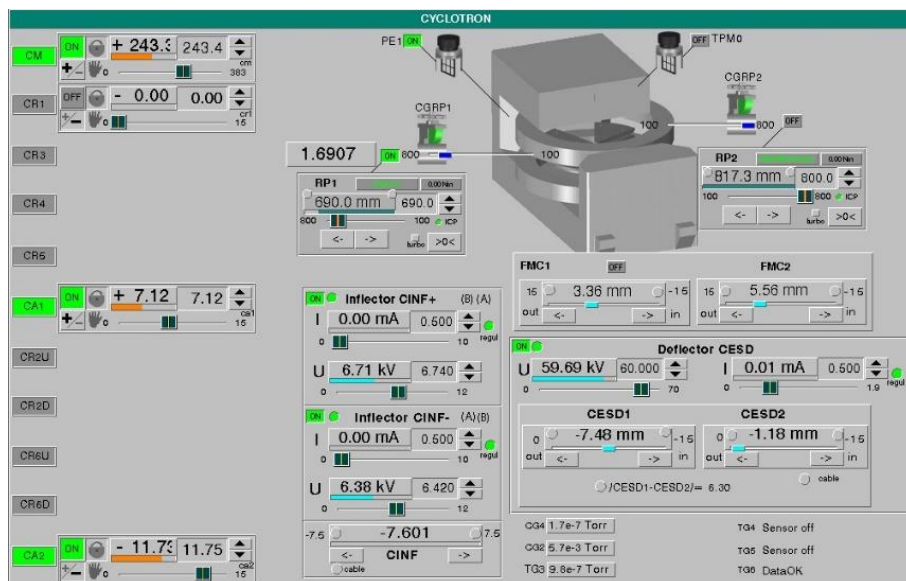


Рисунок 5. Режим ионно-оптических элементов электромагнита и системы вывода при ускорении и выводе пучка ионов криптона

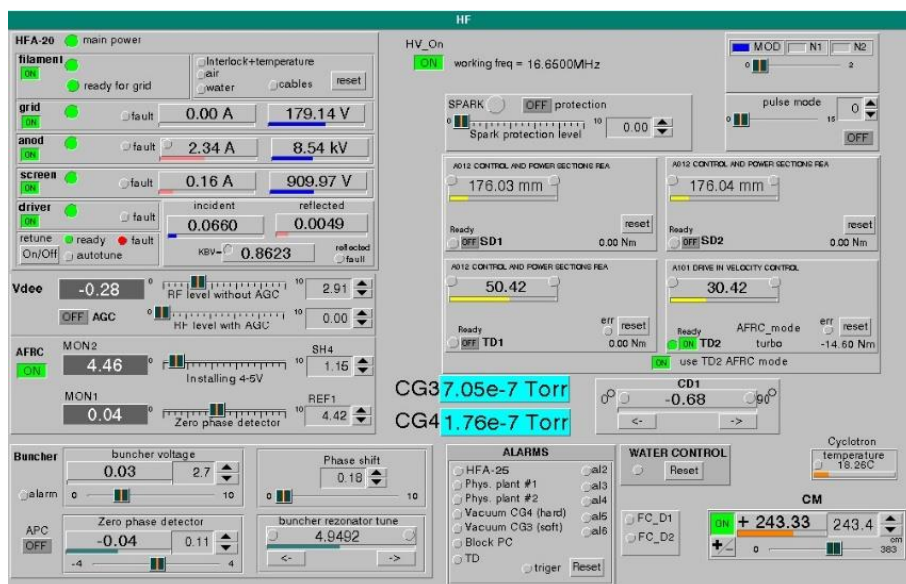


Рисунок 6. Параметры ВЧ-системы циклотрона ДЦ-60

Анализ коэффициента бегущей волны, который характеризует соотношение между бегущей (падающей) и отражённой волной в резонаторе [16], показал его значения в пределах 86–88.

Дополнительно была выполнена настройка банчера – устройства, обеспечивающего продольную фокусировку ионов перед их вводом в основную ускоряющую структуру [17]. Оптимальное значение напряжения банчера было выбрано на уровне 2,7, что способствовало увеличению плотности ионного пучка в 2–3 раза.

Вывод ионного пучка из ускорителя осуществлялся с использованием электростатического дефлек-

тора, который обеспечивал отклонение заряженных частиц и их направление в транспортировочный канал. Для дальнейшего формирования и фокусировки пучка применялись стандартные ионно-оптические элементы, обеспечивающие его корректное прохождение через систему транспортировки [18].

Основными элементами данной системы являлись вертикальные и горизонтальные корректоры, используемые для компенсации отклонений траектории пучка, дублет квадруполь, отвечающий за фокусировку частиц, а также система сканирования пучка, позволяющая равномерно распределять ионы по заданной области эксперимента.

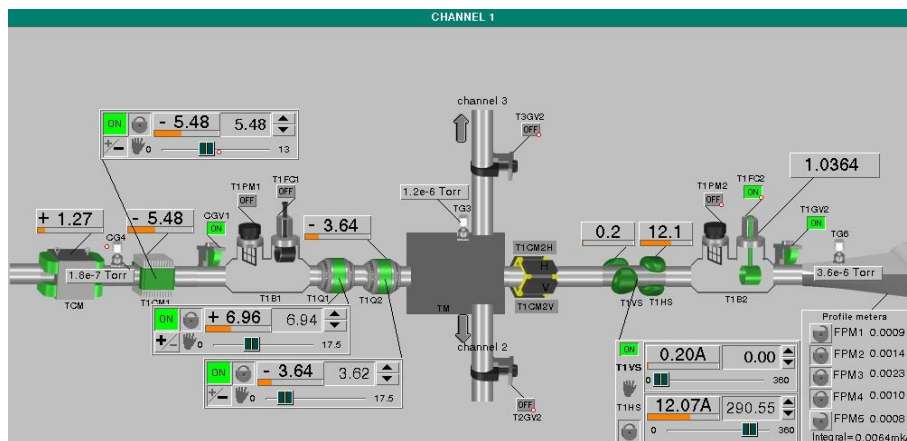


Рисунок 7. Настройка системы транспортировки канала T1

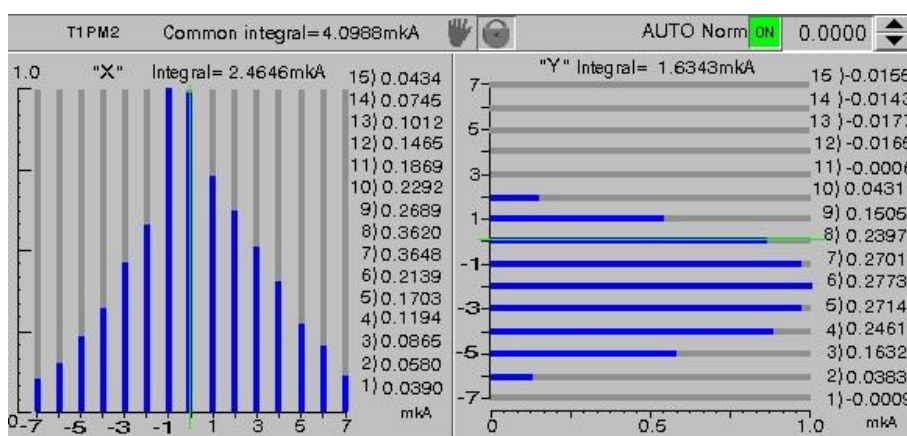


Рисунок 8. Профиль пучка на многоламельном пробнике и его распределение в сечении канала

Дуплет квадрупольных линз играет ключевую роль в формировании и управлении параметрами ионного пучка при его транспортировке. Эти линзы обеспечивают фокусировку пучка в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, позволяя сохранять его компактность и направленность на протяжении всего пути до мишени. В данном эксперименте настройки тока на квадрупольных линзах составили +6,94 А и –3,62 А соответственно, что обеспечило необходимую степень фокусировки и минимальные отклонения пучка от заданной траектории [19].

На завершающем этапе подготовки пучка к облучению, непосредственно перед мишенью, применялся электромагнитный сканер. Его задача заключалась в равномерном распределении ионов по поверхности облучаемого материала. Ток сканера по горизонтальному каналу составлял 12,07 А, что позволило сформировать требуемую геометрию пучка и добиться равномерности распределения плотности ионного пучка по всей площади плёнки.

На рисунке 8 представлен профиль ионного пучка, измеренный с помощью многоламельного пробника T1PM2. Этот тип диагностического оборудования позволяет получить детальное распределение интенсивности пучка по сечению канала, а также оценить его пространственное положение и симметрию.

В процессе настройки, параметры пучка были скорректированы таким образом, чтобы его форма, размер и положение соответствовали требуемым условиям облучения. Полученное распределение демонстрирует равномерность и стабильность пучка в рабочей зоне, что подтверждает корректную работу системы транспортировки и ионно-оптических элементов.

Первый канал, предназначенный для облучения полимерных плёнок, дополнительно оснащён профилометрами FPM 2, FPM 3, FPM 4 – специализированными диагностическими приборами, предназначенными для мониторинга параметров ионного пучка. Расположенные вблизи зоны облучения, профилометры обеспечивают высокоточный контроль пространственного положения, формы и направления пучка, как показано на рисунке 9, непосредственно перед попаданием на плёнку.

После оптимизации всех систем ускорителя ПЭТФ-плёнка подвергалась облучению тяжёлыми ионами криптона, в результате чего в её объёме формировались повреждённые треки. Последующее химическое травление в водном растворе гидроксида натрия (NaOH) приводило к избирательному растворению этих участков.

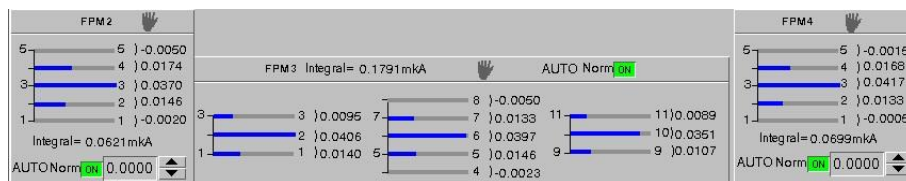
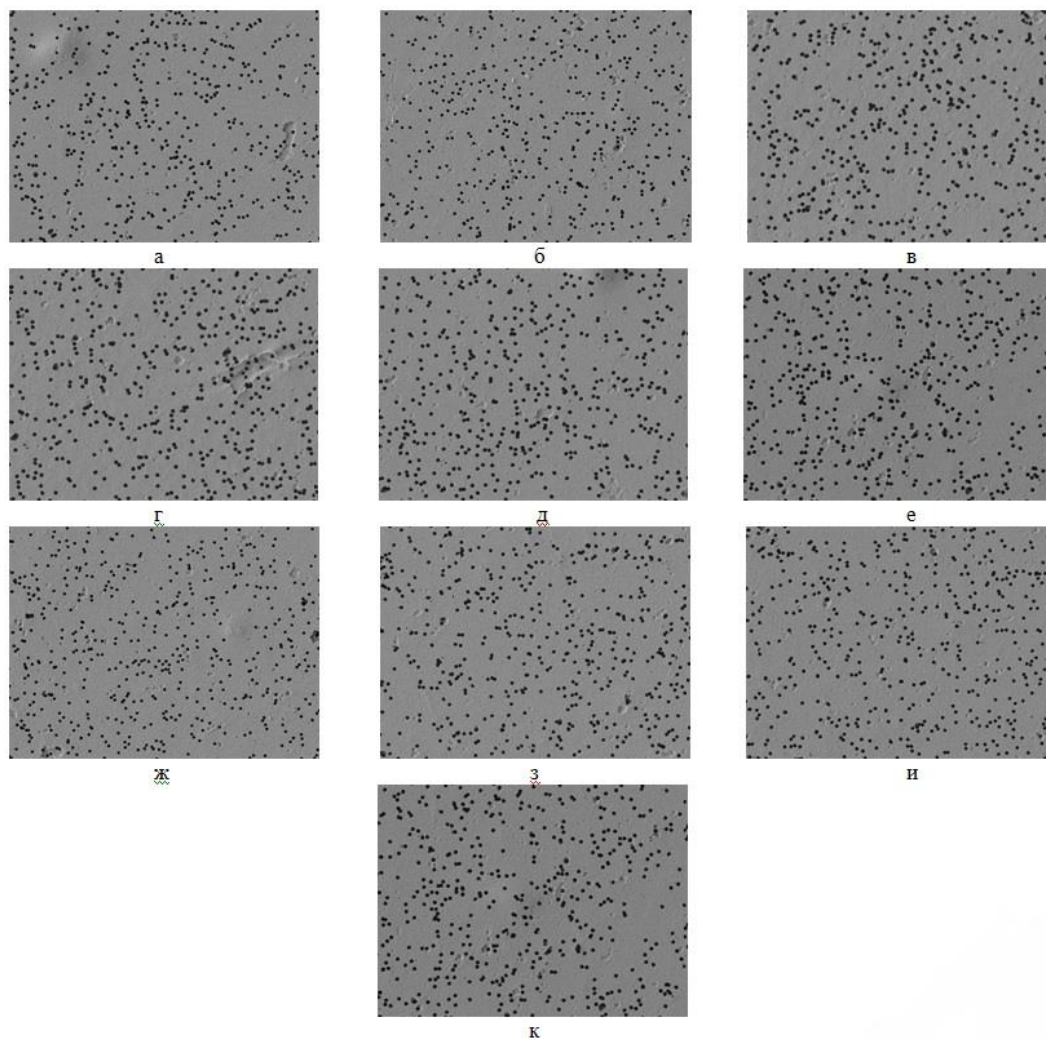


Рисунок 9. Профили пучка на FPM 2, FPM 3, FPM 4

Рисунок 10. РЭМ-изображения в различных точках поверхности ПЭТФ-плёнки после ионного облучения и травления, подтверждающие равномерность морфологической картины (увеличение $\times 4000$)

С целью обеспечения точности и воспроизводимости измерений, а также оценки однородности плотности плёнки, выборка осуществлялась в 10 равномерно распределённых точках. Ниже представлены изображения полученных образцов, выполненные с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполненной работы был успешно реализован и настроен режим функционирования ускорительного комплекса ДЦ-60 для проведения облучения полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) плёнок тяжёлыми ионами криптона. В процессе подготовки

эксперимента была проведена оптимизация ключевых параметров ускорительной установки, включая систему инжекции, ВЧ-систему, ионно-оптические элементы основного электромагнита, систему вывода пучка, а также транспортную линию канала Т1.

Благодаря точной настройке всех подсистем обеспечена высокая стабильность ионного пучка, равномерность его распределения на мишени и соответствие параметров облучения требованиям поставленных исследовательских задач. Настроенный режим позволяет воспроизводимо модифицировать плёночные материалы, что имеет принципиальное значение для последующего анализа их

структурных, функциональных и радиационно-химических свойств.

В результате проведённых экспериментов было достигнуто устойчивое ускорение ионов криптона с зарядовым состоянием 15+ до энергии 1,75 МэВ/нуклон. Все системы ускорителя были полностью протестированы, а метод получения и формирования пучка криптона – успешно отработан.

Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования методик ионно-трековой модификации полимерных материалов как в фундаментальных исследованиях, так и в прикладных задачах, связанных с созданием функциональных микроструктур, фильтров, сенсоров и других элементов на основе ионно-модифицированных плёнок.

Финансирование

Данное исследование финансировалось Министерством энергетики Республики Казахстан (Программа BR23891530 «Развитие комплексных научных исследований в области ядерной и радиационной физики на базе казахстанских ускорительных комплексов»).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Zdorovets M., Ivanov I., Koloberdin M., Kozin S., Alexandrenko V., Sambaev E., Kurakhmedov A., Ryskulov A. Accelerator complex based on DC-60 cyclotron // Proceedings of the 24th Russian Particle Accelerator Conf. – Geneva: JACoW, 2014. – P. 287–289.
2. Mashentseva A. A., Sutekin D. S., Rakisheva S. R., Barsbay M. Composite Track-Etched Membranes: Synthesis and Multifaced Applications // Polymers. – 2024. – Vol. 16, No. 18. – P. 2616.
3. He Z.-B., Guo S.-L. Applications of Nuclear Track Membranes to Filtration of Medical Injections and Various Transfusions to Remove Solid Particles // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 80. – P. 131–134.
4. Эфферентная терапия. Мембранный плазмаферез / Воинов В.А. – 5-е изд., перераб. и доп. – Москва: ОАО «Новости», – 2010. – 368 с. [Efferentnaya terapiya. Membranny plazmaferез / Voinov V.A. – 5-e izd., pererab. i dop. – Moskva: ОАО “Novosti”, – 2010. – 368 p. (In Russ.)]
5. Максимова Е.В., Прокофьева Ю.В., Казанцева Н.Н., Почиталкина И.А. Применение трековых мембран для очистки воды из природных водоемов // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. XXIII, №10 (103). – С. 37–41. [Maksimova E.B., Prokofeva Yu.V., Kazantseva N.H., Pochitalkina I.A. Primenenie trekovykh membran dlya ochistki vody iz prirodnykh vodoemov // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. – 2009. – Vol. XXIII, No. 10 (103). – P. 37–41.]
6. Kros A., Nolte R. J. M., Sommerdijk N. A. J. M. Conducting Polymers with Confined Dimensions: Track-Etch Membranes for Amperometric Biosensor Applications // Adv. Mater. – 2002. – Vol. 14, No. 23. – P. 1779–1782.
7. Spohr R., Zet C., Eberhard Fischer B., Kiesewetter H., Apel P., Gunko I., Ohgai T., Westerberg L. Controlled fabrication of ion track nanowires and channels // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – Vol. 268, No. 6. – P. 676–686.
8. Apel P.Yu. Track etching technique in membrane technology // Radiation Measurements. – 2001. – Vol. 34. – P. 559–566.
9. Митрофанов А.В., Апел П.Ю., Блонская И.В., Орелович О.Л. Дифракционные фильтры на основе полиамидных и полиэтилентерефталатных трековых мембран // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, № 9. – С. 121–127. [Mitrofanov A.V., Apel' P.Yu., Blonskaya I.V., Orelovich O.L. Difraktsionnye fil'try na osnove poliamidnykh i polietilentereftalatnykh trekovykh membran // Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. – 2006. – Vol. 76, No. 9. – P. 121–127. (In Russ.)]
10. Алисиенок О., Лавицкая А., Шумская Е., Хорошко Л., Евсейчик М., Козловский А., Здоровец М., Канюков Е. ПЭТФ-мембраны, функционализированные наноразмерным диоксидом титана // Материалы Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование – 2023». – Минск: БГТУ, 2023. – С. 56–58. [Alisienok O., Lavitskaya A., Shumskaya E., Khoroshko L., Evseychik M., Kozlovskiy A., Zdorovets M., Kanyukov E. PETF-membrany, funktsionalizirovannye nanorazmernym dioksidom titana // Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii «Sovremennye elektrokhimicheskie tekhnologii i oborudovanie – 2023». – Minsk: BG TU, 2023. – P. 56–58. (In Russ.)]
11. Soto Espinoza S., Aguiar C., Richieri F., Grasselli M. Track-etched membrane as fluorescence-based pH biosensor // Reactive and Functional Polymers. – 2019. – Vol. 135. – P. 1–7.
12. Fischer B. E., Spohr R. Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids // Rev. Mod. Phys. – 1983. – Vol. 55, No. 4. – P. 907–948.
13. 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.
14. Gikal B., Dmitriev S., Apel P., Bogomolov S., Borisov O., Buzmakov V., Gulbekyan G., Ivanenko I., Ivanov O., Itkis M., Kazarinov N., Kalagin I., Kolesov I., Papash A., Paschenko S., Tikhomirov A., Khabarov M. DC-60 heavy ion cyclotron complex: The first beams and project parameters // Phys. Part. Nuclei Lett. – 2008. – Vol. 5, No. 7. – P. 642–644.
15. Smirnov V., Vorozhtsov S., Wu X., Alt D., Blosser G., Hornor G., Paquette J., Usher N., Vincent J., Neville Z. Experimental Validation of the Field and Beam Dynamics Simulations for a Superconducting Cyclotron // Phys. Part. Nuclei Lett. – 2020. – Vol. 17, No. 2. – P. 204–210.
16. Li P., Yin Z., Ji B., Zhang T., Zhao Z. Development of a low-level RF control system for PET cyclotron CYCIAE-14 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2014. – Vol. 735. – P. 184–187.
17. Kalagin I., Gikal B., Gulbekyan G., Pchelkin N., Prokhorov S. Multigap and Polyharmonic Bunching Systems at FLNR Cyclotrons // Proceedings of the 25th Russian Particle Accelerator Conf. – Geneva: JACoW, 2017. – P. 447–449.

18. Brown T. A., Gillespie G. H. Optics elements for modeling electrostatic lenses and accelerator components: III. Electrostatic deflectors // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2000. – Vol. 172, No. 1–4. – P. 338–343.
19. Гикал Б. Н., Гульбекян Г. Г., Иванов, Г. Н., Иванова, И. Б., Казаринов, Н. Ю., Казача В. И., Калагин И. В., Колесов И. В., Лебедев Н. И., Мельников В. Н., Серо-

баба А. П., Фатеев А. А. Система транспортировки пучков тяжелых ионов, выведенных из циклотрона ДЦ-60. // Сообщение ОИЯИ Р9-2006-37. – 2006. – С. 7. [Gikal B. N., Gul'bekyan G. G., Ivanov, G. N., Ivanova, I. B., Kazarinov, N. Yu., Kazacha V. I., Kalagin I. B., Kolecov I. B., Lebedev N. I., Mel'nikov B. N., Serobaba A. P., Fateev A. A. Sistemа transportirovki puchkov tyazhelykh ionov, vyvedennykh iz tsiklotrona DTs-60 // Soobshchenie OIYaI R9-2006-37. – 2006. – P. 7.]

