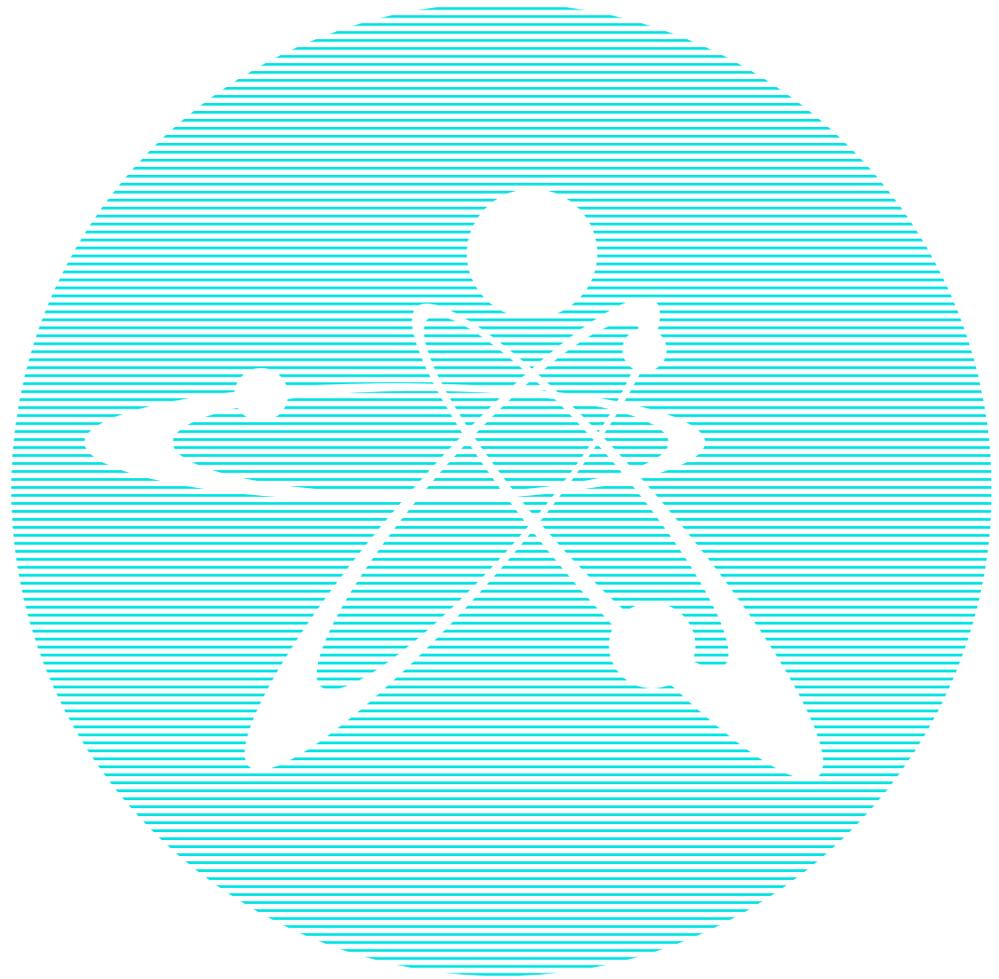


2023  
ВЫПУСК 2

ISSN 1729-7516

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ  
**Вестник**

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



# **Вестник НЯЦ РК**

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВЫПУСК 2(94), ИЮНЬ 2023

*Издается с января 2000 г.*

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

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

## **ҚР ҰЯО Жаршысы**

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ЯДРОЛЫҚ ОРТАЛЫҒЫНЫҢ  
МЕРЗІМДІК ҒЫЛЫМИ-ТЕХНИКАЛЫҚ ЖУРНАЛЫ

2(94) ШЫҒАРЫМ, МАУСЫМ, 2023 ЖЫЛ

## **NNC RK Bulletin**

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

ISSUE 2(94), JUNE 2023

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

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

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

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>SHELL EFFECTS IN THE FISSION OF <math>^{236}\text{U}^*</math> NUCLEI, FORMED IN THE REACTION <math>^{232}\text{Th}(\alpha, f)</math> AT INCIDENT ALPHA PARTICLES ENERGY OF 29 MeV</b>	
A. N. Pan, N. Burtebayev, K. V. Kovalchuk, T. N. Kvochkina .....	4
<b>СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ, ПРОЧНОСТНЫХ И ЭКРАНИРУЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК <math>0.6\text{TeO}_2\text{-}0.25\text{BaO}\text{-}0.15\text{ZnO}</math></b>	
A. Л. Козловский, М. Тулегенова, Д. И. Шлимас .....	9
<b>ИЗМЕРЕНИЕ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 1 МэВ</b>	
И. Д. Горлачев, А. В. Киреев, А. В. Платов .....	20
<b>КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ МАЙСКОГО РАЙОНА ПАВЛОДАРСКОЙ ОБЛАСТИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН</b>	
С. Азат, С. Кабдрахманова, А. Кабдрахманова, К. Абдиев, К. Арып, Е. Кульдеев, Б. Халхабай, Ш. Султахан, А. Раш .....	25
<b>ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕР ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ УСТРОЙСТВ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ – МИНИ ОБЗОР</b>	
А. А. Машенцева, А. А. Алманов, А. Н. Айманова, А. М. Жумабаев .....	33
<b>РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПАКТАХ <math>\text{ZrO}_2</math>, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫМИ И ИОННЫМИ ПУЧКАМИ</b>	
А. Даулетбекова, С. Никифоров, Д. Ананченко, Г. Аралбаева, Г. Ахметова-Абдик .....	43
<b>MODELING OF THE CORIUM AND METALS – COOLERS INTERACTION IN A CORE CATCHER OF A LIGHT WATER REACTOR</b>	
М. К. Skakov, V. V. Baklanov, K. O. Toleubekov, A. S. Akaev, M. K. Bekmuldin, A. V. Gradoboev .....	49
<b>К ВОПРОСУ ЭФФЕКТИВНОГО СЖИГАНИЯ НЕПРОЕКТНОГО ТОПЛИВА УГЛЯ РАЗРЕЗА КАРАЖЫРА</b>	
А. Р. Хажидинова, О. А. Степанова, М. В. Ермоленко, А. С. Хажидинов .....	58
<b>FIRST-PRINCIPLES STUDIES OF <math>\text{X}_2\text{FeSi}</math> HEUSLER ALLOYS</b>	
N. A. Merali, N. S. Soltanbek, F. U. Abuova, T. M. Inerbaev, S. A. Nurkenov, A. U. Abuova .....	66
<b>NICKEL NANOCATALYST FOR HYDRODECHLORINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS</b>	
E. Shaimardan, S. K. Kabdrakhmanova, M. M. Beisebekov, B. S. Selenova, Zh. Imangazinova, S. Sydykbayeva .....	74
<b>СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СПОСОБОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБ ПОЧВЫ ПРИ РАДИОХИМИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ <math>^{239+240}\text{Pu}</math></b>	
С. Е. Сальменбаев, Ж. У. Керимкулова, Ф. Ф. Жамалдинов, К. Т. Мустафина, К. А. Понтак, Ш. М. Даулетбаева, Л. И. Сенгер .....	82
<b>RESEARCH OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF TUNGSTEN SURFACE LAYER CROSS-SECTION AFTER CARBIDIZATION IN A BEAM-PLASMA DISCHARGE USAGE ELECTRON MICROSCOPY METHODS</b>	
М. К. Skakov, V. V. Baklanov, G. K. Zhanbolatova, A. Zh. Miniyazov, Ye. A. Kozhakhmetov, A. V. Gradoboev .....	89
<b>СПИСОК АВТОРОВ</b> .....	97

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-4-8>

УДК 539.14

## SHELL EFFECTS IN THE FISSION OF $^{236}\text{U}^*$ NUCLEI, FORMED IN THE REACTION $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$ AT INCIDENT ALPHA PARTICLES ENERGY OF 29 MeV

A. N. Pan<sup>1,2\*</sup>, N. Burtabayev, K. V. Kovalchuk, T. N. Kvochkina

<sup>1</sup> RSE “Institute of Nuclear Physics” ME RK, Almaty, Kazakhstan

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

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

Mass and energy distribution of fission fragments of  $^{236}\text{U}^*$  nuclei, formed in the reaction  $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$  at incident alpha energy of 29 MeV were studied to reveal the influence of shell effects. The experiment was carried out by 2E method at U-150M accelerator at Institute of Nuclear Physics, Almaty city. Acquired experimental data was decomposed into yields of separate shells, including deformed shells, assuming that the shell yield has the form of gauss distribution. The manifestation of deformed shells N84, Z52 and deformed shells Z36, Z38 was revealed.

*This work was carried out with the support of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, grant No BR09158499.*

**Keywords:** shell effects, nuclear fission, Uranium-236, fission fragments, fission mode.

### INTRODUCTION

Fission of nuclei by low energy light charged particles is of particular interest. It allows to study the process of fission and structure of nuclei, since it allows to probe composite nuclei in wide range of nucleon composition as well as wide range of excitation energies. Both of these ranges are inaccessible by neutron-induced or spontaneous fission. Previous research [1] has shown that shell effects are most pronounced at low excitation energies and vanish with the increase of excitation energies. This is the reason we chose incident alpha particle energy of 29 MeV as it corresponds to the coulomb barrier for  $\alpha+^{232}\text{Th}$  reaction.

During the fission process the formation of fragments is influenced by liquid droplet effects and by shell effects in the composite nuclei while it evolves from the moment of formation to the scission point. The influence of these effects is described by the model proposed in [2]. According to this model there are several key fission modes: mode S which corresponds to liquid droplet effects with peak yield at  $A_{cn}/2$ , mode S1 which is formed by the influence of closed nuclear shells Z50 and N82, mode S2 which is formed by the influence of deformed nuclear shell N88, and mode S3 which is formed by the influence of closed nuclear shells of N50 and Z28. That model was used as a basis of modal analysis conducted in this paper, it was expanded by adding additional deformed shells N84 [3], Z36 [4, 5] and Z38 [5], Z52 [3]. To increase analysis sensitivity the shape of mass yield of a separate shell was assumed to be a gauss distribution, average total kinetic energy of fission fragment and variance of that average was included in the analysis.

In this work we show the results of study of  $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$  reaction at incident alpha particle energy of 29 MeV. The measured mass and energy distributions were decomposed into the yields of separate fission modes assuming the shape of each mass yield to be a gauss distribution. Manifestation of probable deformed shells

N84, Z52 [3] and deformed shells Z36 [4, 5], Z38 [5] was found.

### EXPERIMENTAL SETUP

The experiment was conducted at isochronous accelerator U-150M at the Institute of Nuclear Physics, Almaty city, using Dinode experimental chamber. The incident energy of alpha particles was 29 MeV. The measurements were carried out using a pair of PIPS semiconductor detectors, the detectors were located at  $90^\circ$  to the beam axis from both sides. The target consisted of a layer of  $^{232}\text{Th}$  with  $40 \text{ mcg/cm}^2$  with  $50 \text{ mcg/cm}^2$  thick  $\text{Al}_2\text{O}_3$  backing. “True” events selection was carried out by the pulse rise time and pulse length [6, 7]. The electronics setup was such that only fission fragments from the same fission event were counted. Fragment identification was carried out afterwards using the 2E method. The effects of neutron evaporation for the studied reaction were within the experimental errors and were not taken into account.

Since semiconductor detectors were used it is important to take into account Pulse Height Defect due to plasma effects in the detectors [8]. To compensate for it the method described in [9] was used.

### EXPERIMENTAL RESULTS AND ANALYSIS

Experimental results are shown with black color on figure 1. Experimentally measured mass yield  $Y(m)$  normalized to 200% is shown in linear and logarithmic scales, average total kinetic energy  $\langle TKE \rangle (m)$  and its variance  $\sigma_{\langle TKE \rangle} (m)$  are shown in linear scales. It can be seen that asymmetric yields are a major part of the total mass yield, the yield of symmetric fragments is lower and the final shape of the mass yield is formed mostly by the influence of shell effects. The peak of measured mass yield is located near  $M_H \approx 138 \text{ a.m.u.}$ , the peak of measured average total kinetic energy is near  $M_H \approx 132 \text{ a.m.u.}$  which corresponds to double magic nuclei  $^{132}\text{Sn}$ , the peak of variance of measured average total kinetic energy is near  $M_H \approx 130 \text{ a.m.u.}$

To decompose experimental yields into yields from separate fission modes the shape of a mass yield of a separate shell was assumed to be a gauss distribution. To evaluate goodness of the decomposition a  $\chi^2$  criteria was chosen and minimized to improve the accuracy of decomposition:

$$\chi^2 = \sum_m \frac{(Y_{exp}(m) - Y_{tot}(m))^2}{Y_{err}(m)^2} +$$

$$+ \sum_m \frac{(\langle TKE \rangle_{exp}(m) - \langle TKE \rangle_{tot}(m))^2}{\langle TKE \rangle_{err}(m)^2} +$$

$$+ \sum_m \frac{(\sigma_{\langle TKE \rangle_{exp}}^2(m) - \sigma_{\langle TKE \rangle_{tot}}^2(m))^2}{\sigma_{\langle TKE \rangle_{err}}^2(m)^2}$$

$$Y_i(m) = A_{im} \cdot e^{-\frac{(m-m_i)^2}{2 \cdot \sigma_{im}^2}};$$

$$\langle TKE \rangle_i(m) = A_{iTKE} \cdot \left( 1 - \left( 1 - 2 \cdot \frac{m}{A_{cn}} \right)^2 \right) \cdot \left( 1 + b_i \cdot \left( 1 - 2 \cdot \frac{m}{A_{cn}} \right)^2 \right);$$

$$\sigma_{\langle TKE \rangle_i}^2(m) = p_i \cdot \langle TKE \rangle_i^2(m);$$

$$Y_{tot}(m) = \sum_i Y_i(m);$$

$$\langle TKE \rangle_{tot}(m) = \sum_i \langle TKE \rangle_i(m) \cdot \frac{Y_i(m)}{Y_{tot}(m)};$$

$$\sigma_{\langle TKE \rangle_{tot}}^2(m) = \sum_i \frac{Y_i(m)}{Y_{tot}(m)} \cdot \sigma_{\langle TKE \rangle_i}^2(m) +$$

$$+ \sum_{i,j} \frac{Y_i(m) \cdot Y_j(m)}{Y_{tot}^2(m)} \cdot (\langle TKE \rangle_i(m) - \langle TKE \rangle_j(m))^2, i < j;$$

where  $m$  – mass number,  $Y_{exp}(m)$  – experimentally measured mass yield,  $Y_{err}(m)$  – error in measurement mass yield,  $Y_{tot}(m)$  – mass yield from decomposition,  $\langle TKE \rangle_{exp}(m)$  – experimentally measured average total kinetic energy of fission fragments,  $\langle TKE \rangle_{err}(m)$  – error in measurement of average total kinetic energy,  $\langle TKE \rangle_{tot}(m)$  – average total kinetic energy from decomposition,  $\sigma_{\langle TKE \rangle_{exp}}^2(m)$  – variance of experimentally measured average total kinetic energy of fission fragments,  $\sigma_{\langle TKE \rangle_{err}}^2(m)$  – error in variance of experimentally measured average total kinetic energy of fission fragments,  $\sigma_{\langle TKE \rangle_{tot}}^2(m)$  – variance of experimentally measured average total kinetic energy from decomposition,  $Y_i(m)$  – mass yield of a separate fission mode,  $A_{im}$  – height of a peak of mass yield of a separate

fission mode,  $m_i$  – position of a peak of mass yield of a separate fission mode,  $\sigma_{im}^2$  – width of peak of mass yield of a separate fission mode,  $\langle TKE \rangle_i(m)$  – peak average total kinetic energy of a separate fission mode,  $A_{iTKE}$  – height of a peak of an average total kinetic energy of a separate mode,  $A_{cn}$  – mass number of a composite nuclei,  $b_i$  – coefficient of deviation from quadratic dependency due to shell effects, at  $b_i=0$  – the dependency is quadratic,  $\sigma_{\langle TKE \rangle_i}^2(m)$  – variance of average total kinetic energy of a separate fission mode,  $p_i$  – coefficient of proportionality between an average total kinetic energy of a separate mode and its variance.

The use of an assumption of a shape of mass yield allows to decrease the number of parameters for decomposition (in contrast to the methodic proposed in [7]). The usage of average total kinetic energy and of its variance allows the methodic proposed in this paper to be very sensitive to the difference in values of average total kinetic energies of separate fission modes. This sensitivity stems from a quadratic dependence of variance on a difference between average total kinetic energies of separate fission modes. Such sensitivity allows to reveal yields from different shells which were not taken into account prior due to their low yield.

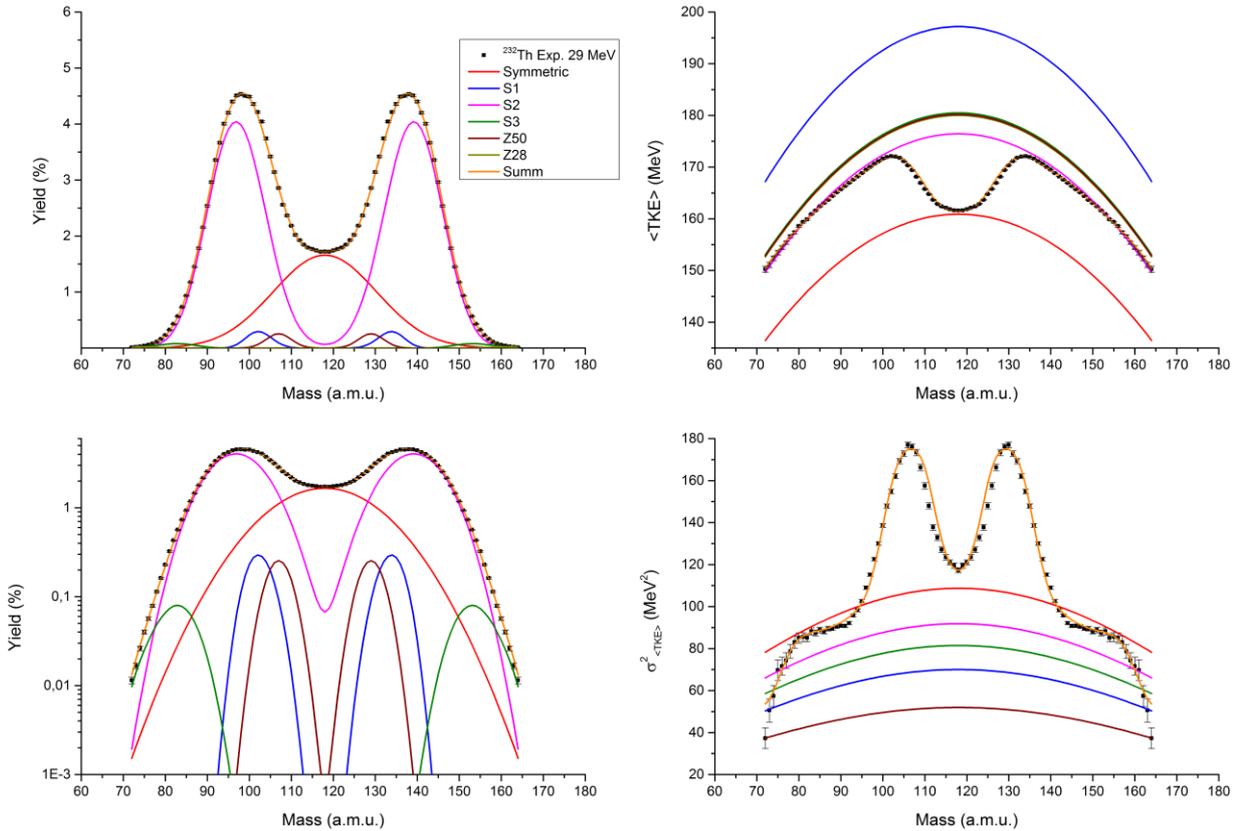
The model proposed in [2] was used as a ground for this analysis. Said model includes the following fission modes: mode S which corresponds to liquid droplet effects with peak yield at  $A_{cn}/2$ , mode S1 which is formed by the influence of closed nuclear shells Z50 and N82, mode S2 which is formed by the influence of deformed nuclear shell N88, and mode S3 which is formed by the influence of closed nuclear shells of N50 and Z28. In the paper [10] it was shown that often instead of a closed shell Z50 a deformed shell Z52 takes its place. However, using the current assumption about the shape of mass yield of a separate shell it is not possible to fit the experimental results using this standard model. This is especially true with the variance of average total kinetic energy which is the source of increased sensitivity pointing to the role of additional shells in the formation mass and energy yields of fission fragments. This is the reason for the inclusion of additional shells in the decomposition of experimentally measured mass and energy yields. After the finish of the decomposition analysis the literature review allowed to link these additional shells to some theoretically predicted deformed shells and to some previously found in other reactions deformed shells.

The results of decomposition analysis is shown in figure 1. In the area of fission mode S1 three gauss shapes were used to describe the experimental results: for closed shell Z50 – position at  $M_H \approx 129$  a.m.u. and peak height of  $A_{im}=0.255\%$ , for deformed shell Z52 – position at  $M_H \approx 133$  a.m.u. and peak height of  $A_{im}=0.215\%$ , for closed shell N82 – position at  $M_H \approx 135.3$  a.m.u. and peak height of  $A_{im}=0.105\%$ . Widths of peaks for shells Z50 and Z52 were equal  $\sigma_{im}^2=3$  a.m.u., width of a peak for shell N82 was  $\sigma_{im}^2=2.5$  a.m.u. Close by position in mass shells

**SHELL EFFECTS IN THE FISSION OF  $^{236}\text{U}^*$  NUCLEI, FORMED IN THE REACTION  $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$   
AT INCIDENT ALPHA PARTICLES ENERGY OF 29 MeV**

Z52 and N82 were described by the same yield of peak average total kinetic energy of  $\langle TKE \rangle \approx 197.2$  MeV, separate peak average total kinetic energy value was used for Z50 shell equal to  $\langle TKE \rangle \approx 180.2$  MeV. For all these shells  $b_i=0$ . For Z50  $p_i=0.0016$ , for Z52 and N82 both  $p_i=0.0018$ . Variance of average total kinetic energy is higher for shells Z52 and N82 than for shell Z50. Deformed shell N88 (fission mode S2), using unchanged charge density hypothesis should be around  $M_H \approx 144.2$  a.m.u. for  $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$  reaction, however the peak yield of heavy fragments is located near  $M_H \approx 137$ – $138$  a.m.u. Using the same hypothesis this position corresponds to deformed shell N84[3] in heavy fragment and deformed shell Z38 in light fragment [5]. This is why fission mode S2 is described as the sum of two gauss shapes: 1st shape with position at  $M_H=138$  a.m.u., peak height of  $A_{im}=3.555\%$  and width of a peak  $\sigma_{im}^2=6.55$  a.m.u. corresponding to deformed shell N84[3] in heavy fragment and deformed shell Z38 in light fragment [5], 2nd shape with position at  $M_H \approx 144$  a.m.u., peak height of  $A_{im}=0.83\%$  and width of a peak  $\sigma_{im}^2=5.25$  a.m.u. corresponding to deformed shell N88 in heavy fragment [2] and deformed shell Z36 in light fragment [4, 5]. Both

shapes of deformed shells were described by the same values of peak average total kinetic energies  $\langle TKE \rangle \approx 176.45$  MeV,  $b_i=0$ ,  $p_i=0.00295$ . Fission mode S3 was also described as sum of two gauss shapes: 1st shape with position at  $M_L \approx 83.4$  a.m.u., peak height of  $A_{im}=0.075\%$ , width of a peak  $\sigma_{im}^2=4.1$  a.m.u., peak average total kinetic energy  $\langle TKE \rangle \approx 180.5$  MeV,  $b_i=0$ ,  $p_i=0.0025$  corresponding to closed shell N50 in light fragment [2], 2nd shape with position at  $M_L \approx 76.9$  a.m.u., peak height of  $A_{im}=0.018\%$  and width of a peak  $\sigma_{im}^2=3.9$  a.m.u., peak average total kinetic energy  $\langle TKE \rangle \approx 173.4$  MeV,  $b_i=0$ ,  $p_i=0.0022$ . The difference between position of Z28 in decomposition ( $M_L \approx 76.9$ ) and position of Z28 from unchanged charge density hypothesis ( $M_L \approx 71.8$ ) could be explained by the location of this shell at the edge of range of sensitivity of experiment. Liquid droplet effects which are described by fission mode S were described by a single gauss shape with position at  $M=118$  a.m.u., peak height of  $A_{im}=1.66\%$ , peak width of  $\sigma_{im}^2=12.3$  a.m.u., peak average total kinetic energy  $\langle TKE \rangle \approx 160.9$  MeV,  $b_i=0$ ,  $p_i=0.0042$ .



*Figure 1. Experimentally measured mass and energy distributions of fission fragments of composite nuclei  $^{236}\text{U}^*$ , formed in  $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$  reaction at incident alpha particle energy of 29 MeV (in black) and decomposed into yields from separate fission modes*

### CONCLUSION

Mass and energy distributions of fission mass and energy distributions of fission fragments of composite nuclei  $^{236}\text{U}^*$ , formed in  $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$  reaction at incident alpha particle energy of 29 MeV, which is equal to the coulomb barrier of that reaction, were measured. The experimental data was decomposed into yields from separate fission modes using the assumption that mass yield of each shell has a gauss shape. That assumption and the usage of average total kinetic energy and its variance allowed to increase sensitivity of the analysis and reveal the manifestation of previously predicted deformed shell. This method could be used in the future for the analysis of other reactions.

### ACKNOWLEDGEMENTS

*This research is funded by the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR09158499, program "Development of complex scientific research in the field of nuclear and radiation physics on the basis of Kazakhstan accelerator complexes").*

### REFERENCES

1. Gikal K.B. [et al.] Proton induced fission of  $^{232}\text{Th}$  at intermediate energies // Physics of Atomic Nuclei. – 2016. – No. 9–10. – Vol. 79. – pp. 1367–1374.
2. Brosa U. [et al.] Nuclear Scission // Phys. Rep. – 1990. – Vol. 197, Is. 4. – P. 167–262.
3. Scamps G. & Simenel C. Impact of pear-shaped fission fragments on mass-asymmetric fission in actinides // Nature. – 2018. – Vol. 564. – P. 382–285.
4. Kozulin E.M. [et al.] Fission of  $^{180,182,183}\text{Hg}^*$  and  $^{178}\text{Pt}^*$  nuclei at intermediate excitation energies // Phys. Rev. – 2022. – C. 105.014607.
5. Bogachev A.A. [et al.] Asymmetric and symmetric fission of excited nuclei of  $^{180,190}\text{Hg}$  and  $^{184,192,202}\text{Pb}$  formed in the reactions with  $^{36}\text{Ar}$  and  $^{40,48}\text{Ca}$  ions // Phys. Rev. – 2021. – C. 104.024623.
6. Kondratiev N.A., Mulgin S.I., Okolovich V.N., Rusanov A.Ya. Metod bystroy spektrometrii parnykh oskolkov deleniya s otborom sobytiy po vremeni proleta // Sov. J.: Prib. Tekh. Eksp. – 1990. – 62, 2.
7. Mulgin S.I. [et al.] The modal structure of fragment mass and energy yields from the 10.3–30.0 MeV proton induced fission of  $^{232}\text{Th}$  and  $^{235}\text{U}$  // Nucl. Phys. A. – 2009. – Vol. 824, Is. 1–4. – P. 1–23.
8. Schmitt H.W. [et al.] Precision Measurements of Correlated Energies and Velocities of  $^{252}\text{Cf}$  Fission Fragments // Phys. Rev. – 1965. – 137, B837.
9. Mulgin S.I. [et al.] Two-parametric method for silicon detector calibration in heavy ion and fission fragment spectrometry // Nucl. Instrum. Methods A. – 1997. – Vol. 388, Is. 1–2. – P. 254–259.
10. Bockstiegel C. [et al.] Nuclear-fission studies with relativistic secondary beams: Analysis of fission channels, Nucl. Phys. A. – 2008. – Vol. 802, Is. 1–4. – P. 12–25.

## АЛЬФА БӨЛШЕКТЕРІНІҢ ЭНЕРГИЯСЫ 29 МэВ БОЛҒАН КЕЗДЕ $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$ РЕАКЦИЯСЫНДА АЛЫНҒАН $^{236}\text{U}^*$ ЯДРОСЫНЫҢ БӨЛІНУІНДЕГІ ҚАБЫҚ ӘСЕРЛЕРІ

**А. Н. Пан<sup>1,2\*</sup>, Н. Буртебаев<sup>1,2</sup>, К. В. Ковальчук<sup>1</sup>, Т. Н. Квочкина<sup>1</sup>**

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

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

\* Байланыс үшін E-mail: a.pan@inp.kz

Қабық әсерлерінің мінез-құлқын зерттеу үшін 29 МэВ Альфа бөлшектерінің энергиясында  $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$  реакциясында алынған  $^{236}\text{U}^*$  ядросының бөліну фрагменттерінің массалық-энергетикалық таралуы өлшенді. Өлшеу Алматы қаласындағы Ядролық физика институтының У-150М үдеткішінде 2Е әдісімен жүргізілді. Алынған массалық-энергетикалық үлестіру жеке қабықшалардың, соның ішінде деформацияланған қабықшалардың үлестері бойынша ыдырап, қабықшаның үлес формасы гаусс деп болжайды. Деформацияланған N84, Z52 және деформацияланған Z36, Z38 қабықтарының көрінісі анықталды.

Жұмыс Қазақстан Республикасы Энергетика министрлігінің қолдауымен № BR09158499 гранты шеңберінде орындалды.

**Түйін сөздер:** қабықша әсерлері, ядроның бөлінуі, уран-236, бөліну фрагменттері, бөлу мода.

**ОБОЛОЧЕЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ДЕЛЕНИИ ЯДРА  $^{236}\text{U}^*$ , ПОЛУЧЕНОМ В РЕАКЦИИ  $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$   
ПРИ ЭНЕРГИИ АЛЬФА ЧАСТИЦ 29 МэВ**

**А. Н. Пан<sup>1,2\*</sup>, Н. Буртебаев<sup>1,2</sup>, К. В. Ковальчук<sup>1</sup>, Т. Н. Квочкина<sup>1</sup>**

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

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

\* E-mail для контактов: a.pan@inp.kz

Для исследования поведения оболочечных эффектов было измерено массово-энергетическое распределение осколков деления ядра  $^{236}\text{U}^*$ , полученного в реакции  $^{232}\text{Th}(\alpha, f)$  при энергии альфа частиц 29 МэВ. Измерение проводилось методом 2E на ускорителе У-150М Института ядерной физики, г. Алматы. Полученное массово-энергетическое распределение было разложено по вкладам отдельных оболочек, включая деформированные оболочки, предполагая, что форма вклада оболочки представляет собой гаусс. Обнаружено проявление деформированных оболочек N84, Z52 и деформированных оболочек Z36, Z38.

*Работа выполнена при поддержке Министерства энергетики Республики Казахстан в рамках гранта № BR09158499.*

**Ключевые слова:** оболочечные эффекты, деление ядра, уран-236, осколки деления, мода деления.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-9-19>

УДК 54.548.4

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ, ПРОЧНОСТНЫХ И ЭКРАНИРУЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК $0.6\text{TeO}_2\text{-}0.25\text{BaO}\text{-}0.15\text{ZnO}$

А. Л. Козловский<sup>1,2\*</sup>, М. Тулегенова<sup>1</sup>, Д. И. Шлимас<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

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

В данном исследовании представлены результаты изучения оптических, прочностных, диэлектрических и экранирующих характеристик  $0.6\text{TeO}_2\text{-}0.25\text{BaO}\text{-}0.15\text{ZnO}$  стекол. В качестве метода получения был выбран метод механохимического перемалывания исходных оксидных компонентов с последующим термическим спеканием с целью получения стекловидных образцов, с аморфной структурой. Для характеристики полученных образцов были задействованы методы растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгеновской дифракции, импедансной и оптической спектроскопии, а также определение прочностных свойств было осуществлено с применением метода индентирования. В ходе проведенных исследований изучения структурных особенностей и фазового состава было установлено, что синтезированные стекла обладают аморфной природой, с небольшим содержанием включений в виде зерен  $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ . При этом анализ картирования элементов в составе стекол показал изотропное распределение всех компонент в составе стекла и полное отсутствие каких-либо примесей. При определении оптических свойств синтезированных стекол было установлено наличие в спектрах пропускания широкой полосы поглощения в области видимого света, а также трех спектральных полос поглощения, характерных для кислородных вакансий и междоузельных атомов кислорода. Согласно данным прочностных характеристик было установлено, что синтезированные стекла обладают достаточной твердостью и устойчивостью к внешним воздействиям, а характер образования трещин характерен для полудисковых трещин. Анализ экранирующих характеристик синтезированных стекол показал высокую эффективность при экранировании низкоэнергетических гамма-квантов.

**Ключевые слова:**  $\text{TeO}_2\text{-BaO-ZnO}$ , гамма-излучение, теллуридные стекла, защитные материалы, эффективность экранирования, прочность.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современного мира не обходится без интенсивного использования различных типов ионизирующего излучения, а также источников генерирующих излучение практически во всех ключевых областях, включая энергетику, медицину, электронику и т.д. [1, 2]. При этом, согласно концепции ALARA (As Low As Reasonably Achievable) [3, 4], разработанной Международной Комиссией по радиационной защите, использование источников ионизирующего излучения должно проводиться с максимальной минимизацией вредного воздействия излучения на живые организмы. В этой связи большое внимание при разработке технологий использования источников генерирующих излучение или же самого ионизирующего излучения уделяется поиску технологий экранирования и защиты от негативного воздействия ионизирующего излучения с целью сведения его воздействия к минимуму [5, 6]. Традиционными способами защиты являются использование крупногабаритных бетонных конструкций, позволяющих максимально снизить негативный эффект воздействия, а также свинцовые щиты или блоки, включая освинцованные стекла, обладающие большой поглощающей способностью, которая позволяет с большой эффективностью экранировать воздействие ионизирующего излучения. При этом повсеместное использование тра-

диционных источников экранирования в виде бетонных конструкций или свинцовых пластин имеет ряд ограничений не только в конструкционном плане, но и по ряду причин, связанных с токсичностью свинца, физико-химическими и прочностными свойствами бетонных изделий, а также невозможности использования данных материалов для защиты микроэлектронных устройств в виду их крупногабаритных размеров [7–9].

Одним из альтернативных методов экранирования и снижения негативного воздействия ионизирующего излучения, включая гамма-излучение, нейтронное и электронное, которые обладают высокой проникающей способностью, в последние несколько лет активно предлагается использовать различные варианты композитных керамик или стекол [10–13]. Интерес к данным типам материалов, в частности, обладающих сложной многокомпонентной структурой, содержащих в себе несколько компонент, включая оксиды редких земель, обусловлен большой поглощающей способностью при взаимодействии с излучением [14, 15].

Цель данного исследования заключается в детальной характеристике свойств синтезированных  $0.6\text{TeO}_2\text{-}0.25\text{BaO}\text{-}0.15\text{ZnO}$  стекол, полученных с применением метода механохимического синтеза с последующим термическим спеканием, а также сравни-

тельном анализе экранирующих характеристик полученных стекол с аналогичными экранирующими защитными материалами. Интерес к данной тематике обусловлен в первую очередь поиском возможных альтернативных материалов для защиты от негативного воздействия ионизирующего излучения [10–15]. Выбор в качестве основы для создания экранирующих стекол диоксида теллура обусловлено его нелинейными оптическими свойствами, позволяющими усилить поглощающую способность, а также высокими показателями диэлектрической проницаемости, что дает его хорошим изоляционным материалом, а также широко применяется в качестве основы для оптических устройств.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных компонент для получения стекол были выбраны следующие оксиды: диоксид теллура (TeO<sub>2</sub>), выбранный в качестве основного компонента стекол, оксид бария (BaO) и оксид цинка (ZnO). Химическая чистота выбранных оксидов составляла не менее 99,95%, что исключает возможность формирования каких-либо инородных примесей в составе стекол.

На рисунке 1 представлена поэтапная схема получения 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO стекол с применением метода механохимического синтеза с последующим термическим отжигом образцов.

Первый этап синтеза заключался в навеске исходных оксидных компонентов стекол в заданном стехиометрическом соотношении равном 0.6 моль TeO<sub>2</sub>, 0,25 моль BaO, 0,15 моль ZnO. После навески полученную смесь подвергли механохимическому перемалыванию в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 classic line (Fritsch, Берлин, Германия). Перемалывание проводилось при скорости 400 оборот/мин в течение 1 часа. Перемалывание осуществлялось с помощью шаров диаметром 8 мм в стакане из карбида вольфрама, обладающей повышенной твердостью и устойчивостью и механическому воздействию. Соотношение шаров к массе перемалываемого вещества составляла 2:1. Третий этап синтеза заключался в термическом сплавлении полученных перемолотых смесей в муфельной печи SNOL (SNOL, Утена, Литва). Отжиг проводился в течение 30 минут при температуре 750 °С, скорость нагрева

составляла 10 °С/мин. Для отжига использовали алундовые тигли, способные выдерживать повышенные температуры. После отжига образцы извлекались из печи и представляли собой стекла, обладающие темносиним оттенком и достаточной прозрачностью.

Исследование морфологических особенностей синтезированных стекол было проведено с применением метода растровой электронной микроскопии (РЭМ), реализованной с помощью электронного микроскопа Hitachi TM3030 (Hitachi, Tokyo, Japan). Изучение изотропности распределения элементов в синтезированных образцах было выполнено с применением метода энергодисперсионного анализа (ЭДА) и картирования, позволяющего оценить однородность распределения элементов в структуре стекол. В силу диэлектрической природы стекол для детального изучения морфологических особенностей исследуемых образцов с применением методов РЭМ и ЭДА на поверхность образцов методом магнетронного распыления был нанесен проводящий слой золота толщиной не более 10 нм. При ЭДА регистрируемые малоинтенсивные пики, характерные для золота не учитывались при обработке и анализе спектров, а также определению установленных соотношений элементов.

Изучение фазового состава и кристаллической природы синтезированных стекол было осуществлено с применением метода порошковой рентгеновской дифракции, реализованной с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance ECO (Bruker, Berlin, Germany). Съемка рентгеновских дифрактограмм проводилась в геометрии Брегг-Брентано в угловом диапазоне  $2\theta=15-100^\circ$ , с шагом  $0,02^\circ$ . Идентификация фазового состава была определена с применением базы данных PDF-2(2016).

Оптические свойства синтезированных стекол были определены с использованием УФ-спектрофотометра (Specord250Plus, Analytik Jena GmbH, Jena, Germany). Съемка оптических спектров была осуществлена в диапазоне от 300 до 1000 нм, с шагом 1 нм. Спектры были сняты в двух режимах – пропускания и поглощения для определения оптических и поглощающих характеристик стекол, а также ширины запрещенной зоны.

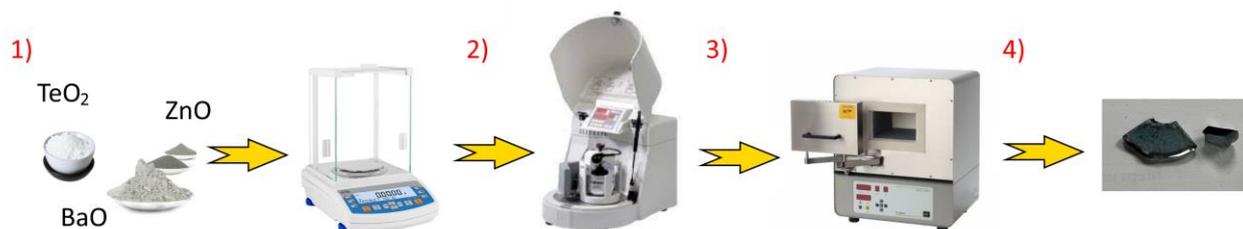


Рисунок 1. Схематичное представление получения стекол: 1) навеска образцов; 2) механохимическое перемалывание; 3) термический отжиг в муфельной печи; 4) готовые образцы стекол

Определение прочностных свойств и трещиностойкости образцов было проведено с применением методики измерения показателей твердости методом индентирования. Для измерения был использован микротвердомер Duroline-M, в качестве индентера была использована пирамида Виккерса. Диапазон нагрузок на индентер составил от 0,01 до 1,0 кН. Определение характера образующихся микротрещин и показателя трещиностойкости в зависимости от приложенной нагрузки было осуществлено путем анализа полученных оптических изображений поверхности синтезированных стекол.

Частотные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости в частотном диапазоне 500–200 000 Гц определялись с помощью измерителя импеданса НЮКУ ИМ3533-01 через пересчет значений электроемкости и электрического импеданса. Для этого на полученные образцы наносились электроды из серебряной пасты и формировалась структура плоскопараллельного конденсатора.

Оценка эффективности экранирования оценивалась с применением стандартного метода оценки интенсивности регистрируемого гамма-излучения с определенной энергией на расстоянии 10 см от источника гамма-квантов с помощью NaI детектора. Определение эффективности экранирования было осуществлено путем сравнения величины интенсивности зарегистрированной без защитного экрана и с использованием защитных экранов из синтезированных стекол.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлены результаты рентгеновской дифракции исследуемых образцов полученных методом термического спекания. Общий вид полученной рентгеновской дифрактограммы характерен для аморфных структур и характеризуется отсут-

ствием интенсивных пиков, характерных для высокоупорядоченных структур. Наличие малых пиков, интенсивность которых составляет не более 500 имп., может быть связано с наличием в структуре синтезированных стекол сферических включений, имеющих другой тип структуры, чем основное состояние аморфного стекла. Согласно рентгенофазовому анализу положения установленных малоинтенсивных рефлексов можно сделать заключение о том, что данные пики характерны для орторомбической фазы BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с пространственной сингонией Ama2(40), имеющих сильно деформированную структуры, о чем свидетельствует искаженная форма рефлексов. Оценка вкладов данных рефлексов в общую дифракционную картину составляет не более 5–7%, что в целом сравнимо с оценкой вкладов сферических включений в общей массе образца при анализе полученных оптических изображений.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что в процессе термического спекания 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO стекол происходит формирование аморфной стеклоподобной структуры, с небольшими включения в виде BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> сферических зерен, наличие которых связано с процессами фазовых трансформаций при спекании.

На рисунке 3 представлены результаты изучения морфологических особенностей синтезированных 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO стекол, а также данные распределения элементов в структуре образцов в виде данных картирования элементов и энергодисперсионного спектра. Согласно детальным изображениям, выполненным с применением метода растровой электронной микроскопии, было установлено наличие в стекловидной форме зеренных включений, содержащих в себе повышенное содержание теллура, согласно данным результатам картирования.

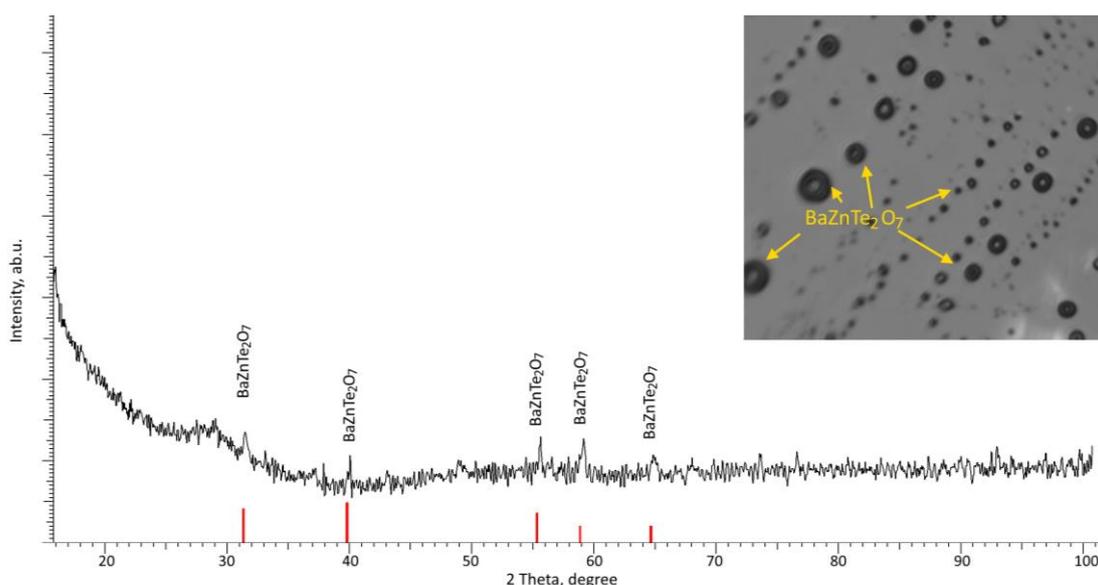


Рисунок 2. Результаты рентгеновской дифракции синтезированного образца 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO стекло

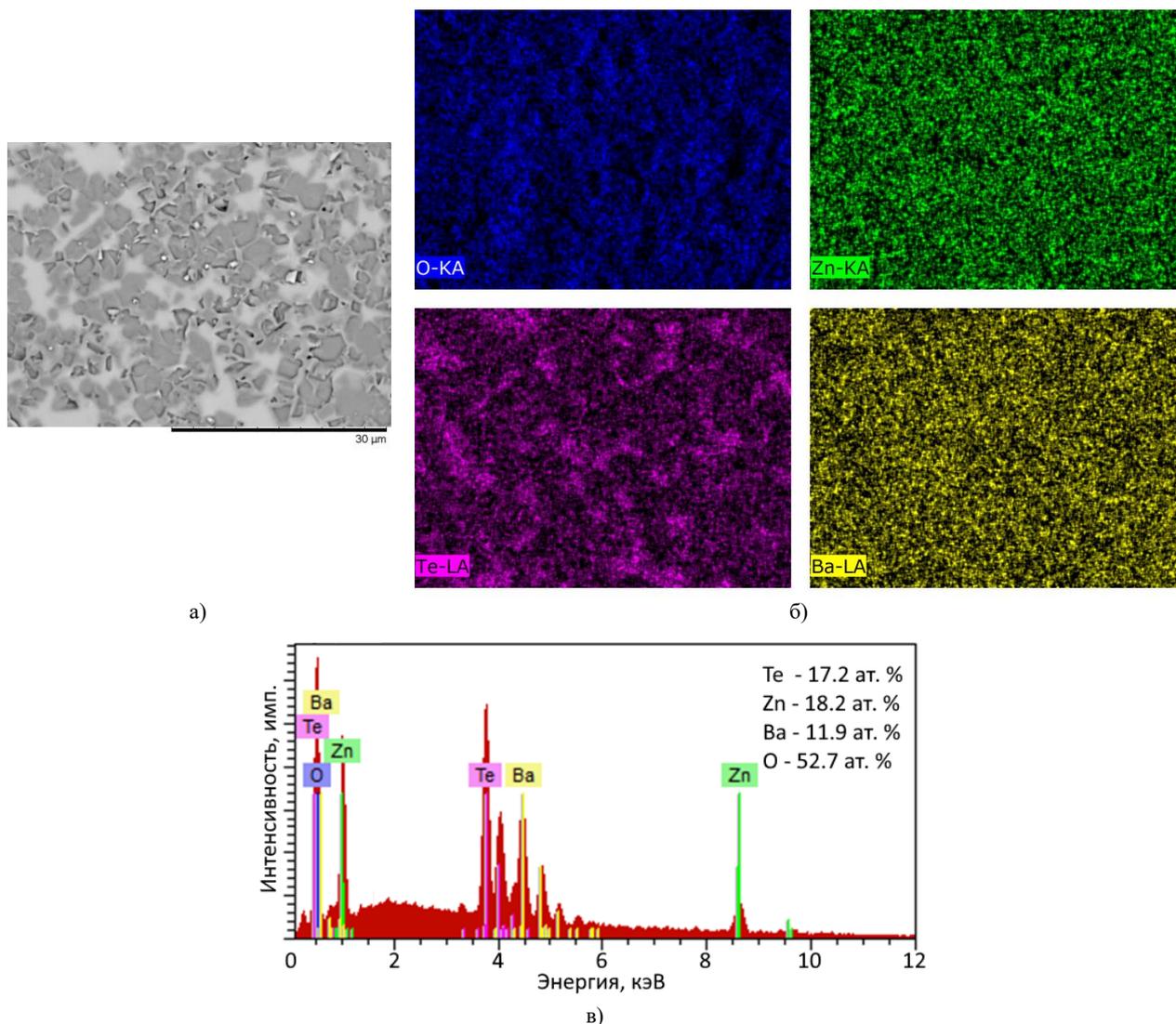


Рисунок 3. а) РЭМ изображение поверхности синтезированных стекол, полученное при увеличении 5000х; б) данные распределения карт элементов стекол; в) энергодисперсионный спектр и усредненные данные элементного состава стекол

При этом детальный анализ картирования поверхности образцов с целью определения изотропности распределения элементов в составе стекол показал, что распределение всех элементов используемых компонент равновероятно распределено в структуре стекол, с небольшим увеличением содержания теллура в образованных зернах. Такое формирование зерен также подтверждает данные рентгенофазового анализа о наличии в структуре зерен BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, с повышенным содержанием теллура согласно химической формуле. При этом на энергодисперсионном спектре исследуемого образца не наблюдается наличие каких-либо малоинтенсивных пиков, характерных для примесных элементов, что свидетельствует о чистоте полученных стекол, не содержащих инородных примесей.

На рисунке 4 представлены результаты определения диэлектрических характеристик синтезированных стекол в виде частотных зависимостей удельной

электропроводности и диэлектрической проницаемости. Как видно из рисунка 4а электропроводность  $\sigma$  возрастает с увеличением частоты электрического переменного поля  $f$  более чем 5 порядков на рассматриваемом диапазоне частот. Подобная зависимость характерна для диэлектриков с неоднородной структурой, в которой при низких частотах заряды на неоднородностях дают вклад исключительно в поляризацию, а на высоких частотах также и в проводимость. Значение, измеренное на частоте 5 Гц, равно  $6,24 \cdot 10^{-9}$  См/м и близкое к электропроводности на постоянном поле, находится в пределах значений, относимых к диэлектрикам. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (рисунок 4б) менее выражена по сравнению с зависимостью  $\sigma(f)$ , а среднее значение проницаемости составляет  $\sim 20,3$ . Повышенное значение диэлектрической проницаемости по сравнению с промышленными стеклами может быть связано с наличием включений BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

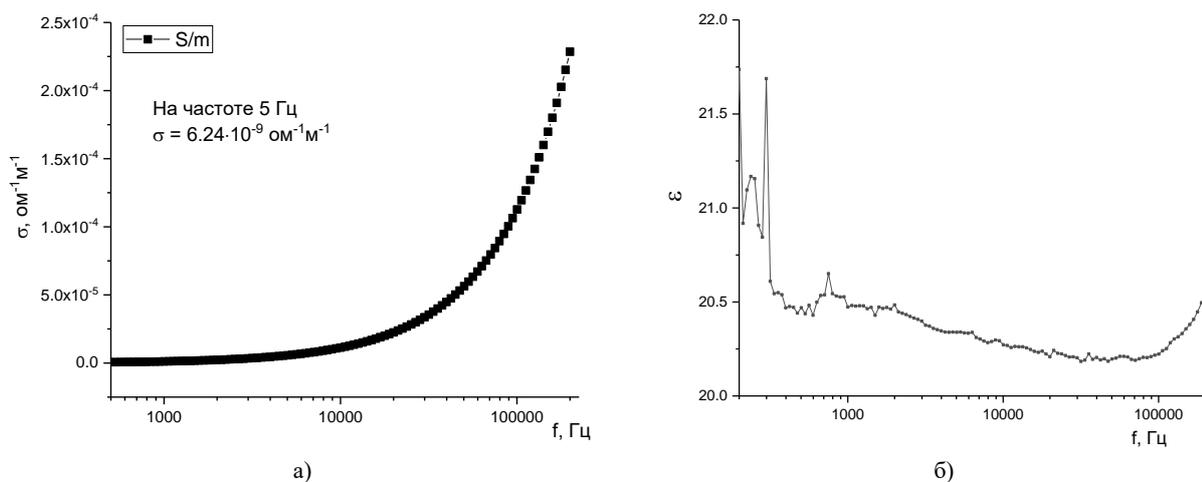


Рисунок 4. Частотная зависимость изменения величины удельного сопротивления (а) и диэлектрической проницаемости (б)

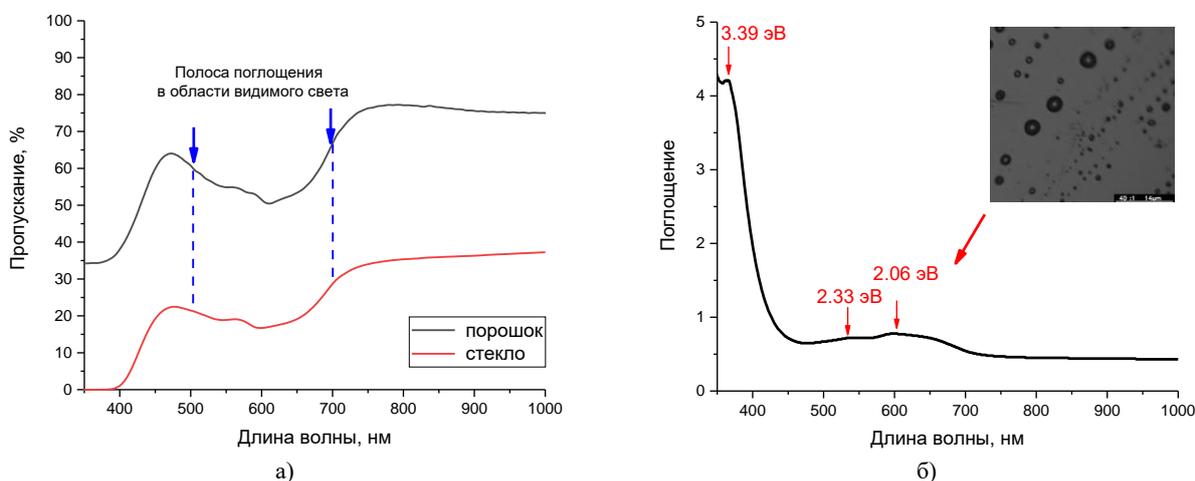


Рисунок 5. Данные UV-Vis спектроскопии синтезированных 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO стекол: а) спектр пропускания; б) спектр поглощения

На рисунке 5 представлены результаты измерений оптических свойств синтезированных 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO стекол в виде спектров пропускания и поглощения. Данные спектры были получены с использованием метода измерения UV-Vis спектроскопии в диапазоне длин волн 350–1000 нм, охватывающем край ультрафиолетовой области, видимого света и ближнего ИК-диапазона. Согласно полученным данным оптических спектров пропускания, представленных в двух вариациях (спектр стекла и спектр перетертого порошка, измерение которого было выполнено с использованием интегральной сферы) было установлено наличие широкой полосы поглощения в области границы видимого света (500–650 нм), наличие которой может быть объяснено как структурными включениями в виде зерен BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, так и образованием дополнительных поглощающих центров в составе стекол.

Анализ спектра поглощения выявил наличие трех полос поглощения при гауссовом разложении кото-

рых были установлены величины их максимумов. Максимум с величиной 3,39 эВ может быть обусловлен наличием кислородных вакансий в случае разрыва химических связей Te-O, появление которых можно связать с процессами образования несвязанных состояний на электронных орбиталях. Наличие максимумов с величинами 2,33–2,35 эВ может быть обусловлено формированием в структуре кислородных вакансий V<sub>O</sub>, а наличие спектральной полосы с максимумом 2,0–2,06 эВ обусловлено наличием междоузельных атомов кислорода (O<sub>i</sub>), формирование которых приводит к появлению излучательных переходов носителей заряда из зоны проводимости. Таким образом, из полученных данных оптических спектров пропускания и поглощения можно сделать вывод о влиянии электронной структуры исходных оксидных компонентов на образование дополнительных полос поглощения в стеклах, что может быть использована в оптоэлектронных устройствах.

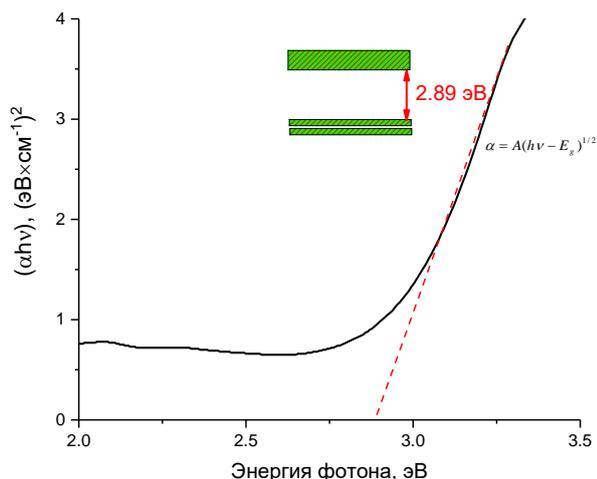


Рисунок 6. Данные построения Таука

На рисунке 6 представлены результаты построений Таука, отражающих изменение величины края фундаментального поглощения или красного сдвига, а также ширины запрещенной зоны полученных 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO стекол. Согласно оценке величины ширины запрещенной зоны было установлено, что данная величина для синтезированных стекол составляет 2,89 эВ. Как известно, ширина запрещенной зоны диоксида теллура составляет 3,6–3,8 эВ, в зависимости от кристаллической модификации, в свою очередь величина ширины запрещенной зоны для оксида цинка, являющегося широкозонным полупроводником составляет 3,3–3,4 эВ, величина ширины запрещенной зоны оксида бария составляет

2,9–3,2 эВ. Полученное значение величины ширины запрещенной зоны для синтезированного стекла 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO имеет значение несколько меньше, чем для основной компоненты диоксида теллура, что может быть обусловлено эффектом изменения электронной плотности, связанной с процессами аморфизации стекол, а также наличием дополнительных компонент в виде ионных и полупроводниковых соединений, имеющих значительно меньшую ширину запрещенной зоны.

Немаловажным свойством синтезированных стекол в случае их практического использования в качестве защитных материалов для экранирования является их устойчивость к внешним механическим воздействиям, в том числе сжатию, ударам, сдавливанию и т.д. Прочностные свойства и устойчивость к механической деструкции играют весьма важную роль в определении области применимости данных материалов, так как в случае использования их для экранирования космического излучения. В случае спутниковых аппаратов, летающих на околоземной орбите, необходимо учитывать вероятность механических столкновений с космическим мусором или метеоритными потоками, воздействие которых не раз выводило из строя космические аппараты.

На рисунке 7 представлены оптические изображения отпечатков индентера, полученных при различных нагрузках на индентер, отражающих изменение твердости приповерхностного слоя на различной глубине, а также характер образующихся микротрещин в месте повреждений.

