

2023
ВЫПУСК 4

ISSN 1729-7516

ЖУРНАЛ
Вестник

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



Вестник НЯЦ РК

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВЫПУСК 4(96), ДЕКАБРЬ 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

4(96) ШЫҒАРЫМ, ЖЕЛТОҚСАН, 2023 ЖЫЛ

NNC RK Bulletin

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

ISSUE 4(96), DECEMBER 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

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛАЗМЫ НА ПЛАЗМЕННО-ПУЧКОВОЙ УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗОНДА	
М. К. Скаков, Т. Р. Туленберген, Б. Ж. Чектыбаев, И. А. Соколов, А. Ж. Миниязов, Г. К. Жанболатова, Р. Ж. Наурызбаев.....	5
ГОДОГРАФЫ Р-ВОЛН ОТ ВЗРЫВОВ НА ПЛОЩАДКЕ БАЛАПАН ДЛЯ ЭПИЦЕНТРАЛЬНЫХ РАССТОЯНИЙ 36°	
К. С. Непейна, В. А. Ан.....	14
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕШЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ HVOF ДЛЯ ПОКРЫТИЯ Cr₃C₂-NiCr	
Б. К. Рахадиллов, Ш. Р. Курбанбеков, Б. Сейтов, Н. Муктанова, Д. Э. Балтабаева, К. Катпаева	22
УЛУЧШЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ MXENES: АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ	
М. Т. Джусамбаев, К. Аскарулы, К. Б. Шакенов, С. Азат, У. Жантикеев	32
ANALYSIS OF THE PRODUCTION OF RARE-EARTH ISOTOPES AT THE WWR-K RESEARCH REACTOR: PROMISING THERAPEUTIC RADIONUCLIDES	
A. Gurin, Y. Chakrova, Z. Medvedeva, V. Zakharov, Y. Kulakova	40
СИНТЕЗ, ПАРАМЕТРЫ И ПРИМЕНЕНИЕ Ti₃C₂Tx/3D СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ – МИНИ ОБЗОР	
Альжан Байменов, Чингис Даулбаев, Алия Сатаева, Арманбек Нуршарип, Жакпар Жандосов	47
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФАЗИРОВАННЫХ РЕШЕТОК ПРИ ОБСЛЕДОВАНИИ ТРУБОПРОВОДОВ РЕАКТОРА ВВР-К	
О. В. Тиванова, Е. Л. Ермаков, Н. М. Акылбек.....	58
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКИМИ ДОЗАМИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА	
С. В. Никифоров, М. Ф. Герасимов, Я. П. Касаткина, О. В. Денисова, В. М. Лисицын, М. Г. Голковский, А. Т. Акилбеков А. М. Даулетбекова, Г. М. Аралбаева, А. Д. Акылбекова	67
МЫРЫШ СЕЛЕНИДІ НЕГІЗІНДЕГІ НАНОКРИСТАЛДАРДЫҢ РАМАНДЫҚ ТАЛДАУЫ	
А. Д. Акылбекова, Г. Ф. Сарсехан, А. К. Даулетбекова, З. К. Баймуханов, А. Б. Усеинов	77
РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ СТАЛЬНОЙ АМПУЛЫ ПОСЛЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ	
А. С. Сураев, Г. Г. Какимова, Р. А. Иркимбеков	85
AB-INITIO CALCULATIONS OF RHOMBOHEDRAL BaTiO₃ (111) SURFACE COMBINED WITH GRAPHENE FILMS	
В. М. Satanova, G. A. Kaptagay, A. P. Zharkymbekova, F. U. Abuova, A. U. Abuova, R. N. Asylbekov, N. O. Koylyk, K. T. Tugelbayeva.....	91

**РОЛЬ ТРИГГЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ИНИЦИИРОВАНИИ СИЛЬНОГО ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ ЦЗИНХЕ
8 АВГУСТА 2017 ГОДА НА ХРЕБТЕ БОРО-ХОРО (КИТАЙ)**

А. Е. Великанов..... 98

СПИСОК АВТОРОВ..... 108

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-5-13>

УДК 62-97/-98; 004.021; 53.083.94

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛАЗМЫ НА ПЛАЗМЕННО-ПУЧКОВОЙ УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗОНДА

**М. К. Скаков¹, Т. Р. Туленбергенов^{2,3*}, Б. Ж. Чектыбаев², И. А. Соколов^{2,3},
А. Ж. Миниязов², Г. К. Жанболатова², Р. Ж. Наурызбаев²**

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

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

³ НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан

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

В данной статье представлены экспериментальные данные по измерению электронной температуры и концентрации плазмы в радиальном направлении на плазменно-пучковой установке. Параметры плазмы определялись с помощью автоматизированной диагностической системы на основе электрического зонда для двух рабочих газов – водород и гелий. Определены зависимости электронной температуры и концентрации плазмы от изменения мощности электронного пучка и давления рабочего газа. Показано, что при увеличении мощности электронного пучка электронная температура в радиальном направлении не изменяется для обоих рабочих сред, а максимальная концентрация плазмы на установке зарегистрирована при наибольшем давлении газа ближе к центру пучка и составила $5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ для водорода и $5 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ для гелия.

Ключевые слова: диагностика плазмы, параметры плазмы, вольтамперная характеристика, электронная температура, концентрация плазмы, водород, гелий.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] приведен обзор стационарных линейных симуляторов плазмы, используемых для исследования взаимодействия плазмы с поверхностью рабочей камеры применительно к термоядерным установкам и моделирования их пристеночной плазмы. Температура и плотность плазмы которых близки температуре и плотности плазмы SOL (scrape off layer) [2, 3]. В филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК разработана плазменно-пучковая установка для поддержки создания и эксплуатации Казахстанского материаловедческого токамака (КТМ). Установка предназначена для испытаний образцов малых размеров, изучения их свойств и поведения поверхности при взаимодействии с плазмой. При взаимодействии плазмы с поверхностью образуются такие повреждающие факторы, как распыление атомов поверхности материала и эрозия, внедрение в поверхность инородных частиц или напыление, модификация рельефа поверхности, блистерообразование. Поэтому, при изучении этих процессов, которые оказывают непосредственное влияние на материалы, возникает необходимость в определении параметров плазмы в радиальном направлении на плазменно-пучковой установке.

Современные методы диагностики плазмы весьма разнообразны. На сегодняшний день общедоступным и надежным методом, позволяющий определять основные характеристики низкотемпературной плазмы, такие как концентрация плазмы и электронная температура, является диагностика на основе электрического зонда [4].

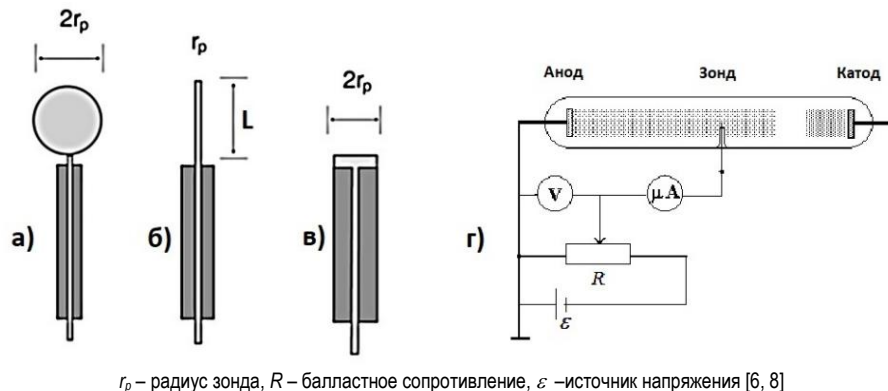
Как известно, зонд представляет собой металлический электрод, покрытый изоляцией с небольшой оголенной частью, контактирующей с плазмой (собирающая поверхность), и которая может иметь различную форму – цилиндрическую, плоскую, сферичес-

кую. На практике, в основном, используют цилиндрические зонды, ввиду минимального влияния на возмущение плазмы и простого метода обработки экспериментальных данных. На рисунке 1 представлен схематичный вид зондов и наиболее часто используемая электрическая схема зондовых измерений в разряде постоянного тока, которая включает: измерительный зонд, опорный электрод, замыкающий зондовую цепь (здесь им служит анод разрядной трубки), регулируемый источник смещения напряжения зонда и измерительные приборы – микроамперметр (μA) и вольтметр (V) [4–8].

Теория, связывающая измерение тока с искомыми характеристиками плазмы, оказывается в общем случае сложной и не всегда позволяет проводить корректные измерения параметров плазмы. Однако, существует диапазон параметров эксперимента, в котором теория зондовых измерений оказывается не слишком сложной и содержит минимальное количество априорных предположений.

Таким образом, исходя из представленного выше материала, определение параметров плазмы на плазменно-пучковой установке с применением зондового метода является значимым, а разработанная нами автоматизированная диагностическая система позволяет усовершенствовать существующий подход к оценке низкотемпературной плазмы. В связи с этим, нами поставлена цель провести эксперименты по оценке параметров плазмы при условиях:

- в зависимости от изменения мощности электронного пучка (ЭП) при постоянном давлении газа;
- в зависимости от изменения давления рабочего газа при постоянной мощности ЭП;
- в зависимости от расстояния от центра оси установки при неизменном давлении и мощности ЭП.



r_p – радиус зонда, R – балластное сопротивление, ε – источник напряжения [6, 8]

Рисунок 1. Схематичный вид сферического (а), цилиндрического (б) и плоского зонда (в) и простейшая электрическая схема зондовых измерений (г)

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ

Метод электрического зонда

Метод заключается в измерении тока, протекающего через зонд, от разности потенциалов между зондом и опорным электродом, т.е. в снятии зондовой вольтамперной характеристики (ВАХ). Идеализированный вид зондовой ВАХ и электронная ветвь ВАХ в полулогарифмическом масштабе представлены на рисунке 2 [9].

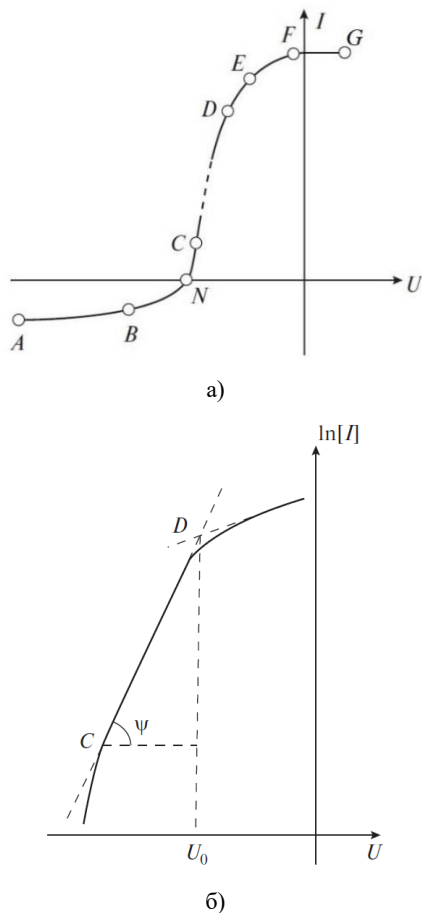


Рисунок 2. Идеализированный вид зондовой ВАХ (а) и электронная ветвь ВАХ (б) в полулогарифмическом масштабе [9]

Качественная и количественная интерпретации ВАХ описаны в работах [4-11]. Согласно [5-9], ВАХ зонда состоит из трех областей: область ионного тока насыщения (AB), переходная область (BC) и область (CF), где электронный ток преобладает над ионным. Область ионного тока насыщения, или ионная ветвь, характеризуется отрицательным потенциалом зонда, при котором электроны отталкиваются, а положительные ионы притягиваются. Переходная область характеризуется наличием плавающего потенциала зонда (точка N), при котором токи электронов и положительных ионов становятся сопоставимы и результирующий ток на зонд равен 0. Область электронного тока насыщения характеризуется уже положительным потенциалом зонда, при котором электроны притягиваются, а положительные ионы отталкиваются.

Особенностью зондового метода является то, что эти характеристики определяются локально и при проведении серии экспериментов с помощью подвижного зонда будет получено пространственное распределение параметров плазмы (температура электронов T_e и концентрация плазмы n_0).

Для вычисления T_e используется участок CD (рисунок 2а), где можно пренебречь ионной составляющей тока, так как вклад ионов невелик. При представлении электронного тока в полулогарифмическом масштабе в зависимости от напряжения (рисунок 2б) температура электронов определяется по формуле:

$$T_e = \frac{1}{\frac{d \ln(I)}{dU}} = \frac{1}{\tan \psi}. \quad (1)$$

После нахождения T_e можно рассчитать концентрацию плазмы n_0 .

Для вычисления концентрации плазмы широко применяют формулу Бома для ионного тока насыщения (I_i) [7-9]:

$$I_i = 0,4en_0S\sqrt{\frac{2kT_e}{m_i}}. \quad (2)$$

где e – заряд электрона, n_0 – концентрация плазмы, S – площадь зонда; k – постоянная Больцмана

($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); M_i – масса иона, T_e – температура электронов.

Однако, согласно [8], ток электронов (I_e) при потенциале зонда, равном потенциалу плазмы (U_0) (рисунок 26), позволяет определить концентрацию плазмы по формуле:

$$n_0 = \frac{4I_e}{eV_{es}}, \quad (3)$$

где I_e – электронный ток, который определяется по ВАХ в точке, соответствующей найденному потенциалу плазмы; V_e – скорость электрона, определяемая по формуле (4):

$$V_e = \sqrt{\frac{2eT_e}{m_e}}. \quad (4)$$

где m_e – масса электрона.

Экспериментальная часть

Оценку локальных параметров плазмы в режиме реального времени с применением разработанной нами автоматизированной диагностической системы проводили на пучково-плазменной установке (ППУ) [10–12].

Общая схема установки приведена на рисунке 3.

Принцип работы установки основан на способе ионизации газа бесстолкновительным взаимодействием электронным пучком, позволяющий получать стационарную низкотемпературную плазму в большом объеме называемой пучково-плазменным разрядом (ППР) в магнитном поле. Возникновение ППР, прежде всего, происходит вследствие развития пучковой неустойчивости в результате чего, происходит возбуждение электронным пучком колебаний и волн в плазме. Поддержание ППР в магнитном поле обусловлено ионизацией газа «плазменными» электронами, ускоренными в поле высокочастотных колебаний, возбуждаемых электронным пучком в плазме [13].

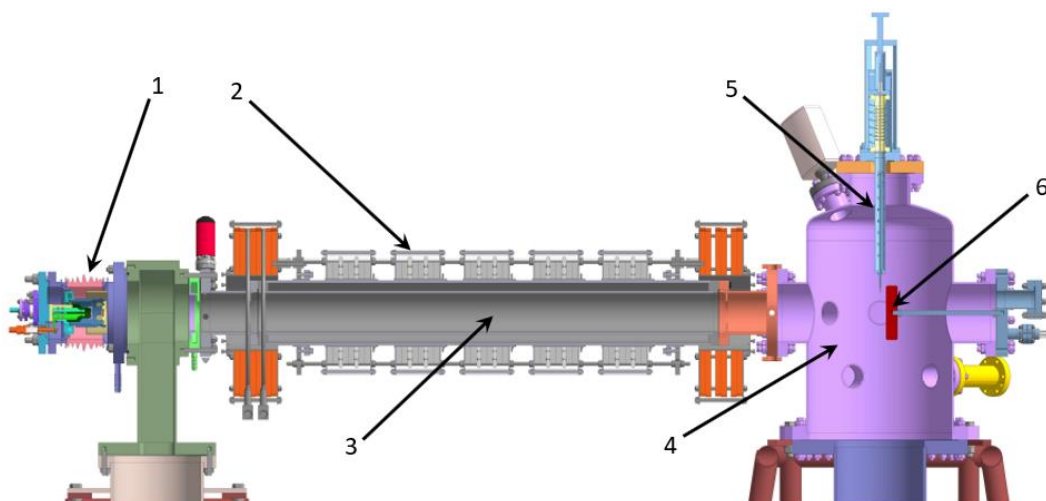
Для оценки локальных параметров плазмы на ППУ применялась автоматизированная система диагностики плазмы, в состав которой входят подвижный цилиндрический зонд Ленгмюра, пикоамперметр Keithley 6487 с собственной электрической разверткой напряжения в диапазоне ± 505 В и программное обеспечение с разработанным алгоритмом для автоматического расчета параметров плазмы.

Измерительный вольфрамовый электрод зонда с площадью собирающей поверхности $4,908 \text{ мм}^2$ имеет длину 3 мм и диаметр 0,5 мм. В качестве опорного электрода служит стенка вакуумной камеры.

Движение зонда обеспечивается пневмоцилиндром с регулируемой скоростью хода поршня на расстояние от 0 мм до 25 мм от центра оси ППР. Для управления пневмоцилиндром используется пятипозиционный трехходовой электропневмораспределитель с электромагнитным управлением (24 В, постоянный ток). Сигнал для управления положением электрода подается с аналогового модуля вывода информационно-измерительной системы (ИИС) ППУ. Для регистрации положения зонда используется датчик на базе реостата с общим сопротивлением 1 кОм, сигнал с которого подается на модуль аналогового ввода ИИС ППУ.

Пикоамперметр Keithley 6487 приспособлен для снятия ВАХ слаботочных устройств и позволяет передавать до 1000 отсчетов/сек. Интеграция пикоамперметра Keithley 6487 с функцией развертки в ППУ проведена с помощью программного комплекса, которая включает в себя следующие возможности:

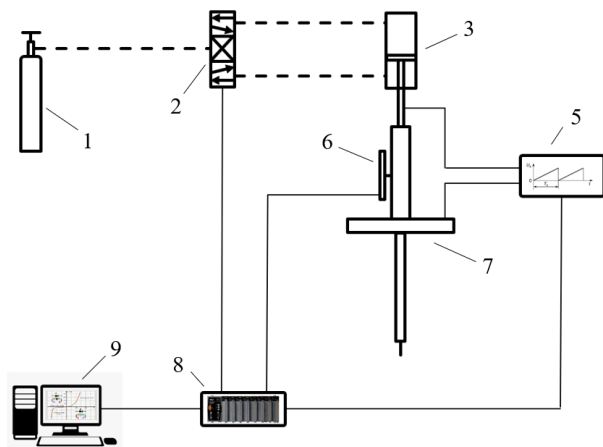
- удаленное управление и регистрация значений тока и напряжения с зонда Ленгмюра;
- задавать значение напряжения развертки прибора в его рабочем диапазоне;
- запуск развертки от указанного значения положения электрода зонда Ленгмюра.



1 – электронная пушка; 2 – электромагнитная система; 3 – газоразрядная камера;
4 – камера взаимодействия; 5 – зонд Ленгмюра; 6 – приемный коллектор

Рисунок 3. Расположение зонда Ленгмюра

Структурная схема автоматизированной системы зондовой диагностики приведена на рисунке 4.



1 – баллон с азотом (N_2); 2 – пневмораспределитель; 3 – пневмоцилиндр; 5 – блок развертки (Keithley 6487); 6 – датчик положения электрода зонда Ленгмюра; 7 – зонд Ленгмюра; 8 – информационно-измерительная система; 9 – персональный компьютер

Рисунок 4. Структурная схема автоматизированной системы зондовых измерений

Измерение локальных параметров плазмы проводилось ближе к центру оси плазменного пучка на расстоянии 5, 9 и 11 мм от центральной оси ППР. На рисунке 5 показано расположение зонда Ленгмюра в камере взаимодействия и точки измерения локальных параметров плазмы.

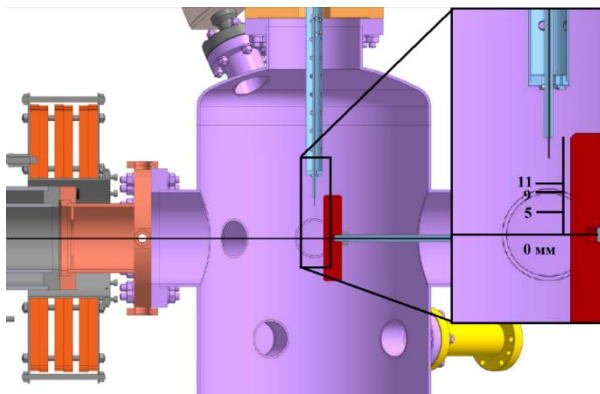


Рисунок 5. Расположение зонда Ленгмюра в камере взаимодействия и точки измерения локальных параметров плазмы

Водород и гелий широко используются в исследованиях по взаимодействию плазмы с кандидатными материалами. В большинстве современных экспериментальных термоядерных устройств в качестве топлива используется смесь дейтерия и трития. Так как дейтерий и тритий дорогостоящие газы, поэтому в основном используют водород с учетом того, что изотопический эффект мал. Гелий используется так как является продуктом термоядерной реакции. Для определения параметров плазмы в радиальном направлении были проведены эксперименты согласно

условиям, приведенным в таблице 1. Диапазон электрической развертки напряжения на зонде Ленгмюра был задан от -300 В до +100 В во всех экспериментах с шагом 1 В.

Таблица 1. Условия проведения экспериментов на ППУ в среде водорода и гелия

Параметры эксперимента	Значение
Диапазон мощности электронного пучка, Вт	2–320
Диаметр электронного пучка, мм	~3
Диапазон давления рабочего газа в режиме ППР, Па	~0,013–0,13
Напряженность магнитного поля на оси ППР, Тл	0,1
Рабочий газ	H_2 , He

Измерение одиночным зондом радиального распределения на расстоянии менее 5 мм было ограничено областью первичного электронного пучка, где происходил перегрев зонда в результате термоэмиссии с его поверхности.

Для определения наличия примесей в рабочих газах проводился масс-спектрометрический анализ в камере взаимодействия в режиме онлайн с регистрацией значений парциальных давлений молекул в диапазоне атомных масс от 1 а.е.м. до 45 а.е.м. с помощью квадрупольного масс-спектрометра CIS100 с использованием программного обеспечения RGA 3.0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектрометрический анализ показал, что при использовании рабочего газа – водород, в камере взаимодействия преобладают молекулы водорода (2 а.е.м.) со значением парциального давления $\sim 3,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Молекулы воды (18 а.е.м.) и азота (28 а.е.м.) находятся на уровне фона. А при использовании гелия в качестве рабочего газа, установлено, что в камере взаимодействия преобладают молекулы гелия (4 а.е.м.) со значением парциального давления $\sim 3,19 \cdot 10^{-3}$ Па. Молекулы воды (18 а.е.м.) и азота (28 а.е.м.) также находятся на уровне фона.

При проведении экспериментальных работ с помощью автоматизированной системы были получены среднеарифметические значения температуры электронов (T_e) и концентрации плазмы (n_0) в зависимости от мощности электронного пучка в среде водорода и гелия при давлении рабочего газа в камере взаимодействия 0,13 Па. На рисунке 6 показана схема измерения параметров плазмы во время эксперимента.

В результате полученных экспериментальных данных были построены графики зависимости параметров плазмы от мощности электронного пучка в радиальном направлении. Графики зависимости параметров плазмы от мощности электронного пучка в среде водорода и гелия показаны на рисунках 7 и 8, соответственно.

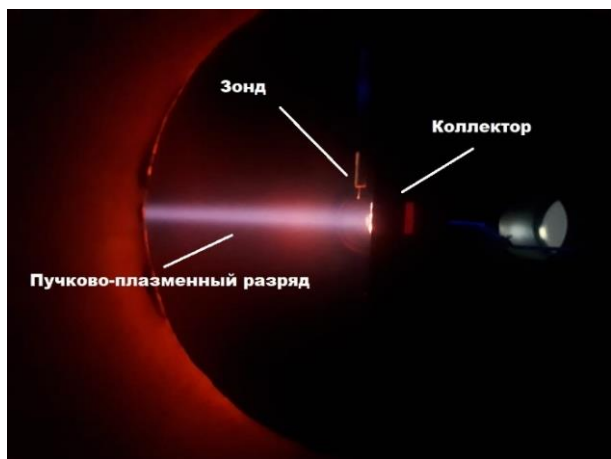


Рисунок 6. Измерение параметров водородной плазмы во время эксперимента с применением автоматизированной системы на расстоянии 5 мм от центра пучка

Из графиков видно, что при увеличении мощности электронного пучка от 2 Вт до 320 Вт температура электронов увеличилась с 2,2 эВ до 5,5 эВ в среде водорода и с 2,8 эВ до 10 эВ в среде гелия, а концен-

трация плазмы при достижении мощности до 50 Вт достигла насыщения до значения $\sim 3,13 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ в среде водорода и до значения $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ в среде гелия при мощности 150 Вт.

Также были построены графики зависимости температуры электронов (T_e) и концентрации плазмы (n_0) от давления рабочего газа в камере взаимодействия в среде водорода и гелия при мощности электронного пучка ~ 93 Вт в радиальном направлении. Графики зависимости параметров плазмы от давления рабочего газа в среде водорода и гелия показаны на рисунках 9 и 10, соответственно.

Из графиков видно, что при увеличении давления рабочего газа от $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па до $13 \cdot 10^{-2}$ Па температура электронов уменьшилась с 6,2 эВ до 3,2 эВ в среде водорода и с 10,5 эВ до 6,2 эВ в среде гелия, а концентрация плазмы увеличилась от $\sim 0,4 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ до $\sim 3,3 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ в среде водорода и от $\sim 2,1 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ до $\sim 3,6 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ в среде гелия.

На рисунке 11 приведены графики изменения параметров плазмы в радиальном направлении в среде гелия и водорода.

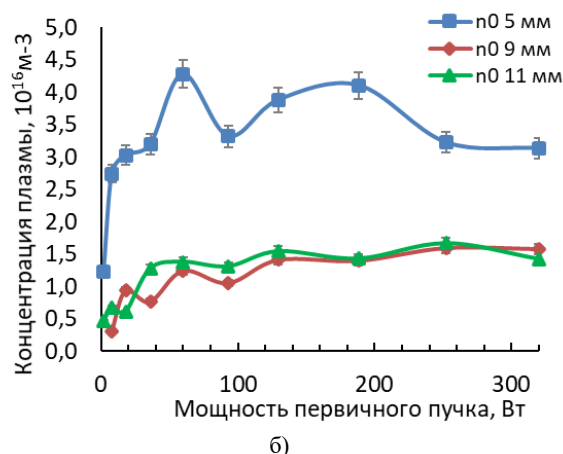
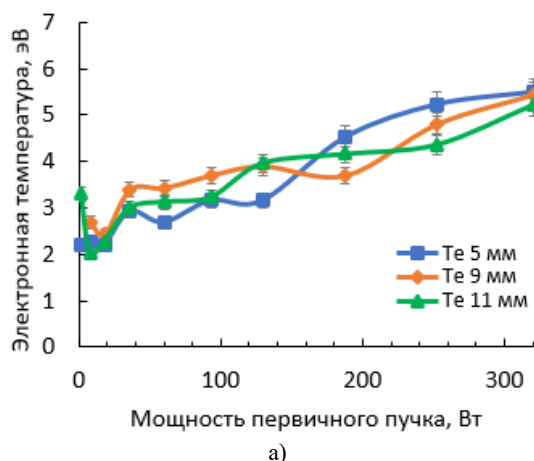


Рисунок 7. Зависимость температуры электронов T_e (а) и концентрации плазмы n_0 (б) от мощности электронного пучка в среде водорода

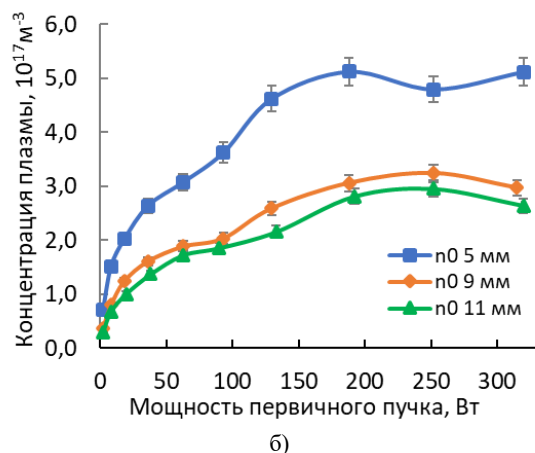
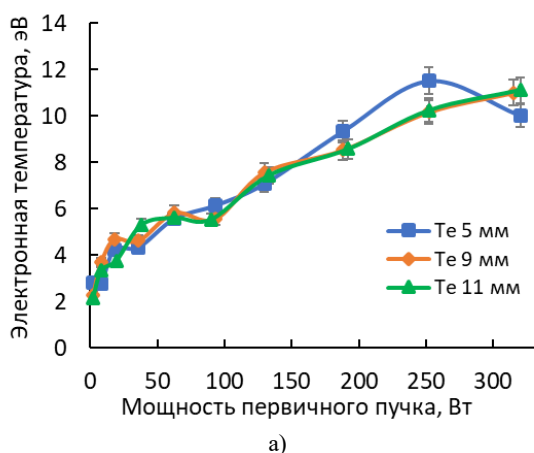


Рисунок 8. Зависимость температуры электронов T_e (а) и концентрации плазмы n_0 (б) от мощности электронного пучка в среде гелия

**ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛАЗМЫ
НА ПЛАЗМЕННО-ПУЧКОВОЙ УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗОНДА**

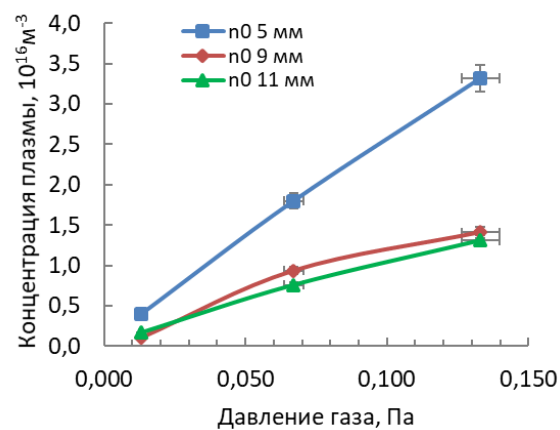
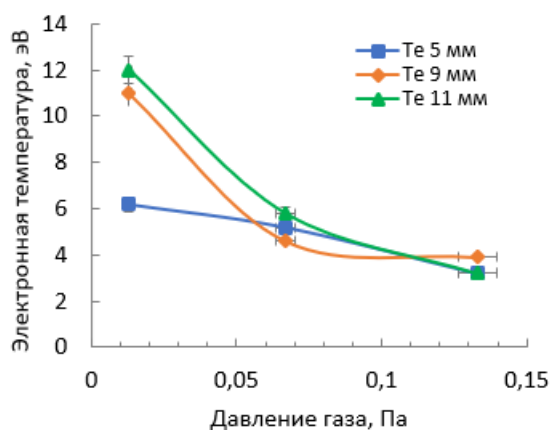


Рисунок 9. Зависимость температуры электронов T_e (а) и концентрации плазмы n_0 (б) от давления рабочего газа в среде водорода при мощности электронного пучка ~ 93 Вт

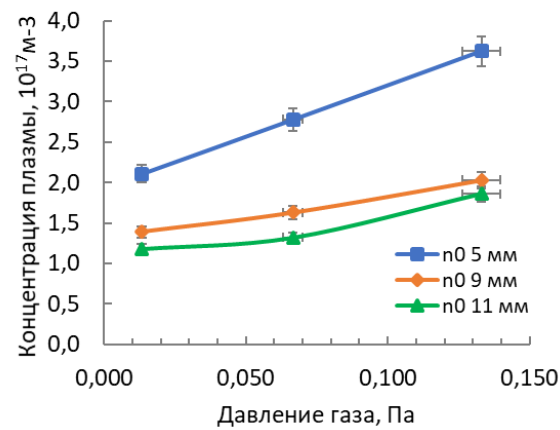
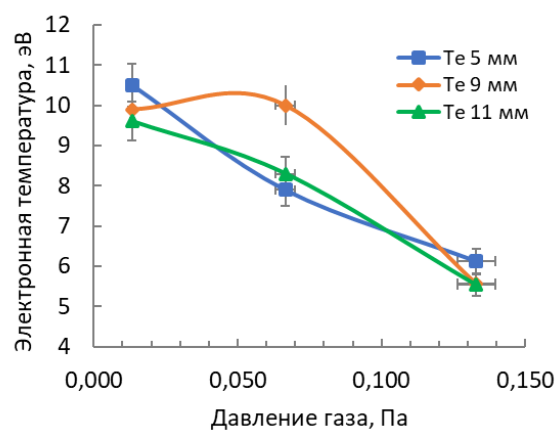


Рисунок 10. Зависимость температуры электронов T_e (а) и концентрации плазмы n_0 (б) от давления рабочего газа в среде гелия при мощности электронного пучка ~ 93 Вт

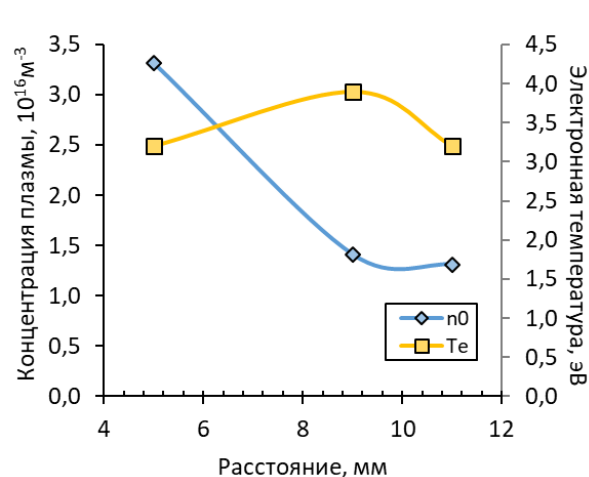
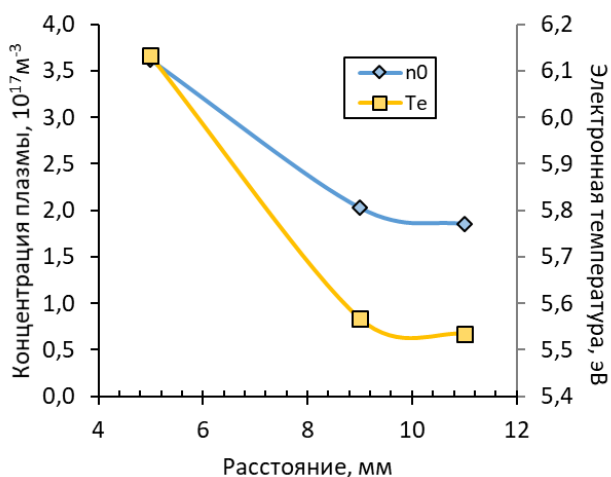


Рисунок 11. Распределение концентрации плазмы (n_0) и температуры электронов (T_e) в радиальном направлении при давлении газа $13 \cdot 10^{-2}$ Па и мощности электронного пучка 93 Вт в среде гелия (а) и водорода (б)

Из графиков видно, что в радиальном направлении в среде гелия электронная температура (T_e) и концентрация плазмы (n_0) на расстоянии от 5 мм до 9 мм снижаются от 6,2 эВ и $3,6 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ до 5,6 эВ и $2,0 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$, а на расстоянии от 9 мм до 11 мм не изменяется, а в радиальном направлении в среде водорода концентрация плазмы (n_0) на расстоянии от 5 мм до 9 мм снижается от $3,3 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$, а на расстоянии от 9 мм до 11 мм не изменяется. Электронная температура (T_e) на расстоянии от 5 мм до 9 мм сначала увеличивается от 3,2 эВ до 3,9 эВ, а затем уменьшается.