ПЭТФ ПЛЕНКАЛАРЫН АУЫР KR ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНДІРУ ҮШІН ДЦ-60 ҮДЕТКІШ ПАРАМЕТРЛЕРІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ

**А. М. Темір¹, И. А. Иванов^{1,2}, М. В. Колобердин¹, А. Д. Сапар^{1,2}, Д. А. Мустафин¹, Е. О. Унгарбаев¹,
Е. В. Бихерт¹, Б. С. Аманжұлов¹, А. С. Сейтбаев^{1,2}, С. С. Сембаев^{1,2}, И. К. Тлеубай^{1,2}**

¹ ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

² Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: adilet.temir@mail.ru, adilettemir.kz@gmail.com

Мақалада трек мембраналарын жасау үшін ауыр криптон иондарымен полиэтилентерефталат (ПЭТФ) пленкаларын сәулелендіру үшін ДЦ-60 циклотронының жұмыс режимін реттеу және оңтайландыру қарастырылады. Үдеткіштің баптау қадамдары, соның ішінде үдеткіш процесінің параметрлерін есептеу, сондай-ақ криптон плазмасын жасау үшін асқын жоғары жиілікті (микротолқынды) жүйені орнату сипатталған. Магнит тоғы, инфлектор және дефлектор кернеулері, сондай-ақ үдеткіштен шығатын сәуленің сипаттамалары сияқты негізгі параметрлер қарастырылады. Сәулені тасымалдау және фокустау жүйесіне, сондай-ақ эксперименттердің қажетті дәлдігі мен жаңғыртылуына қол жеткізу үшін сәулелену жағдайларын оңтайландыруға ерекше назар аударылады. Алынған нәтижелер полимерлі материалдарды иондық-трек модификациялау әдістемелерін одан әрі дамыту және оларды әртүрлі технологиялық және коммерциялық салаларда қолдану үшін маңызды.

Түйін сөздер: ауыр иондар, криптон, үдеткіш, пленка сәулеленуі, ПЭТФ.

OPTIMIZATION OF THE DC-60 ACCELERATOR PARAMETERS FOR IRRADIATION OF PET FILMS WITH HEAVY Kr IONS

**A. M. Temir^{1*}, I. A. Ivanov^{1,2}, M. V. Koloberdin¹, A. D. Sapar^{1,2}, D. A. Mustafin¹, E. O. Ungarbaev¹,
E. V. Bikhert¹, B. S. Amanzhulov¹, A. S. Seytbaev^{1,2}, S. S. Sembaev^{1,2}, I. K. Tleubay^{1,2}**

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

² L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

* E-mail for contacts: adilet.temir@mail.ru, adilettemir.kz@gmail.com

This paper discusses the setup and optimization of the DC-60 cyclotron operating mode for irradiating polyethylene terephthalate (PET) films with heavy krypton ions to create track membranes. The stages of accelerator tuning are described, including calculations of acceleration parameters and the adjustment of the radio frequency (RF) system for krypton plasma generation. Key parameters are considered, such as magnet current, inflector and deflector voltages, and beam characteristics at the accelerator output. Special attention is given to the beam transport and focusing system, and the optimization of irradiation conditions to ensure the required accuracy and reproducibility of experiments. The results obtained are important for the further development of ion-track modification methods for polymer materials and their application in various technological and commercial fields.

Keywords: heavy ions, krypton, accelerator, film irradiation, PET.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-174-178>

УДК 621.039

МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТРОЙСТВА ФОРМИРОВАНИЯ ПУЧКА НЕЙТРОНОВ ДЛЯ БОР-НЕЙТРОН ЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ НА БАЗЕ РЕАКТОРА ВВР-К

А. Ж. Несіпбай, Д. С. Сайранбаев, Ш. Х. Гизатулин, А. А. Шаймерденов*

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

** E-mail для контактов: aashaimerdenov@gmail.com*

В статье представлены конструкция устройства формирования пучка нейтронов, предназначенная для горизонтального канала реактора ВВР-К, и ее описание. Приведены результаты расчетного моделирования методом Монте-Карло устройства формирования пучка нейтронов. Показана эффективность устройства с точки зрения нейтронных характеристик и дан сравнительный анализ соответствия полученных характеристик рекомендуемым МАГАТЭ.

Ключевые слова: пучок нейтронов, БНЗТ, устройство формирования пучка нейтронов, реактор ВВР-К, Монте-Карло.

ВВЕДЕНИЕ

Бор-нейтрон захватная терапия (БНЗТ) представляет собой перспективный метод лечения раковых заболеваний, основанный на специфическом захвате нейтронов бором в опухолевых тканях. Этот метод является разновидностью нейтронно-активационной терапии, в которой бор, предварительно введенный в организм пациента, поглощает нейтроны и в результате вызывает локальное излучение, которое разрушает раковые клетки, минимизируя при этом воздействие на здоровые ткани [1, 2].

Одной из важнейших особенностей БНЗТ является её высокая точность и эффективность в лечении опухолей, которые трудны для лечения традиционными методами, такими как хирургия, радиотерапия или химиотерапия. На базе ядерного реактора происходит создание потока нейтронов, который используется для активации борных соединений в организме. Это сочетание ядерных технологий и медицинской практики открывает новые возможности для борьбы с различными видами рака [1, 2].

Ключевым аспектом эффективного применения БНЗТ является разработка и совершенствование устройства формирования пучка нейтронов (УФПН). Нейтронный пучок, создаваемый на базе ядерного реактора, должен обладать высокой интенсивностью и оптимальной энергией для максимального поглощения бором и минимального воздействия на окружающие здоровые ткани. Для этого разрабатываются специальные устройства формирования пучка нейтронов, которые могут обеспечить необходимые характеристики пучка нейтронов, направляемые на опухоль [3–11].

В статье показана конструкция УФПН, предназначенная для горизонтального канала реактора ВВР-К. Приведены результаты расчетного моделирования устройства формирования пучка нейтронов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования является горизонтальный нейтронный канал реактора ВВР-К с устройством

формирования терапевтического пучка нейтронов (рисунок 1) [12]. Горизонтальный канал представляет собой алюминиевую трубу диаметром 100 мм и длиной 3300 мм, заполненную воздухом. Центральная ось канала соответствует центральной плоскости активной зоны реактора ВВР-К. Канал снабжен защитной заслонкой, которая представляет собой диски, заполненные бетоном с добавками карбида бора, которые поочередно сдвигаются в массив защиты реактора, открывая доступ в горизонтальный канал.

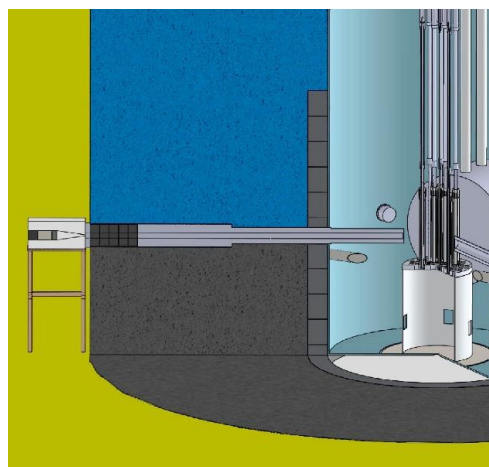


Рисунок 1. Горизонтальный канал реактора ВВР-К и устройство формирования пучка нейтронов

Рассмотрен вариант дизайна устройства формирования пучка нейтронов, который располагается за защитной заслонкой горизонтального канала реактора ВВР-К (внешнее расположение). Устройство формирования пучка нейтронов представляет собой параллелепипед высотой и шириной по 300 мм, глубиной 600 мм (рисунок 2). Внутри устройства установлен замедлитель (рассеиватель) быстрых нейтронов, который расположен сразу за защитной заслонкой горизонтального канала и предназначен для дальнейшего снижения энергии нейтронов до терапевтического диапазона. Далее располагается замедлитель те-

пловых нейтронов, и фильтр гамма-излучения, для соответственно термализации быстрых нейтронов и отсеечения гамма-квантов. Затем устанавливается коллиматор, который предназначен для сужения диаметра пучка нейтронов с диаметра 100 мм до 10 мм. Все перечисленные компоненты устройства окружаются биологической защитой из борированного полиэтилена марки ПБ-3.

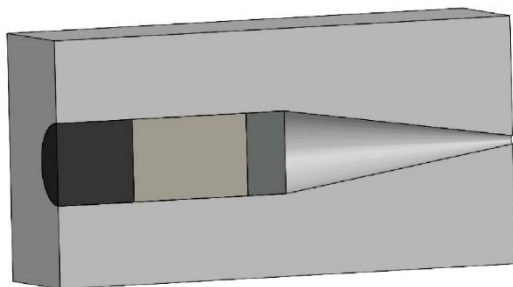


Рисунок 2. Трехмерная модель устройства формирования терапевтического пучка нейтронов

В данной статье рассматривается УФПН, установленный на выходе из горизонтального канала реактора ВВР-К и содержащий графитовый фильтр толщиной 75 мм и диаметром 100 мм, а также бор-полиэтиленовый коллиматор длиной 400 мм и диаметром 10 мм.

Нейтронно-физические расчеты проведены с применением программного средства MCNP6 [13], где были воспроизведены в деталях геометрия и материалы всех элементов активной зоны. Программное средство MCNP (Monte Carlo N-Particle transport code) широко используется для моделирования процессов переноса различных частиц в сложных средах. Решение уравнения переноса нейтронов основано на методе Монте-Карло, что позволяет осуществлять прецизионные расчеты. Метод крайне полезен при решении сложных задач, которые невозможно смоделировать программой, основанной на детерминистском методе. Для каждой частицы моделируются случайные события. Совокупность отдельных событий, носящих статистический характер, составляет полную картину происходящего процесса. Точность расчетов методом Монте-Карло зависит от точности описанной модели (геометрия и материальный состав), а также от количества смоделированных историй взаимодействия частиц с веществом. Статистическая погрешность метода Монте-Карло пропорциональна $1/N^{1/2}$, где N – количество рассматриваемых историй.

В расчетах использовалась библиотека ядерных констант ENDF/B-VII.1 [14]. Каждый входной файл содержал 400 циклов, состоящих из 40 неактивных и 360 активных циклов, по 100 000 записей в каждом цикле. Статистическая погрешность расчетов не превышала 5%. Плотность потоков нейтронов и мощность дозы γ -излучения рассчитывались за устройством формирования пучка нейтронов для первого варианта и за защитной заслонкой для второго вариан-

та. В соответствии с [2] плотность потоков нейтронов определялась в трех энергетических интервалах: от 0 до 0,5 эВ (тепловые), от 0,5 эВ до 10 кэВ (эпитепловые), от 10 кэВ до 20 МэВ (быстрые). Поглощающая доза γ -излучения рассчитывалась с помощью подсчета энерговыделения и использования функционала F6, нормированного на мощность реактора 6 МВт ($4,34 \cdot 10^{17}$ н/с). Затем полученное значение умножалось на константу ($1,602 \cdot 10^{-10}$) для конвертации МэВ/г в Гр.

Рекомендации МАГАТЭ для пучков нейтронов, используемых для БНЗТ, приведены в [2], и к ним предъявляются следующие требования (для эпитепловых пучков нейтронов):

- $\Phi_{\text{thermal}}(\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1})$: $>10^9$
- $\Phi_{\text{epithermal}}/\Phi_{\text{thermal}}$: >20
- $D_{\text{fast}}/\Phi_{\text{epithermal}}(\text{Гр} \cdot \text{см}^2)$: $<2 \cdot 10^{-13}$
- $D_{\text{gamma}}/\Phi_{\text{epithermal}}(\text{Гр} \cdot \text{см}^2)$: $<2 \cdot 10^{-13}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения возможности внедрения БНЗТ на реакторе ВВР-К рассмотрен один из пяти радиальных горизонтальных экспериментальных каналов (ГЭК). В первую очередь для понимания влияния устройства формирования пучка нейтронов на пространственно-энергетическое распределение нейтронов были определены радиационные характеристики ГЭК без устройства. Энергетические спектры нейтронов и фотонов без устройства показаны на рисунке 3. Распределение плотности потока нейтронов внутри ГЭК показано на рисунке 4. Максимальная плотность потока тепловых, эпитепловых и быстрых нейтронов составляет $6,0 \cdot 10^8$, $1,7 \cdot 10^8$, $2,8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно. Из рисунков видно, что доля тепловых нейтронов в интегральном спектре нейтронов составляет 0,57, доля эпитепловых нейтронов – 0,16, доля быстрых нейтронов – 0,27. Интенсивность плотности потока нейтронов по длине ГЭК уменьшается на два порядка.

Предварительные результаты по влиянию материального состава фильтров на пространственно-энергетическое распределение нейтронов на выходе горизонтального экспериментального канала исследовательского реактора ВВР-К приведены в [15].

В таблице 1 приведены результаты расчетов с постепенным формированием разработанного дизайна УФПН при его внешнем расположении. Конфигурация 1 соответствует распределению плотности потока нейтронов сразу за защитной заслонкой горизонтального канала реактора ВВР-К без устройства. Конфигурация 2 аналогична предыдущему варианту, только значения приведены для расстояния 600 мм от защитной заслонки (длина УФПН). Конфигурация 3 соответствует варианту, когда установлено УФПН с коллиматором, но в котором отсутствует фильтр. Конфигурация 4 – это конечный вариант, соответствующий установленному УФПН с коллиматором и фильтром. Расчеты показали, что использование сэн-

двич-экранов (фильтров) для получения близкого к рекомендуемому энергетическому распределению нейтронов и наличие коллиматора приводит к значительному снижению интенсивности нейтронов, что является недостаточным для БНЗТ.

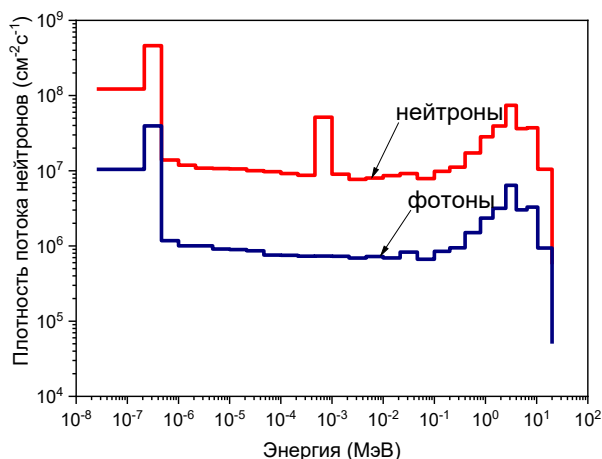


Рисунок 3. Энергетические спектры нейтронов и фотонов на выходе ГЭК

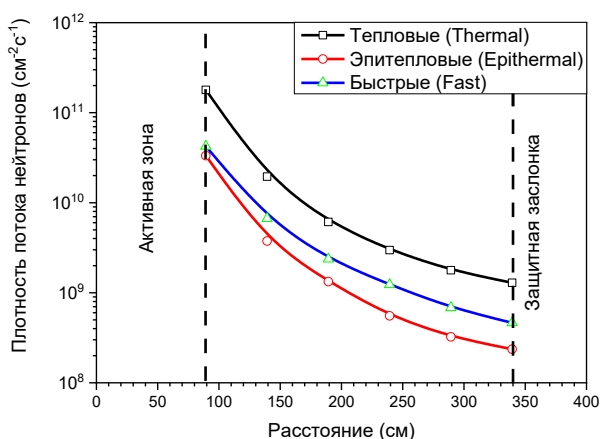


Рисунок 4. Распределение плотности потока нейтронов внутри ГЭК

Разработанное устройство формирования пучка нейтронов снижает долю тепловых нейтронов до 21%, эпитепловых — повышает до 73%, быстрых — снижает до 6% (при сравнении с конфигурацией 2). Из таблицы видно, что устройство, которое формирует наиболее приемлемое энергетическое распределение нейтронов в зоне облучения, снижает плотность потока нейтронов на порядок, так как оно достаточно больших размеров (длина 600 мм) и имеет сэндвич-фильтры.

Таблица 1. Энергетическое распределение плотности потока нейтронов на выходе УФПН

№ конф.	Конфигурация УФПН	Плотность потока нейтронов, см ² ·с ⁻¹		
		<0,5 эВ	0,5 эВ – 10 кэВ	> 10 кэВ
1	без устройства (за шибером)	7,7·10 ⁸	1,6·10 ⁸	3,3·10 ⁸
2	без устройства (на расстоянии 600 мм)	6,0·10 ⁸	6,0·10 ⁷	2,6·10 ⁸
3	с устройством (только коллиматор)	4,7·10 ⁸	1,2·10 ⁸	2,9·10 ⁸
4	с устройством (коллиматор и фильтр)	2,1·10 ⁷	7,0·10 ⁷	5,2·10 ⁶

Мощность поглощенной дозы гамма-излучения без УФПН составляет 10,4 мГр/с, а с УФПН — 1,8 мГр/с. На рисунке 5 приведено влияние толщины свинцового фильтра на гамма-компоненту реакторного излучения на выходе из УФПН. Из рисунка видно, что 50 мм свинцового фильтра является оптимальной толщиной, позволяющей снизить гамма-компоненту до $7 \cdot 10^{-11}$ Гр·см².

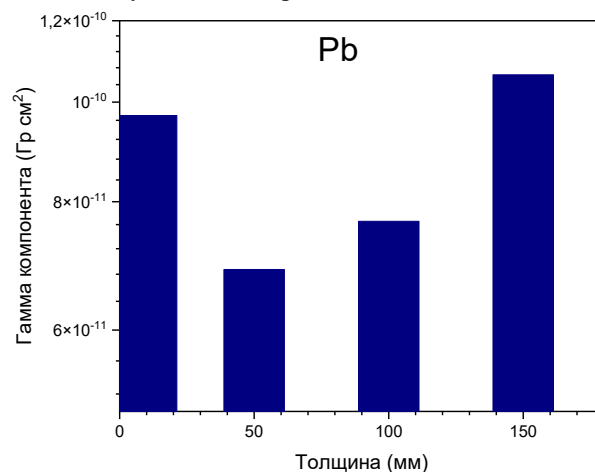


Рисунок 5. Зависимость мощности поглощенной дозы гамма-излучения от толщины свинцового фильтра

Таким образом, полученные радиационные характеристики пучка эпитепловых нейтронов горизонтального канала реактора ВВР-К являются близкими к рекомендуемыми МАГАТЭ значениям для применения в БНЗТ. Однако, в дальнейшем требуется оптимизация конструкции устройства формирования пучка нейтронов. Одним из вариантов оптимизации может быть перемещение УФПН внутрь горизонтального канала, ближе к активной зоне, что позволит нивелировать снижение интенсивности нейтронного потока при использовании сэндвич-экранов (как видно из рисунка 4 интенсивность потока нейтронов в начале горизонтального канала и в конце различаются на порядки). Еще одним вариантом оптимизации может быть изменение компоновки активной зоны реактора и создание внутриреакторного нейтронного канала с отсечением гамма-составляющей реакторного излучения. Кроме этого, следует рассмотреть возможность создания пучка нейтронов с преимущественно тепловым спектром для применения БНЗТ в приповерхностных случаях терапии. Такой вариант выглядит более достижимым с точки зрения выполнения рекомендаций МАГАТЭ [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан дизайн устройства формирования пучка нейтронов для горизонтального экспериментального канала реактора ВВР-К с внешним расположением (за защитной заслонкой). Проведено расчетное моделирование устройства методом Монте-Карло и определены его основные радиационные характеристики. В результате получен пучок нейтронов со следующими характеристиками:

- плотность потока эпитепловых нейтронов – $0,7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$;
- отношение плотности потока эпитепловых нейтронов к тепловым – 3,5;
- доля эпитепловых нейтронов – 0,73;
- отношение мощности поглощенной дозы гамма-излучения к плотности потока эпитепловых нейтронов – $0,7 \cdot 10^{-12} \text{ Гр} \cdot \text{см}^2$.

Полученные характеристики пучка нейтронов не полностью соответствуют рекомендуемому, однако, они являются близкими. В дальнейшем требуется оптимизация и/или доработка конструкции устройства формирования пучка нейтронов. Оптимизация может заключаться в перемещении УФПН внутрь горизонтального канала, ближе к активной зоне, а также изменении компоновки самой активной зоны. Поиск оптимальной конструкции УФПН и технических решений продолжается.

Финансирование

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке МЭ РК в рамках НТП «Развитие новых научных исследований в области радиационного материаловедения, конструкционных материалов, наноматериалов на исследовательском реакторе ВВР-К» (ИРН №BR20081011).

ЛИТЕРАТУРА // REFERENCES

1. Wang S, Zhang Z, Miao L and Li Y (2022) Boron Neutron Capture Therapy: Current Status and Challenges. *Front. Oncol.* 12:788770. <https://doi.org/10.3389/fonc.2022.788770>
2. Advances in boron neutron capture therapy. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2023. 433 p.
3. E. Bavarnegin, Y. Kasesaz; and F.M. Wagner Neutron beams implemented at nuclear research reactors for BNCT. *Journal of Instrumentation* Volume 12, May 2017 P05005 <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/05/P05005>
4. Moss, R.L. (1993). Review of Reactor-Based Neutron Beam Development for BNCT Applications. In: Soloway, A.H., Barth, R.F., Carpenter, D.E. (eds) *Advances in Neutron Capture Therapy*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2978-1_1
5. Kumada, H., Sakae, T. & Sakurai, H. Current development status of accelerator-based neutron source for boron neutron capture therapy // *EPJ Techn Instrum* 10, 18 (2023). <https://doi.org/10.1140/epjti/s40485-023-00105-5>
6. Postuma, I.; González, S.; Herrera, M.S.; Provenzano, L.; Ferrarini, M.; Magni, C.; Protti, N.; Fatemi, S.; Vercesi, V.; Battistoni, G.; et al. A Novel Approach to Design and Evaluate BNCT Neutron Beams Combining Physical, Radiobiological, and Dosimetric Figures of Merit // *Biology*. – 2021. – V. 10. – P. 174. <https://doi.org/10.3390/biology10030174>
7. Moss, R.L., Stecher-Rasmussen, F., Ravensberg, K., Constantine, G., Watkins, P. (1992). Design, Construction and Installation of an Epithermal Neutron Beam for BNCT at the High Flux Reactor Petten. In: Allen, B.J., Moore, D.E., Harrington, B.V. (eds) *Progress in Neutron Capture Therapy for Cancer*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3384-9_11
8. M. Monshizadeh, Y. Kasesaz, H. Khalafi, S. Hamidi MCNP design of thermal and epithermal neutron beam for BNCT at the Isfahan MNSR // *Progress in Nuclear Energy*. – 2015. – V. 83. – P. 427–432 <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.05.004>
9. Naonori Hu, Hiroki Tanaka, Ryo Kakino, Syuushi Yoshikawa, Mamoru Miyao, Kazuhiko Akita, Teruhito Aihara, Keiji Nihei & Koji Ono Improvement in the neutron beam collimation for application in boron neutron capture therapy of the head and neck region // *Scientific Reports*. – 2022. – V. 12. – P. 13778. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-17974-7>
10. Li G, Jiang W, Zhang L, Chen W and Li Q Design of Beam Shaping Assemblies for Accelerator-Based BNCT With Multi-Terminals // *Front. Public Health*. – 2021. – V. 9. – P. 642561. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2021.642561>
11. Hang, S., Tang, X., Shu, D. et al. Monte Carlo study of the beam shaping assembly optimization for providing high epithermal neutron flux for BNCT based on D–T neutron generator // *J Radioanal Nucl Chem*. – 2016. – V. 310. – P. 1289–1298. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5001-4>
12. A. Shaimerdenov, D. Sairanbayev, Sh. Gizatulin, A. Nessipbay, Zh. Bugubay, D. Nugumanov, S. Sakhiyev, WWR-K reactor LEU core design optimization for improving the experimental characteristics // *Annals of Nuclear Energy*. – 2024. – V. 195. – P. 110174. ISSN 0306-4549 <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2023.110174>
13. C.J. Werner, J.S. Bull, C.J. Solomon, et al., ‘MCNP6.2 Release Notes’, LA-UR-18-20808 (2018).
14. Brown DA, Chadwick MB, Capote R, Kahler AC, Trkov A, Herman MW end et. al. ENDF/B-VII.1 Nuclear Data for Science and Technology: Cross Sections, Covariances, Fission Product Yields and Decay Data. // *Nuclear Data Sheets*. – 2011. – V. 112. – P. 2887–2996
15. А.Ж. Несипбай Влияние материального состава фильтров на пространственно-энергетическое распределение нейтронов на выходе горизонтального экспериментального канала исследовательского реактора ВВР-К // *Physics. Astronomy Series / Серия Физика. Астрономия*. – 2024. № 149(4). С. 142–152. [Nessipbay, A. Influence of material composition of filters on spatial-energy distribution of neutrons at the outlet of the horizontal experimental channel of WWR-K Research Reactor // *Bulletin of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Physics. Astronomy series*, – 2024. – V. 149(4). – P. 142–152. (In Russ.)] <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2024-149-4-142-152>

**ССР-Қ РЕАКТОРЫНА НЕГІЗДЕЛГЕН БОР-НЕЙТРОНДЫ ТҮСІРУ ТЕРАПИЯСЫ
ҮШІН НЕЙТРОНДЫҚ СӘУЛЕНІ ПІШІНДЕУ ҚҰРЫЛҒЫСЫНЫҢ
МОНТЕ-КАРЛО СИМУЛЯЦИЯСЫ**

Ә. Ж. Нессіпбай, Д. С. Сайранбаев, Ш. Х. Гизатулин, Ә. А. Шаймерденов*

ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: aashaimerdenov@gmail.com*

Мақалада ССР-Қ реакторының көлденең арнасына арналған нейтрондар шоғырын қалыптастыру құрылғысының дизайны және оның сипаттамасы келтірілген. Нейтрондар шоғырын қалыптастыру құрылғысының Монте-Карло әдісімен есептелген модельдеу нәтижелері келтірілген. Құрылғының тиімділігі нейтрондық сипаттамалар тұрғысынан көрсетілген және алынған сипаттамалардың ұсынылған АЭХА-ның сәйкестігіне салыстырмалы талдау берілген.