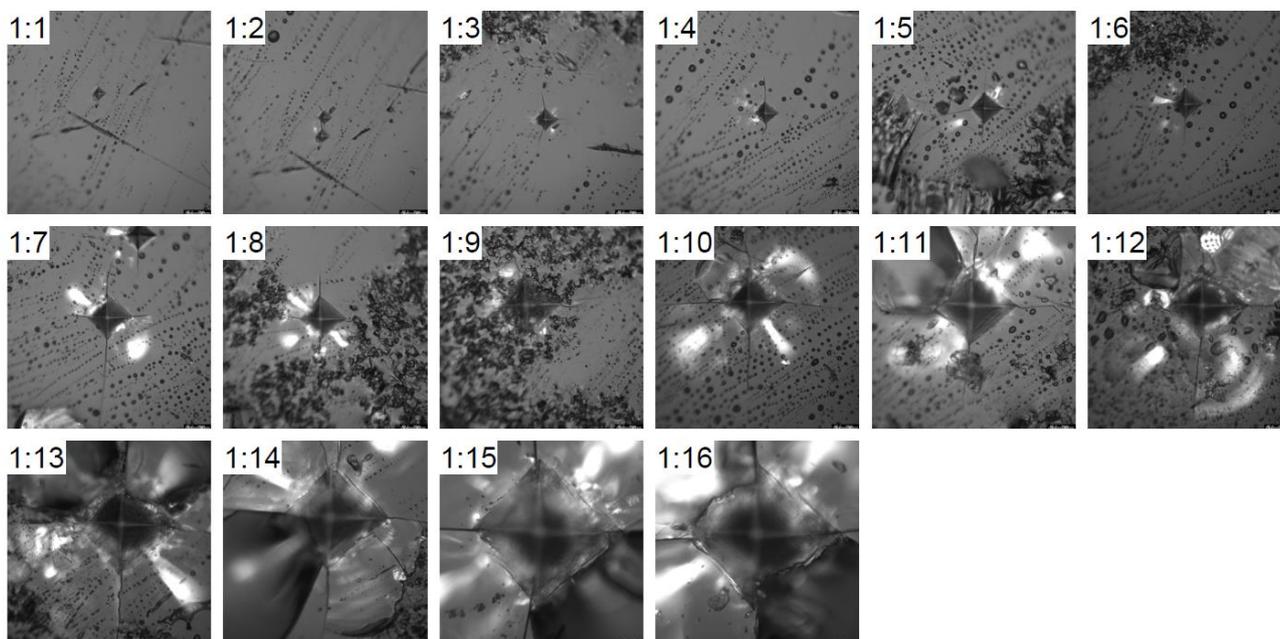


Рисунок 7. Оптические изображения отпечатков индентера при индентировании механических свойств в зависимости от нагрузки на индентер

Общий вид представленных отпечатков индентера свидетельствует о достаточной прочности образцов и устойчивости к трещинообразованию, а характер наблюдаемых трещин при увеличении нагрузки характерен для полудисковых трещин, образующихся вблизи вершин отпечатка индентера. При этом форма отпечатка индентера близка к изотропной, что свидетельствует о равновероятном распределении отклика возникающих искажающих факторов в приповерхностном слое образца при внешних воздействиях. При этом индентирование образцов вблизи сферических включений отражает их более высокую устойчивость к распространению трещин, что характерно для армирующего фактора упрочнения аморфных стекол за счет образованных включений в структуре.

На рисунке 8 представлены результаты данных твердости исследуемых образцов в зависимости от величины нагрузки на индентер в процессе механических испытаний. Твердость была определена с применением формулы (1), которая отражает вычисление значений твердости по Виккерсу с учетом геометрии индентера в виде алмазной пирамидки.

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

где  $P$  — приложенное давление,  $d$  — средняя длина диагонали отпечатка.

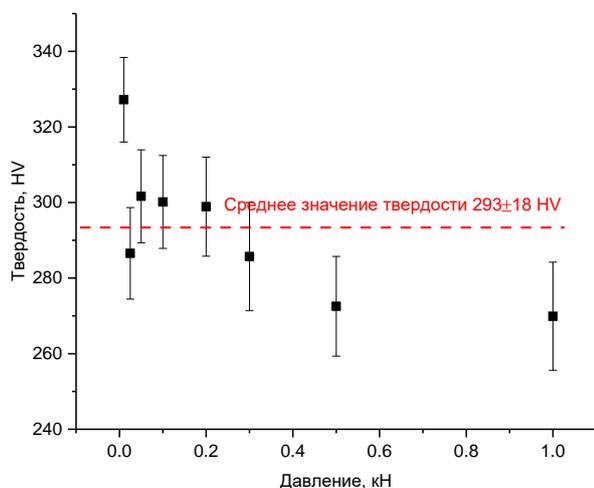


Рисунок 8. Результаты изменения величины твердости по Виккерсу в случае увеличения нагрузки на индентер

Полученные данные отражают изменение показателей твердости синтезированного образца в зависимости от глубины проникновения индентера, а также силы внешнего воздействия на него. Согласно общим представлениям, в случае однородного по составу образца изменение значений твердости в зависимости от силы нагружения на индентер должны быть близки, так как материал должен обладать устойчивостью к внешним воздействиям. Согласно полученным данным, при малых нагрузках на индентер (ме-

нее 0,05 кН) значения твердости несколько превышены, что может быть обусловлено как фактором малого воздействия, так и наличия в структуре приповерхностного слоя большого количества структурных напряжений, препятствующих деформации и разрушению. В случае увеличения нагрузки наблюдается стабилизация значений твердости в диапазоне значений 290–300 HV, что свидетельствует о стабильности механических свойств образцов. При больших нагрузках (более 0,5 кН) наблюдается незначительное снижение значений твердости, что может быть связано в первую очередь с увеличением внешнего воздействия при нагружении, приводящей к большему вдавлению индентера вглубь образца, а также увеличению образующихся микротрещин, приводящих к деструкции. На основании полученных данных изменений твердости была рассчитана средняя величина твердости, которая составила не менее 293 HV, что в переводе в единицы системы СИ составляет не менее 2,87 ГПа.

На рисунке 9 представлены результаты, отражающие вязкость разрушения синтезированных образцов в результате воздействия индентером в виде пирамиды Виккерса при различных нагрузках.

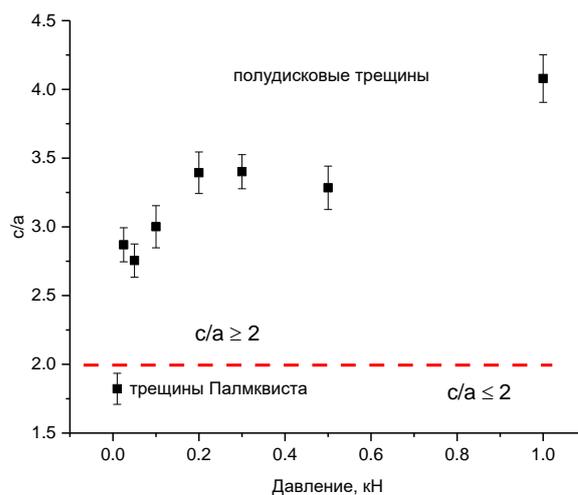


Рисунок 9. Результаты изменения величины  $c/a$ , отражающей характер трещин, образующихся в результате внешних воздействий

Представленные на рисунке 9 данные изменения величины  $c/a$ , где  $c$  — полудлина трещины, и  $a$  — полудиagonal отпечатка индентера. Данная величина характеризует характер и тип образующихся трещин в результате внешних воздействий. Известно, что при  $c/a \leq 2$ , тип образующихся трещин характерен для трещин Палмквиста, которые распространяются в основном в боковом направлении от воздействия индентера, образуя концентрические круги. При величине  $c/a \geq 2$ , тип трещин характерен для полудисковых, образование которых происходит на концах отпечатка индентера, а распространение происходит в радиальном и поперечном направлении от центра.

Согласно полученным данным изменения величины  $c/a$  в зависимости от величины нагрузки на индентер видно, что при малых нагрузках образующимся трещинам характерен тип Палмквиста, в то время как увеличение нагрузки выше 0,05 кН приводит к образованию полудисковых трещин. При этом стоит отметить, что увеличение нагрузки не приводит к серьезным различиям в величинах соотношения  $c/a$ , что свидетельствует о стабильности материала к трещинообразованию при внешних нагрузках. Ниже на рисунке 10, в качестве примера приведены изображения отпечатков индентера с характерными полудисковыми трещинами, образующимися в результате внешних воздействий при нагрузке 0,1 кН.

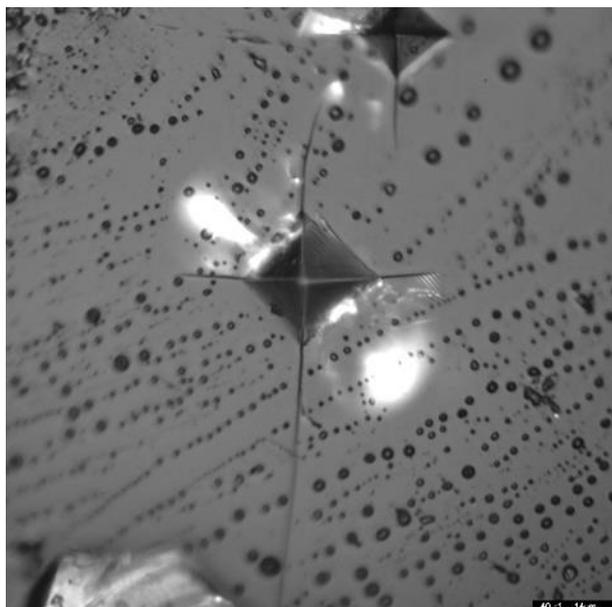


Рисунок 10. Пример изображения распространения трещин при индентировании

На основе изменений величины  $c/a$ , а также величины твердости с использованием формулы (2) можно оценить величину критического коэффициента интенсивности напряжений ( $K_{Ic}$ ) в образцах при индентировании.

$$K_{Ic} = 0,16 \cdot H \cdot a^{1/2} \cdot (c/a)^{-3/2}, \quad (2)$$

где  $H$  – величина твердости по Виккерсу,  $c$  – полу-длина трещины, и  $a$  – полудиagonalь отпечатка индентера. Результаты расчетов представлены на рисунке 11.

Как видно из представленных данных, при малых нагрузках 0,01 кН для которых характерен характер распространения трещин по Палмквисту в приповерхностном слое величина  $K_{Ic}$  значительно превышает среднее значение, что свидетельствует о том, что в малом приповерхностном слое содержится больше упрочняющих факторов, связанных с деформационными искажениями, возникающими при застывании стекол, а также сферическими мелкими включениями, которые были отчетливо видны при

индентировании, среднее значение величины  $K_{Ic}$  для всего измеряемого диапазона нагрузок составляет не менее 3,13 МПа·м<sup>1/2</sup>. При этом анализируя представленные изменения величины  $K_{Ic}$  в зависимости от нагрузки видно, что основные отличия наблюдаются при малых нагрузках, что может быть связано с деформационными включениями в приповерхностном слое.

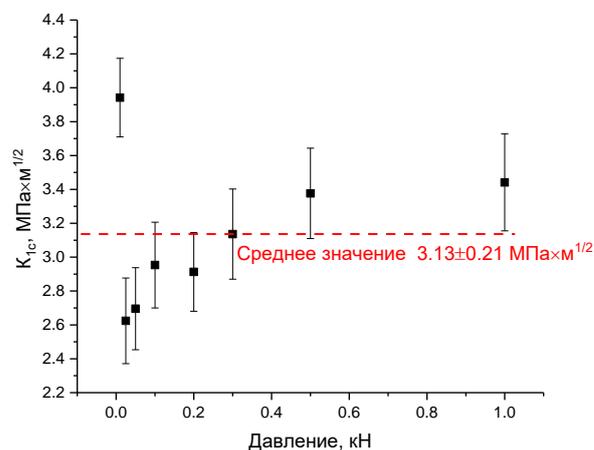


Рисунок 11. Результаты изменения величины  $K_{Ic}$  в зависимости от приложенного давления на индентер

На рисунке 12 представлена схема эксперимента по определению эффективности экранирования гамма-излучения с использованием синтезированного стекла толщиной 3 мм. В качестве источников гамма-излучения были использованы источники Co<sup>57</sup>, Cs<sup>137</sup>, Na<sup>22</sup> с энергиями гамма-квантов 130 кэВ, 660 кэВ и 1270 кэВ соответственно. Используемая схема для экранирования представляет собой источник гамма-излучения, помещенный в свинцовый контейнер, имеющий одно выходное отверстие диаметром 5 мм, которое позволяет испускать гамма-кванты в одном направлении. Перед источником излучения размещается защитный экран в виде образца, основная цель которого заключается в снижении интенсивности прохождения гамма-излучения. Детектирование гамма-излучения и регистрация интенсивности прошедших гамма-лучей было проведено с использованием регистрирующей системы на основе детектора NaI. Регистрация проводилась в равном временном интервале, для сравнения была измерена интенсивность регистрируемых гамма-квантов без защитного экрана.

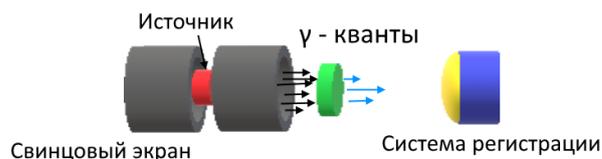


Рисунок 12. Схема эксперимента для регистрации гамма-излучения

На рисунке 13 представлены данные о величине эффективности экранирования гамма-излучения с различной энергией гамма-квантов, рассчитанные с использованием формулы (3).

$$\text{Эффективность экранирования} = \frac{I_0 - I_i}{I_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $I_0$ ,  $I_i$  – интенсивность регистрируемого гамма-излучения без защитного экрана и с защитным экраном.

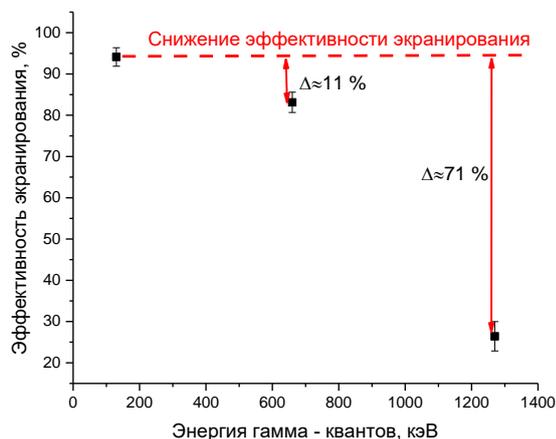


Рисунок 13. Данные оценки эффективности экранирования в зависимости от энергии налетающих гамма-квантов (на графике приведены данные о снижении эффективности в процентном соотношении с величиной эффективности экранирования для гамма-квантов с энергией 130 кэВ)

Как видно из представленных данных, в случае экранирования низкоэнергетических гамма-квантов с энергией 130 кэВ, для которых основным механизмом взаимодействия с веществом является фотоэффект, сопровождающийся полным поглощением гамма-кванта, эффективность экранирования составляет более 95%, что является весьма хорошим показателем для экранирующих материалов. В случае экранирования гамма-квантов с энергией 660 кэВ, испускаемых источником Cs<sup>137</sup>, с характерными механизмами взаимодействия гамма-излучения связанных с эффектом Комптона, сопровождающихся упругим рассеянием гамма-квантов на свободных электронах, наблюдается снижение эффективности экранирования более чем на 10% в сравнении с аналогичной величиной эффективности при экранировании гамма-квантов с энергией 130 кэВ. При этом величина эффективности составляет более 80%. Такое снижение эффективности может быть объяснено различием в механизмах взаимодействия гамма-квантов с веществом, а также увеличением проникающей способности гамма-квантов с увеличением энергии, которое наиболее явно проявляется для гамма-квантов с энергиями 1270 кэВ, испускаемых источником Na<sup>22</sup>. В случае увеличения энергии гамма – квантов свыше 1,0 МэВ при взаимодействии его с электромагнитным полем ядер возможно образование электрон-позитронных пар по следующему механизму  $\gamma \rightarrow e^- + e^+$ ,

включающему в себя полное исчезновение гамма-кванта. Также стоит отметить, что образование электрон-позитронных пар происходит только в случае преодоления энергетического порога (1,02 МэВ), а избыток энергии при взаимодействии и образовании электрон-позитронных пар распределяется в виде кинетической энергии электрона и позитрона. При этом последующие процессы взаимодействия образовавшихся электрона и позитрона приводит к образованию так называемых вторичных гамма-квантов, с более низкой энергией, что приводит к изменению их механизмов взаимодействия с веществом. Образующееся вторичное излучение, в виде электронов, позитронов и гамма-квантов в объеме экранирующего материала обладает более низкой проникающей способностью, в отличие от гамма-квантов, послуживших родоначальником их образования, однако, несмотря на это также способны оказать негативное воздействие. В этом случае, основным и наиболее эффективным решением для защиты от высокоэнергетических гамма-квантов, является использование методики увеличения толщины защитных покрытий и экранирующих материалов, которое позволяет снизить интенсивность гамма-излучения, а также поглотить большую часть вторичного излучения.

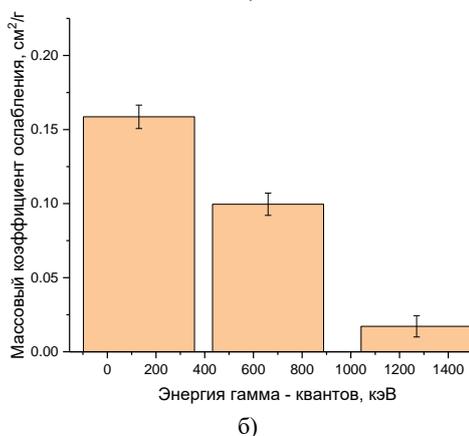
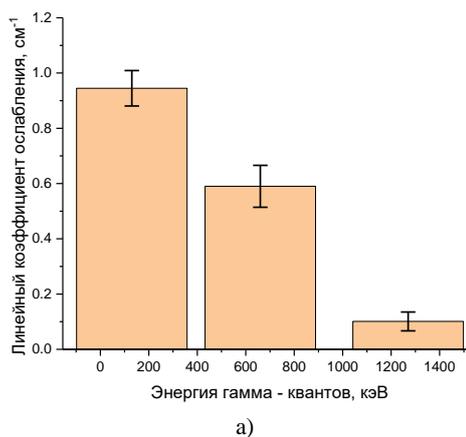


Рисунок 14. а) зависимость величины линейного коэффициента ослабления; б) зависимость массового коэффициента ослабления гамма-излучения

На рисунке 14 представлены результаты оценки величин линейного и массового коэффициентов ослабления гамма-излучения, которые позволяют спрогнозировать эффективную толщину образцов для снижения интенсивности гамма-квантов с различной энергией, а также отражают во сколько раз снижается интенсивность гамма-излучения.

Как видно из представленных данных, изменение величин коэффициентов ослабления имеют явно выраженную зависимость от энергии гамма-излучения, при этом в случае гамма-квантов с энергиями 130–660 кэВ для экранирования можно использовать достаточно тонкие защитные стекла при экранировании, а для экранирования высокоэнергетических гамма-квантов следует значительно увеличивать толщину либо изменять концентрацию компонент оксидов при синтезе с целью увеличения плотности, а также эффективного заряда  $Z_{\text{eff}}$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены данные характеристики свойств и экранирующей способности синтезированных 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO стекол, полученных с применением метода механохимического перемалывания и последующего термического отжига. Согласно данным рентгенофазового анализа было установлено, что синтезированные стекла обладают аморфной природой, с примесными включениями в виде зерен BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, наличие которых может быть объяснено процессами плавления и последующего формирования стекол. Образование BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> зерен в виде сферических упорядоченных включений может быть обусловлено процессами фазовых превращений при больших температурах, связанных с образованием мелкодисперсных частиц орторомбической фазы твердого раствора BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, которые в процессе остывания и закалывания не успевают полностью аморфизоваться. Оценка оптических и диэлектрических свойств показала, что полученные стекла обладают высокой поглощающей способностью в области видимого света, а также являются весьма хорошими диэлектрическими изоляторами, с характерной величиной удельной проводимости  $6,24 \cdot 10^{-9}$  См/м, что позволит свести эффект электрических пробоев к минимуму в случае использования данных стекол в качестве изоляционных подложек для микроэлектронных устройств.

Согласно данным оценки эффективности экранирования было установлено, что в случае экранирования гамма – квантов с энергиями 130 кэВ и 600 кэВ величина экранирования составляет более 83%, а в случае низкоэнергетических гамма-квантов эффективность экранирования близка к 100%.

*Данная работа была выполнена в рамках реализации программы целевого финансирования под номером BR11765580, финансируемой Комитетом науки Министерства науки и высшего образования РК.*

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Le Moigne N. et al. Radiation-induced modifications in natural fibres and their biocomposites: Opportunities for controlled physico-chemical modification pathways? // Industrial Crops and Products. – 2017. – Vol. 109. – P. 199–213.
2. Ali Y. et al. Gamma radiation induced modifications in Au-polypyrrole nanocomposites: Detailed Raman and X-ray studies // Vacuum. – 2014. – Vol. 99. – P. 265–271.
3. Jaju P. P., Jaju S. P. Cone-beam computed tomography: Time to move from ALARA to ALADA // Imaging science in dentistry. – 2015. – Vol. 45, No. 4. – P. 263–265.
4. Oakley P. A., Harrison D. E. Death of the ALARA radiation protection principle as used in the medical sector // Dose-Response. – 2020. – Vol. 18, No. 2. – P. 1559325820921641.
5. Pomaro B. et al. A review on radiation damage in concrete for nuclear facilities: from experiments to modeling // Modelling and Simulation in Engineering. – 2016. – Vol. 2016. – P. 1–10.
6. Kim J. H. Three principles for radiation safety: time, distance, and shielding // The Korean journal of pain. – 2018. – Vol. 31, No. 3. – P. 145–146.
7. Khan M. U. et al. Shielding performance of heavy-weight ultra-high-performance concrete against nuclear radiation // Progress in Nuclear Energy. – 2020. – Vol. 130. – P. 103550.
8. Shultis J. K., Faw R. E. Radiation shielding. – La Grange Park, Illinois: American Nuclear Society. – 2000. – Vol. 555. – P. 1–100.
9. Ban C. C. et al. Modern heavyweight concrete shielding: Principles, industrial applications and future challenges; review // Journal of Building Engineering. – 2021. – Vol. 39. – P. 102290.
10. Singh N. et al. Comparative study of lead borate and bismuth lead borate glass systems as gamma-radiation shielding materials // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2004. – Vol. 225, No. 3. – P. 305–309.
11. Kavaz E. et al. Estimation of gamma radiation shielding qualification of newly developed glasses by using WinXCOM and MCNPX code // Progress in nuclear energy. – 2019. – Vol. 115. – P. 12–20.
12. Katubi K. M. et al. Enhancement on radiation shielding performance of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Li<sub>2</sub>O+ ZnO+ Na<sub>2</sub>O glass system // Radiation Physics and Chemistry. – 2022. – Vol. 201. – P. 110457.
13. Yin S. et al. Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the radiation shielding performance of telluride lead glass system // Crystals. – 2022. – Vol. 12, No. 2. – P. 178.
14. Kaky K. M. et al. Structural, optical and radiation shielding properties of zinc boro-tellurite alumina glasses // Applied Physics A. – 2019. – Vol. 125. – P. 1–12.
15. Kozlovskiy A. L., Shlimas D. I., Zdorovets M. V. Synthesis, structural properties and shielding efficiency of glasses based on TeO<sub>2</sub>-(1-x)ZnO-xSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – Vol. 32. – P. 12111–12120.

**0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO ОПТИКАЛЫҚ, БЕРІКТІЛІК ЖӘНЕ ҚОРҒАУ  
СИПАТТАМАЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ СИПАТТАМАСЫ**

**А. Л. Козловский<sup>1,2\*</sup>, М. Тулегенова<sup>1</sup>, Д. И. Шлимас<sup>1,2</sup>**

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

<sup>2</sup> ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

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

Бұл зерттеуде 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO шыныларының оптикалық, беріктік, диэлектрлік және скринингтік сипаттамаларын зерттеу нәтижелері берілген. Дайындау әдісі ретінде аморфты құрылымы бар шыны тәрізді үлгілерді алу үшін бастапқы оксидті компоненттерді механикалық-химиялық ұнтақтау, содан кейін термиялық агломерациялау әдісі таңдалды. Алынған үлгілерді сипаттау үшін сканерлік электронды микроскопия, энергетикалық дисперсиялық талдау, рентгендік дифракция, кедергі және оптикалық спектроскопия әдістері қолданылды және шегініс әдісі арқылы беріктік қасиеттері анықталды. Құрылымдық ерекшеліктері мен фазалық құрамын зерттеу барысында синтезделген шынылардың аморфты сипатқа ие, құрамында BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> түйіршіктері түріндегі қосындылары аз екені анықталды. Сонымен қатар, шыны композициясындағы элементтерді картаға түсіру талдауы шыны құрамындағы барлық компоненттердің изотропты таралуын және ешқандай қоспалардың толық болмауын көрсетті. Синтезделген шынылардың оптикалық қасиеттерін анықтаған кезде трансмиссиялық спектрлерде көрінетін жарық аймағындағы кең жұтылу жолағы, сонымен қатар оттегінің бос орындары мен интерстициалды оттегі атомдарына тән үш спектрлік жұту жолағы бар екені анықталды. Беріктік сипаттамаларының деректері бойынша синтезделген шынылардың қаттылығы мен сыртқы әсерлерге төзімділігі жеткілікті, ал жарықтар түзілу сипаты жартылай дискілік жарықтарға тән екені анықталды. Синтезделген көзілдіріктің экрандау сипаттамаларын талдау энергиясы төмен гамма-сәулелерді қорғаудың жоғары тиімділігін көрсетті.

**Түйін сөздер:** қорғайтын материалдар, гамма-сәулелену, теллуридті көзілдірік, қорғаныс материалдары, экрандау тиімділігі.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OPTICAL, STRENGTH AND SHIELDING  
CHARACTERISTICS OF 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO**

**A. L. Kozlovskiy<sup>1,2\*</sup>, M. Tulegenova<sup>1</sup>, D. I. Shlimas<sup>1,2</sup>**

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

<sup>2</sup> RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan

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

This study presents the results of studying the optical, strength, dielectric and screening characteristics of 0.6TeO<sub>2</sub>-0.25BaO-0.15ZnO glasses. The method of mechanochemical grinding of the initial oxide components followed by thermal sintering in order to obtain vitreous samples with an amorphous structure was chosen as the preparation method. To characterize the obtained samples, the methods of scanning electron microscopy, energy dispersive analysis, X-ray diffraction, impedance and optical spectroscopy were used, and the strength properties were determined using the indentation method. In the course of the studies of the structural features and phase composition, it was found that the synthesized glasses have an amorphous nature, with a small content of inclusions in the form of BaZnTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> grains. At the same time, the analysis of the mapping of elements in the glass composition showed an isotropic distribution of all components in the glass composition and the complete absence of any impurities. When determining the optical properties of the synthesized glasses, it was found that the transmission spectra contain a wide absorption band in the visible light region, as well as three spectral absorption bands characteristic of oxygen vacancies and interstitial oxygen atoms. According to the data of strength characteristics, it was found that the synthesized glasses have sufficient hardness and resistance to external influences, and the nature of crack formation is typical for semi-disk cracks. An analysis of the shielding characteristics of the synthesized glasses showed high efficiency in shielding low-energy gamma rays.

**Keywords:** shielding materials, gamma radiation, telluride glasses, protective materials, shielding efficiency.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-20-24>

УДК 539.106

## ИЗМЕРЕНИЕ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 1 МэВ

И. Д. Горлачев, А. В. Киреев, А. В. Платов\*

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

\* E-mail для контактов: [platon@inp.kz](mailto:platon@inp.kz)

В настоящей статье представлены результаты, полученные при измерении сечений выхода характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии ускоренных протонов с атомами мишеней (PIXE). Были получены данные по выходам PIXE при возбуждении K-, L- и M-оболочек атомов мишеней в диапазоне масс от Mg до Bi протонами с энергией 1 МэВ. При этом использовался подход, основанный на расчете сечений выхода рентгеновского излучения через сечения Резерфордского обратного рассеяния, которые могут быть рассчитаны из формулы Резерфорда с высокой точностью. Такой подход позволяет уменьшить ошибки расчета сечений выхода PIXE и, таким образом, повысить точность получаемых данных. В дальнейшем предполагается расширить область исследований на протоны других энергий и тяжелые заряженные частицы в диапазоне энергий 0,5–1,7 МэВ/нуклон.

**Ключевые слова:** ускоритель, заряженные частицы, сечение выхода рентгеновского излучения, внутренние электронные оболочки.

### ВВЕДЕНИЕ

Определение точности количественного анализа элементного состава образцов методом рентгеновской флуоресценции с ионным возбуждением (PIXE) требует получения максимально надежных данных, используемых в качестве фундаментальных параметров метода, таких как сечение выхода характеристического излучения, возникающего при взаимодействии ускоренных частиц с атомами мишеней [1]. В настоящее время существует несколько теоретических моделей с разной степенью надежности описывающих процессы, происходящих при взаимодействии ускоренных ионов с внутренними электронными оболочками атомов мишени. Так как испускание характеристического рентгеновского излучения является следствием нескольких процессов, происходящих на атомарном уровне, таких как первичная ионизация внутренних оболочек атома заряженными частицами, последующее заполнение вакансий электронами внешних оболочек с различными способами вывода освобожденной энергии, при теоретических расчетах необходимо все это аккуратно описывать. Наиболее удовлетворительное описание сечений выхода PIXE для диапазона энергий протонов 0,5–1,7 МэВ и отношения зарядов атомов налетающей частицы и атомов мишени  $0,03 < Z_1/Z_2 < 0,3$  позволяет получить приближение возмущенного стационарного состояния (ЕСPSSR теория) [2–4]. ЕСPSSR модель является следствием усовершенствования борновского приближения плоских волн (PWBA) учитывающая энергетические потери налетающей частицы, Кулоновское отклонение иона, поляризацию и изменение энергии связи электронов в атомах (способом метода возмущенных стационарных состояний), а также релятивистскую коррекцию массы электро-

нов. Используя ЕСPSSR теорию, были получены удовлетворительные данные по сечениям ионизации K-оболочек атомов мишеней [5]. Из-за большей сложности менее надежные рассчитанные значения сечений ионизации для L-оболочек представлены в работах [2, 6]. В то же время, учитывая значимость повышения точности определения сечений выхода флуоресценции, до настоящего времени в разных аналитических лабораториях продолжают работы по получению экспериментальных данных с использованием ускорителей заряженных частиц.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения ускоренного протонного пучка в экспериментах использовался ускоритель тандемного типа [7] с возможностью вариации энергии в диапазоне от 300 кэВ до 1,7 МэВ. Мишень в экспериментах располагалась перпендикулярно к пучку.

Образцы были подготовлены в виде металлических пленок, напыленных методом магнетронного плазменного осаждения на органическую подложку. Толщина используемых пленок варьировалась в диапазоне от 29 до 200 мкг/см<sup>2</sup>. Расчет сечений выхода PIXE производился через сечение Резерфордского обратного рассеяния, поэтому в экспериментах при облучении мишеней одновременно регистрировались и рентгеновские кванты, и обратно рассеянные частицы. Детектирование рентгеновского излучения осуществлялось Si(Li) детектором площадью 12 мм<sup>2</sup> и разрешением 145 эВ на линии 6,4 кэВ, расположенного под углом 135° к направлению движения пучка. Детектор оснащен защитным бериллиевым окном толщиной 8 мкм. При регистрации K-линий Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb и L-линий Ta, W, Pb, Bi перед детектором располагался Al поглотитель толщиной 25 мкм для уменьшения вклада в регистрируемый

спектр низкоэнергетичного рентгеновского излучения. Для измерения эффективности системы регистрации PIXE использовались калибровочные источники Fe-55 и Am-241 с известными активностями. Для калибровки использовались линии MnK<sub>α</sub>, MnK<sub>β</sub>, NpL<sub>1</sub>, NpL<sub>α</sub>, <sup>241</sup>Amγ<sub>1</sub>, NpL<sub>β+η</sub>, NpL<sub>γ</sub>, <sup>241</sup>Amγ<sub>2</sub>, <sup>241</sup>Amγ<sub>3</sub>. При калибровке измерительной системы источник помещался в точку расположения измеряемого образца, в целях повторения геометрии измерений. Для регистрации обратно рассеянных частиц использовался поверхностно барьерный детектор площадью 20 мм<sup>2</sup>, ось которого располагалась под углом 142° к направлению движения пучка. Угол, стягиваемый детектором, в экспериментах составлял 9,1 мсрад.

Расчет сечений выхода характеристического рентгеновского излучения производился по формуле:

$$\sigma_X = \frac{N_X D_X \Omega_R \sigma_R}{\varepsilon_X N_R D_R} \left[ \frac{\mu_t t}{1 - e^{-\mu_t t}} \right]. \quad (1)$$

В выражении (1)  $N_X$  и  $N_R$  – число зарегистрированных рентгеновских квантов и обратно рассеянных частиц соответственно;  $D_X$  и  $D_R$  – коэффициенты, учитывающие мертвое время при наборе рентгеновского спектра и спектра обратно рассеянных частиц соответственно;  $\Omega_R$  – телесный угол, стягиваемый поверхностно барьерным детектором;  $\varepsilon_X$  – эффективность Si(Li) детектора, зависящая от энергии рентгеновских квантов;  $\mu_t$  – массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения в облучаемом образце, зависящий от энергии рентгеновских квантов;  $t$  – толщина напыленной пленки и  $\sigma_R$  – сечение обратного рассеяния для заданного угла и энергии первичного пучка. Член в квадратных скобках в выражении (1) учитывает самопоглощение рентгеновского излучения в мишени. В случае использования фильтра выражение (1) принимает вид:

$$\sigma_X = \frac{N_X D_X \Omega_R \sigma_R}{\varepsilon_X N_R D_R e^{-\mu_f \rho_f x}} \left[ \frac{\mu_t t}{1 - e^{-\mu_t t}} \right],$$

где  $\mu_f$  – массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения в фильтре, зависящий от энергии рентгеновских квантов,  $\rho_f$  – плотность материала фильтра и  $x$  – толщина фильтра.

Предварительные измерения по ослаблению рентгеновского излучения алюминиевым фильтром, с помощью калибровочных образцов, показали хорошее совпадение с расчетной оценкой, поэтому при измерении сечений использовалась расчетная величина ослабления. (рисунок 1). Использование фильтра обусловлено тем, что при совпадении основного и низкоэнергетических квантов появляется суммарный пик, за счет чего снижается интенсивность основного пика, внося плохо учитываемую погрешность в результат измерения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения погрешности отношения количества зарегистрированных рентгеновских квантов к количеству обратно рассеянных частиц, используемых в выражении (1), была проведена серия из пяти измерений, выполненных при разных интегралах тока пучка на мишени и разных условиях обработки спектров рентгеновского излучения и обратно рассеянных частиц. В результате проведенных исследований были получены средние значения сечений выхода флуоресценции для 12 серий К-линий, 14 серий L-линий и 4 М-линий при возбуждении атомов мишени протонным пучком с энергией 1 МэВ.

В таблицах 1 (К-линии), 2 (L-линии) и 3 (М-линии) представлены выходы флуоресценции, как для отдельных линий, так и суммарные выходы серий (соответственно  $K_{tot}$ ,  $L_{tot}$  и  $M_{tot}$ ), являющиеся суммой отдельных линий. Погрешности, приведенные в таблицах 1–3, включают помимо погрешности отношения  $N_X$  к  $N_R$  также погрешности определения телесного угла детектора заряженных частиц, эффективности регистрации рентгеновского излучения и сечений обратного рассеяния. На рисунке 2 показаны в графическом виде сводные результаты зависимости сечений выхода PIXE для  $K_{tot}$ ,  $L_{tot}$  и  $M_{tot}$  от атомного номера ядра мишени.

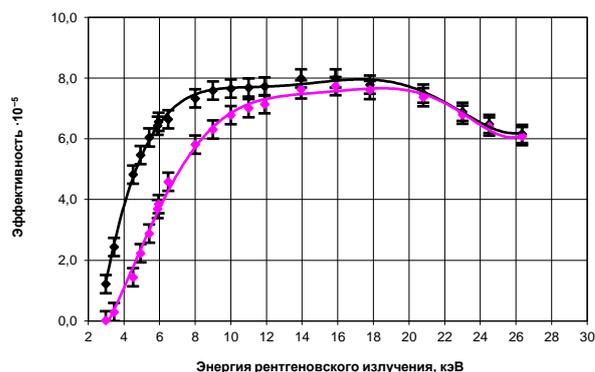


Рисунок 1. Эффективность регистрации PIXE без фильтра и с 25 мкм Al фильтром (расчетная) для рентгеновских квантов разной энергии

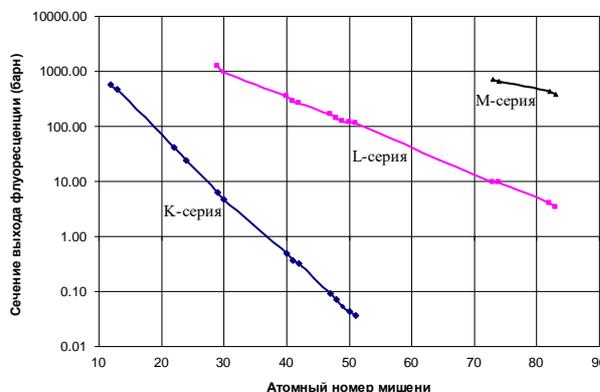


Рисунок 2. Зависимости сечений выхода PIXE для  $K_{tot}$ ,  $L_{tot}$  и  $M_{tot}$  от атомного номера ядра мишени

**ИЗМЕРЕНИЕ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 1 МэВ**

*Таблица 1. Рассчитанные сечения выхода флуоресценции для K-оболочек атомов мишеней (в барнах)*

Элемент	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$K_{tot}$	$K_{tot}$ , литературные данные (ссылки)
Mg			525±37	641 [8]
Al			463±33	546 [8] 446 [9] 446 [10] 478 [11] 667 [12] 478 [13] 605 [14] 480 [55]
Ti	37,2±3,5	4,8±0,4	42,0±3,9	37 [15] 64 [16] 61 [17] 41,4 [18] 54,5 [19] 57 [20] 48,9 [21] 52,8 [22] 51,5 [23] 48,8 [24] 48,8 [25] 49,4 [26] 50 [55]
Cr	21,6±1,8	2,6±0,2	24,2±2,0	36 [16] 21,5 [18] 28 [21] 28,5 [24] 26,7 [25] 25 [27] 28,3 [28] 29 [55]
Cu	5,6±0,7	0,80±0,09	6,4±0,7	6,01 [13] 6,9 [14] 5,4 [15] 8,7 [16] 7,17 [19] 7,25 [22] 7,12 [23] 7,25 [24] 6,9 [25] 7,89 [27] 8,6 [29] 4,36 [30] 6,3 [31] 8,8 [32] 6 [33] 7,3 [34] 7,48 [35] 7,16 [36] 5,7 [37] 8,6 [48] 7,0 [55]
Zn	4,2±0,5	0,52±0,05	4,7±0,5	5,46 [24] 5,27 [25] 5,31 [28] 5,13 [35] 6,42 [38] 5,6 [39] 5,4 [55]
Zr	0,41±0,05	0,080±0,014	0,49±0,06	0,31 [15] 0,377 [23] 0,324 [40] 0,36 [55]
Nb	0,30±0,03	0,062±0,009	0,36±0,03	0,29 [55]

Элемент	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$K_{tot}$	$K_{tot}$ , литературные данные (ссылки)
Mo	0,27±0,02	0,049±0,010	0,32±0,02	0,23 [29] 0,29 [31] 0,22 [37] 0,218 [41] 0,23 [42] 0,239 [43] 0,23 [49] 0,22 [55]
Ag	0,079±0,007	0,014±0,003	0,094±0,009	0,065 [15] 0,0706 [19] 0,078 [23] 0,0358 [30] 0,08 [32] 0,073 [36] 0,076 [37] 0,063 [42] 0,064 [44] 0,079 [45] 0,0618 [46] 0,087 [50] 0,067 [55]
Cd	0,059±0,005	0,012±0,002	0,071±0,006	0,046 [39] 0,0346 [40] 0,049 [44]
In	0,044±0,003	0,0082±0,0013	0,053±0,003	0,0612 [27] 0,036 [39] 0,0264 [40] 0,05 [45] 0,0377 [47]
Sn	0,037±0,002	0,0068±0,0014	0,043±0,004	0,032 [15] 0,059 [31] 0,034 [37] 0,026 [39] 0,0167 [40] 0,029 [42] 0,037 [43] 0,032 [44] 0,051 [49]
Sb	0,030±0,003	0,0064±0,0005	0,036±0,004	0,026 [15] 0,026 [44] 0,0257 [47]

*Таблица 2. Рассчитанные сечения выхода флуоресценции для L-оболочек атомов мишеней (в барнах)*

Элемент	$L_{\alpha}+L_{\beta}$	$L_{\beta}$	$L_{\gamma}$	$L_{tot}$	$L_{tot}$ , литературные данные (ссылки)
Cu				1260±58	900 [51]
Zn				967±40	
Zr				350±25	
Nb				288±17	
Mo				266±17	
Ag				164±11	310 [55]
Cd				140±11	260 [55]
In				123±11	240 [55]
Sn				117±10	145 [34] 210 [55]
Sb				113±9	180 [55]
Ta	6,1±0,6	3,2±0,4	0,40±0,07	9,7±1,1	9,3 [52] 12,42 [54] 10 [55]

**ИЗМЕРЕНИЕ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 1 МэВ**

Элемент	$L_{\alpha}+L_{\beta}$	$L_{\beta}$	$L_{\gamma}$	$L_{tot}$	$L_{tot}$ , литературные данные (ссылки)
W	6,0±0,2	3,1±0,3	0,40±0,07	9,5±0,5	11,11 [54] 9,5 [55]
Pb	2,4±0,2	1,3±0,1	0,20±0,04	3,9±0,2	3,94 [53] 3,46 [54] 4 [55]
Bi	2,1±0,2	1,1±0,2	0,20±0,04	3,4±0,4	2,38 [52] 3,37 [54] 3,6 [55]

Таблица 3. Рассчитанные сечения выхода флуоресценции для M-оболочек атомов мишеней (в барнах)

Элемент	$M_{tot}$	$M_{tot}$ , литературные данные (ссылка)
Ta	705±58	1026 [54]
W	647±53	858 [54]
Pb	438±50	503 [54]
Bi	384±30	458 [54]

В таблицах 1–3 представлены также доступные данные по сечениям выхода PIXE, полученные экспериментальным путем в других лабораториях. Из таблиц 1–3 следует, что существует достаточно большое количество данных для ионизации K-оболочки. В то же время в этом случае наблюдается большой разброс в полученных значениях сечений выхода флуоресценции, что подтверждает важность получения новых данных. В случае L-оболочки и M-оболочки доступные экспериментальные данные очень ограничены. Важен также тот факт, что в наших экспериментах получены сечения для большого количества элементов при одинаковых условиях, что позволяет соотносить сечения возбуждений PIXE для разных линий.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена в рамках научно-технической программы #BR09158499 Министерства энергетики Республики Казахстан.

**ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES**

- Johansson S.A.E., Campbell J.L. PIXE: A novel technique for element analysis. Chichester: John Wiley, 1988.
- Brandt W., Lapicki G. // Phys. Rev. 1981. A 23. p. 1717.
- Lapicki G., Goldstein M., Brandt W. // Phys. Rev. 1981. A 23. p. 2727.
- Lapicki G. // X-ray spectrometry. 2005. № 34. p. 269.
- Paul H., Sacher J. // Atom. Data Nucl. Data Tables. 1989. vol. 42. p. 105.
- Brandt W., Lapicki G. // Phys. Rev. 1979. A 20. p. 465.
- Труды XII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. М. 1990. с. 139. [Trudy XII Vsesoyuznogo soveshchaniya po uskoritelyam zaryazhennykh chastits. Moscow. 1990. p. 139.] (in rus.)
- Khan J.M., Potter D.L., and Worley R.D. Phys. Rev. 1965. A 139. p. 1735.
- Proceedings of the Third International Conference on Atomic Physics. New York. Plenum Press. 1973. p. 155.

- Basbas G., Brandt W., and Laubert R. // Phys. Rev. 1973. A7. p. 983.
- Tawara H., Hachiya Y., Ishii K., and Morita S. // Phys. Rev. 1976. A13. p. 572.
- Lennard W. N. and Phillips D. // Nucl. Instr. Methods. 1979. 166, p. 521.
- Sera K., Ishii K., Kamiya M., Kuwako A., and Morita S. // Phys. Rev. 1980. A21. p. 1412.
- Geretschlaeger M., and Benka O. // Phys. Rev. 1986. A34, 866.
- Bearse R.C., Close D.A., Malanify J.J., and Umbarger C.J. // Phys. Rev. 1973. A7. p. 1269.
- Bodart F., Wilk S., Deconnik G. // X Ray Spectrometry. 1975. № 4. p. 161.
- Beam-foil spectroscopy. Collisional and radiative processes / Plenum Press; edited by I.A. Sellin and D.J. Pegg, New York. 1976. Vol. 2. p. 519.
- 9-th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions. University of Washington. 1976. p. 419.
- Khan M.R., Crumpton D., and Francols P.E. // J. Phys. 1976. B9. p. 455.
- Knaf B., Presaer G., and Stahler J. // Z. Phys. 1977. A282, p. 25.
- Lopes J.S., Jevus A.P., Ferrelra G.P., and Gil F.B. // J. Phys. 1978. B11. p. 2181.
- Barfoot K.M., Mitchell I.V., Gilboy W. B., and Eschbach H. L. // Nucl. Instr. Methods. 1980. № 168. p. 131.
- Laegsgaard E., Andersen J.U., and Hogedal F. // Nucl. Instr. Methods. 1980. № 169. p. 293.
- Brown M.D., Simons D.G., Land D.J., and Brennan J.G. // Phys. Rev. 1982. A25. p. 2935.
- Brown M.D., Simons D.G., Land D.J., and Brennan J.G. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. № 30. p. 957.
- Geretschlaeger M., and Benks O. // Phys. Rev. 1986. A34. p. 866.
- Kolatay E., Berenyl D., Kiss I., Riez S., Hock G., and Basco J. // Z. Phys. 1976. A278. p. 299.
- Olabanji S.O., and Calvert J.M. // Nucl. Instr. Methods. 1986. № 251. p. 354.
- Hansteen J.M., and Messelt S. // Nucl. Phys. 1957. № 2. p. 526.
- Singh D. // Phys. Rev. 1957. № 107. p. 711.
- Messelt S. // Nucl. Phys. 1958. № 5. p. 435.
- Proceedings of International Conference on Inner Shell Ionization Phenomena. U.S. AES, Oak Ridge. 1973. p. 1019.
- Lear R.D., and Gray T.J. // Phys. Rev. 1973. A8. p. 2409.
- Hopkins F., Brenn R., Whitemore A.R., Karp J., and Blattacherjce S.K. // Phys. Rev. 1975. A11. p. 916.
- Lopes J.S., Jesus A.P., and Ramos S.C. // Nucl. Instr. Methods. 1980. № 169. p. 311.
- Andersen J.U., Laegsgaard E., and Lund M. // Nucl. Instr. Methods. 1982. № 192. p. 79.
- Bhattacharya D., Mitra S.K. // Pramana. 1982. № 19. p. 399.
- Tawara H., Ishii K., Morita S., Kaji H., Hsu C.N., and Shiokawa T. // Phys. Rev. 1974. A9. p. 1617.
- Khan M.R., Hopkins A.G., Crumpton D., and Francois P.E. // X-ray Spectrometry. 1977. № 6. p. 140.
- Magno C., Milazzo M., Pizzi C., Perno F., Rota A., and Riecobono G. // Nuovo Cimento. 1979. A54. p. 277.
- Criswell T.L., and Gray T.J. // Phys. Rev. 1974. A10. p. 1145.

42. Anholt R. // Phys. Rev. 1978. A17. p. 983.  
43. Divous S., Raith B., and Gonslor // Nucl. Instr. Methods. 1984. B3. p. 27.  
44. Kheld N.A., Gray T.J. // Phys. Rev. 1975. A11. p. 893.  
45. Wilson S.R., McDanel F.D., Rowe J.R., and Duggan J.I. // Phys. Rev. 1977. A16. p. 903.  
46. Inner-shell and x-ray physics of atoms and solids / Plenum; edited by D.J. Fabian, H. Kleinpoppen, and L.M. Watson. New-York. 1981. p. 21.  
47. Jesus A.P., and Lopes J.S. // Instr. Methods. 1982. 192. p. 25.  
48. Hansteen J.M., and Messelt S. // Nucl. Phys. 1957. № 2. p. 526.  
49. Messelt S. // Nucl. Phys. 1958. № 5. p. 435.  
50. Bissinger G.A., Shafroth S.M., and Waltner A.W. // Phys. Rev. 1972. A5. p. 2046.  
51. Khan J.M., Potter D.L., and Worley R.D. // Phys. Rev. 1966. 145. p. 23.  
52. Chang C.N., Morgan J.F., and Blatt S.L. // Phys. Rev. 1975. A11. p. 607.  
53. Busch C.E., Baskin A.B., Nettles P.H., and Shafroth S.M. // Phys. Rev. 1973. A7. p. 1601.  
54. Goudarzi M., Shokouhi F., Lamehi-Rachti M., and Olialy P. // Nucl. Instr. Methods. 2006. B247. p. 217.  
55. Ключников А.А., Пучеров Н.Н., Чеснокова Т.Д., Шербин В.Н. Методы анализа на пучках заряженных частиц. Киев. Наукова Думка. 1987. [Klyuchnikov A.A., Pucherov N.N., Chesnokova T.D., Shcherbin V.N. Metody analiza na puchkakh zaryazhennykh chastits. Kiev. Naukova Dumka. 1987.] (in rus.)

## 1-МэВ ПРОТОНДАРДАН СИПАТТАЛҒАН РЕНТГЕН СӘУЛЕУЛЕРІНІҢ ШЫҒЫМЫНА КӨЛДІК ҚЫМДАРДЫ ӨЛШЕУ

И. Д. Горлачев, А. В. Киреев, А. В. Платов\*

*ҚР МЭ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан*

*\* Байланыс үшін E-mail: platov@inp.kz*

Бұл мақалада жеделдетілген протондардың нысана атомдарымен әрекеттесуінен туындайтын тән рентгендік сәулеленудің шығымы үшін көлденең қималарды өлшеуге бағытталған жұмыс берілген (PIXE). PIXE кірістілік деректері Mg-ден Bi-ге дейінгі массалық диапазондағы мақсатты атомдардың K-, L- және M-қабықшаларының энергиясы 1 МэВ протондармен козуы кезінде өлшенді. Бұл жағдайда жоғары дәлдікпен Резерфорд формуласынан есептеуге болатын Резерфордтың кері шашырау қимасы арқылы PIXE шығыс қималарын есептеуге негізделген тәсіл қолданылды. Бұл тәсіл PIXE шығуының көлденең қималарын өлшеудегі қателерді азайтуға және осылайша алынған деректердің дәлдігін жақсартуға мүмкіндік береді. Болашақта 0,5–1,7 МэВ/нуклон энергетикалық диапазонындағы басқа энергиялардың протондары мен ауыр зарядталған бөлшектерді қамту үшін зерттеу аймағын кеңейту жоспарлануда.

*Түйін сөздер:* үдеткіш, зарядталған бөлшектер, рентген сәулелерінің шығыс қимасы, ішкі электронды қабаттар.

## MEASUREMENT OF THE CROSS SECTIONS FOR THE YIELD OF CHARACTERISTIC X-RAY RADIATION FROM 1-MeV PROTONS

I. D. Gorlachev, A. V. Kireev, A. V. Platov\*

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

*\* E-mail for contacts: platov@inp.kz*

This article presents the results obtained by measuring the characteristic x-ray production cross sections arising from the interaction of accelerated protons with the target atoms (PIXE). The PIXE production data were measured at the excitation of the K-, L-, and M-shells of target atoms in the mass range from Mg to Bi by 1 MeV protons. We use the approach based on the calculation of the PIXE production cross sections through the Rutherford backscattering cross section, which can be calculated from the Rutherford formula with high accuracy. This approach makes it possible to reduce the errors in measuring of the PIXE production cross sections and, thus, to improve the accuracy of the data obtained. Further, it is planned to expand the research area including protons of other energies and heavy charged particles in the energy range of 0.5–1.7 MeV/nucleon.

**Keywords:** *accelerator, charged particles, x-ray production cross section, internal electron shells.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-25-32>

УДК 543.311

## КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ МАЙСКОГО РАЙОНА ПАВЛОДАРСКОЙ ОБЛАСТИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

С. Азат, С. Кабдрахманова, А. Кабдрахманова\*, К. Абдиев,  
К. Арып, Е. Кульдеев, Б. Халхабай, Ш. Султахан, А. Раш

*Satbayev University, Казахстан, Алматы*

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

В работе рассмотрены качественные показатели питьевой воды Майского района Павлодарской области Республики Казахстан. Органолептические, обобщенные и микробиологические показатели, а также органические и неорганические вещества в питьевой воде до и после очистки на водоочистной станции, и в водопроводной воде были исследованы на соответствие нормативным требованиям. Общая минерализация характеризует воду как пресную, а показатель жесткости указывает на среднюю жесткость воды, относящуюся к гидрокарбонатному классу. Установлено превышение нормы ПДК по мутности и по содержанию марганца до очистки воды. Бактериологический показатель образцов воды Майского района превышает гигиенические нормативы. Санитарная и эпидемиологическая опасность воды подтверждена наличием бактерии рода синегнойных палочек (*Pseudomonas aeruginosa*), что свидетельствует об антропогенном и хозяйственно-бытовом факторах воздействия, как на природную среду, так и на формирование питьевой воды в Майском районе Павлодарской области.

**Ключевые слова:** питьевая вода, водоочистная станция, органолептические и обобщенные показатели, мутность, микробиологическая чистота.

### ВВЕДЕНИЕ

Казахстан, как и другие страны Центральной Азии, ограничен объемом водных ресурсов, хотя по средним показателям на душу населения республика не имеет острого дефицита воды. Несмотря на отсутствие дефицита, нерациональное использование и неравномерное распределение водных ресурсов, существенно усложняют решение задачи по обеспечению населения страны качественной питьевой водой в необходимом объеме, которая до настоящего времени не решена полностью во многих населенных пунктах [1].

Одним из регионов, где наблюдается неравномерное распределение водных объектов, является Павлодарская область. Из 1200 малых озер в Павлодарской области, только 10% имеют пресную воду [2]. Основное количество объектов водопользования сосредоточено в Актогайском, Баянаульском, Майском и Иртышском районах. Река Иртыш пересекает территории семи районов и двух городов Аксу и Павлодар и используется для орошения в Аккулинском, Железинском, Иртышском, Майском, Павлодарском, Теренкольском районах и в городском округе Аксу. В области находятся семь водохранилищ для регулирования стока канала Иртыш-Караганда [3–5]. Ухудшение качества воды в р. Иртыш, а также опасность трансграничного загрязнения различными химическими соединениями, в том числе ртутью освещена во многих исследованиях [6–12].

Важной проблемой, требующей безотлагательного решения, является обеспечение сельских населенных пунктов питьевой водой хорошего качества. Длительная эксплуатация водоочистных станций и систем водоснабжения с перегрузкой, без капиталь-

ного ремонта, приводит к физическому износу систем водоснабжения и несоответствию технологии очистки питьевых вод. При активном использовании водных объектов в сельском хозяйстве и промышленности снижается качество поверхностных вод, что вызывает дефицит питьевой воды не только в городах Павлодарской области, но и в сельских населенных пунктах.

Природные и техногенные факторы обуславливают характерные элементы в составе солевых отложений питьевых вод населенных пунктов Павлодарской области. Установлено, что солевые отложения питьевых вод Лебяженского, Майского и Экибастузского районов имеют высокую концентрацию серебра, связанную с близостью расположения месторождения золото-баритовых полиметаллических руд «Алпыс», где среднее содержание серебра составляет 50,4 г/т [13–14]. Нужно отметить, что 39% территории Семипалатинского ядерного полигона приходится на земли Майского района Павлодарской области, что обостряет проблему качества питьевой воды в данном районе [15–16]. К этому нужно добавить отсутствие доступа к централизованной водопроводной воде жителей некоторых населенных пунктов Майского района [17]. В рамках Национальной программы «Ак булак» была запланирована реконструкция Майской группы водопроводов, которая позволила бы улучшить водоснабжение и обеспечить водопроводной водой сельское население [18–19]. Однако, несовершенная система управления данной программы не привела к решению проблемы с питьевой водой в сельских регионах [17, 20]. В этой связи, актуальным является мониторинг состояния питьевой воды в сельских населенных пунктах, где кроме природных

и антропогенных факторов, присутствует проблема с централизованным водоснабжением. В работе дана комплексная оценка качеству питьевой воды водочистой станции Майского района Павлодарской области.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является водоснабжение Майского района Павлодарской области Республики Казахстан. Майский район расположен в юго-восточной части области, численность населения более 12 тыс. человек. Климат резко континентальный.

Хозяйственно-питьевое водоснабжение населенных пунктов Майского района осуществляется из 7 скважин, введенных в эксплуатацию в декабре 2019 года. Проектная производительность каждой скважины составляет 4150 м<sup>3</sup>/сут, и обслуживает 15 населенных пунктов [21]. Глубина скважин около 15 метров и состоит из отстойника (0,3 м), фильтра (4,5 м) и надфильтровой части (7,1 м). Протяженность водопровода составляет 148,7 км.

Пробы воды отбирались на водоочистой станции, согласно СТ РК ISO 5667-6-2017 «Качество воды. Отбор проб». Первая проба отобрана до поступления воды на водоочистное сооружение ( $W_b$ ); вторая проба – после очистки в водоочистой станции ( $W_a$ ) и третья проба – питьевая водопроводная вода ( $W_d$ ), поступающая после водоочистой станции (место отбора – 3000 метров от водоочистного сооружения). Пробы воды были отобраны в октябре 2022 года.

Органолептические показатели определялись согласно ГОСТ 3351-74 и ГОСТ 31868-12. Сухой остаток, карбонат и гидрокарбонат были определены гравиметрическим методом (ГОСТ 26449.1-85). Общая жесткость и содержание кальция изучены комплексонометрическим методом (ГОСТ 4151-72). Поверхностно-активные вещества (ПАВ), фенольный индекс и содержание бора исследованы флуориметрическим методом по СТ РК ГОСТ Р 51211-2003, KZ.07.00.01340-2016 и KZ.07.00.01147-2015 соответственно. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой было определено содержание алюминия, согласно ГОСТ 18165-2014. Массовая концентрация общего железа была определена комплексонометрическим методом, основанным на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения (ГОСТ 4011-72). Содержания аммиака, нитрат и нитрит ионов были определены фотометрическим методом без разбавления пробы. Ионы калия были изучены пламенно-фотометрическим методом (ГОСТ 26449.1-85, п. 18.1). Ионы кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца исследованы пламенным атомно-абсорбционным спектрометрическим методом (СТ РК ИСО 8288-2005). Экстракционно-фотоколориметрическим методом была определена медь по ГОСТ 26449.2-85, п. 19. Ионы бериллия, бо-

ра, кадмия, кобальта, кремния, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, натрия, никеля, свинца, селена, серебра, стронция, хрома, цинка были изучены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ГОСТ 31870-2012). Комплексонометрическим методом были определены ионы магния в присутствии кальция (ГОСТ 26449.1-85, п. 12, СТ РК ИСО 8288-2005). Потенциометрический метод был применен для определения суммарной концентрации фторидов с использованием фторидного ионселективного электрода (ГОСТ 4386-89). Сульфат ионы были изучены комплексонометрическим методом, согласно ГОСТ 4389-72. Массовая концентрация цианидов от 0,01 до 0,25 мг/дм<sup>3</sup> была определена фотометрическим методом (ГОСТ 31863-2012). Титриметрическим методом было исследовано содержание хлорид-иона в воде (ГОСТ 4245-72). Для определения гамма-изомера гексахлорциклогексана и суммы изомеров ДДТ был применен метод газофазной хроматографии с использованием газового хроматографа с детектором электронного захвата (СТ РК ГОСТ Р 51209-2003).

Общее микробное число (ОМЧ) определялось по ГОСТ 18963-73. ОМЧ – это количественный показатель, который отражает общее количество микроорганизмов с анаэробными и аэробными свойствами в 1 мл изучаемого образца воды, т.е. показатель качества воды, отражающий суммарное число микробов, свидетельствующих о степени загрязнения воды: общие колиформные бактерии (ОКБ) (ГОСТ 31955.1-2013); термотолерантные колиформные бактерии (ГОСТ 31955.1-2013); споры сульфитредуцирующих клостридий (МУК 10.05.045.03). Идентификация микроорганизмов осуществлялась согласно стандартной процедуре SOP-TS-013 «Handling, storage, monitoring and preparation of test cultures / Обращение, хранение, контроль и подготовка тест - культур», а также «Определителю бактерий Берджи».