Уменьшение влияния случайной погрешности на оценку нами осуществляется путем трехкратного измерения тока при одинаковых условиях и вывода среднеарифметического значения. При измерении тока из плазмы возникают шумы, что относится к систематической погрешности, снижение влияния нами проводится путем предварительного сглаживания массива данных со значениями зондовых токов и напряжений методом скользящего среднего, т.к. он является наиболее распространенным и простым методом сглаживания. Таким образом, с учетом погрешностей приборов (не более 1%), округления (не более 0,01%), метода и вычислений (не более 5%) и субъективной погрешности общая суммарная погрешность составляет не более 10%, что вполне допустимо при оценке параметров плазмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате с помощью автоматизированной системы зондовой диагностики на плазменно-пучковой установке получен массив экспериментальных значений зондовых токов и напряжений. Установлен характер изменений температуры электронов (T_e) и концентрации плазмы (n_0) в радиальном направлении в среде водорода и гелия в зависимости от мощности электронного пучка и давления рабочего газа в камере взаимодействия плазменно-пучковой установки.

Установлено, что электронная температура в среде водорода увеличивается в радиальном направлении при низком давлении рабочего газа, а концентрация плазмы увеличивается только при повышенном давлении. В среде гелия электронная температура в радиальном направлении при изменении давления рабочего газа почти не изменяется, а концентрация плазмы имеет более высокие значения ближе к центру плазменного пучка.

Таким образом, полученные зависимости позволяют анализировать и устанавливать соответствие между параметрами плазменного воздействия на материалы и характером процессов на их поверхности, а также в объеме, и изучать динамику развития этих процессов от длительности облучения, типов и параметров разряда на плазменно-пучковой установке.

Данная работа выполнена в рамках грантового финансирования Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № AP13068552).

ЛИТЕРАТУРА

1. Туленберген Т.Р., Соколов И.А., Миниязов А.Ж., Кайырды Г.К., Ситников А.А. Обзор по линейным ускорителям // Вестник НЯЦ РК. – 2019. – № 4. – С. 59–67. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2019-4-59-67>.
2. Жданов С.К., Курнаев В.А., Романовский М.К., Цветков И.В. Основы физических процессов в плазме и плазменных установках: Учеб. пособие под ред. Курнаева В.А. М: МИФИ, 2007. 368 с.
3. S.K. Erents, P.C. Stangeby, B. LaBombard, J.D. Elder, W. Fundamenski, Simple relations between scrape-off layer parameters of high recycling divertors Part I: The relation between 'upstream' density and temperature // Nuclear Fusion. – Vol. 40. – No. 3. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/40/3/301>
4. Орлов К.Е. Диагностика низкотемпературной плазмы: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2005. 110 с.
5. Демидов В. И., Колоколов Н. Б., Кудрявцев А. А. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы. Энергоатомиздат, 1996.
6. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. 3-е изд. переработанное и дополненное. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2009 – 311–336 с.
7. Шотт Л. Электрические зонды. В кн. Методы исследования плазмы. Пер. с англ. Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. М: Мир. 1971.
8. Shankar Bhattarai et al. Theoretical Study of Spherical Langmuir Probe in Maxwellian Plasma // International Journal of Physics. – 2017. – Vol. 5. – No. 3. – P. 73–81 <https://doi.org/10.12691/ijp-5-3-2>.
9. Козлов О.В. Электрический зонд в плазме. Москва: Атомиздат; 1969.
10. Установка для моделирования взаимодействия плазмы с кандидатными материалами термоядерного реактора. Патент РК на полезную модель № 2221; опубл. 15.06.2017, Бюл. № 11. М.К. Скаков, Б.К. Рахадиллов, Т.Р. Туленберген.
11. Т.Р. Туленберген, А.Ж. Миниязов, И.А. Соколов, Г.К. Кайырды, Роль имитационного стенда с плазменно-пучковой установкой в исследованиях плазменно-поверхностного взаимодействия // Вестник НЯЦ РК. – 2019. – №. 4. – С. 51–58.
12. Miniyaazov A.Z., Skakov M.K., Tulenbergenov T.R., Sokolov I.A., Zhanbolatova G.K., Bukina O.S. et al. Investigation of tungsten surface carbidization under plasma irradiation // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2064. – P. 012053. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2064/1/012053>
13. E. G. Shustin, Beam-Plasma Discharge in Space and in a Lab // Plasma Phys. Rep. – 2021. – Vol. 47. – P. 518–530. <https://doi.org/10.1134/S1063780X21060143>

REFERENCES

1. Tulenbergenov T.R., Sokolov I.A., Miniyafov A.Zh., Kayyrdy G.K., Sitnikov A.A. Obzor po lineynym uskoritelyam // Vestnik NYaTs RK. – 2019. No. 4. – P. 59–67. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2019-4-59-67>.
2. Zhdanov S.K., KurnaeV V.A., Romanovskiy M.K., Tsvetkov I.V. Osnovy fizicheskikh protsessov v plazme i plazmennyykh ustanovkakh: Ucheb. posobie pod red. KurnaeV V.A. Moscow: MIFI, 2007. 368 p.
3. S.K. Erentsa, P.C. Stangeby, B. LaBombard, J.D. Elder, W. Fundamenski Simple relations between scrape-off layer parameters of high recycling divertors Part I: The relation between 'upstream' density and temperature // Nuclear Fusion. – Vol. 40. – No. 3. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/40/3/301>
4. Orlov K.E. Diagnostika nizkotemperaturnoy plazmy: Ucheb. posobie. SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta, 2005. 110 p.
5. Demidov V. I., Kolokolov N. B., Kudryavtsev A. A. Zondovye metody issledovaniya nizkotemperaturnoy plazmy. Energoatomizdat, 1996.
6. Rayzer Yu. P. Fizika gazovogo razryada. 3-e izd. pererabotannoe i dopolnennoe. – Dolgoprudnyy: Izdatel'skiy dom "Intellekt", 2009 – 311–336 p.
7. Shott L. Elektricheskie zondy. V kn. Metody issledovaniya plazmy. Per. s angl. Pod red. V. Lokhte-Khol'tgrevena. Moscow: Mir. 1971.
8. Shankar Bhattarai et al. Theoretical Study of Spherical Langmuir Probe in Maxwellian Plasma // International Journal of Physics. – 2017. Vol. 5(3). P. 73–81. <https://doi.org/10.12691/ijp-5-3-2>
9. Kozlov O.V. Elektricheskiy zond v plazme. Moscow: Atomizdat; 1969.
10. Ustanovka dlya modelirovaniya vzaimodeystviya plazmy s kandidatnymi materialami termoyadernogo reaktora. Patent RK na poleznuyu model' No. 2221; opubl. 15.06.2017, Byul. No. 11. M.K. Skakov, B.K. Rakhadilov, T.R. Tulenbergenov.
11. T.R. Tulenbergenov, A.Zh. Miniyafov, I.A. Sokolov, G.K. Kayyrdy, Rol' imitatsionnogo stenda s plazmenno-puchkovoy ustanovkoy v issledovaniyakh plazmenno-poverkhnostnogo vzaimodeystviya // Vestnik NYaTs RK. – 2019. No. 4. – P. 51–58.
12. Miniyafov A.Z., Skakov M.K., Tulenbergenov T.R., Sokolov I.A., Zhanbolatova G.K., Bukina O.S. et al. Investigation of tungsten surface carbideization under plasma irradiation // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2064. – P. 012053. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2064/1/012053>
13. E. G. Shustin, Beam-Plasma Discharge in Space and in a Lab // Plasma Phys. Rep. – 2021. – Vol. 47. – P. 518–530. <https://doi.org/10.1134/S1063780X21060143>

ЭЛЕКТРЛІК ЗОНДТЫ ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, ПЛАЗМА-СӘУЛЕЛІК ҚОНДЫРҒЫДА ЭЛЕКТРОНДЫҚ ТЕМПЕРАТУРАНЫ ЖӘНЕ ПЛАЗМА ТЫҒЫЗДЫҒЫН ӨЛШЕУ

**М. К. Скаков¹, Т. Р. Туленберенов^{2,3*}, Б. Ж. Чектыбаев², И. А. Соколов^{2,3},
А. Ж. Миниязов², Ғ. Қ. Жанболатова², Р. Ж. Наурызбаев²**

¹ *Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы, Курчатов, Қазақстан*

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

³ *«Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КеАҚ, Семей, Қазақстан*

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

Бұл мақалада плазмалық-сәулелік қондырғыда радиалды бағытта электрон температурасы мен плазма концентрациясын өлшеу бойынша тәжірибелік деректер берілген. Плазма параметрлері екі жұмыс газы, сутегі және гелий үшін электрлік зонд негізіндегі автоматтандырылған диагностикалық жүйе арқылы анықталды. Электронның температурасы мен плазма тығыздығының электрон сәулесінің қуаты мен жұмыс газының қысымының өзгеруіне тәуелділігі анықталады. Электрондық сәуленің қуатымен радиалды бағыттағы электрон температурасы екі жұмыс ортасы үшін де өзгермейтіні көрсетілген, ал қондырғыдағы максималды плазма концентрациясы центрге жақын ең жоғары газ қысымында тіркелген. сәуле және сутегі үшін $5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ және гелий үшін $5 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ құрады.

Түйінді сөздер: *плазмалық диагностика, плазма параметрлері, ток-кернеу сипаттамасы, электрон температурасы, плазма концентрациясы, сутегі, гелий.*

MEASUREMENT OF ELECTRON TEMPERATURE AND PLASMA DENSITY
ON A PLASMA-BEAM FACILITY USING ELECTRIC PROBE

M. K. Skakov¹, Tulenbergenov T. R.^{2,3*}, B. Zh. Chektybayev², I. A. Sokolov^{2,3},
A. Zh. Miniyazov², G. K. Zhanbolatova², R. Zh. Nauryzbaev²

¹ *National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan*

² *RSE NNC RK Branch "Institute of Atomic Energy", Kurchatov, Kazakhstan*

³ *"Shakarim University" NCJSC, Semey, Kazakhstan*

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

This article presents experimental data on measuring the electron temperature and plasma concentration in the radial direction on a plasma-beam setup. The plasma parameters were determined using an automated diagnostic system based on an electric probe for two working gases, hydrogen and helium. The dependences of the electron temperature and plasma density on the change in the electron beam power and working gas pressure are determined. It is shown that with an increase in the power of the electron beam, the electron temperature in the radial direction does not change for both working media, and the maximum plasma concentration in the facility was recorded at the highest gas pressure closer to the center of the beam and amounted to $5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ for hydrogen and $5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ for helium.

Keywords: *plasma diagnostics, plasma parameters, current-voltage characteristic, electron temperature, plasma concentration, hydrogen, helium.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-14-21>

УДК 550.34.621.039.9

ГОДОГРАФЫ Р-ВОЛН ОТ ВЗРЫВОВ НА ПЛОЩАДКЕ БАЛАПАН ДЛЯ ЭПИЦЕНТРАЛЬНЫХ РАССТОЯНИЙ 36°

К. С. Непейна^{1*}, В. А. Ан²

¹ Научная станция РАН в г. Бишкеке, Бишкек, Кыргызстан

² Институт динамики геосфер РАН имени М.А. Садовского, Москва, Россия

*E-mail для контактов: nepaina.k@mail.ru

В работе приведены сведения о регистрации подземных ядерных взрывов (ПЯВ) Семипалатинского испытательного полигона (СИП) на площадке Балапан (Bal) с 1969 по 1988 гг. двумя станциями Единой службы сейсмических наблюдений (ЕССН СССР) – Ужгород (UZH) и Владивосток (VLA), поскольку эпицентральных расстояния для них наиболее близки между собой $\Delta \sim 36^\circ$. Записи журнала регистрации конкретных ПЯВ сохранились в архивах Института динамики геосфер РАН им. академика М. А. Садовского (ИДГ РАН). Магнитуды объемных волн (m_b) варьируются от 5,6 до 6,2. Для них на равноудаленных станциях было получено время пробега продольной волны (t_{p0}). Внесены поправки данные о времени регистрации и составлены годографы по трассам UZH-Bal, VLA-Bal и локальный для диапазона $\Delta \sim 36,0-36,6^\circ$. Значения скорости V_p составили ~ 10 км/с.

Ключевые слова: ядерный взрыв, продольная волна, время пробега, нижняя мантия, годограф, СИП.

ВВЕДЕНИЕ

Как было сказано раньше [1], «после введения в эксплуатацию сейсмических станций на территории Советского Союза Социалистических Республик (СССР) отметки времен регистрации подземных ядерных взрывов (ПЯВ) исключались из бюллетеней срочных донесений Геофизической службы АН СССР (ГС РАН, ныне Единой Геофизической службы РАН – ФИЦ ЕГС РАН, г. Обнинск, Россия), а также, сейсмологический бюллетень сети опорных сейсмических станций СССР... Такой отдельный список готовился сотрудницей лаборатории 5-с Института физики Земли им. О. Ю. Шмидта АН СССР (зав. лабораторией д.ф.м.н. И. П. Пасечник) Хасей Давидович Рубинштейн. И только примерно в 1985 г. сообщения некоторых советских сейсмических станций начали публиковаться в оперативных сводках ГС РАН [1]. На данный момент эти списки хранятся в Институте динамики геосфер РАН имени академика М.А. Садовского (бывший Спецсектор ИФЗ АН СССР, ныне ИДГ РАН). Спустя годы было принято решение оцифровать эти записи и проанализировать их». Интерес к историческим записям (сейсмограммам) до сих пор актуален, поскольку источники такой мощности как ядерный взрыв сейчас не реализуется, при этом является «инструментом» исследования динамики внутреннего строения Земли [2–4]. По сегодняшний день происходит оцифровка магнитных и бумажных лент станции СССР [5–7]. С этой точки зрения, исследования по взрывам Семипалатинского испытательного полигона (СИП) по-прежнему требует тщательного анализа [3], что делается, например, в Институте геофизических исследований (ИГИ НЯЦ РК) [8–10]. В результате последовательного изучения глубинных сейсмических фаз на протяжении десятилетий можно судить об эволюции Земли и существования аномальных областей на плане-

те (волноводов, например) [11, 12]. Таким образом, изучение ядерных взрывов в качестве аналога записей землетрясений, до сих пор актуально [13].

В работах [14–19] изучались вариации времени пробега волн на эпицентральных расстояниях $\Delta \sim 0-27^\circ$, $\sim 8-85^\circ$, $\sim 54-70^\circ$, $\sim 90^\circ$, $\sim 134-160^\circ$. В данном исследовании выбран диапазон вблизи 40° , поскольку часто ученые обращаются именно к этому значению, т.к. это связано с переходной зоны от верхней мантии к нижней и подходит для объяснения наблюдаемых экспериментальных особенностей. По мнению [20] это расстояние характеризуется резким изменением градиента скоростей Р-волн на глубине около 960 км. Для расстояний $15-40^\circ$ спектральные характеристики были получены в [15], а для $45-57^\circ$ – в [21]. Для уточнения наличия записей на самих сейсмограммах было оформлены запросы в ФИЦ ЕГС РАН по станциям Ужгород и Владивосток с 1969 по 1988 гг.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В работе приведены параметры сейсмических станций Единой службы сейсмических наблюдений ЕССН СССР, записи которых содержат регистрацию ПЯВ на площадке Балапан (Bal) Семипалатинского испытательного полигона на территории Казахской ССР с 1969 по 1988 гг. В таблице 1 указаны названия сейсмических станций, которые используются в данном исследовании.

Таблица 1. Координаты рассматриваемых сейсмических станций ЕССН СССР

Название	Дата от-крытия	Код стан-ции	Широта, °N	Долгота, °E	Источник
Владивосток	06.12.1929	VLA	43,120	131,893	[22, 23, 24]
Ужгород	1934	UZH	48,6310	22,2930	[22, 23, 25]

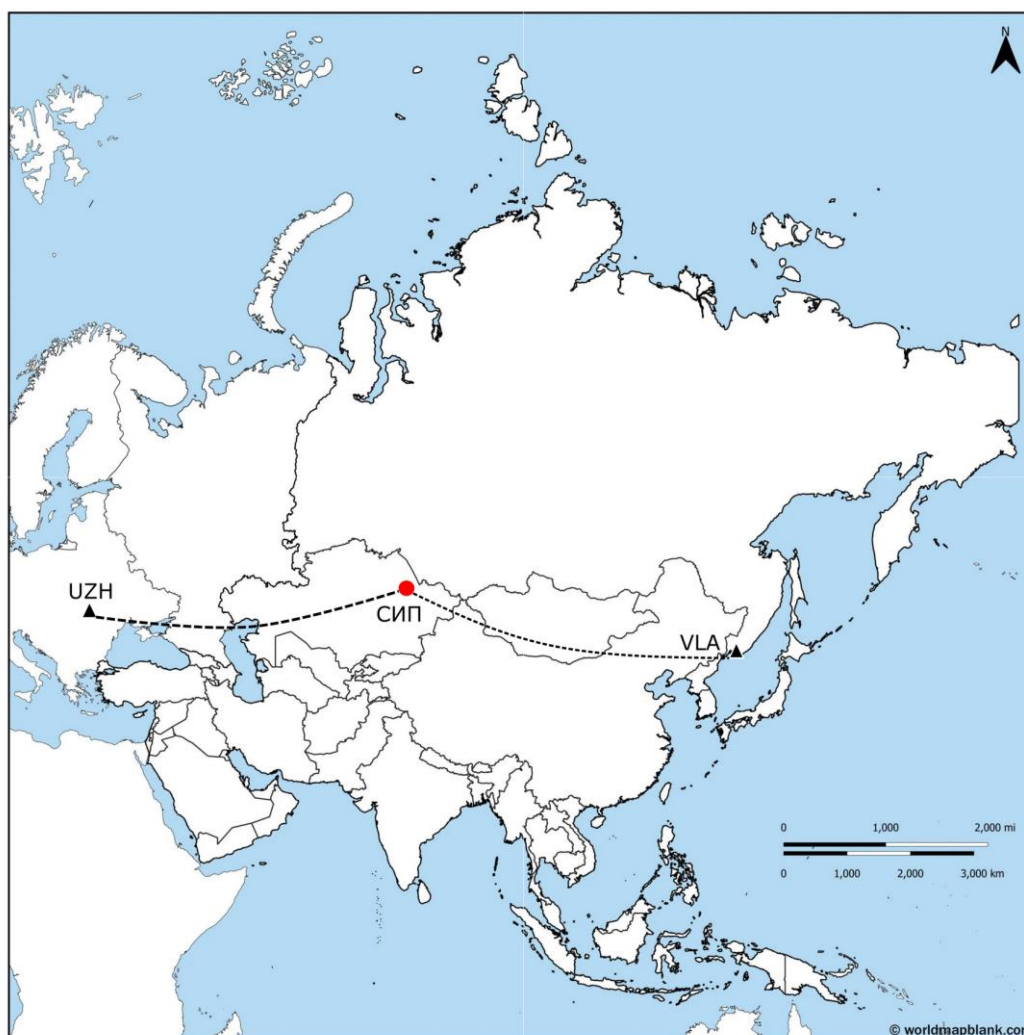


Рисунок 1. Схема расположения СИП (круг) по отношению к сеймостанциям Ужгород (UZH) и Владивосток (VLA)

Станция Владивосток расположена на северо-востоке от СИП в Приморском крае СССР, а Ужгород – на северо-запад, в Закарпатской области на территории Украинской ССР. Они равноудалены от СИП на эпицентрального расстояние $\Delta^\circ \sim 36,0\text{--}36,6$ (около 4000 км) (рисунок 1).

По результатам изучения сейсмограмм получены значения времени пробега (t_{p0}) по 15 взрывам для станции Ужгород и 25 – Владивосток. Заголовки в таблицах обозначены следующим образом: № – порядковый номер, дата – календарная дата и время проведения испытания (Гринвич чч:мм:сс), географические координаты (широта и долгота), m_b – магнитуда по объемным волнам, V_{max} – увеличение на сейсмометре, Δ° – эпицентрального расстояние, Az° – азимут в градусах от эпицентра, t_{p0} – время пробега продольной волны в секундах (минуты и секунды), примечания. Тип сейсмометра: СК – сейсмограф Кирноса, СКМ – сейсмограф Кирноса модифициро-

ванный, СКД – сейсмограф Кирноса длиннопериодный. СКД используется для регистрации сейсмических волн в диапазоне от 0,2 до 40 сек, с амплитудой до 5 мм. Сами сейсмографы ныне являются музейными экспонатами. С некоторыми из них можно познакомиться в Музее развития сейсмологии в России в г. Обнинск при ФИЦ ЕГС РАН.

В результате оценки линейной регрессии был произведен расчёт локального годографа Р-волны для трассы «полигон – сеймостанция» по вычисленным эпицентрального расстояниям и временам пробега всех принятых в обработку взрывов, как $t_{p0} = k \cdot \Delta^\circ + b$, где Δ° – эпицентрального расстояние, k и b – произвольные константы [26]. Были построены кусочные годографы для станций Ужгород и Владивосток и общий локальный годограф для $\Delta \sim 36,0\text{--}36,6^\circ$ (рисунок 2). После этого тем же методом получены вариации t_{p0} в зависимости от календарной даты (рисунок 3).

ГОДОГРАФЫ Р-ВОЛН ОТ ВЗРЫВОВ НА ПЛОЩАДКЕ БАЛАПАН ДЛЯ ЭПИЦЕНТРАЛЬНЫХ РАССТОЯНИЙ 36°

Таблица 2. Параметры подземных ядерных взрывов Балапан (СИП), зарегистрированных на станции Ужгород

№ п/п	Дата дд.мм.гггг	Время чч:мм:сс	Широта °N	Долгота °E	m _b	V _{max}	Δ°	Az° от UZH	t _{p0} мин-сек	Примечания
01	23.07.1973	01:23:00,285	49,9688	78,8176	6,1	44·10 ³	36,1349	65,98	7-02,231	
02	15.09.1978	02:37:00,07	49,9292	78,8627	6,0	96·10 ³	36,1759	66,03	7-03,020	
03	23.06.1979	02:57:00,19	49,9156	78,8452	6,2	34·10 ³	36,1700	66,05	7-03,702	№ 3 выпадает примерно на +1 сек
04	02.12.1979	04:37:00,05	49,9097	78,7850	6,0	41·10 ³	36,1356	66,09	7-04,226	t _{p0 max} № 4 выпадает примерно на +2 сек
05	23.12.1979	04:57:00,067	49,9328	78,7502	6,2	41·10 ³	36,1065	66,06	7-02,404	брак ленты
06	13.09.1981	02:17:20,91	49,9140	78,8952	6,1	41·10 ³	36,2009	66,04	7-02,711	вступление на мин метке
07	25.04.1984	01:09:06,14	49,9370	78,8510	6,0	39·10 ³	36,1946	66,02	7-02,653	
08	14.07.1984	01:09:13,14	49,9091	78,8778	6,2	39·10 ³	36,1921	66,05	7-03,209	
09	15.06.1985	00:57:03,25	49,9081	78,8394	6,1	39·10 ³	36,1534	66,06	7-03,213	второй № 9 выпадает примерно на +1 сек
10	17.04.1987	01:03:07,241	49,8836	78,6719	6,0	39·10 ³	36,0760	66,17	6-59,277	Δ° min есть Дегелен выпадает примерно на –2–3 сек
11	20.06.1987	00:53:07,165	49,9369	78,7456	6,1	39·10 ³	36,1023	66,06	7-02,224	
12	15.11.1987	03:31:09,215	49,8988	78,7567	6,1	39·10 ³	36,1222	66,11	7-02,403	
13	13.12.1987	03:21:07,31	49,9615	78,7934	6,1	39·10 ³	36,1227	66,00	7-01,724	
14	13.02.1988	03:05:08,327	49,9322	78,8681	6,1	39·10 ³	36,1782	66,02	7-03,449	выпадает примерно на +1 сек
15	03.04.1988	01:33:08,294	49,9072	78,9072	6,0	39·10 ³	36,2106	66,04	6-58,040	Δ° max t _{p0 min} есть Дегелен выпадает примерно на –5 сек

* Примечание: Каналы СКМ.

Δ° min-max: 36,076 (№ 10) – 36,2106 (№ 15)

t_{p0 min}-max: 6 мин 58,040 сек (№ 15) – 7 мин 4,226 сек (№ 4)

Таблица 3. Параметры подземных ядерных взрывов Балапан (СИП), зарегистрированных на станции Владивосток

№ п/п	Дата дд.мм.гггг	Время чч:мм:сс	Широта °N	Долгота °E	m _b	V _{max}	Δ°	Az° от VLA	t _{p0} мин-сек	Примечания
01	30.11.1969	03:32:59,732	49,9243	78,9558	6,0	25450	36,3975	299,64	7-04,707	
02	02.11.1972	01:27:00,2	49,9270	78,8172	6,1	24735	36,4851	299,67	7-04,849	
03	10.12.1972	04:27:10,0	50,0270	78,9956	6,0	24735	36,3544	299,80	7-04,009	
04	23.07.1973	01:23:00,285	49,9688	78,8176	6,1	?	36,4776	299,74	7-04,887	есть на UZH
05	27.04.1975	05:36:59,76	49,9392	78,9078	5,6	23317	36,4254	299,67	7-04,120	
06	29.08.1978	02:37:08,954	50,0092	78,9675	5,9	?	36,3751	299,77	7-04,143	есть Дегелен
07	15.09.1978	02:37:00,07	49,9292	78,8627	6,0	25100	36,4559	299,66	7-04,128	есть на UZH
08	23.06.1979	02:57:00,19	49,9156	78,8452	6,2	23317	36,4694	299,64	7-02,624	выпадает на –2 сек; есть на UZH
09	04.08.1979	03:56:59,76	49,9044	78,8869	6,1	23317	36,4448	299,62	7-04,904	
10	28.10.1979	03:16:59,71	49,9969	78,9955	6,0	?	36,3596	299,75	7-03,906	
11	02.12.1979	04:37:00,05	49,9097	78,7850	6,0	13000	36,5087	299,64	6-45,299	выпадает на –20 сек; есть на UZH
12	23.12.1979	04:57:00,067	49,9328	78,7502	6,2	13000	36,5268	299,69	7-05,881	
13	13.09.1981	02:17:20,91	49,9140	78,8952	6,1	13000	36,4378	299,63	7-03,940	выпадает на –2 сек; есть на UZH
14	18.10.1981	03:57:05,27	49,9286	78,8446	6,1	?	36,4675	299,66	7-04,900	
15	29.03.1984	05:19:10,84	49,9115	78,9281	5,9	25100	36,4173	299,62	7-04,066	
16	25.04.1984	01:09:06,14	49,9370	78,8510	6,0	25100	36,4619	299,68	7-04,693	есть на UZH
17	26.05.1984	03:13:15,12	49,9802	79,0062	6,1	25100	36,3557	299,72	7-03,708	
18	14.07.1984	01:09:13,14	49,9091	78,8778	6,2	25100	36,4498	299,63	7-04,491	есть на UZH
19	02.12.1984	03:19:09,1	50,0091	79,0088	5,9	25100	36,3491	299,77	7-03,216	Δ°, t _{p0 min}
20	15.06.1985	00:57:03,25	49,9081	78,8394	6,1	?	36,4744	299,63	7-05,601	есть второй; есть на UZH
21	17.04.1987	01:03:07,241	49,8836	78,6719	6,0	25100	36,5854	299,62	7-05,706	Δ° max; есть Дегелен; есть на UZH
22	20.06.1987	00:53:07,165	49,9369	78,7456	6,1	25100	36,5290	299,70	7-05,203	есть на UZH
23	02.08.1987	00:58:09,27	49,8808	78,8747	5,9	25100	36,4567	299,58	7-05,043	есть Новая Земля
24	15.11.1987	03:31:09,215	49,8988	78,7567	6,1	25100	36,5287	299,63	7-05,488	есть на UZH
25	13.12.1987	03:21:07,31	49,9615	78,7934	6,1	25100	36,4943	299,73	7-06,258	t _{p0 max} ; есть на UZH

* Примечание: Каналы до 13.09.1981 СК, затем СКД.

Δ° min-max: 36,3491 (№ 19) – 36,5854 (№ 21)

t_{p0 min}-max: 7 мин 03,216 сек (№ 19) – 7 мин 06,258 сек (№ 25)

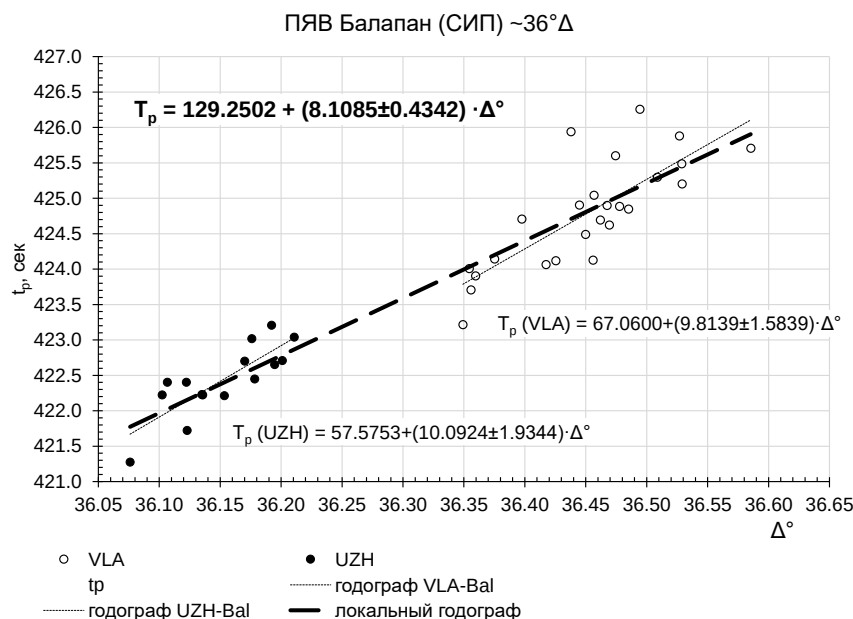


Рисунок 2. Годограф на трассах Ужгород – Балапан (UZH-Bal) $36,0760^\circ \leq \Delta \leq 36,2106^\circ$, Владивосток – Балапан (VLA-Bal) $36,3491^\circ \leq \Delta \leq 36,5854^\circ$ и общий локальный годограф в диапазоне $\Delta \sim 36,0-36,6$

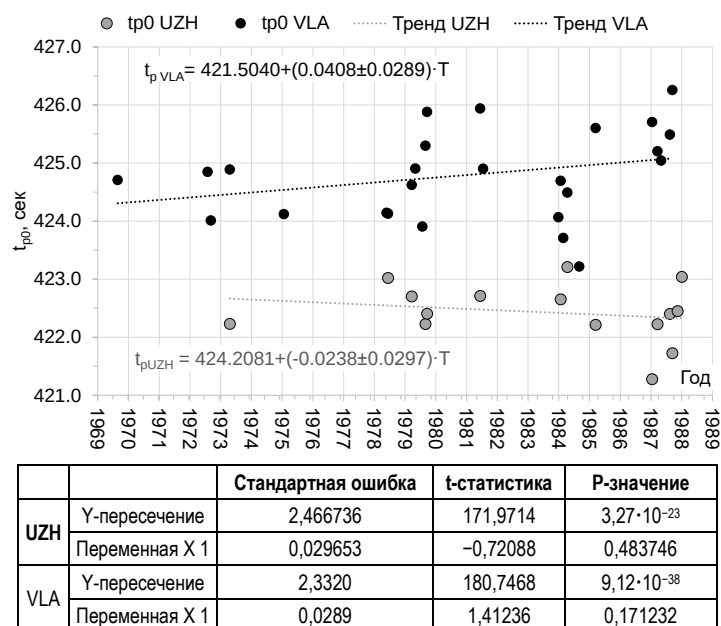


Рисунок 3. Тренд вариаций t_{p0} в календарном времени на трассах Ужгород – Балапан (UZH-Bal), Владивосток – Балапан (VLA-Bal)

ВЫВОДЫ

В результате выборки записей регистрации Семипалатинских взрывов на площадке Балапан на самих сейсмограммах станций ЕССН СССР, впервые получены времена пробега продольных волн (t_{p0}). Однако во время построений были обнаружены неточности во времени регистрации.

Так, для станции Ужгород значения времени пробега Р-волны выпадают от -5 до +2 секунд (таблица 4).

Таблица 4. Измененное время пробега от ПЯВ Балапан (СИП), зарегистрированных на станции Ужгород

№ из табл. 2	Δt, сек	t _{изм} UZH мин-сек
3	+1	7-2,702
4	+2	7-2,226
9	+1	7-02,213
10	-(2-3)	7-01,277
14	+1	7-02,449
15	-5	7-03,04

Для станции Владивосток таких отклонений меньше – всего 3 значения (таблица 5). Одно из них (№ 11), к сожалению, сильно выделяется (–20 секунд).

Таблица 5. Измененное время пробега от ПЯВ Балапан (СИП), зарегистрированных на станции Владивосток

№ из табл. 2	Δt , сек	$t_{\text{изм VLA}}$ МИН-СЕК
08	–2	7-04,624
11	–20	7-05,299
13	–2	7-05,94

После внесения поправок были получены уравнения годографов на трассах (T_p время в секундах):

Ужгород – Балапан (UZH-Bal):

$T_p = 57,5753 + (10,0924 \pm 1,9344) \cdot \Delta^\circ$, где эпицентральное расстояние $36,0760^\circ \leq \Delta \leq 36,2106^\circ$;

Владивосток – Балапан (VLA-Bal):

$T_p = 67,0600 + (9,8139 \pm 1,5839) \cdot \Delta^\circ$, где эпицентральное расстояние $36,3491^\circ \leq \Delta \leq 36,5854^\circ$;

и общий локальный годограф:

$T_p = 129,2502 + (8,1085 \pm 0,4342) \cdot \Delta^\circ$, где эпицентральное расстояние находится в диапазоне $\Delta \sim 36,0 - 36,6^\circ$, что соответствует ~ 4000 км.

При таких значениях были рассчитаны тренды вариаций времени пробега в зависимости от календарной даты (t_p время в секундах, T – последние две цифры года):

$t_{p \text{ UZH}} = 424,2081 + (-0,0238 \pm 0,0297) \cdot T$,

$t_{p \text{ VLA}} = 421,5040 + (0,0408 \pm 0,0289) \cdot T$.

Прямолинейная регрессия для зависимости от календарной даты имеет разнонаправленные тренды: для Ужгорода – слабоотрицательный, для Владивостока – слабopоложительный. Это также свидетельствует о различных процессах на границе нижняя-верхняя мантия.