Түйінді сөздер: *нейтрондар шоғыры, БНҰТ, нейтрондар шоғырын қалыптастыру құрылғысы, ССР-Қ реакторы, Монте-Карло.*

**MONTE CARLO SIMULATION OF A NEUTRON BEAM SHAPING ASSEMBLY
FOR BORON-NEUTRON CAPTURE THERAPY BASED ON THE WWR-K REACTOR**

A. Z. Nessipbay, D. S. Sairanbayev, Sh. Kh. Gizatulin, A. A. Shaimerdenov*

RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan

** E-mail for contacts: aashaimerdenov@gmail.com*

The article presents the design of a neutron beam shaping assembly designed for the horizontal beam of the WWR-K reactor and its description. The results of computational modeling by the Monte Carlo method of a neutron beam shaping assembly are presented. The effectiveness of the assembly in terms of neutron characteristics is shown and a comparative analysis of the compliance of the obtained characteristics with the recommended IAEA is given.

Keywords: *neutron beam, BNCT, beam shaping assembly, WWR-K reactor, Monte Carlo*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-179-184>

УДК: 574:556.53:539.16 (574.42)

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМЕ «ВОДА – ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ – РАСТЕНИЯ» МАЛЫХ РЕК ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА

**М. Т. Дюсембаева, Ф. Ф. Жамалдинов, А. Ж. Ташекова*, Н. В. Ларионова, К. Т. Жамалдинова,
Е. З. Шакенов, В. В. Колбин, С. Д. Смирнов, Н. К. Нургайсинова**

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

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

В статье представлены результаты исследования содержания естественных радионуклидов в различных объектах окружающей среды (вода, донные отложения, растения), отобранных в экосистемах девяти малых рек г. Риддера. Выявлено, что в большинстве случаев содержание радионуклидов не превышает нормативных показателей по радиационной безопасности. Рассчитана удельная эффективная активность для донных отложений и растений. Среднее значение удельной эффективной активности естественных радионуклидов в донных отложениях составило 107 Бк/кг, а в растениях – 73 Бк/кг, что ниже величины регламентированной нормами радиационной безопасности, при превышении которой возможно негативное влияние на живые организмы.

Ключевые слова: естественные радионуклиды, малые реки, вода, донные отложения, тростник южный, удельная эффективная активность.

ВВЕДЕНИЕ

Риддерский регион Восточно-Казахстанской области известен своей развитой горнодобывающей промышленностью, а также связанными с ней отраслями металлургии и машиностроения. При этом активная промышленная деятельность предприятий может оказывать значительное влияние на экологическое состояние региона, в частности на малые реки, подвергающиеся высокой антропогенной нагрузке.

По данным ежегодного мониторинга Казгидромета [1–3], малые реки г. Риддера (р. Брекса, р. Тихая, р. Ульба) характеризуются высоким уровнем загрязнения. Так, содержание ионов цинка в р. Брекса повсеместно превышает предельно допустимые концентрации. Однако существующая система контроля ограничивается лишь определением нескольких тяжелых металлов, а мониторинг ведется только на трех реках, что не позволяет получить полную картину загрязнения водных объектов. Более того, в условиях добычи и переработки полиметаллических и золотосодержащих руд существует высокая вероятность присутствия в водных экосистемах не только тяжелых металлов, но и повышенного содержания естественных радионуклидов (ЕРН).

Несмотря на наличие исследований, посвященных химическому составу воды [4–7] и биологическим аспектам [8], вопрос радионуклидного загрязнения остается практически не изученным. Предыдущие работы опирались на анализ ограниченного перечня тяжелых металлов, преимущественно с применением атомно-абсорбционной спектрометрии, без учета возможного радиационного загрязнения. При этом в рамках местного экологического мониторинга, выполняемого Казгидрометом, оцениваются только 15 химических элементов, из которых лишь 8 относятся к тяжелым металлам (Mn, Ni, Cr, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb), а данные по содержанию радионуклидов вовсе отсутствуют.

Учитывая, что горные породы являются естественным источником радионуклидов, а горнодобывающая деятельность может значительно изменять их распределение в окружающей среде, исследование радионуклидного состава водных экосистем приобретает особую актуальность. В связи с этим целью данной работы является радионуклидный анализ в системе «вода – донные отложения – растения» малых рек г. Риддера.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования

Исследования проводилось на следующих малых реках Риддерского региона Восточно-Казахстанской области: Брекса, Филипповка, Быструха, Журавлиха, Малая Журавлиха, Громотуха, Хариузовка, Тихая и Ульба. Данные реки подвергаются разной степени антропогенного воздействия. Так, за многолетнее функционирование горнопромышленного комплекса сброс очищенных сточных вод предприятий в г. Риддер осуществлялся в реки Филипповка, Быструха, Хариузовка, Тихая и Ульба [9]. Известны также случаи аварийных сбросов промышленных вод в малые реки г. Риддер из крупных горнодобывающих предприятий региона [10]. Реки Брекса, Журавлиха, Малая Журавлиха и Громотуха выбраны в качестве объектов, характеризующихся умеренным уровнем антропогенной нагрузки и низкой степенью воздействия внешних факторов как природного, так и техногенного происхождения.

Отбор проб

Отбор проб воды, донных отложений и доминантного вида растений производился в летнюю межень с 11 по 22 июля 2023. Пробы отбирались равномерно по длине водотоков преимущественно с шагом пробоотбора 2 км, а на р. Ульба с шагом пробоотбора 2, 5 и 15 км, охватывая верховья рек, средние их участки и устья. Всего было обследовано 39 створов.

Для точек отбора выбирались места промышленных выбросов и стоков, а также относительно чистые участки для проведения сравнительного анализа. Карта-схема отбора проб представлена на рисунке 1.

Пробы воды отбирались в соответствии с СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 [11], регламентирующими общие требования к отбору, транспортировке и хранению проб воды. Объем отобранной пробы воды составлял 10 л.

Пробы донных отложений отбирались в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 [12]. Масса каждой пробы составляла не менее 1 кг. Донные отложения упаковывались в полиэтиленовые пакеты для предотвращения загрязнения и потерь материала.

Отбор доминантного вида растений – тростника южного (*Phragmites australis*) производился отбором надземной части растения в первичной сырой массе порядка 500 г.

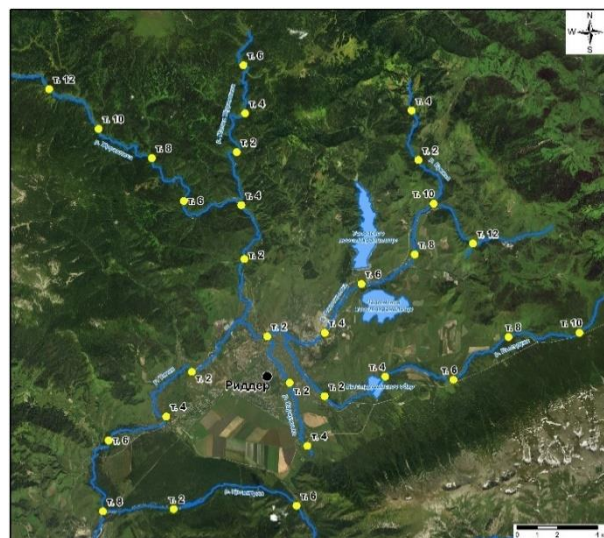
Подготовка проб

Перед проведением измерений пробы донных отложений и растений высушивались, измельчались, просеивались и озолялись для гомогенизации и обеспечения точности измерений счетного образца, а пробы воды концентрировались методом упаривания.

Дополнительно, подготовленные пробы выдерживались в герметичных контейнерах в течение 21 дня для достижения радиоактивного равновесия между радием и его дочерними продуктами распада.

Анализ радиоактивности

Определение радиоактивности в исследуемых образцах выполнялось гамма-спектрометрическим методом. Для проведения измерений использовался детектор на основе особо чистого германия, модель BE 3830 (MIRION), обладающий относительной эффективностью не хуже 34% с энергетическим разрешением 0,7 кэВ на энергии 122 кэВ и 1,7 кэВ на энергии 1332 кэВ (рисунок 2).



ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМЕ «ВОДА – ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ – РАСТЕНИЯ» МАЛЫХ РЕК ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА

Калибровка спектрометрического оборудования по эффективности регистрации проводилась с помощью стандартов IAEA-RGK, IAEA-RGTh, IAEA-RGU [13]. Для снижения фонового излучения использовалось экранирование детектора свинцовой защитой.

Определение активности гамма-излучающих радионуклидов в рядах урана и тория выполнялось исходя из предположения о достижении векового равновесия между дочерними и материнскими радионуклидами: ^{238}U – по ^{234}Th (63,3 кэВ), ^{226}Ra – по ^{214}Bi (609,3 кэВ), ^{232}Th – по ^{228}Ac (911,2 кэВ). Другие ЕРН оценивались по собственным гамма-линиям: ^{235}U (185,7, 143,8 и 163,4 кэВ), ^{40}K (1460,8 кэВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Среднее содержание ЕРН в воде малых рек находится ниже предела обнаружения используемого аппаратурно-методического обеспечения и на порядок

ниже уровня вмешательства согласно гигиеническим нормативам по обеспечению радиационной безопасности, действующим в Республике Казахстан [14]. Исключением являются точки 8 на реке Журавлиха и точки 16 и 18 на реке Ульба, где активность радия-226 составила 0,9; 0,9 и 0,7 Бк/кг соответственно. Эти данные требуют отдельного рассмотрения. Это может быть следствием воздействия техногенного фактора, обусловленного горнодобывающей деятельностью, переработкой полиметаллических и золотосодержащих руд – для р. Ульба. А для р. Журавлиха зафиксированное значение может быть связано с естественным источником радионуклидов – горными породами.

Результаты спектрометрического анализа воды малых рек представлены в таблице 1.

В таблице 2 представлен радионуклидный состав донных отложений малых рек г. Риддер.

Таблица 1. Среднее содержание гамма-излучающих радионуклидов в воде малых рек г. Риддер, Бк/кг

Название реки	^{40}K	^{232}Th	^{226}Ra	^{238}U	^{235}U
Филипповка (n=6)	<0,42	<0,04	<0,04	<0,27	<0,07
Быструха (n=5)	<0,34	<0,04	<0,04	<0,36	<0,08
Хариузовка (n=2)	<0,60	<0,08	<0,07	<0,70	<0,20
Брекса (n=2)	<0,30	<0,04	<0,04	<0,30	<0,10
Журавлиха (n=6)	<0,53	<0,06	<0,20	<0,47	<0,07
Малая Журавлиха (n=3)	<0,77	<0,09	<0,06	<0,67	<0,06
Громатуха (n=2)	<0,50	<0,07	<0,05	<0,45	<0,04
Тихая (n=4)	<0,55	<0,07	<0,05	<0,53	<0,05
Ульба (n=9)	<0,56	<0,06	<0,21	<0,43	<0,07
Среднее содержание в реках г. Риддера	<0,51	<0,06	<0,08	<0,46	<0,08
Уровень вмешательства [14]	—	0,2	0,49	3	2,9

Таблица 2. Содержание гамма-излучающих радионуклидов в донных отложениях малых рек г. Риддер, Бк/кг

Название реки	^{40}K	^{232}Th	^{226}Ra	^{238}U	^{235}U	$A_{\Sigma\text{ф}}$
Филипповка (n=6)	541* 430–630	34 22–45	23 17–29	32 23–54	2 1,0–4,0	113 84–129
Быструха (n=5)	454 340–540	32 17–61	18 10–31	32 18–51	5,1 2,4–18,0	98 70–157
Хариузовка (n=2)	633 600–660	46 40–50	28 24–31	37 27–48	4,2 2,6–5,8	141 133–151
Брекса (n=2)	460 370–550	31 25–43	19 15–24	29 20–37	3,0 2,0–4,6	99 83–113
Журавлиха (n=6)	525 330–740	23 14–41	18 13–22	23 15–39	2,9 1,8–4,2	93 76–121
Малая Журавлиха (n=3)	471 370–650	21 15–32	23 18–34	28 19–37	3,2 2,8–3,84	91 77–103
Громатуха (n=2)	603 430–710	35 31–39	25 21–29	30 26–34	2,9 2,3–3,2	121 103–132
Тихая (n=4)	536 420–630	28 10–47	19 8–28	33 15–72	3,3 1,8–7,1	102 71–141
Ульба (n=9)	570 450–680	32 14–56	24 13–51	33 12–60	2,9 1,6–3,9	115 83–169
Среднее содержание	532	31	22	31	3,3	107
Среднее по РК [15]	300	60	—	37	—	140
Медианное значение по миру [16]	400	30	35	30	—	108

* Примечание: числитель – среднее содержание, знаменатель – min-max.

**ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМЕ «ВОДА – ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ – РАСТЕНИЯ»
МАЛЫХ РЕК ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА**

Таблица 3. Содержание гамма-излучающих радионуклидов в тростнике южном, произрастающим в поймах малых рек г. Риддер, Бк/кг

Название реки	⁴⁰ K	²³² Th	²²⁶ Ra	²³⁸ U	²³⁵ U	A _{эфф}
Филипповка (n=6)	900* 590–1200	3,1 1,9–4,3	1,7 1,1–2,3	3,1 1,5–4,0	3,3 1,9–6,0	82 56–107
Быструха (n=5)	748 640–960	2,6 1,4–4,6	9,1 2,0–21,0	2,1 1,4–2,6	2,3 1,4–3,0	76 59–90
Хариузовка (n=2)	725 650–800	2,2 2,0–2,4	1,5 1,5–1,5	2,0 1,8–2,2	2,2 2,1–2,3	66 59–73
Брекса (n=2)	570 520–620	2,3 1,8–2,8	3,15 2,2–4,1	2,8 2,0–3,5	2,3 1,8–2,8	55 50–59
Журавлиха (n=6)	675 530–1100	2,7 1,8–3,8	1,5 1,0–2,0	3,0 1,4–6,0	1,7 1,1–2,1	63 54–97
Малая Журавлиха (n=3)	557 330–720	2,5 1,9–3,0	14 12–16	1,9 1,7–2,1	2,0 1,7–2,4	64 43–81
Громатуха (n=2)	970 740–1200	4,3 3,9–4,7	20 14–26	2,35 2,1–2,6	2,35 2,1–2,6	108 95–121
Тихая (n=4)	733 550–1000	4,0 1,5–7,2	1,5 1,0–1,7	2,4 1,3–3,5	2,1 1,4–2,5	69 55–96
Ульба (n=9)	806 500–1300	3,3 1,6–7,0	1,8 1,1–2,5	2,9 2,0–4,2	2,4 1,5–3,6	75 47–117
Среднее содержание	758	3,1	4,6	2,6	2,3	73

* Примечание: числитель – среднее содержание, знаменатель – min-max.

Содержания ЕРН в донных отложениях различных рек сопоставимы между собой в пределах стандартного отклонения. Концентрации природных радионуклидов в донных отложениях варьируются в следующих диапазонах: ⁴⁰K – от 330 до 740 Бк/кг, ²³²Th – от 10 до 61 Бк/кг, ²²⁶Ra – от 8 до 51 Бк/кг, ²³⁸U – от 12 до 72 Бк/кг, ²³⁵U – от 1,0 до 18,0 Бк/кг. Содержание ²³²Th и ²²⁶Ra соответствует среднему значению по республике и медианному значению по миру, тогда как содержание ⁴⁰K превышает его.

Дополнительно по содержанию ЕРН оценивалась удельная эффективная активность, согласно выражению:

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1,31A_{Th} + 0,085A_K$$

где A_{Ra}, A_{Th}, A_K – удельные активности радионуклидов ²²⁶Ra, ²³²Th и ⁴⁰K соответственно, выраженные в Бк/кг.

Среднее значение удельной эффективной активности ЕРН в донных отложениях, определяемой с учетом их биологического воздействия на организм, составило 107 Бк/кг, что в 3,5 раза ниже величины, регламентированной нормами радиационной безопасности (≤370 Бк/кг), при превышении которой возможно негативное влияние на живой организм [14].

В качестве биоиндикатора загрязнения в исследовании использовался доминантный вид растений, произрастающих в пойме рек – тростник южный. Результаты гамма-спектрометрических измерений содержания ЕРН в пробах тростника южного представлены в таблице 3.

В большинстве образцов растений найден ⁴⁰K, превышающий удельное содержание в донных отложениях. Содержание ²²⁶Ra и ²³²Th в среднем в 5–10 раз ниже, чем в почвах, что свидетельствует о слабом накоплении этих радионуклидов. Концентрации природных радионуклидов в растениях варьируются в

следующих диапазонах: ⁴⁰K – от 330 до 1300 Бк/кг, ²³²Th – от 1,4 до 7,2 Бк/кг, ²²⁶Ra – от 1 до 26 Бк/кг, ²³⁸U – от 1,3 до 6,0 Бк/кг, ²³⁵U – от 1,1 до 6,0 Бк/кг. В целом можно составить ряды по удельной активности радионуклидов в вегетативной массе растений: ⁴⁰K > ²²⁶Ra ≥ ²³²Th.

Среднее значение удельной эффективной активности ЕРН в растениях составляет 73 Бк/кг, что существенно ниже установленного нормативного предела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенного исследования определены уровни содержания естественных радионуклидов в системе «вода – донные отложения – растения» малых рек г. Риддера.

Результаты анализа показали, что содержание ЕРН в воде находится ниже предела обнаружения используемых методов и существенно ниже уровня вмешательства, установленного нормами радиационной безопасности Республики Казахстан.

В донных отложениях содержание ЕРН находится на уровне фоновых значений для Казахстана. Радионуклидный состав доминантного вида растений в изучаемом регионе содержит численные значения природных радионуклидов, среди которых наиболее значимым являются ⁴⁰K.

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии значимого радионуклидного загрязнения водных объектов региона, однако выявленные локальные аномалии указывают на необходимость более детального мониторинга с учетом сезонных изменений. Дополнительные исследования должны быть направлены на выявление потенциальных источников поступления радионуклидов в водные экосистемы, а также на оценку их возможного влияния на живые организмы и биогеохимические процессы в регионе.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR24792713), а также грантового финансирования АР19576259 «Экологическая оценка малых рек как показатель трансформации геосистем горнодобывающих районов Восточного Казахстана».

ЛИТЕРАТУРА

1. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2019 год. Министерство экологии, геологии и природных ресурсов Республики Казахстан РГП Казгидромет. Департамент экологического мониторинга – Нур-Султан, 2019. – 372 с.
2. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды по Восточно-Казахстанской и Абайской областям за 2022 год. Министерство экологии, геологии и природных ресурсов Республики Казахстан. Филиал РГП Казгидромет по ВКО – Усть-Каменогорск, 2022. – 470 с.
3. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды по Восточно-Казахстанской и Абайской областям за 2023 год. Министерство экологии, геологии и природных ресурсов Республики Казахстан. Филиал РГП Казгидромет по ВКО – Усть-Каменогорск, 2023. – 364 с.
4. Beiseyeva G, Abuduwali J. Migration and accumulation of heavy metals in disturbed landscapes in developing ore deposits, East Kazakhstan / G Beiseyeva, J. Abuduwali // Journal of Arid Land. – 2013. – Vol. 5. – P. 180-187. – <https://doi.org/10.1007/s40333-013-0160-4>.
5. Батралина Н.Ж. Состояние водных ресурсов Восточно-Казахстанской области // Гигиена труда и медицинская экология, 2016. – № 4. – С. 34–40.
6. Кызылтаева Т.А., Хантурина Г.Р., Сейткасымова Г.Ж., Федорова И.А., Батралина Н.Ж. Эколого-химическая оценка водных ресурсов территорий, прилегающих к техногенной зоне // Медицина труда и экология человека, 2016. – № 2. – С. 20–24.
7. Dyussembayeva M., Tasheikova A., Shakenov Y., Kolbin V., Nurgaisinova N., Mamyrbayeva A., Abisheva M. Distribution characteristics and assessment of the content of heavy metals in small rivers of the Ulba riv. basin in the mining regions of East Kazakhstan / RCS Advances. – 2025. – Vol. 15. – art. 11034. <https://doi.org/10.1039/d5ra00801h>
8. Yanygina L.V. Caddisfly assemblages in metal contaminated rivers of the Tikhaya Basin, East Kazakhstan / L.V. Yanygina, A.A. Evseeva // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2019. – Vol. 102. – P. 316–322. – <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02561-w>.
9. Проект нормативов предельно допустимых сбросов (ПДС) загрязняющих веществ, поступающих в водные объекты со сточными водами Риддерского металлургического комплекса (РМК) ТОО «Казцинк» ТОО «СП ВЕКТОР». – Усть-Каменогорск. 2019. – 85 с.
10. Гуслякова Н. Г. Техногенное загрязнение поверхностных и подземных вод города Риддер в районе промышленных узлов и способы его обезвреживания: диссертация на соискание ученой степени магистра по спец. 6N0731 – Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды. – Усть-Каменогорск, 2010. – 125 с.
11. СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 ВОДА. Общие требования к отбору проб. // https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=30015812
12. ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность». URL: https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=37927607&show_di=1&pos=3;-88#pos=3;-88
13. Международное агентство по атомной энергии. Сертифицированные эталонные материалы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://analytical-reference-materials.iaea.org/certified-reference-materials>
14. Министерство здравоохранения Республики Казахстан. Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 2 августа 2022 года № ҚР ДСМ-71 «Об утверждении гигиенических нормативов к обеспечению радиационной безопасности». URL: <https://adilet.zan.kz>
15. Учебно-методическое руководство по радиозащите и обращению с радиоактивными отходами для условий Казахстана. – Алматы: ОАО «Волковгеология», 2002. – 304 с.
16. UNSCEAR. Sources, effects and risks of ionizing radiation. Report to the General Assembly, with annexes. – New York: United nations publication, 2000. – 659 p.