Процедура обеззараживания поверхностей и оборудования проводилась с использованием стерилизующего агента «Фармдезин-Форте» (ТОО «НПО МедиДез», РК), в рабочей концентрации 0,5%. Для обеззараживания мазков после окраски по Граму были использованы таблетки «Дихлоризоцианурат натрия» («ACHLOR DONGE Ltd.», Китай). Питательные среды и реагенты, участвующие в исследовании, приведены в таблице 1.

Учет выросших колоний произведен на чашках, не вынимая фильтры из чашки. Расчет значения колониеобразующей единицы (КОЕ) осуществлен путем деления количества выросших колоний на объем воды, пропущенной через фильтр. Колонии, выросшие из образцов точек отбора на средах, подвергались идентификации. Определены морфо-культуральные, тинкториальные, а также биохимические свойства выросших колоний. Для установления видовой принадлежности проведены биохимические дифференциально-диагностические тесты.

**КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ МАЙСКОГО РАЙОНА ПАВЛОДАРСКОЙ ОБЛАСТИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

В результате исследования качества питьевой воды Майского района, установлено, что мутность воды до очистки превышает норму на 2,33 раза (таблица 2). После очистки мутность в воде отсутствует. Это указывает на эффективную работу очистной станции.

Результаты исследования обобщенных показателей воды приведены в таблице 3. Установлено, что вода по уровню рН варьируется в пределах 7,15–7,75, т.е. является нейтральной. Данные общей минерализации показывают, что вода пресная и имеет среднюю жесткость. Все обобщенные показатели находятся в пределах нормы и соответственно вода пригодна для использования в хозяйственно-питьевых целях.

Катионно-анионный состав указывает на гидрокарбонатный класс, где основным составляющим яв-

ляется ион кальция (60,1–66,1 мг/дм<sup>3</sup>) (таблица 4). Исследование количества органических и неорганических веществ показало, что содержание марганца превышает норму ПДК в 16,9 раз в образцах воды из водоочистной станции до очистки (таблица 4). Возможно, это связано с тем, что на подземные воды оказывают техногенное воздействие Павлодар-Экибастузский территориально-промышленный комплекс, включающий мощные угледобывающие разрезы, крупнейшие в Казахстане ГРЭС на базе местных углей, ТЭЦ, предприятия химической, горнодобывающей и металлургической промышленности, поля фильтрации и отстойники населенных пунктов промпредприятий. Основными загрязняющими веществами выступают неочищенные промышленные и бытовые стоки, загрязненные воды из инженерных коммуникаций [17].

*Таблица 1. Питательная среда и реагенты, участвующие в микробиологическом исследовании*

№ п/п	Наименование и кодировка питательных сред и реагентов	Производитель	Характеристика
1	Питательные картонные подложки «Standard TTC-NKS»	Dr. Moller-Schmelz, Германия	Стерильные
2	Эндо агар (M029)	HiMedia, Индия	pH (при 25 °C) 7,4±0,2
3	Триптон-соевый агар (M290)	HiMedia, Индия	pH (при 25 °C) 7,4±0,2
4	Вода	—	Стерильная
5	Этанол	«Талгар Спирт», Казахстан	96%
6	НЕФЕРМтест	MIKROLATEST, Cat. No.: MLT00010	—
7	Агар для кластридий	HiMedia, Индия	pH (при 25 °C) 7,4±0,2
8	Оксидазные диски	HiMedia, Индия	—
9	Перекись водорода-DF 100 мл раствор	«Досфарм», Казахстан	3%

*Таблица 2. Органолептические показатели питьевой воды*

Наименование показателей	Пробы воды			Норматив* [22]
	W <sub>б</sub>	W <sub>а</sub>	W <sub>д</sub>	
Запах, балл	0	0	0	не более 2
Цветность, градусы	0	0	0	не более 20 (35)
Мутность, мг/л (по каолину)	3,5	0	0	не более 1,5

**Примечание:**

\* – величина, указанная в скобках, устанавливается постановлением главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки.

*Таблица 3. Обобщенные показатели питьевой воды Майского района Павлодарской области*

Наименование показателей	Пробы воды			Норматив** [22]
	W <sub>б</sub>	W <sub>а</sub>	W <sub>д</sub>	
Водородный показатель, рН	7,15	7,75	7,42	в пределах 6–9
Общая минерализация	429	423	405	не более 1000 (1500)
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	290	278	278	
Жесткость общая, ммоль/дм <sup>3</sup>	4,1	4,03	3,7	не более 7,0 (10)
Нефтепродукты суммарно, мг/дм <sup>3</sup>	0,004	0,002	0,002	*н.о. (0,1)
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,05)	*н.о. (0,05)	*н.о. (0,05)	*н.о. (0,5)
Фенольный индекс, мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,0001)	*н.о. (0,0001)	*н.о. (0,0001)	*н.о. (0,25)

**Примечание:**

\*н.о. – компонент не обнаружен, в скобках приведен нижний предел определения компонента;

\*\* – величина, указанная в скобках, устанавливается постановлением главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки.

**КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ МАЙСКОГО РАЙОНА ПАВЛОДАРСКОЙ ОБЛАСТИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

Таблица 4. Органические и неорганические вещества питьевой воды Майского района Павлодарской области

Наименование показателей	Пробы воды			Норматив** [22]
	W <sub>b</sub>	W <sub>a</sub>	W <sub>d</sub>	
	U, M±StD	U, M±StD	U, M±StD	
γ-ГХЦГ (линдан), мкг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,0001)	*н.о. (0,0001)	*н.о. (0,0001)	не более 0,002
ДДТ (сумма изомеров), мкг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,0001)	*н.о. (0,0001)	*н.о. (0,0001)	не более 0,002
2,4-Д, мкг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,0005)	*н.о. (0,0005)	*н.о. (0,0005)	не более 0,03
Алюминий (Al <sup>3+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,04)	*н.о. (0,04)	*н.о. (0,04)	не более 0,5
Аммиак (по азоту), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,05)	*н.о. (0,05)	*н.о. (0,05)	не более 2,0
Бериллий (Be <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,0002)	*н.о. (0,0002)	*н.о. (0,0002)	не более 0,0002
Бор(В, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,01)	*н.о. (0,01)	*н.о. (0,01)	не более 0,5
Гидрокарбонаты(НСО <sub>3</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	256,3±7,69	250,2±7,51	238,0±7,14	не нормируется
Железо (Fe, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,05)	*н.о. (0,05)	*н.о. (0,05)	не более 0,3 (1,0)
Калий (K <sup>+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	2,0±0,4	1,6±0,32	1,9±0,38	не нормируется
Карбонаты (СО <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (8,0)	*н.о. (8,0)	*н.о. (8,0)	не нормируется
Кальций (Са <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	66,1±1,98	65,1±1,95	60,1±3,1	не нормируется
Кадмий (Сd, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,01)	*н.о. (0,01)	*н.о. (0,01)	не более 0,001
Кобальт (Сo), мг/дм <sup>3</sup>	0,0008±0,00006	0,0006±0,00004	0,0006±0,00004	не более 0,1
Кремний (Si), мг/дм <sup>3</sup>	8,6±1,1	8,6±1,1	8,4±1,1	не более 10
Литий (Li <sup>+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,01)	*н.о. (0,01)	*н.о. (0,01)	не более 0,03
Магний (Mg <sup>2+</sup> ) мг/дм <sup>3</sup>	9,7±1,3	9,4±1,2	8,5±1,1	не нормируется
Марганец (Mn, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	1,69±0,13	0,006±0,0004	0,017±0,001	не более 0,1 (0,5)
Медь (Cu, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	0,001±0,00006	0,004±0,0004	0,008±0,0004	не более 1,0
Молибден (Mo, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	0,002±0,0002	0,001±0,0001	0,001±0,00001	не более 0,25
Мышьяк (As, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	0,0015±0,0001	0,0015±0,0001	0,0019±0,0001	не более 0,05
Натрий (Na <sup>+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	31,1±6,8	31,0±6,8	30,3±7,3	не более 200,0
Никель (Ni, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	0,003±0,0002	0,005±0,0004	0,006±0,00004	не более 0,1
Нитраты (NO <sub>3</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,2)	*н.о. (0,2)	*н.о. (0,2)	не более 45
Нитриты (NO <sub>2</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,005)	*н.о. (0,005)	*н.о. (0,005)	не более 3,0
Ртуть (Hg, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,0001)	*н.о. (0,0001)	*н.о. (0,0001)	не более 0,0005
Свинец (Pb, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	0,0002±0,00001	*н.о. (0,01)	0,0003±0,00002	не более 0,03
Селен (Se, суммарно), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,0002)	*н.о. (0,0002)	*н.о. (0,0002)	не более 0,01
Серебро (Ag), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,01)	*н.о. (0,01)	0,0001±0,00001	не более 0,05
Стронций (Sr <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	0,3±0,02	0,3±0,02	0,3±0,02	не более 7,0
Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	40,3±6,1	41,2±6,2	42,0±6,3	не более 500
Фториды (мг/дм <sup>3</sup> ) для климатических районов:				
– I	*н.о.	*н.о.		
– II				не более 1,5
– III				не более 1,2
Хлориды (Cl <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	14,9±1,79	15,6±1,9	15,6±1,9	не более 350
Хром (Cr общий), мг/дм <sup>3</sup>	0,002±0,0001	0,002±0,0001	0,002±0,0001	не более 0,5
Цинаниды (CN <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,005)	*н.о. (0,005)	*н.о. (0,005)	не более 0,035
Цинк(Zn <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	*н.о. (0,01)	*н.о. (0,01)	*н.о. (0,01)	не более 5,0

**Примечание:**

\*н.о. – компонент не обнаружен, в скобках приведен нижний предел определения компонента;

\*\* – величина, указанная в скобках, устанавливается постановлением главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки

В работе [23] по изучению месторождений подземных вод Майского района (водозабор свх. «Спутник», «Кызылкурума», уч. Курголь) выявлена чрезвычайно опасная степень загрязнения вод ионами железа и марганца. Полученные нами данные также подтверждают техногенное загрязнение подземных вод Майского района. После очистки вод содержание марганца находится в пределах нормы (таблица 4).

Во всех исследуемых образцах воды отсутствует рост колиформных и термотолерантных колиформных бактерий. Также отсутствуют споры сульфитредуцирующих кластридий (таблица 5). Однако, во всех образцах воды ОМЧ превышает норму, в частности, в образцах воды до очистки в 23,9 раза, после очистки в 6,62 раза и в 12,32 раза в образцах водопроводной воды после очистки, отобранных из частного

**КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ МАЙСКОГО РАЙОНА ПАВЛОДАРСКОЙ ОБЛАСТИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

Таблица 5. Микробиологические показатели образцов питьевой воды Майского района Павлодарской области

Наименование показателей	Пробы воды						Требования НД [22]
	W <sub>b</sub> , M±StD	W <sub>b</sub> , CV, %	W <sub>a</sub> , M±StD	W <sub>a</sub> , CV, %	W <sub>d</sub> , M±StD	W <sub>d</sub> , CV, %	
Общее микробное число, КОЕ/мл	1198,3±13,5	1,13	331,3±25,5	7,7	616,0±24,0	3,9	не более 50
Общие колиформные бактерии (ОКБ, БГКП), КОЕ/100 мл	отсутствуют	—	отсутствуют	—	отсутствуют	—	отсутствие
Термотолерантные колиформные бактерии (ТКБ), КОЕ/100 мл	отсутствуют	—	отсутствуют	—	отсутствуют	—	отсутствие
Споры сульфитредуцирующих клостридий, число спор в 20 мл	отсутствуют	—	отсутствуют	—	отсутствуют	—	отсутствие

дома (таблица 5). Полученные данные отражают поступление в водоем биологических загрязнений. Во всех образцах питьевой воды были обнаружены бактерии рода *Pseudomonas aeruginosa* и *Bacillus spp.* В образце воды до очистки присутствуют два вида бактерий *Pseudomonas*: *P. aeruginosa* и *P. monteilii*, также бактерии рода *Bacillus spp.* и *Sarcina spp.* *Pseudomonas aeruginosa* – синегнойная палочка представительства семейства бактерий псевдомонад является значимым микроорганизмом при контроле качества воды. При контакте слизистых и поврежденных участков кожных покровов с контаминированной *Pseudomonas aeruginosa* водой может вызвать у человека урологическую и легочную инфекцию, менингит, кожные и глазные заболевания [24]. Выделение данной бактерией таких ферментов, как эндотоксин, эластаза и коллагиназа усугубляет выше перечисленные болезни [25]. Наличие в воде бактерии рода *Pseudomonas aeruginosa* указывает о санитарном и эпидемическом неблагополучии воды [26].

*Bacillus subtilis* – спорообразующая аэробная бактерия, представитель рода бациллы (*Bacillus*), который в большом количестве может выступить причиной пищевых отравлений человека, несмотря на способность подавления роста патогенных и условно патогенных микроорганизмов, в т.ч. сальмонеллы, кишечной палочки, псевдомонад и др.

После очистки воды ОМЧ уменьшается в 3,6 раза относительно воды отобранных до очистки, но не соответствует требованиям нормативов, т.е. превышает ПДК в 6,62 раза (таблица 5). На мазках из колоний, выросших на фильтре из образца воды после очистки, наблюдаются грамположительные палочки, расположенные параллельно друг к другу. Из колоний, посеянных прямым методом, наблюдалось аналогичное расположение крупных грамположительных палочек, характерное для бактерий рода *Bacillus spp.*

Установлено, что в образцах водопроводной воды показатель ОМЧ увеличен в 2 раза, что указывает на микробную контаминацию трубопровода, по которому доставляется вода после очистки (таблица 5). Возможно, это связано с насыщением водопроводов различными микроорганизмами, которые имеют свойство размножаться в этих условиях. Полученные данные также свидетельствуют о существенном влиянии промышленной и хозяйственно-бытовой деятельности человека, высоким износом и низким уровнем

эксплуатации сетей водоснабжения, заселенностью определенной микробиотой как подземных вод, так и систем водоснабжения, а также, возможно, с наличием питательных веществ для микроорганизмов в водных объектах Майского района.

Нужно отметить, что ОМЧ отражает общее содержание мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов в 1 мл исследуемой воды. Данный показатель дает информацию о состоянии общей микробной обсемененности водного объекта. Поэтому, для более полной диагностики состояния питьевой воды Майского региона очень актуальным является исследование динамики ОМЧ в водоочистных сооружениях и водопроводных водах.

#### Выводы

Таким образом, дана оценка соответствия качества питьевой воды Майского района Павлодарской области Республики Казахстан нормативным требованиям. Установлено, что в образцах подземных вод превышает норму показатель мутности и ПДК марганца, который устраняется после очистки в водоочистных сооружениях.

Микробиологический показатель образцов питьевой воды Майского района Павлодарской области установил высокий уровень бактериальной обсемененности. Определено, что очистка воды уменьшает показатель ОМЧ в 3,6 раза. Однако, данный показатель выходит за пределы ПДК в водопроводной воде, что свидетельствует о санитарном и эпидемическом неблагополучии питьевой воды. Высокий уровень бактериальной обсемененности указывает на необходимость проведения более детального исследования питьевой воды Майского района, с ориентацией на более широкий индикаторный показатель. Обобщенные показатели питьевой воды, в т.ч. рН среда, общая минерализация, жесткость соответствуют установленным нормативам.

Полученные данные в дальнейшем могут использоваться при мониторинге водных объектов Павлодарской области и при решении проблем антропогенного и хозяйственно-бытового загрязнения питьевых вод Республики Казахстана.

#### Благодарности

*Работа выполнена при финансировании Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках*

выполнения программно-целевого финансирования № BR 11765599 «Разработка и усовершенствование технологий очистки природных вод и улучшение качества питьевой воды в регионах Казахстана» 2022–2023 гг.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Целевые показатели к Протоколу по проблемам воды и здоровья Конвенции по охране и использованию трансграничных водотоков и международных озер. – Астана, 2017. – 52 с.
2. Ю.Г. Тулендинова, Л.В. Швецова Хозяйственное использование водных объектов на территории Павлодарской области Республики Казахстан // Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции Томск, 21–23 апреля 2020 г. С. 376–379. <https://doi.org/10.17223/978-5-94621-954-9-2020-89>
3. Павлодарская область: природные ресурсы // Казахстан. URL: <https://kz.all.biz/prirodnye-resursypavlodarskaya-oblast-srd70012>
4. Климатические условия Павлодарской области // TimeBiology. URL: <http://www.timebiology.ru/tmb1s-1087-1.html>
5. Шаймерденов Н.Р. Водное хозяйство Казахстана. Астана: Ассоциация водного хозяйства Казахстана, 2007, с. 55.
6. Ю.И. Винокуров региональные экологические проблемы в трансграничных бассейнах рек Урал и Иртыш // Известия Российской академии наук. Серия географическая. – 2010. - № 3. – С. 95–104.
7. Экологические риски в трансграничном бассейне р. Иртыш / Ю.И. Винокуров, В.П. Галахов, А.Б. Голубева, А.Т. Зиновьев, Е.Д. Кошелева, Б.А. Красноярова, О.В. Ловцкая, С.Г. Платонова, И.Д. Рыбкина, О.С. Сизов, В.В. Скрипко, Н.В. Стоящева / науч. ред. Ю.И. Винокуров. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. – 161 с.
8. Yang D., Ye B., Shiklomanov A. Discharge characteristics and changes over the Ob River watershed in Siberia // Journal of Hydrometeorology. – 2004. – V. 5 (4). – P. 595–610. [https://doi.org/10.1175/1525-7541\(2004\)005<0595:DCACOT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1525-7541(2004)005<0595:DCACOT>2.0.CO;2)
9. Hrkal Z., Gadalía A., Rigaudiere P. Will the river Irtysh survive the year 2030? Impact of long term unsuitable land use and water management of the upper stretch of the river catchment (North Kazakhstan) // Environmental Geology. – 2006. – V. 50. – Iss. 5. – P. 717–723. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0244-y>
10. Hydrological changes of the Irtysh River and the possible causes / F. Huang, Z. Xia, F. Li, L. Guo, F. Yang // Water resources management. – 2012. – V. 26. – No. 11. – P. 3195–3208. <https://doi.org/10.1007/s11269-012-0067-4>
11. Адрышев А.К., Сагынганова И.К. Источники загрязнения тяжелыми металлами рек Иртыш и Ульба / Вестник ВКГУ. Экология № 3. – Усть-Каменогорск, 2008. – С. 110–115.
12. Айдарханова А.К., Кумисханова С.Б., Ляхова О.Н., Тлеуканов Е.Н. Оценка «фоновых» концентраций естественных и искусственных радионуклидов в воде водных объектов Восточно-Казахстанской области // Вестник НЯЦ РК, выпуск 2, июнь 2020. – С. 93–68.
13. Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin Ya.P., Smirnova R.S., Basharkevich I.L., Onishchenko T.L., Pavlova L.N.,

- Trefilova N.Ya., Achkasov A.I., Sarkisyan S.Sh. *Geokhimiya okruzhayushchey sredy* [Geochemistry of environment]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 38 p.
14. Арынова Ш.Ж., Рихванов Л.П. Эколого-геохимическая оценка территории Павлодарской области (Республика Казахстан) по данным изучения элементного состава солевых отложений питьевых вод // Вестник ЗабГУ, №12 (127). – 2015. – с. 4–10.
  15. Nugumanova, L., Frey M., Yemelina, N., Yugay, S. (2017) Environmental problems and policies in Kazakhstan: Air pollution, waste and water. IOS Working Papers, Regensburg, no. 366, 40 p., <http://hdl.handle.net/10419/162150>
  16. Azhayevev G., Esimova D., Sonko S. M., Safarov R., Shomanova Zh., Sambou A. (2020). Geoeological environmental evaluation of Pavlodar region of the Republic of Kazakhstan as a factor of perspectives for touristic activity // GeoJournal of Tourism and Geosites. 28. 104–113. <https://doi.org/10.30892/gtg.28108-455>.
  17. Tussupova K, Hjorth P, Berndtsson R. Access to Drinking Water and Sanitation in Rural Kazakhstan. Int. J. Environ. Res. Public Health. 2016 Nov. 9;13(11):1115. <https://doi.org/10.3390/ijerph13111115>.
  18. Regulation of the Government of the Republic of Kazakhstan on Sector Program. “Drinking Water” for 2002–2010; Government of the Republic of Kazakhstan: Astana, Kazakhstan, 2002.
  19. Government of the Republic of Kazakhstan. “Ak Bulak” Water Program 2011–2020; Government of the Republic of Kazakhstan: Astana, Kazakhstan, 2011.
  20. Bekturganov, Z.; Tussupova, K.; Berndtsson, R.; Sharapatova, N.; Aryngazin, K.; Zhanasova, M. Water related health problems in Central Asia—A review. Water 2016, 8, 219.
  21. [https://www.inform.kz/ru/kachestvo-vody-proverili-v-mayskom-gruppovom-vodoprovode-v-pavlodarskoy-oblasti\\_a3777869](https://www.inform.kz/ru/kachestvo-vody-proverili-v-mayskom-gruppovom-vodoprovode-v-pavlodarskoy-oblasti_a3777869)
  22. Санитарные правила «Санитарно-эпидемиологические требования к водосточникам, местам водозабора для хозяйственно-питьевых целей, хозяйственно-питьевому водоснабжению и местам культурно-бытового водопользования и безопасности водных объектов» с изменениями от 11.12.2022 г. Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 20 февраля 2023 года № 26. Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 20 февраля 2023 года № 31934/
  23. Хамзина Ш.Ш., Шарипова З.М., Омарова Г.М. Водные ресурсы Павлодарской области, их охрана и рациональное использование // Учебное пособие. / Ш.Ш. Хамзина, З.М. Шарипова, Г.М. Омарова – Павлодар: Инновац. Евраз. ун-т, 2013. – 248 с.
  24. Quality manual of drinking water; 4th ed. of WHO; Geneva; 2011; 1: 258.
  25. Супотницкий М.В. Микроорганизмы, токсины и эпидемии. 2-е изд. М.; 2005.
  26. Обнаружение и идентификация *Pseudomonas aeruginosa* в объектах окружающей среды (пищевых продуктах, воде, сточных жидкостях): Методические рекомендации. М.: МНИИГ им. Ф.Ф. Эрисмана; 1986.

#### REFERENCES

1. Tselevye pokazateli k Protokolu po problemam vody i zdorov'ya Konventsii po okhrane i ispol'zovaniyu

- transgranichnykh vodotokov i mezhdunarodnykh ozer. – Astana, 2017. – 52 p.
2. Yu.G. Tulendinova, L.V. Shvetsova Khozyaystvennoe ispol'zovanie vodnykh ob"ektov na territorii Pavlodarskoy oblasti Respubliki Kazakhstan // *Materialy IX Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii Tomsk*, 21–23 April 2020 g. P. 376–379. <https://doi.org/10.17223/978-5-94621-954-9-2020-89>
  3. Pavlodarskaya oblast': prirodnye resursy // Kazakhstan. URL: <https://kz.all.biz/prirodnye-resursypavlodarskaya-oblast-srd70012>.
  4. Klimaticheskie usloviya Pavlodarskoy oblasti // *TimeBiology*. URL: <http://www.timebiology.ru/tmb1s-1087-1.html>.
  5. Shaymerdenov N.R. Vodnoe khozyaystvo Kazakhstana. Astana: Assotsiatsiya vodnogo khozyaystva Kazakhstana, 2007, p. 55
  6. Yu.I. Vinokurov regional'nye ekologicheskie problemy v transgranichnykh basseynakh rek Ural i Irtysh // *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Seriya geograficheskaya*. – 2010. – No. 3. – P. 95–104.
  7. Ekologicheskie riski v transgranichnom basseyne r. Irtysh / Yu.I. Vinokurov, V.P. Galakhov, A.B. Golubeva, A.T. Zinov'ev, E.D. Kosheleva, B.A. Krasnoyarova, O.V. Lovtskaya, S.G. Platonova, I.D. Rybkina, O.S. Sizov, V.V. Skripko, N.V. Stoyashcheva / nauch. red. Yu.I. Vinokurov. – Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2014. – 161 p.
  8. Yang D., Ye B., Shiklomanov A. Discharge characteristics and changes over the Ob River watershed in Siberia // *Journal of Hydrometeorology*. – 2004. – V. 5 (4). – P. 595–610. [https://doi.org/10.1175/1525-7541\(2004\)005<0595:DCACOT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1525-7541(2004)005<0595:DCACOT>2.0.CO;2)
  9. Hrkal Z., Gadalia A., Rigaudiere P. Will the river Irtysh survive the year 2030? Impact of long term unsuitable land use and water management of the upper stretch of the river catchment (North Kazakhstan) // *Environmental Geology*. – 2006. – V. 50. – Iss. 5. – P. 717–723. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0244-y>
  10. Hydrological changes of the Irtysh River and the possible causes / F. Huang, Z. Xia, F. Li, L. Guo, F. Yang // *Water resources management*. – 2012. – V. 26. – No. 11. – P. 3195–3208. <https://doi.org/10.1007/s11269-012-0067-4>
  11. Adryshev A.K., Sagynganova I.K. Istochniki zagryazneniya tyazhelymi metallami rek Irtysh i Ul'ba / *Vestnik VKGTU. Ekologiya* No. 3. – Ust'-Kamenogorsk, 2008. – P. 110–115.
  12. Aydarkhanova A.K., Kumiskhanova S.B., Lyakhova O.N., Tleukanov E.N. OTsENKA «Fonovykh» kontsentratsiy estestvennykh i iskusstvennykh radionuklidov v vode vodnykh ob"ektov Vostochno-Kazakhstanskoy oblasti // *Vestnik NYaTs RK*, Issue 2, 2020. – P. 93–68.
  13. Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin Ya.P., Smirnova R.S., Basharkevich I.L., Onishchenko T.L., Pavlova L.N., Trefilova N.Ya., Achkasov A.I., Sarkisyan S.Sh. Geokhimiya okruzhayushchey sredy [Geochemistry of environment]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 38 p.
  14. Arynova Sh.Zh., Rikhvanov L.P. Ekologo-geokhimi-cheskaya otsenka territorii Pavlodarskoy oblasti (Respublika Kazakhstan) po dannym izucheniya elementnogo sostava solevykh otlozheniy pit'evykh vod // *Vestnik ZabGU*, No. 12 (127). – 2015. – P. 4–10.
  15. Nugumanova, L., Frey M., Yemelina, N., Yugay, S. (2017) Environmental problems and policies in Kazakhstan: Air pollution, waste and water. *IOS Working Papers, Regensburg*, no. 366, 40 p., <http://hdl.handle.net/10419/162150>
  16. Azhayev G., Esimova D., Sonko S. M., Safarov R., Shomanova Zh., Sambou A. (2020). Geocological environmental evaluation of Pavlodar region of the Republic of Kazakhstan as a factor of perspectives for touristic activity // *GeoJournal of Tourism and Geosites*. 28. 104–113. <https://doi.org/10.30892/gtg.28108-455>
  17. Tussupova K, Hjorth P, Berndtsson R. Access to Drinking Water and Sanitation in Rural Kazakhstan. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2016 Nov 9; 13(11):1115. <https://doi.org/10.3390/ijerph13111115>
  18. Regulation of the Government of the Republic of Kazakhstan on Sector Program. “Drinking Water” for 2002–2010; Government of the Republic of Kazakhstan: Astana, Kazakhstan, 2002.
  19. Government of the Republic of Kazakhstan. “Ak Bulak” Water Program 2011–2020; Government of the Republic of Kazakhstan: Astana, Kazakhstan, 2011.
  20. Bekturganov, Z.; Tussupova, K.; Berndtsson, R.; Sharapatova, N.; Aryngazin, K.; Zhanasova, M. Water related health problems in Central Asia—A review. *Water* 2016, 8, 219.
  21. <https://www.inform.kz/ru/kachestvo-vody-proverili-v-mayskom-gruppovom-vodoprovode-v-pavlodarskoy-oblasti-a3777869>
  22. Sanitarnye pravila «Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniya k vodoistochnikam, mestam vodozabora dlya khozyaystvenno-pit'evykh tseley, khozyaystvenno-pit'evomu vodosnabzheniyu i mestam kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya i bezopasnosti vodnykh ob"ektov» s izmeneniyami ot 11.12.2022 g. Prikaz Ministra zdavookhraneniya Respubliki Kazakhstan ot 20 fevralya 2023 goda No. 26. Zaregistrovan v Ministerstve yustitsii Respubliki Kazakhstan 20 fevralya 2023 goda No. 31934/
  23. Khamzina Sh.Sh., Sharipova Z.M., Omarova G.M. Vodnye resursy Pavlodarskoy oblasti, ikh okhrana i ratsional'noe ispol'zovanie // *Uchebnoe posobie*. / Sh.Sh. Khamzina, Z.M. Sharipova, G.M. Omarova – Pavlodar: Innovats. Evraz. un-t, 2013. – 248 p.
  24. Quality manual of drinking water; 4th ed. of WHO; Geneva; 2011; 1: 258.
  25. Supotnitskiy M.V. Mikroorganizmy, toksiny i epidemii. 2-e izd. Moscow.; 2005.
  26. Obnaruzhenie i identifikatsiya Pseudomonas aeruginosa v oby"ektakh okruzhayushchey sredy (pishchevykh produktakh, vode, stochnykh zhidkostyakh): Metodicheskie rekomendatsii. Moscow.: MNIIG im. F.F. Erismana; 1986.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ПАВЛОДАР ОБЛЫСЫ МАЙ АУДАНЫНЫҢ  
АУЫЗ СУ САПАСЫНЫҢ КӨРСЕТКІШТЕРІ

С. Азат, С. Қабдрахманова, А. Қабдрахманова\*, Қ. Әбдиев, К.  
Арып, Е. Көлдеев, Б. Халхабай, Ш. Сұлтанхан, А. Рәш

*Satbayev University, Қазақстан, Алматы*

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

Жұмыста Қазақстан Республикасы Павлодар облысы Май ауданындағы ауыз судың сапалық көрсеткіштері қарастырылған. Органолептикалық, жалпы және микробиологиялық көрсеткіштер, сондай-ақ тазартуға дейінгі және су тазарту қондырғысынан өткен ауыз суының құрамындағы органикалық және бейорганикалық заттары, су сапасының нормативтік талаптарға сәйкестігі зерттелді. Жалпы минералдануы бойынша Май ауданы суы тұщы суға жатады, ал кермектік көрсеткіштері бойынша орташа деңгей, яғни гидрокарбонаттар класына сай екендігі анықталды. Тазартуға дейінгі ауыз су құрамындағы лайлану және марганец мөлшері бойынша шекті рауалды көрсеткіштен (ШПК) асып кеткені белгілі болды. Май ауданы бойынша су сынамаларының бактериологиялық көрсеткіші гигиеналық нормадан жоғары. Судың санитарлы-эпидемиологиялық қауіптілігі *Pseudomonas aeruginosa* бактерияларының болуымен расталды, бұл Павлодар облысы Май ауданындағы табиғи ортаға да, ауыз судың түзілуіне де әсер етудің антропогендік және тұрмыстық факторларын айқындады.

**Түйін сөздер:** ауыз су, су тазарту қондырғысы, органолептикалық және жалпы көрсеткіштер, лайлану, микробиологиялық тазалық.

QUALITATIVE INDICATORS OF DRINKING WATER OF THE MAYSKY DISTRICT  
PAVLODAR REGION OF THE REPUBLIC KAZAKHSTAN

S. Azat, S. Kabdrakhmanova, A. Kabdrakhmanova\*, K. Abdiyev, K. Aryp,  
E. Kuldeyev, B. Khalkhabay, Sh. Sultakhan, A. Rash

*Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

\* E-mail for contact: [ainurkabdrahmanova@mail.ru](mailto:ainurkabdrahmanova@mail.ru)

This work considers the quality indicators of drinking water in the Maysky district of the Pavlodar region, Republic Kazakhstan. The organoleptic, generalized, microbiological indicators, as well as organic and inorganic substances of drinking water of, water treatment plant before and after treatment, as well as tap water, were examined for compliance with regulatory requirements. The general mineralization characterizes the water as fresh and the hardness index indicates the average hardness of the water belonging to the hydrocarbonate class. An excess of the MAC norm for turbidity and manganese content before water treatment was established. The bacteriological index of water samples in the Maysky district exceeds hygienic standards. The sanitary and epidemiological hazard of water is confirmed by the presence of genus *Pseudomonas aeruginosa* bacteria, which indicates anthropogenic and household factors of impact, both on the natural environment and on the formation of drinking water in the Maysky district of Pavlodar region.

**Keywords:** drinking water, water treatment plant, organoleptic and generalized indicators, turbidity, microbiological purity.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-33-42>

УДК 544.6.018.464

## ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕР ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ УСТРОЙСТВ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ – МИНИ ОБЗОР

А. А. Машенцева<sup>1,2\*</sup>, А. А. Алманов<sup>1,2</sup>, А. Н. Айманова<sup>1</sup>, А. М. Жумабаев<sup>1,2</sup>

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

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

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

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем, с которыми сталкивается общество, является замена существующей энергетической системы, использующей ограниченные ископаемые виды топлива активно загрязняющих окружающую среду, на принципиально новую концепцию, основанную на чистых и безграничных устойчивых источниках. Масштабное использование возобновляемых источников энергии и переход от двигателей внутреннего сгорания к электромобилям является одной из многообещающих стратегий развития науки и техники в обозримом будущем. Одним из наиболее перспективных подходов в разработке суперконденсаторов нового поколения является использование твердых полимерных электролитов, обладающих решающими преимуществами по сравнению с жидкими и твердыми неорганическими электролитами, в числе которых негорючесть, отсутствие утечек электролита, превосходная гибкость и дешевизна производственного процесса. В данном мини-обзоре рассматриваются основные типы суперконденсаторов, материалы, используемые для разработки гель-полимер электролитов и последние достижения в области разработки гель-полимер электролитов на основе различных типов углеродных материалов.

**Ключевые слова:** суперконденсаторы, гель-полимер-электролиты, углеродные наноматериалы, полимеры, емкость конденсаторов, устройства хранения энергии, графен, оксид графена.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Значительный рост исследований в области систем накопления энергии за последнее десятилетие обусловлен спросом на электронные устройства, электромобили и продукты из возобновляемых источников энергии [1–3]. Материалы, используемые для хранения энергии, такие как суперконденсаторы (СК) или литий-ионные батареи, широко применяются в бытовой и портативной электронике, а их разработка является одним из приоритетных направлений современного материаловедения. Однако остается открытым вопрос безопасности их использования, особенно для применения в электромобилях. Актуальная проблема безопасности литий-ионных аккумуляторов и коммерческих электрохимических суперконденсаторов в основном вызвана использованием в электролите жидких органических растворителей [4–6]. Существующие аналоги в виде твердых полимерных электролитов, казалось бы, с одной стороны обеспечивают идеальный способ решения этой проблемы безопасности, но с другой стороны, их низкая ионная проводимость не может соответствовать требуемым эксплуатационным требованиям [7, 8]. Гель-полимерные электролиты (ГПЭ), использующие полимеры в качестве матрицы для фиксации растворителей, обладают значительно более высокой ионной проводимостью, чем твердые полимерные электролиты, и более высокой стабильностью, чем жидкие электролиты и являются альтернативным и эффективным решением проблемы безопасности литий-ионных аккумуляторов [6, 8]. Электролиты на основе ГПЭ также обеспечивают значительное удоб-

ство с точки зрения гибкости, универсальности конфигурации конструкции и упаковки, кроме того, они предлагают широкие возможности для приложений в гибкой, растягиваемой или носимой электронике. Гибкие и эластичные ГПЭ также способны выдерживать изменение объема электродных материалов во время процессов заряда и разряда [9]. Как следствие, ГПЭ стали одной из наиболее востребованных альтернатив среди различных электролитов для электрохимических устройств накопления энергии, и значительный прогресс был достигнут в литий-ионных и литий-кислородных батареях, суперконденсаторах, а также в других видах электрохимических накопителей энергии, таких как натрий-ионные батареи, литий-серные батареи, топливные элементы и воздушные-цинковые батареи [6].

В данной обзорной работе представлены последние достижения в области получения различных типов СК на основе ГПЭ и различных типов углеродных наноматериалов и их применения для разработки высокоэффективных устройств хранения энергии.

### 2. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СК

СК представляют собой устройства для хранения энергии, которые занимают промежуточную позицию между батареями и обычными конденсаторами [10]. СК имеют примерно в десять раз более высокую плотность мощности, но более низкую плотность энергии, чем литий-ионные батареи, и могут быть объединены с батареями для удовлетворения пиковых потребностей в мощности или с системами сбора энергии для хранения периодически генерируемой

электроэнергии из возобновляемых источников в течение коротких периодов времени. Основными характеристиками конденсаторов как систем накопления энергии, которые позволяют отличить одну систему от других, являются плотность энергии, удельная мощность, емкость/емкость, напряжение на ячейке, кинетический механизм накопления энергии, соотношение  $I-V$ , рабочая температура, срок службы, самопроизвольная разрядка, а также используемые материалы в качестве электрода, электролита и т. д.

В зависимости от типа накопления заряда различают три группы СК. Первый тип представляет собой двухслойный электрический конденсатор (ДЭК), который накапливает электрическую энергию за счет интеркалирования зарядов на границе раздела электрод-электролит, образуя двойной слой зарядов (рисунок 1, а). Заряды физически осаждаются за счет электростатического притяжения, что приводит к быстрой кинетике заряда-разряда, высокой плотности мощности и длительному жизненному циклу (поскольку не происходит химической реакции) [11]. Углеродосодержащие материалы (графен, углеродные нанотрубки, активированный уголь, графит и др.) чаще всего используются в качестве электродного материала для накопления зарядов.

Второй тип СК известен как псевдоконденсатор, поскольку он использует фарадеевские реакции для накопления электрической энергии (рисунок 1, б). Процесс накопления энергии в данном типе конденсаторов возникает в результате быстрых обратимых окислительно-восстановительных реакций, подобных процессам, протекавшим в батареях [12, 13]. Осаждение при пониженном потенциале, окислительно-восстановительная псевдоемкость и интеркаляционная псевдоемкость являются основными тремя различными типами окислительно-восстановительных реакций, характерных для псевдоконденсаторов [14]. Осаждение при пониженном потенциале представляет собой своего рода обратимую адсорбцию ионов металлов на различных металлических поверхностях, которая аналогична адсорбции между ионами золота и свинца, описанных в работе [15]. Окислительно-восстановительная псевдоемкость обычно возникает на поверхности халькогенидов/нитридов переходных металлов с фарадеевским переносом заряда. Интеркаляционная псевдоемкость возникает, когда ионы (например,  $Li^+$ ) интеркалируют в туннели материалов с окислительно-восстановительными свойствами. Наиболее известные псевдоемкостные материалы с удельной емкостью, близкой к их теоретическому пределу –  $RuO_2$  и  $MnO_2$  [16, 17]. Поскольку электрохимическая природа псевдоконденсатора подобна ДЭК, он называется псевдоконденсатором. Плотность энергии этого типа СК выше по сравнению с ДЭК, но наличие химических реакций снижает его плотность тока, а также срок службы.

В современных электрохимических накопителях энергии оба типа конденсаторных материалов, описанных выше, объединены в одном устройстве, чтобы использовать преимущества обоих емкостных материалов, это так называемые гибридные конденсаторы (рисунок 1, в), которые относятся к типу асимметричных конденсаторов и обычно состоят из электрода с двойным электрическим слоем (ДЭС) и псевдоемкостного или аккумуляторного электрода. Гибридные конденсаторы могут обеспечить как высокую плотность энергии, так и плотность тока [18]. При эксплуатации одновременно происходят процессы поверхностной адсорбции и десорбции электрода ДЭК и процессы интеркаляции и деинтеркаляции электрода аккумуляторного типа, что приводит к высокой плотности энергии при высокой плотности тока без ухудшения срока службы. Комбинация двух различных типов электродов, безусловно, обеспечивает возможность накопления большего количества энергии благодаря широкому диапазону рабочего напряжения, создаваемому асимметричными электродами, и большой удельной емкости, индуцируемой электродом аккумуляторного типа. Также благодаря электроду типа ДЭК, гибридные конденсаторы имеют высокую скорость зарядки и разрядки [19, 20]. В целом, суперконденсаторы способны обеспечить более высокую удельную мощность по сравнению с батареями, но их удельная энергия все еще сильно отстает от батарей.

По сравнению с ДЭК и псевдоконденсаторами гибридные СК демонстрируют значительные преимущества, такие как более высокая плотность энергии [21] и длительный срок службы ( $> 100\,000$ ) [22], что было продемонстрировано в работе [23] при более высоком напряжении ячейки (максимум 0,5). Более низкий саморазряд (рассеяние энергии) является еще одним преимуществом гибридного типа конденсаторов по сравнению с ДЭК и псевдоконденсаторами [24]. Как правило, механизмы саморазряда, которые связаны с различными химическими и физическими механизмами, в основном подразделяются на три класса: (а) паразитные фарадеевские реакции, (б) перераспределение заряда и (в) омическая утечка тока между электродами [25]. Соответственно, саморазряд происходит, если имеется один или комбинация этих процессов. Выбор стандартного срока службы в качестве одного из основных параметров перезаряжаемых накопителей энергии полностью зависит от характера устройства и тесно связан с условиями эксплуатации, такими как температура, напряжение, ток заряда-разряда, глубина заряда, разряд, а на некоторых этапах и влажность [18, 26]. Важно выбрать подходящие материалы высокой чистоты как для электролита, так и для электродов, так как это влияет на срок службы при циклировании и утечку тока.

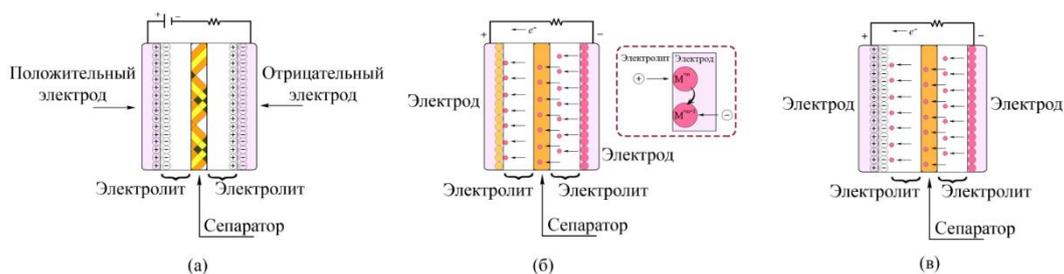


Рисунок 1. Основные типы конденсаторов, согласно [21]



Рисунок 2. Классификация материалов, используемых для изготовления электродов СК согласно [21]

## 2.1 Материалы, используемые для разработки электродов современных типов СК

Как показывает анализ литературных данных, расширение спектра материалов, используемых для изготовления новых и усовершенствования уже имеющих типов электродов, является одной из наиболее популярных и востребованных задач мирового научного сообщества. На рисунке 2 приводятся основные классы материалов, используемых при разработке электродов для каждого из трех типов конденсаторов, описанных в разделе 2.1. Имеется ряд обзорных работ, подробно описывающих функциональные характеристики различных классов электродов [17, 22–25]. В большинстве коммерческих суперконденсаторов используются жидкие органические электролиты, такие как тетраэтиламмоний-тетрафторборат в ацетонитриле [27]. Хотя эти электролиты обеспечивают относительно высокую ионную подвижность и быструю кинетику заряда/разряда, потенциальная утечка электролита создает проблемы безопасности и защиты окружающей среды, что требует конструкций элементов с жесткой и прочной упаковкой для содержания жидких электролитов. Твердотельные суперконденсаторы, которые заменяют жидкие электролиты гелем с ионной проводимостью или полимерной мембраной, не требуют жесткой упаковки и, следовательно, могут быть тоньше, легче и обеспечивают большую свободу проектирования.

Таким образом, они потенциально привлекательны для таких приложений, как сверхмобильная электроника будущего и конформные системы хранения энергии [28].

Использование жидкого электролита имеет два основных недостатка:

1) Для жидкого электролита требуются высококачественные безопасные герметизирующие материалы, что на практике приводит к тому, что СК имеют неуклюжую объемную форму (кнопка или цилиндр со спиральной намоткой) и низкую плотность энергии упаковки (герметизирующие материалы снижают весовой процент материала электрода во всем устройстве).

2) При утечке электролита вредные материалы вызывают коррозию растворителя и отрицательно влияют на окружающую среду. Кроме того, жидкие электролиты не очень подходят для таких устройств, как носимые, растяжимые или гибкие электронные устройства.

Эти два аспекта значительно ограничивают соответствие обычных СК строгим требованиям будущих практических приложений в области передовой тонкой и легкой электроники.

Благодаря широкому электрохимическому диапазону, хорошей термической стабильности и минимальным рискам утечки раствора электролита, полимерные электролиты являются одним из самых перспективных классов функциональных материалов

для разработки электродов нового поколения [29]. Полимерные электролиты можно разделить на два класса по их составу: твердые полимерные электролиты (ТПЭ) и гель-полимер электролиты (ГПЭ). Считается, что в электродах на основе ТПЭ соли лития растворяются и сольватируются высокомолекулярными полимерными цепями. Полимер играет роль промотора для передачи ионов лития сквозь цепочки сегментов полимера [30]. Кроме того, ТПЭ способны компенсировать изменения объема электродов за счет упругой и пластической деформации. Следует отметить, что ТПЭ являются наиболее перспективным типом электролитов, поскольку они применяются в полностью твердотельных литий-ионных и литий-металлических батареях. Тем не менее, практическое широкое использование ТПЭ значительно ограничивается низкой ионной проводимостью при комнатной температуре ( $10^{-8}$ – $10^{-5}$  См см<sup>-1</sup>) ниже требуемой в реальных условиях ( $10^{-3}$  См см<sup>-1</sup>). В ГПЭ эта проблема полностью решена. В ГПЭ жидкий электролит иммобилизован в полимерной матрице, что значительно снижает риск утечки электролита по сравнению с коммерческим сепаратором. Как и другие полимерные электролиты, ГПЭ сочетают в себе преимущества как жидкого, так и твердого компонентов и привлекают все большее внимание исследователей, благодаря комбинации функций электролита и сепаратора в одном материале, что обеспечивает высокую ионную проводимость и хороших межфазных свойствах жидкой фазы, а также в хороших механических свойствах твердого компонента [31]. Различают ГПЭ с гетерогенным (фазовым разделением) и гомогенным (однородным) гелем (рисунок 3). Наиболее распространены гетерогенные ГПЭ, представляющие собой полимерный каркас с системой связанных между собой пор, заполненных электролитом, в которых транспорт ионов Li происходит в набухшей гелеобразной или жидкой фазе. Большинство из известных типов ГПЭ демонстрируют выдающуюся ионную проводимость порядка  $10^{-3}$  См см<sup>-1</sup> при температуре окружающей среды, что значительно улучшает электрохимические характеристики суперконденсаторов на их основе [30].

Процесс получения ГПЭ обычно состоит из двух последовательных стадий: первоначально осуществляется формирование каркаса пористой полимерной мембраны, после чего ее активируют жидким органическим электролитом. Как отмечают многие исследователи, эффективность конечной формы ГПЭ напрямую зависит от функциональных свойств ее полимерной основы [30]. Наиболее часто для создания ГПЭ используют следующие типы полимерных матриц: полиакрилонитрил (ПАН), поли(метилметакри-

лат) (ПММА), полиакрилонитрил (ПАН), поли(метилметакрилат) (ПММА), полиэтиленоксид (ПЭО), поли(винилиденфторид) (ПВДФ) и поли(винилиденфторид-гексафторпропилен) (ПВДФ-ГФП). Одним из перспективных направлений считается разработка экологичных типов ГПЭ с использованием биоразлагаемых полимерных матриц на основе целлюлозы [32], ламеллярной агарозы [33], лигнина [34], целлюлозы [35], композитов на основе картофельного крахмала и лигноцеллюлозы [36] и т.д.

Следует отметить, что во многих статьях по разработке полностью твердотельных суперконденсаторов использовался такой водно-ионный гель-электролит [19, 37], как поливиниловый спирт (ПВС–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ПВС–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [38, 39]. Однако узкое электрохимическое окно водно-гелевого электролита (0–1,0 В) приводит к низкому напряжению на ячейке и, следовательно, к низкой плотности энергии и мощности. Кроме того, при использовании водно-гелевых электролитов в широком диапазоне температур остро возникает проблема испарения воды, что резко влияет на производительность и долговременную стабильность устройств [40–42]. Ионные гели (ионные жидкости, координируемые полимерами) имеют широкое электрохимическое окно (0–3,5 В), превосходную термическую стабильность, нелетучесть, негорючесть и нетоксичность, но обладают низкой ионной проводимостью [43].

Фторполимеры, такие как ПВДФ или ВДФ-ГФП весьма перспективны в области разработки СК благодаря химической и механической стабильности, легкому весу, гибкости, высокой диэлектрической проницаемости, высокой ударопрочности и электрохимической стабильности [44]. Фторированные полимеры с регулируемыми свойствами играют весьма важную роль в повышении эффективности и коммерциализации энергетических систем, конструкции, состава и технологии изготовления суперконденсаторов [45, 46]. По сравнению с ПЭО, СК на основе ПВДФ и ПВДФ-ГФП обеспечивают более высокую ионизацию солей лития и концентрацию носителей заряда вследствие высокой диэлектрической проницаемости указанных типов полимеров. Как ПВДФ, так и ПВДФ-ГФП имеют плохую совместимость с жидкими электролитами, поэтому в ряде работ для улучшения электрохимических характеристик проводилась модификация остовных полимеров. Так, в работе [47] авторы для повышения электрохимических характеристик ПВДФ добавили к раствору полимера биоразлагаемый полипропилен-карбонат, при этом модифицированный электрод продемонстрировал более чем в 2 раза высокую ионную проводимость, по сравнению с монокомпонентным образцом.

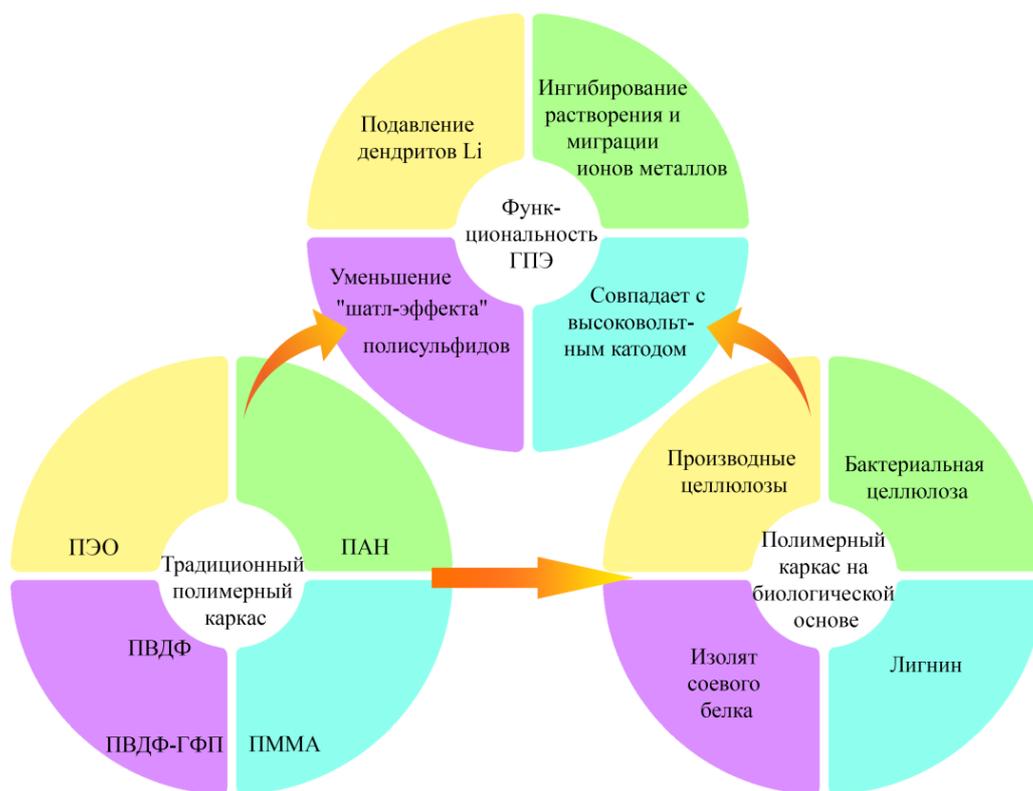


Рисунок 3. Классификация ГПЭ согласно [30]

Гибридные мембранные ГПЭ, на основе ПВДФ/SiO<sub>2</sub>-g-поли(метилметакрилат) и ПВДФ/SiO<sub>2</sub>-g-поли(метилметакрилат-со-гидроксиэтилметакрилат) (PMMA-со-НЭМА) были получены в работе [48] методом инверсии фаз, в котором ПММА и П(ММА-со-НЭМА) были успешно привиты на поверхность наночастиц SiO<sub>2</sub> методом радикальной полимеризации с переносом атома. Авторами было установлено, что характеристики приготовленных мембран в сочетании с 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате значительно улучшились за счет введения НЭМА-групп. Ионная проводимость таких ГПЭ составила 2,63 мСм·см<sup>-1</sup> при 298 К. Было установлено, что окно электрохимической стабильности ГПЭ, содержащего SiO<sub>2</sub>-g-P(ММА-со-НЭМА), достигает 4,8 В. Научная группа во главе с Wu *et al* [49] разработала цвиттер-ионный гель-электролит поли(пропилсульфонат диметиламмоний пропилметакриламид) (ППДП)/LiCl путем радикальной полимеризации пропилсульфоната диметиламмоний пропилметакриламида (ПДП) и физического смешивания с LiCl. Твердотельный суперконденсатор на основе PPDP-LiCl показал более высокую плотность энергии (41,78 Вт·ч·л<sup>-1</sup>), чем на основе PVC/LiCl (26,89 Вт·ч·л<sup>-1</sup>). MacFarlane с соавторами [50] предложил новый подход к приготовлению самоподдерживающихся гелевых мембран с ионной жидкостью путем включения двух ионогелей [EMIM][NTf<sub>2</sub>]/[C<sub>4</sub>mput][eFAP] в полимерную матрицу ПВДФ-ГФП. Симметричный суперконденсатор

на основе такой мембраны [NTf<sub>2</sub>]-ионогеля может достигать емкости 153/101 Ф·г<sup>-1</sup> при 0,1/10 А·г<sup>-1</sup>, а гибкий СК по-прежнему сохраняет удельную емкость 119 Ф·г<sup>-1</sup> при 1 А·г<sup>-1</sup>.

### 3. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В СК НА ОСНОВЕ ГПЭ

Несмотря на то, что начало использованию углеродных материалов при конструировании СК было положено еще в 1975 году, до недавнего времени углеродные материалы в основном использовались в качестве материала электродов благодаря своим свойствам, таким как удельная площадь поверхности, инертность, низкая себестоимость, экологичность методов синтеза [17]. Во многих авторитетных научных работах, опубликованных за последние 5 лет, было продемонстрировано, что ионная проводимость ГПЭ может быть значительно улучшена за счет легирования наноразмерными структурами на основе углерода [17, 25, 51, 52]. Высокая термическая, химическая и электрохимическая стабильность (в различных растворах от сильноокислых до щелочных сред), высокая электропроводность, а также симметричный гальваностатический профиль заряда-разряда позволяют рассматривать углеродные материалы как в качестве электродных материалов [23, 24], так и в качестве легирующих компонентов ГПЭ [37, 53]. В работе [51] авторами были синтезированы новые типы ГПЭ на основе полиакриламида (ПАА), легированного углеродными нанотрубками (УНТ), оксидом

графена (ОГ) и их смеси. Было установлено, что легирование углеродными материалами значительно увеличивает срок службы и снижает степень деградации емкости СК. Так, смешанные образцы на основе УНТ и ГО продемонстрировали на 50% более высокую термическую стабильность по сравнению с СК на основе только ГПЭ. Кроме того, диффузия ионов между слоями ОГ в данном типе образцов значительно увеличивается за счет уменьшения агрегации листов ОГ и ионная проводимость геля возрастает с 41 до 132 мСм см<sup>-1</sup>.

Пористый ГПЭ на основе ПВДФ и графена (0,002 мас.%) был получен в работе [54] методом фазового разделения, не индуцированного растворителем. При этом ионная проводимость такого ГПЭ значительно увеличилась с  $1,85 \cdot 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup> до  $3,61 \cdot 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup> по сравнению с ГПЭ на основе только ПВДФ мембраны. ПВДФ также был допирован иономер-модифицированным ОГ (ИМГО) [55] с использованием метода фазового разделения. Было установлено, что при относительном содержании ИМГО 10 мас. % приготовленный ГПЭ имеет самую высокую ионную проводимость ( $3,35 \cdot 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup>), а электрохимическое окно стабильно до 4,8 В. Собранный полимерный литий-ионный аккумулятор на его основе показал наивысшую зарядно-разрядную емкость (168,4 мА·ч·г<sup>-1</sup>), а емкости элементов (LiCoO<sub>2</sub>/ГПЭ/Li) удалось сохранить до 90% после 50 циклов.

Помимо однокомпонентных электролитов на основе полимеров, все больше и больше разрабатываются твердотельные электролиты на основе многокомпонентных полимерных гелей для улучшения их электрохимических и механических характеристик. В работе [56] авторами был разработан многокомпонентный гель-электролит путем прививки оксида графена и аминогрупп к основной цепи ПВС-КОН. Модифицированный ГПЭ ПВС-КОН продемонстрировал гораздо более высокую ионную проводимость (108,7 мСм/см), нежели в немодифицированных ГПЭ состава ПВС-КОН (30,5 мСм/см). Помимо улучшения электрохимических характеристик, твердотельные электролиты на основе многокомпонентных полимерных гелей также обладают впечатляющими улучшениями механических характеристик. Так, в работе [57] сополимеризацией 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты (AMPS) и N,N-диметилакриламида (DMAAm) был синтезирован многофункциональный композитный ГПЭ. СК на основе электролита состава поли(AMPS-co-DMAAm)/лапонит/ОГ продемонстрировал превосходную механическую растяжимость (до 1000%) и отличные характеристики самовосстановления, как при нагревании, так и при обработке светом.

ГПЭ на основе природного морского полисахарида – агарозы (АГ) и ОГ был теоретически и экспериментально изучен в работе [33]. СК на основе указанного ГПЭ и углеродного электрода имеет высокую

ионную проводимость (73,8 мСм см<sup>-1</sup>) и удельную емкость до 791,67 мФ см<sup>-2</sup> при плотности тока 5,0 мА см<sup>2</sup>. Кроме того, ГПЭ состава АГ/ОГ обладает отличной механической прочностью (0,115 МПа) и огнестойкими характеристиками (мощность тепловыделения 11,08 кВт/м<sup>2</sup> и общее тепловыделение – 0,79 МДж м<sup>2</sup>).

Мембрана с литий-ионным проводящим ГПЭ, содержащая ПЭО в качестве полимерной основы и жидкий электролит, была приготовлена с помощью простой одностадийной процедуры [58] и имеет не только хорошую ионную проводимость  $3,3 \cdot 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup> и высокое число переноса ионов лития равное 0,76 при комнатной температуре, но и также демонстрирует высокую термическую стабильность. Ячейка на основе синтезированного электролита обеспечивает хорошую стабильность при циклировании с высоким сохранением емкости на уровне 81% после 500 циклов и такими же хорошими характеристиками, как LiFeO<sub>4</sub>, испытанный в жидком электролите.