Сделаны оценки скорости продольных волн для данных трасс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные уравнения годографов свидетельствуют о схожих значениях скоростей продольных волн для эпицентральных расстояний $\sim 36^\circ$ на континентальной части восточного полушария земного шара вне зависимости от направления от источника колебаний (на запад или восток от Семипалатинского полигона). Вероятно, значение скорости на трассе Ужгород – Балапан несколько выше за счет меньшего числа зарегистрированных ПЯВ, а также более высокой чувствительности у станции Владивосток. На сейсмостанции VLA минимальная зарегистрированная магнитуда m_b составила 5,6, в то время, как на UZH – 6,0. Значения скорости V_p составили ~ 10 км/с (UZH) и $\sim 9,8$ км/с (VLA). В стандартной модели PREM (Preliminary Reference Earth Model) это соответствует либо переходной зоне от верхней мантии к нижней, либо нижней мантии (< 1000 км по глубине).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Геофизической службы РАН Е.Б. Тереховой и Л.С. Петуховой за помощь, оказанную при выборке необходимых сейсмограмм в архиве ФИЦ ГС РАН, а также коллегам из ИФЗ РАН и ИДГ РАН, работавшими в прошлом над сбором материалов (Петру Бернхардовичу Каазику, Джамилу Джангировичу Султанову и Хасе Давидовне Рубинштейн). Авторы признательны рецензентам за замечания.

Работа подготовлена в рамках деятельности молодежного отделения Российского Пагуошского комитета при Президиуме РАН, приурочена к десятилетию науки и технологий в России. Исследование выполнено для реализации государственного задания Научной станции РАН в г. Бишкеке 1021052806454-2-1.5.1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Непейна К.С. Сейсмические станции Советского Союза и регистрация подземных ядерных взрывов / К.С. Непейна, В.А. Ан // Вестник НЯЦ РК. – 2021. – Вып. 2. – С. 47–52. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-2-47-52>
2. Richards P.G. Seismic monitoring of nuclear explosions / P.G. Richards / In: Geophysics. Encyclopedia of Earth Science. – Springer, Boston, MA. – 1989. https://doi.org/10.1007/0-387-30752-4_131
3. Ан В.А. Подземный ядерный взрыв «инструмент» исследования динамики внутреннего строения Земли / В.А. Ан, Л.Д. Годунова, П.Б. Каазик, Т.В. Челюбеева // Вестник НЯЦ РК. – 2006. – № 2. – С. 27–32.
4. Ан В.А. Оценка тренда времени пробега волны $PKIKP_{DF}$ на трассе Семипалатинский испытательный полигон – сейсмическая станция «Новолазаревская» в Антарктиде / В.А. Ан, П.Б. Каазик, К.С. Непейна // Вестник НЯЦ РК. – 2018. – Вып. 2. – С. 32–35. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2018-2-32-35>
5. Великанова А.А. Новая методика оцифровки исторических записей ядерных взрывов / А.А. Великанова, А.Н. Узбеков, И.Б. Алешенко // Вестник НЯЦ РК. – 2015. – Вып. 3. – С. 72–77.
6. Дягилев Р.А. Оцифровка сейсмограмм мирных ядерных взрывов / Р.А. Дягилев, П.Г. Бутырин, К. Мяки, Д. Бурк, К. Бурхард, Б. Уилер, К. Уитт, А.А. Добрынина // Российский сейсмологический журнал. – 2022. – Т. 4, № 1. – С. 28–40. <https://doi.org/10.35540/2686-7907.2022.1.02>
7. Рябенко П.В. Результаты внедрения новой технологии оцифровки исторических сейсмограмм в центре данных / П.В. Рябенко, И.Н. Соколова // Вестник НЯЦ РК. – 2023. – Вып. 1. – С. 61–68. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-61-68>
8. Соколова И.Н. Исторические данные и архивные сейсмограммы как подтверждение сейсмичности территории Семипалатинского испытательного полигона / И.Н. Соколова, Н.Н. Михайлова // Вестник НЯЦ РК. – 2020. – № 3. – С. 73–80.
9. Соколова И.Н. Уточнение параметров слабых ядерных взрывов на Семипалатинском испытательном полигоне на основе изучения исторических сейсмограмм /

- И.Н. Соколова., А.Е. Великанов // Вестник НЯЦ РК. – 2013. – Вып. 2. – С. 49–56.
10. Копничев Ю.Ф. Пространственно-временные вариации поля поглощения короткопериодных S-волн в районе Семипалатинского испытательного полигона (по записям ядерных и химических взрывов) / Ю.Ф. Копничев, И.Н. Соколова // Геофизические процессы и биосфера. – 2022. – Т. 21, № 4. – С. 44–52. <https://doi.org/10.21455/GPB2022.4-3>
 11. Адушкин В.В. Структурные особенности внутреннего строения Земли по результатам сейсмических наблюдений за подземными ядерными взрывами / В.В. Адушкин, В.А. Ан, В.М. Овчинников // Физика Земли. – 2000. – № 12. – С. 3–26.
 12. Бурмин В.Ю. Скорость распространения продольных сейсмических волн в мантии Земли / В. Ю. Бурмин // Физика Земли. – 2004. – № 8. – С. 34–40.
 13. Добрынина А.А. Скорости сейсмических волн в земной коре и верхней мантии Юга Сибири и Севера Монголии по данным ядерных взрывов / А.А. Добрынина, Ц. Батсайхан, В.А. Саньков, В.В. Чечельницкий, Б. Дулмаа // Россия и Монголия: результаты и перспективы научного сотрудничества : труды Международной научной конференции, Иркутск, 06–08 апреля 2022 года. – Иркутск: Институт географии им. В.Б. Сочавы Сибирского отделения Российской академии наук. – 2022. – С. 120–124.
 14. Carder D.S. Seismic wave arrivals from LONGSHOT, 0° to 27° / D.S. Carder, D. Tocher, C. Buee, S.W. Stewart, J. Eisler, E. Berg // Bull. Seismol. Soc. Am. – 1967. – Vol. 57. – P. 573–590.
 15. Кедров Э.О. Спектрально-временной метод идентификации сейсмических явлений с расстояний 15°–40° / Э.О. Кедров, О.К. Кедров // Физика Земли. – 2006. – № 5. – С. 47–64.
 16. Кедров О.К. Методы контроля подземных ядерных взрывов по сейсмическим данным на эпицентральных расстояниях свыше 500 километров / О.К. Кедров, В.А. Ан, В.А. Лаушкин, Е.И. Люкэ, В.М. Овчинников, Л.А. Поликарпова // Изв. АН СССР, Физика Земли. – 1990. – № 12. – С. 31–46.
 17. Ан В.А. Вариации параметров сейсмических волн при просвечивании Земли на расстоянии 90° / В.А. Ан, Е.И. Люкэ, И.П. Пасечник // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 285. – № 4. – С. 836–840.
 18. Непейна К.С. Годографы от взрывов площадки Пахьют по данным Курило-Камчатских сейсмических станций / К.С. Непейна, В.А. Ан // Вестник НЯЦ РК. – 2022. – Вып. 2. – С. 53–61. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-2-53-61>
 19. Непейна К. С. Годографы сейсмических волн от подземных взрывов на острове Амчитка / К. С. Непейна, В. А. Ан // Акустический журнал. – 2021. – Т. 67. – № 6. – С. 650–658. <https://doi.org/10.31857/S0320791921060125>
 20. Enayatollah M.A. Continental-Array Measurements of P-Wave Velocities in the Mantle / M.A. Enayatollah // Pure Appl. Geophys. PAGEOPH. – 1972. – Vol. 94. – P. 136–147. <https://doi.org/10.1007/BF00875676>
 21. Wright C. Regional Travel-Time and Slowness Measurements for P-Waves in the Distance Range 40–57° / C. Wright // Phys. Earth Planet. Inter. – 1983. – Vol. 32. – P. 168–181. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(83\)90137-1](https://doi.org/10.1016/0031-9201(83)90137-1)
 22. Координаты сейсмических станций Единой системы сейсмических наблюдений. – М.: Академия Наук СССР, ордена Ленина Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, 1984. – 12 с.
 23. Кондорская Н.В. Сейсмические станции ЕССН СССР на 01.01.1990 г. / Н.В. Кондорская, И.В. Фёдорова. – М.: Российская Академия Наук, Объединённый институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта. – 1996. – 36 с.
 24. Цифровая база сейсмических станций на территории России и СССР // ФГБУН ФИЦ Единая Геофизическая служба РАН. <http://eqru.gsras.ru/stations/index.php?inc=stalist> [Дата обращения 27.05.2022]
 25. Вербицкий С.Т. Карпаты / С.Т. Вербицкий, А.Ф. Стасюк, М.В. Чуба, Р.С.Пронишин, Ю.Т. Вербицкий, Н.Я. Степаненко, И.В. Алексеев, Н.А. Симонова // В книге Землетрясения Северной Евразии. – Обнинск: ГС РАН. – 2003. – Вып. 12. – С. 44–51.
 26. Непейна К.С. Вариации времен пробега продольных волн по массиву цифровых сейсмограмм / К.С. Непейна, В.А. Ан // Акустический журнал. – 2020. – Т. 66. – № 6. – С. 647–653. <https://doi.org/10.31857/S0320791920060064>

REFERENCES

1. Nepeina K.S. Historical seismic stations in USSR and registration underground nuclear explosions / K.S. Nepeina, V.A. An // NNC RK Bulletin. – 2021. – No. 2. – P. 47–52. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-2-47-52> (In Russ.)
2. Richards P.G. Seismic monitoring of nuclear explosions / P.G. Richards // In: Geophysics. Encyclopedia of Earth Science. – Springer, Boston, MA. – 1989. https://doi.org/10.1007/0-387-30752-4_131
3. An V.A. Underground nuclear explosion – a research “tool” for dynamics of internal Earth structure / V.A. An, L.D. Godunova, P.B. Kaazik, T.B. Chelyubeyeva // NNC RK Bulletin. – 2006. – No. 2. – P. 27–32. (In Russ.)
4. An V.A. Evaluation of the trend of the PKIKP_{DF} wave probe time on the Semipalatinsk Test Site trace – seismic station “Novolazarevskaya” in Antarctica / V.A. An, P.B. Kaazik, K.S. Nepeina // NNC RK Bulletin. – 2018. – No. 2. – P. 32–35. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2018-2-32-35> (In Russ.)
5. Velikanova A.A. New technique for digitization of historical records of nuclear explosions / A.A. Velikanova, A.N. Uzbekov, I.B. Aleshenko // NNC RK Bulletin. – 2015. – No. 3. – P. 72–77. (In Russ.)
6. Dyagilev R.A. Digitization of Soviet peaceful nuclear explosion seismograms / R.A. Dyagilev, P.G. Butyrin, K. Mackey, D. Burk, K. Burkhard, B. Wheeler, C. Witte, A.A. Dobrynina // Rossiiskii seismologicheskii zhurnal Russian Journal of Seismology. – 2022. – No. 4(1). – P. 28–40. <https://doi.org/10.35540/2686-7907.2022.1.02> (In Russ.)
7. Ryabenko P.V. The results of historical seismograms new digitization technique implementation at the data center / P.V. Ryabenko, I.N. Sokolova // NNC RK Bulletin. – 2023. – No. 1. – P. 61–68. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-61-68> (In Russ.)
8. Sokolova I.N. Historical data and archive seismograms as confirmation of Semipalatinsk Test Site seismicity / I.N. Sokolova, N.N. Mikhailova // NNC RK Bulletin. – 2020. – No. 3. – P. 73–80. (In Russ.)

9. Sokolova I.N. Precision of small nuclear explosions parameters at Semipalatinsk Test Site based on historical seismograms / I.N. Sokolova, A.E. Velikanov // NNC RK Bulletin. – 2013. – No. 2. – P. 49–56. (In Russ.)
10. Kopnichen Yu.F. Space-time variations of short-period s-wave attenuation field in the region of Semipalatinsk Test Site (using recordings of nuclear and chemical explosions) / Yu.F. Kopnichen, I.N. Sokolova // Geophysical processes and biosphere – 2022. – Vol. 21. – No. 4. – P. 44–52. – <https://doi.org/10.21455/GPB2022.4-3> (in Russ.)
11. Adushkin V.V. Constraints on the internal structure of the earth from seismic observations of underground nuclear explosions / Adushkin V.V., An V.A., Ovtchinnikov V.M. // Izvestiya, Physics of the Solid Earth. – 2000. – Vol. 36. – No. 12. – P. 985–1007.
12. Burmin V.Yu. P wave velocities in the mantle / V. Yu. Burmin // Izvestiya, Physics of the Solid Earth. – 2004. – Vol. 40, No. 8. – P. 641–646.
13. Dobrynina A.A. Seismic wave velocities in the Earth's crust and upper mantle of the South of Siberia and the North of Mongolia according to the data of nuclear explosions / A.A. Dobrynina, Ts. Batsaikhan, V.A. Sankov, V.V. Chechelnitzky, B. Dulmaa // Rossiya i Mongoliya: rezul'taty i perspektivy nauchnogo sotrudnichestva : trudы Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, Irkutsk, 06–08 aprelya 2022 goda. – Irkutsk: Institut geografii im. V.B. Sochavy Sibirskogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk. – 2022. – P. 120–124. (In Russ.)
14. Carder D.S. Seismic wave arrivals from LONGSHOT, 0° to 27° / D.S. Carder, D. Tocher, C. Buee, S.W. Stewart, J. Eisler, E. Berg // Bull. Seismol. Soc. Am. – 1967. – Vol. 57. – P. 573–590.
15. Kedrov E.O. Spectral time method of identification of seismic events at distances of 15°–40° / E.O. Kedrov, O.K. Kedrov // Izv. Phys. Solid Earth. – 2006. – Vol. 42. – P. 398–415. <https://doi.org/10.1134/S1069351306050041>
16. Kedrov O.K. Methods of monitoring underground nuclear explosions from seismic data at epicentral distances of more than 500 km / O.K. Kedrov, V.A. An, V.A. Laushkin, E.I. Lyuke, V.M. Ovchinnikov, L.D. Polikarpova // Izv. Akad. Nauk SSSR, Fiz. Zemli. – 1990. – No. 12. – P. 31–46. (In Russ.)
17. An V.A. Seismic wave parameter variations determined by the seismic probing through a distance of 90° / V.A. An, E.I. Luke, I.P. Pasechnik // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1985. – Vol. 285. – No. 4. – P. 836–840. (In Russ.)
18. Nepeina K.S. Pahute Mesa travel times at Kuril–Kamchatka seismic stations / K.S. Nepeina, V.A. An // NNC RK Bulletin. – 2022. – No. 2. – P. 53–61. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-2-53-61> (In Russ.)
19. Nepeina K.S. Travel Time Curves of Seismic Waves from Underground Explosions on Amchitka Island / K.S. Nepeina, V.A. An // Acoustical Physics. – 2021. – Vol. 67. – No. 6. – P. 640–647. – <https://doi.org/10.1134/S1063771021060117>
20. Enayatollah M.A. Continental-Array Measurements of P-Wave Velocities in the Mantle / M.A. Enayatollah // Pure Appl. Geophys. PAGEOPH. – 1972. – Vol. 94. – P. 136–147. <https://doi.org/10.1007/BF00875676>
21. Wright C. Regional Travel-Time and Slowness Measurements for P-Waves in the Distance Range 40–57° C. Wright // Phys. Earth Planet. Inter. – 1983. – Vol. 32. – P. 168–181. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(83\)90137-1](https://doi.org/10.1016/0031-9201(83)90137-1)
22. Koordinaty seismicheskikh stantsiy Yedinoi sistemy seismicheskikh nablyudeniy. – Moscow: Akademiya Nauk SSSR, ordena Lenina Institut fiziki Zemli im. O.Yu. Shmidta. – 1984. – 12 p. (In Russ.)
23. Kondorskaya N.V. Seismicheskiye stantsii YESSN SSSR na 01.01.1990 g. / N.V. Kondorskaya, I.V. Fodorova. – Moscow: Rossiyskaya Akademiya Nauk, Ob'yedinonnyy institut fiziki Zemli im. O.Yu. Shmidta. – 1996. – 36 p. (In Russ.)
24. Tsifrovaya baza seismicheskikh stantsiy na territorii Rossii i SSSR // FGBUN FITS Yedinaya Geofizicheskaya sluzhba RAN. – <http://eqru.gsras.ru/stations/index.php?inc=stalist> [Data of access 27.05.2022].
25. Verbitsky S.T. Carpath / S.T. Verbitsky, A.F. Stasyuk, M.V. Chuba, R.S. Pronishin, Yu.T. Verbitsky, N.Ya. Stepanenko, I.V. Alekseev, N.A. Simonova // Earthquakes of the Northern Eurasia. – Obninsk: GS RAS. – 2003. – Vol. 12. – P. 44–51. (In Russ.)
26. Nepeina K.S. Variations in P-wave Travel Times Based on a Digital Seismogram Dataset / K.S. Nepeina, V.A. An // Acoustical Physics. – 2020. – Vol. 66. – No. 6. – P. 645–650. <https://doi.org/10.1134/S1063771020060068>

36° ЭПИЦЕНТРАЛЬНЫЕ КАШЫКТОҚТАР ҮШІН БАЛАПАН УЧАСКЕСІНДЕГІ ЖАРЫЛЫСТАРДАН Р-ТОЛҚЫНДАРЫНЫҢ ХОДОГРАФИЯСЫ

К. С. Непенина^{1*}, В. А. Ан²

¹ *Бишкек қаласындағы РҒА ғылыми станциясы, Бишкек, Қырғызстан*

² *Садовский РҒА Геосфералар динамикасы институты, Мәскеу, Ресей*

* Байланыс үшін E-mail: nepeina.k@mail.ru

Жұмыста 1969–1988 жылдар аралығындағы Балапан (Бал) полигонындағы Семей полигонының (СТС) жерасты ядролық жарылыстарының (БҰЭ) тіркелуі туралы мәліметтер берілген. Бірыңғай сейсмикалық бақылау қызметінің екі станциясы (СССР ESSN) – Ужгород (UZH) және Владивосток (VLA), өйткені олар үшін эпицентрлік қашықтық бір-біріне ең жақын $\Delta \sim 36^\circ$. Нақты UNE реестрінің жазбалары Ресей ғылым академиясының Геосфера динамикасы институтының мұрағатында сақталған академик М.А. Садовский (РҒА ИДГ). Дене толқындарының шамасы (m_b) 5,6-дан 6,2-ге дейін. Олар үшін бірдей қашықтықтағы станцияларда бойлық толқынның жүру уақыты (t_{p0}) алынды. Тіркеу уақыты туралы мәліметтерге түзетулер енгізілді және $\Delta \sim 36,0\text{--}36,6^\circ$ диапазонында UZH-Bal, VLA-Bal және жергілікті іздер үшін годографтар құрастырылды. V_p жылдамдығы ~ 10 км/с болды.

Түйін сөздер: ядролық жарылыс, бойлық толқын, саяхат уақыты, төменгі мантия, годограф, SIP.

**P-WAVE TRAVEL TIME CURVES FROM EXPLOSIONS AT THE BALAPAN SITE
EPICENTRAL DISTANCES OF 36°**

K. S. Nepeina^{1*}, V. A. An²

¹ *Research Station RAS in Bishkek, Bishkek, Kyrgyzstan*

² *Sadovsky Institute of Geospheres Dynamics RAS, Moscow, Russia*

* E-mail for contacts: nepeina.k@mail.ru

The paper presents information on the registration of underground nuclear explosions (UNEs) of the Semipalatinsk test site (STS) at the Balapan site (Bal) from 1969 to 1988. Two stations of the Unified Seismic Observation Service (ESSN USSR) - Uzhgorod (UZH) and Vladivostok (VLA), since the epicentral distances for them are closest to each other $\Delta \sim 36^\circ$. Records of the register of specific UNEs have been preserved in the archives of the Institute of Geospheres Dynamics of the Russian Academy of Sciences. Academician M.A. Sadovsky (IDG RAS). Body wave magnitudes (m_b) range from 5.6 to 6.2. For them, at equidistant stations, the travel time of the P-wave (t_{p0}) was obtained. Corrections were made to the data on the registration and travel time curves were formed for the UZH-Bal, VLA-Bal and local traces for the range $\Delta \sim 36.0$ - 36.6° . Velocity V_p is equal ~ 10 km/s.

Keywords: *nuclear explosion, P-wave, travel time, lower mantle, STS.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-22-31>

УДК 621.45.038.7

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕШЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ HVOF ДЛЯ ПОКРЫТИЯ $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$

Б. К. Рахадиллов¹, Ш. Р. Курбанбеков^{1,3,4}, Б. Сейтов¹, Н. Муктанова², Д. Э. Балтабаева^{3,4*}, К. Катпаева¹

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

² Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

³ Международный казахско-турецкий университет имени Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан

⁴ ТОО «Институт инновационных технологий и новых материалов», Туркестан, Казахстан

* E-mail для контактов: dil.baltabaeva315@gmail.com

В статье рассмотрены теоретические исследования покрытия из $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ для подложки из циркония. Для получения данного покрытия был исследован один из высокоэффективных методов – высокоскоростное кислородно-топливное термическое напыление (HVOF). Нанесение покрытия производилось на различные образцы подложек из циркония толщиной 3–5 мм, длиной 20 мм и шириной 30 мм, при скорости напыления 600–700 м/с. Температура во время напыления методом HVOF составляет около 3000 °С, температура охлаждения 27 °С. Исследуя теоретические данные для покрытия из $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ определены развивающиеся и тепловые напряжения после обработки HVOF методом Стоуна и уравнения Бреннера и Сендероффа с толщиной покрытия не более 0,6 мм для карбидных покрытий. По результатам теоретических исследований были найдены значения эффективности осаждения методом, предложенным Kosaku Shinoda. По результатам теоретических и математических расчетов эффективность осаждения для покрытия из $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ с подложкой циркония находится в пределах 59,5–69,4%. Таким образом, было установлено, что эффективность осаждения для покрытий зависит от толщины подложки, скорости подачи порошка, а также от массы наносимого материала и, соответственно, от количества проходов напыления.

Ключевые слова: HVOF, эффективность осаждения, покрытие $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, цирконий, остаточное напряжение.

ВВЕДЕНИЕ

Современную промышленность невозможно представить без развития энергетики. Достижения ученых в области квантовой и ядерной физики, материала и металловедения уже нашли свое применение в создании атомных электростанций. Безопасная ядерная энергетика, безусловно, возможна, и атомные электростанции в настоящее время во многом экологически безопаснее, чем электростанции, функционирующие на органическом топливе. Среди приоритетных направлений развития науки и ядерных технологий можно выделить разработки технологий делящихся и радиоактивных материалов, технологий переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами, а также разработку поглощающих элементов. Особое место в ядерной промышленности и энергетике занимает проблема создания и модернизации материалов, из которых конструируют области ядерных реакторов, где располагается ядерное топливо и происходит цепная реакция деления. К таким материалам относятся прежде всего циркониевые сплавы. Цирконий и его сплавы отличаются высокой пластичностью, износостойчивостью, теплопроводностью, жаростойкостью, исключительной стойкостью к коррозии в условиях интенсивного нейтронного облучения и агрессивных средах [1].

Цирконий – материал, который при воздействии определенных факторов может изменять форму, че-

му способствует полиморфное ($\alpha + \beta$)-превращение. Цирконий также подвержен радиационному росту, который особенно сильно проявляется при длительном облучении (радиационная ползучесть). Циркониевые сплавы обладают высокой коррозионной устойчивостью и низким сечением поглощения тепловых нейтронов при нормальных условиях эксплуатации. Неотъемлемой частью технологии производства полуфабрикатов циркониевых сплавов является нагрев в печах с воздушной атмосферой. Цирконий и его сплавы являются геттерными материалами (активно вступают в реакцию с кислородом на воздухе). В связи с этим высокотемпературную термическую обработку циркониевых сплавов следует проводить в вакуумных печах либо в печах с инертной атмосферой [2].

Известно, что защитные технологические покрытия эффективно защищают поверхность металлических изделий при термической обработке от окисления и газонасыщения, что позволяет термообрабатывать их в печах с воздушной атмосферой. Для циркониевых сплавов необходимо создание покрытия, которое, кроме защиты от окисления и газонасыщения, позволит совместить температуры формирования покрытия с технологическим режимом нагрева. В то же время покрытие не должно содержать элементы, обладающие большим сечением поглощения тепловых нейтронов, такие как В, Со, W и др. Значительную трудность представляет разработка низкотемпера-

турного безборного покрытия, поскольку борный ангидрид является одним из основных компонентов легкоплавких эмалей, способствует уменьшению кристаллизационной способности покрытий, увеличивает электросопротивление и химическую устойчивость. Одними из основных требований к защитным технологическим покрытиям являются хорошие смазывающие свойства и адгезия с металлом в процессе деформации [3–4].

Высокотемпературное окисление циркониевых сплавов исследуют при температурах 600–1200 °С. Кислород взаимодействует с циркониевыми сплавами, начиная с 780 °С. Образуются оксидная пленка и зона под пленкой, обогащенная кислородом, в результате чего наблюдается резкое снижение пластичности. Установлено, что разрушение пленки происходит из-за фазового перехода гексагональной плотноупакованной решетки в объемно-центрированную кубическую. Несоответствие объемных факторов этих фаз приводит к изменению размеров изделий и деформации оксидных пленок. При этом цирконий имеет пониженную прочность, что приводит к появлению трещин и потере эстетического вида. Традиционные способы защиты основаны на том, чтобы сохранить цирконий. Это можно сделать с помощью изменения состояния поверхности для повышения коррозионной стойкости или нанесения защитных покрытий [5–6].

Для повышения твердости, износо- и коррозионной стойкости циркониевых сплавов на их поверхности различными методами формируют функциональные покрытия, например оксидные. Оптимальными покрытиями являются те, которые включают элементы, образующие наиболее прочные оксидные пленки. Требуемой прочностью обладает оксид циркония, но при повышении температуры происходят фазовые превращения. Оксидами с меньшей теплотой образования являются оксиды алюминия и хрома. Последний позволяет обеспечить препятствие диффузии кислорода. Известные технологии формирования на циркониевых сплавах оксидных покрытий обладают рядом недостатков, а именно большой продолжительностью процесса, технологической сложностью и токсичностью применяемых материалов, что способствует появлению новых методов формирования защитных покрытий на изделиях из циркониевых сплавов [7].

Наиболее эффективное повышение стойкости циркониевых сплавов к высокотемпературному окислению достигнуто с применением нанесения хромовых покрытий с тугоплавким керамическим или металлическим подслоем. Разработка технологий нанесения покрытий на оболочки ТВЭЛов в настоящее время активно ведётся в России (ТРИНИТИ, МИФИ, Красная Звезда, ВНИИНМ, НИИАР, МЭИ), США (MIT, WE, GE, GNF, UChicago Argonne, PennState), Франции (CEA, Framatome), Китае (NPIC, SCU, CGN), Южной Кореи (KAERI, KHNP), Чехии (CTU,

UJP) и Украине (ННЦ ХФТИ). Хромовые покрытия на циркониевых сплавах также обеспечивают:

- повышенную износостойкость (потеря массы образца в среднем в 5 раз меньше);
- повышенную коррозионную стойкость в паре при 1200 °С (привес массы за 2 часа в 20 раз меньше);
- пониженную водородопроницаемость: показано, что за 4 ч. окисления в паре при 1000 °С количество поглощённого водорода в сплав Zry-4 с покрытием 10 мкм Cr не превышает 80 ppm; показано, что количество водорода в образцах циркония (Zr) с хромовым покрытием после автоклавных испытаний (400 °С, 200 атм) уменьшается с 5,5 до 0,1 молекулы $\text{H}_2/\text{г}$;
- окисление по параболическому закону без наступления линейной стадии [8–10].

Baczynski в своей научной работе (2014 г.) исследовал покрытие из титана из подложки Zry-2 методом магнитного распыления с толщинами 0,0215 мкм, 0,043 мкм, 0,0645 мкм при температуре окисления в водяном паре 700 °С. Если кратко описать метод магнитного распыления, то это технология нанесения тонких плёнок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда – диодного разряда в скрещённых полях. Технологические устройства, предназначенные для реализации этой технологии, называются магнетронными распылительными системами, или, сокращённо, магнетронами. Примечательно в этой работе то, что покрытие титана оказывало положительное влияние на предотвращение окисления при высокой температуре, когда толщина слоя покрытия была выше 42 нм [11].

Kim и др. в научной статье (2015 г.) получили покрытие на основе хрома (Cr) с подложкой из Zry-4 методом лазерного осаждения при толщине 80 мкм, в котором условия испытания были такие как, адгезионные испытания и высокотемпературное окисление при 1200 °С. Примечания, которые сделали авторы таковы, при механических и коррозионных испытаниях не происходило отслоение покрытий; при испытаниях на растяжение и сжатие формировались трещины; толщина оксидного слоя при высокотемпературном окислении была снижена в 25 раз в сравнении со сплавом без покрытия [12].

Brachet и др. (2015 г.) в научной работе для эксперимента взяли покрытие на основе Cr с подложкой из Zry-4. Метод нанесения в этой статье был физическое осаждение из паровой фазы при толщине около 20 мкм, при условиях испытания на коррозию в условиях автоклава и высокотемпературное окисление при температуре 1000–1200 °С. Особенности этой работы были в том, что покрытие на основе хрома обладало плотной микроструктурой; была показана более высокая прочность и пластичность сплава с покрытием Cr после испытания на окисление, что обусловлено более низкой кинетикой окисления [13].

Валеева и др. (2012 г.) в своей научной работе исследовали два вида покрытия, такие как Ni со стеклянкой смазкой с подложкой из Э125 методом химического осаждения при толщине 30–40 мкм при условии испытаний воздушный отжиг 700–1000 °C. Примечания, которые сделали авторы таковы, была показана эффективность защиты покрытия Ni при температуре до 800 °C; также оксидные слои не образовались в сплавах с двойным слоем [14].

Научное исследование покрытия Zhong и др. (2016 г.) основано на FeCrAl при подложке Zry-2 методом магнетронного распыления при толщине 0,3–1,3 мкм, в котором условием испытания было окисление в водяном паре при температуре 700 °C. Примечание, которое было сделано таково, были исследованы 4 состава FeCrAl при разной стехиометрии; FeCrAl с более высоким содержанием Al в составе способствует образованию оксида алюминия, что снижает скорость коррозии основного металла, но минус был в том, что оксид алюминия привел к появлению пор в покрытии, а также для повышения стойкости к окислению для Zry-2 требуется более толстое покрытие [15].

В работе Maier и др. (2015 г.) было исследовано покрытие на основе Ti_2AlC при подложке из Zry-4, методом холодного распыления, толщина при эксперименте была около 90 мкм при испытании на окисление в воздушной атмосфере при 700 и 1005 °C. Примечания, которые сделали авторы – покрытие обладает более высокой твердостью (800 HV), чем Zry-4, а также плотностью и хорошей адгезией к подложке; также покрытие снижает скорость окисления сплава, однако для дальнейшего использования требуется тонкое покрытие (около 30 мкм) [16].

В статье Alati и др. было исследовано покрытие на основе $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0.54 < x < 0.67$)/TiN при подложке ZIRLO методом катодно-дугового осаждения при толщине 4–12 мкм на условиях автоклавного испытания при 360 °C, 18,7 МПа в течение 3 дней. Особенности этой работы такие: Ti подслоя наносился в качестве связующего слоя между керамическим покрытием и сплавом ZIRLO; были достигнуты высокие показатели по коррозионной стойкости и адгезии покрытия; из минусов было то, что обеднение Al происходило в образцах, покрытых однослойным TiAlN, что привело к появлению метациклоксида алюминия $\text{AlO}(\text{OH})$, что снижало коррозионную стойкость. Таким образом, для решения проблемы был рекомендован барьерный слой TiN поверх TiAlN [17].

Khatkhatay и др. (2014 г.) исследовали покрытие на основе Ti/N-Ti_{0,35}Al_{0,65}N при подложке Zry-4 методом импульсного лазерного осаждения при толщине 1 мкм на условиях автоклавного испытания при 500 °C, 25 МПа. Примечания авторов: покрытия приводили к повышению коррозионной стойкости; покрытие Ti/N показало лучшие защитные свойства в сравнении с покрытием Ti_{0,35}Al_{0,65}N [18].

Daub и др. в научной работе (2015 г.) исследовали покрытие на основе CrN, TiAlN, AlCrN при подложке Zry-4 методом физического осаждения из паровой фазы толщиной 2–4 мкм, при условиях автоклавного испытания, высокотемпературное окисление при 1100 °C и испытание на водонепроницаемость. Примечания в этой статье были таковы: покрытие AlCrN обладало плохими защитными свойствами, что было доказано плохой адгезией и образованием трещин при высокотемпературном окислении; а покрытие CrN обеспечило лучшую коррозионную стойкость и защиту от водорода; для TiAlN была предложена дальнейшая работа по изучению влияния механических повреждений на защитные свойства покрытий [19].

В работе Rezaei и др. (2013 г.) было изучено покрытие на основе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ при подложке из Zry-4 методом Золь-гель толщиной 0,97 мкм, при условиях термообработки, электрохимического измерения и испытания на окисление. Особенности этой научной работы заключены в том, что качество поверхности и коррозионные свойства покрытий сильно зависели от температуры термообработки, а также трещины наблюдались в покрытиях, высушенных при низких температурах; плюсом этой работы является то, что высокая антикоррозионная защита была достигнута только при сушке при температуре 700 °C [20].

Jim и др. (2016 г.) в научных работах изучили покрытие $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ при подложке Zr-2.5Nb методом HVOF по толщине 250 мкм, при условиях автоклавных испытаний, окисление в воздушной атмосфере и в паре при температуре 700–1000 °C. Примечания, которые были сделаны, таковы: покрытие обладало хорошей адгезией, но имело большое количество микропор; в сравнении с непокрытым сплавом, сплав с покрытием обладал хорошей стойкостью к окислению; а также при автоклавных испытаниях наблюдалось образование трещин на границе покрытия с подложкой [21].

В работе Ashcheulov и др. (2015 г.) было изучено покрытие из поликристаллического алмаза на подложке из Zry-2 методом химического осаждения из паровой плазмы с микроволновой плазмой при толщине 0,3 мкм в условиях окисления на водяном паре при 950 °C. Примечания, сделанные авторами: более тонкий оксидный слой формировался на сплаве с покрытием; покрытие повышало коррозионную стойкость сплава; а также покрытие ограничивало диффузию водорода циркониевого сплава Zry-2 [22].

В работе Wiklund и др. (1996 г.) было изучено покрытие из многослойного Ti/TiN на подложке из Zry-4 методом физического осаждения из паровой фазы при толщинах 1,0 мкм, 2,0 мкм, 3,5 мкм, 3,7 мкм при условиях автоклавных испытаний, испытание на наводороживание. Примечания к этой работе таковы: были исследованы многослойные Ti/TiN и однослойные TiN покрытия; также незначительное отслоение наблюдалось на образцах с однослойным покрытием,

в то время как многослойное покрытие не нарушало сплошности; таким образом сплав с обоими покрытиями показал гораздо меньшее наводороживание, чем сплав без покрытия [23].

Куприн и др. (2015 г.) в научных работах изучили многослойное покрытие на основе Zr/Cr/Cr-N на подложке из Э110 и $\text{Zr 1\% Nb}$ методом вакуумно-дуговой фильтрации плазмы толщиной 7 мкм при условиях испытания окисления в воздушной атмосфере при температурах 660, 770, 900, 1020, 1100 °С. Примечания, которые сделали авторы: сформирована трехслойная структура $\text{Cr}_3\text{Zr/Cr/Cr-N}$ последовательным осаждением из плазмы вакуумно-дугового разряда; в результате окисления образовались оксиды, такие как CrO и Cr_2O_3 , обеспечивающие снижение проникновения кислорода через покрытие; а также за счет высокой твердости и плотной микроструктуры (около 27 МПа) покрытие обеспечивает высокую износостойкость [24].