REFERENCES

1. Information bulletin on the state of the environment of the Republic of Kazakhstan for 2019. Ministry of Ecology, Geology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan RSE “Kazhydromet”. Department of Environmental Monitoring – Nur-Sultan city, 2019. 372 p.
2. Information bulletin on the state of the environment in East Kazakhstan and Abai regions for 2022. Ministry of Ecology, Geology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan. Branch office: RSE “Kazhydromet” in East Kazakhstan region – Ust-Kamenogorsk, 2022– 470 p.
3. Information bulletin on the state of the environment in East Kazakhstan and Abai regions for 2023. Ministry of Ecology, Geology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan. Branch office: RSE ‘Kazhydromet’ in East Kazakhstan region – Ust-Kamenogorsk, 2023. – 364 p.
4. Beiseyeva G, Abuduwali J. Migration and accumulation of heavy metals in disturbed landscapes in developing ore deposits, East Kazakhstan / G Beiseyeva, J. Abuduwali // Journal of Arid Land. – 2013. – Vol. 5. – P. 180–187. – <https://doi.org/10.1007/s40333-013-0160-4>
5. N. Batralina. The state of water resources in the East Kazakhstan region // Occupational Hygiene and Medical Ecology, 2016, No. 4, pp. 34-40.
6. T. Kyzyltaeva, G. Khanturina, G. Seitkasymova, I. Fedorova, N. Batralina. Ecological and chemical assessment of water resources of territories adjacent to the man-made zone // Occupational Medicine and Human Ecology, 2016, No. 2, pp. 20-24.
7. Dyussembayeva M, Tasheikova A, Shakenov Y, Kolbin V, Nurgaisinova N., Mamyrbayeva A., Abisheva M. Distribution characteristics and assessment of the content of heavy metals in small rivers of the Ulba riv. basin in the mining regions of East Kazakhstan / RCS Advances, 2025, 15, 11034. <https://doi.org/10.1039/d5ra00801h>

8. Yanygina LV. Caddisfly assemblages in metal contaminated rivers of the Tikhaya Basin, East Kazakhstan / L.V. Yanygina, A.A. Evseeva // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2019. – Vol. 102. – P. 316–322. – <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02561-w>
9. Project of standards for maximum permissible discharges of pollutants entering water bodies with wastewater from the Ridder Metallurgical Complex (RMK) of “KAZZINC” LLP, “SP VECTOR” LLP. – Ust-Kamenogorsk. 2019. – 85 p.
10. Guslyakova N. G. Technogenic pollution of surface and groundwater in the city of Ridder in the area of industrial hubs and methods of its neutralization: dissertation for a master's degree in specialty 6N0731 – Life safety and environmental protection. – Ust-Kamenogorsk, 2010. – 125 p.
11. ST RK GOST R 51592-2003 WATER. General requirements to sampling. // https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=30015812
12. GOST 17.1.5.01-80 ‘Nature conservation. The hydrosphere. General requirements for sampling sediments from water bodies for pollution analysis. URL: https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=37927607&show_di=1&pos=3;-88#pos=3;-88
13. International Atomic Energy Agency. Certified Reference Materials [Electronic resource]. – Access mode: <https://analytical-reference-materials.iaea.org/certified-reference-materials>
14. Ministry of Health of the Republic of Kazakhstan. The order of the Minister of Health of the Republic of Kazakhstan dated August 2, 2022 No. MH RK-71 “On approval of health standards for radiation safety”. URL: <https://adilet.zan.kz>
15. Educational and methodical manual on radioecology and radioactive waste management for the conditions of Kazakhstan. – Almaty: JSC “Volkovgeology”, 2002. 304 p.
16. UNSCEAR. Sources, effects and risks of ionizing radiation. Report to the General Assembly, with annexes. – New York: United nations publication, 2000. – 659 p.

ШЫҒЫС ҚАЗАҚСТАННЫҢ КІШІ ӨЗЕНДЕРІНІҢ «СУ – ТҮБІНДЕГІ ШӨГІНДІЛЕР – ӨСІМДІКТЕР» ЖҮЙЕСІНДЕГІ ТАБИҒИ РАДИОНУКЛИДТЕРДІҢ ҚҰРАМЫН БАҒАЛАУ

М. Т. Дюсембаева, Ф. Ф. Жамалдинов, А. Ж. Ташекова*, Н. В. Ларионова, К. Т. Жамалдинова, Е. З. Шакенов, В. В. Колбин, С. Д. Смирнов, Н. К. Нургайсина

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

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

Мақалада Риддер қаласындағы тоғыз кіші өзеннің экожүйесінде іріктеліп алынған қоршаған ортаның түрлі объектілеріндегі (су, түптік шөгінділер, өсімдіктер) табиғи радионуклидтердің құрамын зерттеу нәтижелері келтірілген. Көп жағдайда радионуклидтердің құрамы радиациялық қауіпсіздік бойынша нормативтік көрсеткіштерден аспайтыны анықталды. Түптік шөгінділер мен өсімдіктер үшін нақты тиімді белсенділік есептелген. Табиғи радионуклидтердің меншікті тиімді белсенділігінің орташа мәні түптік шөгінділерде – 107 Бк/кг, ал өсімдіктерде – 73 Бк/кг құрады, бұл радиациялық қауіпсіздік нормаларымен регламенттелген шамадан төмен, одан асып кеткен кезде тірі организмдерге теріс әсер етуі мүмкін.

Түйін сөздер: табиғи радионуклидтер, су, түбі шөгінділер, оңтүстік қамыс, кіші өзендер, тиімді меншікті белсенділік.

ASSESSMENT OF THE NATURAL RADIONUCLIDE COMPOSITION IN THE “WATER – SEDIMENTS – PLANTS” SYSTEM OF SMALL RIVERS OF EASTERN KAZAKHSTAN

M. T. Dyusembayeva, F. F. Zhamaldinov, A. Zh. Tasheкова*, N. V. Larionova, K. T. Zhamaldinova, Ye. Z. Shakenov, V. V. Kolbin, S. D. Smirnov, N. K. Nurgaisinova

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

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

The article presents the results on content of natural radionuclides in various environmental objects (water, sediments, plants) collected from the ecosystem of nine small rivers in Ridder city. It has been revealed that in most cases the content of radionuclides does not exceed the standard values for radiation safety. The activity effective concentration for sediments and plants is calculated. The average value of the activity effective concentration of natural radionuclides in sediments was 107 Bq/kg, and in plants – 73 Bq/kg, which is lower than the value regulated by radiation safety standards, exceeding which may have a negative impact on living organisms.

Keywords: natural radionuclides, water, bottom sediments, southern reed, small rivers, activity effective concentration.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-185-193>

УДК 04.652.4:550.34

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ СИЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ, ЗАФИКСИРОВАННЫХ СТАНЦИЯМИ СЕТИ НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Е. Г. Бижанов*, Д. Д. Гордиенко, Э. А. Исағали, Н. Н. Михайлова

Филиал «Институт геофизических исследований» РГП НЯЦ РК, Алматы, Казахстан

* E-mail для контактов: byerz100@mail.ru

В статье представлены результаты разработки и внедрения базы данных сильных движений на территории Казахстана, зарегистрированных станциями сети Национального ядерного центра Республики Казахстан. На основе анализа ключевых требований к хранению и обработке сейсмических данных предложена архитектура базы данных, реализованная с использованием СУБД PostgreSQL и сопутствующего клиентского приложения на языке программирования Python, с применением дополнительных библиотек обработки и визуализации данных. Подробно описаны функциональные возможности, обеспечивающие эффективную работу с данными. Обоснована значимость и актуальность разработанной базы данных для решения задач оценки сейсмической опасности и сейсмостойкого проектирования. Определены перспективные направления развития базы данных, включая расширение функционала клиентского приложения и интеграцию с другими платформами.

Ключевые слова: Python, Streamlit, PostgreSQL, база данных, база данных сильных движений.

ВВЕДЕНИЕ

Для сейсмостойкого строительства первостепенное значение имеет информация о сейсмических колебаниях при сильных землетрясениях. Информация, получаемая станциями сильных движений, является, по существу, «мостом» между сейсмологией и сейсмостойким строительством. Записи сильных землетрясений служат основой для правильного задания сейсмических воздействий при расчете сейсмических нагрузок на здания и сооружения. Статистика накопленных данных по сильным движениям позволяет создавать семейства воздействий в форме временных цифровых рядов для создания специальных строительных кодов (строительных норм и правил для строительства в сейсмических районах), по которым производится задание сейсмических нагрузок в конкретном районе сейсмоактивной территории. Как правило, сильные движения регистрируются в форме акселерограмм сейсмических колебаний, наиболее полным и удобным для строителей виде учета воздействий.

В базе данных собраны и систематизированы результаты определения параметров записей сильных движений, наиболее важные для строителей. Это максимальные ускорения колебаний и максимальные колебательные скорости с соответствующими значениями доминантных периодов. Дано описание характеристик землетрясений, при которых получены данные параметры. Приведены полные сведения о станциях регистрации сильных движений на территории Республики Казахстан. Дополнительную информацию о станциях сейсмической сети НЯЦ можно получить на веб-сайте [1].

Научная новизна исследования состоит в следующем. Создана база данных, сочетающая в себе:

- уникальную информацию, полученную в результате углублённой обработки записей сильных движений,

- и программное обеспечение, позволяющее эффективное хранение, редактирование, визуализацию и анализ данных.

Такое сочетание обеспечивает принципиально новые возможности при работе с объёмными массивами сейсмологических данных и позволяет выполнять количественную оценку параметров сейсмических воздействий с высокой степенью достоверности и оперативности. Разработка ориентирована на практическое использование при решении задач оценки сейсмической опасности и сейсмостойкого проектирования.

МАТЕРИАЛЫ И СРЕДСТВА

Объектом исследования в настоящей работе является база данных сильных движений. База данных, включающая интерактивное клиентское приложение, предназначена для загрузки, хранения, систематизации и анализа данных о сильных землетрясениях, повлекших за собой сильные движения грунта и зарегистрированных на территории Казахстана в период с 2006 по 2024 годы. Этот материал содержит сведения о 411 сейсмических событиях, зафиксированных на 47 станциях наблюдения. В базу данных включены параметры максимальных ускорений и скоростей колебаний, доминантные периоды, метаданные о землетрясениях и станциях, а также 679 акселерограмм в различных (текстовых, графических и сейсмических) форматах общим объемом порядка 700 Мб. Вся обработка записей сильных движений, определение параметров акселерограмм проведено по программе [2]. Пример анализа количественных параметров сильных движений для одного из сейсмоактивных районов – Восточного Казахстана – представлен в работе [3].

Создание базы данных включает в себя несколько этапов:

- *Анализ предметной области*: изучение предметной области, сбор требований от пользователей, определение объемов и типов данных, определение ограничений и условий использования базы данных;
- *Концептуальное проектирование*: построение ER-диаграммы (сущность-связь), определение основных сущностей, определение связей между сущностями, выявление атрибутов сущностей;
- *Логическое проектирование*: преобразование концептуальной модели в логическую модель (реляционную), проектирование таблиц: поля, типы данных, первичные и внешние ключи, нормализация (устранение избыточности и аномалий), установка ограничений;
- *Физическое проектирование*: реализация логической модели в СУБД PostgreSQL на практике, заполнение реальными данными;
- *Разработка пользовательского графического интерфейса* для взаимодействия с базой данных, реализованного в виде веб-интерфейса;
- *Тестирование* корректности работы всех пользовательских запросов, проверка ограничений, целостности данных и анализ производительности;
- *Развертывание* в рабочей среде, создание пользовательской документации.

В рамках проектирования и реализации базы данных сильных движений были определены и реализованы следующие ключевые требования:

- *Конвертация исходных данных и их загрузка в базу данных сильных движений*. На начальном этапе исходные данные были представлены в формате .docx. С целью автоматизации и оптимизации процессов загрузки исходных данных в базу данных они были конвертированы в формат .csv, что позволило интегрировать их с использованием соответствующих библиотек языка программирования Python.
- *Обновление записей*. База данных поддерживает возможность модификации уже внесённых записей. Это позволяет своевременно актуализировать информацию в базе данных, отражая происходящие изменения и обеспечивая высокую степень достоверности представленных сведений.
- *Вставка записей*. Реализован механизм эффективной вставки новых данных, направленный на расширение информационного содержания базы данных. Данный функционал обеспечивает последовательное накопление сведений о событиях и способствует поддержанию её актуальности.
- *Извлечение записей*. Обеспечено двустороннее представление данных: в табличной форме в пользовательском веб-интерфейсе и в виде экспортируемого файла формата .csv, предназначенного для последующего анализа и обработки.
- *Удаление записей*. Для поддержания целостности и структурной упорядоченности базы данных реализована функция удаления нерелевантных или ошибочных записей. Это позволяет устранить ин-

формационный шум и повысить качество последующего анализа.

- *Фильтрация записей*. В базу данных внедрён функционал фильтрации записей по различным параметрам. Данная возможность существенно упрощает навигацию по базе данных и способствует выполнению целенаправленного анализа информации.
- *Поиск записей*. Разработан модуль выборочного поиска, ориентированный на извлечение данных по заданным столбцам таблицы. Это обеспечивает оперативный доступ к информации о конкретных событиях и позволяет использовать систему в контексте прикладных исследовательских задач.
- *Пользовательский интерфейс*. Особое внимание уделено разработке интуитивно понятного графического интерфейса, обеспечивающего удобство работы конечных пользователей. Интерфейс способствует эффективному взаимодействию с функциональными модулями базы данных и обеспечивает доступ к основным операциям управления данными.

База данных состоит из следующих сущностей, каждая из которых представляет собой отдельную категорию данных, важную для его функционирования:

- *Землетрясения (sm_earthquake)*. Сущность sm_earthquake представляет собой центральную таблицу базы данных, содержащую ключевую информацию о зарегистрированных сейсмических событиях. В данной сущности хранятся следующие атрибуты: уникальный идентификатор записи, уникальный идентификатор события, дата и время его возникновения, географические координаты (широта и долгота), глубина очага, значения магнитуд по различным шкалам (mb, mr_v, Mw), энергетический класс, названия сейсмостанций, зафиксировавших событие, а также параметры интенсивности, пиковых ускорений, скоростей и периодов колебаний. Эти характеристики являются основой для дальнейшего анализа и оценки воздействия землетрясений.
- *Хэши файлов (sm_hashdfile)*. Сущность sm_hashdfile предназначена для хранения контрольной информации, обеспечивающей идентификацию и целостность файлов, связанных с сейсмическими событиями. Основными атрибутами данной сущности являются: уникальный идентификатор записи (id), хэш-суммы, вычисленные по содержимому файлов с использованием криптографического алгоритма, а также наименования соответствующих файлов. Использование хэш-функций позволяет контролировать подлинность и неизменность данных на этапе хранения и обработки.
- Связь между сущностями sm_earthquake и sm_hashdfile реализуется посредством внешнего ключа sm_hashdfile_id в таблице sm_earthquake, ссылающегося на соответствующую запись из таблицы sm_hashdfile. Данный механизм обеспечивает контроль корректности загрузки файлов, необходимых

для наполнения и обновления таблицы `sm_earthquake`. Импорт данных из файлов в основную таблицу сейсмических событий осуществляется при определенных условиях после проверки двух параметров — имени файла и его хэш-суммы, предварительно вычисленной и сохранённой в таблице `sm_hashdfile`. Это обеспечивает верификацию и целостность поступающих данных.

В соответствии с ключевыми требованиями пользователей были разработаны механизмы обработки данных, реализованные в виде отдельных функциональных модулей, которые представлены в формате файлов с расширением `.py`. Каждый модуль отвечает за выполнение специфических задач, что обеспечивает модульность, расширяемость и удобство сопровождения программного обеспечения. Внутренняя структура каждого модуля представлена функциями, обеспечивающими поэтапную реализацию заложенной логики обработки.

База данных реализована в виде веб-интерфейса с использованием следующих основных инструментов:

- Python (ver. 3.12) – основной язык программирования) [4];
- Streamlit (ver. 1.36) – фреймворк для визуализации и взаимодействия;
- PostgreSQL (ver. 16.2) – система хранения данных.

Обоснование выбора инструментов.

1. Streamlit (Python-фреймворк для интерфейса).

Streamlit был выбран для создания пользовательского интерфейса благодаря следующим преимуществам:

- Простота разработки – позволяет создавать интерактивные веб-интерфейсы на Python без необходимости знания HTML/CSS/JavaScript;
- Быстрое прототипирование – готовые компоненты (графики, таблицы, фильтры) можно добавлять в код буквально несколькими строками;
- Интеграция с научными библиотеками – отлично работает с Pandas, Matplotlib и другими инструментами анализа данных;
- Автоматическое обновление – интерфейс мгновенно реагирует на изменения в коде или данных.

Альтернативы (Django, Flask) требуют больше времени на настройку и дополнительных знаний, что избыточно для задач данного проекта, где ключевая цель – удобная визуализация данных [6].

2. PostgreSQL (система управления базами данных). Выбор PostgreSQL обусловлен её характеристиками:

- Надёжность – поддержка транзакций и резервного копирования гарантирует сохранность данных;
- Производительность – эффективно обрабатывает сложные запросы и большие объёмы данных;

– Гибкость – поддерживает разнообразные типы данных (текст, числа, геоанные, JSON) и позволяет создавать пользовательские функции;

– Многопользовательский режим – корректно работает при одновременном доступе многих пользователей.

Альтернативы:

– SQLite – слишком прост для веб-интерфейса, не поддерживает многопользовательский доступ.

– MySQL – уступает PostgreSQL в возможностях аналитики и работе со сложными данными.

– MongoDB (NoSQL) – не подходит, так как проект требует чёткой структуры данных и сложных связей между таблицами.

PostgreSQL обеспечивает оптимальный баланс между мощностью, удобством и совместимостью с Python-экосистемой [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных работ были выполнены ключевые требования к базе данных сильных движений. Была создана полнофункциональная система для хранения и анализа сейсмических данных, охватывающая ключевые аспекты работы с информацией о сильных движениях, зарегистрированных на территории Республики Казахстан. Ниже представлены основные достижения, а также анализ полученных результатов.

Архитектура базы данных

Вся логика взаимодействия пользователя с данными (рисунок 1) реализована через графический интерфейс, позволяющий проводить интерактивную фильтрацию, поиск, экспорт и визуализацию сейсмической информации.

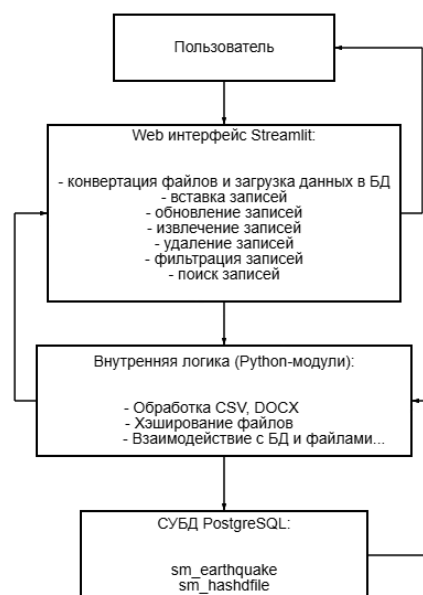


Рисунок 1. Архитектура базы данных

Логическая модель базы данных представлена на рисунке 2.

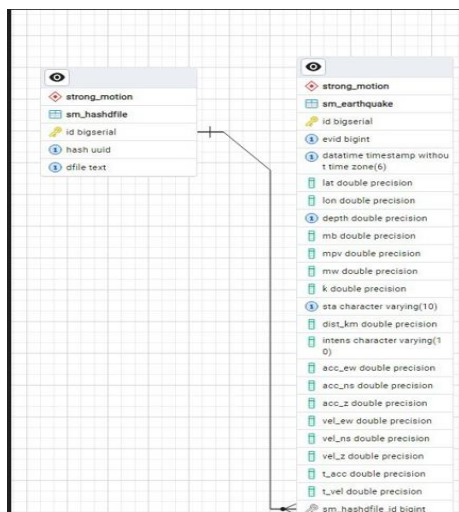


Рисунок 2. Логическая модель базы данных сильных движений

Описание интерфейса базы данных:

1. **Основная страница.** Здесь лаконично описываются все функции базы данных (рисунок 3).

2. **Загрузка и конвертация данных.** Приложение поддерживает загрузку файлов в формате '.docx' с последующей конвертацией в '.csv'. Для предотвращения дублирования данных реализован механизм проверки уникальности на основе хэш-сумм и названий файлов. Алгоритм обработки включает четыре возможных сценария:

1) **Новые данные** – загружаются в систему (рисунок 4).

2) **Дубликаты** – исключаются из обработки (рисунок 5).

3) **Обновленные файлы** – заменяют предыдущие версии.

4) **Переименованные файлы** – идентифицируются по хэш-сумме и не загружаются повторно.