Yang et al. синтезировали высокоэффективный ионный гель на основе ПВДФ-ГФП легированный ОГ с использованием сополимера ПВДФ-ГФП в качестве полимерной матрицы, ионной жидкости (тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия EMIMBF<sub>4</sub>) в качестве поддерживающего электролита и ОГ в качестве промотора ионной проводимости. Этот ионный гель, легированный ОГ, имеет значительно улучшенную ионную проводимость по сравнению с ионным гелем. Авторами было показано, что чистый ионный гель без добавления ОГ из-за однородно распределенного ОГ в виде трехмерной сети по всему объему геля, действует как ионная «магистраль» для облегчения переноса ионов. При включении в ионный гель лишь небольшого количества ОГ (1 мас. %) наблюдается резкое улучшение ионной проводимости примерно на 260% по сравнению с чисто ионным гелем. Кроме того, полностью твердотельный СК изготовленный на основе указанного ГПЭ демонстрирует более высокие электрохимические характеристики, чем полностью твердотельный суперконденсатор с чистым ионным гелем и обычным суперконденсатор с чистым EMIMBF<sub>4</sub>, в аспекте меньшего внутреннего сопротивления, более высокой емкости и лучшей циклической стабильности. Эти превосходные характеристики обусловлены высокой ионной проводимостью, отличной совместимостью с угольными электродами и долговременной стабильностью ионного геля, легированного ОГ [1].

В таблице представлены данные об использовании графена и его производных в качестве наполнителей ГПЭ. Как видно из представленных данных, технологический подход, основанный на использовании углеродных нанонаполнителей в ГПЭ не только обеспечивает исключительные характеристики, но и значительно повышает ионную проводимость СК.

**ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕР ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ РАЗРАБОТКИ УСТРОЙСТВ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ – МИНИ ОБЗОР**

*Таблица. Электрохимические характеристики ГПЭ на основе углеродных наноматериалов*

Полимер	Наполнитель	Метод синтеза	Пористость, %	UA, %	$\sigma$ (мСм см <sup>-1</sup> )	T <sub>L+</sub>	Ист.
ПВДФ	—	термическая инверсия фазы	31,21	175,67	—	0,18	[55]
	графен		50,43	260,67	—	0,42	
LAGO/ПВС/Н <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,1 вес% ОГ	отливка раствора			21,36		[37]
	10 вес% ОГ				5,46		
SAGO/ПВС/Н <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2 вес% ОГ		—	—	13,46		
ПЭО/ПАН	0,05 вес% ОГ	электроспиннинг	94,1±0,1	592±11	0,45·10 <sup>-3</sup>	—	[59]
	0,5 вес% ОГ	электроспиннинг	93,0±5,9	585±13	0,42·10 <sup>-3</sup>	—	
	—	электроспиннинг	91,1±0,6	500±10	0,36·10 <sup>-3</sup>	—	
ПАА	—	отливка раствора	—	—	41	—	[51]
	УНТ	разбавление исходных растворов	—	—	59	—	
	ОГ	отливка раствора	—	—	64	—	
	УНТ/ОГ	разбавление исходных растворов	—	—	132	—	
ПВДФ-ГФП	—	отливка раствора	68,8	296,1	0,165	—	[60]
	1 вес% ОГ		75,9	338,3	0,19	—	
	2,5 вес% ОГ		86,8	342,4	0,423	—	
	5 вес% ОГ		70,2	331,25	0,301	—	
ПВДФ-ГФП	—	отливка раствора	—	—	3,9·10 <sup>-3</sup>	—	[61]
	0,1 вес% ОГ		—	—	0,17	—	
	0,2 вес% ОГ		—	—	6,1·10 <sup>-2</sup>	—	
	0,3 вес% ОГ		—	—	1,6·10 <sup>-2</sup>	—	
	0,4 вес% ОГ		—	—	6,7·10 <sup>-2</sup>	—	
ПВДФ-ГФП	—	отливка раствора	68,8	296,4	0,198	0,13	[62]
ПВДФ-ГФП/ полианилин (ПАНИ)	—		77,3	340,4	1,04·10 <sup>-4</sup>	0,20	
ПВДФ-ГФП/ПАНИ/ОГ	ОГ		88,7	367,6	6,64·10 <sup>-4</sup>	0,30	
Полиакриловая кислота	ОГ	отливка раствора	—	—	168,1	—	[63]
Иономер полиуретана	0,5 вес% ОГ	—	—	—	4,48	—	[64]

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неоспорим тот факт, что твердотельные СК стали прорывным открытием в науке и технике последнего десятилетия и играют все более важную роль во множестве разнообразных систем накопления энергии. В данном мини-обзоре кратко описаны основные механизмы различных типов СК и материалов для их изготовления. Особое внимание уделено современным данным о применении ГПЭ на основе углеродных материалов. Как показывает анализ литературных данных, твердотельные ГПЭ на основе графена и его производных являются многообещающими кандидатами для приближения к высокопроизводительным устройствам хранения энергии благодаря их уникальным электрохимическим характеристикам. Многокомпонентные полимерные матрицы также могут обеспечить как высокие механические, так и электрохимические характеристики гибких СК.

Несмотря на то, что было разработано много впечатляющих и обнадеживающих методов для приближения к высокопроизводительным гибким СК, остается нерешенной проблема повышения плотности энергии гибких СК. Первоочередной задачей является исследование и разработка новых псевдоемкостных материалов с высокой емкостью и большими ра-

бочими окнами. Требуется более детальное рассмотрение понимания динамики переноса ионов в нерегулярных пористых структурах. Большинство сообщаемых механизмов или симуляций основаны на идеальной модели, которая не может полностью описать реальные образцы. И наконец, для масштабного применения твердотельных СК на основе ГПЭ необходимо проводить исследования, ориентированные на разработку недорогих и легкообрабатываемых материалов.

*Данная работа была выполнена в рамках реализации проекта грантового финансирования АР14869845, финансируемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования РК.*

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Yang X., Zhang F., Zhang L., Zhang T., Huang Y., Chen Y. A High-Performance Graphene Oxide-Doped Ion Gel as Gel Polymer Electrolyte for All-Solid-State Supercapacitor Applications // Adv. Funct. Mater. – 2013. – Vol. 23. – No. 26. – P. 3353–3360.
2. Gür T.M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage // Energy Environ. Sci. – 2018. – Vol. 11. – No. 10. – P. 2696–2767.

- Mitali J., Dhinakaran S., Mohamad A.A. Energy storage systems: a review // *Energy Storage Sav.* – 2022. – Vol. 1. – No. 3. – P. 166–216.
- Zhong C., Deng Y., Hu W., Qiao J., Zhang L., Zhang J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44. – No. 21. – P. 7484–7539.
- Manuel Stephan A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries // *Eur. Polym. J.* – 2006. – Vol. 42. – No. 1. – P. 21–42.
- Cheng X., Pan J., Zhao Y., Liao M., Peng H. Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – Vol. 8. – No. 7. – P. 1702184.
- Ngai K.S., Ramesh S., Ramesh K., Juan J.C. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications // *Ionics (Kiel).* – 2016. – Vol. 22. – No. 8. – P. 1259–1279.
- Rao M., Geng X., Liao Y., Hu S., Li W. Preparation and performance of gel polymer electrolyte based on electro-spun polymer membrane and ionic liquid for lithium ion battery // *J. Memb. Sci.* – 2012. – Vol. 399–400. – P. 37–42.
- Porcarelli L., Gerbaldi C., Bella F., Nair J.R. Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – No. 1. – P. 19892.
- Sagadevan S., Marlinda A.R., Chowdhury Z.Z., Wahab Y.B.A., Hamizi N.A., Shahid M.M., Mohammad F., et al. Fundamental electrochemical energy storage systems // *Advances in Supercapacitor and Supercapattery* Elsevier, 2021. – P. 27–43.
- Tahir M.B., Abrar M., Tehseen A., Awan T.I., Bashir A., Nabi G. Nanotechnology: the road ahead // *Chemistry of Nanomaterials* Elsevier, 2020. – P. 289–308.
- Liu Y., Jiang S.P., Shao Z. Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development // *Mater. Today Adv.* – 2020. – Vol. 7. – P. 100072.
- N. Pronkin S., Yu. Shokina N., Pham-Huu C. Redox Transitions in Pseudocapacitor Materials: Criteria and Ruling Factors // *Redox Chemistry – From Molecules to Energy Storage.* – IntechOpen, 2022. – Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.104084>
- Jiang Y., Liu J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review // *Energy Environ. Mater.* – 2019. – Vol. 2. – No. 1. – P. 30–37.
- Herrero E., Buller L.J., Abruña H.D. Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101. – No. 7. – P. 1897–1930.
- Wen S., Lee J.-W., Yeo I.-H., Park J., Mho S. The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> // *Electrochim. Acta* – 2004. – Vol. 50. – No. 2–3. – P. 849–855.
- Forouzandeh P., Kumaravel V., Pillai S.C. Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances // *Catalysts* – 2020. – Vol. 10. – No. 9. – P. 1–73.
- Afif A., Rahman S.M., Tasfiah Azad A., Zaini J., Islan M.A., Azad A.K. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review // *J. Energy Storage* – 2019. – Vol. 25. – P. 100852.
- Yang Y. A mini-review: Emerging all-solid-state energy storage electrode materials for flexible devices // *Nanoscale* – 2020. – Vol. 12. – No. 6. – P. 3560–3573.
- Yang Y., Zhu T., Shen L., Liu Y., Zhang D., Zheng B., Gong K., et al. Recent progress in the all-solid-state flexible supercapacitors // *SmartMat* – 2022. – Vol. 3. – No. 3. – P. 349–383.
- Shafiei N., Nasrollahzadeh M., Hegde G. Biopolymer-based (nano)materials for supercapacitor applications // *Chemistry for Sustainable Applications* – 2021. – P. 609–671.
- Nagarajarao S.H., Nandagudi A., Viswanatha R., Basavaraja B.M., Santosh M.S., Praveen B.M., Pandith A. Recent Developments in Supercapacitor Electrodes: A Mini Review // *ChemEngineering* – 2022. – Vol. 6. – No. 1. – P. 5.
- Dhamodharan D., Ghoderao P.P., Dhinakaran V., Mubarak S., Divakaran N., Byun H.S. A review on graphene oxide effect in energy storage devices // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2022. – Vol. 106. – P. 20–36.
- Abdel Maksoud M.I.A., Fahim R.A., Shalan A.E., Abd Elkodous M., Olojede S.O., Osman A.I., Farrell C., et al. Advanced materials and technologies for supercapacitors used in energy conversion and storage: a review // *Environ. Chem. Lett.* – 2021. – Vol. 19. – No. 1. – P. 375–439.
- Rajagopal S., Pulapparambil Vallikkattil R., Mohamed Ibrahim M., Velev D.G. Electrode Materials for Supercapacitors in Hybrid Electric Vehicles: Challenges and Current Progress // *Condens. Matter* – 2022. – Vol. 7. – No. 1. – P. 6.
- Ren W., Ding C., Fu X., Huang Y. Advanced gel polymer electrolytes for safe and durable lithium metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives // *Energy Storage Mater.* – 2021. – Vol. 34. – P. 515–535.
- Huang C., Zhang J., Young N.P., Snaith H.J., Grant P.S. Solid-state supercapacitors with rationally designed heterogeneous electrodes fabricated by large area spray processing for wearable energy storage applications // *Sci. Rep.* – Nature Publishing Group, 2016. – Vol. 6. – No. July 2015. – P. 1–15.
- Meng C., Liu C., Chen L., Hu C., Fan S. Highly flexible and all-solid-state paperlike polymer supercapacitors // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. – No. 10. – P. 4025–4031.
- Ren W., Ding C., Fu X., Huang Y. Advanced gel polymer electrolytes for safe and durable lithium metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives // *Energy Storage Mater.* – Elsevier B.V., 2021. – Vol. 34. – No. August 2020. – P. 515–535.
- Zhu M., Wu J., Wang Y., Song M., Long L., Siyal S.H., Yang X., et al. Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries // *Journal of Energy Chemistry* Elsevier B.V. and Science Press, 2019. – Vol. 37. – P. 126–142.
- Yang Q., Deng N., Chen J., Cheng B., Kang W. The recent research progress and prospect of gel polymer electrolytes in lithium-sulfur batteries // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 413. – P. 127427.
- Fang Y., Yuan R., Ge W., Wang Y., Liu G., Li M., Xu J., et al. Synthesis and biological evaluation of 1,2,4,5-tetra-substituted imidazoles // *Res. Chem. Intermed.* – Springer Netherlands, 2017. – Vol. 43. – No. 8. – P. 4413–4421.

33. Lv L., Hui B., Zhang X., Zou Y., Yang D. Lamellar agarose/graphene oxide gel polymer electrolyte network for all-solid-state supercapacitor // *Chem. Eng. J.* – Elsevier B.V., 2023. – Vol. 452. – No. P3. – P. 139443.
34. Liu B., Huang Y., Cao H., Song A., Lin Y., Wang M., Li X. A high-Performance and environment-friendly gel polymer electrolyte for lithium ion battery based on composited lignin membrane // *J. Solid State Electrochem.* – 2018. – Vol. 22. – No. 3. – P. 807–816.
35. Tafete G.A., Abera M.K., Thothadri G. Review on nanocellulose-based materials for supercapacitors applications // *J. Energy Storage* – 2022. – Vol. 48. – P. 103938.
36. Song A., Huang Y., Zhong X., Cao H., Liu B., Lin Y., Wang M., et al. Gel polymer electrolyte with high performances based on pure natural polymer matrix of potato starch composite lignocellulose // *Electrochim. Acta* – 2017. – Vol. 245. – P. 981–992.
37. Alipoori S., Torkzadeh M.M., Moghadam M.H.M., Mazinani S., Aboutalebi S.H., Sharif F. Graphene oxide: An effective ionic conductivity promoter for phosphoric acid-doped poly (vinyl alcohol) gel electrolytes // *Polymer (Guildf)*. – 2019. – Vol. 184. – P. 121908.
38. Tleukenov Y.-T., Kalimuldina G., Arinova A., Issatayev N., Bakenov Z., Nurpeissova A. Polyacrylonitrile–Polyvinyl Alcohol-Based Composite Gel–Polymer Electrolyte for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries // *Polymers (Basel)*. – 2022. – Vol. 14. – No. 23. – P. 5327.
39. Wang J., Zhao Z., Song S., Ma Q., Liu R. High Performance Poly(vinyl alcohol)-Based Li-Ion Conducting Gel Polymer Electrolyte Films for Electric Double-Layer Capacitors // *Polymers (Basel)*. – 2018. – Vol. 10. – No. 11. – P. 1179.
40. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41. – No. 2. – P. 797–828.
41. Hou X., Pollard T.P., He X., Du L., Ju X., Zhao W., Li M., et al. “Water-in-Eutectogel” Electrolytes for Quasi-Solid-State Aqueous Lithium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2022. – Vol. 12. – No. 23. – P. 2200401.
42. Chen S., Lan R., Humphreys J., Tao S. Perchlorate Based “Oversaturated Gel Electrolyte” for an Aqueous Rechargeable Hybrid Zn–Li Battery // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2020. – Vol. 3. – No. 3. – P. 2526–2536.
43. Lu W., Henry K., Turchi C., Pellegrino J. Incorporating Ionic Liquid Electrolytes into Polymer Gels for Solid-State Ultracapacitors // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – Vol. 155. – No. 5. – P. A361.
44. Rajeevan S., John S., George S.C. Polyvinylidene fluoride: A multifunctional polymer in supercapacitor applications // *J. Power Sources* – 2021. – Vol. 504. – P. 230037.
45. Arthi R., Jaikumar V., Muralidharan P. Development of electrospun PVdF polymer membrane as separator for supercapacitor applications // *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* – 2019. – P. 1–15.
46. Pazhamalai P., Mariappan V.K., Sahoo S., Kim W.Y., Mok Y.S., Kim S.-J. Free-Standing PVDF/Reduced Graphene Oxide Film for All-Solid-State Flexible Supercapacitors towards Self-Powered Systems // *Micromachines* – 2020. – Vol. 11. – No. 2. – P. 198.
47. Huang X., Zeng S., Liu J., He T., Sun L., Xu D., Yu X., et al. High-Performance Electrospun Poly(vinylidene fluoride)/Poly(propylene carbonate) Gel Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries // *J. Phys. Chem. C* – 2015. – Vol. 119. – No. 50. – P. 27882–27891.
48. Jamalpour S., Ghahramani M., Ghaffarian S.R., Javanbakht M. The effect of poly(hydroxyl ethyl methacrylate) on the performance of PVDF/P(MMA-co-HEMA) hybrid gel polymer electrolytes for lithium ion battery application // *Polymer (Guildf)*. – Elsevier Ltd, 2020. – Vol. 195. – No. March. – P. 122427.
49. Peng X., Liu H., Yin Q., Wu J., Chen P., Zhang G., Liu G., et al. A zwitterionic gel electrolyte for efficient solid-state supercapacitors // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 11782.
50. Zhang X., Kar M., Mendes T.C., Wu Y., MacFarlane D.R. Supported Ionic Liquid Gel Membrane Electrolytes for Flexible Supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – Vol. 8. – No. 15. – P. 1702702.
51. Zhao X., Wu Z., Zhang Z., Wang N., Tao C.A., Wang J., Gong H. The polymer composite electrolyte with polyethylene oxide-grafted graphene oxide as fillers toward stable highcurrent density lithium metal anodes // *Mater. Res. Express* – IOP Publishing, 2021. – Vol. 8. – No. 10..
52. Azizighannad S., Wang Z., Siddiqui Z., Kumar V., Mitra S. Nano carbon doped polyacrylamide gel electrolytes for high performance supercapacitors // *Molecules* – 2021. – Vol. 26. – No. 9. – P. 2631.
53. Liu J., Wu X., He J., Li J., Lai Y. Preparation and performance of a novel gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)/graphene separator for lithium ion battery // *Electrochim. Acta* – 2017. – Vol. 235. – P. 500–507.
54. Li W., Zhu Z., Shen W., Tang J., Yang G., Xu Z. A novel PVdF-based composite gel polymer electrolyte doped with ionomer modified graphene oxide // *RSC Adv.* – Royal Society of Chemistry, 2016. – Vol. 6. – No. 99. – P. 97338–97345.
55. Chen Z., Yang Y., Ma Z., Zhu T., Liu L., Zheng J., Gong X. All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors with Metal Selenides Electrodes and Ionic Conductive Composites Electrolytes // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – Vol. 29. – No. 38. – P. 1904182.
56. Li H., Lv T., Sun H., Qian G., Li N., Yao Y., Chen T. Ultrastretchable and superior healable supercapacitors based on a double cross-linked hydrogel electrolyte // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – No. 1. – P. 536.
57. Li W., Pang Y., Liu J., Liu G., Wang Y., Xia Y. A PEO-based gel polymer electrolyte for lithium ion batteries // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7. – No. 38. – P. 23494–23501.
58. Abdollahi S., Sadadi H., Ehsani M., Aram E. Highly efficient polymer electrolyte based on electrospun PEO/PAN/single-layered graphene oxide // *Ionics (Kiel)*. – Springer Berlin Heidelberg, 2021. – Vol. 27. – No. 8. – P. 3477–3487.
59. Ahmad A.L., Farooqui U.R., Hamid N.A. Effect of graphene oxide (GO) on Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) polymer electrolyte membrane // *Polymer (Guildf)*. – Elsevier Ltd, 2018. – Vol. 142. – P. 330–336.
60. Shanmugaraj P., Swaminathan A., Ravi R.K., Dasaiah M., Senthil Kumar P., Sakunthala A. Preparation and characterization of porous PVdF-HFP/graphene oxide composite membranes by solution casting technique // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – Springer US, 2019. – Vol. 30. – No. 22. – P. 20079–20087.

61. Ahmad A.L., Farooqui U.R., Hamid N.A. Porous (PVDF-HFP/PANI/GO) ternary hybrid polymer electrolyte membranes for lithium-ion batteries // RSC Adv. – Royal Society of Chemistry, 2018. – Vol. 8. – No. 45. – P. 25725–25733.
62. Xin Y., Yu Z., Soomro R.A., Sun N. Facile Synthesis of Polyacrylic Acid/Graphene Oxide Composite Hydrogel Electrolyte for High-Performance Flexible Supercapacitors // Coatings – 2023. – Vol. 13. – No. 2. – P. 382.
63. Kumar S., Yadav P.K., Prakash R., Santra A., Maiti P. Multifunctional graphene oxide implanted polyurethane ionomer gel electrolyte for quantum dots sensitized solar cell // J. Alloys Compd. – 2022. – Vol. 922. – P. 166121.

## ЭНЕРГИЯ САҚТАУ ҚҰРЫЛҒЫЛАРЫН ӨЗІРЛЕУДЕ КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАР НЕГІЗІНДЕГІ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРЛІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІ ҚОЛДАНУ – ШАҒЫН ШОЛУ

А. А. Машенцева<sup>1,2\*</sup>, А. Ә. Алманов<sup>1,2</sup>, А. Н. Айманова<sup>1</sup>, А. М. Жұмабаев<sup>1,2</sup>

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

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

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

Қазіргі уақытта қоғам алдында тұрған өзекті мәселелердің бірі шектеулі, жоғары ластаушы қазба отындарын пайдаланатын қолданыстағы энергетикалық жүйені таза және сарқылмайтын тұрақты көздерге негізделген жаңа тұжырымдамамен ауыстыру болып табылады. Жаңартылатын энергия көздерін кең ауқымда пайдалану және іштен жанатын қозғалтқыштардан электромобильдерге көшу жақын болашақта ғылым мен техниканы дамытудың перспективалық стратегиясының бірі болып табылады. Жаңа буынның суперконденсаторларын (СК) әзірлеудегі ең перспективалық тәсілдердің бірі сұйық және қатты бейорганикалық электролиттерге қарағанда жанбайтындығы, электролиттердің ағып кетпеуі, тамаша икемділігі және өндірістегі төмен құны сияқты шешуші артықшылықтары бар қатты полимерлі электролиттерді пайдалану болып табылады. Бұл шағын шолуда СК-дың негізгі түрлерін, гель полимерлі электролиттерді (ГПЭ) әзірлеу үшін қолданылатын материалдар және көміртекті материалдардың бірнеше түрлеріне негізделген ГПЭ әзірлеуіндегі соңғы жетістіктер талқыланады.

**Түйін сөздер:** суперконденсаторлар, гель-полимерлі электролиттер, көміртекті наноматериалдар, полимерлер, конденсаторлардың сыйымдылығы, энергия сақтау құрылғылары, графен, графен оксиді.

## APPLICATION OF GEL POLYMER ELECTROLYTES BASED ON CARBON NANOMATERIALS FOR THE DEVELOPMENT OF ENERGY STORAGE DEVICES – MINI REVIEW

A. A. Mashentseva<sup>1,2\*</sup>, A. A. Almanov<sup>1,2</sup>, A. N. Aimanova<sup>1</sup>, A. M. Zhumabayev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> RSE “Institute of Nuclear Physics” ME RK, Almaty, Kazakhstan

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

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

Currently, one of the most pressing problems facing society is the replacement of the existing energy system based on the limited, highly polluting fossil fuels, with a fundamentally new concept based on clean and limitless sustainable sources. The large-scale use of renewable energy sources and the transition from internal combustion engines to electric vehicles is one promising strategy for the development of science and technology in the foreseeable future. One of the most promising approaches in the development of new generation supercapacitors (SC) is the use of solid polymer electrolytes with decisive advantages over liquid and solid inorganic electrolytes, including non-combustibility, no electrolyte leakage, excellent flexibility and low cost of production. This mini-review discusses the main types of SCs, the materials used to develop polymer gel electrolytes (GPEs), and recent advances in the development of GPEs based on various types of carbon materials.

**Keywords:** supercapacitors, gel polymer electrolytes, carbon nanomaterials, polymers, capacitance, energy storage devices, graphene, graphene oxide.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-42-48>

УДК 538.971; 537.862

## РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПАКТАХ $ZrO_2$ , ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫМИ И ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

А. Давлетбекова<sup>1\*</sup>, С. Никифоров<sup>2</sup>, Д. Анапченко<sup>2</sup>,  
Г. Аралбаева<sup>1</sup>, Г. Ахметова-Абдик<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

\* E-mail для контактов: [alma\\_dauletbek@mail.ru](mailto:alma_dauletbek@mail.ru)

Исследованы спектры термолюминесценции (ТЛ) и ЭПР наноструктурных компактов моноклинного  $ZrO_2$ , облученных тремя видами облучения: импульсным потоком 130 кэВ электронов, пучком 10 МэВ электронов, а также пучком ионов 220 МэВ Хе. Облучение образцов 10 МэВ электронами и ионами приводит к образованию в них  $F^+$  центров. Термическое разрушение указанных центров наблюдается в интервале температур 375–550 К для электронно-облученных и 500–700 К для ионно-облученных компактов. Падение концентрации  $F^+$  центров связано с опустошением ловушек, ответственных за ТЛ пики в указанном температурном интервале. В образцах, облученных ионным пучком, обнаружены новые парамагнитные центры с g-факторами 1,963 и 1,986, в формировании которых, вероятно, участвуют ионы  $Zr^{3+}$  и кислородные вакансии., термическое разрушение происходит в интервале температур 500–873 К.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, ионное облучение, электронное облучение, парамагнитные дефекты,  $F^+$  центры, термическая стабильность дефектов.

### ВВЕДЕНИЕ

Оксид циркония – широкозонный диэлектрик ( $E_g = 5-7$  eV), обладающий высокими механическими (прочность, тугоплавкость), а также функциональными (прозрачность в широком диапазоне длин волн, высокий показатель преломления, низкая токсичность, высокая ионная проводимость, низкая теплопроводность) свойствами. Указанные свойства определяют широкие возможности применения  $ZrO_2$  в промышленности в качестве материала термобарьерных покрытий [1, 2], электрохимических устройств, датчиков кислорода [3], в медицине, как материал для имплантатов и протезов [4, 5], а также в микро- и оптоэлектронике в виде диэлектрических подложек и тонких пленок [6, 7]. Оптические и люминесцентные свойства данного материала во многом определяются наличием структурных дефектов, что особенно важно при его использовании в условиях интенсивных радиационных полей (атомные станции, космическая электроника). Корпускулярное излучение с энергией частиц большей пороговой (1 МэВ для электронов), вызывает образование центров F-типа (кислородных вакансий с захваченными электронами) в  $ZrO_2$  по ударному механизму [8]. Известно, что указанные дефекты оказывают значительное влияние на оптические и люминесцентные свойства оксидных диэлектриков [9, 10].

Одним из наиболее чувствительных методов изучения радиационно-индуцированных дефектов в материалах является ЭПР спектроскопия. Основными парамагнитными дефектами в  $ZrO_2$  являются центры, связанные с ионами  $Zr^{3+}$  (поверхностный и объемный  $Zr^{3+}$ , T-центр), кислородно-дырочные центры или ОНС (O-центры) и центры F-типа (однократно ио-

низованные кислородные вакансии ( $F^+$ ) и дивакансии ( $F_2^{++}$ ). Ионы  $Zr^{3+}$  обнаруживали ранее в исходном, термически обработанном и облученном УФ  $ZrO_2$  [11–13]. Радиационно-индуцированный T-центр, представляющий собой ион  $Zr^{3+}$  расположившийся в шестикратной позиции тригональной симметрии, связанной с двумя кислородными вакансиями, наблюдались в  $ZrO_2$  после электронного и ионного облучения [14]. ОНС-центры, такие как O<sup>-</sup>-центр (дырка, захваченная кислородом), формируются в  $ZrO_2$  после рентгеновского и гамма-облучения [12, 15].  $F^+$ -центр был зарегистрирован в  $ZrO_2$  после гамма [12], электронного и ионного облучения [14], а также отжига данного материала в атмосфере водорода [11].

Несмотря на достаточное количество публикаций на тему парамагнитных радиационных дефектов в  $ZrO_2$  остается недостаточно изученной их термическая стабильность. Исследование термической стабильности радиационных дефектов представляет важную задачу, поскольку термический отжиг является способом устранения дефектности и восстановления эксплуатационных характеристик устройств на основе  $ZrO_2$ . Термический распад парамагнитных центров может сопровождаться высвечиванием пиков ТЛ. Известно, что ТЛ кривая  $ZrO_2$ , облученного электронами, содержит два пика при 400 и 500 К [16, 17]. Однако на сегодняшний момент остается не выясненной связь указанных ТЛ пиков с распадом радиационно-индуцированных парамагнитных дефектов в  $ZrO_2$ .

Отдельный интерес представляет изучение взаимосвязи парамагнитных дефектов и ТЛ свойств наноструктурной модификации диоксида циркония.

Известно, что наноструктурные материалы обладают повышенной стойкостью к образованию радиационных дефектов по сравнению с монокристаллическими аналогами, в связи с чем являются перспективными материалами для высокодозной (более 10 Гр) люминесцентной дозиметрии.

Цель данной работы – идентификация радиационных дефектов в образцах моноклинного наноструктурного  $ZrO_2$ , облученного тяжелыми ионами и электронами различных энергий, и оценка их термической стабильности.

#### СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПАКТОВ $ZrO_2$ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Компакты были синтезированы из наноструктурного порошка диоксида циркония с размером частиц 30–50 нм (компания «Плазмотерм», РФ) методом одноосного прессования в форме таблеток, диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. Доля моноклинного  $ZrO_2$  в исследуемом порошке по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляла не менее 99,02%, в качестве примесей присутствовали соединения  $HfO_2$  (0,331%),  $Cl$  (0,458%),  $K_2O$  (0,110%),  $TiO_2$  (0,069%),  $PdO$  (0,009%),  $Rb_2O$  (0,006%).

Компакты облучали тремя разными видами излучения: 1) ионами ксенона с энергией 220 МэВ на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Астана, Казахстан); 2) электронами с энергией 130 кэВ на импульсном электронном ускорителе РАДАН-ЭКСПЕРТ (длительность импульса 2 нс, плотность тока 60 А/см<sup>2</sup>, доза за один импульс 1,5 кГр); 3) электронами с энергией 10 МэВ на линейном ускорителе УЭЛР-10-10С (Екатеринбург, УрФУ).

Были рассчитаны пробеги электронов (глубина проникновения) методом моделирования в программе CASINO V2.5, базирующемся на методе Монте-Карло. В качестве исходных данных использовались значения энергии электронов, плотности образцов и толщины мишени. Пробег ионов ксенона рассчитывался с помощью программы SRIM-2013.

По результатам расчета при энергии электронов 130 кэВ пробег электрона равен 260 мкм, для энергии электронов 10 МэВ – 60 мкм и они пронизывают весь образец. Длина пробега иона 220 МэВ Хе  $R = 13$  мкм.

Два типа электронных пучков с разной энергией электронов были использованы, поскольку один из них (10 МэВ) способен приводить к образованию в  $ZrO_2$  новых радиационных центров F-типа по ударному механизму, а второй (130 кэВ) только изменяет зарядовое состояние существующих дефектов.

Для электронов с энергией 10 МэВ был произведен расчет поглощенных доз по известным значениям флюенса. Расчет производился по формуле:

$$D = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot E \cdot \Phi}{\rho \cdot R}, \quad (1)$$

где  $E$  – энергия электронов, эВ;  $\Phi$  – значение флюенса, м<sup>-2</sup>;  $\rho$  – плотность образцов, кг/м<sup>3</sup>;  $R$  – пробег электронов, м.

ТЛ измеряли с помощью фотоумножителя с максимумом спектральной чувствительности при 400–420 нм при линейной скорости нагрева 2 К/с.

ЭПР измерения проводились ЭПР спектрометром Bruker ELEXSYS 580 с резонансной частотой 9,78 ГГц в диапазоне значений магнитного поля от 500 до 6000 Гс. ЭПР спектры регистрировались при комнатной температуре после нагрева образцов в диапазоне 323–873 К с шагом 20 К.

Ускоритель РАДАН-ЭКСПЕРТ также использовался для измерения импульсной катодolumинесценции (ИКЛ).

Фотolumинесценция (ФЛ) измерялась на спектрофлуориметре СОЛАР.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах ФЛ и ИКЛ необлученных образцов и облученных электронным/ионным пучками наблюдается полоса свечения с максимумом 480 нм, которая указывает на присутствие в этих образцах кислородных вакансий. Интенсивность ФЛ полосы при 480 нм (возбуждаемой  $\lambda = 230$  нм) немонотонно зависит от флюенса пучка ионов Хе (рисунок 1).

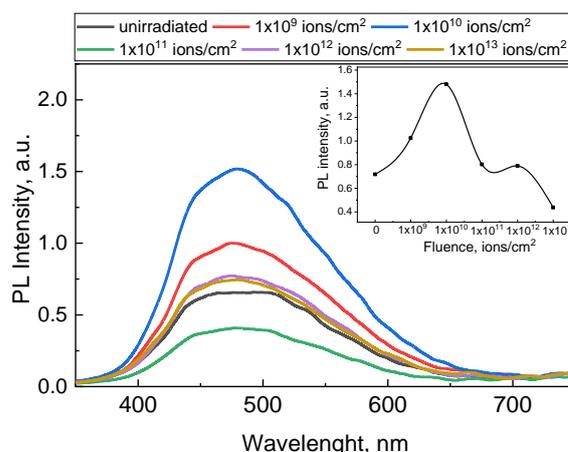


Рисунок 1. Спектры ФЛ необлученного  $ZrO_2$  и облученного пучком ионов Хе (220 МэВ) с разным флюенсом. На вставке – зависимость интенсивности ФЛ при 480 нм от флюенса.

Для идентификации дефектов в  $ZrO_2$  были измерены спектры ЭПР исходных компактов  $ZrO_2$  и облученных различными источниками излучения (рисунок 2). Спектр ЭПР необлученных компактов  $ZrO_2$  содержит сигнал при значении магнитного поля  $H = 3560$  Гс с  $g = 1,965$  шириной от пика до пика  $H_{pp} = 37$  Гс. Указанный сигнал связан с парамагнитными ионами  $Zr^{3+}$ , которые вероятно образовались в процессе синтеза исходных нанопорошков  $ZrO_2$  [11, 18, 19].

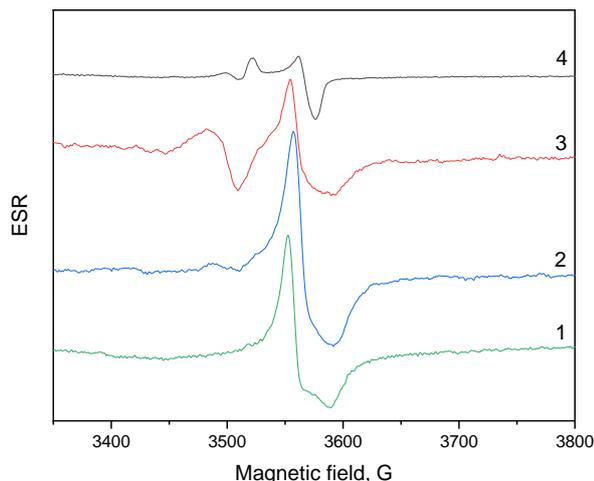


Рисунок 2. Спектры ЭПР необлученного  $ZrO_2$  (1) и облученного электронным пучком с энергией 130 кэВ (доза 15 кГр) (2), 10 МэВ (флюенс  $10^{15}$  электронов/см<sup>2</sup>) (3) и ионами 220 МэВ Хе (флюенс  $10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup>) (4)

В спектрах ЭПР компактов, облученных электронами с энергией 130 кэВ (доза 15 кГр), как и в исходных компактах присутствует сигнал от  $Zr^{3+}$  с  $g = 1,965$  шириной  $H_{pp} = 32$  Гс. В дополнение к нему появляется малоинтенсивный сигнал с  $g = 1,999$ , который указывает на наличие следовой концентрации  $F^+$ -центров в облученных компактах. Ранее  $F^+$ -центр был зарегистрирован в  $ZrO_2$  после электронного и ионного облучения и представлял линию с малой анизотропией  $g$ -фактора ( $g_{\perp} = 1,972$  и  $g_{\parallel} = 1,996$ ) [14]. Некоторые авторы сообщают, что  $F^+$ -центр характеризуется изотропным сигналом с  $g$ -фактором, близким к значению для свободного электрона ( $g_e = 2,0023$ ) [11, 12]. Образование  $F^+$ -центров при облучении электронным пучком с энергией 130 кэВ может происходить вследствие захвата электронов кислородными вакансиями, присутствующими в исходных образцах.

Установлено, что облучение компактов электронами с энергией 10 МэВ (рисунок 2) приводит к увеличению интенсивности ЭПР сигнала с  $g = 1,999$  ( $H_{pp} = 27$  Гс) от  $F^+$ -центров. Это указывает на интенсивные процессы генерации данных центров в  $ZrO_2$  по ударному механизму.

Обнаружено, что облучение исследуемых компактов  $ZrO_2$  пучком ионов ксенона с флюенсом до  $10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup> не приводит к изменению спектра ЭПР по сравнению с исходным образцом. В спектрах указанных компактов присутствует сигнал  $Zr^{3+}$  с  $g = 1,963$  ( $H_{pp} = 35$  Гс). В образцах, облученных ионным пучком с флюенсом  $10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup>, спектр ЭПР значительно трансформируется, в нем больше не наблюдается сигнал от ионов  $Zr^{3+}$  (рисунок 2). Вместо него появляются сигналы при 3568 Гс ( $g = 1,963$ ), 3500 Гс ( $g = 1,998$ ) и 3525 Гс ( $g = 1,986$ ). Сигнал с  $g = 1,998$  ( $H_{pp} = 12$  Гс), вероятно, связан с наличием  $F^+$ -центров в облученных ионами образцах. Сигналы

с  $g = 1,986$  и  $1,963$  ( $H_{pp} = 15$  Гс) могут быть отнесены к новому ранее не идентифицированному радиационно-индуцированному центру.

Была изучена термическая стабильность парамагнитных центров в облученных электронами и ионами образцах. На рисунке 3 представлены зависимости интенсивности ЭПР  $F^+$ -центров ( $g = 1,999$ ) и ионов  $Zr^{3+}$  ( $g = 1,965$ ) от температуры нагрева и ТЛ таблеток, облученных электронами с энергией 10 МэВ. Интенсивность ЭПР сигнала  $F^+$ -центров резко уменьшается в промежутке температур от 375 до 550 К. Данный интервал совпадает с температурами, при которых в исследуемых образцах наблюдается ТЛ. Из рисунка 3 видно, что кривая ТЛ образцов, облученных электронами с энергией 10 МэВ, содержит два пика ТЛ при 410 и 500 К. Поскольку нагрев образцов при исследовании термической стабильности парамагнитных центров и измерении ТЛ проводился в одинаковом режиме, можно сделать вывод, что изменение концентрации  $F^+$ -центров при нагреве может быть связано с изменением их зарядового состояния вследствие захвата электронов, освобожденных из ловушек, ответственных за ТЛ.

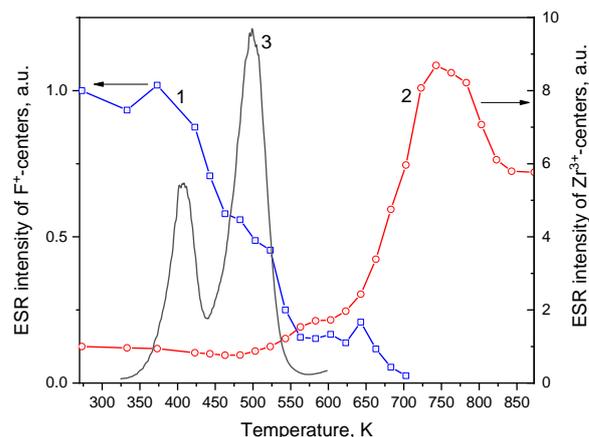


Рисунок 3. Зависимость интенсивности ЭПР сигнала  $F^+$ -центров (1), ионов  $Zr^{3+}$  (2) от температуры нагрева и ТЛ (3)  $ZrO_2$ , облученного электронным пучком с энергией 10 МэВ

Интенсивность сигнала ЭПР, связанного с  $Zr^{3+}$ , не меняется в диапазоне температур 280–525 К (рисунок 3). При дальнейшем увеличении температуры до 750 К интенсивность сигнала увеличивается в 8,7 раз. При температурах выше 750 К интенсивность сигнала падает, но не возвращается до значения, характерного для облученного образца. Изменение интенсивности ЭПР  $Zr^{3+}$  не связано с опустошением ловушек в исследуемом материале, поскольку, по данным наших экспериментов, в диапазоне температур 600–850 К пики ТЛ не наблюдались. Рост концентрации  $Zr^{3+}$  с увеличением температуры отжига может быть связан с превращением ионов  $Zr^{4+}$  в  $Zr^{3+}$ , обусловленным захватом электрона. Донорами электронов при этом могут являться кислородные вакансии, захва-

тившие один или два электрона, а также ионы  $O^{2-}$  в случае, если в катионных узлах, расположенных вблизи этих ионов, имеется дефицит положительного заряда.

Далее была исследована термическая стабильность сигналов ЭПР в облученных ионами образцах. На рисунке 4 приведена зависимость интенсивности ЭПР сигнала  $F^+$ -центров ( $g = 1,998$ ) и сигналов неидентифицированной природы с  $g = 1,986$  и  $1,963$  от температуры нагрева, а также ТЛ образцов  $ZrO_2$ , облученных пучком ионов ксенона с флюенсом  $10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup>. Видно, что интенсивность ЭПР сигнала  $F^+$ -центров начинает уменьшаться при температурах выше 500 К, что на 125 К больше, чем в образцах, облученных электронами. Далее интенсивность ЭПР  $F^+$ -центров монотонно падает до 675 К. Различие в температуре, при которой начинается отжиг  $F^+$ -центров в образцах, облученных ионами и электронами, может быть обусловлено разницей в интенсивности ТЛ пика при 410 К. В ионно-облученных образцах пик ТЛ при 410 К имеет низкую интенсивность, поэтому термическое опустошение ловушки, ответственной за этот пик ТЛ в ионно-облученных образцах, не оказывает значительного влияния на концентрацию  $F^+$ -центров.

Интервал роста концентрации  $F^+$ -центров при температурах более 700 К также может быть связан с опустошением ловушек. ТЛ образцов, облученных ионами, кроме пиков при 410 и 500 К, наблюдаемых после электронного облучения, содержит дополнительный пик сложной формы при 550–750 К. Обнаруженный нами новый максимум ТЛ при 550–700 К имеет сложную форму и может содержать как электронные, так и дырочные компоненты. В этом случае опустошение электронных ловушек будет способствовать уменьшению концентрации  $F^+$ -центров, в то время как опустошение дырочных центров – их росту. Более тщательное исследование ТЛ свойств при температурах более 725 К требуется для доказательства данного предположения.

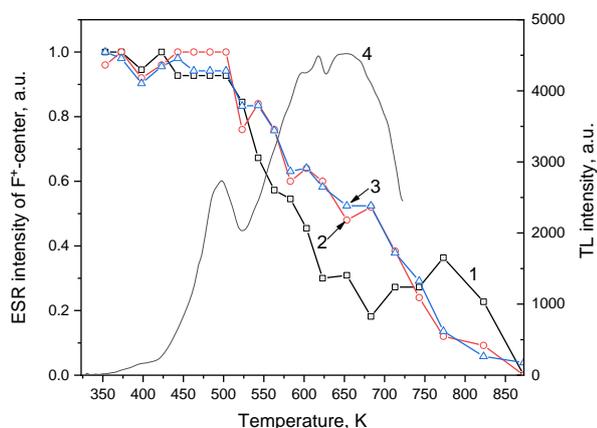


Рисунок 4. Зависимость интенсивности ЭПР сигнала  $F^+$ -центров (1), центров с  $g = 1,986$  (2) и  $1,963$  (3) от температуры нагрева и ТЛ (4) образцов  $ZrO_2$ , облученных ионами ксенона

Температурная зависимость интенсивности ЭПР сигналов с  $g = 1,986$  и  $1,963$  идентична и монотонно уменьшается до не детектируемого уровня в диапазоне температур от 500 до 873 К. Идентичность поведения интенсивностей данных сигналов с изменением температуры нагрева показывает, что они относятся к одному парамагнитному центру. Природа данного центра, вероятно, связана с комплексным дефектом, в состав которого входят парамагнитные ионы  $Zr^{3+}$  и кислородные вакансии.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе установлено, что необлученные компакты моноклинного  $ZrO_2$  содержат парамагнитные ионы  $Zr^{3+}$ , формируемые в процессе синтеза исходных нанопорошков. При облучении быстрыми электронами с энергией 10 МэВ в исследуемых компактах образуются радиационно-индуцированные  $F^+$ -центры. Результаты исследования термической стабильности показывают, что концентрация  $F^+$ -центров уменьшается в диапазоне температур 375–550 К. Указанный эффект связан с опустошением ловушек, ответственных за ТЛ в указанном температурном диапазоне. Температурная зависимость интенсивности ЭПР сигнала ионов  $Zr^{3+}$  имеет немонотонный вид с максимумом при 750 К. При этом изменение интенсивности ЭПР  $Zr^{3+}$  не коррелирует с ТЛ в исследуемом материале. Облучение  $ZrO_2$  ионами ксенона до флюенса  $10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup> приводит к появлению в ЭПР спектрах сигналов  $F^+$ -центров, а также двух ранее не идентифицированных сигналов с  $g = 1,963$  и  $1,986$ . Дефект, ответственный за эти сигналы вероятно является сложным дефектом, в формировании которого участвуют ионы  $Zr^{3+}$  и кислородные вакансии. Дополнительные исследования требуются для более точного определения природы данного центра.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены в рамках грантового проекта АР09260057 «Люминесценция и радиационная стойкость синтезированных при различных условиях микро и наноструктурированных компактов и керамик на основе  $ZrO_2$ ».

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Schulz, U., Leyens, C., Fritscher, K., Peters, M., Saruhan-Brings, B., Lavigne, O., Dorvaux J.-M., Poulain M., Mévrel R., Caliez, M., Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings, *Aerosp. Sci. Technol.* 7(1) (2003) 73–80, [https://doi.org/10.1016/S1270-9638\(02\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S1270-9638(02)00003-2)
- Wu, J., Wei, X., Padture, N. P., Klemens, P. G., Gell, M., García, E., Miranzo P., Osendi, M. I., Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 85(12) (2002) 3031–3035, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
- Arachi, Y., Sakai, H., Yamamoto, O., Takeda, Y., Imanishai, N., Electrical conductivity of the  $ZrO_2$ - $Ln_2O_3$

- (Ln=lanthanides) system, Solid State Ion. 121 (1–4) (1999) 133–139, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00540-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00540-2)
4. Chen, F., Wu, Y. R., Wu, J. M., Zhu, H., Chen, S., Hua, S. B., He, Z.X., Chang, Y.L., Xiao, J., Shi, Y. S., Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bioceramics by stereolithography technology for dental restorations, Addit. Manuf. 44 (2021) 102055, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102055>
  5. Kelly, J. R., Denry, I., Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview, Dent Mater. 24(3) (2008) 289–298, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>
  6. Yu, X., Marks, T. J., Facchetti, A., Metal oxides for optoelectronic applications, Nat. Mater. 15(4) (2016) 383–396, <https://doi.org/10.1038/nmat4599>
  7. Buzynin, A. N., Grishina, T. N., Kiselyov, T. V., Kosuhina, L. A., Kravchenko, N. V., Lomonova, E. E., Panov, V.A., Sidorov, M.S., Trishenkov, M. A., Filachev, A.M., Zirconia-based solid solutions – New materials of photoelectronics, Opt. Mem. Neural Netw. 18(4) (2009) 312–321, <https://doi.org/10.3103/S1060992X09040109>
  8. Costantini, J. M., Beuneu, F., Threshold displacement energy in yttria-stabilized zirconia, Phys. Status Solidi c 4(3) (2007) 1258–1263, <https://doi.org/10.1002/pssc.200673752>
  9. Evans, B. D., Pogatshnik, G. J., Chen, Y., Optical properties of lattice defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 91(1-4) (1994) 258–262, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96227-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96227-8)
  10. Monge, M. A., Gonzalez, R., Santiuste, J. M., Pareja, R., Chen, Y., Kotomin, E. A., Popov, A. I., Photoconversion and dynamic hole recycling process in anion vacancies in neutron-irradiated MgO crystals, Phys. Rev. B 60(6) (1999) 3787, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.3787>
  11. Zhao, Q., Wang, X., Cai, T., The study of surface properties of ZrO<sub>2</sub>, Appl. Surf. Sci. 225(1–4) (2004) 7–13, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00832-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00832-8)
  12. Loksha, H. S., Chithambo, M. L., A combined study of the thermoluminescence and electron paramagnetic resonance of point defects in ZrO<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>, Radiat. Phys. Chem. 172 (2020) 108767, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108767>
  13. Gionco, C., Paganini, M. C., Giamello, E., Burgess, R., Di Valentin, C., Pacchioni, G., Paramagnetic defects in polycrystalline zirconia: an EPR and DFT study, Chem. Mater. 25(11) (2013) 2243–2253, <https://doi.org/10.1021/cm400728j>
  14. Costantini, J. M., Beuneu, F., Gourier, D., Trautmann, C., Calas, G., Toulemonde, M., Colour centre production in yttria-stabilized zirconia by swift charged particle irradiations, J. Phys. Condens. Matter 16(23) (2004) 3957, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/23/014>
  15. Orera, V. M., Merino, R. I., Chen, Y., Cases, R., Alonso, P. J., Intrinsic electron and hole defects in stabilized zirconia single crystals, Phys. Rev. B 42(16) (1990) 9782, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.9782>
  16. Nikiforov, S. V., Kortov, V. S., Kazantseva, M. G., Petrovykh, K. A., Luminescent properties of monoclinic zirconium oxide, J. Lumin. 166 (2015) 111–116, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.021>
  17. Nikiforov, S. V., Kortov, V. S., Savushkin, D. L., Vokhmintsev, A. S., Weinstein, I. A. Thermal quenching of luminescence in nanostructured monoclinic zirconium dioxide, Radiat. Meas. 106 (2017) 155–160, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.020>
  18. Marfin, A. Y., Nikiforov, S. V., Ananchenko, D. V., Zyryanov, S. S., Yakovlev, G. A., Denisov, E. I., Thermoluminescence of monoclinic ZrO<sub>2</sub> after electron irradiation, AIP Conf. Proc. 2466 (1) (2022) 030012, <https://doi.org/10.1063/5.0088867>
  19. Nikiforov, S. V., Menshenina, A. A., Konev, S. F., The influence of intrinsic and impurity defects on the luminescent properties of zirconia, J. Lumin. 212 (2019) 219–226, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.062>

## ЭЛЕКТРОНДЫҚ ЖӘНЕ ИОНДЫҚ СӘУЛЕЛЕРМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН ZrO<sub>2</sub> НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ КОМПАКТТАРДАҒЫ РАДИАЦИЯЛЫҚ АҚАУЛАРЫ

**А. Даулетбекова<sup>1\*</sup>, С. Никифоров<sup>2</sup>, Д. Ананченко<sup>2</sup>,  
Г. Аралбаева<sup>1</sup>, Г. Ахметова-Абдик<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup> Орал федералдық университеті, Екатеринбург, Ресей

\* Байланыс үшін E-mail: [alma\\_dauletbek@mail.ru](mailto:alma_dauletbek@mail.ru)

Сәулеленудің үш түрімен: импульстік 130 кВ электронды сәулемен, 10 МэВ электронды сәулемен және 220 МэВ Хе иондық сәулемен сәулеленетін нанокұрылымды моноклиникалық ZrO<sub>2</sub> компакттарының термолуминесценция (ТЛ) және ЭПР спектрлері зерттелді. Үлгілерді 10 МэВ электрондарымен және иондарымен сәулелендіргеннен кейін оларда F<sup>+</sup> орталықтарының пайда болуына әкеледі. Бұл орталықтардың термиялық бұзылуы электронды сәулелену кезінде 375–550 К аралығында, ал иондармен сәулелену кезінде 500–700 К температура аралығында байқалады. F<sup>+</sup> орталықтарының концентрациясының төмендеуі аталған температура аралығындағы ТЛ шыңдарына жауап беретін қақпандардың босатылуымен байланысты. Иондық сәулемен сәулеленген үлгілерде g = 1,963 және 1,986 жаңа парамагниттік орталықтар табылды, олардың түзілуіне Zr<sup>3+</sup> иондары және оттегінің бос орындары қатысуы ықтимал, термиялық бұзылулар 500–873 К температура диапазонында жүреді.

**Түйін сөздер:** цирконий диоксиді, иондық сәулелену, электронды сәулелену, парамагниттік ақаулар, F<sup>+</sup> орталықтар, ақаулардың термиялық тұрақтылығы.

**RADIATION DEFECTS IN ZrO<sub>2</sub> NANOSTRUCTURAL COMPACTS  
IRRADIATED BY ELECTRON AND ION BEAMS**

**A. Dauletbekova**<sup>1\*</sup>, S. Nikiforov<sup>2</sup>, D. Ananchenko<sup>2</sup>,  
G. Aralbayeva<sup>1</sup>, G. Akhmetova-Abdik<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

\* E-mail for contacts: alma\_dauletbek@mail.ru

The thermoluminescence (TL) and EPR spectra of nanostructured compacts of monoclinic ZrO<sub>2</sub> irradiated by three types of irradiation have been studied: impulse flow of 130 keV electrons, beam of 10 MeV electrons, as well as a 220 MeV Xe ion beam. Irradiation of samples with 10 MeV electrons and ions leads to the formation of F<sup>+</sup> centers in them. Thermal destruction of these centers is observed in the temperature range 375–550 K for electron-irradiated compacts and 500–700 K for ion-irradiated compacts. The drop in the concentration of F<sup>+</sup> centers is associated with the depletion of traps responsible for TL peaks in the specified temperature range. In samples irradiated with an ion beam, new paramagnetic centers with  $g = 1.963$  and  $1.986$  were found, in the formation of which, probably, Zr<sup>3+</sup> ions and oxygen vacancies participate, thermal destruction occurs in the temperature range 500–873 K.

**Keywords:** zirconium dioxide, ion irradiation, electron irradiation, paramagnetic defects, F<sup>+</sup> centers, thermal stability of defects.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-49-57>

УДК 621.039.587

## MODELING OF THE CORIUM AND METALS – COOLERS INTERACTION IN A CORE CATCHER OF A LIGHT WATER REACTOR

**M. K. Skakov<sup>1</sup>, V. V. Baklanov<sup>2</sup>, K. O. Toleubekov<sup>2,3\*</sup>, A. S. Akaev<sup>2</sup>, M. K. Bekmuldin<sup>2,3</sup>, A. V. Gradoboev<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan

<sup>2</sup> Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

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

<sup>4</sup> Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

\* E-mail for contacts: toleubekov@nnc.kz

The core catcher is one of the mandatory elements of the reactor safety system, which prevents the release of reactor core materials in a severe accident. The core catcher is steel vessel filled with sacrificial materials (SM) and forming a tank where a corium melt coming from the core is formed. The trap is a steel body filled with sacrificial materials (LM) and forming a vessel where a corium bath is formed coming from the core. The melt formed in the core catcher is cooled by heat removal to the cooling water through the shell of the steel vessel, as well as by water supplied directly to the surface of the melt after the dissolution process of the SM in corium (gravitational inversion). The delay in the water supply to the melt is associated with the features of the component structure of corium and its interaction with water (the formation of explosive hydrogen and the possibility of its detonation, as well as the threat of a steam explosion).

However, a certain amount of time is spent on the implementation of gravitational inversion, and it is desirable to start the water supply to the melt immediately at the moment when the corium enters the core catcher due to the danger of the system going beyond the permissible limits (the beginning of boiling of uranium dioxide) due to decay heat in the corium. In this regard, the authors have an idea – to use a fusible metal for additional cooling of the surface of the corium in order to organize heat removal and reduce the temperature of the corium in the period before the end of the gravitational inversion process.

The article presents the results of modeling the interaction of corium with candidate low-melting metals – coolers. The modeling was conducted using the ANSYS software package. As a result of the conducted work, the time for which each of the considered cooling metals will reach the points of phase transitions of melting and boiling is determined. The analysis of the results allowed us to draw appropriate conclusions about the possible practical implementation of the proposed method of cooling corium.

**Keywords:** light-water reactor, corium, severe accident, core catcher, modeling, ANSYS, unsteady calculation, hydrogen formation, steam explosion.

### INTRODUCTION

As is known, the formation of corium occurs during the development of a severe accident at a nuclear power plant with the melting of the core. The core catcher is one of the main barriers preventing the release of corium into the environment. The main goal of a core catcher is to accept and cool corium in localization volumes as soon as possible in order to prevent its heating, release of non-volatile fission products and prevent the formation of repeated criticality [1].

Currently, there are several options of a core catcher design [2], among which the most well-known are the so-called “crucible” versions of a core catcher for trapping molten materials from the core [3].

The crucible core catcher is steel forming a tank where a corium melt coming from the core is formed. The melt formed in the core catcher is cooled by heat removal to the cooling water through the shell of the steel vessel, as well as by water supplied directly to the surface of the melt after the dissolution process of the gravitational inversion.

The gravitational inversion is a feature of the crucible core catcher used due to corium, according to some data,

is system of two immiscible liquid phases – oxide and metal [4]. Due to the density difference between the two systems, the metal part of the corium is above the oxide part. This means that water is supplied directly to the metal part of corium. In that regard, it can be supposed that with the active interaction of water with the metal part of the corium, there is a possibility of the formation of a critical concentration of hydrogen and its detonation in the end. This means that the conditions of hydrogen safety and integrity of the containment cannot be reached.

Additional difficulties are created by the fact that, according to some scenarios, the output of corium from the reactor vessel is carried out not in a single mass, but in portions for some time [5]. In this regard, it is assumed that when water for cooling the corium is supplied immediately after the first portion of the corium enters the trap, this leads to the fact that at outflowing of the second portion of the corium (approximately 0.5–1 hour after the outflow of the first portion), a water pool is formed on the surface of the melt. In this case, when a high-energy melt falls into a container filled with water, there is a possibility of a steam explosion, as a result of

which not only the device for trapping the molten materials of the core, but also the concrete burden with a sealed zone can be destroyed [6].

The main element of the concept of gravitational inversion is sacrificial materials. Sacrificial materials are used to dilute the heat-generating oxide part of the corium in order to create conditions for the gravitational inversion of parts of the corium and reduce its high temperature [7]. The experiments showed that the mutual dissolution of the sacrificial material and the melt occurs at a rate sufficient to implement the inversion of the oxide and metal layers in <1 h [8]. Thus, the possibility of implementing the concept of gravitational inversion was experimentally confirmed, and after its implementation, water is supplied to the melt to cool it [9]. After the inversion of the corium components, water is supplied to the surface of the melt bath.

The operability of the described concept has been confirmed by various numerical and experimental studies, however, its implementation takes a certain amount of time. Thus, during the melt is localized in the core catcher, there is a small period of time when the cooling of the corium surface is not organized. In this regard, there is a possibility that the system will go beyond the permissible limits (the beginning of boiling of uranium dioxide) due to decay heat in corium [10].

On the basis of the foregoing, methods of melt cooling become very relevant, excluding the direct supply of water to the surface during the period of portioned release of the corium and until the completion of the gravitational inversion of the corium parts. In this regard, the idea is proposed – to use a non-water cooler until the end of the gravitational inversion process to organize additional cooling of the corium surface in order to increase the efficiency of corium localization during a severe accident.

In the article [11], the authors propose to consider low-melting metals as a non-water cooler (*in the following text as metals-coolers*) during the period when water does not enter the surface of the corium. At the end of the process of dissolution of sacrificial materials in corium and the completion of the gravitational inversion process, complete evaporation of the cooling metal – cooler is assumed. In this regard, there will be no reactions of metals – coolers and water vapors with the formation of hydrogen in the core catcher. The choice of metals is primarily due to their thermophysical properties. It's necessary to conduct computational-theoretical justification for confirmation the operability of the proposed concept of corium cooling.

Thus, in this article, in order to estimate the implementation of the proposed concept of corium cooling, the interaction of corium with selected metals-coolers is considered by computer modeling.

#### **OBJECT STATEMENT OF COMPUTER MODELING**

The objective of this work is the time determination during which metal – cooler reaches the points of phase conversions (melting and boiling) and the nature of its interaction with corium under severe accident condition.