Сиделёв Д.В., Кашкаров Е.Б., Сыртанов М.С., Кривобоков В.П. изучили циркониевые сплавы, используемые в качестве материала оболочки в водородных реакторах, они имеют низкое сечение поглощения тепловых нейтронов и высокую стойкость к коррозии при нормальных условиях эксплуатации. Для улучшения функциональных и механических свойств материала топливных оболочек разработаны сплавы циркония с легирующими примесями (Nb , Sn , Fe и Cr) [25].

Численное исследование процесса HVOF в основном сосредоточено на понимании физико-химических явлений в процессе, таких как реакция горения, динамика газового потока и поведение частиц в полете. Напыление HVOF быстро развивалось в первые годы 21-го века по мере развития технологии CFD. Учитывая большое количество параметров или факторов в процессах HVOF, в соответствующих работах были исследованы четыре важных аспекта, влияющих на качество покрытия: конструкцию сопла, реакцию горения, частицы порошка и компонент подложки.

Mohammed N. Khan, Tariq Shamim дополнительно исследовали влияние геометрии сопел и физико-химические характеристики в двухступенчатой системе HVOF [26].

C. Pan и др. также построили двумерную модель HVOF на жидком топливе, но с химической реакцией на керосине, и проанализировали влияние свойств частиц на их поведение в полете. Совсем недавно некоторые исследователи сосредоточились на численном моделировании более совершенного процесса суспензионного HVOF (SHVOF) [27].

M. Jadidi и его коллеги построили трехмерную двусторонне связанную модель Эйлера-Лагранжа для анализа поведения частиц суспензии в полете в своих ранних публикациях. Затем они дополнительно исследовали влияние формы подложки на поведение частиц и проанализировали скорость улавливания

для различных форм подложки и расстояний между ними. В целом, большинство предыдущих исследовательских работ было сосредоточено на численном анализе физико-химического явления в HVOF с различных аспектов. Применение этих моделей при моделировании толщины покрытия по-прежнему ограничено [28].

В данной работе проведены математические анализы термического напыления HVOF в оптимальных режимах для подложки из циркония с толщиной 3–5 мм и определение напряжений во время процесса. Целью теоретического исследования являлись математические аспекты HVOF и нахождения эффективности осаждения для покрытия $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$.

РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ HVOF

Технология высокоскоростного кислородно-топливного термического напыления (HVOF) получила широкое распространение во многих отраслях промышленности благодаря своей гибкости и экономической эффективности при получении покрытий высшего качества. Спрос высокотехнологичных отраслей промышленности и доступность новых передовых материалов привели к значительным достижениям в этой области.

Процесс термического напыления HVOF используется для нанесения покрытий на компоненты для защиты от износа, перегрева и коррозии, а также для восстановления изношенных компонентов. Эта технология напыления не ограничивается нанесением покрытия на подложки, но также включает в себя изготовление сетчатых деталей из материалов, которые иногда трудно формовать обычными методами. Знание свойств покрытий, методов тестирования и оценки необходимо для того, чтобы применить технологию нанесения покрытий для конкретного применения. Хотя параметры распыления и подготовка поверхности подложки непосредственно влияют на свойства покрытия, не менее важно знать технику распыления, необходимую для нанесения покрытия, обладающего этими свойствами, и параметры обработки, которые необходимо нанести. Остаточные напряжения при растяжении в сочетании с увеличением толщины покрытия приводят к снижению прочности сцепления с увеличением толщины покрытия. Оптимизация ремонта поврежденных компонентов с использованием технологии HVOF предполагала использование аналогичных комбинаций порошковых материалов и подложки. Были проведены испытания для определения адгезионной прочности восстановленного материала, нанесенного напылением в различных условиях, которые варьировались, включая (1) толщину восстановленного материала, (2) термообработку перед ремонтом и после ремонта, (3) угол наклона ремонтируемой стенки и (4) подготовку поверхности основания. Кроме того, была оценена возможность финишной обработки этих отремонтированных компонентов [29–32].

Принято считать, что физико-механические свойства газотермических покрытий: плотность и прочностные характеристики, в том числе адгезия и когезия определяются такими параметрами наносимых частиц, как скорость и температура при ударе о напыляемую поверхность. Среди многообразия газотермических методов нанесения покрытий следует выделить процессы, использующие для ускорения наносимых частиц сверхзвуковые потоки продуктов сгорания. К таким технологиям относятся методы высокоскоростного (HVOF) и детонационного напыления. Известно достаточно большое количество работ, в которых подробно приведен анализ свойств покрытий, получаемых вышеуказанными методами. Следует отметить, что в основном там рассматриваются покрытия на основе твердого сплава или металлических на основе Fe, Ni, Co.

Преимуществами высокоскоростного газопламенного метода HVOF по сравнению с другими методами газотермического напыления являются достаточно высокая скорость частиц (до 750 м/с) и минимальная пористость получаемого покрытия (1–4%). На практике широко используются такие выпускаемые серийно устройства HVOF, как JP-5000/8000 (Tafa-Praxair, USA), DJ 2600/2700 (Sulzer Metco, USA), Intelli-Jet (Solid Spray Technologies, USA), HV 50 HVOF (Flame Spray Technologies, the Netherlands) и другие. Как пример удачного совершенствования устройства HVOF можно привести горелку TOPGUN®AIRJET, которая может распылять порошки и проволоки. Национальный институт металлов (NIMS) в Японии разработал насадку на устройство для HVOF, которая снижает температуру рабочего газа. В эту насадку дополнительно подают до 30 м³/час азота. Наиболее интересна горелка HVAF-Intelli-Jet, которая представлена Joint Stock Company “Mashprom” (Екатеринбург, Россия).

На основе применения современного детонационного и высокоскоростного (HVOF) оборудования разных производителей следует отметить, что количество используемых напыляемых материалов из оксидной керамики (оксида алюминия, хрома и циркония) составляет около 40%, металлокерамики – до 40%, из металлов и сплавов – до 20% [33–34].

Керамическое покрытие Cr_2O_3 , нанесенное плазменным напылением, из-за его склонности к хрупкому растрескиванию может быть рекомендовано только для условий износа при скольжении. Из-за микрощварок были удалены более крупные детали покрытия; это наблюдалось главным образом в покрытии $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Напыляемое покрытие состоит из первичных карбидов, оксида хрома и смеси аморфной и нанокристаллической фаз связующего. Микроструктура и показатели микроабразивного износа как непокрытых, так и покрытых подложек были охарактеризованы с помощью оптической микроскопии. Покрытие продемонстрировало превосходную износостойкость при испытании методом образования шариковых кратеров.

Металлокерамика $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ широко используется для износостойких и коррозионно-стойких применений. Покрытия системы WC-Co, как правило, обладают высокой твердостью и износостойкостью, а также на их поверхности идентифицированы первичные карбиды, оксид хрома и аморфная смесь.

Термически напыляемые покрытия на основе порошков $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ широко используются для улучшения таких свойств, как твердость поверхности и износостойкость различных материалов металлических подложек с покрытием. На подложке из серого чугуна покрытие порошком $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ улучшает ее эксплуатационные характеристики. Нанесение покрытия производится методом HVOF, поскольку этот процесс обеспечивает высокую адгезию материала покрытия к основанию и низкую пористость поверхности с покрытием [35].

Выбор метода нанесения покрытия и исходного материала основывается на принципах организации сгорания газовых продуктов, применяемых в конкретном процессе. Расход непрерывно истекающего через сопло Лаваля сверхзвукового потока продуктов сгорания для HVOF-устройств примерно в 4–6 раз выше, чем расход сверхзвукового импульсного потока при детонационном напылении при условии нанесения одинакового объема покрытия. Наиболее существенное отличие заключается в эффективных размерах длин стволов устройств HVOF-оборудования и детонационных установок. В последних длина ствола с диаметром, например, 27 мм составляет 900 мм, что в десятки раз превышает протяженность длины ствола устройств HVOF-оборудования. При этом известно, что в этой части оборудования происходит нагрев исходных частиц порошкового материала до требуемой температуры. Именно этим обстоятельством очевидно и вызваны затруднения качественного формирования покрытий на основе оксидов алюминия, хрома и циркония при высокоскоростном (HVOF) напылении.

Кроме этого важно отметить, что параметр трудности плавления у оксидов, значительно выше, чем у металлов и их сплавов, что и затрудняет получение качественных покрытий из оксидов при HVOF-процессе. Вторая особенность выбора технологии нанесения покрытия заключается в том, что при нанесении HVOF-покрытий существует возможность перегрева деталей и повышенных деформаций. Поэтому в большинстве случаев требуется организация принудительного охлаждения, что не всегда удобно и возможно. В виду этого HVOF-процесс в большинстве случаев используется для напыления на крупногабаритные детали. Кроме этого следует отметить и существенное увеличение припуска на толщину покрытия для HVOF-процесса. При нанесении детонационных покрытий поводок обычно не наблюдается и организация принудительного охлаждения не требуется [36].

Датчик ICP использовался для контроля кривизны и температуры подложки в зависимости от времени во время и после распыления. Для измерения температуры подложки с обратной стороны подложки установлены две контактные термопары. Кривизна во время нанесения измеряется по отклонению трех точек, измеренному лазерными датчиками, которое преобразуется в кривизну. Кривизна используется для вычисления возникающего напряжения или напряжения осаждения, определяемого здесь как номинальное остаточное напряжение для осажденного слоя, включающее эффект закалки и упрочнения частиц в каждом слое. Термин развивающийся стресс используется для обобщения наличия обоих эффектов при HVOF. Принцип измерения предполагает, что каждый нанесенный слой намного тоньше подложки, и напряжение от измеренного изменения кривизны рассчитывается с использованием уравнения Стоуна [37]:

$$\sigma_{ev} = \left(\frac{E_s^t t_s^2}{6} \right) \left(\frac{dk}{dt_c} \right), \quad (1)$$

где: σ_{ev} – развивающееся напряжение, E_s^t – модуль упругости подложки в плоскости, t_s – толщина подложки, dk – изменение кривизны, вызванное изменением толщины покрытия dt_c . dk/dt_c учитывается после первого или второго нанесенного слоя, чтобы пренебречь взаимодействием первых проходов с подложкой.

Тепловые напряжения рассчитываются во время охлаждения путем измерения изменения кривизны, вызванного градиентом температуры охлаждения, от температуры осаждения до комнатной температуры и с использованием формулы Бреннера и Сендерофа [38]:

$$\sigma_t = \left(\frac{\Delta k E_s^t t_s}{6 t_c} \right) \left(t_s + \left(E_c' / E_s^t \right)^{\frac{5}{4}} t_c \right), \quad (2)$$

где: σ_t – тепловое напряжение, Δk – изменение кривизны при охлаждении, t_c – толщина покрытия, E_c' – модуль упругости покрытия. Конечное остаточное напряжение вычисляется путем сложения предыдущих результатов, таким образом:

$$\sigma_{rs} = \sigma_{ev} + \sigma_t. \quad (3)$$

Эффективность осаждения определяли с использованием метода, предложенного Kosaku Shinoda. Они определили эффективность осаждения η_d как массовое отношение нанесенного покрытия к введенному порошку на подложку, т.е.:

$$\eta_d = \frac{M_d}{L(WR_f/W_s U) N_p} \times 100 (\%),$$

где: L и W – длина и ширина подложки; M_d , W_s , R_f , U , N_p – масса наносимого материала, ширина шага,

скорость подачи порошка, скорость растривания и количество проходов соответственно [39].

Авторами работ Н. Ruiz-Luna и др. «Effect of HVOF Processing Parameters on the Properties of NiCoCrAlY Coatings by Design of Experiments» была представлена таблица эффективности осаждения циркония для покрытия из NiCoCrAlY [40].

Таблица 1. Параметры для математических расчетов эффективности осаждения покрытия NiCoCrAlY [40]

Расстояние распыления, мм	Расход топлива (пропан SCFH)	Расход кислорода (SCFH)	Скорость подачи порошка, г/мин	k	Скорость работы, м/с	Эффективность осаждения, %
150	118	375	35	1–15	1,0	65,5–68,5
200						
250						
300						
350						

Теперь рассчитаем значение развивающегося и теплового напряжения из формул (1) и (2). Чтобы показать и сделать математический расчет эффективности осаждения циркония для покрытия из $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ эксперимент был проведен в НИЦ ТОО «Plasma Science». Таким образом, были определены экспериментальные данные по цирконию и по покрытию $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ для математических расчетов. Модуль упругости подложки $E_s^t = 97 \text{ ГН/м}^2$, толщина подложки $t_s = 3\text{--}5 \text{ мм}$, t_c – толщина покрытия не больше 0,6 мм, изменение кривизны, вызванное изменением толщины покрытия $k = 1\text{--}6$, модуль упругости покрытия $E_c' = 36 \text{ ГН/м}^2$, изменение кривизны при охлаждении $\Delta k = 1\text{--}6$.

Подставляя эти значения, получаем:

$$\begin{aligned} \sigma_{ev_1} &= (E_s^t t_s^2 / 6) (dk / dt_c) = \\ &= \frac{97 \cdot 10^9 \cdot (3 \cdot 10^{-3})^2}{6} \cdot \left(\frac{dk}{dt_c} \right) = 242,5 \cdot 10^6 \text{ (Па)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ev_2} &= (E_s^t t_s^2 / 6) (dk / dt_c) = \\ &= \frac{97 \cdot 10^9 \cdot (4 \cdot 10^{-3})^2}{6} \cdot \left(\frac{dk}{dt_c} \right) = 431,1 \cdot 10^6 \text{ (Па)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ev_3} &= (E_s^t t_s^2 / 6) (dk / dt_c) = \\ &= \frac{97 \cdot 10^9 \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2}{6} \cdot \left(\frac{dk}{dt_c} \right) = 673,6 \cdot 10^6 \text{ (Па)}. \end{aligned}$$

Получив значения развивающегося напряжения, тем же способом сделаем расчет теплового напряжения:

$$\sigma_{t_1} = \left(\Delta k E_s^t t_s / 6 t_c \right) \left(t_s + \left(E_c' / E_s^t \right)^{\frac{5}{4}} t_c \right) =$$

$$= \frac{1 \cdot 97 \cdot 10^9 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 0,6 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(3 \cdot 10^{-3} + \left(\frac{36 \cdot 10^9}{97 \cdot 10^9} \right)^{\frac{5}{4}} \cdot 0,6 \cdot 10^{-3} \right) =$$

$$= 492 \cdot 10^6 \text{ (Па)},$$

$$\sigma_{t_2} = \left(\Delta k E_s^t t_s / 6 t_c \right) \left(t_s + \left(E_c' / E_s^t \right)^{\frac{5}{4}} t_c \right) =$$

$$= \frac{1 \cdot 97 \cdot 10^9 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 0,6 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(4 \cdot 10^{-3} + \left(\frac{36 \cdot 10^9}{97 \cdot 10^9} \right)^{\frac{5}{4}} \cdot 0,6 \cdot 10^{-3} \right) =$$

$$= 765 \cdot 10^6 \text{ (Па)},$$

$$\sigma_{t_3} = \left(\Delta k E_s^t t_s / 6 t_c \right) \left(t_s + \left(E_c' / E_s^t \right)^{\frac{5}{4}} t_c \right) =$$

$$= \frac{1 \cdot 97 \cdot 10^9 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 0,6 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(5 \cdot 10^{-3} + \left(\frac{36 \cdot 10^9}{97 \cdot 10^9} \right)^{\frac{5}{4}} \cdot 0,6 \cdot 10^{-3} \right) =$$

$$= 1,1 \cdot 10^9 \text{ (Па)}.$$

После этого найдем суммарное значение остаточного напряжения, через сумму развивающегося и теплового напряжения по формуле (3). Результаты представлены в таблице.

$$\sigma_{rs_1} = \sigma_{ev_1} + \sigma_{t_1} = 242,5 \cdot 10^6 + 492 \cdot 10^6 = 734,5 \cdot 10^6 \text{ (Па)},$$

$$\sigma_{rs_2} = \sigma_{ev_2} + \sigma_{t_2} = 431,1 \cdot 10^6 + 765 \cdot 10^6 = 1,2 \cdot 10^9 \text{ (Па)},$$

$$\sigma_{rs_3} = \sigma_{ev_3} + \sigma_{t_3} = 673,6 \cdot 10^6 + 1,1 \cdot 10^9 = 1,77 \cdot 10^9 \text{ (Па)}.$$

Таблица 2. Суммарное значение остаточного напряжения, через сумму развивающегося и теплового напряжения

E_s^t (ГН/м ²)	E_c' (ГН/м ²)	t_s (мм)	t_c (мм)	k	σ_{ev} (Па)	σ_t (Па)	σ_{rs} (Па)
97	36	3	0,6	1-6	$242,5 \cdot 10^6$	$492 \cdot 10^6$	$734,5 \cdot 10^6$
97	36	4	0,6		$431,1 \cdot 10^6$	$765 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^9$
97	36	5	0,6		$673,6 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^9$	$1,77 \cdot 10^9$

Сосредоточив внимание на остаточном напряжении и эффективности осаждения, кажется, что расстояние распыления является параметром, который оказывает наибольшее влияние на эти характеристики, вероятно, из-за его большого влияния на состояние частиц и температуру подложки. Что касается остаточных напряжений, то короткие расстояния распыления, такие как 150 мм, благоприятствуют остаточным напряжениям растяжения (~72 МПа), в то время как использование больших расстояний, таких как 250 мм, показывает изменение остаточного напряжения от растяжения к сжатию, (~25 МПа). Уменьшение расхода топлива и кислорода практически не влияет на конечные значения остаточных на-

пряжений, сохраняя их при растяжении. Что касается эффективности нанесения, то изменение расстояния распыления с нижнего на верхнее значение снижает эффективность нанесения примерно на 6,5%. Как видно, увеличение расхода топлива и кислорода поддерживает эффективность осаждения в пределах 65,5–68,5% (см. таблицу 1).

Что касается химического состава пламени, то высокая эффективность осаждения достигается при использовании пламени с более высокой энергией (стехиометрического и обогащенного кислородом пламени), где достигается высокая температура частиц. И наоборот, все три параметра оказывают значительное и почти равное влияние на пористость и содержание оксидов. Увеличение расхода топлива и кислорода приводит к увеличению пористости и окислению, но при увеличении расстояния распыления пористость и окислы уменьшаются. Пористость уменьшается при переходе от условий, богатых кислородом, к условиям, богатым топливом.

Химические условия с высоким содержанием топлива приводят к высоким скоростям частиц и низкоэнергетическому пламени, что, в свою очередь, снижает температуру частиц, что приводит к более желаемым характеристикам покрытий, в частности, в данном случае к низкой пористости и низкому содержанию оксидов. Хорошо известно, что на уровень окисления и пористость в значительной степени влияет химический состав пламени. Составы с высоким содержанием топлива приводят к наименьшему окислению покрытия и его пористости.

Высокие скорости частиц означают, что частицы порошка проводят меньше времени в пламени, достигая более низких температур, что приводит к низкой пористости и окислению.

Эффективность осаждения определим с использованием метода, предложенного Kosaku Shinoda:

$$\eta_d = \frac{M_d}{L \frac{WR_f}{W_s U} N_p} \times 100(\%) =$$

$$= \frac{50 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3} \frac{30 \cdot 10^{-3} \cdot 700}{10 \cdot 10^{-3} \cdot 500}} \cdot 100\% = 59,5\%$$

$$\eta_d = \frac{M_d}{L \frac{WR_f}{W_s U} N_p} \times 100(\%) =$$

$$= \frac{50 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3} \frac{30 \cdot 10^{-3} \cdot 600}{10 \cdot 10^{-3} \cdot 500}} \cdot 100\% = 69,4\%$$

Таким образом, эффективность осаждения для покрытия $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ на основе подложки циркония находится в интервале 59,5–69,4%.

Выводы

В заключении можно сказать, что были проведены теоретические исследования покрытия из Cr₃C₂-NiCr для подложки из циркония. Для получения данного покрытия был исследован один из высокоэффективных методов – высокоскоростное кислородно-топливное термическое напыление (HVOF). Нанесение покрытия производилось на различные образцы подложек из циркония толщиной 3–5 мм, длиной 20 мм и шириной 30 мм, при скорости напыления 600–700 м/с. Температура во время напыления методом HVOF составляет около 3000 °С, температура охлаждения 27 °С. Исследуя теоретические данные для покрытия из Cr₃C₂-NiCr были определены развивающиеся и тепловые напряжения после обработки HVOF методом Стоуна и уравнениями Бреннера и Сендероффа с толщиной покрытия не более 0,6 мм для карбидных покрытий. По результатам теоретических исследований были найдены значения эффективности осаждения методом, предложенным Kosaku Shinoda. По результатам теоретических и математических расчетов эффективность осаждения для покрытия из Cr₃C₂-NiCr с подложкой циркония находится в пределах 59,5–69,4%. Таким образом, было установлено, что эффективность осаждения для покрытий зависит от толщины подложки, скорости подачи порошка, а также от массы наносимого материала и, соответственно, от количества проходов напыления.

Благодарности

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP14870977).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Cueva A., Sinatora W.L., Guesser A.P. and Tschiptschin A. Wear resistance of cast irons used in brake disc rotors // Wear. – 2003. – Vol. 255. – P. 1256–1260. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00146-7)
2. Durga V., Rao N., Boyer B.A., Cikanek H.A. and Kabat D.M. Influence of surface characteristics and oil viscosity on friction behaviour of rubbing surfaces in reciprocating engines // Fall Technical Conference ASME-ICE, Paper No. 98-ICE131. – 1998. – Vol. 31-2. – P. 23–35.
3. Fang W., Cho T.Y., Yoona J.H., Song K.O., Hur S.K., Younb S.J. and Chunc H.G. Processing optimization, surface properties and wear behavior of HVOF spraying WC–CrC–Ni coating // Materials processing technology. – 2009. – Vol. 209. – P. 3561–3567.
4. Fleury E., Lee S.M., Kima J.S., Kima W.T., Kim D.H. and Ahnd H.S. Tribological properties of Al–Ni–Co–Si quasicrystalline Coating against Cr-coated cast iron disc // Wear. – 2002. – Vol. 253. – P. 1057–1069.
5. Flor S., Beitrag Z. and Gerard B. Application of thermal spraying in the automobile industry // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 201. – No. 8. – P. 2028–2031.
6. Sidhu H.S., Sidhu B.S. and Prakash S. Solid particle erosion of HVOF sprayed NiCr and Stellite-6 coatings // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 202. – P. 232–238.
7. Ruchkin S.E., Pirozhkov A.V. Protective multilayer ZrO₂/Cr coatings for E110 zirconium alloy. Modern problems of mechanical engineering: collection of works of the XIV International Scientific-Technologies Conference (Tomsk, October 25–30, 2021). Tomsk, 2021. – P. 179–180.
8. M. Shunmuga Priyan, A. Azad, S. Yasar, Araffath Influence of HVOF parameters on the wear resistance of Cr₃C₂-NiCr coating // Journal of Materials Science & Surface Engineering, Department of Manufacturing Engineering, Anna University, Chennai-25, India, 2016. – P. 356–359.
9. Lih W.C., Yang S.H., Su C.Y., Huang S.C., Hsu I.C & Leu M.S. Effects of process parameters on molten particle speed and surface temperature and the properties of HVOF CrC–NiCr coatings // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 133–134. – No. 1. – P. 54–60.
10. Ji G.C., Li C.J., Wang Y.Y. & Li W.Y. Micro structural characterization and abrasive wear performance of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr coating // Surface Coatings & Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 6749–6757.
11. Baczynski Christian, Simon C. O. Glover and Ralf S. Klessen, Fervent: chemistry-coupled, ionizing and non-ionizing radiative feedback in hydrodynamical simulations // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2015. – Vol. 454. – P. 380–411.
12. Le Saux M., Vandenberghe V., Cr  bier P., Brachet J., Gilbon D., Mardon J., Jacques P., Cabrera A. Influence of steam pressure on the high temperature oxidation and post-cooling mechanical properties of Zircaloy-4 and M5 cladding (LOCA conditions) // Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2015.
13. Brachet J.-C., Portier L., Forgeron T., Hivroz J., Hamon D., Guilbert T., Bredel T., Yvon P., Mardon J.-P., Jacques P. Influence of hydrogen content on the α/β phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 (ZrSnFeV), and M5TM(ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient // Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2002.
14. Валеева А.А., Ремпель А.А. Получение стабильных наночастиц монооксида ниобия методом высокоэнергетического размола. Екатеринбург, Россия, 2014. / Valeeva A.A., Rempel' A.A. Poluchenie stabil'nykh nanochastits monooksida niobiya metodom vysokoenergeticheskogo razmola. Ekaterinburg, Russia, 2014. (In Russ.)
15. Park D., Mouche P.A., Zhong W., Han X., Heuser B.J., Mandapaka K.K. & Was G.S. STEM study of zircaloy 2 with FeCrAl layer under simulated BWR environment // Transactions of the American Nuclear Society. – 2016. – Vol. 114(1). – P. 1059–1060.
16. Benjamin R. Maier, Brenda L. Garcia-Diaz, Benjamin Hauch, Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 466. – P. 712–717. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.028>
17. Ece Alat, Arthur T. Motta, Robert J. Comstock, Jonna M. Partezana, Douglas E. Wolfe, Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding, Surface & Coatings Technology (2015).

18. Fauzia Khatkhatay, Liang Jiao, Jie Jian, Wenrui Zhang, Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015.
19. Daub K., Van Nieuwenhove R., & Nordin H. Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4 // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 467. – P. 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.041>
20. Rezaee S., Rashed G. R., Golozar M. A. Electrochemical and oxidation behavior of yttria stabilized zirconia coating on zircaloy-4 synthesized via sol-gel process // *International Journal of Corrosion*. – 2013. – Vol. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.041>
21. Jin D. et al. A study of the zirconium alloy protection by Cr₃C₂-NiCr coating for nuclear reactor application // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 287. – P. 55–60.
22. Ashcheulov P. et al. Thin polycrystalline diamond films protecting zirconium alloys surfaces: from technology to layer analysis and application in nuclear facilities // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 359. – P. 621–628.
23. Wiklund U. et al. Multilayer coatings as corrosion protection of Zircaloy // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – Vol. 86. – P. 530–534.
24. Kuprin A. S. et al. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 465. – P. 400–406.
25. Kim T. et al. Phase transformation of oxide film in zirconium alloy in high temperature hydrogenated water // *Corrosion Science*. – 2015. – Vol. 99. – P. 134–144.
26. Mohammed N. Khan, Tariq Shamim. Investigation of a dual-stage high velocity oxygen fuel thermal spray system // *Applied Energy*. – 2014. – Vol. 130. – P. 853–862.
27. Pan C., et al. Microstructural Characteristics in Plasma Sprayed Functionally Graded ZrCh/N iCrAl Coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 162. – P. 194–201.
28. Jadidi M., Moghtadernejad S. and Dolatabadi A. Numerical Modeling of Suspension HVOF Spray // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2016. – Vol. 25. – P. 451–464.
29. Roman S. et al. The Evolution of Defects in Zirconium in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 683.
30. Kim J.J., Kim H.G., Ryu H.J. High-temperature oxidation behaviors of ZrSi₂ and its coating on the surface of Zircaloy-4 tube by 3D laser printing, *Nuclear Engineering and Technology* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.02.018>
31. Li M, Christofides PD. Multi-scale modeling and analysis of an industrial HVOF thermal spray process. *Chem Eng Sci* 2005;60:3649–69. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.043>
32. Thiruvikraman C, Balasubramanian V, Sridhar K. Optimizing HVOF Spray Parameters to Maximize Bonding Strength of WC-CrC-Ni Coatings on AISI 304L Stainless Steel // *J Therm Spray Technol*. – 2014. – Vol. 23. – P. 860–75. <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0091-4>
33. Emami S, Jafari H, Mahmoudi Y. Effects of Combustion Model and Chemical Kinetics in Numerical Modeling of Hydrogen-Fueled Dual-Stage HVOF System // *J Therm Spray Technol*. – 2019. – Vol. 28. – P. 333–45.
34. Khatami, S., Ilegbusi, O. and Trakhtenberg, L. (2015) Mathematical Modeling and Experimental Validation of Mixed Metal Oxide Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis // *Materials Sciences and Applications*. – Vol. 6. – P. 68–77. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.61009>
35. A. Valarezo, “Process Design for Reliable High Velocity Thermal Spray Coatings: An Integrated Approach through Process Maps and Advanced in situ Characterization”, Ph.D. Thesis, Stony Brook University, 2008.
36. Yan Y., Garrison B.E., Howell M., Bell G.L. High-temperature oxidation kinetics of sponge-based E110 cladding alloy // *J. Nucl. Mater.* – 2018. – Vol. 499. – P. 595–612.
37. Wei T., Zhang R., Yang H., Liu H., Qiu S., Wang Y., Du P., He K., Hu X., Dong C. Microstructure, corrosion resistance and oxidation behavior of Cr-coatings on Zircaloy-4 prepared by vacuum arc plasma deposition // *Corros. Sci.* – 2019. – Vol. 158. – P. 108077.
38. Bischoff J., Vauglin C., Delafoye C., Barberis P., Perche D., Guerin B., Vassault J., Brachet J. Development of Cr-coated zirconium alloy cladding for enhanced accident tolerance // *Proc. Top Fuel*. – 2016. – P. 1165–1171.
39. Picas J.A., Forn A. and Mattheus G. HVOF coatings as an Alternative to Hard Chrome for pistons and valves // *Wear*. – 2006. – Vol. 261. – P. 477–484.
40. H. Ruiz-Luna, D. Lozano-Mandujano, J.M. Alvarado-Orozco, A. Valarezo, C.A. Poblano-Salas, L.G. Trapaga-Martinez, F.J. Espinoza-Beltran, and J. Munoz-Saldana. Effect of HVOF Processing Parameters on the Properties of NiCoCrAlY Coatings by Design of Experiments // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2014.

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ЖАБЫНЫ ҮШІН HVOF ТЕРМИЯЛЫҚ БҮРКУ ПРОЦЕСІНІҢ ОҢТАЙЛЫ РЕЖИМДЕРІН ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ШЕШУ

**Б. К. Рахадиллов¹, Ш. Р. Курбанбеков^{1,3,4}, Б. Сейтов¹,
Н. Муктанова², Д. Э. Балтабаева^{3,4}, К. Катпаева¹**

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

² Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан

³ Қ. А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан

⁴ «Инновациялық технологиялар және жаңа материалдар институты» ЖШС, Түркістан, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: dil.baltabaeva315@gmail.com

Мақалада цирконий субстратына арналған $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ негізіндегі жабынының теориялық зерттеулері қарастырылады. Бұл жабынды алу үшін ең тиімді әдістердің бірі болып табылатын жоғары жылдамдықты оттегі-отынмен термиялық тозандау (HVOF) әдісі зерттелді. Жабындарды алу қалыңдығы 3–5 мм, ұзындығы 20 мм, ені 30 мм болатын цирконий субстратының бетіне 600–700 м/с тозандау жылдамдығымен жүзеге асты. HVOF әдісімен тозандау кезіндегі температура шамамен 3000 °C, салқындату температурасы 27 °C құрайды. $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ жабынының теориялық деректерін зерттей отырып, карбидті жабындар үшін жабын қалыңдығы 0,6 мм-ден аспайтын Стоун әдісімен және Бреннер мен Сендерофф теңдеулерімен HVOF өңдеуден кейінгі дамып келе жатқан және жылу кернеулері анықталды. Теориялық зерттеулердің нәтижелері бойынша Kosaku Shinoda ұсынған әдіспен тұндыру тиімділігінің мәндері табылды. Теориялық және математикалық есептеулер бойынша цирконий субстратына жағылған $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ жабыны үшін тұндыру тиімділігі 59,5%–69,4% аралығында болды. Осылайша, жабындар үшін тұндыру тиімділігі субстраттың қалыңдығына, ұнтақты беру жылдамдығына, сондай-ақ қолданылатын материалдың массасына және сәйкесінше бүрку өтулерінің санына байланысты екендігі анықталды.

Түйін сөздер: HVOF, тұндыру тиімділігі, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ жабыны, цирконий, қалдық кернеу.

SPRAYING PROCESS FOR $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ COATING

**B. K. Rakhadilov¹, S. R. Kurbanbekov^{1,3,4}, B. Seitov¹,
N. Mukanova², D. E. Baltabayeva^{3,4}, K. Katpayeva¹**

¹ S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

² D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

³ International Kazakh-Turkish University named H.A. Yasavi, Turkestan, Kazakhstan

⁴ LLP “Institute of Innovative Technologies and New Materials”, Turkestan, Kazakhstan

* E-mail for contacts: dil.baltabaeva315@gmail.com

In this paper, the theoretical research of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating for zirconia substrate is discussed. To obtain this coating, one of the multi-efficiency methods high velocity oxygen-fuel thermal spraying (HVOF) was investigated. The coatings were processed by different thicknesses of zirconia substrate sample of 3–5 mm also with length of 20 mm and width of 30 mm, at spraying speed of 600–700 m/s. The temperature during HVOF spraying is about 3000 °C and the cooling temperature is 27 °C. Investigating the theoretical data of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings, the development and thermal stresses after HVOF treatment were determined using Stone's method and Brenner-Senderoff equations with a coating thickness not exceeding 0.6 mm for carbide coatings. According to the results of theoretical research, the deposition efficiency values were found by the method proposed by Kosaku Shinoda. According to the theoretical and mathematical calculations, the deposition efficiency for $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating with zirconia substrate is in the range of 59.5%–69.4%. Thus, it was found that the deposition efficiency for the coatings depends on the thickness of the substrate, the powder feed rate, and the mass of the applied material and consequently the number of spraying passes.

Keywords: HVOF, deposition efficiency, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating, zirconia, residual stress.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-32-39>

УДК 544.6.076; 66.091

УЛУЧШЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ MXenes: АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ

М. Т. Джусамбаев, К. Аскарұлы*, К. Б. Шакенов, С. Азат, У. Жантукеев

Сатпаев Университет, Алматы, Казахстан

* E-mail для контактов: k.askaruly@gmail.com

Максимизация эффективности преобразования энергии является главной целью в области устойчивых энергетических систем. В последние годы MXenes – новый класс двумерных материалов – привлекают большое внимание в контексте повышения эффективности преобразования энергии. Этот обзор литературы представляет обзор текущего состояния исследований MXenes в области энергетики, включая их синтез, характеристики и применение в системах хранения и преобразования энергии. Существуют различные методы синтеза MXenes, которые разрабатываются для получения материалов с оптимальными структурными и электрохимическими свойствами. В исследованиях характеристик MXenes изучаются их электрохимические свойства, структура, поверхность и физико-химическое поведение с целью понимания основных механизмов преобразования энергии и оптимизации их производительности. Применение MXenes в системах хранения и преобразования энергии включает использование их в солнечных батареях, термоэлектрических устройствах и аккумуляторах. MXenes обладают высокой проводимостью, механической прочностью и химической стабильностью, что делает их привлекательными для этих приложений.

Необходимо продолжать исследования, чтобы более полно понять физические и химические особенности MXenes, а также разработать оптимальные методы синтеза и применения для достижения максимальной эффективности преобразования энергии.

Ключевые слова: MXenes, синтез, хранения и преобразования энергии, МАХ-фаза, травление.