Рисунок 3. Основная страница базы данных

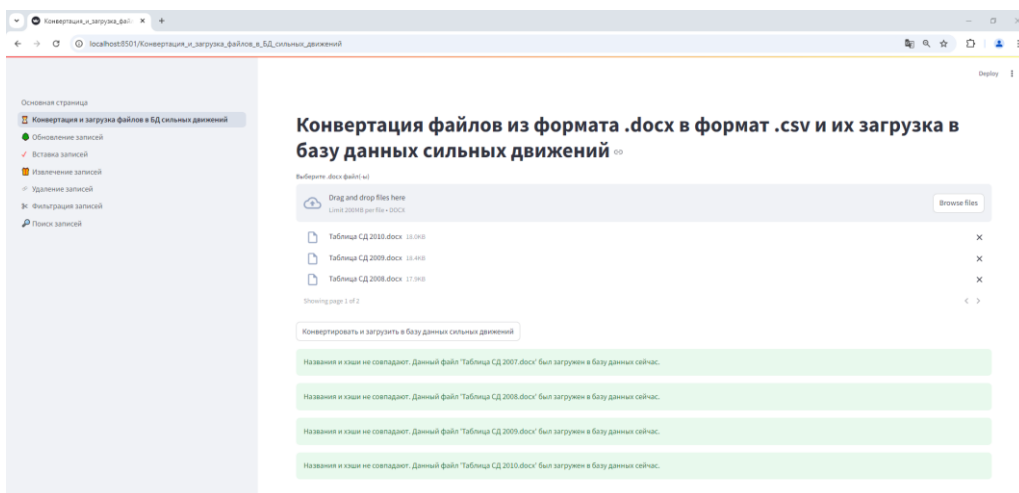


Рисунок 4. Загрузка нового файла в базу данных сильных движений

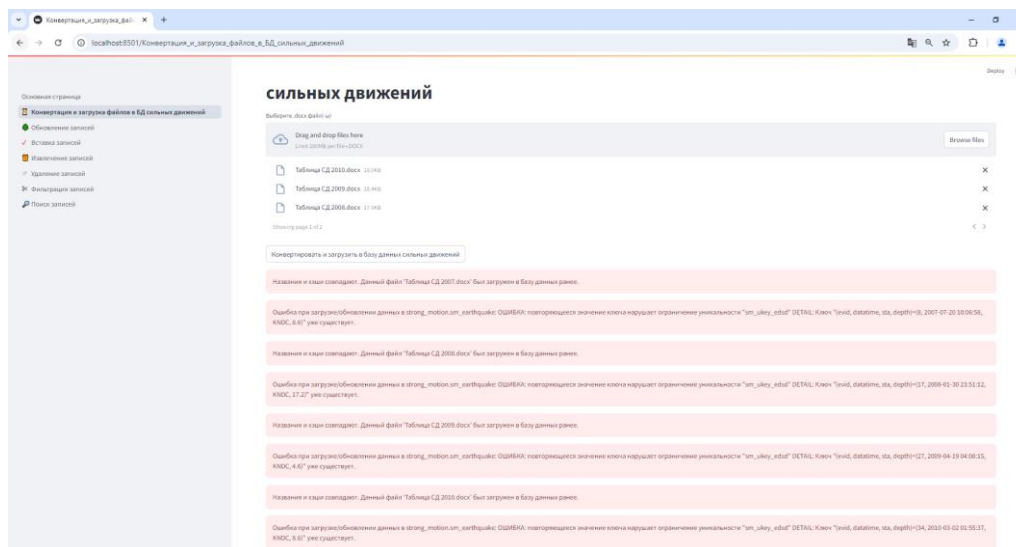


Рисунок 5. Файл, который был ранее загружен в базу данных сильных движений

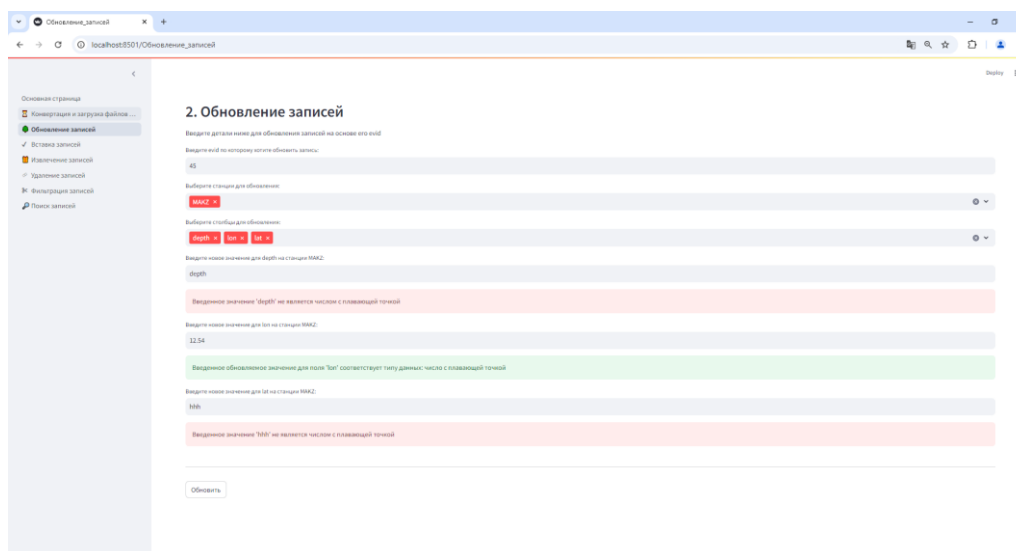


Рисунок 6. Обновление записей в базе данных сильных движений

3. **Управление записями.** Для модификации данных в базе реализованы следующие функции:

- Обновление записей – изменение параметров событий с проверкой типов данных (рисунок 6).
- Добавление записей – вставка новых событий с проверкой типов данных и обязательным указанием ключевых полей 'evid', 'datetime', 'sta', 'dist km' для обеспечения уникальности записи (рисунок 7).
- Удаление записей – поддерживается как удаление всего события, так и отдельных станций с предварительной проверкой на наличие перед удалением (рисунок 8 и 9).

4. **Фильтрация и визуализация.** Приложение предоставляет инструменты для динамической фильтрации данных с возможностью настройки условий отбора. Результаты отображаются в виде интерактивной карты, где события представлены точками с воз-

можностью просмотра деталей при наведении курсора (рисунок 10).

5. **Поиск и экспорт данных.** Поиск выполняется по точному соответствию в заданных столбцах (рисунок 11), а извлеченные данные могут быть сохранены в формате '.csv' для дальнейшего анализа или отображены в самом приложении (рисунок 12).

Сама база данных демонстрирует высокую эффективность при работе с большими массивами сейсмических данных. Ключевые преимущества:

- **Гибкость** – поддержка различных операций с данными.
- **Наглядность** – интерактивная визуализация на карте.
- **Автоматизация** – проверка типов данных и уникальности записей.

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ СИЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ, ЗАФИКСИРОВАННЫХ СТАНЦИЯМИ СЕТИ НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

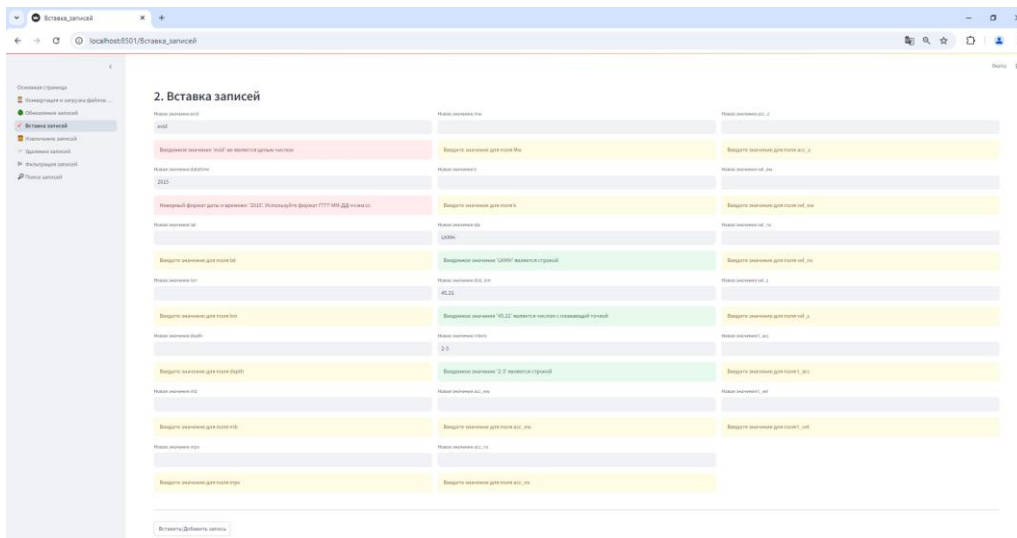


Рисунок 7. Добавление записи в базу данных сильных движений

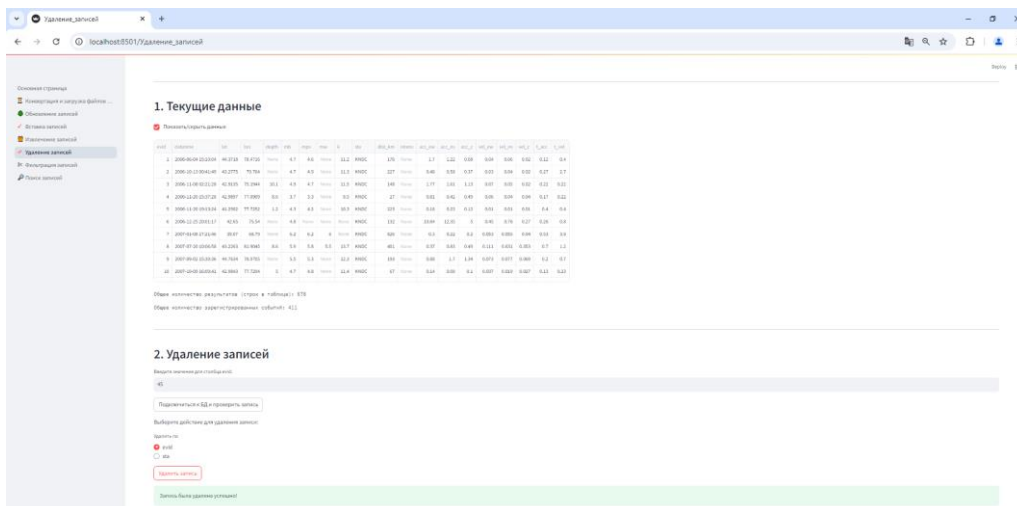


Рисунок 8. Удаление записей по событию (столбцу evid)

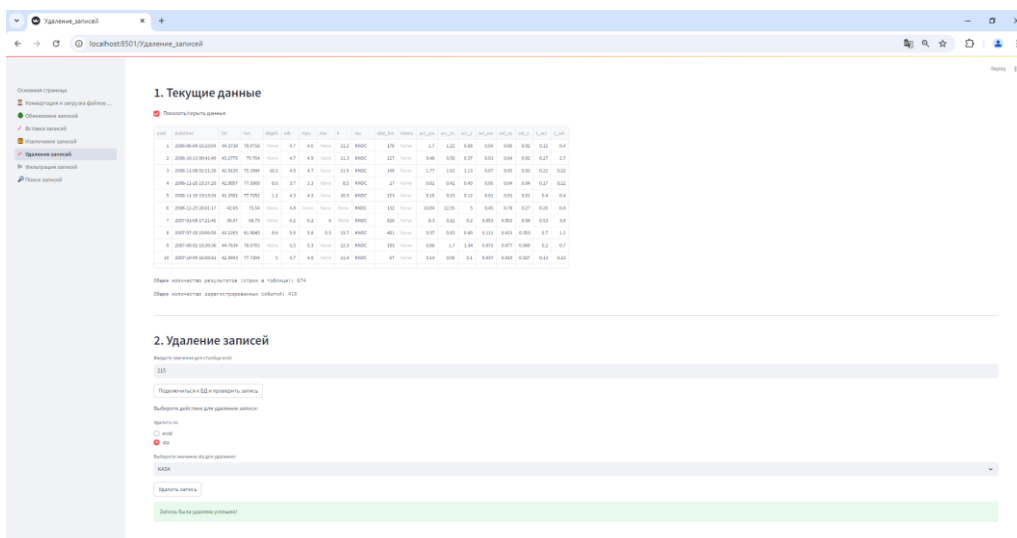


Рисунок 9. Удаление записи по станции (по столбцу sta)

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ СИЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ, ЗАФИКСИРОВАННЫХ СТАНЦИЯМИ СЕТИ НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

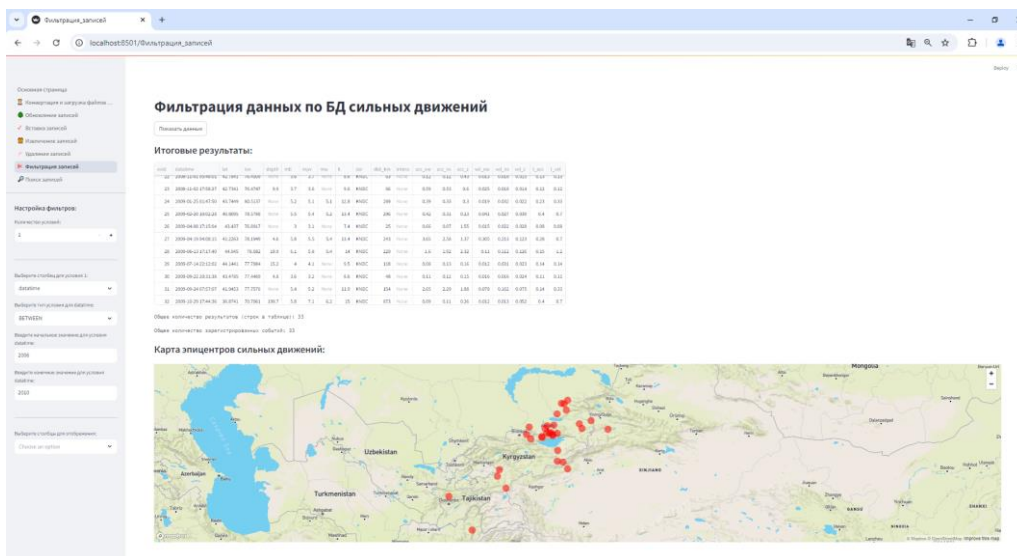


Рисунок 10. Результаты после применения фильтров

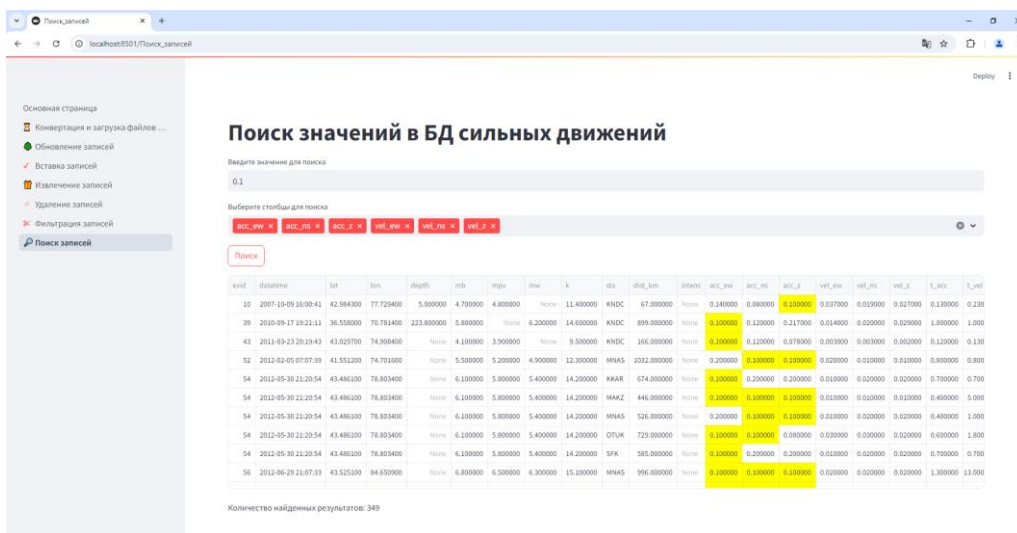


Рисунок 11. Поиск значений в базе данных сильных движений

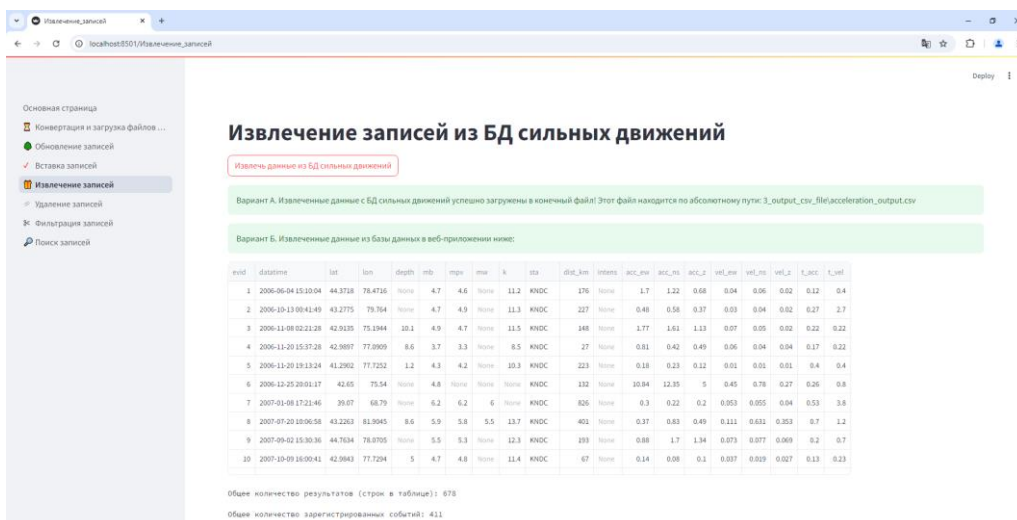


Рисунок 12. Извлечение записей из базы данных сильных движений в двух вариациях

Ограничением системы является необходимость предварительной подготовки данных в определенном формате, что требует дополнительных усилий от пользователя. Несмотря на необходимость предварительной подготовки данных в заданном формате, функциональность базы данных в полной мере отвечает потребностям пользователей. Это особенно важно с учётом круга лиц, непосредственно взаимодействующих с базой данных.

В текущей конфигурации базы данных правами пользователя обладают все научные сотрудники Центра сбора и обработки специальной сейсмической информации (ЦСОСЦИ). В рамках предоставленных полномочий они имеют доступ к следующим операциям: конвертация файлов, ввод новой информации, обновление и удаление данных, а также выполнение операций чтения, фильтрации и поиска по базе данных. Полный административный доступ зарезервирован за разработчиком базы данных – Бижановым Е.Г.. Администратор обладает исключительными правами на внесение изменений в архитектуру и структуру базы данных, проведение технических корректировок, обеспечивающих её устойчивую работу, а также на оказание методологической и технической поддержки пользователям базы данных. На текущем этапе база данных не реализует механизм разграничения ролей, логирования действий пользователей. Указанные функции могут быть добавлены в последующих версиях по мере развития программного обеспечения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

База данных представляет собой эффективный инструмент для хранения и последующего анализа сильных сейсмических движений. Функциональность базы данных и клиентского приложения позволяет значительно упростить процесс обработки данных, что делает его полезным для научных исследований в области сейсмологии и проектировании сейсмостойких объектов. Дальнейшее развитие системы может включать интеграцию с другими базами данных и расширение возможностей визуализации.

Исследования выполнены при финансовой поддержке МНВО РК (BR21881915 «Применение ядерных, сейсмических и инфразвуковых методов для оценки климатических изменений и смягчения последствий изменения климата»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazakhstan National Data Center [Электронный ресурс]. – 2025. – URL: <https://www.kndc.kz>.
2. Kashima T. ViewWave Help, IISEE, BRI. 2002.
3. Михайлова Н.Н., Соколов А.Н., Соколова И.Н. Количественные характеристики сейсмических колебаний грунта по записям приборов сильных движений на территории восточного Казахстана // Вестник НЯЦ РК. – 2022. – Вып. 1. С. 28 – 35. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-1-28-35>
4. Техническая документация Python [Электронный ресурс]. – 2025. – URL: <https://docs.python.org/>.
5. Техническая документация PostgreSQL [Электронный ресурс]. – 2025. – URL: <https://www.postgresql.org/docs/> (Дата доступа 21.05.2024).
6. Техническая документация Streamlit [Электронный ресурс]. – 2025. – URL: <https://docs.streamlit.io/>.

REFERENCES

1. Kazakhstan National Data Center [Electronic resource]. – 2025. – URL: <https://www.kndc.kz>.
2. Kashima T. ViewWave Help, IISEE, BRI. 2002.
3. Mikhailova N.N., Sokolov A.N., Sokolova I.N. Quantitative characteristics of seismic ground oscillations by strong motion records on the East Kazakhstan territory // NNC RK Bulletin. – 2022. – No. 1. – P. 28–35. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-1-28-35>
4. Tekhnicheskaya dokumentatsiya Python [Electronic resource]. – 2025. – URL: <https://docs.python.org/>.
5. Tekhnicheskaya dokumentatsiya PostgreSQL [Electronic resource]. – 2025. – URL: <https://www.postgresql.org/docs/> (Date of access 21.05.2024).
6. Tekhnicheskaya dokumentatsiya Streamlit [Electronic resource]. – 2025. – URL: <https://docs.streamlit.io/>.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ЯДРОЛЫҚ ОРТАЛЫҒЫНЫҢ СТАНЦИЯЛАР ЖЕЛІСІ ТІРКЕГЕН КҮШТІ ҚОЗҒАЛЫСТАРДЫҢ ДЕРЕКҚОРЫН ӘЗІРЛЕУ ЖӘНЕ ЕНГІЗУ

Е. Г. Бижанов*, Д. Д. Гордиенко, Ә. А. Исағали, Н. Н. Михайлова

ҚР ҰЯО РМК «Геофизикалық зерттеулер институты» филиалы, Алматы, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: byerz100@mail.ru*

Мақалада Қазақстан Республикасы Ұлттық ядролық орталығының станциялар желісі тіркеген Қазақстан аумағындағы күшті жер сілкіністерінің деректер базасын әзірлеу және енгізу нәтижелері ұсынылған. Сейсмикалық деректерді сақтау және өңдеуге қойылатын негізгі талаптарды талдау негізінде дерекқор архитектурасы ұсынылды. PostgreSQL МББЖ дерекқорын басқару жүйесін және деректерді өңдеу мен визуализациялауға арналған қосымша кітапханаларды пайдалана отырып, Python бағдарламалау тілінде әзірленген клиенттік қосымша көмегімен іске асырылды. Деректермен тиімді жұмыс істеуді қамтамасыз ететін функционалдық мүмкіндіктер жан-жақты сипатталған. Әзірленген дерекқордың сейсмикалық қауіптілікті бағалау және сейсмотұрақты жобалау міндеттерін шешудегі маңыздылығы мен өзектілігі негізделген. Дерекқорды дамытудағы перспективті бағыттар анықталды, оған клиенттік қосымшаның функционалдығын кеңейту және басқа платформалармен интеграциялау кіреді.