In [11], requirements were set for cooling metals and a literary analysis of the physicochemical properties of known metals, which theoretically can be used for cooling corium, was conducted. Table 1 shows the metals selected as cooling metals and their thermophysical properties.

The chemical activity of magnesium is significantly lower compared to other alkaline earth metals. This is due to the fact that magnesium has some chemical properties common to alkaline earth metals, but otherwise differs markedly from them. Nevertheless, magnesium remains a sufficiently active metal, so its candidacy should not be considered for use in a core catcher, however, in this paper magnesium is considered as an example and comparison with other candidate materials in terms of their thermal interaction with corium.

To achieve this goal, in this article, a situation is simulated when the reactor's vessel is melted by corium interaction and corium pours into a core catcher. Development and calculations of the thermal state of the thermophysical model were performed using the ANSYS software [12].

The scheme of the core catcher according to [13] was used as a basis of thermophysical model design and with a small change in the model which takes into account the presence of metal – cooler in the vessel of the core catcher. The computer model considers only thermophysical interaction between its elements. According to the reference, the mass of outgoing corium from reactor vessel is roughly 200 tons, which occupies about 27 m<sup>3</sup> of the core catcher volume. At the same time, the total mass of sacrificial materials in the core catcher is 140 tons, which occupy approximately 25 m<sup>3</sup>. The total volume of the core catcher basket is 56 m<sup>3</sup>. Thus, the free volume of the core catcher is ~4 m<sup>3</sup>. The amount of cooling metal used was determined based on the fact that it should not occupy more than 30% (1.2 m<sup>3</sup>) of the free volume of the core catcher. In this regard, in thermophysical models, the volumes of metal coolers are equal, and the masses differ due to different density values.

*Table 1. Thermophysical properties of candidate materials*

Name	Density $\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	Melt temperature $T_{\text{melt}}$ , K	Boiling temperature $T_{\text{boil}}$ , K	Specific heat of melting $\lambda$ , kJ/mol	Specific heat of boiling $L$ , kJ/mol
Antimony	6691	904	1908	20.08	195.2
Zinc	7133	693	1179	7.28	114.8
Manganese	7210	1516	2234	13.4	221
Magnesium	1738	923	1363	9.2	131.8

A two-dimensional computational domain was chosen to modeling of heat transfer in the core catcher due to symmetry of the melt trap relative to the central axis. Figure 1 shows the computational domain of the core catcher.

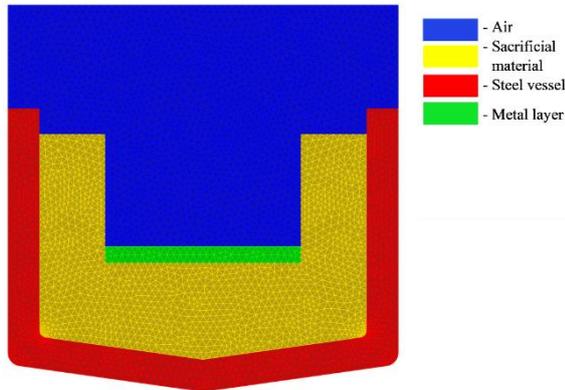


Figure 1. The computational model of corium interaction with metals – coolers in the core catcher

The thermophysical properties of the core catcher elements and their temperature dependence used in the calculations according to [14]. The thermophysical properties of the corium melt, such as specific heat capacity, thermal conductivity, viscosity, density according to [15–16].

#### RESULTS OF COMPUTER MODELING AND THEIR DISCUSSION

Figure 2 shows the change in the calculated maximum and minimum temperature of the zinc volume the core catcher. Observation of the boundary values of temperatures allows us to estimate time intervals of phase

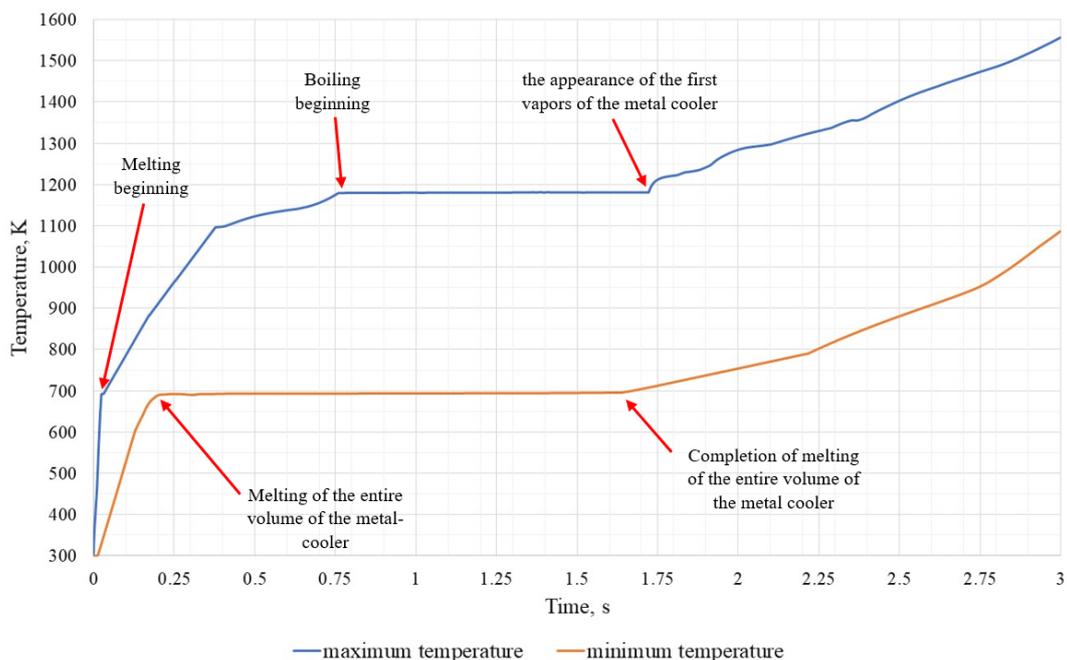


Figure 2. The change in the calculated temperatures of zinc in the core catcher

transition of zinc during its interaction with corium in the core catcher.

The graph shows that melting process of zinc start almost instantly after beginning of its interaction with corium and start approximately in ~0.25 s. At the same time, the zinc melting process in the core catcher will occur in parallel its boiling process since according the graph, the start of zinc boiling process is recorded at ~0.75 s. The time of complete zinc melting is estimated at ~1.6 s.

The computer modeling of corium interaction with manganese, antimony and magnesium was conducted in the similar way. Figure 3 shows the change in the calculated maximum and minimum temperature of the antimony volume in the core catcher.

According the graph, the time of complete melting of antimony in the core catcher is estimated at ~3.4 s. As with zinc, the melting of antimony will occur in parallel with its boiling process (antimony will reach the point of boiling in ~1.6 s). However, according the calculation, there are some doubts about the complete boiling of antimony from the core catcher due to sufficiently high boiling point ( $T_{\text{boil}} = 1908 \text{ K}$ ).

Figure 4 shows the change in the calculated maximum and minimum temperature of the manganese volume in the core catcher.

According the graph, the melting of entire volume of manganese will start in approximately ~0.6 s. The time of complete melting of manganese in the core catcher is estimated at ~5.5 s. Considering the high boiling point of manganese ( $T_{\text{boil}} = 2234 \text{ K}$ ) and the growth rate of maximum temperature values on the graph, it's more likely that the manganese boiling process won't occur in the process of further interaction with corium in the core catcher.

**MODELING OF THE CORIUM AND METALS – COOLERS INTERACTION  
IN A CORE CATCHER OF A LIGHT WATER REACTOR**

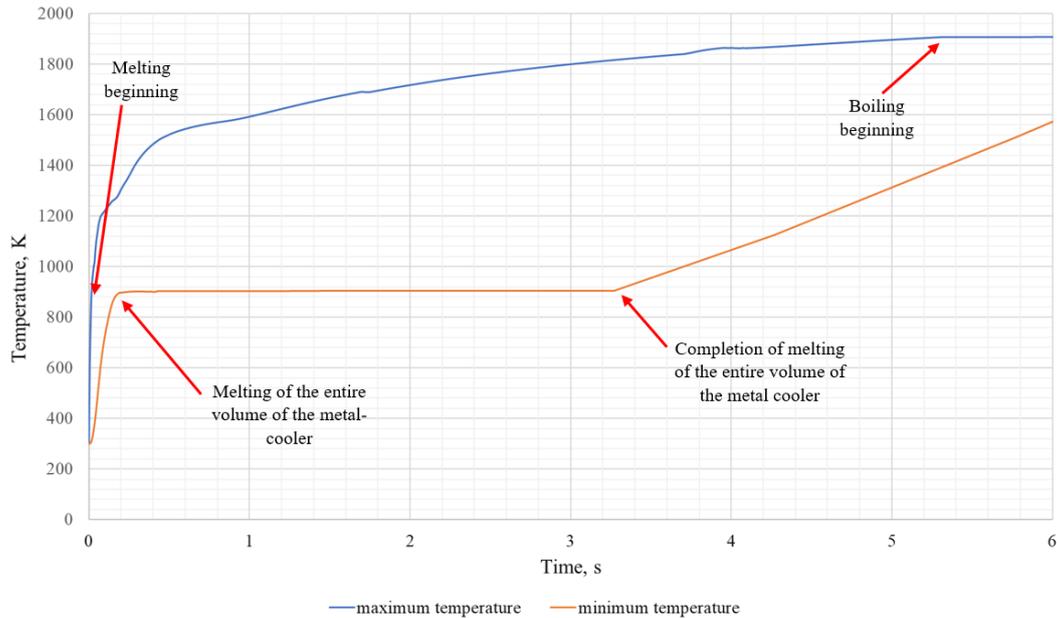


Figure 3. The change in the calculated temperatures of antimony in the core catcher

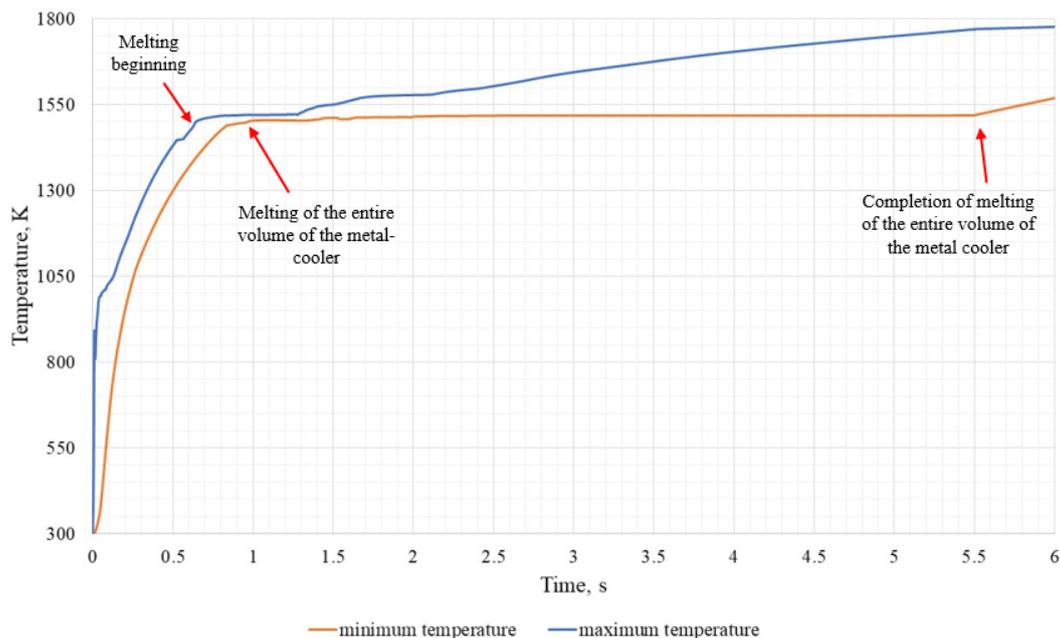


Figure 4. The change in the calculated temperatures of manganese in the core catcher

Figure 5 shows the change in the calculated maximum and minimum temperature of the magnesium volume in the core catcher. As we can see, the time intervals of phase transitions of magnesium in the core catcher during its interaction with corium is similar with zinc (Figure 2). At the same time, the complete melting of magnesium occurs rapidly despite the higher points of phase transitions and the energy required to complete them. This can be explained, first of all, by the higher heat-conducting properties of magnesium relative to zinc.

When comparing the diagrams of changes in the calculated temperatures, it was found that intensive heat

exchange will occur during metals-coolers interaction with corium. This leads to the melting of the metal – cooler in a short period of time (the maximum time is ~5.5 s for manganese). Based on the results of computer modeling, the boiling of entire volume of zinc and magnesium isn't in dispute, however it was made following conclusion about antimony: antimony boiling is most likely to be local in certain volumes of liquid metal. It's most likely that manganese won't reach the boiling point and will be in the system as a liquid interacting with other elements of the core catcher.

**MODELING OF THE CORIUM AND METALS – COOLERS INTERACTION  
IN A CORE CATCHER OF A LIGHT WATER REACTOR**

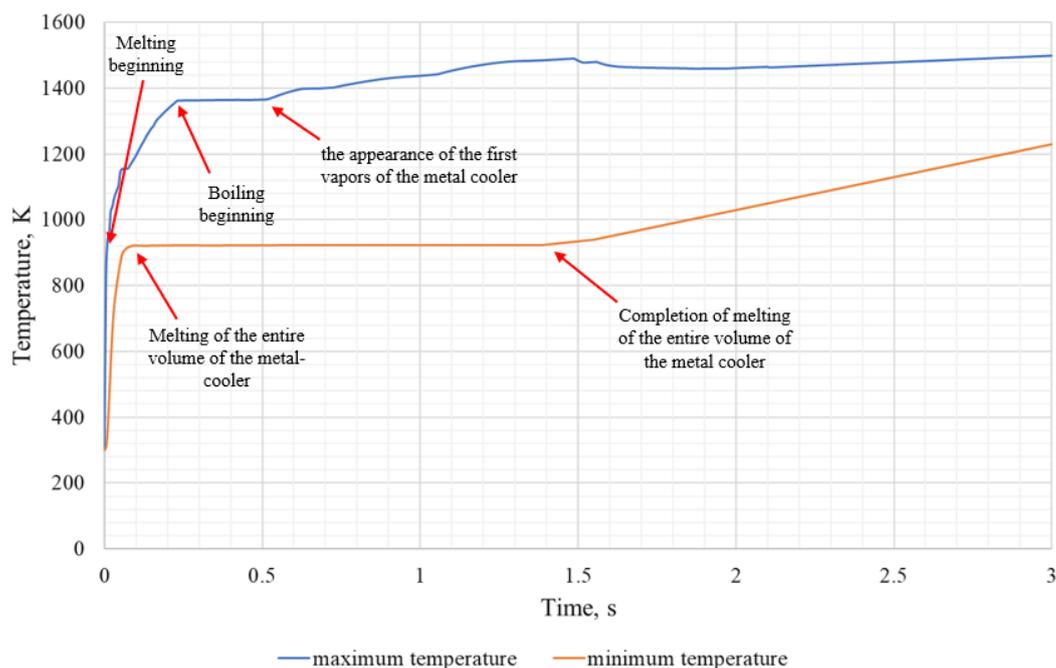


Figure 5. The change in the calculated temperatures of magnesium in the core catcher

Due to the rapid melting of metals – coolers, it can be supposed that they will not reach the surface of the corium melt. The metal – cooler will leave the core catcher as steam formed in the bottom part of the core catcher. Also, the average temperature of corium will decrease in the area of metals-coolers interaction with corium due to active heat exchange processes.

On first consideration, this assumption is a positive moment since the decrease of the corium temperature is one of the goals of operation of the core catcher. At the same time, a decrease of the corium temperature at the bottom part of the core catcher due to using of metals-coolers can increase the time of activation of mass exchange processes between corium and sacrificial materials and eventually harm the process of gravitational inversion.

In this regard, the case was considered when metal – cooler comes the core catcher after corium flow out from the reactor vessel. This approach will allow to organize the process of the heat removal directly on the surface of the corium melt. Zinc was considered as a metal – cooler in this calculation. A computational domain of the core catcher is two-dimensional axisymmetric model which is shown in Figure 6.

Figure 7 shows the change in the calculated maximum and minimum temperature of the zinc volume in the core catcher.

It can see from the graph that the time intervals of the phase transitions of zinc in the case under consideration are almost identical to the previous calculation with zinc

(Figure 2). The melting process of zinc in the core catcher will occur in parallel its boiling process since according the graph, the start of zinc boiling process is recorded at 0.75 s. The time of complete zinc melting is estimated at ~2 s approximately. The process of boiling zinc in the trap will take longer time intervals because heat exchange processes with the core catcher’s air environment (thermal conductivity, convection, radiation) are added.

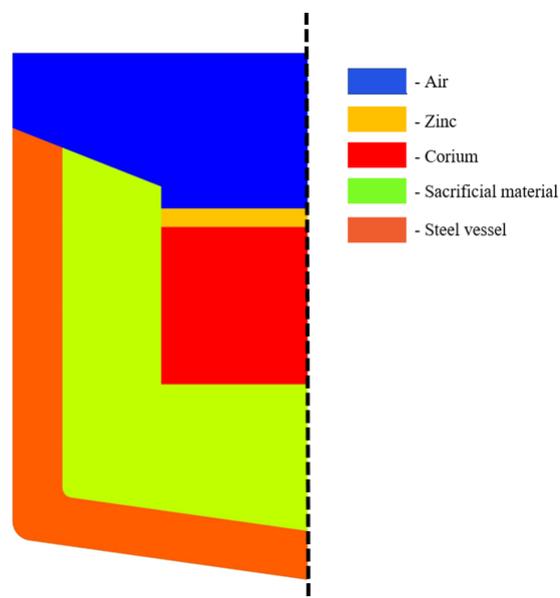


Figure 6. The computational model of corium interaction with metals – coolers in the core catcher

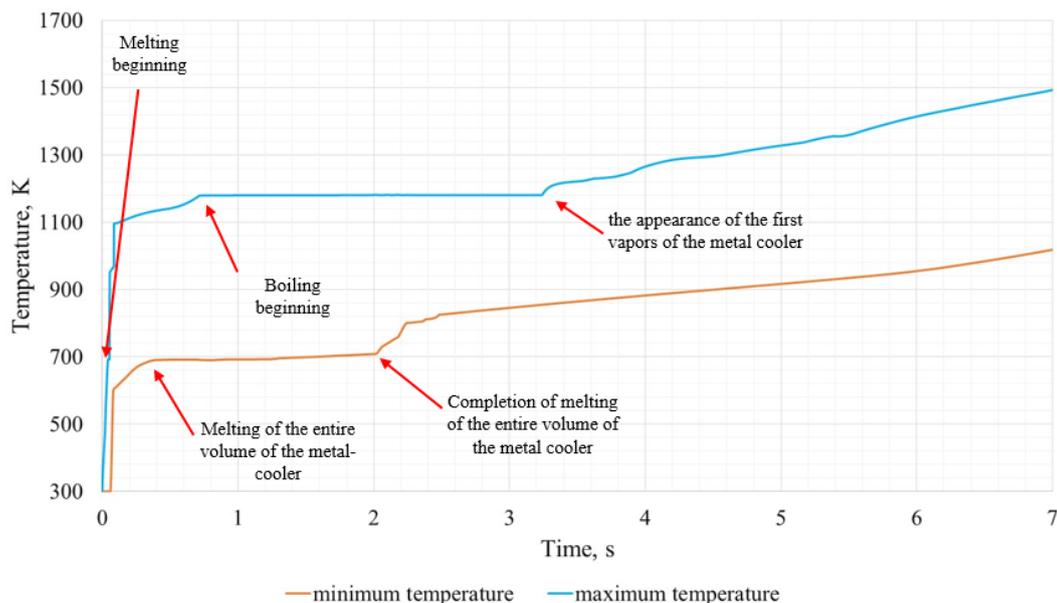


Figure 7. The change in the calculated temperatures of zinc in the core catcher

## CONCLUSION

The computer modeling of the interaction of corium with candidate metals – coolers in the core catcher of a light water reactor was conducted in the ANSYS FLUENT software. The modeling was conducted under the same initial conditions to compare selected candidate metals – coolers to justify their using in the core catcher in the case of a severe accident with core meltdown and corium leaving the reactor vessel.

The modeling showed that the melting of metals – coolers implement in a short period of time (the maximum time is ~5.5 s for manganese). The analysis of graphs of the change temperature of metals – coolers during time shows that the transition of zinc and magnesium into steam will occur in the entire volume while the boiling of antimony will be local in a certain volume of a liquid metal. Analysis of graphs of temperature change of metals – coolers with time shows that the transition of zinc and magnesium into steam will occur in the full volume while the boiling of antimony is likely to be local in a certain volume of liquid metal. Manganese most likely will not reach the boiling point and will be in the system in a liquid state and will enter into various chemical interactions.

Based on the modeling results, it was concluded that in the case of the proposed approach, there is a possibility that the cooling of corium on its surface will not be organized due to the melting of cooling metals in a short period of time. With this outcome of events, the case was considered when metal – cooler comes into the core catcher after corium leaving the reactor vessel. This approach will allow to organize the process of heat removal directly on the surface of the corium melt. Zinc was considered as a metal – cooler in this calculation. The results of modeling show that in the case of zinc using as metal – cooler, the time of the transition of zinc

in vaporous state will occur with a sufficient speed to complete this process in the set interval of time within the framework of proposed concept.

Like magnesium, manganese and zinc can also react with water vapor to form hydrogen. At the same time, the basket with sacrificial materials is drained and completely sealed. In this regard, there are no water vapors in the trap basket until the end of the gravitational inversion process, thereby excluding the above-mentioned reactions. However, there is a possibility of water vapor entering the core catcher from the reactor vessel during its depressurization.

Considering these factors, we decided to consider in this article the thermophysical interaction of the selected materials with corium, taking into account the inert medium. These conditions will be recreated when conducting experiments with corium directly. In case of a positive conclusion regarding the proposed cooling method, it will be advisable to conduct experiments taking into account the presence of water vapor in the medium and their effect on hydrogen safety.

Thus, based on the computer modeling and analysis of the results, it can be concluded about the possible practical implementation of the proposed method of cooling corium. The next stage of work is to conduct a series of experimental studies of the interaction of corium with selected materials to study issues related to the nature of the interaction of cooling metals with corium in a severe accident with core meltdown.

## ACKNOWLEDGEMENT

*This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP14870512)*

REFERENCES

1. Kukhtevich I.V., Bezlepkin V.V., Khabenskiy V.B., Granovskiy V.S., Asmolov V.G., Beshta S.V., Sidorov A.S., Berkovich V.M., Strizhev V.F., Khua Min' Chan, Rogov M.F., Novak V.P. Kontseptsiya lokalizatsii rasplava koriuma na vnekorpusnoy stadii zaproektnoy avarii AES s VVER-1000 // Otrasleyaya konferentsiya «Voprosy bezopasnosti AES s VVER». SPb., 2000.
2. Molchanov I. A., Shumilin M. P. Uderzhanie rasplava aktivnoy zony vnutri kontaymenta pri tyazhelykh avariyaх yadernykh energoblokov // Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy. – 2011. – No. 2(8). – P. 65–67.
3. Sidorov A.S., Rogov M.F., Novak V.P., Kukhtevich I.V., Bezlepkin V.V., Khabenskiy V.B., Granovskiy V.S., Beshta S.V., Asmolov V.G. Ustroystvo lokalizatsii rasplava Tyan'van'skoy AES. Konstruktsiya i funktsionirovanie // Otrasleyaya konferentsiya «Voprosy bezopasnosti AES s VVER». SPb., 2000.
4. Stolyarevskiy A.Ya. Problema uderzhaniya rasplava topliva v zashchitnoy obolochke AES s VVER // A'l'ternativnaya energetika i ekologiya. – 2014. No. 6 (146). – P. 25–35.
5. Sidorov A.S., Nosenko G.E., Granovskiy V.S. i dr., Sistema zashchity zashchitnoy obolochki reaktornoy ustanovki vodo-vodyanogo tipa, Pat. RF No. 2165108, 04.10.2001, byul. No. 32.
6. Melt-Structure-Water Interactions During Severe Accident in LWRs. B.R. Sehgal et al, NPSD, Royal Institute of Technology, Annual Report, Sweden, Nov. 2000.
7. Gusev V.V., Al'myashev V.I., Beshta S.V., Khabenskiy V.B., Udalov Yu.P., Granovskiy V.S. Zhertvennye materialy sistemy bezopasnosti atomnykh elektrostantsiy – novyy klass funktsional'nykh materialov // Teploenergetika. – 2001. – No. 9, sentyabr'. – P. 22–24.
8. Asmolov V.G. i dr. Vybory bufer'nogo materiala lovushki dlya uderzhaniya rasplava aktivnoy zony VVER-1000 // Atomnaya energiya. – 2002. – T. 92. – Issue 1. – P. 7–18
9. Morozov A. V., Remizov O. V. Tyazhelye avarii na AES s VVER. – 2012. – 136 p.
10. Stolyarevskiy A.Ya., Atomnye stantsii: teper' s «lovushkoy», – «Energiya», 2002. – No. 4, – P. 9–17
11. Skakov M., Toleubekov K., Baklanov V., Gradoboev A., Akayev A., & Bekmuldin M. The method of corium cooling in a core catcher of a light-water nuclear reactor. Eurasian Physical Technical Journal, 19(3(41)), 2022, 69–77. <https://doi.org/10.31489/2022No3/69-77>.
12. ANSYS Fluent Tutorial Guide, 2016.
13. Sidorov A.S. Lokalizatsiya i ohlazhdenie koriuma v zaproektnoy avarii vodo-vodyanogo energeticheskogo reaktora pri razrushenii aktivnoy zony // dissertatsiya na soiskanie uchenoi stepeni kandidata tehnikeskikh nauk, Moscow, 2004 g.
14. Chirkin V.S., «Teplofizicheskie svoystva materialov yadernoy tekhniki», Moscow: ATOMIZDAT. – 1968.
15. Bechta, S.V., Granovsky, V.S., Khabenskiy, et al. VVER steel corrosion during in-vessel retention of corium melt. European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR Meeting), 23–25 September, 2008b, Nessebar, Bulgaria.
16. V. G. Asmolov, V. N. Zagryazkin, E. V. Astakhova, i dr. Plotnost' UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-rasplavov, TVT, 2003. – Tom 41. – Issue 5. – P. 714–719.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кухтевич И.В., Безлепкин В.В., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Асмолов В.Г., Бешта С.В., Сидоров А.С., Беркович В.М., Стрижев В.Ф., Хуа Минь Чан, Рогов М.Ф., Новак В.П. Концепция локализации расплава кориума на внекорпусной стадии запроектной аварии АЭС с ВВЭР-1000 // Отраслевая конференция «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР». СПб., 2000.
2. Молчанов И. А., Шумилин М. П. Удержание расплава активной зоны внутри контеймента при тяжелых авариях ядерных энергоблоков // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 2(8). – С. 65–67.
3. Сидоров А.С., Рогов М.Ф., Новак В.П., Кухтевич И.В., Безлепкин В.В., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Бешта С.В., Асмолов В.Г. Устройство локализации расплава Тяньваньской АЭС. Конструкция и функционирование // Отраслевая конференция «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР». СПб., 2000.
4. Столяревский А.Я. Проблема удержания расплава топлива в защитной оболочке АЭС с ВВЭР // Альтернативная энергетика и экология. № 6 (146). 2014, с. 25–35.
5. Сидоров А.С., Носенко Г.Е., Грановский В.С. и др., Система защиты защитной оболочки реакторной установки водо-водяного типа, Пат. РФ № 2165108, 04.10.2001, бюл. № 32.
6. Melt-Structure-Water Interactions During Severe Accident in LWRs. B.R. Sehgal et al, NPSD, Royal Institute of Technology, Annual Report, Sweden, Nov. 2000.
7. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Удалов Ю.П., Грановский В.С. Жертвенные материалы системы безопасности атомных электростанций – новый класс функциональных материалов // Теплоэнергетика. 2001. №9, сентябрь. С. 22–24.
8. Асмолов В.Г. и др. Выбор буферного материала ловушки для удержания расплава активной зоны ВВЭР-1000 // Атомная энергия. 2002. Т. 92. Вып. 1. С. 7–18
9. Морозов А. В., Ремизов О. В. Тяжелые аварии на АЭС с ВВЭР. – 2012. – 136 с.
10. Столяревский А.Я., Атомные станции: теперь с «ловушкой», – «Энергия», 2002, № 4, с. 9–17
11. Skakov M., Toleubekov K., Baklanov V., Gradoboev A., Akayev A., & Bekmuldin M. The method of corium cooling in a core catcher of a light-water nuclear reactor. Eurasian Physical Technical Journal, 19(3(41)), 2022, 69–77. <https://doi.org/10.31489/2022No3/69-77>
12. ANSYS Fluent Tutorial Guide, 2016.
13. Сидоров А.С. Локализация и охлаждение кориума в запроектной аварии водо-водяного энергетического реактора при разрушении активной зоны // дисс. на соискание уч. ст. к.т.н., Москва, 2004 г.
14. Чиркин В.С., «Теплофизические свойства материалов ядерной техники», М.: АТОМИЗДАТ. – 1968.
15. Bechta, S.V., Granovsky, V.S., Khabenskiy, et al. VVER steel corrosion during in-vessel retention of corium melt // European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR Meeting), 23–25 September, 2008b, Nessebar, Bulgaria.
16. В. Г. Асмолов, В. Н. Загрязкин, Е. В. Астахова, и др. Плотность UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-расплавов // ТВТ, 2003, том 41, выпуск 5, 714–719.

## ЖЕҢІЛ СУ РЕАКТОРЫНЫҢ БАЛҚУ ТҰЗАҒЫНДАҒЫ КАНДИДАТТЫҚ МЕТАЛЛ САЛҚЫН- ДАТҚЫШ МАТЕРИАЛДАРМЕН КОРИУМНЫҢ ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІН МОДЕЛЬДЕУ

**М. К. Скаков<sup>1</sup>, В. В. Бакланов<sup>2</sup>, К. О. Толеубеков<sup>2,3\*</sup>, А. С. Акаев<sup>2</sup>, М. К. Бекмулдин<sup>2,3</sup>, А. В. Градобоев<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы, Курчатов, Қазақстан

<sup>2</sup> ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

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

<sup>4</sup> Томск политехникалық университеті, Томск, Ресей

\* Байланыс үшін E-mail: toleubekov@nnc.kz

Ауыр апат кезінде реактордың өзегі материалдарының шығуына жол бермейтін реактордың қауіпсіздік жүйесінің міндетті элементтерінің бірі – балқыма тұзағы, ол құрбандық материалдарымен (ҚМ) толытырылған болат корпус және белсенді аймақтан келетін кориум ваннасы пайда болатын ыдысты құрайды. Тұзақта пайда болған балқытылған ваннаны салқындату болат корпусының қабығы арқылы салқындатқыш суға жылууды, сондай-ақ кориумда (гравитациялық инверсия) ҚМ еріту процесі аяқталғаннан кейін балқыманың бетіне тікелей берілетін суды бұру арқылы жүзеге асырылады. Балқымаға су берудің кешігуі кориумның компоненттік құрамының ерекшеліктерімен және оның сумен өзара әрекеттесуімен байланысты (жарылғыш сутектің пайда болуы және оның жарылу мүмкіндігі, сондай-ақ будың жарылу қаупі).

Алайда, гравитациялық инверсияны жүзеге асыруға біраз уақыт жұмсалады, ал кориумдағы қалдық жылу шығарудың аркасында жүйенің рұқсат етілген шектерден (уран диоксидінің қайнауының басталуы) шығу қаупіне байланысты кориум тұзаққа түскен кезде балқымаға су беруді бірден бастаған жөн. Осыған байланысты авторлар гравитациялық инверсия процесі аяқталғанға дейінгі кезеңде үздіксіз жылу жинауды ұйымдастыру және кориум температурасын төмендету мақсатында кориум бетін қосымша салқындату үшін жеңіл балкитын металды пайдалану идеясын дамытты.

Ұсынылған мақалада кориумның кандидаттық жеңіл балкитын металдармен – салқындатқыштармен өзара әрекеттесуін модельдеу нәтижелері келтірілген. Модельдеу ANSYS бағдарламалық кешенінің көмегімен жүзеге асырылды. Жүргізілген жұмыстың нәтижесінде қарастырылып отырған салқындатқыш металдардың әрқайсысы балқу мен қайнаудың фазалық ауысу нүктелеріне жететін уақыт анықталды. Нәтижелерді талдау кориумды салқындатудың ұсынылған әдісін практикалық іске асыру туралы тиісті қорытынды жасауға мүмкіндік берді.

**Түйін сөздер:** жеңіл су ректоры, кориум, ауыр апат, балқыма тұзағы, моделдеу, ANSYS, стационарлық емес есептеу, сутектің пайда болуы, бу жарылысы.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОРИУМА С КАНДИДАТНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ – ОХЛАДИТЕЛЯМИ В ЛОВУШКЕ РАСПЛАВА ЛЕГКОВОДНОГО РЕАКТОРА

**М. К. Скаков<sup>1</sup>, В. В. Бакланов<sup>2</sup>, К. О. Толеубеков<sup>2,3\*</sup>, А. С. Акаев<sup>2</sup>, М. К. Бекмулдин<sup>2,3</sup>, А. В. Градобоев<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Национальный ядерный центр Республики Казахстан, Курчатов, Казахстан

<sup>2</sup> Филиал «Институт атомной энергии» РГП НИЦ РК, Курчатов, Казахстан

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

<sup>4</sup> Томский политехнический университет, Томск, Россия

\* E-mail для контактов: toleubekov@nnc.kz

Одним из обязательных элементов системы безопасности реактора, предотвращающей выход материалов активной зоны реактора при тяжелой аварии, является ловушка расплава, которая представляет собой стальной корпус, заполненный жертвенными материалами (ЖМ), и образующий сосуд, где формируется ванна кориума, поступающая из активной зоны. Охлаждение образующейся в ловушке ванны расплава происходит отводом тепла к охлаждающей воде через оболочку стального корпуса, а также водой, подаваемой непосредственно на поверхность расплава после завершения процесса растворения ЖМ в кориуме (гравитационная инверсия). Задержка подачи воды на расплав связана с особенностями компонентного состава кориума и его взаимодействием с водой (образование взрывоопасного водорода и возможность его детонации, а также угроза парового взрыва).

Однако на осуществление гравитационной инверсии затрачивается некоторое количество времени, а подачу воды на расплав желательнее начинать сразу в момент выхода кориума в ловушку ввиду опасности выхода системы за допустимые пределы (начало кипения диоксида урана) благодаря остаточным тепловыделениям в кориуме. В связи с этим у авторов возникла идея – использовать легкоплавкий металл для дополнительного охлаждения

поверхности кориума с целью организации непрерывного теплосъема и уменьшения температуры кориума в период до окончания процесса гравитационной инверсии.

В представленной статье приведены результаты моделирования взаимодействия кориума с кандидатными легкоплавкими металлами – охладителями. Моделирование осуществлялось с помощью программного комплекса ANSYS. В результате проведенной работы определено время, за которое каждый из рассматриваемых металлов – охладителей достигнет точек фазовых переходов плавления и кипения. Анализ результатов позволил сделать соответствующие выводы об возможной практической реализации предложенного способа охлаждения кориума.

**Ключевые слова:** *легководный реактор, кориум, тяжелая авария, ловушка расплава, моделирование, ANSYS, нестационарный расчет, образование водорода, паровой взрыв.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-58-65>

УДК 662.6

## К ВОПРОСУ ЭФФЕКТИВНОГО СЖИГАНИЯ НЕПРОЕКТНОГО ТОПЛИВА УГЛЯ РАЗРЕЗА КАРАЖЫРА

А. Р. Хажидинова<sup>1\*</sup>, О. А. Степанова<sup>1</sup>, М. В. Ермоленко<sup>1</sup>, А. С. Хажидинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан

<sup>2</sup> КГП на ПХВ «Центр ядерной медицины и онкологии»

Управления здравоохранения области Абай, Семей, Казахстан

\* E-mail для контактов: nadyrova.akbota@mail.ru

Целью настоящей работы является установление режимных условий эксплуатации котельного агрегата для обеспечения эффективного сжигания непроектного Каражыринского угля. Основными факторами, определяющими эффективность работы котельного агрегата, являются качественный состав сжигаемого топлива, поведение минеральной части топлива в процессе горения, уровень температуры горения топлива, продолжительность взаимодействия высоких температур на минеральную часть, правильно организованный способ сжигания топлива и конструкционные особенности топочной камеры. Для достижения поставленной цели необходимо проведение комплексного исследования работы котла на примере сжигания непроектного угля разреза Каражыра в котле марки КВ-Т-116,3-150 ТЭЦ-1 города Семей. В результате проведенных исследований получены качественные параметры работы в реальных условиях котельного агрегата при сжигании непроектного Каражыринского угля при переменной теплопроизводительности. Анализ полученных данных при сжигании непроектных углей позволит в дальнейшем разработать ряд практических рекомендаций по оптимизации работы средств очистки, установленных на котле.

**Ключевые слова:** котельный агрегат, непроектное топливо, исследование, топочное пространство, коэффициент полезного действия.

### ВВЕДЕНИЕ

Глобальные задачи современности, такие как рациональное использование топлива и снижение воздействия теплогенерирующих предприятий на окружающую среду ставят задачу определения возможностей экономии имеющихся ресурсов, повышения эффективности работы котельных установок и нахождения новых источников энергии [1–2].

Наша страна богата угольными месторождениями, разведанные запасы угля Республики Казахстан составляют порядка 34 млрд. тонн, что приравнивается к 4% от всего мирового запаса [3–4]. Ежегодно осваиваются все большие площади старых угольных бассейнов, а также активно ведется работа по обнаружению и разработки новых месторождений. Качество топлива разное, поэтому при эксплуатации котельных установок всегда существует необходимость контроля и регулирования работы оборудования на угле конкретного месторождения.

В настоящее время находящиеся в эксплуатации котельные агрегаты города Семей Абайской области изготовлены на российских заводах и спроектированы на сжигание кузнецкого каменного угля, качественный состав которого близок к составу местного непроектного казахстанского топлива – угля разреза Каражыра. Однако имеющиеся отличия в качественном составе сжигаемого топлива требуют внесения соответствующих корректив в работу котельного оборудования. В связи с чем, особенно актуальны исследования, направленные на изучение процессов теплообмена в элементах котельного оборудования,

факторов и условий загрязнения поверхностей нагрева котла при сжигании непроектных топлив и повышение эффективности их применения, а также возможностей «безболезненного» перехода котельных установок на новые виды топлива [5].

Целью настоящей работы является установление режимных условий эксплуатации котельного агрегата для обеспечения эффективного сжигания непроектного Каражыринского угля. Основными факторами, определяющими эффективность работы котельного агрегата, являются качественный состав сжигаемого топлива, поведение минеральной части топлива в процессе горения, уровень температуры горения топлива, продолжительность взаимодействия высоких температур на минеральную часть, правильно организованный способ сжигания топлива и конструкционные особенности топочной камеры [6]. Для достижения поставленной цели необходимо проведение комплексного исследования работы котла на примере сжигания непроектного угля разреза Каражыра в котле марки КВ-Т-116,3-150 ТЭЦ-1 города Семей [7].

### ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Водогрейный котел КВ-Т-116,3-150, предназначен для обеспечения отопления и горячего водоснабжения левобережной части города Семей и является основной маркой котельных агрегатов, эксплуатирующихся на ТЭЦ-1. Котельный агрегат П-образной компоновки (рисунок 1) с твердым шлакозолоудалением, основные технические характеристики котла представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные технические характеристики котла KB-T-116,3-150

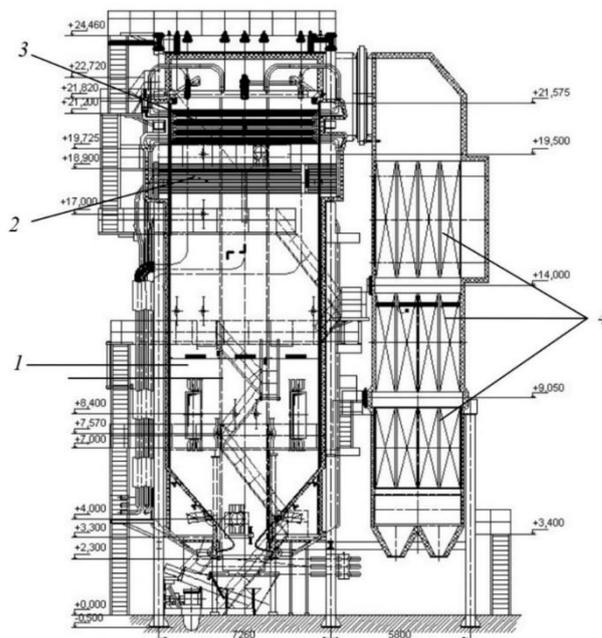
Характеристики и параметры		Значение	
Расходное топливо и его теплота сгорания, МДж/кг (ккал/кг)		мазут 40,53 (9673)	
Максимальное избыточное давление сетевой воды на входе в котел, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )		2,45 (25)	
Минимальное избыточное давление воды на выходе из котла, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )		1,08 (11)	
Расчётная температура воды, °С		на входе 70 на выходе 150	
Номинальная теплопроизводительность, МВт (Гкал/ч)		116,3 (100)	
Поверхность нагрева, м <sup>2</sup>	экранов	483,8	
	ширм	200	
	конвективной части	трубы	1192
		проставки	787
воздухоподогревателя		12272	
Водяной объем котла, м <sup>3</sup>		38	

Топка котельного агрегата выполнена из сваренных между собой труб, образующих пространство призматической формы. Поднимающиеся в топочном пространстве продукты сгорания топлива проходят сквозь последовательно расположенные водогрейные ширмы, змеевики конвективной поверхности нагрева и попадают в опускной газоход (рисунок 1) [7].

На отметке +8400 мм по фронтальной стенке топочного пространства установлены две пылеугольные горелки, по боковым сторонам по одной горелки, тыльная сторона топки глухая. С целью повышения эффективности сжигания непроектного Каражыринского угля, топливо измельчается до пылевидного состояния и смешивается с воздухом, поступающим из воздухоподогревателя (ВЗП). Таким образом, применяется технология сжигания аэросмеси непроектного топлива.

Каражыринский уголь поступает в бункеры сырого угля, а затем сыпается в молотковые сепараторные мельницы ММТ 1300/1310/750К, где осуществляется измельчение топлива. Преимуществами мельниц молотковых тангенциальных является высокая экономичность и качество помола, а также возможность совмещения сушки и измельчения. Данный вид

мельниц установлен на ТЭЦ-1 после модернизации. Весь процесс приготовления аэросмеси регулируется показаниями контрольно-измерительных приборов, выводимых на экраны мониторов компьютера (рисунок 2) [7].



1 – топка; 2 – водогрейные ширмы; 3 – змеевики конвективной поверхности нагрева; 4 – кубы трубчатого воздухоподогревателя

Рисунок 1. Продольный разрез котла KB-T-116,3-150

Для каждой из четырех горелок предусмотрена индивидуальная схема приготовления и подачи аэросмеси (рисунок 3).

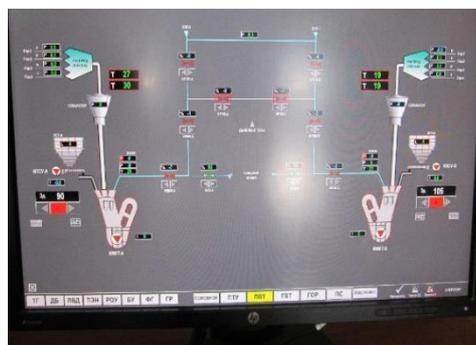
Сочетание технологии сепарации крупных фракций угля и их возврата на доизмельчение в мельницу с интенсивной сушкой воздухом, нагретым в воздухоподогревателе котла или частью рециркулирующих дымовых газов, способствует достижению высокого качества приготовления аэросмеси и соответственно лучшему сжиганию непроектного Каражыринского угля. Для уменьшения потерь тепла в окружающую среду котел обшит теплоизоляцией в виде базальтовых мат и стекловаты [7].



а)



б)



в)

Рисунок 2. Питатели сырого угля (а), мельница ММТ 1300/1310/750К (б), вывод данных на экраны мониторов компьютера (в)

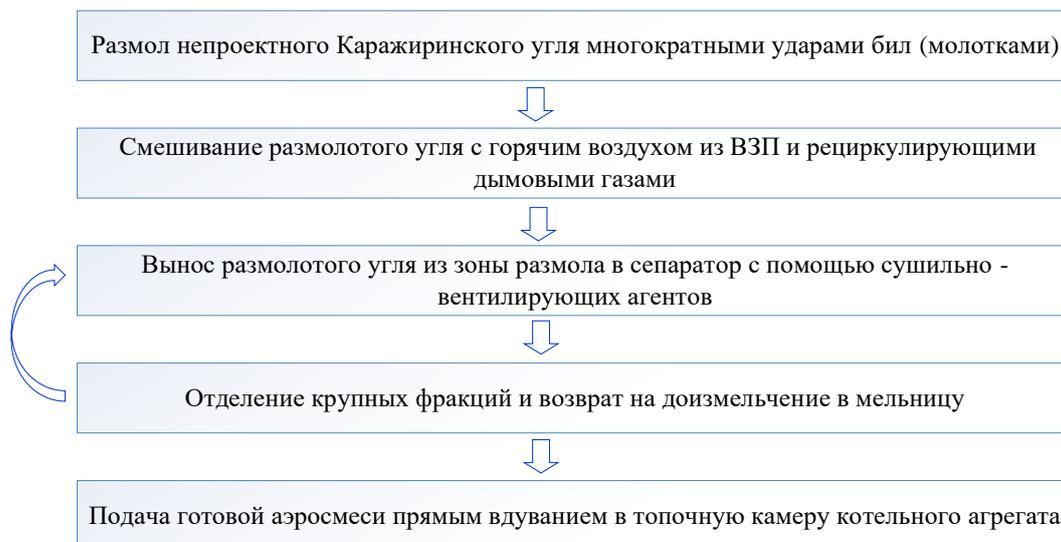


Рисунок 3. Схема приготовления и подачи аэросмеси

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения качественного состава сжигаемого непроектного топлива, низшей теплоты сгорания и оптимальной тонины помола угольной пыли на базе лаборатории ТЭЦ-1 ГКП «Теплокоммуэнерго города Семей» проведены исследования образцов угля разреза Каражыра в соответствии с общепринятыми стандартными методами проведения анализа твердого топлива [8–13].

Оптимальная тонина помола определялась по процентному остатку пыли на сите с диаметром отверстий 90 мкм ( $R_{90}$ ). Отбор проб пыли для анализа на тонину и влажность производился на каждой работающей пылеприготовительной установке не реже 1 раза в сутки в течение недели.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

По результатам проведенных лабораторных исследований получен качественный состав сжигаемого непроектного топлива (рисунок 4). На рисунке представлен качественный состав проектного Кузнецкого [14] и непроектного Каражыринского углей.

Низшая теплота сгорания Каражыринского угля на рабочую массу  $Q_i^r$  определялась по формуле 1 [8].

$$Q_i^r = 339C^r + 1030H^r - 109(O^r - S^r) - 25W^r, \quad (1)$$

где  $C^r$ ,  $H$ ,  $O^r$ ,  $S^r$ ,  $W^r$  – содержание углерода, водорода, кислорода, серы и влаги в топливе на рабочую массу, соответственно, кДж/кг.

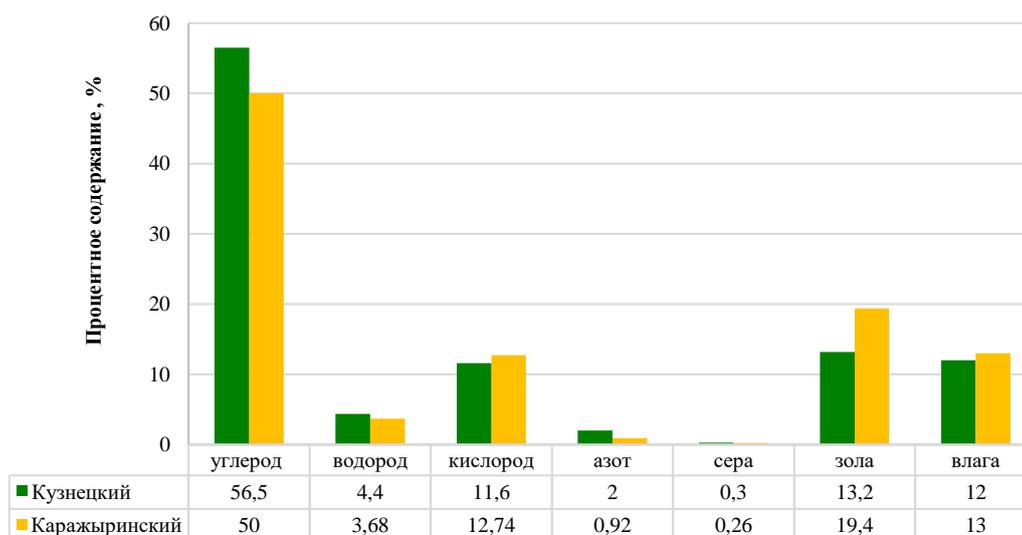


Рисунок 4. Качественный состав проектного и непроектного топлива

Низшая теплота сгорания Кузнецкого угля на рабочую массу 5291 ккал/кг. Для Каражыринского угля низшая теплота сгорания на рабочую массу составила 4551 ккал/кг. Таким образом, установлено, что ввиду меньшего содержания углерода и большего содержания золы, низшая теплота сгорания непроектного топлива ниже, чем у проектного, на 740 ккал/кг, что свидетельствует о возможности эффективного применения казахстанских углей на водогрейных котлах марки КВ-Т-116,3-150.

Для обеспечения наиболее полного сжигания непроектного топлива при применении рециркуляции дымовых газов следует стремиться к высоким показателям температуры горения топлива. На рисунке 5 представлен график изменения средней температуры горения непроектного Каражыринского угля на уровне горелок в зависимости от нагрузки котла. Установлено, что средняя температура горения непроектного топлива описывается уравнением:

$$T = 0,056D^2 - 5,8D + 1220 \quad (2)$$

Величина достоверности аппроксимации равна 1, что означает очень хорошее соответствие кривой экспериментальным данным.

Температура ядра пылеугольного факела превышает температуру плавления золы (порядка 1000 °С для угля Каражыра). При выгорании топлива зола плавится и в виде мельчайших капелек в жидком состоянии уносится с газообразными продуктами горения в конвективный газоход. Расплавленный шлак, попадая на стенки топочной камеры, зашлаковывает их и способствует ускоренному износу. При попадании на холодные конвективные поверхности нагрева

котла расплавленный шлак оседает на трубах, постепенно образуя шлаковые наросты. При этом резко возрастает сопротивление газового потока, а также ухудшается передача теплоты поверхностям нагрева.

Ввиду наличия в топочной камере котла КВ-Т-116,3-150 водогрейных ширм, обеспечивается защита стенок топки от разрушающего воздействия высокой температуры, зашлаковывания и химического взаимодействия с жидким шлаком, что в свою очередь защищает конвективные поверхности нагрева от зашлаковывания.

Для проведения исследования было выбрано четыре значения тонины помола угольной пыли (10, 20, 30, 40%). Минимальный размер частиц угольной пыли способствует более полному сжиганию топлива, что приводит к уменьшению потерь с механическим недожегом [15]. Конструктивные особенности молотковых мельниц ММТ при влажности Каражыринского угля  $W$  порядка 14% не позволяют получить тонины помола угольной пыли ниже, чем при остатке на сите  $R_{90} = 20\%$ . Исходя из вышеизложенного, следует вывод, что оптимальная тонина помола при наименьшем размере частиц топлива достигается при  $R_{90} = 20\%$ .

Для определения оптимального режима работы котельного агрегата КВ-Т-116,3-150 при сжигании непроектного Каражыринского угля определены потери тепла и коэффициент полезного действия (КПД) котла при различной теплопроизводительности. Основные технические характеристики работы котла при сжигании непроектного угля представлены в таблице 2.

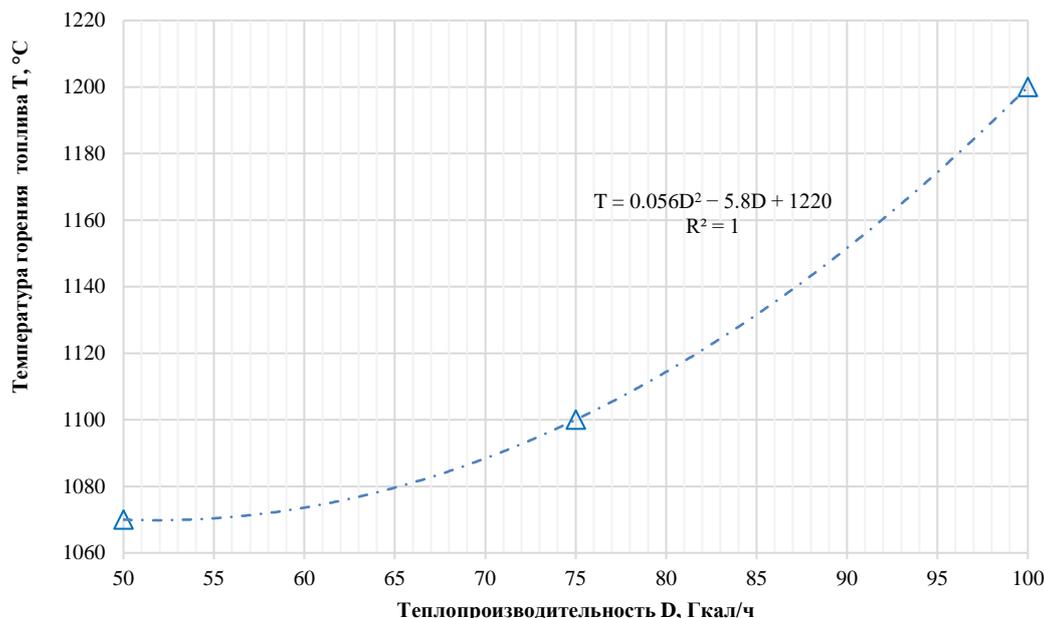


Рисунок 5. Зависимость температуры горения топлива от теплопроизводительности котла

**К ВОПРОСУ ЭФФЕКТИВНОГО СЖИГАНИЯ НЕПРОЕКТНОГО ТОПЛИВА  
УГЛЯ РАЗРЕЗА КАРАЖЫРА**

*Таблица 2. Основные технические характеристики работы котла  
в зависимости от теплопроизводительности*

Теплопроизводительность котла, Гкал/ч	50	75	80±100
Температура воздуха после воздухоподогревателя, °С	200	245	283
Температура уходящих дымовых газов, °С	141	152	156
Коэффициент избытка воздуха в топочном пространстве	1,15	1,15	1,15
Доля рециркуляции дымовых газов, %	15	15	15
Потери тепла с уходящими дымовыми газами, %	8	10	11
Потери тепла с химическим недожегом, %	5	2	0,8
Потери тепла с механическим недожегом, %	4	2,5	0,5
Потери тепла в окружающую среду, %	1	1,1	1,2
Потери тепла с физическим теплом шлака, %	0	0	0
КПД котла, %	82	84,4	86,5

Анализ данных, представленных в таблице 2, свидетельствует о том, что с ростом теплопроизводительности ввиду увеличения температуры горения топлива снижаются потери тепла с химическим и механическим недожегом топлива. Однако повышается температура уходящих дымовых газов, что влечет за собой повышение потерь тепла с уходящими дымовыми газами. Установлено что, коэффициент полезного действия котла КВ-Т-116,3-150 при сжигании непроектного Каражыринского угля, определяемый по методу обратного баланса (вычитание из 100% всех потерь тепла) с ростом теплопроизводительности повышается. Для номинальной теплопроизводительности КПД котла составил 86,5%, основные технические характеристики работы котла при данном режиме обеспечивают оптимальную работу топочно-го пространства.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Высокий интерес к тематике работы обусловлен необходимостью контроля и снижения интенсивности шлакования и загрязнения поверхностей нагрева, снижения уровня вредных выбросов, интенсификации процессов теплообмена в газоходах котла при сжигании непроектных топлив [16–24]. При изучении работы котельного агрегата проведены экспериментальные исследования факторов и условий, влияющих на эффективность работы котельного агрегата при сжигании непроектного угля разреза Каражыра и методы теоретического анализа полученных результатов.

В результате проведенных исследований получены качественные параметры работы в реальных условиях котельного агрегата при сжигании непроектного Каражыринского угля при переменной теплопроизводительности. Анализ полученных данных при сжигании непроектных углей позволит в дальнейшем разработать ряд практических рекомендаций по оптимизации работы средств очистки, установленных на котле.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Алимгазин А.Ш., Алимгазина С.Г. Перспективы применения энергосберегающих теплонасосных технологий с использованием альтернативных источников энергии на Аксуском заводе ферросплавов – филиале АО «ТНК «Казхром» // Вестник ПГУ им. С. Торайгырова, серия «Энергетика». – 2019. – № 4. – С. 35–38.
2. Khazhidinova A., Stepanova O., Yermolenko M., Kassymov A., Aldazhumanov Zh., Shayakhmetov Y., Baybalinova G., Nyssanbayeva S., Astemessova K., Turlybekova G. Influence of contamination of low-temperature heating surfaces of boiler on the intensity of convective heat exchange during the burning of non-design fuel / Heat Transfer Research. – 2022. – Volume 53, Issue 1. – P. 83–96. <https://10.1615/HeatTransRes.2021040471>
3. Добыча угля выросла на 2%, цены в рознице поднялись на 6%. <https://www.energyprom.kz/ru/a/monitoring/dobycha-uglya-vyroslo-na-2-ceny-v-roznice-podnyalis-na-6>. 14.01.2022.
4. Перспективы развития угольной отрасли в мире // <https://www.metalbulletin.ru/publications/2992>. 11.01.2023.
5. Лоншаков А.С., Шемпелев, А.Г. Опыт сжигания непроектных топлив в котлах БКЗ-210-140 / Главный энергетик. – 2015, (11–12). – С. 44–51.
6. Park, H.Y., Lee, J.E., Kim, H.H., Park, S., Baek, S.H., Ye, I., and Ryu, C., Thermal Resistance by Slagging and Its Relationship with Ash Properties for Six Coal Blends in a Commercial Coal-Fired Boiler // Fuel. – 2019. – Vol. 235. – P. 1377–1386.
7. Надырова А.Р., Степанова О.А., Ермоленко М.В., Увалиев А.К. Исследование эффективности работы котельного агрегата КВ-Т-116,3-150 // Вестник ГУ имени Шакарима города Семей. – 2017, – Т. 1. № 1 (77). – С. 11–16.
8. ГОСТ 147-95. (ИСО 1928-76) Межгосударственный стандарт. Топливо твердое. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания.
9. ГОСТ 2408.1-95. (ИСО 625-75) Межгосударственный стандарт. Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода.
10. ГОСТ 8606-93. (ИСО 334-92) Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка.