ВВЕДЕНИЕ

Преобразование и хранение энергии представляют собой значительные вызовы в контексте разработки устойчивых энергетических систем. С увеличивающимся мировым спросом на энергию и ограниченным доступом к традиционным ископаемым источникам топлива становится необходимым искать альтернативные эффективные и возобновляемые источники энергии. Кроме того, с учетом необходимости снижения выбросов парниковых газов и смягчения негативных последствий изменения климата, проблема преобразования и хранения энергии становится еще более насущной. В последние годы наблюдается увеличенный интерес к применению двумерных (2D) материалов в области преобразования и хранения энергии. Особое внимание привлекают двумерные карбиды и нитриды переходных металлов (MXenes) благодаря их потенциалу для повышения эффективности преобразования энергии [1–3]. MXenes – это класс материалов с слоистой структурой, толщина которой составляет всего несколько атомов, что делает их высокопроводящими и идеальными для использования в устройствах преобразования и хранения энергии [4]. В контексте проблем, сопутствующих коммерциализации электроэнергетики, разработка эффективных систем преобразования и хранения энергии играет важную роль. Применение двумерных (2D) материалов, включая MXenes, представляет значительный потенциал для улучшения эффективности систем преобразования и хранения энергии, способствуя таким образом прогрессу в области

устойчивых энергетических систем. Изучение свойств и применения MXenes в преобразовании и хранении энергии является важной областью исследований. MXenes представляют собой новый и интересный класс двумерных материалов, привлекающих заслуженное внимание в области преобразования и хранения энергии. Их уникальные физические и химические свойства, такие как большая площадь поверхности, высокая проводимость и выдающаяся химическая стабильность, делают их привлекательными для различных энергетических приложений. Открытие MXenes в 2011 году стало значимым моментом в развитии двумерных материалов и открыло новые перспективы для исследований в области преобразования и хранения энергии. Свойства MXenes, в особенности их высокая поверхностная площадь и проводимость, делают их привлекательными для применения в качестве электродов в энергетических устройствах хранения, таких как суперконденсаторы, батареи и топливные элементы. Например, благодаря большой поверхностной площади, MXenes способны обеспечивать хранение большого количества заряда в суперконденсаторах, что приводит к высокой плотности энергии и мощности [5]. Кроме того, было показано, что MXenes могут действовать как катализаторы в процессах преобразования солнечной энергии. Благодаря их химической стабильности и значительной поверхностной площади, MXenes могут быть использованы в качестве катализаторов в фотохимических реакциях, таких как расщепление воды и восстановление CO₂, что способствует повышению

эффективности процессов преобразования энергии [6]. Разнообразие приложений MXenes в области преобразования и хранения энергии подчеркивает их универсальность и потенциал. Устойчивость играет решающую роль в практическом использовании MXenes в системах преобразования и хранения энергии. Важно разработать методы для повышения стабильности этих устройств со временем [7–9]. Кроме проблем с долгосрочной стабильностью, существует необходимость в более всесторонних исследованиях для лучшего понимания механизмов преобразования энергии в системах, основанных на MXene. При разработке более эффективных и эффективных технологий преобразования энергии необходимо более глубокое понимание фундаментальных механизмов преобразования энергии в системах на основе MXene [10]. Эти проблемы рассматриваются в нескольких исследованиях, в которых исследуются новые методы синтеза и фундаментальные механизмы преобразования энергии в системах, основанных на MXene. Недавние исследования, например, изучали гидро-термальные и электрохимические методы синтеза MXene [11]. Кроме того, проводились исследования с целью понимания электрохимических свойств MXene и механизмов преобразования энергии в суперконденсаторах, основанных на MXene [12].

Актуальность применения материалов MXenes в электрохимическом хранении энергии обусловлена их уникальными свойствами, такими как высокая электропроводимость и двумерная структура, обеспечивающие эффективную передачу заряда. Специфическая емкость MXenes является выдающейся, что делает их перспективными для использования в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах [13, 14]. Устойчивость к циклическим процессам, высокая поверхностная активность и потенциал в качестве электрокатализаторов делают MXenes важным фактором в разработке эффективных и долговечных электрохимических устройств для хранения энергии.

Новизна данного обзора заключается в детальном рассмотрении современного состояния исследований, посвященных применению MXenes в сфере преобразования энергии. Анализируются вопросы синтеза, характеристики и применения MXenes в системах хранения и преобразования энергии, а также выявляются актуальные проблемы, связанные с их использованием. Этот обзор стремится предоставить комплексное понимание текущего научного ландшафта в данной области и подчеркнуть ключевые аспекты, способствующие развитию эффективных энергетических технологий на основе MXenes.

СИНТЕЗ MXENES

HF-травление представляет собой широко применяемый метод синтеза и характеристики 2D-материалов, включая MXenes. Этот метод включает селективное удаление определенного слоя из слоистого материала с использованием плавиковой кислоты (HF). Процесс HF-травления широко используется

при синтезе MXenes, поскольку он позволяет селективно удалять слой карбида переходного металла (КПМ) из МАХ-фазы, что приводит к образованию двумерного материала, состоящего из переходного металла и углерода. Механизм HF-травления основан на реакции плавиковой кислоты с КПМ-слоем в МАХ-фазе [15]. Этот метод позволяет получить MXenes с определенными характеристиками и структурой, которые в дальнейшем могут быть использованы в различных приложениях в области преобразования и хранения энергии.

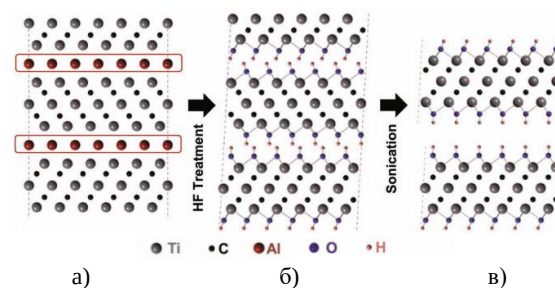


Рисунок 1. Общая схема синтеза Ti_3C_2Tx из Ti_3AlC_2 , рассмотренная в данной статье. а) структура Ti_3AlC_2 . б) замещение атомов Al на OH после реакции с HF. в) разрыв водородных связей и разделение нанопластинок после ультразвуковой обработки в метаноле [9]

Плавиковая кислота легко взаимодействует с слоем КПМ, разрывая химические связи и удаляя слой КПМ, оставляя двумерный материал, состоящий из переходного металла и углерода [16]. Селективность электролитического травления с использованием HF обусловлена различием в реакционной способности между слоем КПМ и другими слоями в фазе МАХ. Слой КПМ реагирует с плавиковой кислотой более активно, что позволяет селективно удалить [17]. HF-травление широко применяется при синтезе MXenes и является эффективным и масштабируемым методом для получения высококачественных материалов MXene [18]. Кроме того, HF-травление также может использоваться для изменения поверхностных свойств MXenes путем контроля условий травления и времени воздействия плавиковой кислоты. Например, поверхностная площадь и электрическая проводимость MXenes могут быть регулируемыми путем контроля условий травления [19]. Одной из проблем, связанных с HF-травлением, является его опасный характер. Плавиковая кислота является высокоагрессивным и токсичным веществом, и ее обработка требует соответствующих мер безопасности, включая использование защитного оборудования и правильную утилизацию отходов [20, 21]. Кроме того, HF-травление также может приводить к образованию дефектов и примесей в материале MXene, что может повлиять на его работоспособность в приложениях по преобразованию энергии [22]. Универсальность и масштабируемость HF-травления, в сочетании с уникальными физическими и химическими свойствами MXenes, делают его многообещающим материалом

для приложений в области преобразования энергии [18].

В дополнение к HF-травлению, было разработано несколько других методов синтеза MXenes. Среди этих методов можно выделить шаровое помолотие, эксфолиацию и синтез с использованием шаблонов. Шаровое помолотие является распространенным методом для синтеза MXenes, особенно для массового производства. В этом методе фаза MAX помалкивается в жидкой среде, такой как этанол или вода, с использованием шаровой мельницы. Процесс шарового помола разламывает фазу MAX на более мелкие частицы и создает дефекты, которые могут привести к образованию слоев MXene [23]. Шаровое помолотие обладает преимуществом простоты и масштабируемости в процессе производства MXenes. Тем не менее, оно также может привести к образованию примесей и дефектов, которые могут повлиять на качество полученного материала MXene [23]. Эксфолиация является еще одним методом синтеза MXenes, который включает механическое разделение слоев MXene от фазы MAX. Этот метод может быть осуществлен с использованием различных техник, включая ультразвуковое воздействие, механическую эксфолиацию и жидкостную эксфолиацию (рисунок 2) [24].

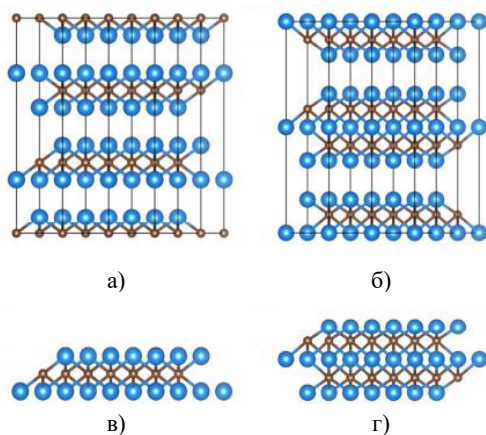


Рисунок 2. Боковой вид структуры объемной фазы и MXene Ti_2C (а, в) и Ti_3C_2 (б, г); атомы Ti и C представлены большими синими и маленькими коричневыми сферами соответственно [24]

Эксфолиация является простым и эффективным методом для получения высококачественных материалов MXene, однако достижение масштабного производства с использованием этого метода может быть сложной задачей [24]. Шаблоно-ориентированный синтез – это еще один метод, разработанный для синтеза MXene. В этом методе используется материал-шаблон, такой как углеродные нанотрубки или графен, для направления роста слоев MXene. Данный метод позволяет точно контролировать толщину и морфологию материала MXene, и он был использован для получения высококачественных материалов MXene с настраиваемыми свойствами [25].

КЛЮЧЕВЫЕ СВОЙСТВА MXENE

MXene являются уникальным классом двумерных материалов с большой поверхностной площадью – ключевым свойством, которое делает их привлекательными для применения в системах хранения и преобразования энергии. Большая поверхностная площадь достигается благодаря межслойному расстоянию между слоями MXene, которое составляет от нескольких ангстрем до нескольких нанометров [26]. Большая поверхностная площадь обеспечивает эффективное хранение заряда и повышает эффективность преобразования энергии в устройствах на основе MXene, таких как суперконденсаторы, аккумуляторы и топливные элементы. Это свойство делает MXene подходящими для использования в качестве электродов в устройствах хранения энергии, так как они способны хранить большое количество заряда, что приводит к высокой емкости и энергетической плотности. Большая поверхностная площадь MXene также позволяет использовать их в качестве катализаторов в преобразовании солнечной энергии, поскольку они обеспечивают большую поверхность для эффективного поглощения света и преобразования энергии [27]. Большая поверхностная площадь MXene является уникальным преимуществом, которое отличает их от других двумерных материалов, таких как графен. Это делает их перспективными кандидатами для применения в системах преобразования и хранения энергии. Дальнейшие исследования требуются для оптимизации их использования в этих приложениях и развития устойчивых энергетических технологий.

Большая поверхностная площадь MXene-материалов предоставляет возможности для их применения в качестве катализаторов в процессах конверсии солнечной энергии. Это обусловлено способностью MXene обеспечивать значительно более высокую поверхностную площадь, что позволяет эффективно поглощать свет и преобразовывать его в энергию [28]. Это уникальное преимущество поверхностной площади MXene отличает его от других двумерных материалов, таких как графен. В связи с этим, MXene-материалы обладают большим потенциалом для использования в различных приложениях, связанных с конверсией и хранением энергии. Однако, для оптимизации использования MXene в таких приложениях и для продвижения развития устойчивой энергетики, требуются дальнейшие исследования.

Экспериментально подтверждено, что MXene-материалы проявляют высокую удельную емкость в суперконденсаторах, что свидетельствует о их потенциале в качестве электродов для энергетического хранения (рисунок 3) [29].

Большая проводимость MXene обеспечивает быструю скорость зарядки и разрядки, что является важным для высокоомощных приложений [30].

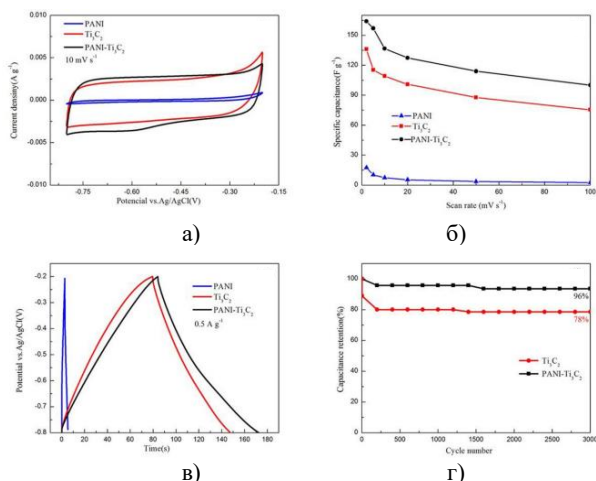


Рисунок 3. (а) кривые циклического вольтамперометрии (CV) для электродов PANI, Ti_3C_2 и PANI- Ti_3C_2 при скорости сканирования 10 мВ/с; (б) удельная емкость в зависимости от скорости сканирования для Ti_3C_2 , PANI и PANI- Ti_3C_2 ; (в) кривые гальваностатической зарядки/разрядки (GCD) для электродов PANI, Ti_3C_2 и PANI- Ti_3C_2 при плотностях тока 0,5 А/г; (г) кривые гальваностатического циклирования для электродов Ti_3C_2 и PANI- Ti_3C_2 при плотности тока 3 А/г [29].

MXene также исследовались для использования в топливных элементах, где их высокая проводимость и стабильность делают их подходящими для использования в качестве катализаторов или электродов. В топливных элементах эффективность передачи заряда между анодом и катодом играет решающую роль и благодаря высокой проводимости MXene обеспечивается быстрая и эффективная передача заряда, что приводит к улучшению производительности топливных элементов [31].

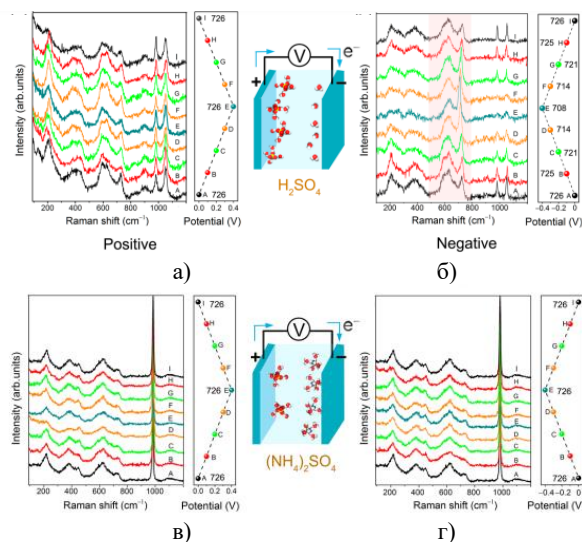
КОМПОЗИТЫ И ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ MXENES

Композиты на основе MXene применялись в качестве электродов в устройствах для хранения энергии, таких как суперконденсаторы, аккумуляторы и топливные элементы. Например, композиты MXene-полимер были доказаны обладающими высокой емкостью, длительным сроком службы и хорошей способностью к быстрой зарядке и разрядке [32]. Добавление полимеров также может обеспечить стабильность и механическую гибкость электродов, делая их более подходящими для практического применения. Аналогично, гибриды на основе MXene использовались в качестве катализаторов в солнечной энергетике. Например, гибриды на основе MXene Ni-Co-Fe-P являются эффективными катализаторами для реакции выделения кислорода (OER) при разделении воды, которая является важной реакцией в процессе получения водородного топлива из воды. Сочетая свойства различных металлов в гибриде, можно улучшить активность и стабильность катализатора. Помимо применения в системах хранения и преобразования энергии, композиты и гибриды на основе MXene использовались в других областях, таких как экраниро-

вание электромагнитных помех и каталитические окислительные реакции [33]. Универсальность композитов и гибридов на основе MXene делает их многообещающим материалом для широкого спектра применений. Несмотря на их потенциал, использование композитов и гибридов на основе MXene все еще сопряжено с рядом вызовов. Например, синтез композитов и гибридов на основе MXene часто представляет сложность, так как требуется точное контролирование состава, структуры и интерфейса между различными материалами. Кроме того, требуются всесторонние исследования для более глубокого понимания свойств и механизмов преобразования энергии в композитах и гибридах на основе MXene.

ПРИМЕНЕНИЕ MXENES В ХРАНЕНИИ ЭНЕРГИИ

Для дальнейшего улучшения энергетических характеристик и производительности MXene исследователи исследуют разработку композитов и гибридов на основе MXene. Было доказано, что композиты и гибриды на основе MXene улучшают энергетические характеристики и производительность по сравнению с традиционными материалами для хранения энергии. Например, композиты на основе MXene применяются в качестве электродов в суперконденсаторах, обеспечивая большую энергетическую и мощностную плотность, что делает их идеальными для использования в крупномасштабных приложениях, таких как электромобили и системы возобновляемой энергии (рисунок 4) [34–37].



Композиты и гибриды на основе MXene могут быть синтезированы путем сочетания MXene с другими материалами, такими как полимеры, графен и другие двумерные материалы. Эти композиты и гибриды могут быть специально настроены для обладания определенными свойствами, соответствующими различным приложениям в области хранения и преобразования энергии. Например, большие композиты на основе MXene могут быть разработаны с высокой механической прочностью, что делает их идеальными для использования в крупномасштабных приложениях, таких как электромобили [38–40].

Развитие композитов и гибридов на основе MXene для энергетических приложений все еще находится на ранней стадии, и перед ним стоит множество вызовов. Одной из основных проблем является масштабируемость синтеза этих материалов, что необходимо для их практического использования в системах хранения и преобразования энергии. Кроме того, необходимы более всесторонние исследования для лучшего понимания характеристик и стабильности композитов и гибридов на основе MXene в течение времени [32].

Эти устройства большой мощности для хранения энергии могут быстро заряжаться и разряжаться боль-

шие объемы энергии, что делает их идеальными для использования в системах регенеративного торможения в электромобилях и в качестве источников резервного питания для систем возобновляемой энергии. Для дальнейшего улучшения энергетических характеристик устройств суперконденсаторов, исследователи исследуют применение композитов и гибридов на основе MXene. Сочетая MXene с другими материалами, такими как углеродные нанотрубки или графен, исследователи создали гибридные электроды суперконденсаторов с улучшенными характеристиками хранения энергии и повышенной стабильностью. Например, в исследовании [41] авторы сообщили об улучшении энергетических характеристик устройств суперконденсаторов при сочетании MXene-основных электродов с графеном. Гибридные электроды показали более высокую удельную ёмкость и улучшенную производительность при разных скоростях зарядки и разрядки по сравнению с чистыми электродами на основе MXene. Например, композиты MXene/графен или MXene/полимер были использованы в качестве компонентов аккумуляторов и показали улучшенные характеристики хранения энергии и стабильность по сравнению с традиционными материалами для аккумуляторов.

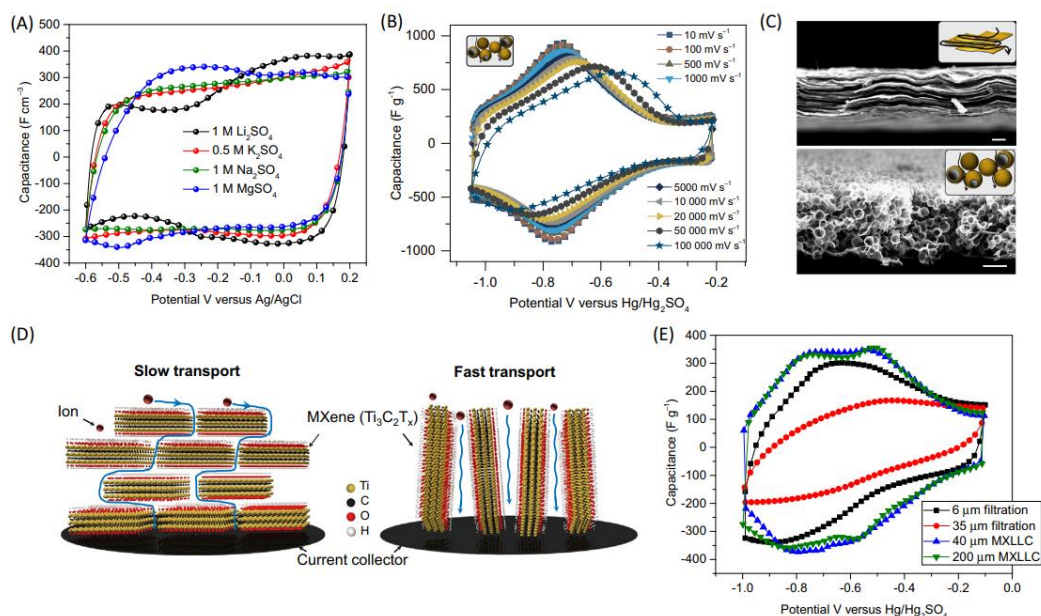


Рисунок 5. Электрохимические характеристики MXenes в водных электролитах [42]

Как выше уже было сказано, MXenes широко применяются в различных системах хранения энергии благодаря своим выдающимся свойствам. Они используются в качестве электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов, обеспечивая высокую электропроводимость и специфическую емкость и, таким образом, повышая энергетическую плотность аккумуляторов. MXenes также находят применение в суперконденсаторах, где их специфическая емкость и быстрый заряд и разряд обеспечивают высокую мощ-

ность. Исследования в области электрохимических систем хранения водорода также включают применение MXenes. Кроме того, они исследуются как материалы для электродов в солнечных батареях и фотоэлектрических устройствах, где их свойства способствуют эффективному преобразованию световой энергии в электричество. Эта multifunctionality делает MXenes перспективными материалами для различных современных технологий хранения и преобразования энергии.

Несмотря на многообещающие свойства MXenes для систем хранения и преобразования энергии, существуют некоторые ограничения. Высокая стоимость сырьевых материалов для их синтеза, потенциальная неоднородность и вариабельность свойств, а также проблемы с устойчивостью в окружающей среде, особенно в условиях высокой влажности, могут повысить общую стоимость производства и создать трудности в интеграции. Ограниченная термическая стабильность и чувствительность к высоким температурам могут ограничивать применение MXenes в высокотемпературных условиях. Кроме того, отсутствие единых стандартов и нормативов создает вызовы в стандартизации процессов и валидации результатов исследований. Эти аспекты требуют дополнительных исследований и инженерных решений для устранения или смягчения недостатков и обеспечения устойчивого и успешного внедрения MXenes в энергетические системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было предложено и исследовано несколько механизмов для хранения энергии в MXenes, включая электрическую двойную электрическую емкость, псевдоемкость и редокс-реакции. Электрическая двойная электрическая емкость является одним из основных механизмов хранения энергии в MXenes и включает хранение заряда на границе MXene и электролита. Этот механизм связан с большой поверхностью MXenes, что обеспечивает эффективное хранение заряда и повышение эффективности преобразования энергии. Псевдоемкость является еще одним механизмом хранения энергии в MXenes и включает обратимую адсорбцию ионов на поверхности материала. Этот механизм связан с химическими свойствами MXenes, обеспечивающими эффективное хранение ионов и повышение энергоемкости. Редокс-реакции представляют собой третий механизм хранения энергии в MXenes и включают передачу электронов между MXene и электролитом. Этот механизм связан с электрохимическими свойствами MXenes, обеспечивающими эффективную передачу электронов и повышение энергоемкости.

В заключение отметим, что оптимальный механизм хранения энергии в MXenes сочетает вышеуказанные механизмы и может быть оптимизирован путем контроля композиции материала, его структуры и поверхностной функционализации. Оптимальный механизм хранения энергии в MXenes будет зависеть от конкретного приложения хранения энергии и требуемых характеристик хранения энергии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19576865).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Anasori B., Lukatskaya M. R., Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage // *Nature Reviews Materials*. – 2017. – Vol. 2. – No. 2. – P. 1–17.
2. Wang X. et al. Influences from solvents on charge storage in titanium carbide MXenes // *Nature Energy*. – 2019. – Vol. 4. – No. 3. – P. 241–248.
3. Ma R. et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for electrode materials of supercapacitors // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9. – No. 19. – P. 11501–11529.
4. Xu X. et al. MXenes with applications in supercapacitors and secondary batteries: A comprehensive review // *Materials Reports: Energy*. – 2022. – Vol. 2. – No. 1. – P. 100080.
5. Stark M. S., Kuntz K. L., Martens S. J. & Warren S. C. Intercalation of layered materials from bulk to 2D // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31(27). – P. 1808213.
6. Peng, J., Chen, X., Ong, W. J., Zhao, X., & Li, N. (2019). Surface and heterointerface engineering of 2D MXenes and their nanocomposites: insights into electro- and photocatalysis // *Chem*. – Vol. 5(1). – P. 18–50.
7. Bhat A. et al. Prospects challenges and stability of 2D MXenes for clean energy conversion and storage applications // *npj 2D Materials and Applications*. – 2021. – Vol. 5. – No. 1. – P. 61.
8. Noor U. et al. Synthesis and applications of MXene-based composites: A review // *Nanotechnology*. – 2023.
9. Lv J. et al. Energy Storage Device Application Based on MXenes Composites: a Mini Review // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2021. – Vol. 16. – No. 4. – P. 210439.
10. Li K., Liang M., Wang H., Wang X., Huang Y., Coelho J., ... & Xu Y. 3D MXene architectures for efficient energy storage and conversion // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30(47). – P. 2000842.
11. Biswas S. & Alegaonkar P. S. MXene: evolutions in chemical synthesis and recent advances in applications // *Surfaces*. – 2021. – Vol. 5(1). – P. 1–34.
12. Ampom D. N., Agyekum E., Agyemang F. O., Mensah-Darkwa K., Andrews A., Kumar A., & Gupta R. K. MXene: fundamentals to applications in electrochemical energy storage // *Discover Nano*. – 2023. – Vol. 18(1). – P. 3.
13. Xie Y. et al. Role of surface structure on Li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136. – No. 17. – P. 6385–6394.
14. Gogotsi Y., Penner R. M. Energy storage in nanomaterials—capacitive, pseudocapacitive, or battery-like? // *ACS nano*. – 2018. – Vol. 12. – No. 3. – P. 2081–2083.
15. Tian H. et al. Rechargeable aluminum/iodine battery redox chemistry in ionic liquid electrolyte // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – No. 5. – P. 1170–1176.
16. Naguib M. et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 // *Advanced materials*. – 2011. – Vol. 23. – No. 37. – P. 4248–4253.
17. Sang X., Xie Y., Lin M.W., Alhabeab M., Van Aken K. L., Gogotsi Y., ... & Unocic R. R. Atomic defects in monolayer titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) MXene // *ACS nano*. – 2016. – Vol. 10(10). – P. 9193–9200.
18. Shuck C.E. et al. Scalable synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene // *Advanced Engineering Materials*. – 2020. – Vol. 22. – No. 3. – P. 1901241.

19. Wang X. et al. Atomic-scale recognition of surface structure and intercalation mechanism of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}$ // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – No. 7. – P. 2715–2721.
20. Pang S. Y. et al. Universal strategy for HF-free facile and rapid synthesis of two-dimensional MXenes as multi-functional energy materials // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – No. 24. – P. 9610–9616.
21. Shpigel N. et al. Direct assessment of nanoconfined water in 2D Ti_3C_2 electrode interspaces by a surface acoustic technique // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – No. 28. – P. 8910–8917.
22. Naguib M., Mashtalir O., Carle J., Presser V., Lu J., Hultman L., ... & Barsoum M.W. Two-dimensional transition metal carbides // *ACS nano*. – 2012. – Vol. 6(2). – P. 1322–1331.
23. Hosseini S. M., Heidarpour A., Ghasemi S. Effects of ball milling sequences on the in-situ reactive synthesis of the Ti_2SC MAX phase // *Advances in Applied Ceramics*. – 2020. – Vol. 119. – No. 4. – P. 204–211.
24. Mondal K., & Ghosh P. Exfoliation of Ti_2C and Ti_3C_2 MXenes from bulk trigonal phases of titanium carbide: A theoretical prediction // *Solid State Communications*. – 2019. – Vol. 299. – P. 113657.
25. Wang C. et al. Recent progress in template-assisted synthesis of porous carbons for supercapacitors // *Advanced Powder Materials*. – 2022. – Vol. 1. – No. 2. – P. 100018.
26. Wu Y. et al. MoS_2 -Nanosheet-Decorated 2D Titanium Carbide (MXene) as High-Performance Anodes for Sodium-Ion Batteries // *ChemElectroChem*. – 2017. – Vol. 4. – No. 6. – P. 1560–1565.
27. Fan W.K., Sherry A., Tahir M. Advances in Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) MXenes and Their Metal-Organic Framework (MOF)-Based Nanotextures for Solar Energy Applications: A Review // *ACS omega*. – 2022. – Vol. 7. – No. 43. – P. 38158–38192.
28. Halim J. et al. Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene) // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – Vol. 26. – No. 18. – P. 3118–3127.
29. Ren Y. et al. Synthesis of polyaniline nanoparticles deposited on two-dimensional titanium carbide for high-performance supercapacitors // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 214. – P. 84–87.
30. Er D. et al. Ti_3C_2 MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries // *ACS applied materials & interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – No. 14. – P. 11173–11179.
31. Xie X. et al. An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}$) nanosheets for oxygen reduction reaction // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. – No. 86. – P. 10112–10114.
32. Yan P. et al. Enhanced supercapacitive performance of delaminated two-dimensional titanium carbide/carbon nanotube composites in alkaline electrolyte // *Journal of Power Sources*. – 2015. – Vol. 284. – P. 38–43.
33. Cao M. et al. 2D MXenes: electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 359. – P. 1265–1302.
34. Das P., Wu Z. S. MXene for energy storage: present status and future perspectives // *Journal of Physics: Energy*. – 2020. – Vol. 2. – No. 3. – P. 032004.
35. Shen B. et al. Research Progress on MXene-Based Flexible Supercapacitors: A Review // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – No. 8. – P. 1099.
36. Mei J. et al. Two-dimensional fluorine-free mesoporous Mo_2C MXene via UV-induced selective etching of $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ for energy storage // *Sustainable Materials and Technologies*. – 2020. – Vol. 25. – P. e00156.
37. Wu Z. et al. One-step in-situ synthesis of Sn-nanoconfined $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composites for Li-ion battery anode // *Electrochimica Acta*. – 2022. – Vol. 407. – P. 139916.
38. Wu J. et al. Highly safe and ionothermal synthesis of Ti_3C_2 MXene with expanded interlayer spacing for enhanced lithium storage // *Journal of Energy Chemistry*. – 2020. – Vol. 47. – P. 203–209.
39. Kamysbayev V. et al. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes // *Science*. – 2020. – Vol. 369. – No. 6506. – P. 979–983.
40. Zarepour A. et al. Self-Healing MXene-and Graphene-Based Composites: Properties and Applications // *Nano-micro letters*. – 2023. – Vol. 15. – No. 1. – P. 100.
41. Levitt A. S. et al. Electrospun MXene/carbon nanofibers as supercapacitor electrodes // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – No. 1. – C. 269–277.
42. Lin Z. et al. MXenes as high-rate electrodes for energy storage // *Trends in Chemistry*. – 2020. – Vol. 2. – No. 7. – P. 654–664.

**MXENES ҚОЛДАНУАРҚЫЛЫ ЭНЕРГИЯНЫ ТҮРЛЕНДІРУДІ ЖАҚСARTУ:
ТИІМДІЛІКТІ ТАЛДАУ****М. Т. Джусамбаев, К. Аскарұлы*, К. Б. Шакенов, С. Азат, У. Жантیکеев***Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан*** Байланыс үшін E-mail: k.askaruly@gmail.com*

Энергияны түрлендіру тиімділігін арттыру тұрақты энергетикалық жүйелер саласындағы басты мақсат болып табылады. Соңғы жылдары MXenes-екі өлшемді материалдардың жаңа класы, энергияны түрлендіру тиімділігін арттыру контекстінде үлкен назар аударды. Бұл әдебиеттерге шолу MXenes-нің энергетикалық зерттеулерінің қазіргі жағдайына, соның ішінде олардың синтезіне, сипаттамаларына және энергияны сақтау және түрлендіру жүйелерінде қолданылуына шолу жасайды. Оңтайлы құрылымдық және электрохимиялық қасиеттері бар материалдарды алу үшін әзірленген MXenes синтезінің әртүрлі әдістері бар. MXenes сипаттамаларын зерттеу энергияны түрлендірудің негізгі механизмдерін түсіну және олардың өнімділігін оңтайландыру мақсатында олардың электрохимиялық қасиеттерін, құрылымын, бетін және физика-химиялық қасиеттерін зерттейді. MXenes-ді энергияны сақтау және түрлендіру жүйелерінде қолдану оларды күн батареяларында, термоэлектрлік құрылғыларда және батареяларда қолдануды қамтиды. MXenes жоғары өткізгіштікке, механикалық беріктікке және химиялық тұрақтылыққа ие, бұл оларды осы қосымшалар үшін тартымды етеді.

MXenes-тің физикалық және химиялық ерекшеліктерін толық түсіну және энергияны түрлендірудің максималды тиімділігіне қол жеткізу үшін оңтайлы синтездеу және қолдану әдістерін әзірлеу үшін зерттеулерді жалғастыру қажет.

Түйін сөздер: MXenes, синтез, энергияны сақтау және түрлендіру, MAX фазасы, өңдеу.

IMPROVING ENERGY CONVERSION USING MXENES: EFFICIENCY ANALYSIS**M. T. Dzhusambayev, K. Askaruly*, K. B. Shakenov, S. Azat, U. Zhantikeev***Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*** E-mail for contacts: k.askaruly@gmail.com*

Maximizing energy conversion efficiency is a major goal in the field of sustainable energy systems. In recent years, MXenes, a new class of two-dimensional materials, have attracted much attention in the context of improving energy conversion efficiency. This literature review provides an overview of the current state of energy research on MXenes, including their synthesis, characterization, and applications in energy storage and conversion systems. There are various methods for the synthesis of MXenes that are being developed to obtain materials with optimal structural and electrochemical properties. Characterization studies of MXenes examine their electrochemical properties, structure, surface, and physicochemical behavior to understand the underlying energy conversion mechanisms and optimize their performance. Applications of MXenes in energy storage and conversion systems include their use in solar cells, thermoelectric devices and batteries. MXenes have high conductivity, mechanical strength, and chemical stability, making them attractive for these applications.

Continued research is needed to more fully understand the physical and chemical properties of MXenes and to develop optimal synthesis and application methods to achieve maximum energy conversion efficiency.