Түйін сөздер: Python, Streamlit, PostgreSQL, дерекқор, күшті қозғалыстар дерекқоры.

THE DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF A DATABASE OF STRONG MOTIONS RECORDED BY NETWORK STATIONS OPERATED BY THE NATIONAL NUCLEAR CENTER OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Ye. G. Bizhanov*, D. D. Gordiyenko, A. A. Isagali, N. N. Mikhailova

Branch "Institute of Geophysical Research" RSE NNC RK, Almaty, Kazakhstan

** E-mail for contacts: byerz100@mail.ru*

This paper presents the results of the development and implementation of a database of strong motions recorded by the network stations operated by the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan. Based on an analysis of the key requirements for storing and processing seismic data, the paper describes an architecture for the database implemented using the PostgreSQL, along with an accompanying client application written with the Python programming language, and using additional libraries for processing and visualizing data. The functionalities that provide effective data management are described in detail. The significance and relevance of the developed database for solving seismic hazard assessment and earthquake engineering design tasks are substantiated. The paper also describes the future development of the database, including the expansion of the client application's functionality and its integration with other platforms.

Keywords: Python, Streamlit, PostgreSQL, database, strong motion database.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-194-200>

УДК 621.039,51; ГРНТИ 29.15.53

БАРИЙ ТИТАНАТЫН КӨМІРТЕГІМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАУДЫ АЛҒАШҚЫ ҚАҒИДАЛАРДАН ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Б. М. Сатанова¹, Ф. У. Абуова^{1*}, Е. А. Котомин², А. У. Абуова¹,
С. А. Нуркенов³, А. С. Копенбаева⁴, А. Далелханқызы⁴

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

² Латвия университеті, Қатты денелер физикасы институты, Рига, Латвия

³ Астана Халықаралық университет , Астана, Қазақстан

⁴ Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: abuova_fu@enu.kz

Атомдық жұқа көміртегіне негізделген және графен тәрізді екі немесе одан да көп материалдарды ауыспалы оксидті перовскиттермен біріктіру арқылы жасалған құрылымдар бастапқы материалдардың қасиеттерін өзгертеді және жаңа гибриділік қасиеттері бар материал пайда болады, бұл өз кезегінде функционалды материалдар мен нанокұрылымдарды жобалауға алғышарт болады. Күшті коваленттік байланыстар 2D кристалдарының бет тұрақтылығын қамтамасыз етеді және әртүрлі қабаттар арасындағы байланыс Ван-дер-Ваальстік өзара әрекеттесу арқылы іске асады.

Көміртекті материалдар мен нанокұрылымды ферроэлектрлік перовскиттерді, оның ішінде барий титанатын, ферромагниттік ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, SrRuO_3), ауыспалы металл оксидтері негізіндегі гетерокұрылымдар жад ұяшықтары, кванттық компьютер элементтері, Li-ионды батарея анодтары, фотокатализаторлар, суперконденсаторлар, транзисторлар, сенсорлық материалдар, күн батареялары, отын элементтері, электрохромды құрылымдар үшін жаңа мультифункционалды материалдарды әзірлеу үшін перспективті болып табылады.

Жұмыста тығыздық функционалы теориясы әдісі жазық толқындар базисінде псевдопотенциал әдісімен біріктіріле отырып теориялық тұрғыдан BaTiO_3 бетіндегі көміртегі қоспасының каталитикалық мақсатта маңызды болып табылатын құрылымдық және энергетикалық қасиеттеріне ықпалы зерттелген. Тығыздық функционалы теориясы негізінде барий титанатының таза және көміртегі атомдарымен қоспаланған TiO_2 – терминациялы (001) бетінде концентрациясын біртіндеп арттыра отырып көміртегі атомдарымен модификациялау нәтижесінде адсорбциялану процесі зерттелді. TiO_2 – терминациялы (001) бетінде ең тиімді орындар «Ті үсті» орындары болды және көміртегінің концентрация шамасын әрбір TiO_2 -ге үлестіргенде 0,125–тен 0,75 шамаға дейін графен құрылымының орналасу ретімен арттырғандағы күй тығыздығы анықталып, тыйым салынған аймақ ені қарастырылған құрылымдар үшін таза бетпен салыстырғанда 0,27–2 эВ шамасына азаяды. Таза бетте көміртегі үшін анықталған энергетикалық тиімді орынның маңында адсорбцияланған атомдық оттегі үшін адсорбция энергиясы –0,5 эВ, ал молекулалық үшін –2,12 эВ болды. Көміртегімен қоспаланған бетте адсорбцияланған атомдық оттегі үшін адсорбция энергиясы –0,2 эВ, ал молекулалық үшін –0,4 эВ шамаға кеміді.

Түйінді сөздер: BaTiO_3 , оттегі адсорбциясы, алғашқы қағидалардан есептеулер, көміртегімен қоспалау.

КІРІСПЕ

BaTiO_3 – күн спектрінде тек ультракүлгін сәулені жұтатын тыйым салынған аймағы үлкен жартылай өткізгіш. Қалыңдығы бір атом қалыңдығы шамасындағы ұялы тор түрінде оралған көміртек атомдарының бір қабаты болып табылатын графен, ерекше физикалық, химиялық, оптикалық және механикалық қасиеттерді көрсетеді [1]. Соңғы онжылдықта графен негізіндегі нанокомпозиттік материалдар ластаушы заттардың ыдырауын және судың бөлінуін, сондай-ақ жасанды фотосинтезді зерттеуде айтарлықтай артты [2, 3]. Графен оксиді мен жартылай өткізгіш нанобөлшектер арасындағы тығыз байланыс немесе коваленттік байланыс фотокаталитикалық өнімділікті жақсарту үшін өте маңызды. Бір жағынан, әртүрлі жартылай өткізгіштер, мысалы, CdS , ZnO және т.б. каталитикалық тиімділігін арттыру үшін графенмен комбинацияланады [4–6]. Таяуда жақсы диэлектрлік, ферроэлектрлік және пьезоэлектрлік қасиеттерінің

арқасында барий титанаты оптоэлектрондық құрылымдарда қолданылатын тиімді материал екендігі анықталды [7]. Ферроэлектрлік барий титанатындағы өздігінен поляризация фотохимиядағы ерекше қасиеттерді ашатын кристалдық тордағы асимметрияның нәтижесінде туындайды [8, 9]. Полярлық молекуланың дипольдік моменті ферроэлектрлік домендердің поляризациясымен өзара әрекеттеседі деп болжанады, осылайша, байланыстың үзілуіне қажетті энергия азаяды [10]. BaTiO_3 -ның түсірілген жарыққа әлсіз реакциясы оның фотокатализде қолдануын тежейді. Сондықтан бетті сенсбилизациялау, морфологиялық бақылау, иондық қоспалау, асыл металды комбинациялау және гетерокұрылымды жасау сияқты әдістер ұсынылды. Аталған мақсаттар үшін графенмен BaTiO_3 перовскитін комбинациялау эксперименттік бірнеше ғана жұмыста іске асырылды. Алайда мұны теориялық тұрғыдан алғашқы қағидалардан жасау барий титанаты мен графеннің кристал-

дық тор тұрақтыларының әртүрлі болуынан қиындықтар туғызады. Сондықтан графенмен комбинациялауды біртіндеп іске асыру мақсатында ұсынылған жұмыста көміртегі атомдарының концентрациясын TiO_2 -ге үлестіргенде 0,125-тен 0,75 шамаға дейін графен құрылымына келтіріп арттыра отырып адсорбциялау процесінің фотокатализдік мақсаттағы құрылымдық сипаттамалары мен энергетикалық қасиеттеріне ықпалы зерттелді. Мұнымен қоса, барий титанатын көміртегі атомдарымен модификациялау өз кезегінде үлкен көлемдегі акпаратты беру үшін қажетті микротолқынды сәулеленудің орташа қуатының артуы адам денсаулығына қауіпті болатындықтан, үлкен жиіліктегі электромагниттік толқындардан қауіпсіздік шамасын арттыруда маңызды болып табылады. Осыған сәйкес қазіргі уақытта микротолқынды сәулеленуді жұту және қорғау технологияларын әзірлеу және жетілдіру бойынша зерттеулер жүргізілуде. Электромагниттік толқындардан қорғану үшін сәйкес электрлік қасиеттерге ие болғандықтан, химиялық инерттілігі және салмағы аз, құны арзан болғандықтан көміртегі негізіндегі материалдар, соның ішінде көміртекті нанотүтікшелер [11], техникалық көміртек, көміртекті (нано) пластиналар, көміртекті (нано) талшықтар мен графит, сондай-ақ осындай толтырғыштары бар полимерлі композициялар кеңінен қолданылады. Кейбір көміртектер олардың ішкі электр өткізгіштігі жоғары аллотроптар ретінде оларды полимер матрицасына енгізуге мүмкіндік береді [12–16].

Композиттердің күрделі диэлектрлік өтімділігін тиімді өзгерту, бұл электромагниттік толқындардың жұту қасиеттерін реттеуге мүмкіндік береді. Шынында да, мұндай электромагниттік қасиеттер полимерлерде байқалады перколяция шегінен жоғары әртүрлі көміртекті қосындылары бар композиттер.

Көміртек негізіндегі материалдарды әртүрлі магнитоактивті қоспалармен модификациялау тиімді әдіс болып табылады. Көптеген жұмыстарда магниттік материалдарды енгізу көміртекті геледердің электромагниттік қасиеттерін айтарлықтай жақсартады деген қорытынды жасалды. Алайда, осы уақытқа дейін ферроэлектрлік қосындылары бар көміртегі негізіндегі материалдарға ауқымды электромагниттік зерттеулер жүргізілген жоқ. 3D принтерде басып шығарылған әртүрлі көміртекті құрылымдарға барий

титанаты нанобөлшектерін қоспалау олардың электромагниттік сәулелені жүйе қасиеттеріне әсерін зерттелді [17].

ЕСЕПТЕУ ЖҮРГІЗУ НЕГІЗДЕРІ

Жазық толқынды ТФТ (тығыздық функционалы теориясы) есептеулері VASP 5.3.3 [18, 19] бағдарламасының көмегімен проекцияланған кеңейтілген толқын (PAW – Projector Augmented Wave) псевдопотенциалдары және GGA түріндегі алмасу-корреляциялық PBE функционалдығы [20] арқылы жүргізілді. Неғұрлым дәл PAW псевдопотенциалдар ретінде Ba, Ti_{pv}, O және C потенциалдары қолданылды. Есептеу дәлдігін қамтамасыз ететін псевдопотенциалдар жиынтығын қолдандық. Беттік есептеулер үшін 2×2×1 Монхорст-Пак (Monkhorst-Pack) схемасы арқылы Бриллюэн аймағы таңдалды [21–22]. Жазық толқын базисті жиынтық үшін кинетикалық энергияның шекті мәні 520 эВ болды. Тетрагональді беттік бірлік ұяшықтың ауданы текшелік (кубтық) бірлік ұяшықтан екі есе үлкен. Есептеуде иондар үшін қолданылған потенциалдар сипаттамасы 1 кестеде келтірілген.

Кесте 1. PAW потенциалдар сипаттамасы

Элемент	E_{cut} , эВ	Валенттік электрондар саны	Конфигурация
Ba	187,210	10	$5s^2 6s^2 5p^6$
Ti _{pv}	222,335	12	$3p^6 4s^1 3d^6$
O	400	6	$2s^2 p^4$

ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ МЕН ТАЛҚЫЛАУ

BaTiO₃ құрылымдарын моделдеу және зерттеу

2 кестеде әртүрлі функцияларды қолдану арқылы алынған көлемдік ВТО қасиеттері көрсетілген. Есептелген мәндер сонымен қатар қолданыстағы эксперименттік және теориялық деректермен салыстырылады. Гибридті PBE функционалын пайдалану әртүрлі PBE0, LDA функцияларымен алынған эксперименттік деректерге сәйкес қарастырылатын ВТОның қасиеттерін болжауға мүмкіндік береді. Базисті өзгерту нәтижеге айтарлықтай әсер етпейтіні көрсетілген. Атап айтқанда, PBE және эксперименттік нәтижелер арасындағы жақсы сәйкестікті с а торының тұрақтысы, Ti, O атомдарының бөлшектік ығысулары z_{Ti} , x_o , z_o (идеалды куб орындарына қатысты) көруге болады (2 кесте).

Кесте 2. Әртүрлі базисті функционалдарды қолдана есептелген барий титанатының тор параметрлері

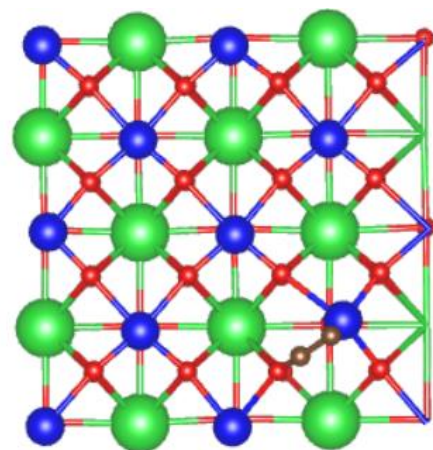
Параметрлер	Осы жұмыс		Басқа теориялық жұмыстар			Эксперимент	
		[17] ^a	[17] ^b	[17] ^c	[18] ^a	[18] ^c	[19]
Кристалл ұяшық							
a (Å)	4,074	4,073	4,029	3,966	4,073	4,001	4,004
α (градус)	89,754	89,710	89,727	89,958	89,74	89,87	89,8
z_{Ti}	-0,0070	-0,0150	-0,0151	-0,0080	-0,0150	-0,011	-0,01128
x_o	0,0116	0,0143	0,0129	0,0069	0,0141	0,0133	0,0109
z_o	0,0071	0,0249	0,0242	0,0109	0,0245	0,0192	0,0193
Тыйым салынған аймақ, E_{gap} (эВ)	2,5	2,7	4,9	2,2	—	2,3	—
Энергия, ΔE_0 (эВ)	-0,005	-0,061	-0,061	-0,005	-0,060	-0,040	—

BaTiO_3 (001) бетіндегі көміртегі атомының адсорбциясын кванттық механикалық модельдеу нәтижелері, атап айтқанда адсорбция энергиялары авторлардың [23] жұмысында баяндалған.

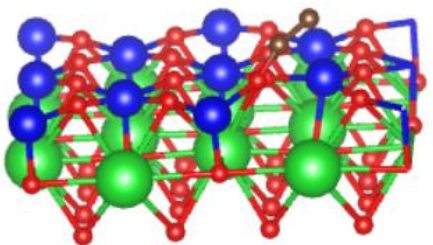
Адсорбцияланған С атомының энергетикалық тұрақты орнын анықтау барысында «Ті – үсті» позициясы анықталды [23].

Адсорбцияланған С атомының энергетикалық тұрақты орны Ті – үсті позициясына сәйкес келетін эффективті атомдық зарядтар авторлардың жоғарыда аталған жұмысында келтірілді. «Ті үсті» позиция энергиясы бойынша басқа адсорбциялық позицияларға жақын. Тиімді зарядтар С адсорбцияланғаннан кейін зарядтың тасымалдануы болатынын көрсетеді, ол 0,53е құрайды, бұл олардың байланыстарының маңызды коваленттігін көрсетеді.

С адсорбциясының TiO_2 (001) электрондық құрылымына әсерін тереңірек түсіну үшін біз сонымен қатар таза (адсорбцияланған көміртегі атомы жоқ) беттің электрондық күйлерінің тығыздықтарын (2-сурет) және сол беттегі, бірақ адсорбцияланған көміртегі атомдары бар электрондық күйлердің тығыздығын есептедік (3-сурет). Алынған нәтижелер адсорбцияланған көміртегінің «Ті үсті» (1-сурет) және «интерстициалды» позициясы үшін 1-суретте көрсетілген.



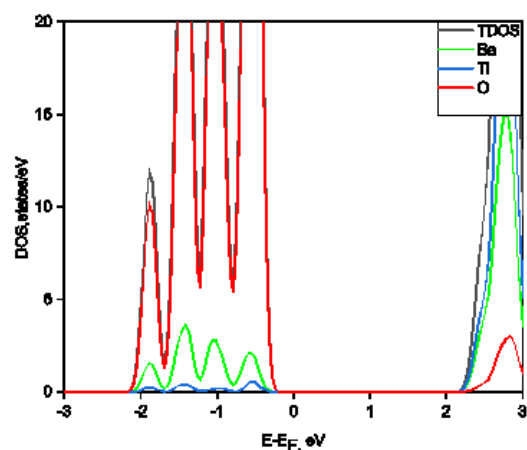
а)



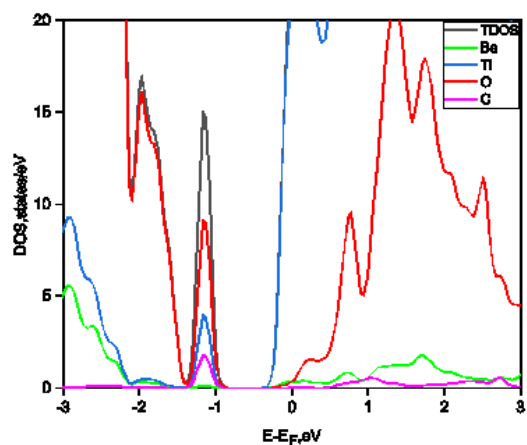
б)

Сурет 1. Адсорбцияланған көміртегінің «Ті үсті» позициясының үстінен а) және б) бүйірінен көрінісі

Адсорбцияланған С атомдарының субстраттың электрондық құрылымына әсерін зерттеу үшін таза BaTiO_3 және С қоспаланған беттері үшін күйлердің электронды тығыздығы есептелді. Көміртегі қоспаланған бет үшін тыйым салынған аймақ ені 2,42 эВ шамадан 0,25 эВ шамаға төмендейді. Таза және қоспаланған беттердің электронды тығыздықтарын салыстыру (3-сурет), екі көміртегі атомы, яғни көміртегінің концентрациясы 0,25 шамасында болғандағы (3-сурет) құрылым атомдарының проекцияланған күй тығыздықтары суреттен көріп отырғанымыздай көміртегі атомының күй тығыздығының перовскит атомдарының күй тығыздықтарымен қатты қабаттасатындығы көрінеді, бұл байқалған зарядтың адсорбцияланған көміртегі атомдарының орбитальдарынан оттегінің 2р күйіне тасымалданатындығын көрсетеді. Адсорбцияланған көміртегі ВТО беті үшін есептелген электронды күй тығыздығы жүйенің металлдық қасиеттерін көрсететіндігін түсіндіреді.



Сурет 2. TiO_2 –терминацияланған беттегі ВТО атомдарының орбитальдарына проекцияланған күйлердің электронды тығыздығы. Ферми энергиясы нөлге теңестіріледі



Сурет 3. TiO_2 –терминацияланған беттегі ВТО атомдарының және адсорбцияланған көміртегі атомдарының орбитальдарына проекцияланған күйлердің электронды тығыздығы: позиция «Ті үсті». Ферми энергиясы нөлге теңестіріледі

Көміртегі атомдарының концентрациясын біртіндеп арттыра отырып концентрация шамасын 0,75 шамаға жеткізгенде көміртегі атомдары графен құрылымына ие болады. Бұдан бет атомдарымен салыстырғанда көміртегі атомдарының өзара әсерлесуі күштірек екендігі байқалады. BaTiO_3 -тегі валенттілік аймағының жоғарғы бөлігі негізінен Ti иондарындағы d күйлерінен түзіледі. Ең жақын беттік иондардан адсорбцияланған оттегі атомына берілген зарядтың шамасы 0,65 е (ең жақын Ti -дан 0,18 е және ең жақын төрт оттегі ионынан 0,16 е, қалған 0,28 е басқа суперұяшық иондардан). Адсорбция нәтижесінде Ti ионының спиндік моменті айтарлықтай төмендейді. Оттегінің адсорбциясы жүретін Ti ионы өз орнын өзгертеді және адсорбцияланған оттегі бағытында 0,24 Å-ге ауысады (3 –сурет), ал беттік оттегі атомдары пластинаға аздап (0,03–0,06 Å) енеді. Жоғарыда көрсетілген зарядтың Ti беткі ионынан адсорбцияланған O атомына ауысуы толық және айырмашылық электронды тығыздық картасында көрсетілген.

Бұдан ары көміртегі атомдарының беткі миграциясын сипаттау үшін адсорбцияланған атомдар үшін потенциалдық энергияның жергілікті минимумдарына сәйкес келетін барлық конфигурациялар қарастырылды. Беттегі диффузия процесі атомдардың бір тұрақты позициядан екіншісіне қарапайым секірулерінің жиынтығы болып табылады. Көршілес потенциалдық энергияның жергілікті минимумдары энергетикалық кедергілермен бөлінеді, олардың биіктігі адсорбцияланған атомдардың бір позициядан екінші позицияға өту ықтималдығын анықтайды. адсорбцияланған атомдардың барлық симметриялы –эквивалентті емес миграциялану жолдары үшін энергия кедергілерінің шамалары есептелді.

Көміртегі атомдарының оттегі молекуласының адсорбциясы, оның диссоциациясы және атомдық оттегінің тотықсыздану процесіне каталитикалық әсерін анықтау үшін BaTiO_3 бетінде TiO_2 зерттелді – көміртектің қатысуымен оттегінің адсорбциясы мен диссоциациясын модельдеу терминацияға бұрын жасалған модель пайдаланылды, онда O_2 молекулалары TiO_2 терминациясында « O үстінде» адсорбцияланған. Көміртегі атомы үшін, жоғарыда алынған мәліметтерге сәйкес, TiO_2 терминациясындағы « O ионы үстінде» позиция болып табылатын ең энергетикалық тиімді орындар таңдалды[17–18].