- ГОСТ 9516-92. (ИСО 331-83) Межгосударственный стандарт. Уголь. Метод прямого весового определения влаги в аналитической пробе.
- ГОСТ 10742-71. Межгосударственный стандарт. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний.
- ГОСТ 11022-95. (ИСО 1171-81) Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности.
- URL: <https://proza.ru/2022/09/10/1221> (дата обращения: 02.04.2023).
- Степанова О.А., Ермоленко М.В., Золотов А.Д. Определение оптимальной тонкости помола угля с целью наиболее эффективного сжигания топлива / Технические науки/5. Энергетика. URL: [http://www.rusnauka.com/29\\_DWS\\_2009/Tecnic/53509.doc.htm](http://www.rusnauka.com/29_DWS_2009/Tecnic/53509.doc.htm).
- Гиль А.В., Старченко А.В., Загорин А.С. Применение численного моделирования топочных процессов для практики перевода котлов на непроектное топливо: монография. – Томск: СТУ, 2011. – 181 с.
- Табакаев Р.Б., Казаков А.В., Загорин А.С. Перспективность низкосортных топлив Томской области для теплотехнологического использования // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 4. – С. 41–46.
- Мальцев К.И., Гиль А.В. Анализ возможностей перевода БКЗ-220-100Ф на непроектное топливо // Современные тенденции котлостроения: мат. II межд. н.-п. конф. студ. и мол. уч. / Алт. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2018. – С. 84–91.
- Эксплуатация ТЭС: учебное пособие (для студентов высших учебных заведений специальности «Теплоэнергетика») / А.М. Достияров, А.А. Кибарин, Г.М. Тютеебаева, Г.С. Катранова. – М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2020 – 154 с.
- Супранов В.М., Изюмов М.А., Росляков П.В. Исследование возможности работы котла ТПЕ-208 энергоблока №1 Смоленской ГРЭС на непроектных углях // Теплоэнергетика. – 2011. № 1. – С. 44–54.
- Истягина Е.Б., Молоков С.Е. Технологический процесс перевода котельной на альтернативное топливо // Образовательные ресурсы и технологии. 2016. №2 (14). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologicheskij-protsess-perevoda-kotelnoy-na-alternativnoe-toplivo> (дата обращения: 06.03.2023).
- Скворцов Д.С. Реконструкция котельной в связи с переходом на другой вид топлива // Мат. VIII Межд. студ. научн. конф. «Студенческий научный форум» URL: <https://scienceforum.ru/2016/article/2016029452> (дата обращения: 06.03.2023).
- Кузнецов Н.В., Митор В.В., Дубовский И.Е. Тепловой расчет котельных агрегатов. Нормативный метод / – М.: Энергия, 1973. – 296 с.
- Белоусов В.Н., Смородин С.Н., Цимбал В.Д. Топливо и процессы горения в теплоэнергетических установках: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2020. Часть 2. – 152 с. – ISBN 978-5-91646-211-6.

## REFERENCES

- Alimgazin A.Sh., Alimgazina S.G. Perspektivy primeneniya energosberegayushchikh teplonasosnykh tekhnologiy s ispol'zovaniem al'ternativnykh istochnikov energii na Aksuskom zavode ferrosplavov – filiale AO «TNK «Kazkhrom» // Vestnik PGU im. S. Toraygyrova, seriya «Energetika». – 2019. – No. 4. – P. 35–38.
- Khazhidinova A., Stepanova O., Yermolenko M., Kassymov A., Aldazhumanov Zh., Shayakhmetov Y., Baybalinova G., Nyssanbayeva S., Astemessova K., Turlybekova G. Influence of contamination of low-temperature heating surfaces of boiler on the intensity of convective heat exchange during the burning of non-design fuel / Heat Transfer Research. – 2022. – Volume 53, Issue 1. – P. 83–96. <https://10.1615/HeatTransRes.2021040471>
- Dobycha uglya vyroslo na 2%, tseny v roznitse podnyalis' na 6%. <https://www.energyprom.kz/ru/a/monitoring/dobycha-uglya-vyroslo-na-2-ceny-v-roznice-podnyalis-na-6.14.01.2022>.
- Perspektivy razvitiya ugol'noy otrasli v mire // <https://www.metabulletin.ru/publications/2992.11.01.2023>.
- Lonshakov A.S., Shempelev, A.G. Opyt szhiganiya neproektnykh topliv v kotlakh BKZ-210-140 / Glavnyy energetik. – 2015, (11–12). – P. 44–51.
- Park, H.Y., Lee, J.E., Kim, H.H., Park, S., Baek, S.H., Ye, I., and Ryu, C., Thermal Resistance by Slagging and Its Relationship with Ash Properties for Six Coal Blends in a Commercial Coal-Fired Boiler // Fuel. – 2019. – Vol. 235. – P. 1377–1386.
- Nadyrova A.R., Stepanova O.A., Ermolenko M.V., Uvaliev A.K. Issledovanie effektivnosti raboty kotel'nogo agregata KV-T-116,3-150 // Vestnik GU imeni Shakarima goroda Semey. – 2017, – T. 1. No. 1 (77). – P. 11–16.
- GOST 147-95. (ISO 1928-76) Mezghosudarstvennyy standart. Toplivo tverdoe. Metod opredeleniya vysshey teploty sgoraniya i vychislenie nizshey teploty sgoraniya.
- GOST 2408.1-95. (ISO 625-75) Mezghosudarstvennyy standart. Toplivo tverdoe. Metody opredeleniya ugleroda i vodoroda.
- GOST 8606-93. (ISO 334-92) Mezghosudarstvennyy standart. Toplivo tverdoe mineral'noe. Opredelenie obshchey sery. Metod Eshka.
- GOST 9516-92. (ISO 331-83) Mezghosudarstvennyy standart. Ugol'. Metod pryamogo vesovogo opredeleniya vlagi v analiticheskoy probe.
- GOST 10742-71. Mezghosudarstvennyy standart. Ugli burye, kamennye, antratsit, goryuchie slantsy i ugol'nye brikety. Metody otbora i podgotovki prob dlya laboratornykh ispytaniy.
- GOST 11022-95. (ISO 1171-81) Mezghosudarstvennyy standart. Toplivo tverdoe mineral'noe. Metody opredeleniya zol'nosti.
- URL: <https://proza.ru/2022/09/10/1221> (дата обращения: 02.04.2023).
- Stepanova O.A., Ermolenko M.V., Zolotov A.D. Opredelenie optimal'noy tonkosti pomola uglya s tsel'yu naibolee effektivnogo szhiganiya topliva / Tekhnicheskie nauki/5. Energetika. URL: [http://www.rusnauka.com/29\\_DWS\\_2009/Tecnic/53509.doc.htm](http://www.rusnauka.com/29_DWS_2009/Tecnic/53509.doc.htm).

16. Gil' A.V., Starchenko A.V., Zavorin A.S. Primenenie chislennogo modelirovaniya topochnykh protsessov dlya praktiki perevoda kotlov na neproektnoe toplivo: monografiya. – Tomsk: STT, 2011. – 181 p.
17. Tabakaev R.B., Kazakov A.V., Zavorin A.S. Perspektivnost' nizkosortnykh topliv Tomskoy oblasti dlya teplotekhnologicheskogo ispol'zovaniya // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. – 2013. – Т. 323. – No. 4. – P. 41–46.
18. Mal'tsev K.I., Gil' A.V. Analiz vozmozhnostey perevoda BKZ-220-100F na neproektnoe toplivo // Sovremennye tendentsii kotlostroeniya : mat. II mezhd. n.-p. konf. stud. i mol. uch. / Alt. gos. tekhn. un-t im. I. I. Polzunova. – Barnaul: Izd-vo AltGTU, 2018. – P. 84–91.
19. Ekspluatatsiya TES: uchebnoe posobie (dlya studentov vysshikh uchebnykh zavedeniy spetsial'nosti «Теплоэнергетика») / А.М. Достияров, А.А. Кибарин, G.M. Tyutebaeva, G.S. Katranova. – М.: Izdatel'skiy dom Akademii Estestvoznaniya, 2020 – 154 p.
20. Supranov V.M., Izyumov M.A., Roslyakov P.V. Issledovanie vozmozhnosti raboty kotla TPE-208 energobloka №1 Smolenskoй GRES na neproektnykh uglyakh // Teploenergetika. – 2011. No. 1. – P. 44–54.
21. Istyagina E.B., Molokov S.E. Tekhnologicheskii protsess perevoda kotel'noy na al'ternativnoe toplivo // Obrazovatel'nye resursy i tekhnologii. 2016. №2 (14). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologicheskii-protsess-perevoda-kotelnoy-na-al'ternativnoe-toplivo> (data obrashcheniya: 06.03.2023).
22. Skvortsov D.S. Rekonstruktsiya kotel'noy v svyazi s perekhodom na drugoy vid topliva // Mat. VIII Mezhd. stud. nauchn. konf. «Студенческий научный форум» URL: <https://scienceforum.ru/2016/article/2016029452> (data obrashcheniya: 06.03.2023).
23. Kuznetsov N.V., Mitor V.V., Dubovskiy I.E. Teplovoy raschet kotel'nykh agregatov. Normativnyy metod / – Moscow: Energiya, 1973. – 296 p.
24. Belousov V.N., Smorodin S.N., Tsimbal V.D. Toplivo i protsessy goreniya v teploenergeticheskikh ustanovkakh: uchebnoe posobie / VShTE SPbGUPTD. – SPb., 2020. Part 2. – 152 p. – ISBN 978-5-91646-211-6.

## ҚАРАЖЫРА КӨМІР ҚИМАСЫНЫҢ ЖОБАЛАНБАҒАН ОТЫНДЫ ТИІМДІ ЖАҒУ МӘСЕЛЕСІНЕ

**А. Р. Хажидинова<sup>1\*</sup>, О. А. Степанова<sup>1</sup>, М. В. Ермоленко<sup>1</sup>, А. С. Хажидинов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КеАҚ, Семей, Қазақстан

<sup>2</sup> Абай облысы денсаулық сақтау басқармасының «Ядролық медицина және онкология орталығы» ШЖҚ КМК, Семей, Қазақстан

\* Байланыс үшін E-mail: [nadyrova.akbota@mail.ru](mailto:nadyrova.akbota@mail.ru)

Жұмыстың мақсаты жобаланбаған Қаражыра көмірін тиімді жағуды қамтамасыз ету үшін қазандық агрегатын пайдаланудың режимдік жағдайларын белгілеу болып табылады. Қазандық жұмысының тиімділігін айқындайтын негізгі факторлары: жағылатын отынның сапалық құрамы, минералдық бөлігінің отын жану процесінде өзгеруі, отынның жану температурасы, жоғары температураның минералды бөлігіне әсер ету ұзақтығы, отынды жағу дұрыс ұйымдастырылған тәсілі мен жану камерасының конструкциялық ерекшеліктері болып табылады. Алға қойылған мақсатқа жету үшін Семей қаласының ЖЭО-1 КВ-Т-116,3-150 маркалы қазандықта Қаражыра қимасының жобаланбаған көмірін жағу мысалында қазандықтың жұмысына кешенді зерттеу жүргізу қажет. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде ауыспалы жылу өнімдеу жағдайда жобаланбаған Қаражыра көмірін жағу кезінде қазандық агрегатының нақты жағдайындағы жұмыстың сапалық параметрлері алынды. Жобаланбаған көмірді жағу кезінде алынған деректерді талдау болашақта қазандықта орнатылған тазалау құралдарының жұмысын оңтайландыру бойынша бірқатар практикалық ұсыныстар жасауға мүмкіндік береді.

**Түйін сөздер:** қазандық агрегаты, жобаланбаған отын, зерттеу, жану кеңістігі, пайдалы әсер коэффициенті.

## ON THE ISSUE OF EFFICIENT COMBUSTION OF NON-DESIGN COAL KARAZHYRA

**A. R. Khazhidinova<sup>1\*</sup>, O. A. Stepanova<sup>1</sup>, M. V. Yermolenko<sup>1</sup>, A. S. Khazhidinov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> "Shakarim University" NCJSC, Semey, Kazakhstan

<sup>2</sup> MSE REM "Center of Nuclear Medicine and Oncology"  
Department of Healthcare of Abai Region, Semey, Kazakhstan

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

The purpose of this work is to establish the operating conditions of the boiler unit to ensure efficient combustion of non-design Karazhyra coal. The main factors determining the efficiency of the boiler unit are the qualitative composition of the fuel being burned, the behavior of the mineral part of the fuel during combustion, the level of the fuel combustion temperature, the duration of the interaction of high temperatures on the mineral part, the properly organized method of

fuel combustion and the design features of the combustion chamber. To achieve this goal, it is necessary to conduct a comprehensive study of the boiler operation using the example of burning non-design coal from the Karazhyra mine in a KV-T-116.3 -150 TEC-1 boiler in Semey. As a result of the conducted research, qualitative parameters of operation in real conditions of the boiler unit during the combustion of non-design Karazhyra coal with variable heat output were obtained. The analysis of the data obtained during the combustion of non-design coals will allow us to further develop a number of practical recommendations for optimizing the operation of cleaning agents installed on the boiler.

**Keywords:** boiler unit, non-design fuel, research, furnace space, efficiency.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-66-73>

УДК 538.915

## FIRST-PRINCIPLES STUDIES OF $X_2\text{FeSi}$ HEUSLER ALLOYS

N. A. Merali<sup>1</sup>, N. S. Soltanbek<sup>1</sup>, F. U. Abuova<sup>1</sup>, T. M. Inerbaev<sup>1,2</sup>, S. A. Nurkenov<sup>1,3</sup>, A. U. Abuova<sup>1\*</sup>

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

<sup>2</sup> Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup> Astana International University, Astana, Kazakhstan

\* E-mail for contacts: aisulu-us1980@yandex.kz

The characteristics related to electricity and magnetism in Heusler alloys with both full ( $L2_1$ ) and inverse ( $XA$ ) structures  $X_2\text{FeSi}$  ( $X = \text{Mn}, \text{V}$ ) have been studied within the framework of the Density Functional Theory. Three different methods, namely LDA, GGA, and SCAN, were used to perform calculations. The aim was to investigate the energy stability of the  $L2_1$  and  $XA$  structures for these compositions. The findings revealed that the  $XA$  structure is energetically stable for both structures. The choice of functional is indicated does not have a qualitative effect on the energy stability of the phases. Based on calculations, it was found that meta-GGA (SCAN) more accurately describes the electronic properties of these alloys. In the process of the calculations, it was found that these compounds are semimetals. An analysis was conducted from a local environment perspective to investigate and understand the reasons behind the semi-metallic band gap and the variations in electronic and magnetic properties observed in Heusler compounds. Calculations also showed that the magnetic moment  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  for both structures was  $1.99 \mu_B/\text{f.u.}$  With regard to  $\text{V}_2\text{FeSi}$ ,  $\mu = 2.00 \mu_B/\text{f.u.}$  for structure  $XA$  and  $\mu = 2.37 \mu_B/\text{f.u.}$  for structure  $L2_1$ . These calculations are consistent with the Slater-Pauling rule for the  $XA$  structure.

**Keywords:** Heusler alloys, DFT study, magnetic properties.

### INTRODUCTION

Heusler compounds with a face centered cubic (*fcc*) structure attract much attention is paid because of their possible use in microelectronics and spintronics. Certain Heusler compounds exhibit high structural stability and 100% spin polarization, and are classified as semimetals [1]. Previous studies have investigated the electronic, magnetic, and structural properties of various Heusler compounds using both first-principle calculations based on DFT (Density Functional Theory) and experimental methods. These studies are cited in references [2–8]. Heusler alloys crystallize in two possible structures:  $L2_1$  (spatial symmetry group  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) and  $XA$  (spatial symmetry group  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ ). Interest in these compounds is not least because of the fact that the properties of complete Heusler alloys strongly depend on their structure and composition.  $\text{Mn}_2\text{FeX}$  ( $X = \text{Al}, \text{Si}$ ) compounds in  $L2_1$ ,  $XA$  structures were studied by DFT + GGA methods in a number of works [9, 10].

The cubic phase of  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  was synthesized by annealing [11–13]. It is shown that  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  crystallizes into an inverse  $XA$  structure. Recent works [7, 14] also report that  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  adopts a cubic inverse-heusler ( $XA$ ) structure. Calculations with Density Functional Theory [9–11] have shown that the  $XA$  structure of  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  is a semimetal with a total magnetic moment of  $2 \mu_B$ . Thus, it is assumed that Heusler compounds with transition metals can exhibit special properties, such as semimetallicity, both in the  $L2_1$  structure and in the  $XA$  structure, depending on the chemical structure.

In the work [15] explains the appearance of semimetallic properties of  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  ( $XA$ ,  $L2_1$  structures) with the behavior of  $t_{2g}$  electrons of transition metal

atoms, where the delocalization of these electrons leads to a strong decrease in the semimetallic band gap.

Recent X-ray diffraction analyses were conducted on  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$ , a triple Heusler alloy that was synthesized. The results revealed that, at room temperature, the prepared samples had an uneven magnetic structure characterized by a dominance of paramagnetic phases, and a minor ferro/ferrimagnetic contribution was identified along the magnetization curves [16].

The compositional dependences from magnetic exchange interactions for the cubic phase  $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$  Heusler alloy, where  $0.0 < x < 1.0$ , were obtained by first-principles calculations and demonstrated that nearest neighbors of Fe-Fe represent a strong ferromagnetic bond [17].

In the literature [18], it was presented that the replacement of Mn by Fe in Heusler alloys ( $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ) $_2\text{VSi}$  at a concentration of  $x = 0.5$  become semimetals and, consequently, non-magnetic.

Existing studies give an idea of the useful properties and prospects of  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  Heusler alloys [7, 8]. However, in such studies, only one of the possible structures of Heusler alloys was mainly considered. Comparing the characteristics of certain Heusler alloys in both  $L2_1$  and  $XA$  structures is important. Thus, the aim of this study is to conduct a comparative analysis of  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and  $\text{V}_2\text{FeSi}$  Heusler compounds in both inverse ( $XA$ ) and full ( $L2_1$ ) structures to identify the factors responsible for the formation of diverse magnetic, structural, and electronic properties. Additionally, the study will explore the impact of three different functionals, namely LDA, GGA, and meta-GGA, on the properties of Heusler alloys.

## METHODOLOGY

Density functional calculations of the electronic structure were performed using the VASP program code, employing a plane wave basis. The method of projection attached waves (projector augmented wave – PAW) was used [19]. The LDA [20, 21], the GGA in the case of the PBE [22], and the SCAN [23] meta-GGA [24] are used for comparative studies. In the calculations for all cases, the cutoff of the basic plane wave of 700 eV was used. To integrate the Brillouin zone in the inverse space, the Monkhorst-Pack scheme with a density of  $4 \times 4 \times 4$  was used. These parameters provided good compliance in total energy. For the calculations, the convergence resistance was chosen as the total energy difference in the range of  $10^{-7}$  eV/atom. The given electronic configurations were for pseudopotentials: Mn ( $3d^6 4s^1$ ), Fe ( $3d^6 4s^2$ ), V ( $3d^4 4s^1$ ), Si ( $3s^2 3p^2$ ), respectively.

### 1. STRUCTURAL PROPERTIES

Heusler alloys with the chemical formula  $X_2YZ$  (where X and Y are transition metal atoms, and Z is a valence atom of s-p type) are characterized by a cubic structure similar to  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , consisting of four interlocking *fcc* sublattices, denoted as A, B, C, and D. The coordinates of these sublattices are (0,0,0), (0.25, 0.25, 0.25), (0.5, 0.5, 0.5), and (0.75, 0.75, 0.75). X atoms are arranged in the same way in sublattices A and C and atoms Y and Z occupied B and D, respectively. The reverse structure of the Heusler alloy also crystallizes with  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  type structure, while  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  is known for the full structure. The main difference from regular Heusler compounds with the  $L_{21}$  structure is the mutual exchange between X in position C and Y in position B. Studied structural models are presented in Figure 1.

Generally, the unit cell contains 4 structural units  $X_2YZ$ . The location of atoms and their coordinates were discussed in our previous articles [10].

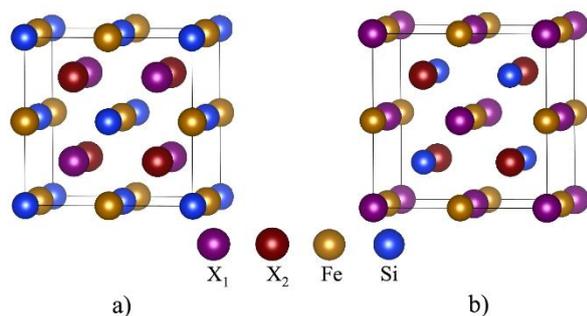


Figure 1. Crystal structure of Heusler compounds.  
a) Regular structure ( $L_{21}$ ) and b) inverse structure (XA).  
 $X_2\text{FeSi}$  ( $X = \text{Mn}, \text{V}$ )

The calculations have shown that all three functions give qualitatively the same energy ratios. For both  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and  $\text{V}_2\text{FeSi}$ , the energetically more advantageous phase is XA. LDA, GGA and SCAN calculations give  $\Delta H$  equal to  $-1.5087$  ( $-1.8907$ ) eV,

$-1.3836$  ( $-1.5226$ ) eV, and  $-1.9829$  ( $-1.6319$ ) eV, respectively, for  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  ( $\text{V}_2\text{FeSi}$ ) structures. The calculated enthalpy of formation has a negative value, which indicates the possibility of  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and  $\text{V}_2\text{FeSi}$  formation in the experiment.

The enthalpy of formation was determined using the formula:

$$\begin{aligned} \Delta H (\text{Mn}_2\text{FeSi} / \text{V}_2\text{FeSi}) &= \\ &= [H (\text{Mn}_2\text{FeSi} / \text{V}_2\text{FeSi}) - \\ &\quad - 2H (\text{Mn}) + H (\text{Fe}) + H (\text{Si})] / N, \end{aligned} \quad (1)$$

where  $H(\text{Mn}_2\text{FeSi}/\text{V}_2\text{FeSi})$ ,  $H(\text{Mn})$ ,  $H(\text{Fe})$  and  $H(\text{Si})$  are the calculated enthalpies of the Heusler alloy and the elements Mn, Fe and Si, respectively, N is the number of structural units in the unit cell.

In the case  $\text{V}_2\text{FeSi}$ , the  $L_{21}$  structure is most favorable in SCAN-based calculations, and for LDA and GGA, this structure is less favorable, whereas in  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$ , the inverse structure is lower in energy in all calculations (Table 1). This aligns with the existing experimental data [7].

Table 1. Calculated ground state energies and formation enthalpies of  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and  $\text{V}_2\text{FeSi}$

Atoms	Structure	Type of functional	Formation enthalpy $H_{cp}$ (eV/cell)	Energy(eV)
$\text{Mn}_2\text{FeSi}$	XA	LDA	-1.5087	-148.4113
$\text{Mn}_2\text{FeSi}$	$L_{21}$	LDA	-1.1648	-147.0356
$\text{V}_2\text{FeSi}$	XA	LDA	-1.8907	-147.1947
$\text{V}_2\text{FeSi}$	$L_{21}$	LDA	-1.2529	-144.6431
$\text{Mn}_2\text{FeSi}$	XA	GGA	-1.3835	-132.1324
$\text{Mn}_2\text{FeSi}$	$L_{21}$	GGA	-0.9690	-130.4259
$\text{V}_2\text{FeSi}$	XA	GGA	-1.5226	-131.5246
$\text{V}_2\text{FeSi}$	$L_{21}$	GGA	-0.7436	-128.4368
$\text{Mn}_2\text{FeSi}$	XA	SCAN	-1.9829	-132.4391
$\text{Mn}_2\text{FeSi}$	$L_{21}$	SCAN	-1.3124	-131.0985
$\text{V}_2\text{FeSi}$	XA	SCAN	-1.6319	-123.9251
$\text{V}_2\text{FeSi}$	$L_{21}$	SCAN	-1.3275	-128.3164

### 2. MAGNETIC PROPERTIES

Table 2 displays the equilibrium lattice parameters and magnetic moments of  $\text{V}_2\text{FeSi}$  and  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  in both regular and inverse structures. It is observed that these compounds adopt different structures. The atomic magnetic moment (ASM) values for the various types of atoms in  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and  $\text{V}_2\text{FeSi}$  Heusler alloys in  $L_{21}$  and XA structures are in good agreement with previously reported literature data.

The magnetic properties of the different crystal structures in  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  Heusler alloy are determined by the presence of two types of Mn atoms oriented in the opposite direction of the magnetic moment in the X-type lattice. Table 2 displays the calculated total magnetic moments of the lattices.

Table 2. The lattice parameters ( $\text{\AA}$ ) and total magnetic moments ( $\mu_B$ ) of  $Mn_2FeSi$  and  $V_2FeSi$  Heusler alloys of regular and inverse structures, as well as magnetic moments ( $\mu_B$ ) of individual atoms, are calculated based on the SCAN, GGA and LDA functionals. In parentheses are the previously calculated theoretical values of the lattice parameter and the total magnetic moments and magnetic moments of individual atoms. Due to the Slater-Pauling rule [25], the total magnetic moment is  $2 \mu_B$  for  $Mn_2FeSi$  and  $V_2FeSi$ .

Compounds	Structure	Type of functional	Lattice parameter	A-site atom $\mu_B$	B-site atom $\mu_B$	C-site atom $\mu_B$	D-site, Si atom $\mu_B$	Total $\mu_B$
$Mn_2FeSi$	XA	SCAN	5.617 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>1</sub> -2.012 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>2</sub> 2.961 <sup>(a)</sup>	Fe 1.039 <sup>(a)</sup>	0.012 <sup>(a)</sup>	1.99 <sup>(a)</sup>
	$L_{21}$	SCAN	5.538 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>1</sub> -0.271 <sup>(a)</sup>	Fe 2.495 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>2</sub> -0.271 <sup>(a)</sup>	0.041 <sup>(a)</sup>	1.99 <sup>(a)</sup>
	$L_{21}$	SCAN	5.54 <sup>(b)</sup>	Mn <sub>1</sub> -0.32 <sup>(b)</sup>	Fe 2.52 <sup>(b)</sup>	Mn <sub>2</sub> -0.32 <sup>(b)</sup>		2.00 <sup>(b)</sup>
	$L_{21}$		5.60 <sup>(c)</sup>	Mn <sub>1</sub> -0.78 <sup>(c)</sup>	Fe 0.33 <sup>(c)</sup>	Mn <sub>2</sub> 2.48 <sup>(c)</sup>	-0.02 <sup>(c)</sup>	2.01 <sup>(c)</sup>
	XA	GGA	5.599 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>1</sub> -0.777 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>2</sub> 2.371 <sup>(a)</sup>	Fe 0.365 <sup>(a)</sup>	0.011 <sup>(a)</sup>	1.96 <sup>(a)</sup>
	$L_{21}$	GGA	5.594 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>1</sub> 0.061 <sup>(a)</sup>	Fe 2.106 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>2</sub> 0.061 <sup>(a)</sup>	0.026 <sup>(a)</sup>	2.25 <sup>(a)</sup>
	XA	LDA	5.477 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>1</sub> -0.346 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>2</sub> 1.999 <sup>(a)</sup>	Fe 0.300 <sup>(a)</sup>	0.008 <sup>(a)</sup>	1.96 <sup>(a)</sup>
	$L_{21}$	LDA	5.483 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>1</sub> 0.090 <sup>(a)</sup>	Fe 1.807 <sup>(a)</sup>	Mn <sub>2</sub> 0.090 <sup>(a)</sup>	0.028 <sup>(a)</sup>	2.01 <sup>(a)</sup>
	$V_2FeSi$	XA	SCAN	5.748 <sup>(a)</sup>	V <sub>1</sub> -0.700 <sup>(a)</sup>	V <sub>2</sub> 1.721 <sup>(a)</sup>	Fe 1.074 <sup>(a)</sup>	-0.056 <sup>(a)</sup>
$L_{21}$		SCAN	5.805 <sup>(a)</sup>	V <sub>1</sub> 0.133 <sup>(a)</sup>	Fe 2.081 <sup>(a)</sup>	V <sub>2</sub> 0.133 <sup>(a)</sup>	0.025 <sup>(a)</sup>	2.37 <sup>(a)</sup>
$L_{21}$			5.80 <sup>(c)</sup>	V <sub>1</sub> 0.45 <sup>(c)</sup>	Fe -0.093 <sup>(c)</sup>		0.05 <sup>(c)</sup>	1.99 <sup>(c)</sup>
XA		GGA	5.782 <sup>(a)</sup>	V <sub>1</sub> 1.440 <sup>(a)</sup>	V <sub>2</sub> -0.331 <sup>(a)</sup>	Fe 0.894 <sup>(a)</sup>	-0.019 <sup>(a)</sup>	1.98 <sup>(a)</sup>
$L_{21}$		GGA	5.853 <sup>(a)</sup>	V <sub>1</sub> 0.081 <sup>(a)</sup>	Fe 2.025 <sup>(a)</sup>	V <sub>2</sub> 0.081 <sup>(a)</sup>	0.038 <sup>a</sup>	2.22 <sup>(a)</sup>
XA		LDA	5.748 <sup>(a)</sup>	V <sub>1</sub> 0.394 <sup>(a)</sup>	V <sub>2</sub> -0.046 <sup>(a)</sup>	Fe 0.254 <sup>(a)</sup>	-0.001 <sup>(a)</sup>	0.60 <sup>(a)</sup>
$L_{21}$		LDA	5.805 <sup>(a)</sup>	V <sub>1</sub> 0.003 <sup>(a)</sup>	Fe 1.612 <sup>(a)</sup>	V <sub>2</sub> 0.003 <sup>a</sup>	0.042 <sup>(a)</sup>	1.66 <sup>(a)</sup>

In this work (a) – present work, (b) – theoretical data from Ref. [13], (c) – theoretical data from Ref. [26]

According to the results obtained from the SCAN and GGA-LDA calculations, the total magnetic moment of  $Mn_2FeSi$  Heusler alloys with XA and  $L_{21}$  structures are presented in Table 2, with values of (1.99, 1.96, 1.96)  $\mu_B$  and (1.99, 2.25, 2.01)  $\mu_B$ , respectively. These results follow the Slater-Pauling rule (S-P rule) [22]. However, the LDA calculation shows a slight deviation in the total magnetic moment for the XA type (1.96  $\mu_B$ ), while GGA shows a deviation for the  $L_{21}$  type (2.25  $\mu_B$ ). The S-P rule suggests that the total magnetic moment in semimetallic full Heusler compounds can be determined by the formula  $M_t = Z_t - 24$ , where  $Z_t$  is the total number of valence electrons per unit cell and  $M_t$  is the magnetic moment of the unit cell [22].

When using LDA and GGA functionals, the total magnetic moment values of the  $L_{21}$  (1.66  $\mu_B$ ) and XA (0.60  $\mu_B$ ) lattices do not comply with the Slater-Pauling rule due to the ferromagnetic coupling of V and Fe atoms. However, based on GGA, the values are  $L_{21}$  (2.22  $\mu_B$ ) and XA (1.98  $\mu_B$ ), which are consistent with the Slater-Pauling rule. In SCAN calculations, the structure of type XA (2.00  $\mu_B$ ) completely follows the Slater-Pauling rule, while type  $L_{21}$  (2.37  $\mu_B$ ) has a significant deviation.

The magnetic moments of transition metal atoms differ significantly due to their distinct local environment in both types of structures. In Heusler compounds, the magnetic state primarily depends on the position of metal atoms within the local environment. As stated in references [27, 28], the presence of transition metal atoms as the closest neighbors leads to the formation of strong  $\sigma$ -bonds between d-electrons of these atoms. However, the deviation from d-electron localization leads to a decrease in magnetic moments, which is a characteristic feature of Heusler compounds. Therefore, based on the observations of the magnetic moments of  $Mn_2FeSi$  and  $V_2FeSi$  Heusler alloys, the atoms at A- and C-positions exhibit smaller magnetic moments, while the

atom at the B-position has a larger magnetic moment in both structural types, which supports the conclusion of references [27, 28].

Figure 2 shows the correspondence of the functionals to the Slater-Pauling rule. Upon analysis of the results, it can be deduced that the functionals utilized for the  $Mn_2FeSi$  alloy yielded values in accordance with the Slater-Pauling rule. However, for the  $L_{21}$  and XA structures, the LDA and GGA functionals demonstrated deviations from the aforementioned rule. Whereas the SCAN showed more accurate data.

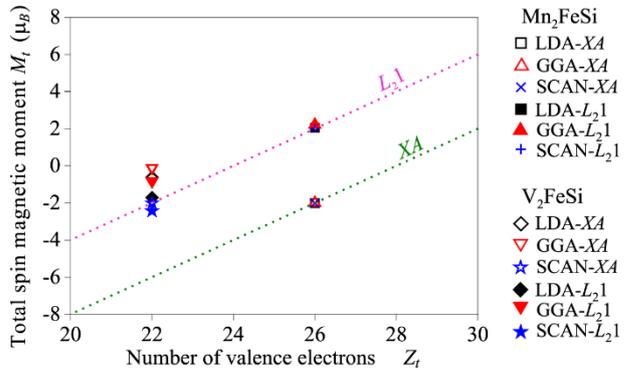


Figure 2. Correspondence of functionals LDA, GGA and SCAN to the Slater-Pauling rule

### 3. ELECTRONIC PROPERTIES

Figure 3 presents the total state densities (DOS) of  $Mn_2FeSi$  and  $V_2FeSi$  compounds in full and inverse structures, calculated in GGA approximations (blue line in Figure 3), LDA (dotted line in Figure 3) and SCAN (the red line in Fig. 3). As is known, the approximation of GGA and LDA inaccurately estimates the width of the forbidden zone, significantly underestimating its value.  $Mn_2FeSi$  in the regular structure (Figure 3b) are metals within GGA and LDA, whereas calculations based on SCAN adduce to the appearance of a small band gap of

$\sim 0.4$  eV (Figure 3b). In the inverse structure, SCAN increases the band gap from  $\sim 0.35$  eV (within GGA) to  $\sim 0.65$  eV (Figure 3a). In the GGA and LDA approximations, the  $\text{V}_2\text{FeSi}$  compound in both structures ( $L2_1$ ,  $XA$ ) exhibits a metallic character (Figure 3d). However, SCAN increases the band gap to  $\sim 0.75$  eV in the inverse structure, and the regular structure exhibits a metallic character with an almost empty spin-up channel (Figure 3c).

The obtained values of the band gap for  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  compounds obtained here are close to other results of calculations studied by means of the GGA and SCAN approximation [15]. For instance, in [15] the band gap width was obtained equal to  $\sim 0.5$  eV (within GGA) and  $\sim 1.0$  eV (within SCAN) for the inverse  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and for the regular  $0.2 \sim 0.4$  eV.

Figure 4 shows the partial densities of d-electron states for  $\text{V}_2\text{FeSi}$  and  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  in full and inverse structures. All projected DOS have pronounced peaks corresponding to the strong localization of electrons of B-position atoms.

As can be seen, the appearance of semi-metallic properties in these Heusler compounds is mostly because

of the behavior of  $t_{2g}$  electrons of transition metal atoms. In the literature [15] explains the appearance of semimetallic properties of  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  ( $XA$ ,  $L2_1$  structures) with the behavior of  $t_{2g}$  electrons of transition metal atoms, where the delocalization of these electrons leads to a strong decrease in the semimetallic band gap. Obtained SCAN calculations are in accord with the results of this literature (Figures 4e, g). Next, we will consider in more detail the predicted density of states of non-basic spin states of  $t_{2g}$  electrons of transition metals. Consider the usual connection  $\text{V}_2\text{FeSi}$  (Figure 4a). Atom V in regular  $\text{V}_2\text{FeSi}$  occupies the B-position and has a large magnetic moment and has a local environment: atom V in regular  $\text{V}_2\text{FeSi}$  have Fe as the nearest four atoms (Figure 1a). This local environment leads to a difference in the densities of electronic states, namely, in the regular  $\text{V}_2\text{FeSi}$ , the  $t_{2g}$  electrons of V atoms are delocalized in a wider energy range than the  $t_{2g}$  electrons of Mn atoms in the regular  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$ . As a result, the semi-metallic band gap in the regular  $\text{V}_2\text{FeSi}$  disappears. In the inverse  $\text{V}_2\text{FeSi}$  (Figure 4c), the situation is somewhat different.

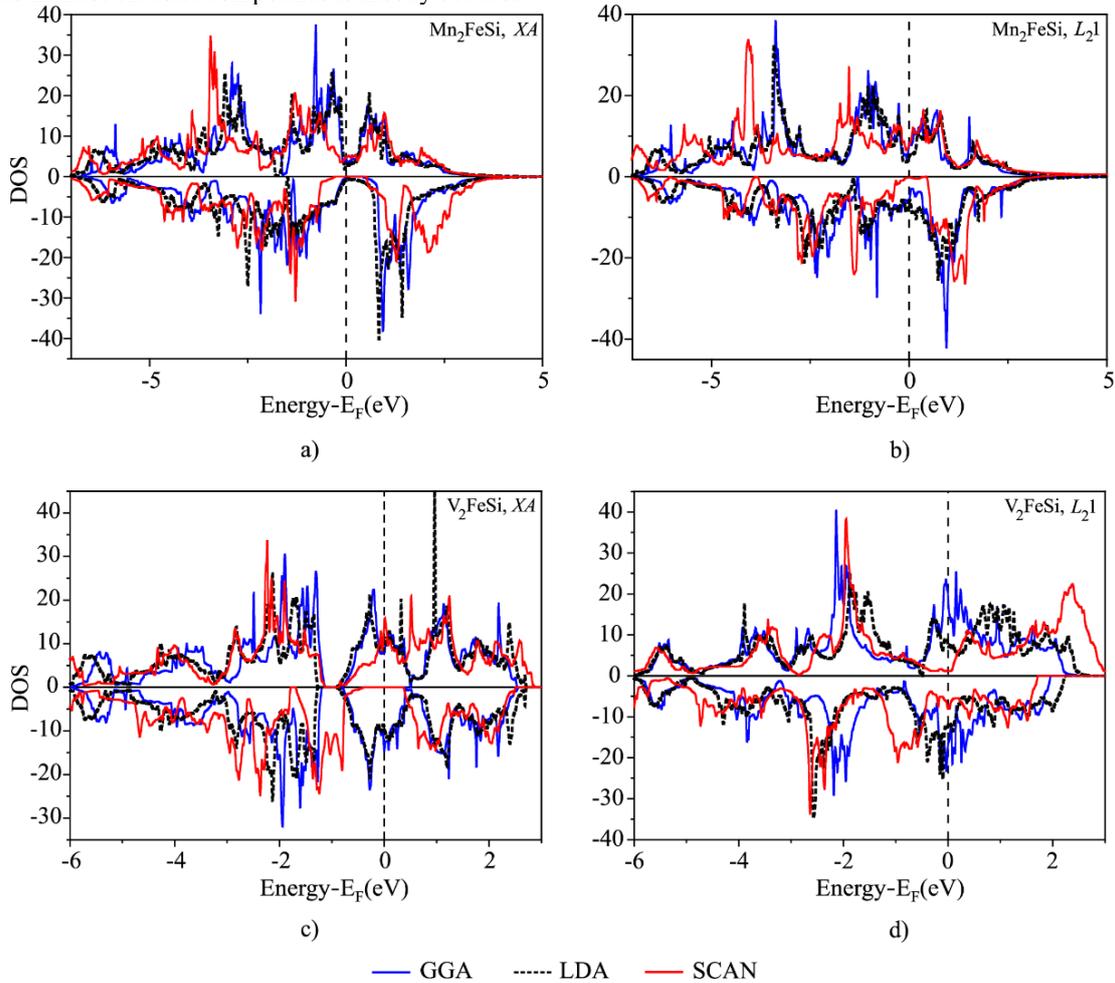


Figure 3. The graphs in (a), (b), (c), and (d) display the total density of states for  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and  $\text{V}_2\text{FeSi}$  alloys in both full and inverse structures. The red solid line shows results based on the SCAN method, the blue solid line represents GGA, and the dotted line represents LDA. The energy axis is set to zero at the Fermi energy.

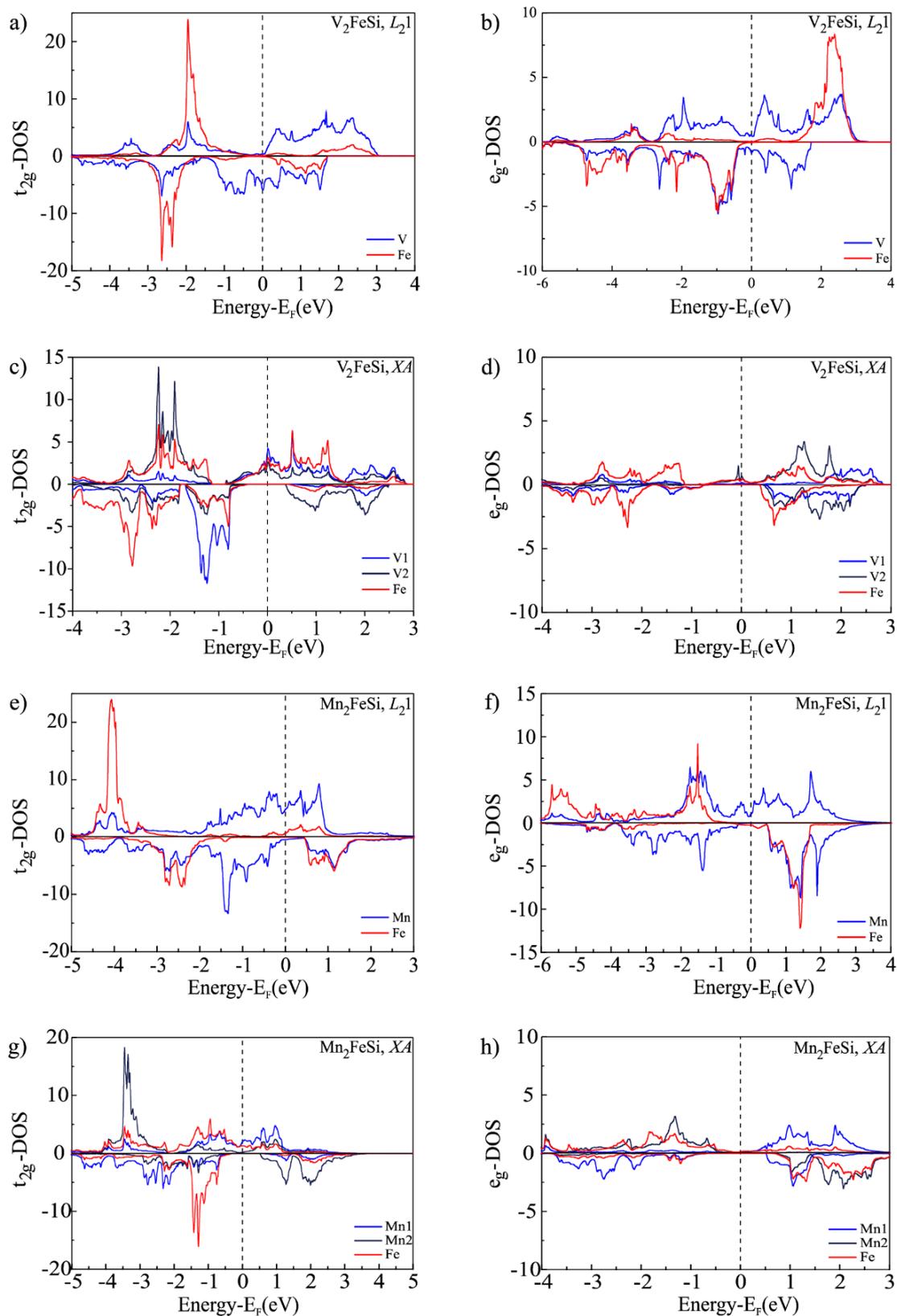


Fig. 4. The density of states of  $d$ -electrons for  $V_2\text{FeSi}$  in its regular structure (a, b), inverse structure (c, d),  $Mn_2\text{FeSi}$  in its regular structure (e, f), and inverse structure (g, h) are shown in the partial density of states. The Fermi energy is at zero on the energy axis.

The Fe atom in this case has the same local environment as in the typical  $\text{V}_2\text{FeSi}$  compound, where it is surrounded by four V atoms that are the closest neighbors. And, as in the regular compound  $\text{V}_2\text{FeSi}$ , the  $t_{2g}$  electrons of V atoms are delocalized in a wide range of energies. The shift of the delocalization region of  $t_{2g}$  electrons towards lower energies reduces the non-main spin band gap and is associated with strong hybridization of  $t_{2g}$  electrons of vanadium atoms. Vanadium atoms V1 and V2 interact only in refers to the nearest neighboring atoms around a particular atom in a crystal structure. Consequently, V2 electrons are localized at energies  $\sim -2.2 \div -1.7$  eV and the hybridization of V1 and V2  $t_{2g}$  electrons is observed in the energy range  $-2.5$  eV  $\div$   $-1.5$  eV.

That is, the bonds that appear between metal atoms affect the appearance of a semimetallic band gap. Worth bearing in mind a significant semi-metallic band gap in the alloy  $\text{V}_2\text{FeSi}$  structure XA appears only when the B-position is occupied by a V2 atom with a large magnetic moment. If the B-position is occupied by a manganese atom, then the energy gap in the non-basic spin state in the  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  alloy decreases significantly.

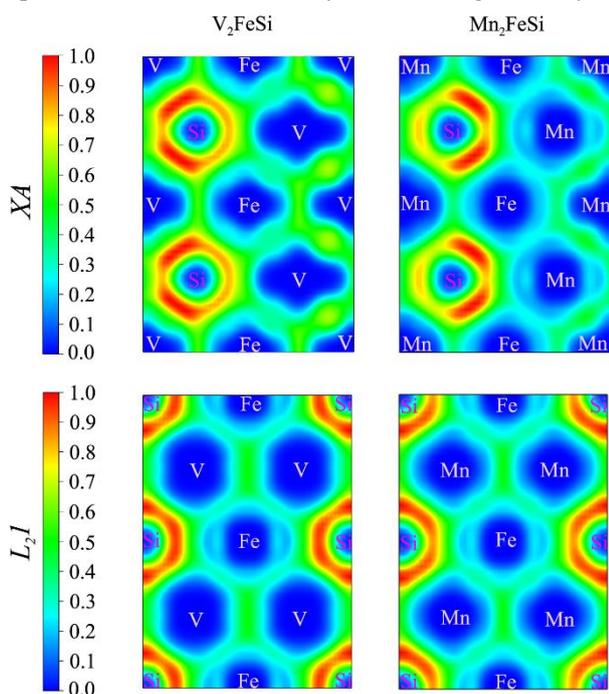


Fig. 5. ELF values were calculated for the  $L_{21}$  and XA structures of  $\text{V}_2\text{FeSi}$  and  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  in the (110) plane

Figure 5 presents the ELF projections in the plane (110) for the  $\text{V}_2\text{FeSi}$  and  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  Heusler alloys. In areas where ELF values are high the electrons become paired. In regions with higher ELF values, electrons tend to become paired, this means that in these compounds between atoms, the nature of the bond is covalent. The stability of a compound increases when the covalent bond is strengthened. However, when the degree of polarity of the covalent bond increases, it can compete

with the bond strengthening effect and lead to compound destabilization. In the case of replacing manganese atoms with vanadium in compounds, this effect was observed. High ELF values were observed near V atoms, which indicate the polarity of the covalent bond.

Replacing Mn atoms with V atoms increases the stability of the crystal lattice due to the increased covalence of chemical bonds between atoms in the alloys. However, this substitution also results in a strong polarity of the covalent bond between V atoms and their nearest neighbors, which can destabilize the crystal lattice. As a result, the final crystal compounds are a result of a compromise between these two opposing effects.

## CONCLUSION

This study aimed to investigate how the magnetic and electronic properties of  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and  $\text{V}_2\text{FeSi}$  Heusler alloys are influenced by their structure and composition, particularly by the local environment and the composition and structure of the alloys. The B-position atoms in these alloys have larger magnetic moments than the A- and C-position atoms, which is attributed to differences in their local surroundings. The researchers used three different functionals to calculate the energy stability of the  $L_{21}$  and XA structures and found that the XA structure is energetically favorable for both alloys. The meta-GGA functional (SCAN) was the most accurate in describing the electronic properties of the alloys. Both  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and  $\text{V}_2\text{FeSi}$  were found to be semimetals, with the semi-metallic band gap arising from the bonds between neighboring metal atoms. In  $\text{V}_2\text{FeSi}$ , a significant semi-metallic band gap is only present in the XA structure when the B-position is occupied by a V2 atom with a large magnetic moment.

The study also showed that the B-position atom in both structural types has a large magnetic moment, while the A and C-position atoms have smaller ones. The total magnetic moment of both  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  and  $\text{V}_2\text{FeSi}$  alloys is consistent with the Slater-Pauling rule, as revealed by the SCAN calculations.

## REFERENCES

1. M.N. Rasul, A. Javed, M.A. Khan, A. Hussain, Structural stability, mechanical, electronic and magnetic behavior of quaternary  $\text{ScNiCrX}$  ( $X = \text{Al}, \text{Ga}$ ) Heusler alloys under pressure, *Mater. Chem. Phys.* 222 (2018) 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.015>
2. A. Abada, K. Amara, S. Hiadsi, B. Amrani, First principles study of a new halfmetallic ferrimagnets Mn2-based full Heusler compounds:  $\text{Mn}_2\text{ZrSi}$  and  $\text{Mn}_2\text{ZrGe}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* 388 (2015) 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.023>
3. Y. Ze-Jin, G. Qing-He, X. Heng-Na, et al., Pressure-induced magnetic moment abnormal increase in  $\text{Mn}_2\text{FeAl}$  and non-continuing decrease in  $\text{Fe}_2\text{MnAl}$  via first principles, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017) 16522. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16735-1>
4. S. Qi, C.-H. Zhang, B. Chen, J. Shen, N. Chen, First-principles study on the ferrimagnetic half-metallic

- Mn<sub>2</sub>FeAs alloy, *J. Solid State Chem.* 225 (2015) 8–12, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.11.026>
5. S. Ahmad Khandy, J.-D. Chai, Novel half-metallic L21 structured full-Heusler compound for promising spintronic applications: a DFT-based computer simulation, *J. Magn. Mater.* (2019) 165289. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165289>
  6. F.U. Abuova, T.M. Inerbayev, A.U. Abuova, G.A. Kaptagay, N.A. Merali, N. Soltanbek // Electronic structure, magnetic properties and stability of Heusler alloys Mn<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>Z (Z = Al, Ga). *NNC RK Bulletin.* – 2020. – No. 4(84). – P. 22–29. [in rus.]
  7. Said Bakkar, *New Inverse-Heusler Materials with Potential Spintronics Applications Theses.* 2207, Southern Illinois University Carbondale, United States, 2017, p. 75.
  8. A.B. Granovskii, E.A. Soboleva, Fadeev, et al., Martensitic phase transition in magnetic thin films based on inverse Mn<sub>2</sub>FeSi Heusler alloys, *J. Exp. Theor. Phys.* 130 (1) (2020) 117–122. <https://doi.org/10.1134/s1063776119120033>
  9. Sergey V. Faleev, Yari Ferrante, Jaewoo Jeong, Mahesh G. Samant, Barbara Jones, and Stuart S. P. Parkin, Origin of the Tetragonal Ground State of Heusler Compounds, *Phys. Rev.* 7 (3) (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.034022>
  10. Abuova, F., et al., Structural, Electronic and Magnetic Properties of Mn<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>Z (Z= Ga, Al) Heusler Alloys: An Insight from DFT Study. *Magnetochemistry*, 2021. 7(12): p. 159.
  11. Abuova, A., et al., Electronic Properties and Chemical Bonding in V<sub>2</sub>FeSi and Fe<sub>2</sub>VSi Heusler Alloys. *Crystals*, 2022. 12(11): p. 1546.
  12. H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang, and H. B. Xu, Half-metallic properties for the Mn<sub>2</sub>FeZ (Z=Al, Ga, Si, Ge, Sb) Heusler alloys: A first-principles study, *Journal of Applied Physics* 103, 083908 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2903057>
  13. A. Aryal, S. Bakkar, H. Samassekou, et al., Mn<sub>2</sub>FeSi: an antiferromagnetic inverse-Heusler alloy, *J. Alloys Compd.* 823 (2020) 153770, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153770>
  14. Jianhua Ma, Jiangang He, Dipanjan Mazumdar, et al., Computational investigation of inverse Heusler compounds for spintronics applications, *Phys. Rev. B* 98 (2018), 094410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.094410>
  15. Oksana N. Draganyuk, Vyacheslav S. Zhandun\*, Natalia G. Zamkova, Half-metallicity in Fe<sub>2</sub>MnSi and Mn<sub>2</sub>FeSi Heusler compounds: A comparative ab initio study, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 271, 2021, 124897. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124897>
  16. Ondřej Životský, Kateřina Skotnicová, Tomáš Čegan, Jan Jurčica, Lucie Gembalová, František Zažímal and Ivo Szurman, Structural and Magnetic Properties of Inverse-Heusler Mn<sub>2</sub>FeSi Alloy Powder Prepared by Ball Milling, *Materials (Basel)*. 2022; 15(3): 697. <https://doi.org/10.3390/ma15030697>
  17. M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, I.A. Taranenko, S.I. Saunina, First Principles Calculations of Magnetic Exchange Parameters of Fe-Mn-Al Heusler Alloys. *Solid State Phenomena.* – 2014. – Vol. 215. – P. 131–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.215.131>
  18. I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu and B. Aktaş, Doping of Mn<sub>2</sub>VAl and Mn<sub>2</sub>VSi Heusler alloys as a route to half-metallic antiferromagnetism, *Phys. Rev. B* 75, 092407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.092407>
  19. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // *Phys. Rev.* – 1994. – V. 50, No. 24. – P. 17953–17979.
  20. P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
  21. W. Kohn and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
  22. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
  23. J. Sun, R.C. Remsing, Y. Zhang, Z. Sun, A. Ruzsinszky, H. Peng, Z. Yang, A. Paul, U. Waghmare, X. Wu, M.L. Klein, and J.P. Perdew, Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional, *Nat. Chem.* 8, 831 (2016). <https://doi.org/10.1038/nchem.2535>
  24. J. Sun, B. Xiao, Y. Fang, R. Haunschild, P. Hao, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, G.E. Scuseria, and J.P. Perdew, Density Functionals that Recognize Covalent, Metallic, and Weak Bonds, *Phys. Rev. Lett.* 111, 106401 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.106401>
  25. I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
  26. S. Skafituros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds, *Phys. Rev. B* 87, 024420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.024420>
  27. N.G. Zamkova, V.S. Zhandun, S.G. Ovchinnikov, I.S. Sandalov, Effect of local environment on moment formation in iron silicides, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 1213–1222.
  28. F.U. Abuova, T.M. Inerbaev, A.U. Abuova, G.A. Kaptagay, N.A. Merali, Structural, electronic and magnetic properties of vanadium doped Mn<sub>2</sub>CoZ(Al/Ga). *News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. al-Farabi Kazakh National University.* 5 (339), 2021 [in rus.]. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1726.79>

**$X_2\text{FeSi}$  ГЕЙСЛЕР ҚОРЫТПАЛАРЫН АЛҒАШҚЫ ПРИНЦИПТЕРДЕН ЗЕРТТЕУ****Н. А. Мерәлі<sup>1</sup>, Н. С. Солтанбек<sup>1</sup>, Ф. У. Абуова<sup>1</sup>, Т. М. Инербаев<sup>1,2</sup>, С. А. Нуркенов<sup>1,3</sup>, А. У. Абуова<sup>1\*</sup>**<sup>1</sup> «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан<sup>2</sup> Геология және минералогия институты. Соболева РАН, Новосибирск, Ресей<sup>3</sup> Астана Халықаралық Университеті, Астана, Қазақстан

\* Байланыс үшін E-mail: aisulu-us1980@yandex.kz

Тығыздық функционалы теориясының аясында  $X_2\text{FeSi}$  ( $X = \text{Mn}, \text{V}$ ) толық ( $L_{21}$ ) және кері ( $XA$ ) Гейслер қорытпаларының электрондық және магниттік қасиеттері зерттелді. Есептеулер үш түрлі функционалмен, LDA, GGA және meta-GGA, жүргізілді. Зерттеу жұмысында  $L_{21}$  және  $XA$  құрылымдары үшін энергетикалық тұрақтылығы жоғары құрылымды анықтау. Алынған мәліметтерден екі құрылым үшін де энергетикалық тұрақты екенін  $XA$  құрылымы көрсетті. Функционалды таңдау фазалардың энергетикалық тұрақтылығына әсер етпейтіні анықталды. Есептеулер негізінде meta-GGA (SCAN) қорытпалардың электрондық қасиеттерін дәлірек сипаттайтыны анықталды. Есептеулер барысында бұл қорытпалар жартылай металл екені анықталды. Гейслер қорытпаларының жартылай металл пайда болатын тыйым салынған аймақтың және электрондық және магниттік қасиеттердің өзгеруінің себептерін зерттеу және түсіну үшін локальді орта тұрғысынан талдау жүргізілді. Есептеулер сонымен қатар екі құрылым үшін  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  магниттік моменті  $1,99 \mu_B/\text{ф.б.}$  екенін көрсетті.  $\text{V}_2\text{FeSi}$  үшін.  $XA$  құрылымында  $\mu = 2,00 \mu_B/\text{ф.б.}$  және  $L_{21}$  құрылымында  $\mu = 2,37 \mu_B/\text{ф.б.}$  Бұл есептеулер  $XA$  құрылымына арналған Слейтер-Полинг ережесіне сәйкес келеді.

*Түйін сөздер:* Гейслер қорытпалары, тығыздық функционалдық теориясы, магниттік қасиеттер.

**ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА  $X_2\text{FeSi}$** **Н. А. Мерәлі<sup>1</sup>, Н. С. Солтанбек<sup>1</sup>, Ф. У. Абуова<sup>1</sup>, Т. М. Инербаев<sup>1,2</sup>, С. А. Нуркенов<sup>1,3</sup>, А. У. Абуова<sup>1\*</sup>**<sup>1</sup> НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии им. Соболева РАН, Новосибирск, Россия<sup>3</sup> Астанинский международный университет, Астана, Казахстан

\* E-mail для контактов: aisulu-us1980@yandex.kz

В рамках теории функционала плотности изучены характеристики, связанные с электричеством и магнетизмом в сплавах Гейслера как с полной ( $L_{21}$ ), так и с инверсной ( $XA$ ) структурой  $X_2\text{FeSi}$  ( $X = \text{Mn}, \text{V}$ ). Расчеты проводились на трех различных функционалах: LDA, GGA и meta-GGA. Цель состояла в том, чтобы исследовать энергетическую стабильность структур  $L_{21}$  и  $XA$  для этих композиций. Полученные данные показали, что структура  $XA$  является энергетически стабильной для обеих структур. Отмечено, что выбор функционала не оказывает существенного влияния на энергетическую устойчивость фаз. На основе расчетов было установлено, что meta-GGA (SCAN) более точно описывает электронные свойства этих сплавов. В процессе расчетов было установлено, что эти соединения являются полуметаллами. Был проведен анализ с точки зрения местной окружающей среды, чтобы исследовать и понять причины полуметаллической запрещенной зоны и изменения электронных и магнитных свойств, наблюдаемые в соединениях Гейслера. Расчеты также показали, что магнитный момент  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  для обеих структур составляет  $1,99 \mu_B/\text{ф.е.}$  Для  $\text{V}_2\text{FeSi}$   $\mu = 2,00 \mu_B/\text{ф.е.}$  для структуры  $XA$  и  $\mu = 2,37 \mu_B/\text{ф.е.}$  для структуры  $L_{21}$ . Эти расчеты согласуются с правилом Слейтера-Полинга для  $XA$ -структуры.

*Ключевые слова:* сплавы Гейслера, теория функционала плотности, магнитные свойства.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-74-81>

УДК 542.06

## NICKEL NANOCATALYST FOR HYDRODECHLORINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS

E. Shaimardan<sup>1,2</sup>, S. K. Kabdrakhmanova<sup>1\*</sup>, M. M. Beisebekov<sup>2</sup>, B. S. Selenova<sup>1</sup>,  
Zh. Imangazinova<sup>3</sup>, S. Sydykbayeva<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> *Scientific Center of Composite Materials, Almaty, Kazakhstan*

<sup>3</sup> *I. Zhansugurov Zhetysu University, Taldykorgan, Kazakhstan*

\* E-mail for contacts: sanaly33@mail.ru

Currently, nanomaterials are an important class of materials in the field of synthesis of efficient and selective catalysts with desired properties due to their unique physical and chemical properties. The presence of nanosized particles of transition metals undoubtedly improves the course of the hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) and makes it possible to reduce the content of the noble metal in the catalyst. In order to obtain active and stable heterogeneous catalysts for the neutralization of persistent organic pollutants (POPs), the correct choice of carrier and method of catalyst synthesis is required. In this work, the synthesis of a nickel nanocatalyst was carried out using the wet impregnation method for the hydrodechlorination of PCBs. Commercial activated carbon grade BAU-A was pre-modified with hydrochloric acid and used as a carrier (AC<sub>m</sub>) of the catalyst. Using modern physical and chemical methods, the main properties of the synthesized nanocatalyst were investigated. The IR spectroscopy has established that the carboxyl and carbonyl groups of AC<sub>m</sub> are the main functional groups that fix nickel in the bulk of the carrier. The nickel nanocatalyst has a developed surface, where nickel nanoparticles are deposited in micro- and mesopores of the carrier. The degree of conversion of 2,2',3,3',4-pentachlorobiphenyl is 84.21%, which indicates the catalytic activity of nickel nanocatalysts with respect to POPs.