Keywords: MXenes, synthesis, energy storage and conversion, MAX phase, etching.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-40-46>

УДК 546.65; 615.849.5; 542.06; 661.12

ANALYSIS OF THE PRODUCTION OF RARE-EARTH ISOTOPES AT THE WWR-K RESEARCH REACTOR: PROMISING THERAPEUTIC RADIONUCLIDES

A. Gurin*, Y. Chakrova, Z. Medvedeva, V. Zakharov, Y. Kulakova

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

** E-mail for contacts: gurin.andrey@inp.kz*

Rare Earth Elements (REE) are a group of seventeen chemical elements in the periodic table, including lanthanides and scandium and yttrium. These elements have unique physical and chemical properties that make them valuable in various industries, including electronics, magnets, and catalysts. However, radioactive isotopes of rare earth elements also possess effective nuclear physical properties that make them promising for the development of new radiopharmaceuticals for therapeutic purposes. These radioactive isotopes have unstable atoms with excess nuclear energy, and they undergo radioactive decay, which can be utilized for medical applications.

The nuclear physical properties of radioactive isotopes of rare earth elements make them suitable for therapeutic purposes in medicine. For example, technetium-99m, a radioactive isotope of technetium, is widely used in diagnostic nuclear medicine due to its outstanding physical-chemical characteristics. Other radioactive isotopes of rare earth elements, such as holmium-166, have been established for a broad spectrum of medical applications. These isotopes can be used in targeted radiation therapy to treat various diseases, including cancer. The unique properties of these radioactive isotopes allow for precise targeting and delivery of radiation to specific tissues or cells, minimizing damage to healthy tissues.

The potential of radioactive isotopes of rare earth elements for therapeutic purposes extends beyond the current applications. Ongoing research and innovations in the field of radiopharmaceuticals continue to explore the use of underutilized lanthanoid radionuclides for theranostic purposes. For example, astatine, a rare and highly radioactive element, exhibits multiple isotopes that can be potentially utilized in targeted therapy. The development of new radiopharmaceuticals using radioactive isotopes of rare earth elements holds promise for advancing medical treatments and improving patient outcomes. With further research and advancements, these isotopes may play a crucial role in the future of therapeutic medicine.

This research work makes it possible to evaluate the possibility of obtaining REE such radioisotopes as: ^{90}Y , ^{141}Ce , ^{147}Nd , ^{153}Sm , ^{165}Dy , ^{166}Ho , ^{169}Tm , ^{175}Yb , ^{177}Yb , ^{177}Lu by reaction (n, γ) at the WWR-K reactor.

Keywords: rare-earth isotopes, WWR-K research reactor, neutron irradiation, specific activity, direct nuclear reaction.

1. INTRODUCTION

The main goal of radiotherapy is to ensure the specificity of RP delivery to a malignant cell at a low dose of radiation to healthy tissues [1]. Therefore, when developing new radiopharmaceuticals, special attention should be paid to both the nuclear and physical properties of the radioactive isotopes included in the composition and the chemical and (or) biological component labeled with one or another radioactive isotope. The suitability of RP with one or another chemical or biological component is evaluated to reflect the function of the cell or the whole organism as fully as possible.

The criteria for choosing a radionuclide for radionuclide therapy are: type of decay – radionuclides emitting corpuscular radiation are used for therapeutic procedures: α and β -emitters, as well as emitters of Auger electrons and X-rays. Moreover, the emitted radiation should have a suitable linear energy transfer coefficient and «mileage» (absorption) in the tissues of the body: from fractions to several millimeters, and the daughter decay products should be short-lived or stable. The presence of additional gamma radiation in the range from 70 to 250 keV is a positive factor that allows determining the exact location of the radiopharmaceutical after its administration and monitoring the treatment process.

β -particles have variable energy (0.1–2.2 MeV) and relatively low penetrating power, which is usually in the range of 0.2 keV/ μm . Although beta-emitters are the most developed class of radiotherapeutic agents, it is known that their low resolution leads to a high attenuation range (0.5–10 mm; 50–1000 cell diameters), which often goes beyond the diameter of target tumors. This can lead to the death of healthy cells and is the main deterrent to beta therapy. Currently, low-energy β -emitters (for example, ^{177}Lu) are being actively investigated due to their lower radiation energy compared to high-energy β -emitters (for example, ^{90}Y); radiation energy – isotopes with low, medium and high maximum particle energy are used for radiotherapy, depending on the volume of tissue or organ, in need of treatment; half-life – preference is given to radionuclides with a half-life of 6 hours to 7 days [2].

The selection of an isotope with a suitable half-life is carried out taking into account the pharmacokinetics of the transport molecule, which is designed to deliver the radionuclide to the zone of interest [3]. Radiopharmaceuticals with a therapeutic effect should be in the focus of cancer formation for a sufficient time so that radiation has time to destroy cancer cells [4]. Definitely, in the case of using an isotope with a too short half-life, the activity

of the isotope will decrease before the transport molecule penetrates into the oncological neoplasm and settles in it. The worst thing is that the therapeutic effect will not be achieved, and the radiation dose of healthy and radiation-sensitive tissues will take place. On the other hand, a long half-life will provide a therapeutic effect of oncological diseases, since long-lived nuclides are quite tolerant to the bone marrow. Moreover, a very long half-life does not always have a positive effect, since an excessively long half-life increases the amount of radiopharmaceutical that needs to be moved to an oncological neoplasm to obtain a therapeutic effect, taking into account decay and excretion [4].

The main criteria for choosing the half-life of an isotope are based on data on the molecular weight, size and topological characteristics of the transport molecule, as well as on the size of tumor formations [1]. If the RP is aimed at scattered cells, then the half-life should preferably be selected in the range from several hours to several days. Significantly longer half-lives of the isotope (more than a week) are necessary to achieve a therapeutic effect on large tumors [5, 6].

Also an important factor in the quality and safety of drugs is the absence of toxic impurities or radioactive substances, as a result of the radioactive decay of which long-lived radionuclide impurities form [7, 8].

To determine the list of the most promising REE for irradiation at the WWR-K reactor, an analysis of their nuclear physical characteristics was carried out according to the literature data.

Research reactor WWR-K, rated power of 6 MW with a maximum density of thermal neutron flux of $2 \cdot 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. The duration of the standard irradiation cycle of the reactor is 21 days.

Table 1 presents data on the natural composition of REE and the nuclear physical properties of radioactive isotopes formed by irradiation with thermal neutrons, as well as criteria for the selection of isotopes.

Radioactive isotopes were taken into consideration, the half-life of which lies in the range from 1 hour to 700 days, which is associated with the possibility of their further use for radionuclide therapy or brachytherapy. The table does not provide data on the element promethium, since this element occurs on Earth only in trace amounts as a product of spontaneous fission of uranium – ^{235}U and ^{238}U and has no stable isotopes.

^{90}Y – Natural yttrium oxide Y_2O_3 will be used to carry out the $^{89}\text{Y}(\text{n}, \gamma)^{90}\text{Y}$ reaction, with an activation cross section $\sigma = 1.26 \pm 0.08$ barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 64$ hours, with a 100% probability, decaying at ^{90}Zr . It has a low-intensity gamma radiation energy equal to 2186.24 keV, as well as X-ray radiation energies of 15.775 keV and 15.691 keV [9].

^{141}Ce – The reaction $^{140}\text{Ce}(\text{n}, \gamma)^{141}\text{Ce}$ has an activation cross section of 0.58 barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 32.511$ days, with 100% probability, decaying in ^{141}Pr . It has a gamma-ray energy equal to

145.4433 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 48.4\%$, as well as X-ray energies of 36.027 keV and 35.551 keV [9].

^{147}Nd – The reaction $^{146}\text{Nd}(\text{n}, \gamma)^{147}\text{Nd}$ has an activation cross section of 1.41 barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 11.03$ days, with 100% probability, decaying at ^{147}Pm . It has gamma radiation energies equal to 91.1050 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 28.9\%$ and 531.012 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 13.11\%$, as well as X-ray radiation energies of 38.724 keV and 38.171 keV [9].

^{153}Sm – The reaction $^{152}\text{Sm}(\text{n}, \gamma)^{153}\text{Sm}$ has an activation cross section of 206 barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 45.284$ hours, with 100% probability, decaying in ^{153}Eu . It has gamma radiation energies equal to 103.180 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 29.14\%$, 69.673 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 4.67\%$, 97.431 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 0.763\%$, as well as X-ray energies of 41.541 keV and 40.901 keV [9].

^{165}Dy – The reaction $^{164}\text{Dy}(\text{n}, \gamma)^{165}\text{Dy}$ has an activation cross section of 2650 barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 2.332$ hours, with 100% probability, decaying in ^{165}Ho . It has a gamma radiation energy equal to 94.700 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 3.8\%$ as well as X-ray energy of 47.547 keV and 46.700 keV [9].

^{166}Ho – The reaction $^{165}\text{Ho}(\text{n}, \gamma)^{166}\text{Ho}$ has an activation cross section of 64.7 barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 26.824$ hours, with 100% probability, decaying in ^{166}Dy . It has a gamma radiation energy equal to 80.576 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 6.56\%$, 1379.437 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 0.922\%$, 1581.834 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 0.182\%$, 1662.439 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 0.1191\%$, as well as X-ray energies of 49.128 keV and 48.222 keV [9].

^{170}Tm – The reaction $^{169}\text{Tm}(\text{n}, \gamma)^{170}\text{Tm}$ has an activation cross section of 105 barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 128.6$ days, with a 99.869% probability, decaying in ^{170}Yb and with a probability of 0.131% in ^{170}Er . It has a gamma radiation energy equal to 84.255 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 2.48\%$, as well as X-ray radiation energies of 6.545–10.459 keV and 52.389 keV [9].

^{175}Yb – The reaction $^{174}\text{Yb}(\text{n}, \gamma)^{175}\text{Yb}$ has an activation cross section of 63.2 barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 4.185$ days, with 100% probability, decaying at ^{175}Lu . It has gamma radiation energies equal to 396.329 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 13.2\%$, 282.522 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 6.13\%$, 113.805 keV, with a radiation intensity of $\varepsilon_\gamma = 3.87\%$, as well as X-ray energies of 54.070 keV and 52.965 keV [9].

**ANALYSIS OF THE PRODUCTION OF RARE-EARTH ISOTOPES AT THE WWR-K
RESEARCH REACTOR: PROMISING THERAPEUTIC RADIONUCLIDES**

Table 1. Isotopic abundance of natural rare-earth isotopes and activation products [9]

Isotope	% Natural abundance	σ (b) for (n, γ) reaction	Product RN and its characteristics, probability >0.1%
⁴⁵ Sc	100	27.2	⁴⁶ Sc (β^- , 83.9 d)
⁸⁹ Y	100	1.28	⁹⁰ Y (β^- , 64.0 h)
¹⁵⁹ Tb	100	23.3	¹⁶⁰ Tb (β^- , 72.1 d)
¹³⁶ Ce	0.19	6.5	¹³⁷ Ce (β^+ , 8.9 h)
¹³⁸ Ce	0.25	1.02	¹³⁸ Ce (EC, 137.6 d)
¹⁴⁰ Ce	88.45	0.58	¹⁴¹ Ce (β^- , 32.5 d)
¹⁴² Ce	11.11	0.97	¹⁴³ Ce (α , 5·10 ¹⁶ y)
¹⁴¹ Pr	100	11.5	¹⁴² Pr (β^- , 19.1 h)
¹⁴² Nd	27.2	18.7	¹⁴³ Nd (stable)
¹⁴³ Nd	12.2	325.15	¹⁴⁴ Nd (stable)
¹⁴⁴ Nd	23.8	3.59	¹⁴⁵ Nd (stable)
¹⁴⁵ Nd	8.3	49.83	¹⁴⁶ Nd (stable)
¹⁴⁶ Nd	17.2	1.41	¹⁴⁷ Nd (β^- , 10.98 d)
¹⁴⁸ Nd	5.7	2.58	¹⁴⁹ Nd (β^- , 1.73 h)
¹⁵⁰ Nd	5.6	1.03	¹⁵¹ Nd (β^- , 12.44 m)
¹⁴⁴ Sm	3.07	1.64	¹⁴⁵ Sm (EC, 340.3 d)
¹⁴⁷ Sm	14.99	57	¹⁴⁸ Sm (α , 6.98·10 ¹⁵ y)
¹⁴⁸ Sm	11.24	2.39	¹⁴⁹ Sm (stable)
¹⁴⁹ Sm	13.82	40.54 kb	¹⁵⁰ Sm (stable)
¹⁵⁰ Sm	7.38	100	¹⁵¹ Sm (β^- , 88.8 y)
¹⁵² Sm	26.75	206	¹⁵³ Sm (β^- , 1.93 d)
¹⁵⁴ Sm	22.75	8.3	¹⁵⁵ Sm (β^- , 22.3 m)
¹⁵¹ Eu	47.81	9200	¹⁵² Eu (72.1% β^+ , 27.9% β^- , 13.5 y)
¹⁵³ Eu	52.19	312	¹⁵⁴ Eu (β^- , 8.59 y)
¹⁵² Gd	0.2	735	¹⁵³ Gd (EC, 240.4 d)
¹⁵⁴ Gd	2.18	85.01	¹⁵⁵ Gd (stable)
¹⁵⁵ Gd	14.8	60.74 kb	¹⁵⁶ Gd (stable)
¹⁵⁶ Gd	20.47	2.19	¹⁵⁷ Gd (stable)
¹⁵⁷ Gd	15.65	253.7 kb	¹⁵⁸ Gd (stable)
¹⁵⁸ Gd	24.84	2.50	¹⁵⁹ Gd (β^- , 18.5 h)
¹⁶⁰ Gd	21.86	2.2	¹⁶¹ Gd (β^- , 3.66 m)
¹⁵⁹ Tb	100	23.3	¹⁶⁰ Tb (β^- , 72.3 d)
¹⁵⁶ Dy	0.06	33	¹⁵⁷ Dy (β^- , 8.1 h)
¹⁵⁸ Dy	0.1	43	¹⁵⁹ Dy (EC, 144.4 d)
¹⁶⁰ Dy	2.34	56.65	¹⁶¹ Dy (stable)
¹⁶¹ Dy	18.91	600.1	¹⁶² Dy (stable)
¹⁶² Dy	25.51	193.9	¹⁶³ Dy (stable)
¹⁶³ Dy	24.9	124.2	¹⁶⁴ Dy (stable)
¹⁶⁴ Dy	28.18	2650	¹⁶⁵ Dy (β^- , 2.33 h)
¹⁶⁵ Ho	100	64.7	¹⁶⁶ Ho (β^- , 1.12 d)
¹⁶² Er	0.14	13	¹⁶³ Er (β^+ , 1.25 h)
¹⁶⁴ Er	1.60	12.88	¹⁶⁵ Er (EC, 10.4 h)
¹⁶⁶ Er	35.5	16.75	¹⁶⁷ Er (stable)
¹⁶⁷ Er	22.9	644.2	¹⁶⁸ Er (stable)
¹⁶⁸ Er	26.98	2.74	¹⁶⁹ Er (β^- , 9.375 d)
¹⁷⁰ Er	14.91	8.85	¹⁷¹ Er (β^- , 17.52 h)
¹⁶⁹ Tm	100	105	¹⁷⁰ Tm (β^- , 128.6 d)
¹⁶⁸ Yb	0.13	2300	¹⁶⁹ Yb (EC, 32 d)
¹⁷⁰ Yb	3.04	10	¹⁷¹ Yb (stable)
¹⁷¹ Yb	14.28	53	¹⁷² Yb (stable)
¹⁷² Yb	21.83	1	¹⁷³ Yb (stable)
¹⁷³ Yb	16.13	17	¹⁷⁴ Yb (stable)
¹⁷⁴ Yb	31.83	63.2	¹⁷⁵ Yb (β^- , 4.2 d)
¹⁷⁶ Yb	12.76	2.85	¹⁷⁷ Yb (β^- , 1.9 h)
¹⁷⁵ Lu	97.41	23.1	¹⁷⁶ Lu (stable)
¹⁷⁶ Lu	2.59	2090	¹⁷⁷ Lu (β^- , 6.65 d)

¹⁷⁷Yb – The reaction ¹⁷⁶Yb(n, γ)¹⁷⁷Yb has an activation cross section of 2.85 barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 1.911$ hours, with 100% probability, decaying at ¹⁷⁷Lu. It has gamma radiation energies equal to 150.399 keV, with a radiation intensity of $\epsilon_\gamma = 18.0\%$, 1080.204 keV, with a radiation intensity of $\epsilon_\gamma = 5.1\%$, 1241.8 keV, with a radiation intensity of $\epsilon_\gamma = 3.07\%$, 121.621 keV, with a radiation intensity of $\epsilon_\gamma = 3.05\%$, as well as X-ray energies of 54.070 keV and 52.965 keV [9].

¹⁷⁷Lu – The reaction ¹⁷⁶Lu(n, γ)¹⁷⁷Lu has an activation cross section of 2090 barns. This isotope has a beta decay mode $T_{1/2} = 6.6443$ days, with 100% probability, decaying in ¹⁷⁷Hf. It has gamma-ray energies equal to 208.3662 keV, with a radiation intensity of $\epsilon_\gamma = 10.41\%$, 112.9498 keV, with a radiation intensity of $\epsilon_\gamma = 6.23\%$, as well as X-ray energies of 54.070 keV and 52.965 keV [9].

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and measurements

Scandium oxide Sc₂O₃, Yttrium nitrate Y(NO₃)₃, Dysprosium nitrate Dy(NO₃)₃, Erbium nitrate Er(NO₃)₃, Cerium chloride CeCl₃, Neodymium chloride NdCl₃, Samarium chloride SmCl₃, Holmium chloride HoCl₃, Ytterbium chloride YbCl₃, Lutetium chloride LuCl₃, Thulium oxide Tm₂O₃: natural composition of AR class, were purchased from well-known manufacturers of chemical reagents. All chemical reagents and solvents used corresponded to the CP class (chemically pure)

The activity and radionuclide purity of the obtained isotopes ⁹⁰Y, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁷Nd, ¹⁵³Sm, ¹⁶⁵Dy, ¹⁶⁶Ho, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷⁵Yb, ¹⁷⁷Yb, ¹⁷⁷Lu were determined using a high-resolution gamma-spectrometric analysis method using an HPGe detector (ORTEC) connected to a multichannel analyzer DSP[®]50TM.

Measurements by atomic emission spectrometry were carried out on an inductively coupled plasma SpectroGenesis optical spectrometer.

The irradiation was carried out on a research reactor WWR-K in a peripheral channel with a thermal neutron flux of $8.09 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2. Target preparation

To prepare REE samples for irradiation, a preparation technology consisting of several stages was developed:

Preparation of solutions of rare earth elements with a concentration of 1.0 mg/mL.

A sample of scandium oxide Sc₂O₃ in the amount of 153.4 mg and thulium oxide Tm₂O₃ in the amount of 114.2 mg was placed in a 100 mL chemical heat-resistant glass, moistened with 1–2 drops of purified water and 20 mL of 4M hydrochloric acid was added. After complete dissolution of the oxide during heating, the solution was cooled, quantitatively transferred to a 100 mL volumetric flask and brought to the mark with purified water. The concentrations of scandium and thulium in solutions were 1 mg/mL.

Samples of yttrium nitrate $Y(NO_3)_3$ in the amount of 309.2 mg; dysprosium nitrate $Dy(NO_3)_3$ in the amount of 214.5 mg; erbium nitrate $Er(NO_3)_3$ in the amount of 211.2 mg were placed separately in chemical heat-resistant glasses per 100 mL and added to each glass 10–20 mL of purified water, after complete dissolution the suspended solutions were evaporated in a water bath dry and until the vapor release was completely stopped, the dry residues were dissolved in 20 mL of 4M hydrochloric acid, the solution was cooled, quantitatively transferred to 100 mL volumetric flasks and brought to the mark with purified water. The concentration of yttrium, dysprosium and erbium in the corresponding solutions was 1 mg/mL.

Preparation of solutions of cerium, neodymium, samarium, gadolinium, holmium, erbium, ytterbium and lutetium chlorides from metal chlorides.

Samples of cerium chloride $CeCl_3$ in the amount of 176.0 mg; neodymium chloride $NdCl_3$ in the amount of 173.8 mg; samarium chloride $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ in the amount of 242.7 mg; gadolinium chloride $GdCl_3$ in the amount of 167.7 mg; holmium chloride $HoCl_3$ in the amount of 164.6 mg; ytterbium chloride $YbCl_3$ in the amount of 161.6 mg; lutetium chloride $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ in the amount of 222.6 mg they were placed separately in 100 mL chemical heat-resistant glasses and 20–30 mL of purified water was added to each glass, after complete dissolution of the attachments, the solutions were quantitatively transferred to 100 mL volumetric flasks and brought to the mark with purified water. The concentration of metals in the corresponding solutions was 1 mg/mL.

2.3. Production of rare-earth isotopes by (n,γ) activation

Isotopes ^{90}Y , ^{141}Ce , ^{147}Nd , ^{153}Sm , ^{165}Dy , ^{166}Ho , ^{169}Tm , ^{175}Yb , ^{177}Yb , ^{177}Lu were obtained by bombardment with thermal neutrons from naturally occurring targets at the WWR-K reactor with a neutron flux of $8.09 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Irradiation was carried out for 2 hours. At the end of the irradiation, the target was cooled for 3 hours.

2.4. Preparation of radioactive solution

For dissolve the irradiated target, 1 mL of 0.1 M hydrochloric acid was fed into the ampoule by a peristaltic pump. The peristaltic pump is connected to a timer that automatically turns off the pump after feeding 1 mL of hydrochloric acid solution. After the acid entered the ampoule, the REE solution was pumped into a 10 mL vial. The dissolution operation was repeated three times for the complete transfer of the dissolved REE into the vial for synthesis.

To carry out irradiation at the WWR-K reactor of the selected group of sample elements weighing from 50 to 200 micrograms, standard sealing was used by the sealing method.

After welding, each ampoule was checked for tightness by the bubble method: immersed in a container heated to 80 °C and were kept for 10 minutes. The absence of air bubbles on the surface of the ampoule

testified to its tightness. A sealed ampoule is loaded into a standard pencil case, a standard pencil case for irradiation at the reactor. Figure 1 shows a photo of an ampoule for irradiation.



Figure 1. Ampoule for irradiation

2.5. Radionuclidic purity

Radionuclide purity was determined by the g-spectrum using an HPGe detector. All spectra were recorded at regular intervals in time.

Energy and efficiency calibration in a certain geometry was performed using a standard ^{152}Eu source. The samples were measured for 1 hour.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Results of measurements of concentrations of dissolved salts of samarium (^{153}Sm), holmium (^{166}Ho), lutetium (^{177}Lu), erbium (^{169}Er), gadolinium (^{153}Gd), neodymium (^{147}Nd) and cerium (^{141}Ce), yttrium (^{90}Y), ytterbium (^{175}Yb) and dysprosium (^{157}Dy) as well as the presence of impurities of other rare earths the elements showed the presence of only the main elements. Impurities of other REES were in quantities below the detection limit, which range from 1 to 10 ng/mL.

For the most promising isotopes, such as: ^{90}Y , ^{141}Ce , ^{147}Nd , ^{153}Sm , ^{165}Dy , ^{166}Ho , ^{169}Tm , ^{175}Yb , ^{177}Yb , ^{177}Lu , the accumulated activity during irradiation in the peripheral channel (thermal neutron flux $8.1 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) was calculated. The formula 1 was used for the calculation:

$$A = \sigma \cdot \Phi \cdot N (1 - e^{-\lambda \cdot t}), \quad (1)$$

where: A – accumulated activity, Bq; σ – activation cross section, barn; Φ – neutron flux, $\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; N – number of atoms; λ – decay constant; t – irradiation time.

Calculations have shown that when irradiating samples in the central channel of a reactor with a thermal neutron flux of $2 \cdot 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, that irradiation for 3–5 days is the optimal time for REE irradiation, since an increase in the irradiation time does not lead to a significant increase in the accumulated activity, while for lutetium it is advisable to carry out irradiation for 21 days, throughout the entire irradiation campaign.

The activity of all promising radioisotopes obtained by irradiating targets of natural composition with a stream of thermal neutrons 24 hours after EOB is shown in Table 2. Calculations were also performed to predict the accumulated activity of various radioisotopes formed by irradiation with thermal neutrons at the WWR-K reactor, which were compared with theoretically calculated values.

Table 2. Activity of various radioisotopes obtained as a result of irradiation with thermal neutrons at the WWR-K reactor

Isotope	Activity	
	A, MBq (Theor.)	A, MBq (Experiment)
¹⁵³ Sm	96431.2	52980.0
¹⁶⁶ Ho	79666.4	104500.0
¹⁷⁵ Yb	10486.3	6990.0
¹⁴⁷ Nd	48.2	39.9
¹⁷⁷ Lu	25279.4	38400.0
⁴⁸ Sc	3827.9	4530.0
¹⁴¹ Ce	31.8	33.9

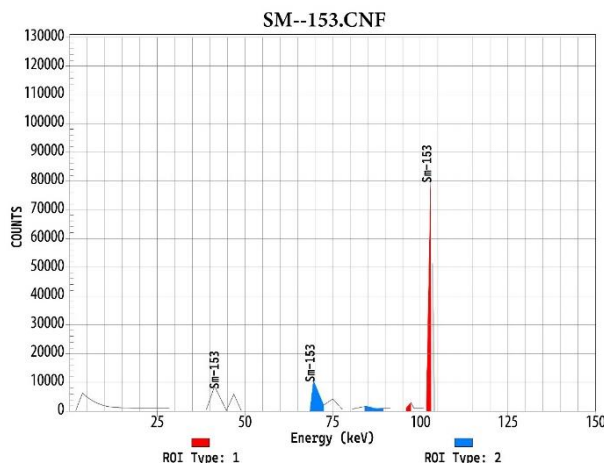


Figure 2. Typical gamma-ray spectra of ¹⁵³Sm

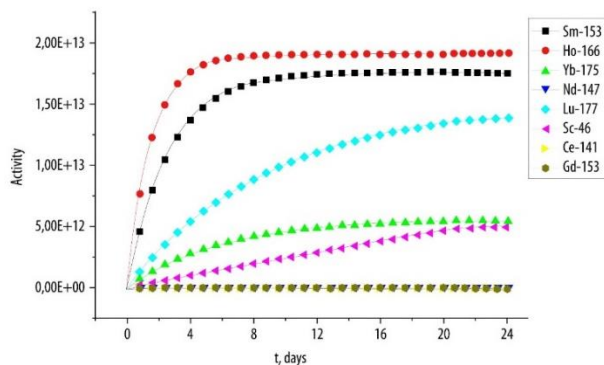


Figure 3. REE operating time schedule

These values were obtained by analyzing the gamma-ray spectra of irradiated samples. Typical gamma-ray spectra are shown in Figure 2. By analyzing all the spectra regularly recorded over a long period of time, it was found that the gamma lines correspond only to ¹⁵³Sm.

The ¹⁷⁶Lu core has a high value of the capture cross-section of both thermal neutrons (2090 barns) and resonant ones (the resonance integral is 1087 barns). This leads to the rapid achievement of a relatively high specific activity of ¹⁷⁷Lu. However, as a result of intensive burnout of the nuclei of the starting material during irradiation, the values of the specific activity and the yield (maximum activity) of the reaction product do not coincide.

Figure 3 shows the graphs of isotope production in the peripheral channel of the WWR-K reactor under irradiation of 1 g of each REE element.

Currently, commercially available substances enriched in isotopic composition, including REE compounds, have become available. The transition from compounds of natural isotopic composition to enriched ones makes it possible to develop activities exceeding the capabilities of compounds of the drive composition by several orders of magnitude higher. Table 3 shows the calculated data on the irradiation of some REE compounds of natural and enriched compositions, with a neutron flux of $8.09 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, for 2 hours.

Table 3. Example of possibilities production some of REE isotope at the WWR-K reactor

Isotope (target enrichment)	Specific activity, Bq/g
¹⁵³ Sm (natural)	521.25
¹⁵³ Sm (98,7%)	1923.26
¹⁷⁵ Yb (natural)	77.22
¹⁷⁵ Yb (99,3%)	240.90
¹⁴⁷ Nd (natural)	0.42
¹⁴⁷ Nd (98,8%)	2.44
¹⁷⁷ Lu (natural)	133.75
¹⁷⁷ Lu (88,4%)	4565.18
¹⁴¹ Ce (natural)	0.32
¹⁴¹ Ce (99,88%)	0.36

4. CONCLUSION

The present study shows the possibility of developing promising isotopes of rare earth elements (⁹⁰Y, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁷Nd, ¹⁵³Sm, ¹⁶⁵Dy, ¹⁶⁶Ho, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷⁵Yb, ¹⁷⁷Yb, ¹⁷⁷Lu) at the WWR-K reactor with an average neutron flux to obtain a high specific activity of the radioisotopes of interest. The paper shows data on the irradiation of REE of natural composition and compared with calculations for enriched targets.

Obtaining REE solutions by dissolving in simple mineral acids makes it possible to obtain a radiochemically pure product.

However, the radionuclide purity will be in the range of 95–96%. Our laboratory is already working on the development of compounds labeled with promising REE isotopes for various therapeutic applications.

The analysis showed that irradiation for 3–5 days is the optimal irradiation time for samarium, holmium and erbium, since an increase in the irradiation time does not lead to a significant increase in the accumulated activity, while for lutetium it is advisable to irradiate for 21 days, throughout the entire campaign.

FUNDING

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (program No. BR10965174).

REFERENCES

1. Moding E.J., Kastan M.B., Kirsch D.G. Strategies for optimizing the response of cancer and normal tissues to radiation. *Nat Rev Drug Discov.* – 2013. – Vol. 12(7). – P. 526–542. <https://doi.org/10.1038/nrd4003>
2. Qaim S. M. Therapeutic radionuclides and nuclear data // *Radiochimica Acta.* – 2001. – Vol. 89(4-5). – P. 297–302. <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.4-5.297>
3. Yeong C.H., Cheng M.H., Ng K.H. Therapeutic radionuclides in nuclear medicine: current and future prospects. *J Zhejiang Univ Sci B.* – 2014. – Vol. 15(10). – P. 845–863. <https://doi.org/10.1631/jzus.B1400131>
4. Nikolova E, Tonev D, Zhelev N, Neychev V. Prospects for Radiopharmaceuticals as Effective and Safe Therapeutics in Oncology and Challenges of Tumor Resistance to Radiotherapy. *Dose Response.* – 2021. – Vol. 19(1) – P. 19(1). <https://doi.org/10.1177/1559325821993665>
5. Gudkov S.V., Shilyagina N.Y., Vodenev V.A., Zvyagin A.V. Targeted Radionuclide Therapy of Human Tumors. *Int J Mol Sci.* – 2015. – Vol. 17(1). – P. 33. <https://doi.org/10.3390/ijms17010033>
6. Абишев М.Е., Нуршаева Ф.С. Введение Радионуклидная диагностика – один из оценки функционального состояния различных органов и систем организма с помощью диагностики – метод функциональной визуализации, определения испускаемого ими излучения. *Казахский НИИ онкологии и радиологии // Вестник. Серия физическая.* – 2017. – Том 3(62). – С. 68–72. (Abishev M.E., Nurshaeva F.S. Vvedenie Radionuklidnaya diagnostika – odin iz otsenki funktsional'nogo sostoyaniya razlichnykh organov i sistem organizma s pomoshch'yu diagnostiki – metod funktsional'noy vizualizatsii, opredeleniya ispuskaemogo imi izlucheniya. *Kazakhskiy NII onkologii i radiologii // Vestnik. Seriya fizicheskaya.* – 2017. – Vol. 3(62). – P. 68–72) [In Russ.].
7. <https://atom.kaeri.re.kr/nuchart>
8. <https://periodictable.com/Isotopes/064.158/index.full.prod.html>
9. <https://www.ndc.jaea.go.jp/cgi-bin>

ССР-К ЗЕРТТЕУ РЕАКТОРЫНДА СИРЕК ЖЕР ИЗОТОПТАРЫН АЛУДЫ ТАЛДАУ: ПЕРСПЕКТИВАЛЫ ТЕРАПЕВТИК РАДИОНУКЛИДТЕР

А. Гурин*, Е. Чакрова, З. Медведева, В. Захаров, Е. Кулакова

КР ЭМ «Ядролық физика институты» ШЖҚ РМК, Алматы, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: gurin.andrey@inp.kz

Сирек жер элементтері – лантаноидтар, скандий және иттрий сияқты периодтық жүйенің он жеті химиялық элементтерінің тобы. Бұл элементтер электроника, магниттер және катализаторларды қоса алғанда, әртүрлі салаларда құнды ететін бірегей физикалық және химиялық қасиеттерге ие. Дегенмен, сирек жер элементтерінің радиоактивті изотоптары да тиімді ядролық-физикалық қасиеттерге ие, бұл оларды терапевтік мақсаттағы жаңа радиофармацевтикалық препараттарды әзірлеуге перспективалы етеді. Бұл радиоактивті изотоптардың құрамында артық атом энергиясы бар тұрақсыз атомдар бар және олар медициналық мақсатта пайдаланылуы мүмкін радиоактивті ыдырауға ұшырайды.

Сирек жер элементтерінің радиоактивті изотоптарының ядролық-физикалық қасиеттері оларды медицинада емдік мақсаттарға жарамды етеді. Мысалы, технеций-99м, технецийдің радиоактивті изотопы, өзінің керемет физика-химиялық сипаттамаларына байланысты диагностикалық ядролық медицинада кеңінен қолданылады. Сирек жер элементтерінің басқа радиоактивті изотоптары, мысалы, гольмий-166, медициналық қолданудың кең ауқымы үшін жасалған. Бұл изотоптарды әртүрлі ауруларды, соның ішінде онкологиялық ауруларды емдеу үшін мақсатты сәулелік терапияда қолдануға болады. Бұл радиоактивті изотоптардың бірегей қасиеттері сәулеленуді белгілі бір тіндерге немесе жасушаларға дәл бағыттауға және жеткізуге мүмкіндік береді, сау тіндердің зақымдануын азайтады.

Сирек жер элементтерінің радиоактивті изотоптарының терапевтік мақсаттағы әлеуеті қолданыстағы қолданудан асып түседі. Радиофармацевтика саласындағы қазіргі зерттеулер мен инновациялар лантаноидты радионуклидтерді тераностикалық мақсатта қолдануды зерттеуді жалғастыруда. Мысалы, сирек кездесетін және радиоактивті элемент болып табылатын аstatта адreстік терапияда қолданылуы мүмкін көптеген изотоптар бар. Сирек жер элементтерінің радиоактивті изотоптарын пайдалана отырып, жаңа радиофармацевтикалық препараттарды әзірлеу емдеу әдістерін жетілдіруге және пациенттердің нәтижелерін жақсартуға уәде береді. Қосымша зерттеулер мен жетістіктермен бұл изотоптар терапевтік медицинаның болашағында шешуші рөл атқаруы мүмкін.

Бұл зерттеу жұмысы ССР-К реакторында реакция (n, γ) арқылы ^{90}Y , ^{141}Ce , ^{147}Nd , ^{153}Sm , ^{165}Dy , ^{166}Ho , ^{169}Tm , ^{175}Yb , ^{177}Yb , ^{177}Lu сияқты радиоизотоптарды алу мүмкіндігін бағалауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: сирек жер изотоптары; ССР-К зерттеу реакторы; нейтрондық сәулелену; меншікті белсенділік; тікелей ядролық реакция.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ НА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ
РЕАКТОРЕ ВВР-К: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ РАДИОНУКЛИДЫ

А. Гурин*, Е. Чакрова, З. Медведева, В. Захаров, Е. Кулакова

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

** E-mail для контактов: gurin.andrey@inp.kz*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – это группа из семнадцати химических элементов периодической таблицы Менделеева, включая лантаноиды, скандий и иттрий. Эти элементы обладают уникальными физическими и химическими свойствами, которые делают их ценными в различных отраслях промышленности, включая электронику, магниты и катализаторы. Однако радиоактивные изотопы редкоземельных элементов также обладают эффективными ядерно-физическими свойствами, которые делают их перспективными для разработки новых радиофармпрепаратов терапевтического назначения. Эти радиоактивные изотопы содержат нестабильные атомы с избыточной ядерной энергией, и они подвергаются радиоактивному распаду, который может быть использован в медицинских целях.