Бетінде адсорбцияланған көміртегі атомы болған кезде молекулалық оттегі адсорбция энергиясының абсолют шамасы –2,5 эВ-ден –2,82 эВ-ге дейін артады, бұл Ti беттік иондарындағы заряд мөлшерінің өзгеруімен түсіндіріледі. Атап айтқанда, көміртегі атомы зарядтың бір бөлігін Ti беттік иондарынан алады, бұл теріс зарядталған адсорбцияланған O_2 молекуласы мен оң зарядталған Ti иондары арасындағы кулондық өзара әрекеттесудің жоғарылауына әкеледі. Теріс зарядталған адсорбцияланған O_2 мен Ti арасындағы итеру әсері O_2 – Ti қашықтығымен салыстырғанда олардың арасындағы үлкен қашықтыққа

байланысты әлсіз көрінеді. 2 –кестеден қосымша бетте адсорбцияланған оттегі молекуласындағы атомдар арасындағы байланыс ұзындығы 1,28 Å-ден 1,30 Å-ге дейін өсетінін көруге болады, бұл оның заряд күйінің өзгеруіне байланысты.

Адсорбцияланған оттегі молекуласы мен Ti беттік ионы арасындағы қашықтық 1,89 Å-ден 1,92 Å-ге дейін аздап артады. Көміртегінің қатысуымен O_2 молекуласының адсорбция процесінде зарядтың бетінен оған берілген шама 0,38 е құрайды, бұл таза бет жағдайында ұксас мәннен едәуір асады, ол 0,24 е бұл әсер және жоғарыда көрсетілген O_2 адсорбция энергиясының ұлғаюына әкеледі. 4–кестеде келтірілген мәліметтерден адсорбцияланған оттегі мен қосымша көміртегінің арасында 2,47 Å қашықтықта әлсіз иондық байланыс пайда болатындығын көруге болады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Бұл зерттеуде тығыздық функционалы теориясы әдісі жазық толқындар базисінде псевдопотенциал әдісімен бірге қолданылады. Псевдопотенциал әдісі көп атомдардан тұратын көп электронды жүйені зерттеуді тек атомаралық өзара әрекеттесуге айтарлықтай үлес қосатын электрондарды, атап айтқанда сыртқы электронды қабықшаларда орналасқан валенттік электрондарды қарастыру арқылы жеңілдетуге мүмкіндік береді. Қалған электрондар оларды ядромен біріктіру арқылы қарастырылады, нәтижесінде ядроға Кулон орталығының орнына валенттік электрондар үшін салыстырмалы түрде аз потенциалды шұңқыр беретін «псевдоатом» қарастырылады, бұл толқындық функцияны құру үшін негізгі жазық толқындардың санын айтарлықтай азайтуға мүмкіндік береді.

TiO_2 – терминациялы тетрагональді (001) BaTiO_3 бетіндегі көміртегі атомының адсорбциясы үшін энергетикалық тұрғыдан ең тиімді позициялар адсорбция энергиясы –1,8 эВ болатын « O – үсті» позициясы және адсорбция энергиясы бар TiO_2 – терминацияланған беті болып табылады. Қарастырылған көміртегімен модификацияланған құрылымдар үшін тыйым салынған аймақ ені E_g таза бетпен салыстырғанда 0,27–2 эВ шамасына азаяды.

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің қаржылық қолдаумен орындалды қаржылық қолдаумен орындалды AP23489103 «Сутекті фотогенерациялау үшін гибридті перовскитті наноқұрылымдарды әзірлеу» грант.

ӘДЕБИЕТТЕР // REFERENCES

1. S. Kappadan, S. Thomas and N. Kalarikkal Enhanced photocatalytic performance of $\text{BaTiO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ heterojunction for the degradation of organic pollutants // Chemical Physics Letters. –2021. – V. 771. – art. id. 138513. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138513>
2. S. Alex Pandian, M. Sivakumar, M. Kandasamy, S. Suresh, G. Madhavi Latha, S. Srinivasan, K. Prem

- Ananth Barium titanate nanorods/nanoparticles embedded reduced graphene oxide nanocomposite photoanode for dye –sensitized solar cell // *Chemical Physics Letters*. – 16 September 2024. – V. 851. – art. id. 141491.
3. Monisha Rastogi, Chris Bowen, H.S. Kushwaha and Rahul Vaish First principles insights into improved catalytic performance of BaTiO₃ – graphene nanocomposites in conjugation with experimental investigations // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2016. – V. 51. – P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.04.008>
4. Kaptagai G.A., Satanova B.M., Abuova F.U., Koilyk N.O., Abuova A.U., Nurkenov S.A., Zharkymbekova A.P. Optical properties of low-dimensional systems: methods of theoretical study of 2D materials // *NNC RK Bulletin*. – 2022. – No. 4. – P. 35–40. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-35-40>
5. Satanova B.M., Kaptagai G.A., Zharkymbekova A.P., Abuova F.U., Abuova A.U., Assylbayev R.N., Koylyk N.O., Tugelbayeva K.T. Ab-initio calculations of rhombohedral BaTiO₃ (111) surface combined with graphene films // *NNC RK Bulletin*. – 2023 – No. 4 – P. 91–97. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-91-97>
6. Kaptagai, G.A.; Satanova, B.M.; Abuova, A.U.; Konuhova, M.; Zakiyeva, Z.Y.; Tolegen, U.Z.; Koilyk, N.O.; Abuova, F.U. Effect of rhodium doping for photocatalytic activity of barium titanate // *Opt. Mater. X*. – 2025. – V. 25. – art. id. 100382.
7. Hadeer k. El Emam, S. I. El –Dek and Waleed M. A. El Roubay aerosol spray assisted synthesis of ni doped batio₃ hollow porous spheres/graphene as photoanode for water splitting // *J. Electrochem. Soc.* – 2021. – V. 168. – art. id. 050540. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac001e>
8. Yongjie Zhao, Xiaowei Zhang, Jialin Liu, Chengzhi Wang, Jingbo Li and Haibo Jin Graphene oxide modified nano-sized BaTiO₃ as photocatalyst // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – art. id. 15929. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.013>
9. Horacio Edgardo Garrafa-Gálvez, Clemente Guadalupe Alvarado-Beltrán, Jorge Luis Almaral-Sánchez, Abel Hurtado-Macías, Angélica María Garzon-Fontecha, Priscy Alfredo Luque and Andrés Castro-Beltrán Graphene role in improved solar photocatalytic performance of TiO₂ –RGO nanocomposite // *Chemical Physics*. – 2019. – V. 521. – art. id. 35. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.01.013>
10. B. Murali, K. Gireesh Baiju, R. Krishna Prasad and Duraisamy Kumaresan Fabrication of Barium Titanate Nanowires –GNP Composite Bilayer Photoanodes for the High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells // *Applied Surface Science*. – 2023. – V. 610. – art. id. 155316. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155316>
11. Z. Mengting, T. Agustiono Kurniawan, S. Fei, T. Ouyang, M. Hafiz Dzarfan Othman, M. Rezakazemi and S. Shirazian Applicability of BaTiO₃/graphene oxide (GO) composite for enhanced photodegradation of methylene blue (MB) in synthetic wastewater under UV-vis irradiation // *Environmental Pollution*. – 2019. – V. 255. – art. id. 113182. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113182>
12. Y. Li, W. Yang, S. Ding, X.-Z. Fu, R. Sun, W.-H. Liao and C.-P. Wong Tuning dielectric properties and energy density of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites by quasi core–shell structured BaTiO₃@graphene oxide hybrids // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2018. – V. 29. – art. id. 1082. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8009-9>
13. D. Krishna Bhat, H. Bantawal, Uma P.I. and U. Sandhya Shenoy Enhanced photoresponse and efficient charge transfer in porous graphene – BaTiO₃ nanocomposite for high performance photocatalysis // *Diamond and Related Materials*. – 2023. – V. 139. – art. id. 110312. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110312>
14. Y.-H. Li, Z.-R. Tang and Y.-J. Xu Multifunctional graphene-based composite photocatalysts oriented by multifaceted roles of graphene in photocatalysis / *Chinese Journal of Catalysis*. – 2022. – V. 43. – art. id. 708. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63871-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63871-8)
15. P. Blyweert, A. Zharov, D. Meisak, A. Plyushch, J. Macutkevicius Electromagnetic properties of 3D-printed carbon-BaTiO₃ composites // *Appl. Phys. Lett.* – 2023. – V. 123. – art. Id. 012903. <https://doi.org/10.1063/5.0145532>
16. Q. Tang, J. Wu, D. Kim, C. Franco, A. Terzopoulou, A. Veciana, J. Puigmartí-Luis, X.-Z. Chen, Bradley J. Nelson and S. Pané Enhanced piezocatalytic performance of BaTiO₃ nanosheets with highly exposed {001} facets // *Adv. Funct. Materials*. – 2022. – V. 32. <https://doi.org/10.1002/adfm.202202180>
17. S. Alex Pandian and M. Sivakumar Barium titanate perovskite nanoparticles integrated reduced graphene oxide nanocomposite photoanode for high performance dye –sensitized solar cell // *Results in Chemistry*. – 2023. – V. 6. – art. id. 101091. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101091>
18. S. Alex Pandian and M. Sivakumar Ab-initio simulation package for quantum modeling // *Phys. Rev. B*. – 1999. – V. 59. – P. 558–561.
19. G. Kresse, J. Furthmüller Vasp-code // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 54. – P. 11169–11186.
20. P.E. Bloch // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17959.
21. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof Functional for the generalized-gradient approximation // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
22. H.J. Monkhorst, J.D. Pack Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. – 1976. – V. 13. –P. 5188–5192.
23. Satanova, B. BaTiO₃ (001) бетіндегі оттегінің адсорбциялануына көміртегін қоспалауды алғашқы қағидалардан зерттеу. Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университетінің хабаршысы. Физика. Астрономия сериясы. – 2025. – № 150(1). – С. 204–218. [Satanova, B. Study of carbon admixture to oxygen adsorption on the surface of BaTiO₃ (001) from the first principles // *Bulletin of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Physics. Astronomy series*. – 2025. – V. 150(1). – P. 204–218 (In Kaz.)] <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2025-150-1-204-218>

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
МОДИФИКАЦИИ ТИТАНАТА БАРИЯ УГЛЕРОДОМБ. М. Сатанова¹, Ф. У. Абуова^{1*}, Е. А. Котомин², А. У. Абуова¹,
С. А. Нуркенов³, А. С. Копенбаева⁴, А. Далелханқызы⁴¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан² Университет Латвии, Институт физики твердых тел, Рига, Латвия³ Международный университет Астана, Астана, Казахстан⁴ Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

* E-mail для контактов: abuova_fu@enu.kz

Структуры, основанные на атомарно тонком углероде и созданные путем объединения двух или более графеноподобных материалов с чередующимися оксидными перовскитами, изменяют свойства исходных материалов и создают материал с новыми гибридными свойствами, которые, в свою очередь, служат предпосылкой для проектирования функциональных материалов и наноструктур. Прочные ковалентные связи обеспечивают стабильность поверхности 2D-кристаллов, а связь между различными слоями опосредуется Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями.

Углеродные материалы и наноструктурированные ферроэлектрические перовскиты, включая титанат бария, ферромагнитный ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, SrRuO_3), гетероструктуры на основе оксидов переходных металлов, являются новыми мультифункциональными для ячеек памяти, квантовых компьютерных элементов, анодов Li-ионных батарей, фотокатализаторов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсорных материалов, солнечных элементов, топливных элементов, электрохромных устройств является перспективным для разработки материалов.

В работе исследовано влияние метода теории функционала плотности на структурные и энергетические свойства углеродной смеси на поверхности BaTiO_3 , которые теоретически значимы для каталитических целей, в сочетании с методом псевдопотенциала на основе плоских волн. На основе теории функционала плотности был изучен процесс адсорбции титаната бария на чистой и легированной атомами углерода поверхности TiO_2 – концевой (001) в результате модификации атомами углерода с постепенным увеличением концентрации. Наиболее эффективными местами на поверхности TiO_2 – концевой (001) были места «поверхности Ti», и при распределении величины концентрации углерода на каждый TiO_2 определялась плотность состояния в порядке расположения графеновой структуры от 0,125 до 0,75, а ширина запрещенной зоны уменьшалась на 0,27–2 эВ по сравнению с чистой поверхностью для рассматриваемых структур. На чистой поверхности энергия адсорбции была –0,5 эВ для атомарного кислорода, адсорбированного вблизи энергетически эффективного места, определенного для углерода, и –2,12 эВ для молекулярного. Для атомарного кислорода, адсорбированного на поверхности, легированной углеродом, энергия адсорбции уменьшилась на –0,2 эВ, а для молекулярного – на –0,4 эВ.

Ключевые слова: BaTiO_3 , адсорбция кислорода, расчеты из первых принципов, легирование углеродом.

A THEORETICAL STUDY FROM FIRST PRINCIPLES
OF THE MODIFICATION OF BARIUM TITANATE BY CARBONB. M. Satanova¹, F. U. Abuova^{1*}, E. A. Kotomin², A. U. Abuova¹,
S. A. Nurkenov³, A. S. Kopenbayeva⁴, A. Dalelkhanqyzy⁴¹ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan² Latvia University, Institute of Solid State Physics, Riga, Latvia³ Astana International University, Astana, Kazakhstan⁴ Kazakh National Women's Pedagogical University, Astana, Kazakhstan

* E-mail for contacts: abuova_fu@enu.kz

Structures based on atomic thin carbon and created by combining two or more graphene-like materials with alternating oxide perovskites change the properties of the source materials and a material with new hybrid properties is formed, which in turn will be a prerequisite for the design of Functional Materials and nanostructures. Strong covalent bonds provide the surface stability of 2D crystals, and the connection between the different layers is mediated by Van der Waals interaction.

Heterostructures based on carbon materials and nanostructured ferroelectric perovskites, including barium titanate, ferromagnetic ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, SrRuO_3), alternating metal oxides are promising for the development of new multifunctional

nal materials for memory cells, quantum computer elements, Li-ion battery anodes, photocatalysts, supercapacitors, transistors, sensor materials, solar cells, fuel cells, electrochromic devices.

The paper examines the influence of the density functional theory method on the structural and energy properties of the carbon mixture on the surface of BaTiO_3 , which is theoretically important for catalytic purposes, in combination with the pseudopotential method of plane-waves in basis. Based on the theory of density functionality, the process of adsorption of barium titanate as a result of modification with carbon atoms with a gradual increase in concentration on a TiO_2 – terminating (001) surface, pure and doped with carbon atoms, was studied. The most effective locations on the TiO_2 – terminating (001) surface were the “top Ti” locations, and the state density was determined when the concentration of carbon was increased in the order of the graphene structure from 0.125 to 0.75 in the distribution of each TiO_2 , and the width of the Forbidden Zone was reduced by 0.27–2 eV compared to the pure surface for the considered structures. The adsorption energy was –0.5 eV for atomic oxygen adsorbed near the energy efficient location defined for carbon on a clean surface, and –2.12 eV for Molecular. For atomic oxygen adsorbed on a carbon –doped surface, the adsorption energy was reduced by –0.2 eV, and for Molecular – by –0.4 eV.

Keywords: *BaTiO₃, oxygen adsorption, first-principle calculations, carbon doping.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-201-205>

УДК 538.958

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ BaFBr ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА

Д. Х. Кенбаев^{1*}, А. К. Даулетбекова², А. Т. Акилбеков², С. С. Маусымбаев¹, А.-Д. Б. Базарбек²

¹ Шәкәрім университет, Семей, Казахстан

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: daurzhanbayev@gmail.com

Исследованы фотолюминесцентные свойства монокристаллов BaFBr, облучённых ионами ксенона с удельной энергией 1,75 МэВ/нуклон при температуре 300 К. Кристаллы были выращены методом Штебера, позволяющим снизить содержание кислородных примесей. Установлено, что с увеличением флюенса ионного облучения ($\Phi = 1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{12}$ ион/см²) интенсивность фотолюминесценции возрастает. В спектрах выявлены полосы, обусловленные различными кислородно-вакансионными центрами, присутствие кислорода также подтверждается данными элементного анализа проведенного над кристаллами BaFBr. Разложение спектров на гауссовы компоненты позволило идентифицировать вклады отдельных типов кислородных дефектов. Полученные результаты указывают на генерацию центров окраски, связанных с вакансиями брома, и сдвиг максимумов люминесценции. Данная работа вносит вклад в понимание механизмов накопления и релаксации энергии в кристаллах BaFBr.

Ключевые слова: BaFBr, фотолюминесценция, монокристалл, гауссовы компоненты, ионы ксенона.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее известным на сегодняшний день рентгеновским накопительным люминофором является BaFBr с примесью Eu²⁺ в качестве активатора [1]. Несмотря на многочисленные попытки понять процессы хранения и считывания информации, полного понимания пока все же не достигнуто [2–5]. Более низкое пространственное разрешение коммерчески используемых запоминающих пластин (IP – imaging plate) на основе BaFBr частично обусловлено матлокитовой структурой кристаллитов в накопительном слое люминофора. В процессе считывания стимулирующий свет рассеивается не только из-за различных показателей преломления органического связующего и кристаллитов люминофора, но также из-за статистического распределения кристаллитов на экране (см. рисунок 1). Оптически изотропные кристаллы, такие как, например, кубические щелочные галогениды, возможно, минимизируют эффекты рассеяния в накопительном слое люминофора. Таким образом, трудно найти оптически изотропные материалы для хранения люминофора, которые имеют те же характеристики, что и BaFBr с примесью европия.

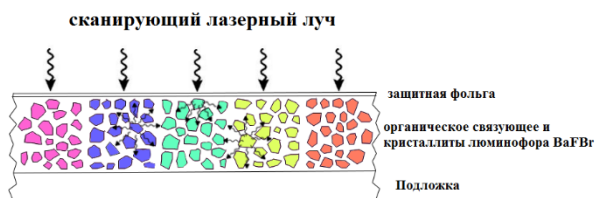


Рисунок 1. Схема работы сканирующего лазерного луча в ходе считывания с запоминающей пластины (IP) на основе кристалла BaFBr

Кристалл BaFBr, имеет матлокитовую структуру, которая схожа по физическим свойствам со структурой типа PbFCl, к данному типу структуры относятся

также кристаллы: BaFCl, BaFI, SrFCl и т.д. Фторбромид бария состоит из слоев в последовательности F⁻-Ba²⁺-Br⁻-Br⁻-Ba²⁺-F⁻ перпендикулярно оси *c*. Кристалл имеет тетрагональную пространственную симметрию, группы P4/nmm с плотностью 4,9 г/см³. Согласно [6] ион бария в кристаллах BaFBr связан с девятью анионами, по четыре иона приходятся на фтор и бром, а также на один анион брома находящимся на вершине, расположенный по оси симметрии *c*. Более детально структура кристалла BaFBr представлена на рисунке 2.

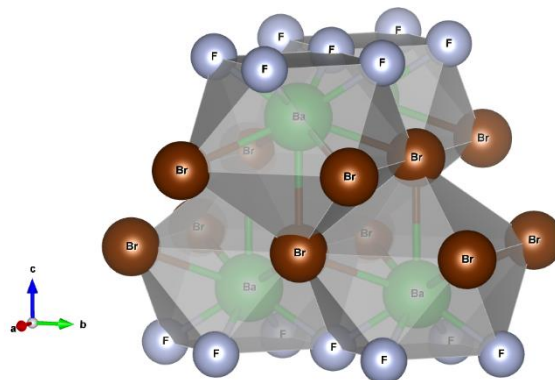


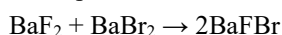
Рисунок 2. Структура кристалла BaFBr

В данной работе рассматривается фотолюминесценция кристаллов BaFBr облученных ионами ксенона с энергией 1,75 МэВ/нуклон до флюенсов: $10^{10} - 10^{12}$ ион/см² при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы BaFBr были получены на установке ОКБ-8093 (Редмет-8). В качестве материала для изготовления нагревательных узлов и тиглей применялся графит. Работы по получению монокристаллов BaFBr велись методом Штебера [7, 8], что

предполагает наличие более благоприятных тепловых условий. Метод Штебера значительно упрощает процесс выращивания по сравнению с методом Бриджмена - Стокбаргера. Шихта, состоящая из необходимой смеси фторидов и бромидов бария, загружалась в графитовый тигель. Исходными реагентами были: BaF_2 и $BaBr_2 \cdot 2H_2O$. Исходный реактив помещался в графитовом тигле в установку. Производилась откачка камеры до 1,3 кПа и содержимое плавно нагревалось до температуры 500 °С в нижней части тигля после чего камера заполнялась гелием. Осушенный бромид бария расплавлялся, после остывания производилось взвешивание и добавлялось необходимое количество фторида бария с тем, чтобы состав соответствовал реакции:



Через некоторое время добавлялся фторид, и процедура осушки в вакууме повторялась, при этом период исключения остатков воды сокращался до 3–4 часов. После описанных выше операций, камера заполнялась гелием до давления 111,5 кПа и содержимое плавно нагревалось до температуры 500 °С.

Подготовленные для эксперимента образцы в форме пластинок были изготовлены в виде плоскопараллельных пластинок из выращенных кристаллов люминофора BaFBr путем скалывания по плоскости спайности перпендикулярно кристаллографической оси с. Облучение проводилось на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Нур-Султан, Казахстан) ионами ^{130}Xe с удельной энергией 1,75 МэВ/нуклон. Облучение проводили при комнатной температуре, при флюенсах от 10^{10} до 10^{12} ион/см².

Элементный анализ с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) был выполнен с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3030 с насадкой и программным обеспечением Quantax 70 от Bruker.

Спектры люминесценции облученных кристаллов измерялись с помощью спектрофлуориметра CM 2203 (SOLAR, Беларусь). Спектрофлуориметр используется для ультрафиолетовой и видимой области спектра, обеспечивает высокочувствительные и стабильные измерения спектров возбуждения и люминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы BaFBr, полученные методом Штебера, теоретически должны характеризоваться низким содержанием кислородных примесей. Однако полное исключение кислорода в процессе синтеза невозможно, что приводит к появлению в спектрах оптического поглощения характерных полос, обусловленных присутствием кислородсодержащих дефектов [9]. Установлено, что комплексы кислород-вакансия типа O_2^- индуцируют ряд полос поглощения в ультрафиолетовой области, простирающихся до края фундаментального экситонного поглощения. Влияние катионных примесей в низких концентрациях также было исследовано, что позволило выявить дополнительные пути повышения эффективности хранения энергии в кристаллах BaFBr [10].

Энергодисперсионный рентгеновский спектральный анализ (ЭДС) подтвердил присутствие в исследуемых образцах элементов Ba, Br, F и O (см. рисунок 3).