**Keywords:** *nanocatalyst, persistent organic pollutants, polychlorinated biphenyl, nickel nanoparticles, activated carbon.*

### 1. INTRODUCTION

The halogen-containing organic compounds are widely used in many industries as target and intermediate products. Due to its high toxicity and chemical stability, a lot of halogenated organic compounds are recognized as persistent organic pollutants (POPs) and banned from usage by the World Health Organization. Also, on May 22, 2001, the Convention on persistent organic pollutants was signed in Stockholm, which aims to reduce and completely eliminate the production, usage, emissions and storage of existing stocks of POPs [1]. Kazakhstan ratified this convention by the law of the Republic of Kazakhstan dated June 7, 2007.

The stocks of surplus halogenated by-products and POPs that have been accumulated up to these days need to be disposed of in an environmentally sound manner, which necessitates the development of methods for utilizing halogenated organic substances and converting them into less hazardous compounds.

Kazakhstan ranks second after Russia in terms of the amount of POPs waste. Due to the heterogeneity of the composition of polychlorinated biphenyls (PCBs) related to POPs and the variety of methods for its disposal, it is extremely important to select, improve existing ones and develop new effective and environmentally friendly methods for the disposal of POPs in order to turn it into useful products. A large number of POPs neutralization methods have been studied [2–6], the choice of which depends on the state of aggregation of the material to be disposed of, the concentration of POPs, technological

and environmental features of the ongoing processes. The possibility of formation of dioxin-like by-products during the disposal of POPs necessitates the implementation of strict control of the technological process.

There is an increased share of studies on the processes of reductive dechlorination of PCBs due to the possibility of use new types of catalysts obtained using nanomaterials and nanotechnologies and the tightening of requirements for analytical control over the formation of by-products of polychlorinated dibenzofurans (PCDF) and dibenzodioxins (PCDD). The development of a reductive method for dechlorination of PCBs is facilitated by the search for active, selective and efficient catalysts. The monitoring of literature sources has shown that palladium-containing catalysts obtained using nanomaterials and nanotechnologies on inert carriers show the highest activity and selectivity in the reductive transformations of chlorine-containing compounds [7–11]. Selectivity depends on the type of catalyst, carrier and operating temperature. Palladium content in catalysts, in many cases  $\geq 10\%$  (by mass) [12]. The high cost of palladium contributed to the search for methods to reduce the cost of catalysts at the expense of metals with low cost characteristics.

A comparative study of the catalytic properties of palladium, platinum, and nickel deposited on a "Sibunit" carbon carrier was inserted in reductive hydrodechlorination of PCB, DDT, and triclosan under mild conditions at room temperature and a hydrogen pressure of 1 atm [13]. Hydrodechlorination of POPs with hydrogen using

various catalysts, including based on copper and nickel nanoparticles inserted on activated carbon showed good catalytic activity [14–16]. Therefore, nickel-based catalysts are no less attractive objects for PCB nanocatalysis. In addition, it should be noted that nickel-based catalysts for PCB hydrodechlorination are poorly studied.

This work is devoted to the synthesis of a nickel catalyst inserted on activated carbon modified with hydrochloric acid, also to the study of the physical, chemical properties and catalytic activity with respect to PCBs.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

### 2.1 Materials and methods

#### 2.1.1 Materials

The following reagents were used in the work: nickel nitrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,9%, Sigma Aldrich), sodium tetrahydroborate,  $\text{NaBH}_4$  (99,9%, Sigma Aldrich), sodium hydroxide  $\text{NaOH}$  (Sigma-Aldrich), Arochlor 1254 (2,2',3,3',4 – pentachlorobiphenyl) (certified solution of arochlor in hexane, concentration 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , to work in accordance to MG 4.1.1023-01). These reagents were used without further purification. The commercial charcoal of the BAU-A brand, modified according to the method [17], was used as a carrier. Hydrochloric acid,  $\text{HCl}$  (ST 11125-84, LLC MK “Magna”, Russia) was used in order to modify activated carbon.

#### 2.1.2 Preparation of catalysts

The impregnation method was used to obtain a Ni/activated carbon<sub>modified</sub> ( $\text{AC}_m$ ) (hereinafter,  $\text{Ni}/\text{AC}_m$ ) catalyst based on BAU-A grade carbon material modified according to the procedure [12–13]. In the obtained catalysts, the content of the active phase of nickel was 10 wt. % by weight of the catalyst ( $10\text{Ni}/\text{AC}_m$ ). The preparation of the catalyst was relied on the procedure [18].

### 2.2 FTIR spectroscopy

The chemical structure of the catalyst was studied by IR spectroscopy. FTIR analysis was performed on a spectrometer FTIR FT-801 (Simex, Russia), with a resolution of  $1\text{ cm}^{-1}$  and a wavelength 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  according to the standard procedure with the production of a tablet with potassium bromide in a ratio of 1/10 substances, at a temperature of 25 °C and a number of scans of 100. Before use, potassium bromide was crushed and calcined at 200 °C for 3 hours.

### 2.3 Scanning electron microscopy

The morphology and structure of the  $10\text{Ni}/\text{AC}_m$  catalyst were studied using a high-vacuum scanning electron microscope (Zeiss Auriga Crossbeam 540, Germany). The elemental composition of the carrier and catalysts was determined on an energy-dispersive particle distribution analyzer (Thermo Fisher Scientific, USA).

### 2.4 Transmission electron microscope

The sizes of nickel nanoparticles were obtained using transmission electron microscopy (TEM) (JEM 1400 JEOL, Japan) with a resolution of 0.38 nm, an accelerating voltage of 120 kV, with a high-resolution

digital camera (CCD Morada, OLYMPUS). Before TEM studies, the samples were crushed in an agate mortar, then the suspension of the alcohol solution of the samples was subjected to ultrasonic dispersion at a frequency of 44 kHz on an USDN-2T instrument (Electron, Russia), followed by fixing on a perforated carbon film deposited on a copper grid. Further, after drying measurements were taken. By statistical calculation of the particle sizes in the TEM image, the distribution and average particle size of the synthesized catalysts were determined.

### 2.5 TGA analysis

The thermal characteristic of the  $10\text{Ni}/\text{AC}_m$  catalyst was studied on a differential thermogravimetric analyzer STA449C (NETZSCH, Germany) in an argon atmosphere within the temperature range of  $30 \pm 5$ – $700 \pm 5$  °C. The heating rate was  $10 \pm 1$  °C/min. The mass of the samples was about  $20 \pm 2$  mg.

### 2.6 Adsorption porosimetry

The textural characteristic of the synthesized catalyst was determined using adsorption porosimetry (low-temperature nitrogen adsorption) on Autosorb 1 (Quantachrome Instruments, USA) and ASAP-2020 (Micromeritics, USA) devices, after preliminary vacuum for 3 hours, at a temperature of 220–250 °C for degassing samples, followed by mathematical processing of experimental data by BET and BJH.

### 2.7 Catalytic activity

The catalytic activity of the catalyst was studied in a flow reactor (Buchiglasuster, Switzerland) according to the procedure [15, 19].

### 2.8 Chromato-mass spectrometer

In order to identify the catalyst products an Agilent (GC 7890A, MS 5975C) chromato-mass spectrometer with a quadrupole mass spectrometric detector (GC-MSD) at an electron energy of 70 eV was used, using an HP-5MS quartz capillary column ( $30\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$ ); carrier was helium gas, division ratio 1:50, flow rate 1.0  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Temperature: initial 40 °C (holding 3 min), 290 °C at 10 °C/min (holding 20 min) and inlet temperature 250 °C.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Physical and chemical properties of the $10\text{Ni}/\text{AC}_m$ catalyst

Comparative IR spectra of the BAU-A carrier modified with hydrochloric acid and the  $10\text{Ni}/\text{AC}_m$  catalyst are shown in Figure 1. Shifts in the absorption bands of functional groups in the IR spectra indicate the interaction of the catalyst components. Thus, the appearance of an intense absorption band of the stretching vibration,  $872\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the  $10\text{Ni}/\text{AC}_m$  catalyst, associated with O–Ni– and the shift of the absorption band from  $1713\text{ cm}^{-1}$  to  $1558\text{ cm}^{-1}$ , indicates the fixation of nickel into the carrier through the carboxyl group  $\text{AC}_m$  (Figure 1). Also, the shift of the absorption bands from  $1166\text{ cm}^{-1}$  to  $995\text{ cm}^{-1}$  indicates the formation of the  $\text{Ni}/\text{AC}_m$  catalyst through the C=O

carbonyl functional group. Thus, according to the result of IR spectroscopy, it can be assumed that nickel ions interact with the carboxyl and carbonyl groups of the AC<sub>m</sub> carrier.

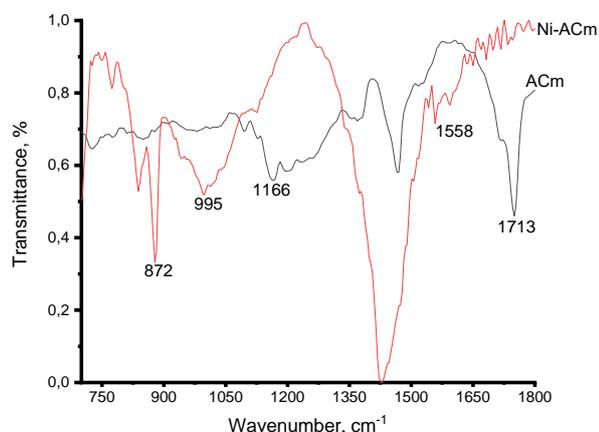
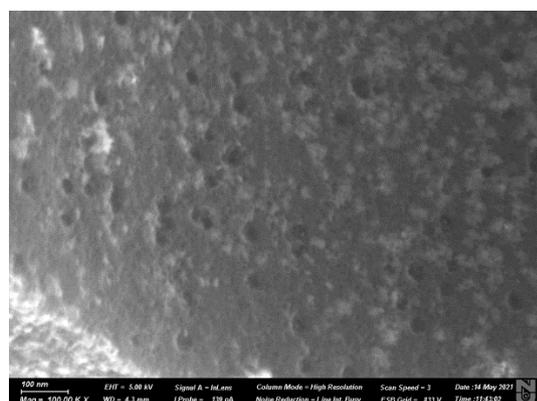
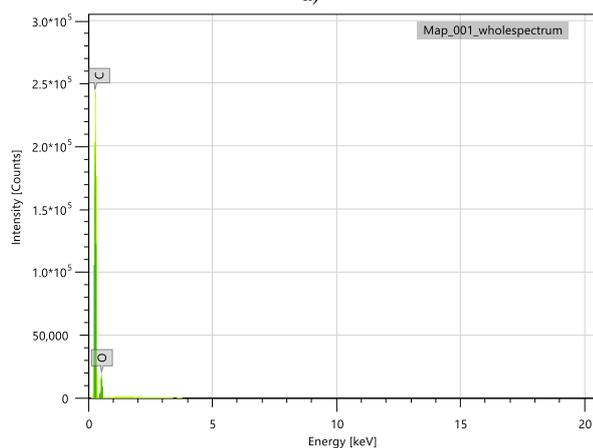


Figure 1. IR spectra of the 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst and activated carbon modified with hydrochloric acid AC<sub>m</sub>



a)



b)

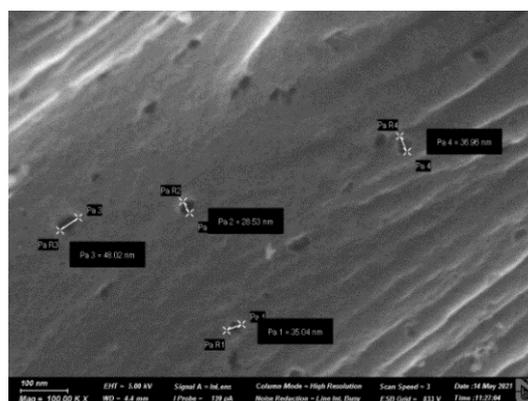
Figure 2. SEM image of: (a) modified activated carbon grade BAU-A – AC<sub>m</sub>; (b) Energy dispersive analysis of the distribution of carrier particles

The presence of nickel in the catalyst was confirmed by using SEM with an energy-dispersive particle distribution analyzer, as well as TEM research methods. SEM images of the original AC<sub>m</sub> carrier and the

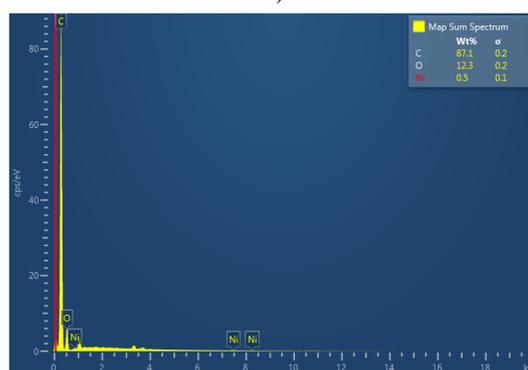
10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst obtained on its basis are shown in Figures 2 and 3. The morphology of the 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst is close to the morphology of the carrier BAU-A activated carbon modified with hydrochloric acid (Figure 2a). The carrier contains 83.89% carbon and 16.11% oxygen (Figure 2b and Table 1). Energy dispersive analysis indicates the presence of carbon 87.1%, oxygen 12.3% and nickel 0.5% (Figure 3b). The size of nickel nanoparticles varies within 28.53–48.02 nm. The decrease in the oxygen content is possibly associated with the interaction of nickel with the carboxyl and carbonyl functional groups of the carrier, which was confirmed by IR spectroscopy.

Table 1. Elemental composition of modified activated carbon grade BAU-A

No	Element	Line	Mass%	Atom%
1	C	K	83.89±0.09	87.40±0.09
2	O	K	16.11±0.14	12.60±0.11
TOTAL			100.00	100.00



a)



b)

Figure 3. SEM image of: (a) 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst; (b) energy dispersive analysis of the distribution of catalyst particles

The formation of nickel nanoparticles on a carbon carrier was confirmed by transmission electron microscopy (Figure 4). Most of the nickel particles in the obtained 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst are spherical and small in size (30.33–34.77 nm). Spherical clusters of nickel nanoparticles in the form of agglomerates are distributed in the carrier volume (Figure 4). From the micrograph of

the nanoparticles, one can see the presence of light channels that appear during the migration of nickel particles. This is confirmed by previous studies [20].

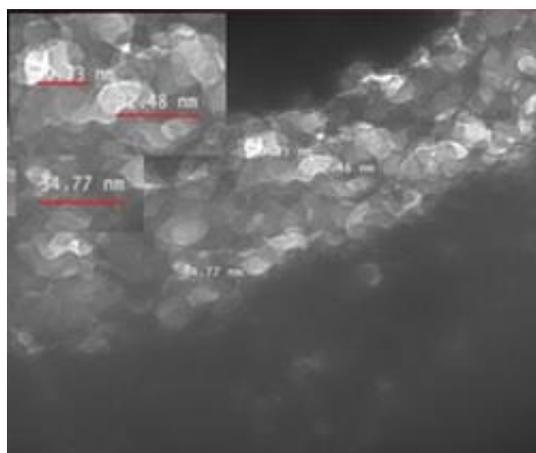


Figure 4. TEM image of the 10Ni/AC<sub>m</sub> nanocatalyst

Figure 5 shows the results of thermogravimetric analysis of the AC<sub>m</sub> carrier and 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst.

The main decrease in the weight of the catalyst occurs in the temperature range of 30–150 °C and 400–700 °C. The weight reduction in the low temperature zone, i.e. between 30–150 °C, due to the release of surface and adsorption water (Figure 5). Also, weight reduction within the temperature range of 400–700 °C is associated with the destruction of hydrocarbon compounds. The establishment of an equilibrium state is between 150–400 °C relative to the slow decrease in the mass of the carrier AC<sub>m</sub>, shows some thermal stability of the functional groups, with fixed nickel nanoparticles (Figure 5).

The specific surface area of the 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst increases two times to that of the AC<sub>m</sub> support and is 541.518 m<sup>2</sup>/g (Table 2). The pore size increases by almost 20 times, which is in good agreement with the data obtained from TEM analysis, which established additional channels as a result of the migration of nickel nanoparticles. The total pore volume of the catalyst is reduced by 1.4 times. This is due to the fixation of nickel nanoparticles in the pores of the carrier (Table 2).

Table 2. Textural characteristics of the 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst

Sample	Specific pore surface SW, m <sup>2</sup> /g	Pore size Dv(r) <sup>Pore Radius</sup> , nm	Total pore volume V <sub>micro</sub> , ml/g
AC <sub>m</sub>	233.8	0.19	122.12
Ni/AC <sub>m</sub>	541.518	19.172	87.984

The N<sub>2</sub> adsorption isotherm for the 10Ni-AC<sub>m</sub> catalyst is characterized by type IV, typical for porous materials (Figure 6) [21]. The P/P<sub>0</sub> hysteresis loop is associated with capillary condensation in mesopores, which establishes the presence of both micro- and mesopores.

The pore distribution of the 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst and the AC<sub>m</sub> carrier has a similar character (Figure 7).

Modified carrier and catalyst contain mesopores up to 19 nm and macropores 26 nm in size.

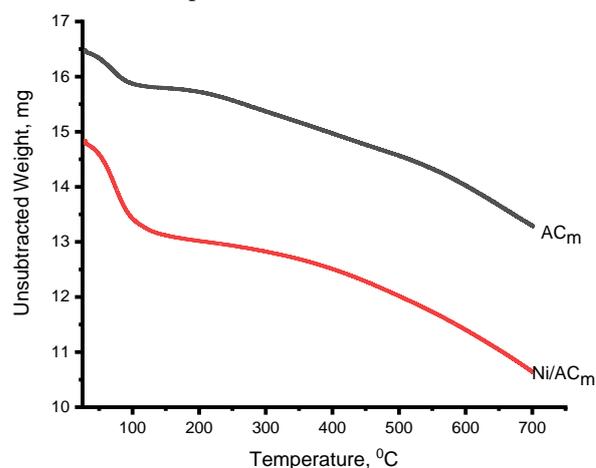


Figure 5. TGA of the 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst and activated carbon modified with hydrochloric acid AC<sub>m</sub>

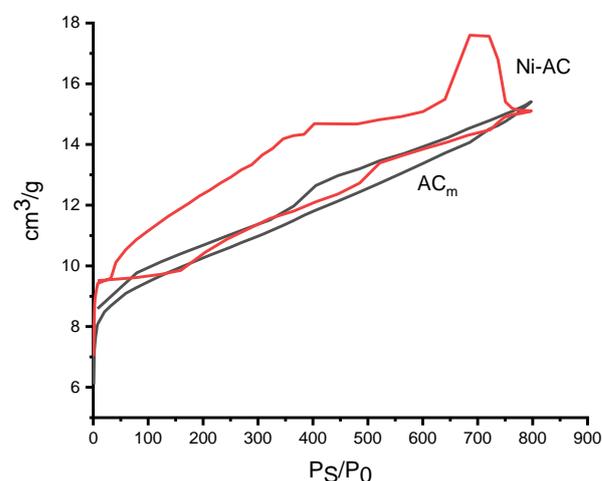


Figure 6. Adsorption-desorption isotherm of N<sub>2</sub> catalyst 10Ni/AC<sub>m</sub> and activated carbon modified with hydrochloric acid AC<sub>m</sub>

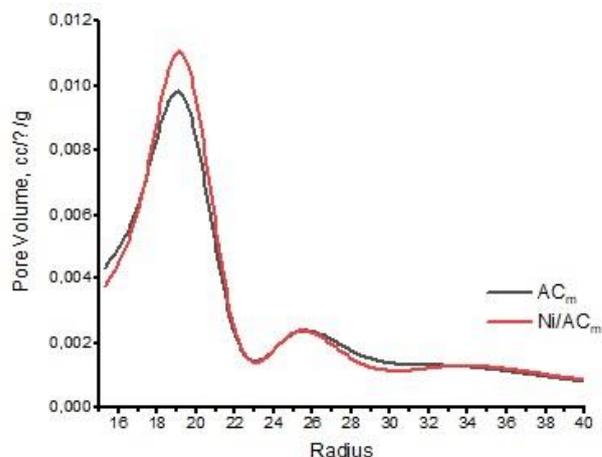


Figure 7. Pore size distribution for 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst and AC<sub>m</sub> activated carbon modified with hydrochloric acid

### 3.2. Catalytic activity

The obtained catalyst was tested in the reaction of PCB hydrodechlorination in a flow system with a fixed catalyst bed using methanol and hydrogen at a temperature of 25 °C and stirring for 5 hours. At the end of the hydrodechlorination reaction, magnesium sulfate was added to separate the organic part, then the catalysis product was obtained by centrifugation. The aliquot taken from the filtrate was diluted with hexane and analyzed to determine the reaction product. The chromatogram obtained as a result of identification is shown in Figure 8. The 10Ni/AC<sub>m</sub> nanocatalyst was found to be effective with respect to Arochlor 1254, with a biphenyl yield of 84.21% (Table 3).

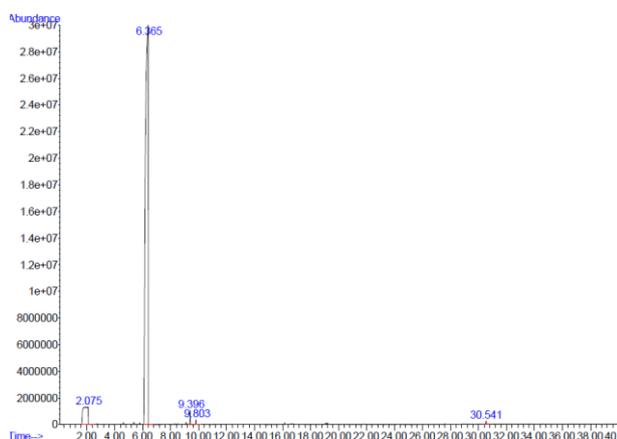


Figure 8. Chromatogram of the products of PCB hydrodechlorination – Arochlor 1254 catalyst 10Ni/AC<sub>m</sub> (10 mg) at a temperature of 25 °C

The relatively good yield of biphenyl indicates the catalytic activity of the catalyst based on nickel nanoparticles inserted on a carbon carrier. It can be assumed that a carbon carrier with a high specific surface area equal to 541.518 m<sup>2</sup>/g allows the maximum increase in catalytic activity and possibly enhances the process of reduction of organochlorine compounds along with hydrogen, which is in good agreement with previous studies [15].

Table 3. Hydrodechlorination of PCB – Arochlor 1254 with a 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst (0.2 g), in a methanol medium (10 ml), at T=25 °C and P(H<sub>2</sub>) = 1 atm

№	Catalyst	PCB (Arochlor 1254)	
		Product of catalysis	Conversion, %
1	10Ni/AC <sub>m</sub>	Biphenyl	84,21

### CONCLUSION

Thus, a 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst was synthesized with nanosized nickel particles (30.33–34.77 nm) inserted on a carrier, modified with hydrochloric acid activated carbon and exhibiting catalytic activity in the hydrodechlorination of Arochlor 1254 – 2,2',3,3',4-pentachlorobiphenyl under mild conditions, that is at a temperature of 25 °C and a pressure of 1 atm in methanol. Using IR spectroscopy, it was found that nickel ions in the bulk of

the carrier interact with the carboxyl and carbonyl functional groups of the AC<sub>m</sub> of the carrier. The nickel nanoparticles in the 10Ni/AC<sub>m</sub> catalyst have a spherical shape and are distributed in the form of agglomerates in the volume of the carrier. It has been established that the migration of nickel nanoparticles in the bulk of the carrier forms additional channels in the form of pores, which are confirmed by the results of BET and TEM. The fixation of nickel nanoparticles in the carrier pores reduces the pore volume and increases the specific surface area of the catalyst by a factor of two compared to the AC<sub>m</sub> carrier. The developed nanocatalyst showed catalytic activity on 2,2',3,3',4-pentachlorobiphenyl. This allows to conclude that nickel nanoparticles deposited on modified highly dispersed activated carbon of the BAU-A brand have good prospects for the manufacture of highly efficient catalysts with high chemical activity with respect to persistent organic pollutants.

### REFERENCES

1. Stokgol'mskaya konventsiya o stoykikh organicheskikh zagryaznitelyakh // Opublikovano vremennym sekretariatom Stokgol'mskoy konventsii o stoykikh organicheskikh zagryaznitelyakh UNEP. – 2001. – 6 maya. URL: [www.un.org/ru/documents/decl\\_conv/conventions/pdf/pollutants](http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants) (in Russian)
2. Sun B, Li Q, Zheng M, Su G, Lin S, Wu M, Li C, Wang Q, Tao Y, Dai L, Qin Y, Meng B. Recent advances in the removal of persistent organic pollutants (POPs) using multifunctional materials // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 265 – Part A. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114908>
3. Zaneskin L. N., Aver'yanov V. A. Nanochastitsy metallov v vodnykh rastvorakh // *Zhurnal uspekhi khimii*. – 2001. – T. 66, No. 2. – P. 103–116. (in Russian)
4. Gorbunova T.I., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. Khimicheskie metody prevrashcheniy polikhlorbifenilov // *Zhurnal uspekhi khimii*. – 2010. – No. 79: 6. – P. 565–586. (in Russian) <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n06ABEH004047>
5. Mingying D, Lizhi H, Mengyuan J, Yi Z, Jie W, Williamson G, Shuo W, Yun D, Xiaokai Z, Zhenyu W. Biochar for the Removal of Emerging Pollutants from Aquatic Systems // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. – 2023. – Vol. 20. – P. 1679. <https://doi.org/10.3390/ijerph20031679>
6. Urbano F., Marinas J. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts // *J. Mol. Cat. A: Chemical*. – 2001. – Vol.173. – P. 329–345. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00157-1)
7. Khopade A (2019). Kinetic Analysis for Low Temperature Catalytic Hydro De-chlorination of PCBs (Poly-Chlorinated Biphenyls). Master's thesis, University of Cincinnati, Ohio, USA.
8. Na H, Peijun L, Yuncheng Z, Wanxia R, Shuxiu F, Verkhovina V. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil by palladium–iron bimetallic catalyst // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 164. – P. 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.149>

9. Maghami A, Gholipour-Zanjani N, Khorasheh F. A catalyzed method to remove polychlorinated biphenyls from contaminated transformer oil // *Environment Science Pollution*. – 2022. – Res. 29. – P. 13253–13267. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16613-4>
10. Jeon J, Yuri P, Yuhon H. Catalytic Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol by Palladium-Based Catalyst Supported on Alumina and Graphene Materials // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – P. 1564. <https://doi.org/10.3390/nano13091564>
11. Irshad B, Sayyed A, Mohamad A, Hanis Y. Decontamination of contaminated water by palladium catalyst: a short review // *Natural Science Nanotechnology*. – 2020. – Vol. 11. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab9c97>
12. Kabdrakhmanova S, Selenova B (2021) Polychlorinated biphenyls: Environmental analytical aspects and decontamination methods [Polykhlrorirovaniye biphenili: ekologo-analiticheskie aspekti i metodi obezvrezhivaniya] Berel publishing house, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan. ISBN 978-9965-871-76-4 (in Russian)
13. Mekhaev A.V., Pervova M.G., Taran O.P., Simakova I.L., Parmon V.N., Samorukova M.A., Boyarskiy V.P., Zhesko T.E., Saloutin V.I., Yatluk Yu.G. Zhidkofaznoe dekhlorirovaniye toksichnykh tekhnogennykh produktov s ispol'zovaniem nanodispersnykh palladievnykh katalizatorov na osnove sibunita // *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. – 2011. – No. 19. – P. 179–186. (in Russian)
14. Calvo L, Gilarranz M, Casas J, Mohedano A, Rodri'guez J. Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 78. – P. 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.028>
15. Kabdrakhmanova S, Shaimardan E, Akatan K, Selenova B, Zhilkashinova A, Erbolatuly D, Skakov M. Preparation and Characterization of the Catalyst Based on the Copper Nanoparticles // *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2022. – Vol. 18. – P. 1–10.
16. Dharitri R, Parida K. Copper and Nickel Modified MCM-41 An Efficient Catalyst for Hydrodehalogenation of Chlorobenzene at Room Temperature // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – Vol. 50. – P. 2839–2849. <https://doi.org/10.1021/ie101314f>
17. Akatan K, Kabdrakhmanova S, Shaimardan E, Ospanova Zh, Selenova S, Toktarbay Zh. Application of X-Ray Diffraction Method for Research of Copper Nanoparticles Obtained by Using Chemical Method // *Oxidation Communications*. – 2019. – Vol. 42(4). – P. 462–467. EID:2-s2.0-85081621868
18. Hyeok C, Souhail R, Shirish A, Dionysios D. Synthesis of Reactive Nano-Fe/Pd Bimetallic System-Impregnated Activated Carbon for the Simultaneous Adsorption and Dechlorination of PCBs // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20 (11). – P. 3649–3655. <https://doi.org/10.1021/cm8003613>
19. Kume A, Monguchi Y, Hattori K, Nagase H, Sajiki H. Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 81. – P. 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.019>
20. Lokteva E. S., Golubina E. V., Antonova M. V., Klokov S. V., Maslakov K. I., Egorov A. V., Likholobov V. A. Katalizator gidrodekhlorirovaniya khlorbenczola, poluchennyy pirolizom propitannykh nitratom palladiya drevesnykh opilok // *Kinetika i kataliz*. – 2015. – T. 56, No. 6. – P. 753–762. (in Russian) <https://doi.org/10.7868/S0453881115060106>
21. Thommes M, Kaneko K, Neimark A, Olivier J, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87 – P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях // Опубликовано временным секретариатом Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях UNEP. – 2001. – 6 мая. URL: [www.un.org/ru/documents/decl\\_conv/conventions/pdf/pollutants](http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants)
2. Sun B, Li Q, Zheng M, Su G, Lin S, Wu M, Li C, Wang Q, Tao Y, Dai L, Qin Y, Meng B. Recent advances in the removal of persistent organic pollutants (POPs) using multifunctional materials // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 265 – Part A. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114908>
3. Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А. Наночастицы металлов в водных растворах // *Журнал успехи химии*. – 2001. – Т. 66, № 2. – С. 103–116.
4. Горбунова Т.И., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Химические методы превращений полихлорбифенилов // *Журнал успехи химии*. – 2010. – № 79: 6. – С. 565–586. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n06ABEH004047>
5. Mingying D, Lizhi H, Mengyuan J, Yi Z, Jie W, Williamson G, Shuo W, Yun D, Xiaokai Z, Zhenyu W. Biochar for the Removal of Emerging Pollutants from Aquatic Systems // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. – 2023. – Vol. 20 – P.1679. <https://doi.org/10.3390/ijerph20031679>
6. Urbano F., Marinas J. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts // *J. Mol. Cat. A: Chemical*. – 2001. – Vol. 173 – P. 329–345. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00157-1)
7. Khopade A (2019). Kinetic Analysis for Low Temperature Catalytic Hydro De-chlorination of PCBs (Poly-Chlorinated Biphenyls). Master's thesis, University of Cincinnati, Ohio, USA.
8. Na H, Peijun L, Yuncheng Z, Wanxia R, Shuxiu F, Verkhovina V. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil by palladium–iron bimetallic catalyst // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 164. – P. 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.149>
9. Maghami A, Gholipour-Zanjani N, Khorasheh F. A catalyzed method to remove polychlorinated biphenyls from contaminated transformer oil // *Environment Science Pollution*. – 2022. – Res. 29. – P. 13253–13267. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16613-4>
10. Jeon J, Yuri P, Yuhon H. Catalytic Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol by Palladium-Based Catalyst Supported on Alumina and Graphene Materials // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – P. 1564. <https://doi.org/10.3390/nano13091564>

11. Irshad B, Sayyed A, Mohamad A, Hanis Y. Decontamination of contaminated water by palladium catalyst: a short review // *Natural Science Nanoscience Nanotechnology*. – 2020. – Vol. 11. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab9c97>
12. Кабдрахманова С., Селенова Б. Полихлорированные бифенилы: эколого-аналитические аспекты и методы обезвреживания. – Усть-Каменогорск: изд-во «Берель», 2021. – 196 с.
13. Мехаяев А.В., Первова М.Г., Таран О.П., Симакова И.Л., Пармон В.Н., Саморукова М.А., Боярский В.П., Жеско Т.Е., Салоутин В.И., Ятлук Ю.Г. Жидкофазное дехлорирование токсичных техногенных продуктов с использованием нанодисперсных палладиевых катализаторов на основе сибунита // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. – № 19. – С. 179–186.
14. Calvo L, Gilarranz M, Casas J, Mohedano A, Rodri'guez J. Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 78. – P. 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.028>
15. Kabdrakhmanova S, Shaimardan E, Akatan K, Selenova B, Zhilkashinova A, Erbolatuly D, Skakov M. Preparation and Characterization of the Catalyst Based on the Copper Nanoparticles // *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2022. – Vol. 18. – P. 1–10.
16. Dharitri R, Parida K. Copper and Nickel Modified MCM-41 An Efficient Catalyst for Hydrodehalogenation of 17. Chlorobenzene at Room Temperature // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – Vol. 50. – P. 2839–2849. <https://doi.org/10.1021/ie101314f>
17. Akatan K, Kabdrakhmanova S, Shaimardan E, Ospanova Zh, Selenova S, Toktarbay Zh. Application of X-Ray Diffraction Method for Research of Copper Nanoparticles Obtained by Using Chemical Method // *Oxidation Communications*. – 2019. – Vol. 42(4). – P. 462–467. EID:2-s2.0-85081621868
18. Hyeok C, Souhail R, Shirish A, Dionysios D. Synthesis of Reactive Nano-Fe/Pd Bimetallic System-Impregnated Activated Carbon for the Simultaneous Adsorption and Dechlorination of PCBs // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20 (11). – P. 3649–3655. <https://doi.org/10.1021/cm8003613>
19. Kume A, Monguchi Y, Hattori K, Nagase H, Sajiki H. Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 81. – P. 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.019>
20. Локтева Е. С., Голубина Е. В., Антонова М. В., Клоков С. В., Маслаков К. И., Егоров А. В., Лихолобов В. А. Катализатор гидродеchlorирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // *Кинетика и катализ*. – 2015. – Т. 56, № 6. – С. 753–762. <https://doi.org/10.7868/S0453881115060106>
21. Thommes M, Kaneko K, Neimark A, Olivier J, Rodri-guez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87 – P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

## ПОЛИХЛОРОЛЫ БИФЕНИЛДІ ГИДРОДЕХЛОРОЛАУҒА АРНАЛҒАН НИКЕЛЬ НАНОКАТАЛИЗАТОРЫ

Е. Шаймардан<sup>1,2</sup>, С. К. Кабдрахманова<sup>1\*</sup>, М. М. Бейсебеков<sup>2</sup>, Б. С. Селенова<sup>1</sup>,  
Ж. Иманғазина<sup>3</sup>, С. Сыдықбаева<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан*

<sup>2</sup> *Композиттік материалдар ғылыми орталығы, Алматы, Қазақстан*

<sup>3</sup> *Жетісу Университеті, Талдықорған, Қазақстан*

\* Байланыс үшін E-mail: sanaly33@mail.ru

Қазіргі уақытта наноматериалдар ерекше физикалық-химиялық қасиеттеріне байланысты тиімді және селективті катализаторларды синтездеу саласындағы маңызды материалдар класына айналды. Катализатор құрамында ауыспалы металл нанобөлшектерінің болуы, полихлорбифенилдің (ПХБ) гидродеchlorлану үрдісін жақсартып қана қоймай, катализатордағы асыл металл мөлшерін азайтуға мүмкіншілік береді. Тұрақты органикалық ластаушы заттарды (ТОЛ) залалсыздандыруға арналған белсенді және тұрақты гетерогенді катализаторлар алу үшін тасымалдағыш пен синтез әдісін дұрыс таңдау қажет. Зерттеуде ПХБ-ді гидродеchlorлауға арналған никель нанокатализаторының синтезі ылғалды сіңіру әдісімен жүргізілді. БАУ-А техникалық белсендірілген көмір алдын ала тұз қышқылымен модификацияланып, никель катализаторын алуда тасымалдаушы (АУ<sub>м</sub>) ретінде пайдаланылды. Заманауи физико-химиялық әдістерді қолдана отырып, синтезделген нанокатализатордың негізгі қасиеттері зерттелді. Модификацияланған белсендірілген көмірдегі АУ<sub>м</sub> карбоксил және карбонил топтары тасымалдаушы бойына никельді ұстап тұратын негізгі функционалды топтар екендігі ИҚ-спектроскопия әдісімен анықталды. Никель нанокатализаторының беттік құрылысы жақсы дамыған және ондағы никель нанобөлшегі тасымалдаушының микро- және мезокеуектеріне бекиді. Никель нанокатализаторы көмегімен гидродеchlorлауға ұшыраған 2,2',3,3',4-пентахлоробифенилдің түрлену дәрежесі 84,21% құрайды, бұл синтезделген катализатордың ТОЛ-ға каталитикалық белсенділігін айқындайды.

**Түйін сөздер:** нанокатализатор, тұрақты органикалық ластаушылар, полихлорбифенил, никель нанобөлшектері, белсендірілген көмір.

**НИКЕЛЕВЫЙ НАНОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ**

Е. Шаймардан<sup>1,2</sup>, С. К. Кабдрахманова<sup>1\*</sup>, М. М. Бейсебеков<sup>2</sup>, Б. С. Селенова<sup>1</sup>,  
Ж. Имангазинова<sup>3</sup>, С. Сыдыкбаева<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Сатпаев Университет, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup> *Научный центр композитных материалов, Алматы, Казахстан*

<sup>3</sup> *Жетысу Университет, Талдыкорган, Казахстан*

*E-mail для контактов: sanaly33@mail.ru*

В настоящее время наноматериалы являются важным классом материалов в области синтеза эффективных и селективных катализаторов с заданными свойствами благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Наличие наноразмерных частиц переходных металлов, несомненно, улучшает протекание гидродехлорирования полихлорбифенилов (ПХБ) и позволяет снизить содержание благородного металла в катализаторе. Для получения активных и стабильных гетерогенных катализаторов обезвреживания стойких органических загрязнителей (СОЗ) необходим правильный выбор носителя и метода синтеза катализатора. В данной работе синтез никелевого нанокатализатора осуществлялся методом влажной пропитки для гидродехлорирования ПХБ. Технический активированный уголь марки БАУ-А предварительно модифицировали соляной кислотой и использовали в качестве носителя ( $AU_m$ ) катализатора. С использованием современных физико-химических методов исследованы основные свойства синтезированного нанокатализатора. Методом ИК-спектроскопии установлено, что карбоксильные и карбонильные группы  $AU_m$  являются основными функциональными группами, фиксирующими никель в объеме носителя. Никелевый нанокатализатор имеет развитую поверхность, на которой наночастицы никеля осаждаются в микро- и мезопорах носителя. Степень превращения 2,2',3,3',4-пентахлорбифенила составляет 84,21%, что свидетельствует о каталитической активности никелевых нанокатализаторов по отношению к СОЗ.

**Ключевые слова:** *нанокатализатор, стойкие органические загрязнители, полихлорбифенил, наночастицы никеля, активированный уголь.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-82-88>

УДК 543.054:543.525

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СПОСОБОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБ ПОЧВЫ ПРИ РАДИОХИМИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ $^{239+240}\text{Pu}$

С. Е. Сальменбаев\*, Ж. У. Керимкулова, Ф. Ф. Жамалдинов, К. Т. Мустафина,  
К. А. Понтак, Ш. М. Даулетбаева, Л. И. Сенгер

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

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

На Семипалатинском испытательном полигоне (СИП) проводилось большое количество ядерных испытаний различного типа и мощности. Это привело к образованию на его территории отличающихся друг от друга характером, уровнями и изотопным составом радиоактивно загрязненных участков. При этом зачастую техногенные радионуклиды находятся в почвенном покрове СИП в прочносвязанной, малорастворимой форме, что затрудняет их полное извлечение из образцов для последующего количественного анализа. Обычно процесс извлечения осуществляется в открытых системах, с использованием растворов фтористоводородной кислоты (HF) и других минеральных кислот. Однако этот метод занимает много времени, требует большого количества реагентов и может привести к потере анализируемых элементов, а также к возможному перекрестному загрязнению проб. Альтернативой кислотному разложению в открытых системах может являться разложение в автоклавах. Этот метод с одной стороны лишен недостатков присущих открытому разложению, с другой стороны обладает несомненным преимуществом, заключающимся в ускорении процесса разложения благодаря повышению температуры кипения кислот. Как показали результаты экспериментов, в большинстве случаев результаты измерений удельной активности  $^{239+240}\text{Pu}$  в пробах почв, полученные с использованием полного кислотного разложения и автоклавного разложения, достаточно хорошо согласуются между собой (имеющиеся расхождения находятся в пределах погрешности измерений). Анализ стандартного образца радиоактивности, с применением способа автоклавного разложения, показал удовлетворительные результаты, отклонение от аттестованного значения составило порядка 5%.

**Ключевые слова:** почва, автоклавное разложение, полное кислотное разложение, сравнительный анализ, радионуклиды, радиохимический анализ, СИП.

### ВВЕДЕНИЕ

Радиохимический анализ условно можно представить как совокупность отдельных стадий: пробоподготовки, радиохимического выделения и очистки (включая подготовку спектрометрического источника), и инструментальных измерений, каждая из которых влияет на качество и достоверность полученных результатов. Так, например, одной из основных целей пробоподготовки является получение гомогенного и представительного образца, с тем чтобы любая его часть, взятая для анализа, отвечала среднему элементному составу всей пробы. Погрешности, допущенные на данном этапе, приводят к искажению конечных результатов анализа даже при самом тщательном выполнении всех остальных этапов исследования [1, 2].

В свою очередь химическая подготовка, связанная со вскрытием анализируемого образца, разделением элементов и концентрированием целевого радионуклида, является одной из наиболее трудоемких и ответственных стадий, лимитирующих производительность всего анализа в целом, т.к. даже самая высокая производительность измерительных приборов не может быть реализована при длительных временных затратах на данную процедуру [1–3].

В большинстве случаев разложение пробы сводится к переводу ее компонентов в раствор, обеспечивающее количественное определение анализи-

руемых элементов [1, 4]. Методов перевода проб анализируемых материалов в раствор очень много. Выбор метода зависит как от химико-аналитических свойств самого материала и применяемых для этого реагентов, так и от последующего хода анализа. В свою очередь, от метода вскрытия зависит стоимость и качество анализа [1].

Полное разложение исследуемого образца является необходимым в тех случаях, когда тем или иным способом невозможно осуществить количественное извлечение из него определяемого элемента, а именно это и является необходимым условием получения воспроизводимых результатов анализа [1, 5]. Полностью разложить образец можно «мокрым» (с помощью кислот) и «сухим» (сплавление, спекание) способом. Сухой способ имеет свои существенные недостатки, ограничивающие его использование – это малые навески определяемого вещества, необходимость введения больших количеств плавня, который существенно увеличивает солевой фон и т.д. [2, 6–8].

В большинстве случаев полное разложение почв проводят с использованием растворов фтористоводородной кислоты (HF) и ее смесей с другими минеральными кислотами в открытых системах. Данная процедура характеризуется длительностью, большим расходом реагентов, возможными потерями определяемого элемента вследствие различных причин, таких как: унос капелек жидкости при испарении, вы-

деление аэрозолей, разбрызгивание при кипении. Существенными недостатками открытого кислотного разложения являются большая вероятность перекрестного загрязнения разлагаемых образцов и выделение большого объема вредных для человека кислотных паров [2].

Использование автоклавов для полного кислотного разложения лишено недостатков, присущих открытому разложению [9, 10]. При этом разложение образцов происходит при повышенном давлении, что, в свою очередь, ускоряет процесс разложения ввиду повышения температуры кипения кислот [3, 11]. Единственным, но существенным недостатком, ограничивающим их использование в рутинном анализе, являются их геометрические размеры, так как ввиду повышенного давления, создаваемого газобразными продуктами разложения, необходимо использование внешней металлической защиты.

Радиоэкологические исследования, проведенные в разные годы, показали, что в почвенном покрове СИП изотопы плутония находятся преимущественно в прочносвязанной, малорастворимой форме [12–17]. Поэтому для его количественного извлечения необходимо использовать процедуру полного кислотного разложения, включающую в себя последовательное упаривание анализируемых образцов с концентрированными растворами минеральных кислот ( $\text{HF}$ ,  $\text{HF}:\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}:\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ) во фторопластовых стаканах. Одним из альтернативных методов количественного извлечения изотопов плутония из

почв СИП, может являться разложение в автоклавах, с использованием концентрированной  $\text{HF}$ .

В данной работе приводится сравнение способов кислотного разложения почв СИП при радиохимическом определении  $^{239+240}\text{Pu}$ .

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований использовались поверхностные пробы почвы ( $10 \times 10 \times 5$  см), отобранные на территории бывших испытательных площадок СИП: «Опытное поле» (1), «Балапан» (7), «Сары-Узень» (3, 10), «Дегелен» (4, 5, 6), «4» (11) и «4а» (2, 8), а также на «юго-восточном радиоактивном следе» (9). Точки отбора проб представлены на рисунке 1.

Контроль качества проводимых работ обеспечивался анализом холостых, контрольных проб и стандартного образца (KZ.04.01.00012-2020).

#### Подготовка проб

Первичная подготовка проб включала высушивание исследуемых образцов до воздушно-сухого состояния, просеивание через сито с размером ячеек  $2 \times 2$  мм, квартование и прокаливание отобранных навесок почвы массой 10 г в муфельной печи при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 8 часов.

#### Радиохимическое выделение

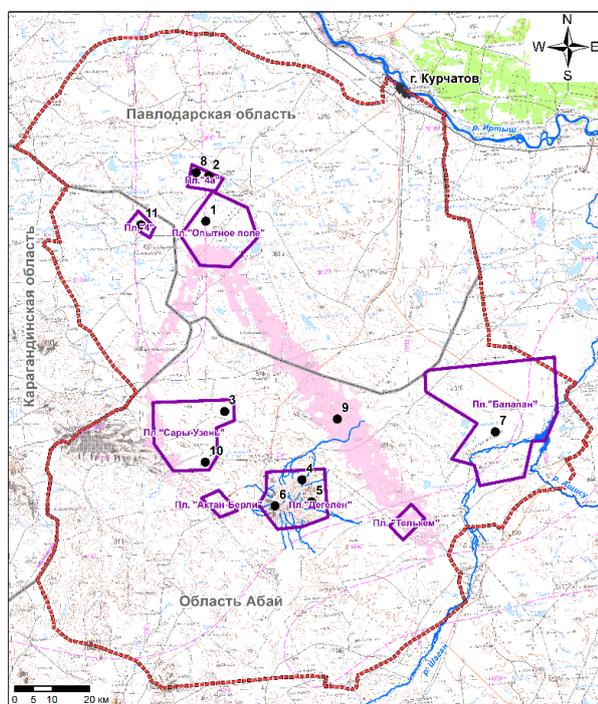
Выделение и радиохимическая очистка изотопов плутония производилась путем осаждения малорастворимых соединений и ионообменной хроматографии. Общая схема радиохимического анализа представлена на рисунке 2.

#### Полное кислотное разложение

Прокаленные навески почвы переносились во фторопластовые стаканы и после внесения радиоактивной изотопной метки  $^{242}\text{Pu}$  разлагались путем последовательного упаривая с концентрированными растворами кислот и кислотными смесями смесей ( $\text{HF}$ ,  $\text{HF}:\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}:\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ) в соответствии с аттестованной процедурой [18]. Солевой остаток, полученный после кислотного разложения почвы, растворялся в 50 мл  $7,5\text{M HNO}_3$  и отфильтровывался через фильтр «белая лента». Полученный раствор использовался для выделения и радиохимической очистки изотопов  $^{239+240}\text{Pu}$ .

#### Автоклавное разложение

Прокаленные навески почвы переносились в реакционную емкость автоклава с помощью небольшого количества дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$ . После внесения изотопной метки  $^{242}\text{Pu}$  и раствора концентрированной  $\text{HF}$ , образцы подвергали двухчасовому автоклавированию при температуре  $140^\circ\text{C}$ . По окончании указанного времени автоклав охлаждался до комнатной температуры и разбирался. Содержимое реакционной емкости количественно переносилось в центрифужные пробирки и разделялось при скорости вращения 4500 об./мин. в течение 10 минут. Жидкость отбрасывалась, а осадок переносился в коническую колбу объемом 250 мл и кипятился в течение часа в растворе  $6\text{M HCl}$  с добавлением  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и сахара – для растворения осадка фторидов. В полученный



Условные обозначения  
 - граница СИП  
 - границы испытательных площадок  
 - границы областей  
 - изопиния следа радиоактивных выпадений  
 - точки отбора проб

Рисунок 1. Точки отбора проб

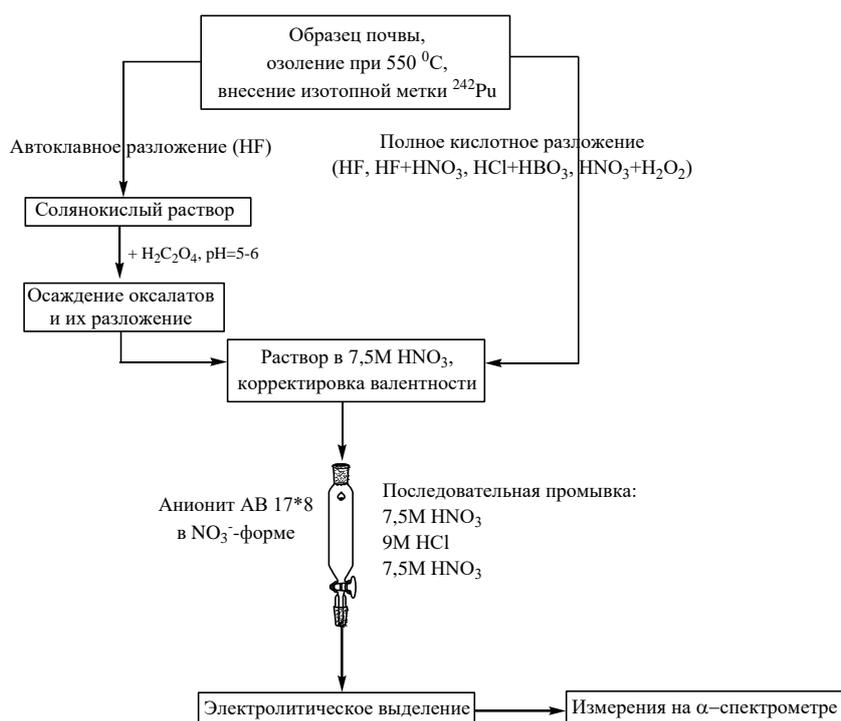
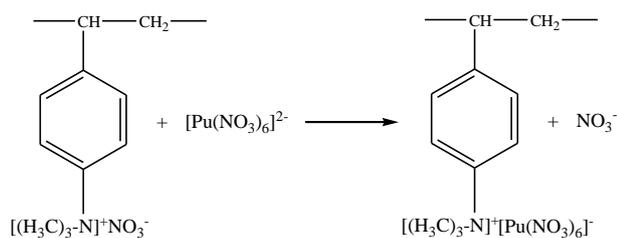


Рисунок 2. Общая схема радиохимического анализа

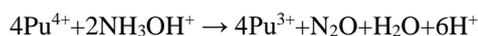
после растворения фторидов раствор вносился носитель  $\text{Ca}^{2+}$  (100 мг),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (10 г), и pH раствора доводился 25% раствором аммиака до 5–6. После охлаждения до комнатной температуры осадок отделялся фильтрованием, фильтр с осадком промывался небольшим количеством дистиллированной воды, высушивался на воздухе и прокаливался в муфельной печи при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Зольный остаток растворялся в 50 мл 7,5М  $\text{HNO}_3$  и пропускался через фильтр «синяя лента». Полученный раствор использовался для выделения и радиохимической очистки изотопов  $^{239+240}\text{Pu}$ .

#### Радиохимическая очистка и выделение изотопов плутония

Радиохимическая очистка изотопов плутония, предварительно стабилизированных в IV-валентном состоянии добавлением  $\text{NaNO}_2$ , проводилась путем пропускания кислотного раствора через ионообменную колонку, заполненную сильноосновным анионитом АВ 17·8 в  $\text{NO}_3^-$ -форме. При этом основные макрокомпоненты почвы не задерживаясь проходили в элюат, а изотопы плутония сорбировались на смоле. Механизм реакции ионного обмена можно представить следующим образом:

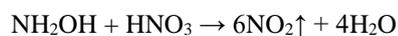


Далее колонка последовательно промывалась растворами кислот (7,5М  $\text{HNO}_3$ , 9М  $\text{HCl}$ , 7,5М  $\text{HNO}_3$ ) для удаления остатков матричных элементов и мешающих радионуклидов (Th, U, Po). Выделение изотопов плутония со смолы проводилось путем восстановления их в малосорбируемое III-валентное состояние, пропусканием через колонки раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  объемом 60-70 мл:



#### Подготовка $\alpha$ -спектрометрического источника

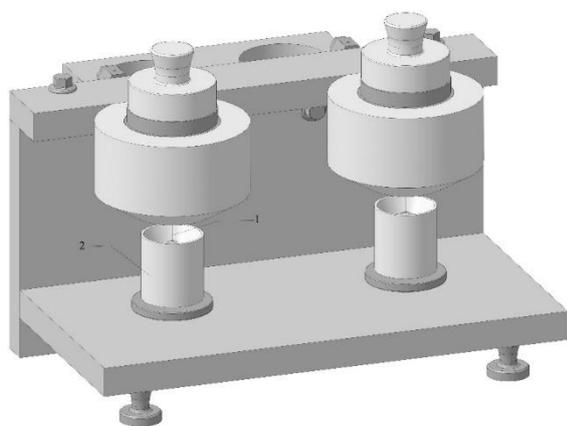
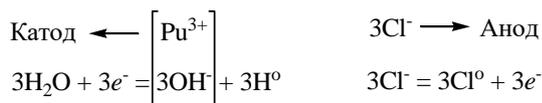
Полученная после радиохимической очистки изотопов плутония фракция концентрировалась упариванием до 10–15 мл. В полученный концентрат аккуратно добавлялось при нагревании небольшое количество концентрированной  $\text{HNO}_3$  для разложения молекул  $\text{NH}_2\text{OH}$ :



После протекания данной окислительно-восстановительной реакции, раствор упаривался досуха и полученные соли переводились в хлориды – упариванием с небольшим количеством концентрированной  $\text{HCl}$ . Полученные соли растворялись в ~0,5 мл 3М  $\text{HCl}$  и переносились в электролитическую ячейку (рисунок 3). стакан дополнительно обмывался 10 мл раствора электролита (1М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :0,01М  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$ ).

Продолжительность электролитического выделения изотопов плутония составляла 1 час, при силе тока 1,4 А. Происходящие при этом реакции условно можно представить следующим образом:

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СПОСОБОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБ ПОЧВЫ  
ПРИ РАДИОХИМИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ <sup>239+240</sup>Pu**



1) платиновая спираль (анод); 2) электролитическая ячейка

Рисунок 3. Схема электролизной установки

По истечении указанного времени подложка освобождалась, промывалась этиловым спиртом и прокаливалась. Полученная подложка представляла собой готовый  $\alpha$ -спектрометрический источник.

**Измерение активности подготовленного спектрометрического источника**

Активность подготовленного препарата измерялась на  $\alpha$ -спектрометре Alpha-Analyst 7200 (Canberra, США). Расчет удельной активности изотопов <sup>239+240</sup>Pu (Бк/кг) производился согласно выражению:

$$A = \frac{N_{\text{Pu}^{239+240}} \cdot A_{\text{Pu}^{242}} \cdot 1000}{N_{\text{Pu}^{242}} \cdot m},$$

где  $N_{\text{изотопа}}$ ,  $N_{\text{метки}}$  – скорость счета аналитических пиков определяемого изотопа (<sup>239+240</sup>Pu) и изотопной метки (<sup>242</sup>Pu) за вычетом фона, имп/с;  $A_{\text{метки}}$  – активность изотопной метки, внесенная в пробу, Бк;  $m$  – масса пробы, г.

Предел обнаружения изотопов <sup>239+240</sup>Pu составил 0,001 Бк/образец для времени измерения 4 часа.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты, полученные при радиохимическом определении <sup>239+240</sup>Pu в анализируемых образцах с помощью открытого и автоклавного разложения, представлены таблице 1.

Как следует из приведенных данных (таблица 1), в большинстве своем результаты, полученные с использованием полного кислотного разложения и автоклавного разложения, достаточно хорошо согласуются между собой (имеющиеся расхождения находятся в пределах погрешности измерений).

Результаты анализа контрольных проб приведены в таблице 2.

Расхождение между результатами, полученными с применением открытого и автоклавного разложения, составило не более 7%.

В таблице 3 приводятся результаты анализа государственного стандартного образца удельной активности радионуклидов.

Таблица 1. Удельная активность <sup>239+240</sup>Pu в исследованных образцах, Бк/кг

Точка отбора	Полное кислотное разложение	Автоклавирование
1	80±13	83±13
2	110±11	92±10
3	19±7	26±5
4	3,8±2,3	4,5±1,9
5	4,1±2,3	6,8±1,9
6	103±14	95±15
8	<1,4	2,8±0,9
9	15,0±3,5	40±4
11	3,8±2,2	4,0±1,6

Таблица 2. Результаты анализа контрольных проб

Точка отбора	Удельная активность <sup>239+240</sup> Pu, Бк/кг	
	Полное кислотное разложение	Автоклавирование
7	$\frac{69-81}{75}$	$\frac{78-83}{80}$
10	$\frac{98-102}{101}$	$\frac{83-102}{94}$

Таблица 3. Результаты анализа ГСО KZ.04.01.00012-2020 (n=3)

Сертифицированное значение	Удельная активность <sup>239+240</sup> Pu, Бк/кг	
	Полное кислотное разложение	Автоклавирование
650–850 (759,9)	740–820 (780)	780–810 (800)

Отклонение от аттестованного значения удельной активности <sup>239+240</sup>Pu составило 3% для полного кислотного разложения, и порядка 5% для автоклавного. Таким образом, исходя из анализа контрольных проб и стандартных образцов можно утверждать, что автоклавное разложение почв с использованием HF может успешно использоваться при проведении радиохимического анализа, в том числе и для почв, характеризующихся наличием прочносвязанных форм радионуклидов.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведена сравнительная оценка способов разложения проб почвы при проведении радиохимического определения <sup>239+240</sup>Pu. Результаты радиохимического анализа, полученные с помощью способа автоклавного разложения, сопоставимы с результатами, полученными при использовании аттестованной процедуры, в основе которой лежит полное кислотное разложение в открытых системах. Отклонение от аттестованного значения удельной активности стандартного образца, полученное при использовании автоклавного разложения составило порядка 5%. Тем не менее необходима дальнейшая валидация данного метода разложения образцов.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Особенности пробоотбора и пробоподготовки объектов окружающей среды. Учебно-методический комплекс дисциплины – Екатеринбург: Изд-во «Уральский государственный университет им. А.М. Горького». – 2008. – 47 с.
2. Сафарова В.И. Способы пробоподготовки почвы, донных отложений и твердых отходов для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов / В. И. Сафарова и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 2. – С. 10–14.
3. Мадин М.И. Основные факторы, определяющие качественные и количественные показатели анализа вещества при комплексном изучении и переработке минерального сырья / М.И. Мадин и др. // Известия НТН РК. Серия геологическая. – 2006. – № 5. – С. 91–97.
4. Лобачев А.Л. Пробоотбор и пробоподготовка в анализе объектов окружающей среды учебное пособие / А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская. – Самара: Изд-во «Самарский университет». – 2005. – 32 с.
5. Слесарь Н.И. Методические основы анализа объектов. Методические указания к практикуму студентов-бакалавров IV-го курса Института химии СПбГУ. СПб.: Изд-во ВВМ. – 2015. – 40 с.
6. Суриков В.Т. Кислотное растворение кремния и его соединений для анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. – 2008. – Т. 12. № 3–4. – С. 93–100.
7. Третьякова Е.И., Плотникова О.Е., Ильина Е.Г. Микроволновой метод подготовки проб для определения общего фосфора в объектах окружающей среды / Е.И. Третьякова, О.Е. Плотникова, Е.Г. Ильина // Ползуновский вестник. – 2008. – № 1–2. – С. 152–156.
8. Карпов Ю.А., Орлова В.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». – 2007. – № 1. Т. 73. – С. 4–11.
9. Троеглазова А.В. Исследование и совершенствование методов анализа ренийсодержащего сырья и продуктов его переработки. Дисс. на соиск. учен. степени доктора философии (PhD): 6D060600 Алматы. – 2011. – 131 с.
10. Черникова И.И. Разработка способов микроволновой пробоподготовки в анализе ферросплавов, шлакообразующих смесей и рудных материалов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Дисс. на соиск. учен. степени к.х.н. Воронеж. – 2018. – 124 с.
11. Navarrete-López M., Jonathan M.P., Rodríguez-Espinosa P.F., Salgado-Galeana J.A. Autoclave decomposition method for metals in soils and sediments // Environmental Monitoring and Assessment. – 2012. – Т. 184. – P. 2285–2293. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2117-4>
12. Бахур А.Е и др. Радиоактивные частицы в почвах Семипалатинского полигона / А.Е. Бахур, В.Т. Дубинчук, Л.А. Березина, Л.И. Мануилова, В.И. Малышев, Б.Р.