Ядерно-физические свойства радиоактивных изотопов редкоземельных элементов делают их пригодными для терапевтических целей в медицине. Например, технеций-99m, радиоактивный изотоп технеция, широко используется в диагностической ядерной медицине благодаря своим выдающимся физико-химическим характеристикам. Другие радиоактивные изотопы редкоземельных элементов, такие как гольмий-166, были созданы для широкого спектра медицинских применений. Эти изотопы могут быть использованы в адресной лучевой терапии для лечения различных заболеваний, включая онкологические. Уникальные свойства этих радиоактивных изотопов позволяют точно нацеливать и доставлять излучение к определенным тканям или клеткам, сводя к минимуму повреждение здоровых тканей.

Потенциал радиоактивных изотопов редкоземельных элементов в терапевтических целях выходит за рамки существующих применений. Текущие исследования и инновации в области радиофармпрепаратов продолжают изучать использование недоиспользуемых радионуклидов лантаноидов в тераностических целях. Например, астат, редкий и высокорadioактивный элемент, содержит множество изотопов, которые потенциально могут быть использованы в адресной терапии. Разработка новых радиофармпрепаратов с использованием радиоактивных изотопов редкоземельных элементов обещает усовершенствовать методы лечения и улучшить результаты лечения пациентов. При дальнейших исследованиях и достижениях эти изотопы могут сыграть решающую роль в будущем терапевтической медицины.

Данная исследовательская работа позволяет оценить возможность получения таких радиоизотопов, как: ^{90}Y , ^{141}Ce , ^{147}Nd , ^{153}Sm , ^{165}Dy , ^{166}Ho , ^{169}Tm , ^{175}Yb , ^{177}Yb , ^{177}Lu путем реакции (n, γ) на реакторе ВВР-К.

Ключевые слова: редкоземельные изотопы; исследовательский реактор ВВР-К; нейтронное облучение; удельная активность; прямая ядерная реакция.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-47-57>

УДК 54.18; 546.82; 546.05

СИНТЕЗ, ПАРАМЕТРЫ И ПРИМЕНЕНИЕ $Ti_3C_2T_x$ /3D СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ – МИНИ ОБЗОР

Альжан Байменов^{1*}, Чингис Даулбаев^{1,2}, Алия Сатаева¹, Арманбек Нуршарип¹, Жакпар Жандосов³

¹ *Национальная лаборатория Астана, Назарбаев Университет, Астана, Казахстан*

² *Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*

³ *Институт проблем горения, Алматы, Казахстан*

* E-mail для контактов: alzhan.baimenov@nu.edu.kz

Двумерные (2D) карбиды/нитриды переходных металлов, называемые MXene, в частности $Ti_3C_2T_x$, и трехмерные (3D) структуры, такие как полимерные гидрогели или аэрогели, являются многообещающими системами, каждая сама по себе, с выгодными свойствами для применения в биомедицине, очистке воды, электронных устройствах и аккумуляторах. Сочетание MXene с гидро- или аэрогелями может дополнительно улучшить их индивидуальные свойства и придать новые характеристики. Это также может значительно улучшить химическую стабильность MXene, которая в настоящее время является одним из основных ограничивающих факторов для их широкого использования. В этой статье мы рассматриваем некоторые репрезентативные методы изготовления и свойства композитов $Ti_3C_2T_x$ MXene/3D гидрогеля и аэрогеля, а также отдельные применения этих композитов для очистки воды.

Ключевые слова: $Ti_3C_2T_x$; макропористый полимер; композитные материалы; очистка воды.

ВВЕДЕНИЕ

Открытие графена в 2004 году [1] положило начало бурному росту исследований двумерных (2D) материалов в различных областях благодаря их необычным физическим, электронным, химическим, оптическим и другим свойствам. К настоящему времени помимо графена внедрены различные типы 2D-наноматериалов: дихалькогениды переходных металлов [2], графитовый нитрид углерода ($g-C_3N_4$) [3], черный фосфор [4], гексагональный нитрид бора [5] и многие другие [6]. В 2011 году учеными из Дрексельского университета [7] было открыто новое семейство 2D-нитридов, карбидов и карбонитридов переходных металлов, получившее название MXene, что резко раздвинуло горизонты «плоского мира» и дало новый мощный толчок развитию исследовательской области. Структура MXene содержит несколько слоев (два и более) атомов переходного металла (M), плотно упакованных в двумерную гексагональную решетку, со слоем (или более) атомов X (углерода и/или азота), зажатых между ними [7, 8].

MXene получают путем химического травления слоев атомов «А» (элементы группы 12–16) из MAX фаз-прекурсоров с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ для получения сложенных друг на друга слоев $M_{n+1}X_n$, которые затем интеркалируются и разделяются на двумерные листы толщиной от одного до нескольких монослоев [9, 10]. В процессе травления слои $M_{n+1}X_n$ взаимодействуют с окружающей средой и оканчиваются группами, содержащими –O и/или –F, поэтому общая формула MXene записывается как $M_{n+1}X_nT_x$, где T – концевые группы, а x – их дробь в формуле. На сегодняшний день наиболее изученным MXene является карбид титана $Ti_3C_2T_x$ [11], который также является первым синтезированным MXene, получен-

ным травлением MAX фазы Ti_3AlC_2 плавиковой кислотой [10, 12]. Исследования его физических и химических свойств привели к разработке MXene для хранения и сбора энергии, батарей, очистки воды, а также в других областях [13, 14]. На сегодняшний день экспериментально получено более тридцати видов MXene и более 100 предсказано теоретически. Кроме того, наличие поверхностных функциональных групп (–O/–OH/–F) позволяет комбинировать MXene с другими материалами для создания композитов на основе MXene, открывая путь для множества новых материалов и будущих применений в различных областях [15–17].

Благодаря двумерной слоистой структуре [18], высокой электропроводности, наличию поверхностных функциональных групп, высокой удельной поверхности в сочетании с гидрофильностью, за последнее десятилетие с момента открытия MXene наблюдался быстрый рост числа публикаций по их применению во многих существующих и новых областях исследований. Растущий интерес к MXene также привел к расширению исследований их физических и химических свойств [14, 19–21]. В некоторых работах (например, [22, 23]) указывается, что метод и параметры синтеза существенно влияют на химию поверхности и другие свойства MXene, которые, в свою очередь, влияют на свойства композитов на основе MXene. Поиск по ключевым словам « $Ti_3C_2T_x$ +аэрогель» и « $Ti_3C_2T_x$ +гидрогель» (на английском языке) дает ссылку на 316 исследовательских статей, опубликованных в журналах четырех основных издательств: Elsevier, Wiley, ACS и Nature с 2016 по 2022 год, с устойчивым ростом в последние годы, особенно в областях биомедицинских приложений, электромагнитного экранирования, суперконденсаторов и очистки воды (рисунок 1).

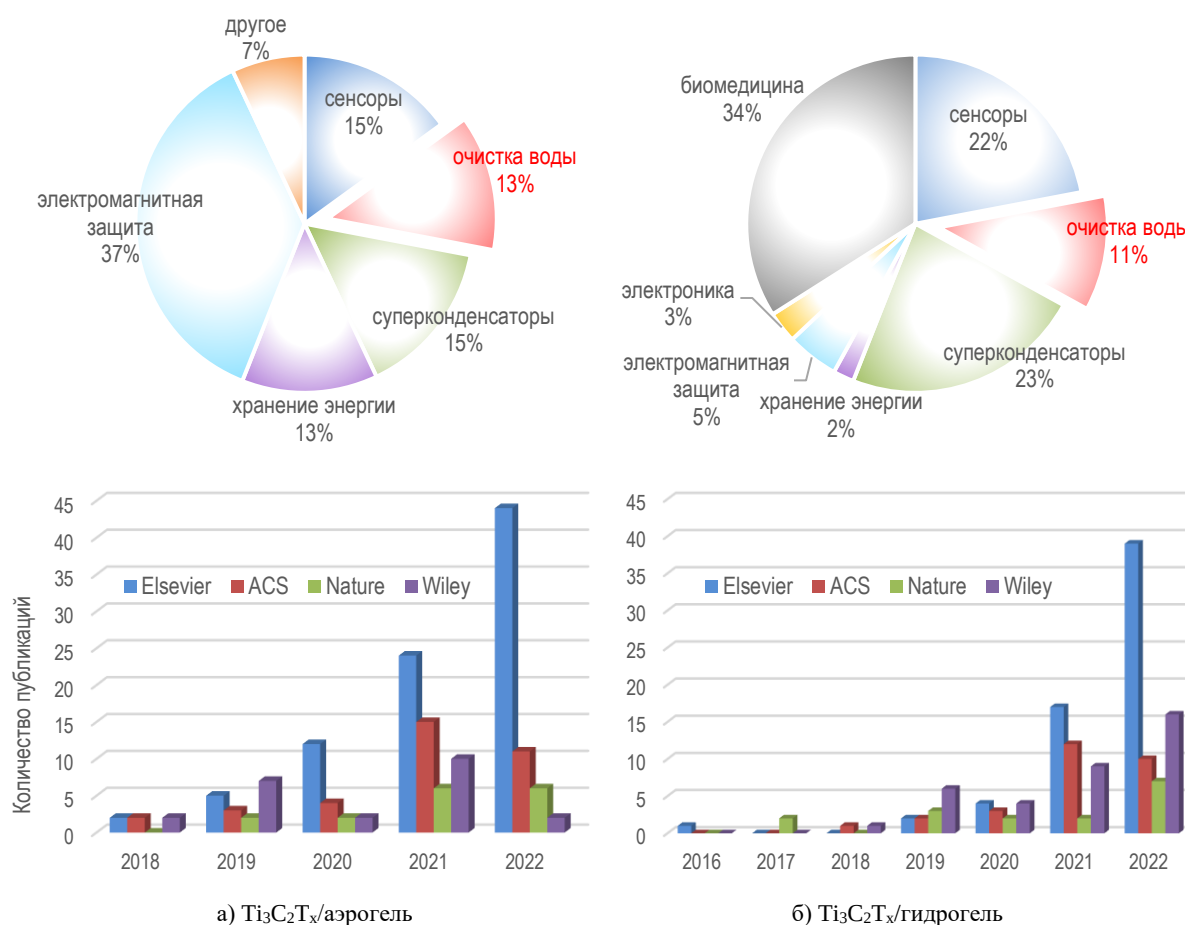


Рисунок 1. Процентное соотношение опубликованных работ по направлениям и годам

Из рисунка 1 следует, что основным направлением изучения свойств $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ /аэрогель композитов является электромагнитное экранирование (37%), сенсоры и суперконденсаторы (по 15%) и очистка воды (13%), в то время как $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ /гидрогели больше используются в биомедицине (34%), сенсорах и суперконденсаторах (22 и 23%).

Растущая тенденция публикационной активности свидетельствует о том, что MXene становятся все более популярными в различных областях науки. В данной статье рассматриваются избранные методы синтеза и изготовления $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene и его трехмерных гидро- или аэрогелевых композитов, а также последние достижения в их применении в очистке воды. Краткий обзор данного исследования заключается во всестороннем изучении и оценке существующих способов получения $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene и его трехмерных гидро- или аэрогелевых композитов. Предыдущие обзоры, упомянутые в литературе [24–26], фокусировались на применении MXene и его композитов в различных областях, включая создание батарей, суперконденсаторов, а также различных типов датчиков и сенсоров. Однако данное исследование сосредоточено на методах получения и свойствах композитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene/3D гидрогеля и аэрогеля, а также рассматривает потенциал их использования в процессах очистки воды.

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXENE И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1. Методы синтеза $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene

Селективное химическое травление элемента А из MAX-фаз является основным методом получения MXene, поскольку металлические связи между атомами М и А слабее, чем ковалентные/ионные связи между М и X [7]. Обычно плавиковая кислота используется *ex situ* или *in situ* для травления в водной среде, что приводит к образованию 2D слоев MXene, оканчивающихся кислородом и фторсодержащими функциональными группами и собирающихся в многослойные структуры, подобные гармошке (рисунок 2). Ху и др. исследовали влияние концентрации водного HF на процесс *ex situ* травления с получением Ti_3C_2 MXene [27]. При использовании 49 мас.% HF расстояние между слоями в чешуйке MXene типа гармошки достигало 130 ± 20 нм, а при 40 мас.% HF оно составляло около 90 ± 10 нм. После травления 20 мас.% HF образовалась структура Ti_3C_2 со стопкой слоев, по внешнему виду более близкая к исходному Ti_3AlC_2 . Очевидно, что влияние концентрации зависит от выбора MAX фазы, поскольку энергия связи между элементами А и М определяется химическими свойствами этих элементов.

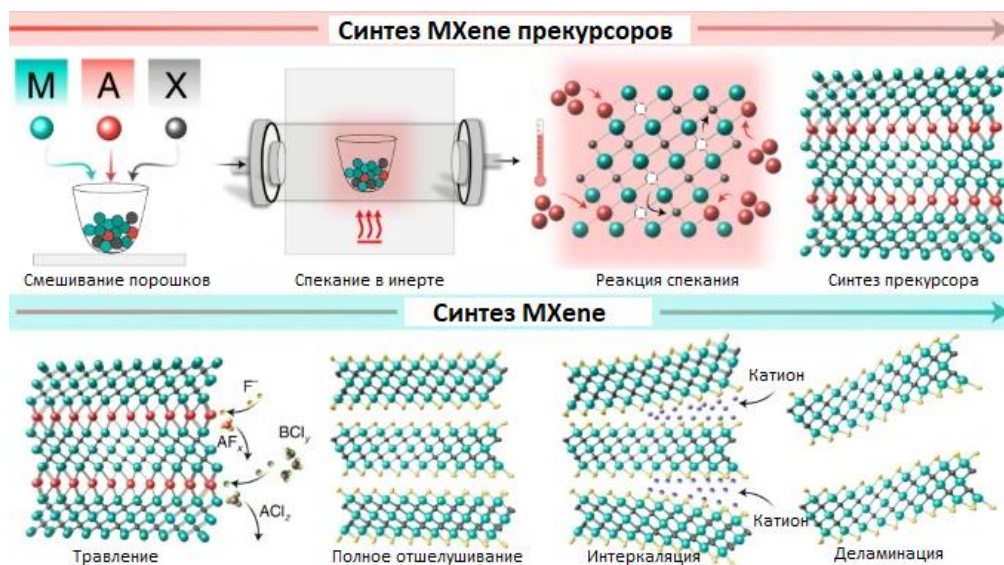


Рисунок 2. Схематическая иллюстрация методов получения MAX фазы и однослойных MXene. Воспроизведено с разрешения [28]

Несколько более безопасной альтернативой *ex situ* HF является травление MAX-фазы *in situ* HF, которая может быть образована, например, в смеси фторидных солей (LiF , NaF , KF и др.) и соляной кислоты (HCl). В этом методе минимально интенсивного расслаивания слоев (MILD) травление сопровождается интеркаляцией ионов металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ и т. д.) и дает меньше дефектных MXene по сравнению с HF-травлением *ex situ* [29, 30]. В то же время этот метод позволяет получать однослойные MXene с выходом 14 масс.% (60 масс.% при продувке азотом) [29]. Однако даже метод MILD приводит к образованию дефектов в структуре MXene с образованием $-\text{F}$ -терминации [31, 32]. Синтез MXene из фазы Ti_3AlC_2 в безводных условиях с использованием раствора гидрофторида аммония (NH_4HF_2) в пропиленкарбонате [32] дает $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene с большим межслоевым расстоянием (до 50 Å) за счет интеркаляции катионов NH_4^+ . Это также позволяет получить материал с меньшим количеством дефектов и повышенной химической стабильностью [32–34]. Замена воды неводным растворителем позволяет избежать прямой реакции MXene с водой, т.е. гидролиза [35, 36]. Например, раствор Br_2 в безводном циклогексане использовали для травления Al из Ti_3AlC_2 и получения коллоидного раствора $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$, стабилизированного тетрагидрофураном [37]. Сообщалось также об использовании кислот Льюиса для селективного химического травления MAX-фаз [38], что приводит к образованию MXene с поверхностью Cl^- или Br^- , которые впоследствии могут быть удалены или заменены на другие ионы.

1.2. Получение $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/3\text{D}$ структурированных композитов

Интерес к MXene для хранения энергии, биомедицины (доставка лекарств, терапия рака, регенерация костей и т. д.), зондирования, защиты от электромаг-

нитных помех, экологической инженерии, включая очистку воды, связан с их уникальными свойствами. Во многих случаях их приходится использовать в виде многофункциональных гибридных композиционных конструкций с другими материалами. Методы синтеза, основанные на жидких растворах, позволяют включать MXene в макропористые 3D-структуры в виде хорошо диспергированных коллоидных чешуек, что позволяет повысить производительность при одновременном уменьшении усадки нанолayers MXene. Для достижения максимальной производительности необходимо учитывать взаимодействие поверхностных функциональных групп MXene с полимерными каркасами, поскольку они определяют конечные свойства модифицированной макропористой 3D-структуры и играют значительную роль в ее общей работоспособности.

Агрегация гидрофильных нанолayers $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene в водных коллоидах предотвращает их гелеобразование за счет быстрого осаждения. Это обуславливает необходимость использования гелеобразователя для изготовления гелей, содержащих MXene, где за устойчивое расположение структуры композита ответственны физические или химические силы. Восстановленный оксид графена (rGO), различные полимеры и неорганические ионы использовались в качестве гелеобразующих агентов при получении композитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene@гидрогель. Ван и др. предложили метод изготовления гидрогеля полиакриловой кислоты с нанолayers TiO_2 @MXene [39]. По мнению авторов, функциональные группы MXene играют значительную роль в полимеризации, а также в механических, адгезионных и электрических свойствах композитов. Согласно проведенному моделированию методом функционала плотности (DFT), высокие значения энергии адсорбции ($-4,557$ эВ) мономера акриловой кислоты (AK) на чистом Ti_3C_2 ука-

зывают на сильные химические взаимодействия между Ti из Ti_3C_2 и кислородом и углеродом мономера АК. Однако синтез чистого Ti_3C_2 проблематичен, поскольку в процессе травления МХене обычно оканчиваются функциональными группами (в основном – F , $-\text{O}$ и $-\text{OH}$). Более реалистичные расчеты для МХене с окончаниями $-\text{F}$ и $-\text{O}$ показали резкое снижение энергии поглощения до $-0,473$ и $-0,588$ эВ соответственно. Это связано с тем, что поверхность Ti_3C_2 с концевыми функциональными группами $-\text{F}$ и $-\text{O}$ приобретает отрицательный заряд, отталкивая анионы АК. Однако улучшенное взаимодействие было показано для $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, где между акриловой кислотой и поверхностью МХене могут образовываться три водородные связи. В этом случае энергия адсорбции составила $-4,618$ эВ.

В другой работе Ге с соавторами [40] продемонстрировали влияние $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ на быстрое (десять секунд) образование гидрогеля полиакриловой кислоты (ПАК) с добавлением персульфата аммония (АПС) и глицерина. В этом случае влияние $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ на гелеобразование было объяснено кумулятивным саморазогревом за счет связи между мономерами акриловой кислоты (АК) и поверхностными функциональными группами нанолитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Добавление глицерина не только предотвращает рассеяние тепла из-за его низкой теплопроводности, но и приводит к выделению дополнительного тепла за счет образования связей между концевыми группами $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и гидроксильными группами глицерина. Исследование гелеобразования $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ с другими мономерами (акриламидом (АМ), N,N -диметилакриламидом (ДМАМ), N -изопропилакриламидом (НИПАМ), гидроксипропилакрилатом (ГЭМА), полианилином (ПАНИ) и поли(этиленгликоль)диакрилатом (ПЭГДА) показало увеличение времени полимеризации из-за различной химической природы мономеров. Например, использование АМ увеличивало время гелеобразования до ~ 84 с по сравнению с мономером АК (гелеобразование в течение ~ 74 с), однако другие производные акриламида (ДМАМ и НИПАМ) демонстрировали более медленное гелеобразование из-за присутствия диметильных и изопропиловых групп. В случае гидрогеля ГЭМА- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ алкильные и сложноэфирные группы снижали гидрофильность мономеров. Время гелеобразования композита ПАНИ- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ можно увеличить за счет добавления дополнительного количества АПС, при этом четырехкратное увеличение от исходного количества сокращает время полимеризации до 450 с, а пятикратное увеличение концентрации АПС сокращает время до 95 с.

Добавление МХене в гидрогель приводит к множественным межмолекулярным взаимодействиям, которые, в свою очередь, влияют на свойства гидрогелевого композита. Чжан и др. получили композитный гидрогель с превосходными механическими свойствами путем смешивания $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ МХене с ком-

мерческим гидрогелем «кристаллическая глина» (поливиниловый спирт, вода и антидегидратационные агенты) [41]. Полученный композит $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -гидрогель имеет растяжимость более 3400% (по сравнению с 2200% для чистого гидрогеля) и повышенную способность к самовосстановлению, что объясняется образованием дополнительных водородных связей между поливиниловым спиртом и функциональными группами $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, а также эффект вторичного сшивания, при котором равномерно распределенные отрицательно заряженные нанохлопья $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и полимерные цепи образуют плотно переплетенную структуру гидрогеля. Результаты исследования показали, что добавление МХене в гидрогель увеличивает прочность на разрыв в 10 раз по сравнению с исходным полимером.

Наряду с гидрогелями интерес представляют также композиты МХене-аэрогель в связи с их потенциальным применением для очистки воды. Существующие методы производства МХене/3D аэрогелей основаны на лиофилизации коллоидов МХене. В случае синтеза аэрогеля, где обычно используются отрицательные температуры, температура заморозки и другие параметры сублимационной сушки играют существенную роль в развитии структуры и микропористости. Оранжевый и др. изготовили аэрогели $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ без сшивающих агентов и агентов функционализации при различных температурах заморозки (от -30 до -70 °C) и различной концентрации хлопьев $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (5–9 мг/мл) для оценки их микроструктуры, пористости и электрохимических свойств [42]. Направленное замораживание аэрогеля $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ снизу вверх на алюминиевой фольге показывает, что при более низкой температуре структура аэрогеля состоит из хорошо выровненных листов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, образующих субмиллиметровые домены, а более высокие температуры приводят к менее упорядоченной структуре. Эти результаты были объяснены ростом кристаллов льда, где зарождение кристаллов при более низких температурах приводит к более быстрому образованию мелких зародышей, ответственных за более толстую микропористую структуру аэрогеля $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Расчеты удельной площади поверхности по модели DFT показали 296, 266 и 163 m^2/g , тогда как объем пор по БЭТ составил 0,74, 0,62 и 0,43 cm^3/g для аэрогелей, синтезированных при -70 , -50 и -30 °C соответственно. Высокая концентрация $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ также повышает структурную целостность и улучшает устойчивость к сжимающим нагрузкам. Бянь и др. [43] сообщили о получении аэрогеля $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ МХене путем лиофилизации однослойного коллоида $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ без каких-либо добавок. При этом морфология и структура аэрогеля полностью определялись образованием кристаллов льда, при этом полученный аэрогель имел более высокую электропроводность по сравнению с другими композитными аэрогелями МХене.

Ян и др. продемонстрировали другой метод получения композитного аэрогеля, модифицированного нанолитами $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, путем направленной сублимационной сушки [44]. В данной работе жидкий азот использовался для направленного замораживания, создавая большой градиент температуры между нижней и верхней частью аэрогеля, что приводило к образованию вертикальных цилиндрических кристаллов льда. Композитный аэрогель карбоксиллированных углеродных нанотрубок (C–CNT)/карбоксиметилхитозана (CCS), сшитый глутаральдегидом (GA), погружали в коллоидный раствор нанолитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ для прививки MXene посредством водородных связей между функциональными группами $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (–OH, –F, –Cl) и группы аэрогеля (–OH, –COOH). Дальнейшая модификация композитного аэрогеля $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@C\text{-CNT/CCS}$ 1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтороктилтриэтоксисилоном (ФАС) путем взаимодействия –ОН групп $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ с ФАС с получением F- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ придавала супергидрофобные свойства и повышенную устойчивость к деформации в различных средах, таких как кислый раствор (pH 1), щелочной раствор (pH 13), ледяная вода (0 °C) и горячая вода (60 °C).

Сообщалось о других композитах на основе криогелей [45], ксерогелей [46] и органогелей [47] с добавлением нанолитов MXene. Все они являются производными гидрогелей, однако изготавливаются в разных условиях, что может существенно повлиять на свойства конечного 3D-композита. Например, для синтеза ксерогелей не требуются сверхкритические условия, такие как сушка вымораживанием, используемая при синтезе аэрогелей, в то время как ксеро-, так и аэрогели имеют более высокую удельную поверхность, чем гидрогели.

Возможность создания композитов MXene во многом зависит от состава и свойств нанолитов MXene, например, наличия поверхностных функциональных групп (–OH, –O, –Cl и –F), определяющих их гидрофильность и агрегацию, что предотвращает образование однородный гель. Другим ограничением является потенциальное окисление и гидролиз нанолитов MXene [35, 48]. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы выяснить роль, которую эти факторы играют в производстве и свойствах композитов MXene.

2. СВОЙСТВА $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/3\text{D}$ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

Поскольку химия поверхности MXene определяется их синтезом, электрические свойства композитов с добавлением MXene также зависят от синтеза MXene. Чтобы продемонстрировать это, Матис с коллегами сначала промывали MAX фазу Ti_3AlC_2 HCl для удаления интерметаллических примесей, а затем травили оксид алюминия смесью HF/HCl с дальнейшим расслаиванием $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ в различных объемах водного LiCl [22]. Сообщалось, что однослойные пленки $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, полученные расслаиванием в

350 мл воды, показали более высокую электропроводность (~20 кСм/см), тогда как с увеличением объема воды до 700–1050 мл проводимость снижалась до 12 кСм/см. Эти значения выше, чем для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, полученного методом MILD (электропроводность ~7 кСм/см) [49, 50]. Кроме того, размер и форма чешуек расслоившегося MXene также играют значительную роль в их электрических свойствах. Например, с помощью кондуктивной атомно-силовой микроскопии Ли и Чжан [51] продемонстрировали, что волокна аэрогеля $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene обладают высокой проводимостью до 100 См/см, что значительно превосходит известные аэрогелевые материалы (включая монолиты, волокна и пленки аэрогеля) за счет металлоподобных проводящих свойства MXene.

Трехмерная пористая структура аэрогелей и гидрогелей в сочетании с высокой электропроводностью $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ позволяет использовать композиты для хранения и преобразования энергии, а также для защиты от электромагнитных помех. Несмотря на то, что электропроводность композита MXene-аэрогель или гидрогель ниже, чем у чистого MXene, архитектура и специфические свойства композитов могут расширить их использование в гибких носимых устройствах, интеллектуальных тканях и портативном оборудовании. Сан и др. изготовили композиты $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@$ полистирол (ПС) путем электростатической сборки катионных наносфер полистирола (ПС) и отрицательно заряженных нанолитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ в различных концентрациях [52]. Результаты показывают, что электропроводность полученных композитов увеличивается с увеличением содержания MXene, который образует высокоэффективную проводящую сетку.

Наряду с превосходными электрическими свойствами $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ обладает высокой механической прочностью и эластичностью. Предел прочности многослойной пленки $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene составляет ~560 МПа [53], а модуль Юнга монослоя $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ равен 0,33 ТПа [54]. Механические свойства MXene-содержащих аэро- и гидрогелей существенно зависят от механических свойств MXene. Ма и др. продемонстрировали, что композитный аэрогель $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{rGO}$ выдерживает деформационные нагрузки более 60% по сравнению с первичным аэрогелем [55]. В то же время слоистая структура и металлическая проводимость $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ позволили обеспечить высокую чувствительность к внешним сжимающим силам, т.е. снизить электрическое сопротивление за счет сжатия нанолитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Этот эффект в сочетании с высокой удельной поверхностью открывает более широкие перспективы для этих материалов в качестве датчиков растяжения/сжатия.

3. ПРИМЕНЕНИЕ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/3\text{D}$ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ В ОЧИСТКЕ ВОДЫ

3D-аэрогели и гидрогели с развитой пористостью обладают высокой адсорбционной способностью, что позволяет использовать их для удаления органи-

ческих загрязнителей и ионов тяжелых металлов из сточных вод [56, 57]. Использование MXene в экологических целях возможно благодаря их структуре, гидрофильной природе, а также наличию активных адсорбционных центров и ионообменных характеристик. Некоторые результаты использования $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene и их композитов для очистки воды представлены в таблице 1.

Шахзад и др. обнаружили, что 3D-структурированные аэрогелевые композиты берлинской лазури/MXene ($\text{BL}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$) в форме сфер обладают более высокой сорбционной способностью Cs^+ (315,9 мг/г) по сравнению с чистыми адсорбентами $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ и берлинской лазурью (92,4 и 167,9 мг/г соответственно) [58]. Наличие кислородсодержащих функциональных групп в MXene не только облегчает электростатические взаимодействия с Fe^{3+} в берлинской лазури

при формировании сфер аэрогеля, но и способствует адсорбции катионов по механизму ионного обмена между $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}^+$ и Cs^+ . Важно отметить, что $\text{BL}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ проявляет отличную селективность по отношению к ионам цезия (до 99%) даже в присутствии ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , несмотря на то, что их гидратные радиусы (3,6, 3,3, 4,1 и 4,25 Å соответственно) аналогичны радиусу Cs^+ (3,25 Å). Полученный композит $\text{BL}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ демонстрирует дополнительные преимущества: с одной стороны, 2D-слои MXene создают дополнительные места для сорбции ионов цезия за счет их функциональных групп, с другой стороны, они положительно влияют на механические свойства композита, расширяя возможности их практического применения, включая очистку морской воды.

Таблица 1. Применение $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ композитов в очистке воды

Композит	Поллютант	Эффективность в %* или мг/г**	Ключевые параметры	Ссылка
$\text{BL}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ аэрогель сферы	$\text{Cs}(\text{I})$	315,9 мг/г	Cs^+ с концентрацией 10 мг/л при 25 °C в пробирке и перемешивали при 150 об/мин при добавлении адсорбента 2 г/л	[58]
Полиимид/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ аэрогель	масло	95,4%	Этот гибридный аэрогель может быстро отделить хлороформ, соевое масло и жидкий парафин из системы вода-нефть. Он также показал высокую способность поглощать различные органические жидкости, примерно в 58 раз превышающую их собственный вес.	[59]
Чистый $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$	$\text{Cs}(\text{I})$	148 мг/г	MXene продемонстрировал выдающуюся адсорбционную способность (148 мг/г) при концентрациях адсорбента и адсорбата 5 и 2 мг/л соответственно, в условиях нейтрального pH 7.	[60]
Модифицированный углеродом $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$	$\text{U}(\text{VI})$ $\text{Eu}(\text{III})$	344,8 мг/г 97,1 мг/г	MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ с карбоксильными группами (TCCN) демонстрирует превосходную способность к удалению $\text{U}(\text{VI})$ и $\text{Eu}(\text{III})$, о чем свидетельствует сверхбыстрая кинетика адсорбции (3 мин), высокая максимальная адсорбционная способность (344,8 мг/г для U и 97,1 мг/г для Eu) и высокий процент удаления радионуклидов из искусственных подземных вод (>90%).	[61]
Сферы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ ядро-оболочка с натрий альгинатом	$\text{Hg}(\text{II})$	932,8 мг/г	В типичном периодическом процессе адсорбции адсорбент добавляли в 30 мл раствора Hg^{2+} в концентрации 25 частей на миллион (pH ~ 6,0) и перемешивали со скоростью 180 об/мин при 298 К в течение 24 часов.	[62]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ /альгинат композит	$\text{Pb}(\text{II})$ $\text{Cu}(\text{II})$	382,7 мг/г 87,6 мг/г	Совокупные преимущества высокой адсорбционной способности и короткого времени равновесия позволяют композитам MXene/альгинат достигать максимальной адсорбционной способности по Pb^{2+} и Cu^{2+} при 382,7 и 87,6 мг/г соответственно и достигать адсорбционного равновесия за 15 мин.	[63]
$\text{Na-Ti}_2\text{CT}_x$ листы	$\text{Cd}(\text{II})$	326 мг/г	Эксперименты по периодической адсорбции проводили в течение 24 ч при комнатной температуре в растворах с соответствующими pH и концентрации адсорбента 0,33 мг/мл.	[64]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	ТЦ ЦФ БФА РБ	66,3% 41,8% 63,6% 92,1%	Фотокаталитическая эффективность разложения образцов родамина Б (РБ), тетрациклина (ТЦ), ципрофлоксацина (ЦФ) и бисфенола А (БФА) была протестирована при освещении видимым светом (>400 нм) с помощью ксеноновой лампы мощностью 300 Вт при использовании 60 мг фотокатализатора.	[65]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ /меламин аэрогель	МС КК	357 мг/г 648 мг/г	В экспериментах по изотерме адсорбции изотермы адсорбции метиленового синего (МС) и конго красного (КК) на композите измеряли при pH 11 и 6 соответственно, при 303, 318 и 333 К путем изменения концентрации исходного раствора (MB: 3–100 мг, CR: 3–200 мг/л)	[66]
ZIF-67/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ дубильная кислота-целлюлоза аэрогель	ТБФА	99,8%	0,1 г аэрогелей ZIF-67/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ добавляли в химический стакан, содержащий раствор Тетрабромфенол А (ТБФА) (40 мг/л, 50 мл), и оставляли при комнатной температуре на 6 часов.	[67]
$\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ /полиакриламид гидрогель	4-НФ	100%	10 мг NaBH_4 добавляли в 3,0 мл раствора 4-нитрофенол (4-НФ) (0,2 мМ). После добавления 1,0 мг катализатора временную эволюцию регистрировали методом УФ-ВИД в диапазоне сканирования 250–550 нм.	[68]

Примечание: * – % – эффективность разделения/деградации;

** – мг/г – максимальная сорбционная емкость.

В другом применении [59] аэрогели $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /полиимид показали высокую адсорбционную способность по отношению к хлороформу, соевому маслу и жидкому парафину в водно-органических системах. Улучшенные механические свойства и гидрофобность композитных аэрогелей позволили повторно использовать их до 10 циклов адсорбции для эффективного отделения нефти от воды. Водородные связи между цепями полиимида и нанолитами $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene способствовали образованию прочной сетки эластичного аэрогеля.