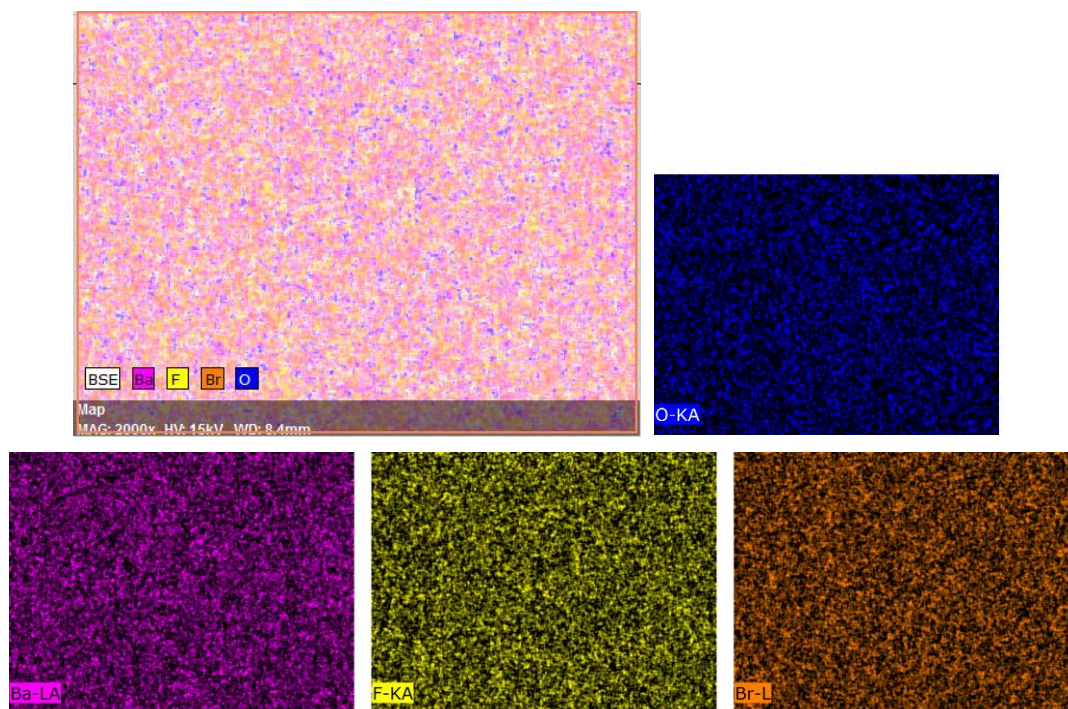


Рисунок 3. Карты распределения элементов в исходном кристалле BaFBr, полученные с помощью ЭДС. Размер изображения: 480×360. Увеличение: 2000х. Напряжение: 15,0 кВ

На графиках (рисунки 4, 5) показаны спектры возбуждения и люминесценции кристаллов BaFBr, облученных ионами ^{130}Xe до различных флюенсов при $T = 300\text{ K}$. Справедливо отметить, что с увеличением флюенса с 10^{11} до 10^{12} ион/см ^{2} увеличивается интенсивность фотолюминесценции.

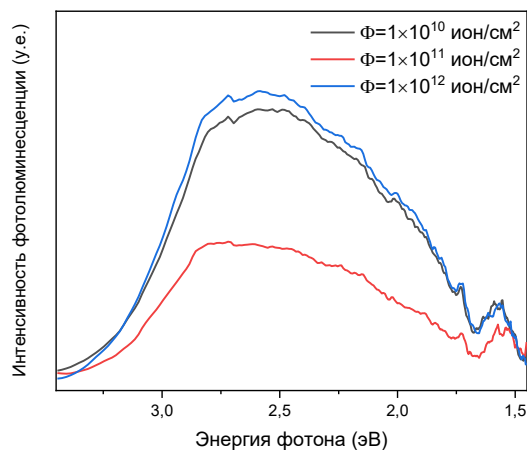


Рисунок 4. Спектр люминесценции в кристаллах BaFBr, облученных ионами ^{130}Xe , при температуре 300 K

При оптическом возбуждении кристаллов спад и медленное увеличение интенсивности люминесценции можно объяснить реабсорбцией в облученном слое и рассеянием на образующихся треках, а также агрегатами, образованными в кристаллах при облучении ионами ^{130}Xe . Полоса люминесценции с пиком при 2,62 эВ при возбуждении светом длиной волны 4,43 эВ в кристаллах BaFBr, обусловлена центрами O_F^{2-} .

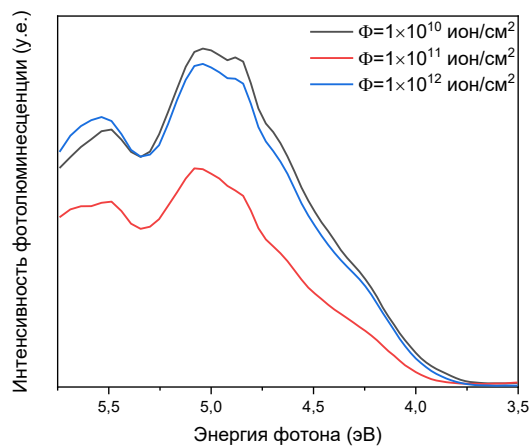


Рисунок 5. Спектры возбуждения кристаллов BaFBr, облученных ионами ^{130}Xe , 1,75 МэВ/нуклон, $T = 300\text{ K}$

ЭПР-исследования в работе [11] на ^{17}O -легированном в кристалл BaFBr показали, что существуют различные примеси кислорода, которые отнесены к $\text{O}_{\text{Br}}^{2-}$, O_F^{2-} , а также O_2^{2-} на неопределенном участке решетки.

Отметим, что для компенсации заряда необходима анионная вакансия. Изучение генерации центров окраски: F центров, O^- центров и V_K центров при ни-

зких температурах с использованием магнитооптических и ЭПР методов показало, что эти вакансии являются Br^- вакансиями [12–14]. Ионизирующее облучение при температурах ниже $T = 120\text{ K}$ создает центры $\text{V}_K(\text{Br}_2^-)$ и $\text{F}(\text{Br}^-)$, причем бромные центры окраски находятся вблизи центров O_F^{2-} . При температуре выше $T = 120\text{ K}$ центры $\text{V}_K(\text{Br}_2^-)$ становятся подвижными и вступают в реакцию с центрами O_F^{2-} и образуют дырочные ловушки O_F^- .

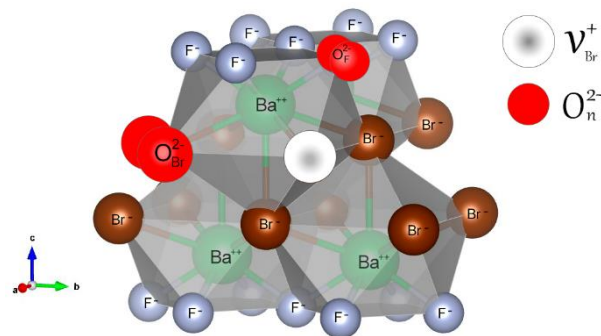
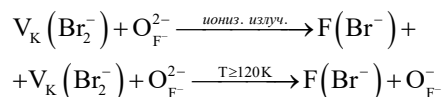


Рисунок 6. Модель дефектов: $\text{O}_F^{2-} - \text{V}_{\text{Br}}^+$; $\text{O}_{\text{Br}}^{2-} - \text{O}_F^{2-} - \text{V}_{\text{Br}}^+$

При температурах выше 200 K центры $\text{F}(\text{Br}^-)$ могут рассеиваться и изолироваться [15, 16]. Магнитный изотоп кислорода ^{17}O имеет ядерный спин $I = 5/2$ и, следовательно, расщепляется на шесть линий. Изотопное замещение ^{17}O на ^{16}O доказало, что дефектный центр, образующийся при рентгеновском облучении BaFBr, обусловлен загрязнением кислородом [15]. Генерирование центров $\text{F}(\text{Br}^-)$ становится понятным из процессов:



Таким образом, генерация бромных центров окраски $\text{F}(\text{Br}^-)$ в загрязненных кислородом кристаллах BaFBr понятна, тогда как механизм, полностью объясняющий генерацию $\text{F}(\text{F}^-)$ центров, остается все еще неисчерпывающим.

Изначально кристаллы имеют довольно тесную корреляцию между центрами, но облучение приводит к более эффективному созданию вакансий брома, так как количество вакансий брома в этих двух центрах по отношению к вакансиям фтора составляет 3:1. Это соотношение может измениться при создании третьего типа кислородно-вакансионного типа центра $\text{O}_F^{2-} - \text{V}_F^+$. Согласно [17], люминесценция этого центра должна находиться между люминесценцией центра типа 1 и типа 2. Скорее всего, этот процесс приводит к смещению пика полосы люминесценции. Этот эффект должен быть более выражен при облучении ионами азота. Облучение 24,5 МэВ ^{14}N приводит к образованию дефектов за счет создания электронных возбуждений (e^- , h , e^-h , e^0). Распад автолокализованных экситонов, подобно ШГК, приводит к

образованию пар Френкеля (F-H, α -I), агрегатов и т.п. В работах [18, 14] рассматривается, как создаются радиационные дефекты в BaFBr:Eu²⁺, используя аналогю с ШГК.

Разложение на гауссианы кривых фотолюминесценции, соответствующих наибольшему сдвигу, показано на рисунке 7.

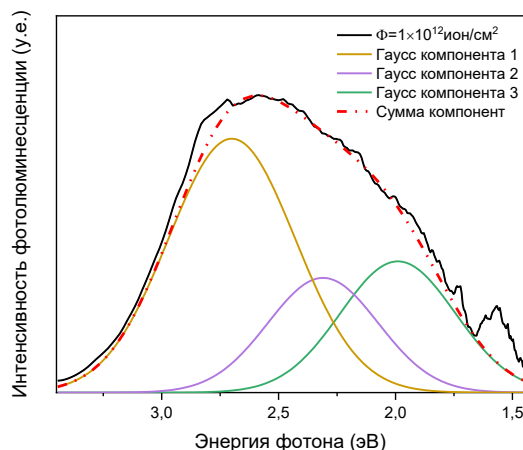


Рисунок 7. Гауссовы компоненты спектров ФЛ кристаллов BaFBr, облученных ионами ¹³⁰Xe, T=300 K

Предполагается, что третий тип кислородного центра O_F²⁻ – V_F⁺ [9] соответствует люминесценции с максимумом 2,31–2,29 эВ. Соответственно полоса ФЛ первого центра смещается до 2,7 эВ, а полоса ФЛ второго центра – в положение 1,95–1,99 эВ. Кроме того, следует отметить, что различные другие типы кислородно-вакансионных дефектов, также будут оказывать влияние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследуемых кристаллах BaFBr, подвергшихся облучению ионами ксенона с энергией 227 МэВ и длительному хранению в темноте, были выявлены примеси кислорода. В спектрах фотолюминесценции зафиксирована широкая полоса в диапазоне от 1,5 до 3,5 эВ, также присутствующая в необлученных образцах, но с заметно меньшей интенсивностью, что указывает на её связь с кислородсодержащими дефектами. Установлено, что данная полоса включает вклад по меньшей мере двух различных кислородно-вакансионных центров. В необлученных кристаллах доминирует люминесценция с максимумом 2,5 эВ. Это указывает на то, что кислород в основном присутствует в регулярном узле брома. Возникновение дополнительного, третьего типа кислородного центра окраски вызывает энергетическое смещение максимумов ранее доминирующих центров. Подобно результатам, полученным при облучении менее тяжёлыми ионами, установлено, что кислородно-вакансионные дефекты формируются как в процессе роста кристаллов, так и под воздействием высокоэнергетического ионного облучения. Образующиеся треки и агрегаты оказывают существенное влияние на фото-

люминесцентные характеристики кислородно-дефектных состояний.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19178510).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, and H. Kato Computed radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence // Radiology. –1983. – Vol. 148. – P. 833. <https://doi.org/10.1148/radiology.148.3.6878707>
2. J.M. Spaeth, Th. Hangleiter, F.-K. Koschnick, and Th. Pawlik X-ray storage phosphors // Radiation Effects and Defects in Solids – 1995. – Vol. 135. – P. 499. <https://doi.org/10.1080/10420159508229795>
3. A.R. Lakshmanan Radiation induced defects and photostimulated luminescence process in BaFBr: Eu²⁺ // Physica Status Solidi (a). – 1996. – Vol. 153. – P. 3–27. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211530102>
4. H. von Seggern Photostimulable x-ray storage phosphors: a review of present understanding // Braz. J. Phys. – 1999. – Vol. 29. – P. 254. <https://doi.org/10.1590/S0103-97331999000200008>
5. J.M. Spaeth // Proc. ICDIM 2000, Johannesburg-Midrand (South Africa) 2000, to be published in Radiat. Eff. Defects Solids.
6. Nicollin D., Bill H. Experimental contribution to the study of S-state ions in ionic single crystals // J of Physics C. – 1978. – Vol. 11, Issue 23. – P. 4803–4814. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/11/23/022>
7. Kozlova, O. G. Rost i morfologiya kristallov [Crystal growth and morphology]. Moscow: Moscow State University Press. –1972.
8. Vilke, K. T. (1968). Metody vyrashchivaniya kristallov [Methods of crystal growth]. Leningrad: Nedra.
9. Radzhabov E., Otroshok V. Optical spectra of oxygen defects in BaFCl and BaFBr crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1995. – Vol. 56, Issue 1. – P. 1–7. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00070-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00070-0)
10. Shalaev A.A., Radzhabov E.A. Single crystal growth of BaFBr:Eu storage phosphor with alkali impurities // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 275, Issue 1–2. – P. e775–e777. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.092>
11. T.J. Bastow, S.N. Stuart, W.G. McDugle, R.S. Eachus, and J.M. Spaeth Oxygen impurities in X-ray storage phosphors BaFBr and BaFCl investigated by ¹⁷O NMR // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Vol. 6. – P. 8633. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/41/025>
12. F.K. Koschnick // Doctoral Thesis, Paderborn 1991.
13. R. S. Eachus, F.K. Koschnick, J.M. Spaeth, R.H.D. Nuttall, and W. G. McDugle // Proc. Internat. Conf. Defects in Insulating Materials, Nordkirchen (Germany), Eds. O. Kanert and J.M. Spaeth, World Scientific, Singapore 1993, P. 267.
14. R. S. Eachus, R. H. D. Nuttall, W. G. McDugle, F. K. Koschnick, and J.-M. Spaeth // Proceedings of the XII Conference on Defects in Insulating Materials, edited by O. Kanert and J.-M. Spaeth. – World Scientific, Singapore. – 1993. –P. 1172.

15. R. S. Eachus, W. G. McDugle, R.H.D. Nuttall, M. T. Olm, F.K. Koschnick, TH. Hangleiter, and J.M. Spaeth Radiation-produced electron and hole centres in oxygen-containing BaFBr. I. EPR and ODEPR studies // Journal of Physics: Condensed Matter – 1991. – Vol. 3. – P. 9327–9339. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/47/006>
16. F.K. Koschnick, J.M. Spaeth, R.S. Eachus, W.G. McDugle, and R.H.D. Nuttall Experimental evidence for the aggregation of photostimulable centers in BaFBr:Eu²⁺ single crystals by cross relaxation spectroscopy // Physical Review Letters – 1991. – Vol. 67. – P. 3571. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3571>
17. Bradford M., Andrews D.A., Harrison A. et al. Photostimulated luminescence of BaFBr: Eu²⁺ // Journal of Luminescence. – 1997. – Vol. 72. – P. 742–744. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00176-7)
18. Batentschuk M., Winnacker A., Schwartz K. et al. Storage efficiency of BaFBr:Eu²⁺ image plates irradiated by swift heavy ions // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 125, Issue 1–2. – P. 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.08.023>

КСЕНОН ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН BaFBr КРИСТАЛДАРЫНЫҢ ЛЮМИНЕСЦЕНТТІК ҚАСИЕТТЕРІ

Д. Х. Кенбаев^{1*}, А. К. Даулетбекова², А. Т. Акилбеков², С. С. Маусымбаев¹, А. Б. Базарбек²

¹ *Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан*

² *Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

* Байланыс үшін E-mail: daurzhanbayev@gmail.com

300 К температурада 1,75 МэВ/нуклон меншікті энергиясы бар ксенон иондарымен сәулеленген BaFBr монокристалдарының фотолюминесценттік қасиеттері зерттелді. Кристалдар оттегі қоспаларын азайту үшін Штебер әдісімен өсірілді. Иондық сәулелену флюенсінің жоғарылауымен ($\Phi = 1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{12}$ ион/см²) фотолюминесценция қарқындылығы артады. Спектрлерде әртүрлі оттегі-вакансиялар орталықтарынан туындаған жолақтар анықталды, оттегінің болуы BaFBr кристалдарға жүргізілген элементтік талдау деректерімен де расталады. Спектрлердің Гаусс компоненттеріне ыдырауы оттегі ақауларының жекелеген түрлерінің үлестерін анықтауға мүмкіндік берді. Алынған нәтижелер бромда орын алған вакансия негізінде туындаған бояу орталығының пайда болуы мен люминесценциядағы максимумдардың ығысуын көрсетеді. Бұл жұмыс BaFBr кристалдарындағы энергияны сақтау және релаксация механизмдерін түсінуге ықпал етеді.

Түйін сөздер: BaFBr, фотолюминесценция, монокристалл, Гаусс компоненттері, ксенон иондары.

LUMINESCENT PROPERTIES OF BaFBr CRYSTALS IRRADIATED WITH XENON IONS

D. Kh. Kenbayev^{1*}, A. K. Dauletbekova², A. T. Akilbekov², S. S. Mausymbayev¹, A. B. Bazarbek²

¹ *Shakarim University, Semey, Kazakhstan*

² *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

* E-mail for contacts: daurzhanbayev@gmail.com

The photoluminescent properties of BaFBr single crystals irradiated with xenon ions at a specific energy of 1.75 MeV/nucleon at a temperature of 300 K have been investigated. The crystals were grown using the Steber method, which allows for reduced oxygen impurity content. It was found that with an increase in ion irradiation fluence ($F = 1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{12}$ ions/cm²), the photoluminescence intensity increases. The spectra revealed bands associated with various oxygen-vacancy centers, the presence of oxygen was also confirmed by elemental analysis performed on the BaFBr crystals. Decomposition of the spectra into Gaussian components enabled the identification of the contributions from specific types of oxygen-related defects. The results indicate the formation of color centers associated with bromine vacancies and a shift in luminescence maxima. This study contributes to the understanding of energy accumulation and relaxation mechanisms in BaFBr crystals.

Keywords: BaFBr, photoluminescence, single crystal, Gaussian components, xenon ions.

СПИСОК АВТОРОВ

- Абуова А. У., 118, 194
Абуова Ф. У., 118, 132, 194
Айдарханов А. О., 28
Акаев А. С., 5, 57
Акилбеков А. Т., 103, 201
Алимханова А. Н., 132
Аманжулов Б. С., 165
Арынгазы Е. Б., 22
Асылбаев Р. Н., 103
Ахметова А. С., 51
Базарбек А.-Д. Б., 201
Бакланов В. В., 57
Бакланова Ю. Ю., 57
Балтабаева Д. Э., 142
Батырбеков Э. Г., 5, 12
Бедельбекова К. А., 125
Бижанов Е. Г., 185
Бихерт Е. В., 165
Букина О. С., 57
Валиолда Д. С., 82
Витюк В. А., 5, 12
Витюк Г. А., 151
Гизатулин Ш. Х., 174
Гордиенко Д. Д., 185
Гулькин А. В., 5, 12
Далелханқызы А., 194
Даулетбекова А. К., 103, 201
Дауренбеков Д. Х., 51
Джансейтов Д. М., 82
Джунисбекова Д. А., 103
Досмағамбетов Ж. Б., 103
Дюсембаева М. Т., 96, 179
Ерболатова Г. У., 82
Ергешбай Г. Б., 103
Ермоленко М. В., 110
Әбдімүтәліп А. Н., 142
Әлібай Т. Т., 51
Жамалдинов Ф. Ф., 96, 179
Жамалдинова К. Т., 96, 179
Жанболатов О. М., 151
Жанболатова Ғ. Қ., 88
Жаңылысов К. Б., 51
Жасулан А. Ж., 74
Жұмаділ Қ. М., 88
Зарва Д. Б., 5, 12
Зәкиева Ж. Е., 118
Зикирина А. М., 64
Иванов И. А., 165
Инербаев Т. М., 118
Иркимбеков Р. А., 151
Исағали Ә. А., 185
Кадырболат Н. Е., 74
Кажыкенов Ш. М., 82
Кан Т. В., 88
Карипбаев Ж. Т., 103
Кенбаев Д. Х., 201
Кенжин Е. А., 64
Кенжина И. Е., 37
Козловский А. Л., 37, 64
Колбин В. В., 179
Колобердин М. В., 165
Копенбаева А. С., 194
Корниладзе Е. В., 28
Котомин Е. А., 194
Кошкинбаев Е. Г., 51
Кукушкин И. М., 57
Курбанбеков Ш. Р., 142
Қабдылқақов Е. А., 151
Қайнарбай А. Ж., 51
Ларионова Н. В., 179
Ленник С. Г., 125
Мальчик Ф. И., 88
Мамырбаева А. С., 96
Маусымбаев С. С., 201
Машенцева А. А., 132
Меньдубаев А. Т., 28
Мерәлі Н. А., 118
Мәлік С. Д., 88
Миниязов А. Ж., 88
Михайлова Н. Н., 185
Мукенева С. А., 5, 12
Мусатаева Н. Е., 74
Мустафин Д. А., 165
Мустафина Е. В., 28
Мухамедова Н. М., 88
Несіпбай А. Ж., 174
Нургайсинова Н. К., 179
Нуркенов С. А., 194
Нурпейсова Д. Т., 132
Оразымбеков Б. Т., 22
Орманбеков К. Д., 74
Поливкина Е. Н., 28
Понтак К. А., 96
Ракишева С. Р., 132
Рахадиллов Б. К., 74
Сайранбаев Д. С., 174
Сапар А. Д., 165
Сапатаев Е. Е., 22
Сатанова Б. М., 194
Сейтбаев А. С., 165
Сембаев С. С., 165
Силачев И. Ю., 125
Скаков М. К., 88
Смирнов С. Д., 179
Соколенко Е. К., 125
Солтанбек Н. С., 118
Степанова О. А., 110
Сураев А. С., 151
Сұлтан Б. Ғ., 103
Сысоева Е. С., 28
Ташекова А. Ж., 96, 179
Темір А. М., 165
Тлеубай И. К., 165
Толенова А. У., 37
Тур Е. С., 5, 12
Унгарбаев Е. О., 165
Хажидинов А. С., 110
Хажидинова А. Р., 110
Шаймерденов А. А., 174
Шакенов Е. З., 179
Шлимас Д. И., 64
Шынарбек А. Б., 74
Ыдырышева С. К., 125
Эрболат А., 51

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 подрисовочных 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 подрисовочных 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», 2025

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