- Берикболов, И.А. Шишков, А.П. Ермилов // Радиация и риск – 1997. – Т. 9. – С. 71–84.
13. Артемьев О.И., Ахметов М.А., Птицкая Л.Д. Радиоактивное загрязнение территории Семипалатинского полигона от атмосферных ядерных испытаний / О.И. Артемьев, М.А. Ахметов, Л.Д. Птицкая // Вестник НЯЦ РК. Радиоэкология. охрана окружающей среды. Выпуск 3, сентябрь 2000. – С. 29–34.
  14. Горлачев И.Д. и др. Исследование и систематизация “горячих” частиц в почвах Семипалатинского испытательного полигона / И.Д. Горлачев, Т.Н. Квочкина, Б.Б.Князев, С.Н. Лукашенко // Актуальные вопросы радиоэкологии Казахстана. [Сборник трудов Национального ядерного центра Республики Казахстан за 2010 г.] – Вып. 3. – Т. 2. – Павлодар: Дом печати. – 2011. – С. 11–59.
  15. Кундузбаева А.Е., Лукашенко С.Н., Магашева Р.Ю. Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах на территории площадки «Опытное поле» / А.Е. Кундузбаева, С.Н. Лукашенко, Р.Ю. Магашева // Актуальные вопросы радиоэкологии Казахстана [Сборник трудов Национального ядерного центра Республики Казахстан за 2011–2012 гг.] / под ред. С.Н. Лукашенко. – Т. 2. – Вып. 4. – Павлодар: Дом печати. – 2013. – С. 181–208.
  16. Lukashenko S., Kabdyrakova A., Lind O.C. et al. Radioactive particles released from different sources in the Semipalatinsk Test Site // J. Environ. Radioact. – 2020. – Vol. 216. – P. 106160.
  17. Kunduzbayeva A.Ye., Lukashenko S.N., Kabdyrakova A.M., Larionova N.V., Magasheva R.Yu., Bakirova G.A. Speciation of <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>241</sup>Am, and <sup>239+240</sup>Pu artificial radionuclides in soils at the Semipalatinsk test site // Journal of Environmental Radioactivity, – Volume 249, 2022. 106867. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106867>
  18. KZ.06.01.00195-2020. Методика выполнения измерений удельной активности изотопов плутония в объектах окружающей среды альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой – Курчатова. 2020.

#### REFERENCES

1. Osobennosti probootbora i probopodgotovki ob'ektov okruzhayushchey sredy. Uchebno-metodicheskiy kompleks distsipliny – Ekaterinburg: Izd-vo «Ural'skiy gosudarstvennyy universitet im. A.M. Gor'kogo». – 2008. – 47 p.
2. Safarova V.I. Sposoby probopodgotovki pochvy, donnykh otlozheniy i tverdykh otkhodov dlya atomno-absorbtsionnogo opredeleniya tyazhelykh metallov / V. I. Safarova i dr. // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – 2010. – Vol. 76, No. 2. – P. 10–14.
3. Madin M.I. Osnovnye faktory, opredelyayushchie kachestvennyye i kolichestvennyye pokazateli analiza veshchestva pri kompleksnom izuchenii i pererabotke mineral'nogo syr'ya / M.I. Madin i dr. // Izvestiya NTN RK. Seriya geologicheskaya. – 2006. – No. 5. – P. 91–97.
4. Lobachev A.L. Probootbor i probopodgotovka v analize ob'ektov okruzhayushchey sredy uchebnoe posobie / A.L. Lobachev, I.V. Lobacheva, E.V. Revinskaya. – Samara: Izd-vo «Samskiy universitet». – 2005. – 32 p.
5. Slesar' N.I. Metodicheskie osnovy analiza ob'ektov. Metodicheskie ukazaniya k praktikumu studentov-

- bakalavrov IV-go kursa Instituta khimii SPbGU. SPb.: Izd-vo VVM. – 2015. – 40 p.
6. Surikov V.T. Kislotoe rastvorenie kremniya i ego soedineniy dlya analiza metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy // *Analitika i kontrol'*. – 2008. – Vol. 12. – No. 3–4. – P. 93–100.
  7. Tret'yakova E.I., Plotnikova O.E., Il'ina E.G. Mikrovolnovoy metod podgotovki prob dlya opredeleniya obshchego fosfora v ob'ektakh okruzhayushchey sredy / E.I. Tret'yakova, O.E. Plotnikova, E.G. Il'ina // *Polzunovskiy vestnik*. – 2008. – No. 1–2. – P. 152–156.
  8. Karpov Yu.A., Orlova V.A. Sovremennye metody avtoklavnoy probopodgotovki v khimicheskom analize veshchestv i materialov // «Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov». – 2007. – No. 1. Vol.73. – P. 4–11.
  9. Troeglazova A.V. Issledovanie i sovershenstvovanie metodov analiza reniysoderzhashchego syr'ya i produktov ego pererabotki. Diss. na soisk. uchen. stepeni doktora filosofii (PhD): 6D060600 Almaty. – 2011. – 131 p.
  10. Chernikova I.I. Razrabotka sposobov mikrovolnovoy probopodgotovki v analize ferrosplavov, shlakobrazuyushchikh smesey i rudnykh materialov metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy. Diss. na soisk. uchen. stepeni k.kh.n. Voronezh. – 2018. – 124 p.
  11. Navarrete-López M., Jonathan M.P., Rodríguez-Espinosa P.F., Salgado-Galeana J.A. Autoclave decomposition method for metals in soils and sediments // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2012. – Vol. 184. – P. 2285–2293, <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2117-4>
  12. Bakhur A.E i dr. Radioaktivnye chastitsy v pochvakh Semipalatinskogo poligona / A.E. Bakhur, V.T. Dubinchuk, L.A. Berezina, L.I. Manuilova, V.I. Malyshev, B.R. Berikbolov, I.A. Shishkov, A.P. Ermilov // *Radiatsiya i risk* – 1997. – Vol. 9. – P. 71–84.
  13. Artem'ev O.I., Akhmetov M.A., Ptitskaya L.D. Radioaktivnoe zagryaznenie territorii Semipalatinskogo poligona ot atmosferykh yadernykh ispytaniy / O.I. Artem'ev, M.A. Akhmetov, L.D. Ptitskaya // *Vestnik NYaTs RK. Radioekologiya. okhrana okruzhayushchey sredy*. Issue 3, september 2000. P. 29–34.
  14. Gorchachev I.D. i dr. Issledovanie i sistematizatsiya "goryachikh" chastits v pochvakh Semipalatinskogo ispytatel'nogo poligona / I.D. Gorchachev, T.N. Kvochkina, B.B. Knyazev, S.N. Lukashenko // *Aktual'nye voprosy radioekologii Kazakhstana*. [Sbornik trudov Natsional'nogo yadernogo tsentra Respubliki Kazakhstan za 2010 g.] – Issue 3. – Vol. 2. – Pavlodar: Dom pechati. – 2011. – P. 11–59.
  15. Kunduzbaeva A.E., Lukashenko S.N., Magasheva R.Yu. Formy nakhozhdeniya iskusstvennykh radionuklidov v pochvakh na territorii ploshchadki «Opytnoe pole» / A.E. Kunduzbaeva, S.N. Lukashenko, R.Yu. Magasheva // *Aktual'nye voprosy radioekologii Kazakhstana* [Sbornik trudov Natsional'nogo yadernogo tsentra Respubliki Kazakhstan za 2011–2012 gg.] / pod red. S.N. Lukashenko. – Vol. 2. – Issue 4. – Pavlodar: Dom pechati. – 2013. – P. 181–208.
  16. Lukashenko S., Kabdyrakova A., Lind O.C. et al. Radioactive particles released from different sources in the Semipalatinsk Test Site // *J. Environ. Radioact.* – 2020. – Vol. 216. – P. 106160.
  17. Kunduzbayeva A.Ye., Lukashenko S.N., Kabdyrakova A.M., Larionova N.V., Magasheva R.Yu., Bakirova G.A. Speciation of <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>241</sup>Am, and <sup>239+240</sup>Pu artificial radionuclides in soils at the Semipalatinsk test site // *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 249, 2022. 106867. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106867>
  18. KZ.06.01.00195-2020. Metodika vypolneniya izmereniy udel'noy aktivnosti izotopov plutoniya v ob'ektakh okruzhayushchey sredy al'fa-spektrometricheskim metodom s radiokhimicheskoy podgotovkoy – Kurchatov. 2020.

## ТОПЫРАҚ СЫНАМАЛАРЫН ҒЫДЫРАТУ ТӘСІЛДЕРІН <sup>239+240</sup>Pu РАДИОХИМИЯЛЫҚ АНЫҚТАУ КЕЗІНДЕ САЛЫСТЫРМАЛЫ БАҒАЛАУ

**С. Е. Сальменбаев\***, Ж. У. Керимқұлова, Ф. Ф. Жамалдинов, К. Т. Мустафина,  
К. А. Понтак, Ш. М. Дәулетбаева, Л. И. Сенгер

*ҚР ҰЯО РМК «Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» филиалы, Қурчатов, Қазақстан*

\* Байланыс үшін E-mail: [salmenbayev@gmail.com](mailto:salmenbayev@gmail.com)

Семей сынақ полигонында (ССП) типі және қуаты әртүрлі көптеген ядролық сынақтар жүргізілді. Бұл оның аумағында бір-бірінен сипатымен, деңгейлерімен және изотопты құрамымен ерекшеленетін радиоактивті ластанған учаскелердің пайда болуына әкелді. Бұл кезде көбінесе техногенді радионуклидтер ССП топырақ жамылғысында тығыз байланысқан, аз еріген формада кездеседі, ол бұлардың үлгілерден соңынан сандық талдау үшін толық алынуын қиындатады. Әдетте алыну процесі ашық жүйелерде фторлысутекті қышқыл ерітінділері (HF) мен өзге де минералды қышқылдарды пайдаланумен жүзеге асырылады. Алайда бұл әдіс көп уақытты алады, реагенттердің көп мөлшерін талап етеді және талданатын элементтердің шығынына, сондай-ақ сынамалардың болжамды айқасып ластануына әкелуі мүмкін. Ашық жүйелерде автоклавтарда ыдырату қышқылдық ыдыратуға балама болып табылады. Бұл әдіс бір жағынан ашық ыдыратуға тән кемшіліктерден ада, екінші жағынан әдістің қышқылдардың жоғары қайнау температурасының жоғарылауына байланысты ыдырату процесін жылдамдатумен берілген сөзсіз артықшылығы бар. Тәжірибе нәтижелері көрсеткендей, көптеген жағдайларда топырақ сынамаларындағы <sup>239+240</sup>Pu толық қышқылдық ыдырату және автоклавты ыдыратуды пайдаланумен алынған меншікті белсенділігін өлшеу нәтижелері өзара жеткілікті жақсы сәйкес келеді (бар айырмашылықтар өлшеулердің дәлсіздік шектерінде тұр). Радиоактивтіліктің стандартты үлгілерін автоклавтық

ыдырату тәсілін пайдалану арқылы талдау қанағаттанарлық нәтижелерді көрсетті, аттестатталған мәндерден ауытқу шамамен 5%-ды құрады.

**Түйін сөздер:** топырақ, автоклавтық ыдырату, толық қышқылдық ыдырату, салыстырмалы талдау, радионуклидтер, радиохимиялық талдау, ССІ.

**COMPARATIVE ASSESSMENT OF DIGESTION METHODS FOR SOIL SAMPLES  
DURING THE RADIOCHEMICAL DETERMINATION OF <sup>239+240</sup>Pu**

**S. Ye. Salmenbayev\***, Zh. U. Kerimkulova, F. F. Zhamaldinov, K. T. Mustafina,  
K. A. Pontak, Sh. M. Dauletbayeva, L. I. Senger

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

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

A great many nuclear tests of different types and yields were conducted at the Semipalatinsk Test Site (STS). That has lead to the formation of radioactively contaminated areas within it, which differed from one another in the pattern, levels and the isotopic composition. At the same time, technogenic radionuclides are oftentimes in the soil cover of STS in tightly bound and slightly soluble forms, which hampers their complete extraction from samples for a subsequent quantitative analysis. Typically, the extraction process is carried out in open systems using solutions of hydrofluoric acid (HF) and other mineral acids. However, this technique is time-consuming, requires a great many reagents and may result in the loss of elements to be assayed as well as in a possible cross contamination of samples. Autoclave digestion can be an alternative to acid digestion in open systems. This method, on the one hand, is devoid of the disadvantages inherent in open decomposition, on the other hand, it has an undoubted advantage, which consists in accelerating the decomposition process due to an increase in the boiling point of acids. As demonstrated by experimental findings, measurements of <sup>239+240</sup>Pu activity concentration in soil samples obtained from a complete acid and autoclave decomposition, in most cases, agree well enough with one another (the existing discrepancies are within the measurement error). Analysis of a radioactivity reference standard using the autoclave decomposition technique showed satisfactory results. The deviation from a certified value was in the order of 5%.

**Keywords:** soil, autoclave decomposition, complete acid decomposition, comparative analysis, radionuclides, radiochemical analysis, STS.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-89-96>

УДК 621.039.6; 533.9.08; 621.039.66

## RESEARCH OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF TUNGSTEN SURFACE LAYER CROSS-SECTION AFTER CARBIDIZATION IN A BEAM-PLASMA DISCHARGE USAGE ELECTRON MICROSCOPY METHODS

**M. K. Skakov<sup>1,3</sup>, V. V. Baklanov<sup>2</sup>, G. K. Zhanbolatova<sup>2,3\*</sup>, A. Zh. Miniyazov<sup>2</sup>,  
Ye. A. Kozhakhmetov<sup>2</sup>, A. V. Gradoboev<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan

<sup>2</sup> Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

<sup>3</sup> S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

<sup>4</sup> Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

\* E-mail for contacts: kaiyrdy@nnc.kz

This paper presents research results on the structural-phase state of a tungsten surface layer cross-section after carbidization in a beam-plasma discharge. Tungsten surface carbidization in a beam-plasma discharge was conducted in a plasma-beam installation (PBI). Research on the cross-section structure of the surface layer of tungsten samples after carbidization at temperatures of 1000 °C, 1200 °C, and 1400 °C was conducted using transmission and scanning electron microscopy. Based on the results of SEM studies, a multilayer EMF map and local elemental analysis were obtained, based on which the depth of penetration of carbon atoms into tungsten was evaluated. It is established that the penetration depth is ~20 μm. The surface layer fine structure was researched using TEM. For TEM analysis of the tungsten sample cross-section with a carbidized layer, sections were prepared by ion thinning using an Ion Slicer EM-09100 IS unit. According to the research results, it was revealed that after carbidization, tungsten is available in the surface layer mainly in the composition of carbides WC and W<sub>2</sub>C. On bright-field TEM images of the cross-section of the surface layer of tungsten samples after carbidization at a temperature of 1200 °C and 1400 °C, bending extinction contours are revealed, which indicate the elastically stressed state of the sample surface layer, which leads to bending-torsion of the foil.

**Keywords:** tungsten, tungsten carbide, the interaction between plasma and materials, irradiation.

### INTRODUCTION

Since 2013, it has been decided to use W and Be as (PFM) for the International Thermonuclear Experimental Reactor [1]. However, C impurities are always present in tokamaks, as observed in the ASDEX-Upgrade W-wall [2]. At the same time, today there are research thermonuclear reactors where graphite is used as a plasma-facing material [3]. However, erosion and transport of sputtered PFM ions will lead to the formation of co-deposited mixed W–C layers [4–7]. The formation of mixed W–C layers will affect the processes of plasma interaction with PFM surfaces.

The papers [8, 9] present the results of studying the formation of a carbidized layer on the tungsten surface using a beam-plasma discharge (BPD). Methane was used as a working gas during the ignition of the PBD. As a result of interaction with an electron beam, gaseous methane decomposes into fragments such as H<sup>+</sup>, H<sup>2+</sup>, C<sup>+</sup>, CH<sup>+</sup>, CH<sup>2+</sup>, CH<sup>3+</sup> and CH<sup>4+</sup>, which makes it possible to simulate the conditions of local transfer of carbon atoms along surfaces wetted by plasma due to hydrocarbons.

In order to study the formation of mixed W – C layers after carbidization in a beam-plasma discharge, as well as to evaluate the depth of penetration of carbon atoms into the volume of tungsten, this paper presents the results of research on the tungsten surface layer structural-phase states in a cross-section using transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM).

### 1. METHODS AND MATERIALS

The method of tungsten surface carbidization using a beam-plasma discharge is described in [8, 9] and implemented on a plasma-beam installation (PBI). A detailed description of the installation is presented in [10–12]. In paper [9], the temperature dependence of the carbidized layer formation on tungsten surface under plasma irradiation in the temperature range of 700–1700 °C was studied. The tungsten carbide formation in the surface layers was confirmed by X-ray analysis and SEM. To identify the phase composition on the W samples surface, the Crystallography Open Database and the PDF-2 ICDD Release 2004 database were used.

In this research, the fine structure of the tungsten surface layer cross-section after carbidization was studied using an HRTEM JEM-2100F microscope at an accelerating voltage of 200 kV (Joel, Japan) with a Schottky thermal field gun. Thin sections were prepared for TEM analysis by ion thinning using an Ion Slicer EM-09100 IS (Jeol, Japan). Preliminary sample preparation for the Ion Slicer consisted of fabricating a parallelepiped with dimensions of 2.8 mm × 0.5 mm × 0.1 mm, which was closed at a thin wide end with a special protective tape and thinned with an argon ion beam with an accelerating voltage of 6 kV at an angle of 2°. The etching lasted for 20 hours. This procedure allows studying the structure of a material at a strictly defined depth from the surface and to obtain electron diffraction patterns with precise depth control at a pitch of 25 nm. Thinning is

controlled by the image received from the CCD camera and regulated by a personal computer. Microdiffraction with TEM was used for phase analysis.

The microstructure of the carbidized layer on the cross-section of the samples, as well as the assessment of penetration depth of carbon atoms into tungsten, were studied using the SEM JSM-7500FA (Joel, Japan) (Scientific and Educational Innovation Center “Nanomaterials and Nanotechnologies” TPU (Tomsk, Russia)) and the Tescan SEM Vega 3 with X-Act energy-dispersive spectral analysis attachment [13, 14] (Tescan, Czech) (Institute of Atomic Energy Branch RSE NNC RK).

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

Earlier in our research [9], based on the results of microstructural analysis, it was established that on the surface of samples irradiated at a temperature of 700–1200 °C, the presence of a carbon coating in the form of a continuous film was observed. The presence of a carbon film on the surface of tungsten samples was confirmed by elemental analysis data [9]. It is known that in fusion

reactors using carbon and tungsten as plasma-facing materials, during the reprecipitation between C impurities, mixed layers are formed with clear boundaries between W, the W–C mixed layer, and C deposits in the form of a coating [15, 16]. At the same time, the previous results of [9] indicate a strong dependence of the deposited layers (both carbon and mixed layers) on the surface temperature of tungsten samples.

The research results of the microstructure and elemental composition of the sample surface layer cross-sections obtained using SEM, are shown in Figure 1.

On the multilayer EDS map (Figure 1c) in the near-surface region, a mixed distribution profile of tungsten and carbon is observed with a pronounced boundary between the mixed layer W–C and the substrate material W. It can be seen from the data that the thickness of the mixed region is ~20 μm.

Figures 2–4 show SEM images and results of local elemental analysis of the sample cross-section irradiated at 1000 °C, 1200 °C, and 1400 °C.

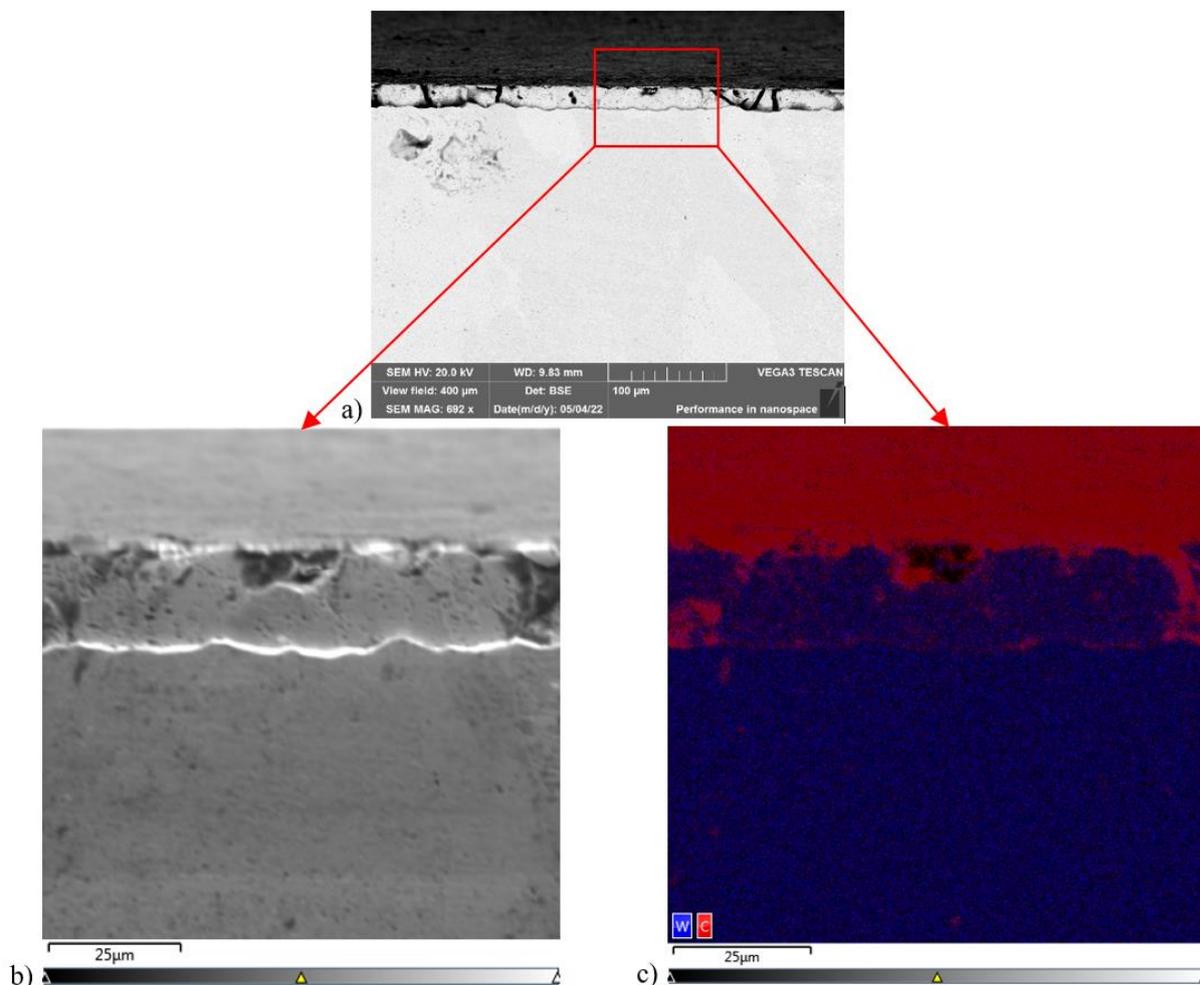


Figure 1. SEM image of a sample cross-section irradiated at a temperature of 1000 °C, with a ruler scale of 100 μm (a) and 25 μm (b) and a multilayer EDS map with separately selected W and C distribution maps (c)

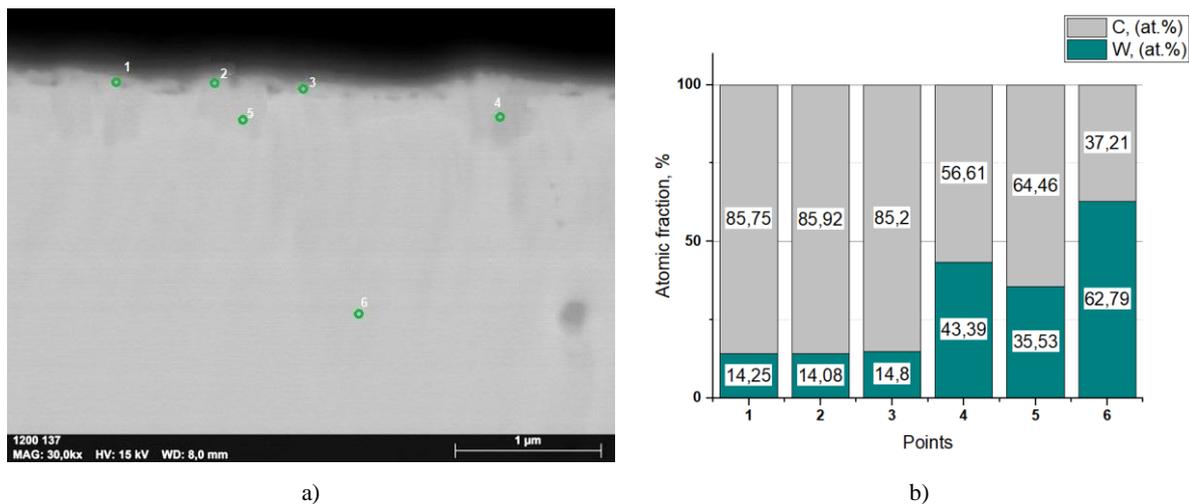


Figure 2. SEM image of a sample cross section irradiated at a temperature of 1000 °C and local elemental analysis corresponding to points 1–6

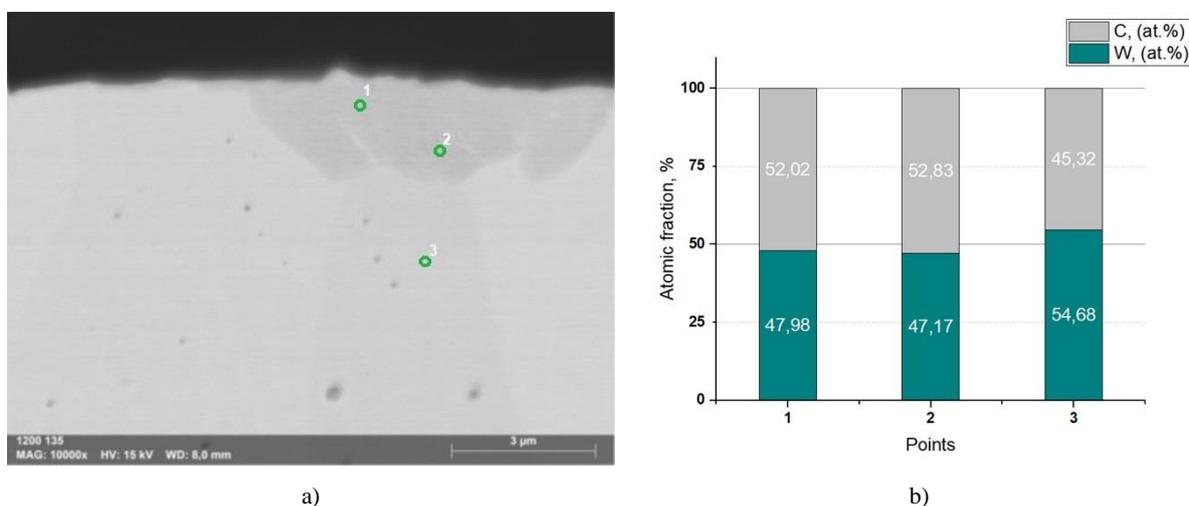


Figure 3. SEM image of a sample cross section irradiated at a temperature of 1200 °C and local elemental analysis corresponding to points 1–3

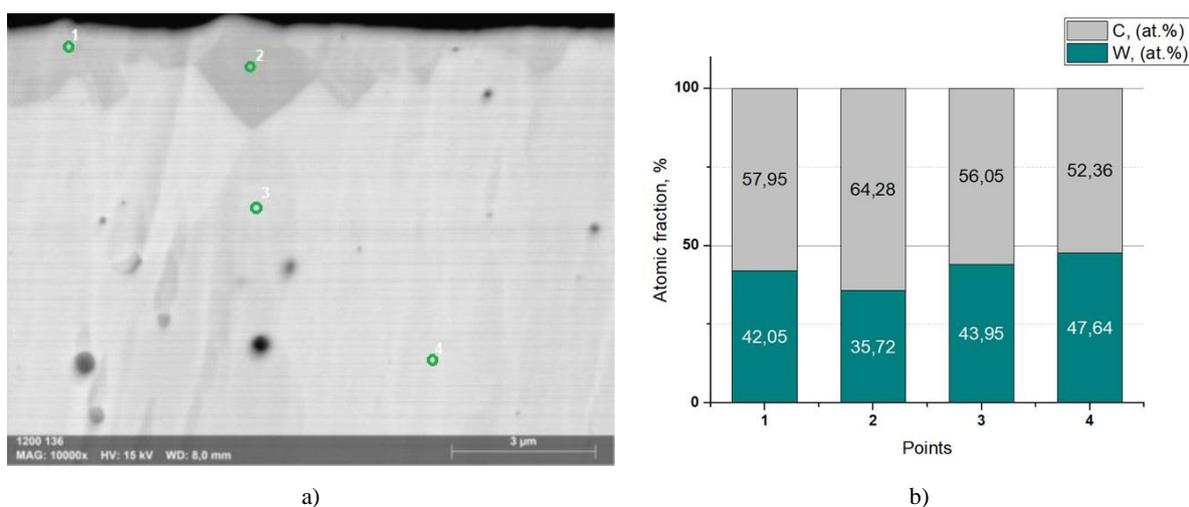


Figure 4. SEM image of a sample cross section irradiated at a temperature of 1400 °C and local elemental analysis corresponding to points 1–4

According to the elemental analysis results, the carbon mass fraction in the near-surface layer of the sample irradiated at a temperature of 1000 °C (corresponding points 1–3 in Figure 2) is maximum, which also confirms the presence of a thin carbon film [9]. However, according to the values at points 4–6 (Figure 2b), the carbon content decreases from the surface to the depth of the sample. As Figures 3 and 4 show, after irradiation of the sample surface at a temperature of 1200 °C and 1400 °C, there is a sharp change in the ratios of atomic fractions between tungsten and carbon. In [9], it was found that at high temperatures, the thermally unstable carbon film is destroyed and carbon is already present in a chemically bound form, forming phases of tungsten

carbides, as evidenced by the XRD results (Figure 1 in [9]). The obtained data of the elemental analysis of the transverse section confirms the judgment about the high thermal dependence of the carbon film.

The results of TEM studies confirm the presence of carbide phases WC and W<sub>2</sub>C in the tungsten surface layer. On the diffraction pattern, the peak of the W<sub>2</sub>C phase had a low intensity, which indicated its low content [9]. Figure 5a shows a bright-field TEM image of a thinned near-surface region in the cross-section of a sample irradiated at a temperature of 1000 °C, selected for microdiffraction. The electron diffraction patterns obtained from the areas marked on 5a by circles 1, 2, 3, and 4 are shown in Figures 5b, 5c, 5d, and 5e, respectively.

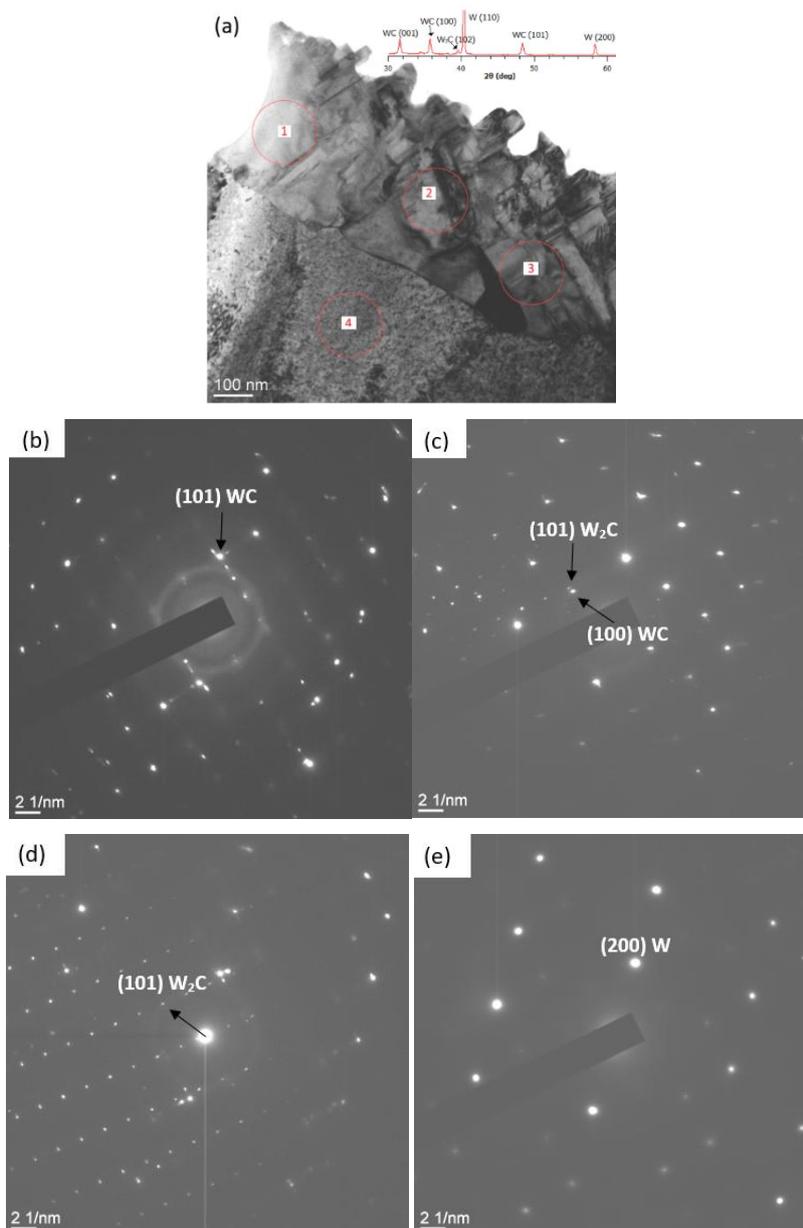


Figure 5. TEM image of the structure of a sample irradiated at a temperature of 1000 °C: a – bright field; b – e micro electron diffraction patterns obtained from the areas highlighted in (a) by circles: 1 – 5b, 2 – 5c, 3 – 5d, 4 – 5e

The electron diffraction pattern in area 1 corresponds to reflections of the WC (101) phase. Microdiffraction in area 2 (Figure 2c) shows the presence of reflections of two phases of W carbide ( $W_2C$  (101) and WC (100)). In area 3, a reflection of the  $W_2C$  phase (101) was also revealed. The electron diffraction pattern in area 4 corresponds to the phase of metallic tungsten. The results obtained allow concluding that the surface layer is a mixture of three phases: tungsten carbides of the composition WC and  $W_2C$ , and W. In this case, areas with a high content of tungsten are detected in the sample volume. The indexing was conducted within the WC (P-6m2) and  $W_2C$  (P-31m) hexagonal structures. At the same time, the presence of an orthorhombic  $W_2C$  structure cannot be excluded.

When obtaining tungsten carbides by sintering [17], WC grains are characterized by regular shapes in the form of a triangular prism and plates. However, in this research, more blurred boundaries of the newly formed phases are observed in the samples irradiated at 1000 °C; this may be because carbide formation has resulted from the diffusion of carbon ions into the volume of tungsten.

Figure 6 shows a TEM image of a sample cross-section irradiated at 1200 °C.

In the bright-field image (Figure 6a), the arrows indicate the WC interlayer along the grain boundary, and

bending extinction contours are observed. The presence of a large number of bending extinction contours indicates the elastically stressed state of the sample surface layer, which leads to bending-torsion of the foil. Additional internal stresses may be created due to the generation of dislocations and the development of a dislocation structure. Based on the accumulation of dislocations of the same sign, the formation, and growth of new carbide particles at the grain boundaries and slip bands inside the crystal.

The electron diffraction pattern obtained from section (a) in Figure 6a corresponds to the WC and  $W_2C$  phases. Figures 6c and 6d show dark-field images in the (100) WC and (101)  $W_2C$  reflections, respectively.

Figure 7 shows a TEM image of a sample cross-section irradiated at 1400 °C. On bright-field images, a small number of bending contours of extinction is also observed.

The microelectron diffraction patterns in areas 1 and 4 (Figures 6c, 6f) contain reflections (101)  $W_2C$  phases. Microdiffraction in areas 2 and 3 (Figures 6d, 6e) shows the presence of the WC (101) phase. However, in area 3 on the micro electron diffraction pattern, reflections of carbon with an hcp lattice are observed. Therefore, the surface layer contains carbon and tungsten carbides of composition WC and  $W_2C$ .

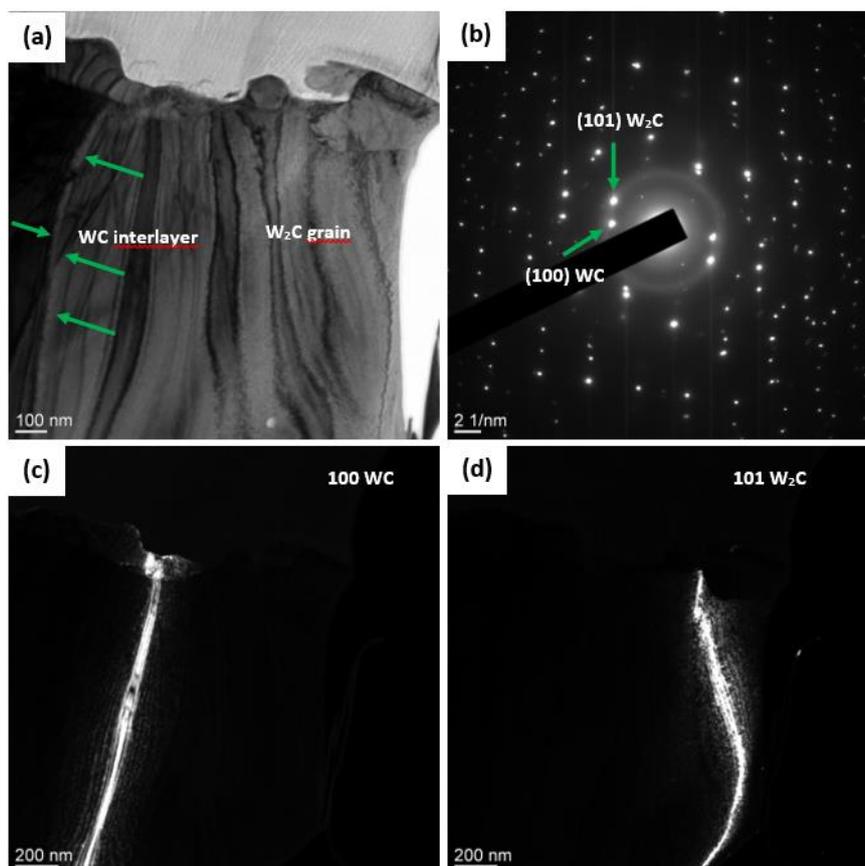


Figure 6. TEM image of the structure of a sample irradiated at a temperature of 1200 °C: a – bright field; b – micro electron diffraction pattern obtained from the area (a); (c, d) dark fields obtained in the [100] WC (c) and [101]  $W_2C$  (d) reflections. Arrows in (b) indicate reflections in which dark fields were obtained.

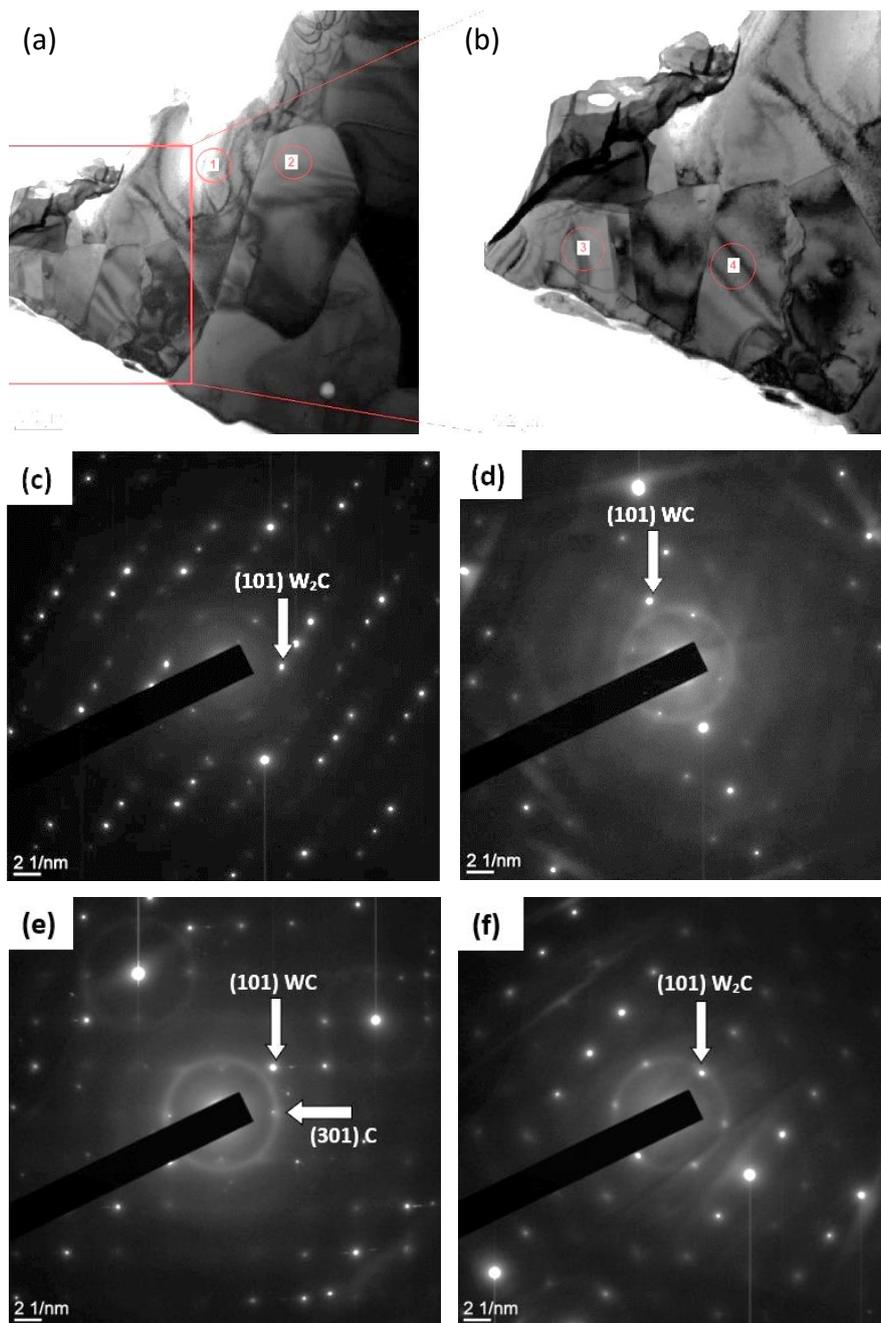


Figure 7. TEM image of a sample structure irradiated at a temperature of 1400 °C; a, b – bright field; c – f micro electron diffraction patterns obtained from the areas highlighted in (a) and (b) by circles: 1 – 6c, 2 – 6d, 3 – 6e, 4 – 6f

Performing microdiffraction on the samples showed that the results are comparable with elemental analysis and XRD measurements given in [9].

#### CONCLUSION

Previously, the temperature dependence of the carbided layer formation on the tungsten surface was studied by the beam-plasma discharge method in the temperature range of 700–1700 °C. In this research, electron microscopy (SEM, TEM) is used to analyze the structural-phase state of the tungsten surface layer in the cross-section after carbidization at temperatures of 1000 °C, 1200 °C, and 1400 °C. Based on the results of SEM stu-

dies, a multilayer EDS map and local elemental analysis were obtained, based on which the depth of penetration of carbon atoms into tungsten was evaluated. It is established that the penetration depth is ~20 μm. The depth distribution of elements in the near-surface layer of the sample irradiated at a temperature of 1000 °C confirms the presence of a thin carbon film. However, the carbon content decreases from the surface to the depth of the sample, which indicates the presence of carbon in a chemically bound form. Samples irradiated at temperatures of 1200 °C and 1400 °C show a sharp change in the ratios of atomic fractions between tungsten and carbon.

The atomic ratio of tungsten to carbon is closer to 2:1, which indicates the formation of the  $W_2C$  phase.

To reveal the internal structure of the surface layer of the samples, TEM images were obtained from their cross-sections. For TEM analysis of the tungsten sample cross-section with a carbidized layer, sections were prepared by ion thinning using an Ion Slicer EM-09100 IS unit. According to the research results, it was revealed that after carbidization, tungsten is present in the surface layer mainly in the composition of carbides WC, and  $W_2C$ . On bright-field TEM images of the surface layer cross-section of tungsten samples after carbidization at a temperature of 1200 °C, and 1400 °C, bending extinction contours are revealed, which indicate the elastically stressed state of the sample surface layer.

*The work was carried out at the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan within the framework of a scientific and technical program # BR09158585 on the topic "Investigation of the interaction of plasma with a carbidized tungsten surface".*

#### REFERENCES

- Pintsuk G. (2012). Tungsten as a Plasma-Facing Material. *J. Nucl. Mater.*, 4, 551. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00118-X>
- Mayer M. et al. (2009). Tungsten erosion and redeposition in the all-tungsten divertor of ASDEX Upgrade. *Physica Scripta*, T138. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2009/T138/014039>
- Tazhibayeva I. L. et al. (2017). KTM Experimental Complex Project Status. *Fusion Science and Technology*, 47, 746–750. <https://doi.org/10.13182/FST05-A775>
- Budaev V.P., Fedorovich S.D., Dedov A.V., et al. (2020). High-heat flux tests of tungsten divertor mock-ups with steady-state plasma and e-beam. *Nuclear Materials and Energy*, 25; <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100816>
- Muhammad Luqman Khalid et al. (2019). *Mater. Res. Express* 6 066551. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab087f>
- Samarkhanov K., Batyrbekov E., Khasenov M., et al. (2019). Study of Luminescence in Noble Gases and Binary Kr-Xe Mixture Excited by the Products of  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  Nuclear Reaction. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 21, 2, 115–123. <https://doi.org/10.18321/ectj821>
- Rakhadilov B.K., Miniyaev A.Z., Skakov M.K. et al. (2020) Structural Modification and Erosion of Plasma-Irradiated Tungsten and Molybdenum Surfaces. *Technical Physics*, 65, 382–391.
- Zhanbolatova G.K., Baklanov V.V., et al. (2020). Karbidizatsiya poverhnosti volframa v plazmenno-puchkovom razryade. *NNC RK Bulletin. Research and Technology Review National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan*, 4 77-81. (In Russ.)
- Baklanov V., Zhanbolatova G., Skakov M., et al. (2022). Study of the Temperature Dependence of a Carbidized Layer Formation on the Tungsten Surface Under Plasma Irradiation. *Materials Research Express*, 9, 016403. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac4626>
- Patent RK na poleznuyu model No. 2080. Imitatsionnyy stand s plazmenno-puchkovoi ustanovkoy / Kolodeshnikov A.A., Zuev V.A., Ganovichev D.A., Tulenbergenov T.R. I dr. – opubl. 15.03.2017, Byul. № 5.
- Sokolov, I.A., Skakov, M.K., et al. (2018). Study of the Interaction of Plasma with Beryllium That Is a Candidate Material for the First Wall of a Fusion Reactor. *Technical Physics*, 63, 4, 506. <https://doi.org/10.1134/S1063784218040230>
- Sokolov I.A, Skakov M K, Miniyaev A Z, et al. (2021). Interaction of plasma with beryllium // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2064. – 012070. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2064/1/012070>
- Kozhakhmetov Y., Skakov M., Mukhamedova N., et al. (2021). Changes in the microstructural state of Ti-Al-Nb-based alloys depending on the temperature cycle during spark plasma sintering. *Materialpruefung/Materials Testing*, 63(2), 119–123. <https://doi.org/10.1515/mt-2020-0017>
- Mukhamedova N.M., Skakov M.K., Wieleba W. (2018). Determination of phase composition and mechanical properties of the surface of the material obtained on the basis of silicon and carbon by spark-plasma sintering method, *AIMS Materials Science*, 6(1), 1–9. <https://doi.org/10.3934/matserci.2019.1.1>
- Rubel M, Philipps V, Huber A, and Tanabe T. (1999). Formation of carbon containing layers on tungsten test limiters. *Physica Scripta*, T81:61–63.
- Philipps V., Pospieszczyk A., et al. (1998). Experiments with tungsten limiters in textor-94. *Journal of Nuclear Materials*, 258-263(Part 1):858–864.
- Xingxing Lyu et al. (2020). Microstructure and mechanical properties of WC–Ni multiphase ceramic materials with  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as a binder // *Nanotechnology Reviews*; 9: 543–557. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0044>.

**СӘУЛЕЛІК-ПЛАЗМАЛЫҚ РАЗРЯДТА КАРБИДТЕНГЕННЕН КЕЙІН ВОЛЬФРАМ  
БЕТТІК ҚАБАТЫНЫҢ КӨЛДЕНЕҢ ҚИМАСЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-ФАЗАЛЫҚ  
КҮЙІН ЭЛЕКТРОНДЫҚ МИКРОСКОПИЯМЕН ЗЕРТТЕУ**

**М. К. Скаков<sup>1,3</sup>, В. В. Бакланов<sup>2</sup>, Г. Қ. Жанболатова<sup>2,3\*</sup>, А. Ж. Миниязов<sup>2</sup>, Е. А. Кожухметов<sup>2</sup>, А. В. Градобоев<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы, Курчатов, Қазақстан

<sup>2</sup> ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

<sup>3</sup> С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан

<sup>4</sup> Томск политехникалық университеті, Томск, Ресей

\* Байланыс үшін E-mail: kaiyrdu@nnc.kz

Бұл жұмыста сәулелік-плазмалық разрядта карбидизациядан кейінгі вольфрамның беткі қабатының көлденең қимасының құрылымдық-фазалық күйін зерттеу нәтижелері берілген. Вольфрам бетін сәулелік-плазмалық разрядта карбидизациялау плазмалық-сәулелік қондырғыда жүргізілді. 1000 °С, 1200 °С, 1400 °С температурада карбидизациядан кейін вольфрам үлгілерінің беткі қабатының көлденең қимасының құрылымын зерттеу трансмиссиялық және сканерлеуші электронды микроскоп арқылы жүргізілді. Сканерлеуші электронды микроскоптағы зерттеулердің нәтижелері бойынша энергия-дисперсиялық спектрометрдің көпқабатты картасы және жергілікті элементтік талдау алынды, оның негізінде вольфрамдағы көміртегі атомдарының ену тереңдігінің бағасы жасалды. Енгізу тереңдігі ~20 мкм екені анықталды. Беткі қабаттың жұқа құрылымын зерттеу трансмиссиялық электронды микроскоптың көмегімен жүзеге асырылды. Трансмиссиялық электронды микроскопта карбидтелген қабаты бар вольфрам үлгілерінің көлденең қимасын талдау үшін қималар Ion Slicer EM-09100 IS қондырғысы арқылы ионды жұқарту арқылы дайындалды. Зерттеу нәтижелері бойынша карбидизациядан кейін беткі қабаттағы вольфрам негізінен WC, W<sub>2</sub>C карбидтерінің құрамында болатыны анықталды. 1200 °С, 1400 °С температурада карбидизациядан кейін вольфрам үлгілерінің беткі қабатының көлденең қимасының жарқын өрістегі суреттерінде үлгінің беткі қабатының серпімді күйін көрсететін иілу сөну контурлары анықталады, бұл фольганың иілу-бұралуына әкеледі.

*Түйін сөздер:* вольфрам, вольфрам карбиді, плазманың материалдармен әрекеттесуі, сәулелену.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО  
СОСТОЯНИЯ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОЛЬФРАМА  
ПОСЛЕ КАРБИДИЗАЦИИ В ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ**

**М. К. Скаков<sup>1</sup>, В. В. Бакланов<sup>2</sup>, Г. К. Жанболатова<sup>2,3\*</sup>, А. Ж. Миниязов<sup>2</sup>, Е. А. Кожухметов<sup>2</sup>, А. В. Градобоев<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Национальный ядерный центр Республики Казахстан, Курчатов, Казахстан

<sup>2</sup> Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

<sup>3</sup> Восточно-Казахстанский Университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>4</sup> Томский политехнический университет, Томск, Россия

\* E-mail для контактов: kaiyrdu@nnc.kz

В настоящей работе представлены результаты исследований структурно-фазового состояния поперечного сечения поверхностного слоя вольфрама после карбидизации в пучково-плазменном разряде. Карбидизация поверхности вольфрама в пучково-плазменном разряде была осуществлена на плазменно-пучковой установке. Исследования структуры поперечного сечения поверхностного слоя образцов вольфрама после карбидизации при температуре 1000 °С, 1200 °С, 1400 °С были проведены методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. По результатам исследований на СЭМ были получены многослойная карта ЭДС и локальный элементный анализ, на основе которых сделана оценка глубины проникновения атомов углерода в вольфрам. Установлено, что глубины проникновения составляет ~20 мкм. Исследование тонкой структуры поверхностного слоя выполнялось при использовании ПЭМ. Для ПЭМ-анализа поперечного сечения вольфрамовых образцов с карбидизированным слоем были подготовлены шлифы методом ионного утонения на установке Ion Slicer EM-09100 IS. По результатам исследований выявлено, что после карбидизации вольфрам в поверхностном слое присутствует главным образом, в составе карбидов WC, W<sub>2</sub>C. На светлопольных ПЭМ-изображениях поперечного сечения поверхностного слоя образцов вольфрама после карбидизации при температуре 1200 °С, 1400 °С выявлены изгибные контуры экстинкции, которые свидетельствует об упруго-напряженном состоянии поверхностного слоя образца, что и приводит к изгибу-кручению фольги.

*Ключевые слова:* вольфрам, карбид вольфрама, взаимодействие плазмы с материалами, облучение.

## СПИСОК АВТОРОВ

- Abuova A. U., 66  
Abuova F. U., 66  
Akaev A. S., 49  
Baklanov V. V., 49, 89  
Beisebekov M. M., 74  
Bekmuldin M. K., 49  
Burtebayev N., 4  
Gradoboev A. V., 49, 89  
Imangazinova Zh., 74  
Inerbaev T. M., 66  
Kabdrakhmanova S. K., 74  
Kovalchuk K. V., 4  
Kozhakhmetov Ye. A., 89  
Kvochkina T. N., 4  
Merali N. A., 66  
Miniyazov A. Zh., 89  
Nurkenov S. A., 66  
Pan A. N., 4  
Selenova B. S., 74  
Shaimardan E., 74
- Skakov M. K., 49, 89  
Soltanbek N. S., 66  
Sydykbayeva S., 74  
Toleubekov K. O., 49  
Zhanbolatova G. K., 89  
Абдиев К., 25  
Азат С., 25  
Айманова А. Н., 33  
Алманов А. А., 33  
Ананченко Д., 43  
Аралбаева Г., 43  
Арып К., 25  
Ахметова-Абдик Г., 43  
Горлачев И. Д., 20  
Даулетбаева Ш. М., 82  
Даулетбекова А., 43  
Ермоленко М. В., 58  
Жамалдинов Ф. Ф., 82  
Жумабаев А. М., 33  
Кабдрахманова А., 25
- Кабдрахманова С., 25  
Керимкулова Ж. У., 82  
Киреев А. В., 20  
Козловский А. Л., 9  
Кульдеев Е., 25  
Машенцева А. А., 33  
Мустафина К. Т., 82  
Никифоров С., 43  
Платов А. В., 20  
Понтак К. А., 82  
Раш А., 25  
Сальменбаев С. Е., 82  
Сенгер Л. И., 82  
Степанова О. А., 58  
Султахан Ш., 25  
Тулегенова М., 9  
Хажидинов А. С., 58  
Хажидинова А. Р., 58  
Халхабай Б., 25  
Шлимас Д. И., 9

## ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Статьи для публикации в журнале отправляются авторами после регистрации на веб-сайте журнала в электронном виде в формате MS WORD (.docx), а после принятия решения о публикации статьи редакцией (по окончании процесса проверки и рецензирования) – и в виде печатной копии окончательной редакции статьи с согласием авторов на публикацию и их подписями (по почте, курьером и пр. в адрес редакции).

Текст печатается на листах формата А4 (210×297 мм) с полями: сверху 30 мм; снизу 30 мм; слева 20 мм; справа 20 мм, на принтере с высоким разрешением (600–2400 dpi). Горизонтальное расположение листов не допускается.

Используйте шрифт Times New Roman высотой 10 пунктов. Пожалуйста, используйте встроенные стили заголовков (Заголовок 1, 2...) только для названия статьи и заголовков подразделов, и не используйте их для обычного текста, таблиц и 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, Satpayev st. 2	www.enu.kz
2	Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics ME RK	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, ave. Abylai Khan, 2/1	www.inp.kz

**Примечание:** если информация отсутствует – оставляйте соответствующие ячейки таблицы пустыми.

---

**Ответственный секретарь** к.ф.-м.н. В.А. Витюк  
тел. +7 (722-51) 3-33-35, E-mail: VITYUK@NNC.KZ

**Технический редактор** И.Г. Перепелкин  
тел. +7 (722-51) 3-33-33, E-mail: IGOR@NNC.KZ

---

**Адрес редакции:** 071100, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б  
<https://journals.nnc.kz/jour>

---

© Редакция журнала «Вестник НЯЦ РК», 2023

---

**Свидетельство о постановке на учет №17039-Ж от 13.04.2018 г.**  
Выдано Комитетом информации Министерства информации и коммуникаций Республики Казахстан

---

---

Тираж 300 экз.

---

Выпуск набран и отпечатан в типографии  
**Национального ядерного центра Республики Казахстан**  
071100, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б