Также MXene можно использовать в качестве со-катализаторов разложения органических загрязнителей. Высокая подвижность электронов позволяет быстро перестраивать электроны на поверхности катализатора, что приводит к повышению каталитической эффективности. Имобилизация наночастиц и ионов благородных металлов улучшает каталитические свойства композита на основе MXene, но нестабильность, агрегация и окисление композитов наночастиц/ионы MXene-металла в воде ограничивают их применение. Ли и др. приготовили стабилизированный композит гидрогеля $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /полиакриламид (ПАМ) для каталитического разложения 4-нитрофенола NaBH_4 [68]. В этом композите медь служит катализатором, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ – средой для переноса электронов, а пористый каркас ПАМ – адсорбентом для повышения эффективности катализатора. 1 мг полученного макропористого гидрогеля $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /ПАМ каталитически разлагает 3 мл 0,2 мМ 4-нитрофенола в течение 4 мин с расчетной константой скорости реакции псевдопервого порядка (k) $0,754 \text{ мин}^{-1}$. Было обнаружено, что k для гидрогеля $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /ПАМ выше, чем для чистого $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($0,383 \text{ мин}^{-1}$) и других композитов на основе меди, таких как Cu/BN ($0,692 \text{ мин}^{-1}$) и Cu/SiO_2 ($0,558 \text{ мин}^{-1}$) [69]. При этом после пяти циклов разложения 4-нитрофенола сохранялось почти 90% исходной активности катализатора.

Ван и др. имобилизировал фотокатализатор ZIF-67/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ в аэрогель с 3D-структурой на основе дубильной кислоты (ДК) и целлюлозных нановолокон (CNF) для деградации тетрабромбисфенола А (ТББПА) под воздействием видимого света. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ использовался не только в качестве матрицы для закрепления ZIF-67, но и в качестве со-фотокатализатора, способствующего разделению фотогенерированных электронов и дырок. Измеренная запрещенная зона ZIF-67/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ составила 2,35 эВ, что почти вдвое ниже, чем у чистого ZIF-67 (4,3 эВ). Фотокаталитическое разложение ТББПА при pH 10 в присутствии оксианиона SO_5^{2-} аэрогелем ZIF-67/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ достигало 99,8% за 10 мин с $k = 0,6840 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, что выше, чем у других композитов на основе ZIF, таких как $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ ($0,1103 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) [70] и $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZIF-8}/\text{AgBr}$ ($0,01171 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) [71]. После пяти циклов фотокатализа эффективность материала осталась высокой ~91,5% от исходного значения.

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/3D гидрогели и аэрогели широко используются в качестве перспективных материалов для адсорбции загрязняющих органических веществ, а также ионы тяжелых металлов, фотокаталитическом разложении загрязняющих веществ, электрокаталитических датчиках загрязняющих веществ, а также в антибактериальных/антимикробных исследованиях. Детальный анализ адсорбции с помощью $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/3D гидрогели и аэрогели позволяет сделать вывод что механизмы поверхностного комплексообразования и ионного обмена, известные как химические взаимодействия, демонстрируют более сильные силы притяжения между различными загрязнителями и активными центрами связывания адсорбентов. Поверхностное комплексообразование включает активные центры связывания загрязняющих веществ и поверхностные функциональные группы, присутствующие на адсорбентах. Ключевую роль играет механизм ионного обмена, когда растворенные ионы загрязняющих веществ, в том числе ионы металлов и радиоактивные ионы/нуклиды, обмениваются в водной среде с одноименно заряженными ионами адсорбентов. Так, например, в работе Ин и коллег [72] подробно описана адсорбция Cr^{+6} на $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, начиная с естественного взаимодействия иона Cr^{+6} с –ОН группами, последующей модификацией и переходом Cr^{+6} до Cr^{+3} , а затем соосаждением $\text{Cr}(\text{OH})_3$ на внешнем слое. Этот процесс показал широкую эффективность удаления, достигая 250 мг/г при концентрации ионов водорода 5,0, в сравнении с $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$, где было достигнуто 225 мг/г при той же концентрации ионов водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растущий интерес к MXenes, вызванный их уникальным сочетанием электрических, механических и оптических свойств, стимулировал всплеск исследований по многофункциональному применению этого класса материалов. Однако присущие им проблемы, такие как нестабильность, агрегация и наличие смешанных функциональных групп, ограничивают плавную интеграцию MXenes в современные технологии. Чтобы преодолеть эти ограничения и максимизировать преимущества MXenes, были исследованы композитные подходы, объединяющие MXenes с другими материалами. Это не только сводит к минимуму некоторые недостатки, но также приносит новые функции и преимущества в свойства, обеспечиваемые матричными материалами. Тщательный анализ выбранных композитов гидро- или аэрогеля MXene/3D в этом обзоре раскрывает их потенциал, сопровождающийся присущими ему проблемами в различных приложениях. Решающими факторами, влияющими на контроль гелеобразования MXene и регуляцию свойств композита, являются взаимодействия между MXenes и матрицами, которые в первую очередь характеризуются слабыми электростатическими силами и силами Ван-дер-Ваальса. Кроме того, тип и количество функциональных групп MXene иг-

рают решающую роль в определении его свойств, включая электропроводность, вязкость коллоидного раствора, механическую прочность и сорбционную способность. Это подчеркивает острую необходимость разработки надежных методов функционализации поверхности MXene для точного контроля типа и количества функциональных групп. В отличие от многих других 2D-наноматериалов, постепенное окисление MXenes на воздухе остается серьезной проблемой при создании 3D-аэрогелей; таким образом, разработка или обработка антиоксидантными веществами в композитах гидро- или аэрогеля MXene/3D становится необходимостью. Несмотря на более чем 30 различных типов MXenes, в большинстве существующих систем используется $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, представитель семейства MXene с наивысшим уровнем зрелости с точки зрения синтеза и свойств. Несомненно, существует множество возможностей использования широкого спектра MXenes на основе карбидов и нитридов для дальнейшего повышения структурной стабильности и желаемых свойств гидро- и аэрогелей для многофункционального применения. В то же время необходима оптимизация процессов создания гидро- или аэрогелевых композитов MXene/3D для контроля их состава, функционализации интерфейса и наличия достаточных мест сшивки. Фундаментальные исследования MXenes имеют решающее значение для продвижения разработки композитов на основе MXenes. В дополнение к этим аспектам, несколько ключевых моментов требуют пристального внимания в будущих исследованиях, чтобы раскрыть весь потенциал гидро- и аэрогелевых композитов MXene. Во-первых, (i) необходимо всестороннее исследование влияния физических и химических свойств MXenes на конечные трехмерные композиты. Это включает в себя расшифровку сложных взаимосвязей структура-свойство, чтобы адаптировать композиты для конкретных применений. Во-вторых, (ii) крайне важно провести исчерпывающее исследование параметров синтеза MXene и их сложной корреляции со свойствами гидро/аэрогеля. Это более глубокое понимание позволит исследователям осуществлять контроль над свойствами, тем самым очерчивая потенциальные области применения. Углубляясь в область процесса синтеза, (iii) изучение механизмов, управляющих взаимодействием MXene с мономерами во время полимеризации, становится критическим рубежом. Это исследование обещает дать представление о точной настройке желаемых свойств композитов, предлагая тонкое понимание сложного взаимодействия на этапе синтеза. Наконец, (iv) разработка надежных и селективных методов функционализации поверхности MXene должна оставаться в центре внимания. Достижение высокой степени контроля над типом и количеством поверхностных функциональных групп является ключом к улучшению свойств и расширению применения MXenes в композитах гидрогеля/аэрогеля.

По мере того как гидро- и аэрогелевые композиты на основе MXene выходят за пределы лабораторной стадии, императив смещается в сторону масштабируемости и устойчивости производственных процессов. Будущие исследования должны быть направлены на оптимизацию и упрощение энергоемких и трудоемких процессов подготовки, возможно, с помощью инновационных методов, таких как 3D-печать. Поддержание структурной целостности и превосходных механических характеристик при масштабировании производства имеет первостепенное значение. В заключение отметим, что будущая траектория развития гидро- или аэрогелевых композитов MXene/3D представляет собой захватывающий рубеж в науке о материалах. Решение обозначенных приоритетов исследований не только устраним существующие проблемы, но и проложит путь к революционным прорывам, в конечном итоге реализуя весь потенциал гидро- и аэрогелевых композитов на основе MXene. Ожидаемое возобновление интереса в сочетании с целенаправленными исследовательскими усилиями может открыть новую эру индивидуальных и высокоэффективных материалов, которые будут применяться в различных технологических областях.

Данная работа была выполнена в рамках реализации проекта грантового финансирования АР13067739, финансируемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования РК.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. United States. – 2004. – Vol. 306. – No. 5696. – P. 666–669.
2. Manzeli S. et al. 2D transition metal dichalcogenides // Nat. Rev. Mater. – 2017. – Vol. 2. – No. 8. – P. 17033.
3. Naseri A. et al. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for solar hydrogen generation: recent advances and future development directions // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry. – 2017. – Vol. 5. – No. 45. – P. 23406–23433.
4. Xu Y. et al. Recent progress in black phosphorus and black-phosphorus-analogue materials: properties, synthesis and applications // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry. – 2019. – Vol. 11. – No. 31. – P. 14491–14527.
5. Lei W. et al. Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization // Nat. Commun. England. – 2015. – Vol. 6. – P. 8849.
6. Tan C. et al. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117. – No. 9. – P. 6225–6331.
7. Naguib M. et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 // Adv. Mater. Germany. – 2011. – Vol. 23. – No. 37. – P. 4248–4253.
8. Naguib M. et al. Two-Dimensional Transition Metal Carbides // ACS Nano. American Chemical Society. – 2012. – Vol. 6. – No. 2. – P. 1322–1331.

9. Ghidui M. et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance // *Nature*. – 2014. – Vol. 516. – No. 7529. – P. 78–81.
10. Naguib M. et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials // *Adv. Mater. Germany*. – 2014. – Vol. 26. – No. 7. – P. 992–1005.
11. Anasori B., Gogotsi Y. MXenes: trends, growth, and future directions // *Graphene 2D Mater.* – 2022. – Vol. 7. – No. 3. – P. 75–79.
12. Soundiraraju B., George B.K. Two-Dimensional Titanium Nitride (Ti_2N) MXene: Synthesis, Characterization, and Potential Application as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate // *ACS Nano, United States*. – 2017. – Vol. 11. – No. 9. – P. 8892–8900.
13. VahidMohammadi A., Rosen J., Gogotsi Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes) // *Science, United States*. – 2021. – Vol. 372. – No. 6547.
14. Dong Y. et al. Metallic MXenes: A new family of materials for flexible triboelectric nanogenerators // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 44. – P. 103–110.
15. Yang J. et al. MXene-Based Composites: Synthesis and Applications in Rechargeable Batteries and Supercapacitors // *Adv. Mater. Interfaces*. – 2019. – Vol. 6. – No. 8. – P. 1802004.
16. Zhan X. et al. MXene and MXene-based composites: Synthesis, properties and environment-related applications // *Nanoscale Horizons, Royal Society of Chemistry*. – 2020. – Vol. 5. – No. 2. – P. 235–258.
17. Wang Z. et al. Recent advances in MXenes composites for electromagnetic interference shielding and microwave absorption // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2020. – Vol. 136. – P. 105956.
18. Mashtalir O. et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides // *Nat. Commun, England*. – 2013. – Vol. 4. – P. 1716.
19. Anasori B., Lukatskaya M.R., Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage // *Nat. Rev. Mater.* – 2017. – Vol. 2. – No. 2. – P. 16098.
20. Kamysbayev V. et al. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes // *Science, United States*. – 2020. – Vol. 369. – No. 6506. – P. 979–983.
21. Meshkian R. et al. Theoretical stability and materials synthesis of a chemically ordered MAX phase, $\text{Mo}_2\text{ScAlC}_2$, and its two-dimensional derivate Mo_2ScC_2 MXene // *Acta Mater.* – 2017. – Vol. 125. – P. 476–480.
22. Mathis T.S. et al. Modified MAX Phase Synthesis for Environmentally Stable and Highly Conductive Ti_3C_2 MXene // *ACS Nano*. – 2021. – Vol. 15. – No. 4. – P. 6420–6429.
23. Lukatskaya M.R. et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide // *Science, United States*. – 2013. – Vol. 341. – No. 6153. – P. 1502–1505.
24. Riazhi H. et al. Ti_3C_2 MXene-polymer nanocomposites and their applications // *J. Mater. Chem. A, Royal Society of Chemistry*. – 2021. – Vol. 9. – No. 13. – P. 8051–8098.
25. Carey M., Barsoum M.W. MXene polymer nanocomposites: a review // *Mater. Today Adv. Elsevier Ltd*. – 2021. – Vol. 9. – P. 100120.
26. Verger L. et al. MXenes: An Introduction of Their Synthesis, Select Properties, and Applications // *Trends Chem. Elsevier Inc*. – 2019. – Vol. 1. – No. 7. – P. 656–669.
27. Hu A. et al. One-step synthesis for cations intercalation of two-dimensional carbide crystal Ti_3C_2 MXene // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 505. – P. 144538.
28. Lim K.R.G. et al. Fundamentals of MXene synthesis // *Nat. Synth.* – 2022. – Vol. 1. – No. 8. – P. 601–614.
29. Shayesteh Zeraati A. et al. Improved synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXenes resulting in exceptional electrical conductivity, high synthesis yield, and enhanced capacitance // *Nano-scale, The Royal Society of Chemistry*. – 2021. – Vol. 13. – No. 6. – P. 3572–3580.
30. Alhabeab M. et al. Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene) // *Chem. Mater. American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 29. – No. 18. – P. 7633–7644.
31. Zhao X., Radovic M., Green M.J. Synthesizing MXene Nanosheets by Water-free Etching // *Chem.* – 2020. – Vol. 6. – No. 3. – P. 544–546.
32. Natu V. et al. 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Synthesized by Water-free Etching of Ti_3AlC_2 in Polar Organic Solvents // *Chem.* – 2020. – Vol. 6. – No. 3. – P. 616–630.
33. Sun W. et al. Electrochemical etching of Ti_2AlC to Ti_2CT_x (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution // *J. Mater. Chem. A, The Royal Society of Chemistry*. – 2017. – Vol. 5. – No. 41. – P. 21663–21668.
34. Li T. et al. Fluorine-Free Synthesis of High-Purity $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}=\text{OH}, \text{O}$) via Alkali Treatment // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Germany*. – 2018. – Vol. 57. – No. 21. – P. 6115–6119.
35. Huang S., Mochalin V.N. Understanding Chemistry of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Carbonitrides (MXenes) with Gas Analysis // *ACS Nano, American Chemical Society* – 2020. – Vol. 14. – No. 8. – P. 10251–10257.
36. Maleski K., Mochalin V., Gogotsi Y. Dispersions of Two-Dimensional Titanium Carbide MXene in Organic Solvents // *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29.
37. Jawaid A. et al. Halogen Etch of Ti_3AlC_2 MAX Phase for MXene Fabrication. // *ACS Nano, United States*. – 2021. – Vol. 15. – No. 2. – P. 2771–2777.
38. Li Y. et al. A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte // *Nat. Mater, England*. – 2020. – Vol. 19. – No. 8. – P. 894–899.
39. Wang Q. et al. Modified $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) nanosheet-catalyzed self-assembled, anti-aggregated, ultra-stretchable, conductive hydrogels for wearable bioelectronics // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 401. – P. 126129.
40. Ge G. et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-Activated Fast Gelation of Stretchable and Self-Healing Hydrogels: A Molecular Approach // *ACS Nano*. – 2021. – Vol. 15. – No. 2. – P. 2698–2706.
41. Zhang Y.-Z. et al. MXenes stretch hydrogel sensor performance to new limits // *Sci. Adv.* – 2018. – Vol. 4. – No. 6. – P. eaat0098.
42. Orangi J. et al. Conductive and highly compressible MXene aerogels with ordered microstructures as high-capacity electrodes for Li-ion capacitors // *Mater. Today Adv.* – 2021. – Vol. 9. – P. 100135.
43. Bian R. et al. Ultralight MXene-based aerogels with high electromagnetic interference shielding performance // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – Vol. 7. – No. 3. – P. 474–478.
44. Yang Z. et al. Superhydrophobic MXene@carboxylated carbon nanotubes/carboxymethyl chitosan aerogel for

- piezoresistive pressure sensor // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 425. – P. 130462.
45. Ye G. et al. Mussel-inspired conductive Ti_2C -cryogel promotes functional maturation of cardiomyocytes and enhances repair of myocardial infarction // *Theranostics*. Australia. – 2020. – Vol. 10. – No. 5. – P. 2047–2066.
46. Wychowanec J.K. et al. Unique cellular network formation guided by heterostructures based on reduced graphene oxide – $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene hydrogels // *Acta Biomater.* – 2020. – Vol. 115. – P. 104–115.
47. Deng Y. et al. Fast Gelation of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene Initiated by Metal Ions // *Adv. Mater.* – 2019. – Vol. 31. – No. 43. – P. 1902432.
48. Huang S. et al. Understanding the effect of sodium polyphosphate on improving the chemical stability of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene in water // *J. Mater. Chem. A*. The Royal Society of Chemistry. – 2022. – Vol. 10. – No. 41. – P. 22016–22024.
49. Sang X. et al. Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$) MXene // *ACS Nano*. United States. – 2016. – Vol. 10. – No. 10. – P. 9193–9200.
50. Dillon A.D. et al. Highly Conductive Optical Quality Solution-Processed Films of 2D Titanium Carbide // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – Vol. 26. – No. 23. – P. 4162–4168.
51. Li Y., Zhang X. Electrically Conductive, Optically Responsive, and Highly Oriented $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene Aerogel Fibers // *Adv. Funct. Mater.* – 2022. – Vol. 32. – No. 4. – P. 2107767.
52. Sun R. et al. Highly Conductive Transition Metal Carbide/Carbonitride(MXene)/polystyrene Nanocomposites Fabricated by Electrostatic Assembly for Highly Efficient Electromagnetic Interference Shielding // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – Vol. 27. – No. 45. – P. 1702807.
53. Zhang J. et al. Scalable Manufacturing of Free-Standing, Strong $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene Films with Outstanding Conductivity // *Adv. Mater. Germany.* – 2020. – Vol. 32. – No. 23. – P. e2001093.
54. Lipatov A. et al. High electrical conductivity and breakdown current density of individual monolayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene flakes // *Matter.* – 2021. – Vol. 4. – No. 4. – P. 1413–1427.
55. Ma Y. et al. 3D Synergistical MXene/Reduced Graphene Oxide Aerogel for a Piezoresistive Sensor // *ACS Nano*. United States. – 2018. – Vol. 12. – No. 4. – P. 3209–3216.
56. Zhao S. et al. Additive manufacturing of silica aerogels // *Nature.* – 2020. – Vol. 584. – No. 7821. – P. 387–392.
57. Sun J.-Y. et al. Highly stretchable and tough hydrogels // *Nature*. England. – 2012. – Vol. 489. – No. 7414. – P. 133–136.
58. Shahzad A. et al. Highly effective prussian blue-coated MXene aerogel spheres for selective removal of cesium ions // *J. Nucl. Mater.* – 2020. – Vol. 539. – P. 152277.
59. Wang N.-N. et al. Robust, Lightweight, Hydrophobic, and Fire-Retarded Polyimide/MXene Aerogels for Effective Oil/Water Separation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019. – Vol. 11. – No. 43. – P. 40512–40523.
60. Jun B.-M. et al. Selective adsorption of Cs^+ by MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$) from model low-level radioactive wastewater // *Nucl. Eng. Technol.* – 2020. – Vol. 52. – No. 6. – P. 1201–1207.
61. Zhang P. et al. Effective removal of U(VI) and Eu(III) by carboxyl functionalized MXene nanosheets // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – Vol. 396. – P. 122731.
62. Shahzad A. et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene core-shell spheres for ultrahigh removal of mercuric ions // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol. 368. – P. 400–408.
63. Dong Y. et al. MXene/alginate composites for lead and copper ion removal from aqueous solutions // *RSC Adv.* – 2019. – Vol. 9. – No. 50. – P. 29015–29022.
64. Shahzad A. et al. Exfoliation of Titanium Aluminum Carbide (211 MAX Phase) to Form Nanofibers and Two-Dimensional Nanosheets and Their Application in Aqueous-Phase Cadmium Sequestration // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019. – Vol. 11. – No. 21. – P. 19156–19166.
65. Wu Z. et al. MXene Ti_3C_2 derived Z-scheme photocatalyst of graphene layers anchored $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for visible light photocatalytic degradation of refractory organic pollutants // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 394. – P. 124921.
66. Wang X. et al. Adsorption of methylene blue and Congo red from aqueous solution on 3D MXene/carbon foam hybrid aerogels: A study by experimental and statistical physics modeling // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2023. – Vol. 11. – No. 1. – P. 109206.
67. Wang Y. et al. Ternary ZIF-67/MXene/CNF aerogels for enhanced photocatalytic TBBPA degradation via peroxy-monosulfate activation // *Carbohydr. Polym.* – 2022. – Vol. 298. – P. 120100.
68. Li X. et al. Simple synthesis of copper/MXene/polyacrylamide hydrogel catalyst for 4-nitrophenol reduction // *Mater. Lett.* – 2022. – Vol. 324. – P. 132705.
69. Jiang J. et al. Hollow porous Cu particles from silica-encapsulated Cu_2O nanoparticle aggregates effectively catalyze 4-nitrophenol reduction // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry. – 2017. – Vol. 9. – No. 11. – P. 3873–3880.
70. Chen M. et al. Enhanced degradation of tetrabromobisphenol A by magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ composites as a heterogeneous Fenton-like catalyst // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 413. – P. 127539.
71. Zheng W. et al. The $\text{g-C}_3\text{N}_4$ modified by AgBr and ZIF-8 adsorption-photocatalysis synergistic degradation of bisphenol A // *Res. Chem. Intermed.* – 2021. Vol. 47. – No. 4. – P. 1471–1487.
72. Ying Y. et al. Two-Dimensional Titanium Carbide for Efficiently Reductive Removal of Highly Toxic Chromium(VI) from Water // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society. – 2015. – Vol. 7. – No. 3. – P. 1795–1803.

СУ ТАЗАЛАУ ҮШІН $Ti_3C_2T_x/3D$ ҚҰРЫЛЫМДЫ КОМПОЗИТТЕРДІ СИНТЕЗІ,
ПАРАМЕТРЛЕРІ ЖӘНЕ ҚОЛДАНУ – ШАҒЫН ШОЛУ

Әлжан Байменов^{1*}, Шыңғыс Дауылбаев^{1,2}, Әлия Сатаева¹, Арманбек Нұршәріп¹, Жақпар Жандосов³

¹ Ұлттық зертхана Астана, Назарбаев Университеті, Астана, Қазақстан

² Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

³ Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: alzhan.baimenov@nu.edu.kz

MXene деп аталатын екі өлшемді (2D) өтпелі металл карбидтері/нитридтері, әсіресе $Ti_3C_2T_x$ және полимерлі гидрогельдер немесе аэрогельдер сияқты үш өлшемді (3D) құрылымдар биомедицинада, суда қолдану үшін тиімді қасиеттері бар, әрқайсысы өз алдына перспективалы жүйелер болып табылады. тазарту, электронды құрылғылар мен батареялар. MXene-ді гидрогельдермен немесе аэрогельдермен біріктіру олардың жеке қасиеттерін одан әрі жақсартып алады және жаңа сипаттамалар береді. Ол сонымен қатар MXene химиялық тұрақтылығын айтарлықтай жақсартып алады, бұл қазіргі уақытта оларды кеңінен қолданудың негізгі шектеуші факторларының бірі болып табылады. Бұл мақалада біз $Ti_3C_2T_x$ MXene/3D гидрогель және аэрогель композиттерін өндірудің кейбір репрезентативті әдістері мен қасиеттерін, сондай-ақ суды тазарту үшін осы композиттердің таңдалған қолданбаларын қарастырамыз.

Түйін сөздер: $Ti_3C_2T_x$; макрокеуекті полимер; композициялық материалдар; суды тазарту.

SYNTHESIS, PARAMETERS AND APPLICATION OF $Ti_3C_2T_x/3D$ STRUCTURED COMPOSITES
FOR WATER PURIFICATION – A MINI REVIEW

Alzhan Baimenov^{1*}, Chingis Daulbayev^{1,2}, Aliya Satayeva¹, Armanbek Nursharip¹, Jakpar Jandosov³

¹ National Laboratory Astana, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

² Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

³ Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

* E-mail for contacts: alzhan.baimenov@nu.edu.kz

Two-dimensional (2D) transition metal carbides/nitrides called MXenes, particularly $Ti_3C_2T_x$, and three-dimensional (3D) structures such as polymer hydrogels or aerogels are promising systems, each in its own right, with advantageous properties for applications in biomedicine, water purification, electronic devices and batteries. Combining MXene with hydrogels or aerogels can further improve their individual properties and impart new characteristics. It could also significantly improve the chemical stability of MXenes, which is currently one of the main limiting factors for their widespread use. In this article, we review some representative fabrication methods and properties of $Ti_3C_2T_x$ MXene/3D hydrogel and aerogel composites, as well as selected applications of these composites for water purification.

Keywords: $Ti_3C_2T_x$; macroporous polymer; composite materials; water purification.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-58-66>

УДК 620.179.1

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФАЗИРОВАННЫХ РЕШЕТОК ПРИ ОБСЛЕДОВАНИИ ТРУБОПРОВОДОВ РЕАКТОРА ВВР-К

О. В. Тиванова*, Е. Л. Ермаков, Н. М. Акылбек

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

** E-mail для контактов: oksana.tivanova@mail.ru*

Первый контур атомного исследовательского реактора ВВР-К состоит из большого количества аустенитных сварных соединений различной конфигурации. Такие сварные швы демонстрируют анизотропные и неоднородные структуры с удлиненными зернами, которые могут затруднить интерпретацию данных радиографического и ультразвукового контроля. Особую настороженность вызывает корневая часть сварного шва, находящаяся под постоянным воздействием движущейся обессоленной воды, механических и термических нагрузок, которые могут вызвать возникновение и распространение трещин и эрозионных процессов. В настоящей работе рассматривается комплексный подход к исследованию дефектов аустенитных сварных соединений первого контура реактора ВВР-К, введенного эксплуатацию в 1967 г. Небольшие габаритные размеры, сложная конфигурация трубопровода, односторонний доступ, неизвестная форма шва не позволяет применять стандартизированные процедуры испытаний. Данные радиографического контроля показали наличие невыраженных протяженных несплошностей, похожих на непровары или несплавления. Для повышения надежности и экономичности контроля кольцевых сварных швов рассмотрено применение ультразвукового контроля линейной решеткой. Исследование заключалось в выборе оптимальных режимов сканирования, получения набора акустических изображений дефектов сварных соединений контрольных образцов с использованием 16-элементной ультразвуковой линейной решетки. Практическое апробирование проведено на аустенитных сварных соединениях трубопроводов ВВР-К с неметаллическим покрытием. Основные проблемы контроля трубопровода, требующие дальнейшей доработки, заключались в не высокой скорости сканирования, невозможности использования встроенной модели шва для интерпретации и определение истинных размеров дефектов. В целом, полученные в работе результаты показали достаточно хорошую выявляемость корневых дефектов и оценку их условных размеров с применением технологии фазированных решеток.

Ключевые слова: *ультразвуковой контроль, радиография, сварной шов, аустенит, технология фазированных решеток, реактор ВВР-К.*

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие цифровых технологий за последнее десятилетие, послужило толчком к созданию нового поколения оборудования неразрушающего контроля, направленного на цифровую визуализацию внутренней макроструктуры материала с помощью цифровой обработки множества первичных сигналов. Наиболее перспективным методом рассматривается применение ультразвуковых приборов на фазированных решетках в комплексе с традиционными методами неразрушающего контроля и диагностики зон концентрации напряжений. Наиболее распространенной и стандартизированной [1, 2] классической технологией формирования поля излучения-приема фазированной решетки, а также формирования акустического изображения является применение различных законов задержки, основанной на выборе фокусировки по пути, смещению или глубине, которые позволяют повысить разрешение и более точно определить информационные параметры дефектов в целевой области сканирования. Экспериментальные данные [3] продемонстрировали, что погрешность определения размеров компактных дефектов (угловых высотой 1–3 мм и цилиндрических диаметром 1–2,5 мм) фазированной линейной решет-

кой с технологией законов фокусировки меньше в три и более раза, чем при использовании традиционного эхо-импульсного метода. Цифровое акустическое изображение отражателя при использовании технологии фазированной решетки более наглядно показывает тип дефекта. При правильной настройке параметров контроля технология ультразвуковой фазированной решетки обеспечивает высокую достоверность выявления и достаточно высокую точность определения размеров внутренних дефектов типа несплошностей. Наряду с этим, имеется ряд недостатков, особенно при контроле толстостенных изделий, которые заключаются в ухудшении разрешающей способности при удалении от линии фокусировки.

В настоящее время развиваются цифровые сложные алгоритмы сбора и реконструкции изображений: фокусируемой синтезируемой апертуры (SAFT – Synthetic Aperture Focusing Technique), метод общей фокусировки (TFM – Total Focusing Technique), позволяющий правильно интерпретировать данные, полученные методом полноматричного захвата (FMC – Full Matrix Capture), в виде мультистатистического сбора данных, при которых возможно получать цифровые акустические образы некоторых дефектов, приближенные к реальным. Данный подход существен-

но ограничивает мощность излучаемой в объект ультразвуковой энергии и требуется достаточно хорошее соотношение сигнал/шум, особенно для метода общей фокусировки [4]. Такие ограничения практически не позволяют применять данные алгоритмы сбора данных и реконструкции для контроля через покрытие и аустенитных сплавов с выраженной анизотропией [5, 6].

Немаловажную роль в обнаружении и идентификации плоскостных дефектов сварных соединений играет правильный выбор конфигурации преобразователя фазированной решетки. Последние исследования показывают, что в случае анизотропных сварных швов вследствие искажения ультразвукового сигнала следует применять двухэлементные матричные решетки [7]. Такие преобразователи формируют узкий и сфокусированный ультразвуковой пучок продольных волн под большим углом с длиной волны, сопоставимой с поперечной волной той же частоты. Разделение элементов преобразователя на приемный и передающий обеспечивает лучшее соотношение сигнал/шум и значительное сокращение мертвой зоны. Основным недостатком двухэлементных матричных решеток считается высокая стоимость, совместимость с приборами последнего поколения, а также ограничение по контролю тонкостенных элементов или криволинейных поверхностей малого диаметра.

Самыми распространенными, апробированными и экономичными считаются преобразователи для дефектоскопии металлических материалов на основе линейных решеток. Многочисленные исследования [8–11] показывают их универсальность по обнаружению дефектов, расположенных в корневой части или в зоне сплавления со стороны преобразователя, причем в последнем случае надежность выявления дефектов сравнима с двухэлементными матричными преобразователями [8], что немаловажно при периодическом эксплуатационном мониторинге действующих конструкций.

Несмотря на то, что способ фазированных решеток разработан достаточно давно, требования по верификации такого оборудования и процедуры проведения испытаний были стандартизированы в 2015–2021 гг. [1, 2, 12–14] и обновляются с периодичностью 5 лет, что указывает на получение новых данных по практике применения и интенсивное развитие технической базы. Контроль сварных соединений с применением технологии фазированных решеток на объектах атомной энергетики содержится в стандартах [15, 16], которые не содержат какие-либо особые условия к методике исследования с учетом анизотропии свойств и неоднородности структуры сварных соединений, также отсутствуют процедуры контроля процессе эксплуатации через покрытие. Методика испытаний сварных соединений с выраженной анизотропией свойств и неоднородностью структуры разрабатывается под каждый вид сварного шва с учетом конструктивных характеристик, примененной

технологии сварки, информационных характеристик ожидаемых дефектов контрольных отражателей в образцах сварных соединений, изготовленных из материала объекта контроля. Последнее условие проблематично выполнить для объекта с длительным сроком эксплуатации в условиях воздействия радиоактивного излучения.

Несмотря на то, что за прошедшие годы был достигнут значительный научный и технический прогресс в контроле материалов с анизотропной структурой, включая достижения в области моделирования для прогнозирования ориентации анизотропной структуры, создаваемой во время сварки, что позволяет предварительно просмотреть распространение звукового луча и провести предварительную или последующую обработку сигналов в объектах с известной историей. Однако процедуры мониторинга дефектов через неметаллическое покрытие в изотропных и анизотропных сварных швах не стандартизированы в области применения фазированных решеток и требуют всесторонних исследований [17, 18]. Цель настоящей работы заключалась в определении возможности осуществления рутинного мониторинга кольцевых сварных соединений с изотропной и анизотропной структурой без удаления неметаллического покрытия с трубопроводов первого контура охлаждения реактора ВВР-К с применением линейной фазированной решетки. По полученным нами данным радиографического и магнито-анизотропного контроля [19] в таких сварных соединениях содержатся несплошности, внесенные в процессе изготовления и монтажа трубопровода более 50 лет назад. В связи с вышеизложенным, задачи исследования включали определение режимов настройки прибора с технологией фазированной решетки с применением изготовленных контрольных образцов сварных соединений, получении акустических изображений корневых дефектов и апробации процедуры мониторинга, включая сварное соединение аустенитной нержавеющей стали с несплошностями трубопровода реактора ВВР-К через защитное эмалевое покрытие.

МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования для изучения возможности применения технологии ультразвуковых фазированных решеток выбраны дефекты сварных соединений аустенитной нержавеющей стали типа X18H9T из которой изготовлен трубопровод первого контура охлаждения реактора ВВР-К. Испытательные образцы толщиной основного металла 10 ± 2 мм изготавливались методом ручной дуговой (рде) и аргонодуговой сварки вольфрамовым неплавящимся электродом (адс) с присадочным материалом. Форма разделки кромок C17 и C45 по ГОСТ 5264–80, шероховатостью поверхности пластин Rz40 и протяженностью рабочей поверхности вдоль шва не менее 65 мм. Химический состав металла образцов аустенитной стали типа X18H9T, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа предста-

введен в таблице 1. Дополнительно применяли образцы углеродистой стали 20 толщиной 10–16 мм, которая имеет изотропную структуру шва относительно звуковых колебаний. Углеродистая сталь была выбрана еще из-за доступности и возможности распространить результаты методической части на алюминиевый сплав САВ-1 – материал первого контура реактора. Визуализация внутренних дефектов сварного шва осуществлялась гамма-радиографическим методом изотопом Ir-192 [20, 21]. Внешний вид и пленочная радиограмма испытательных образцов представлены на рисунке 1.

Дополнительно для сравнения полученных результатов исследование и определение количественных и качественных показателей дефектов сварных и контрольных отражателей проводили ультразвуко-

вым дефектоскопом SyncScan (РА 16:64+UT) с применением преобразователя малых размеров на основе линейной 16-элементной 5 МГц фазированной решетки с активной апертурой 8 мм (пассивная апертура 9 мм) и расстоянием между активными элементами решетки 0,5 мм. Наиболее опасными являются плоскостные дефекты, расположенные в корневой части шва, поэтому использовали призму для ввода поперечной волны. Согласно рекомендациям [16], настройка чувствительности контроля осуществляется по боковому цилиндрическому отражателю диаметром 2 мм, но лучшее выявление плоскостных дефектов в виде трещин и несплавов возможно при использовании угловых плоскодонных отражателей типа зарубка с эквивалентной площадью 2,5 и 5 мм².

Таблица 1. Содержание элементов в образцах аустенитной нержавеющей стали, %

Хим. элементы	Основной металл	Сварочный материал					
		Электрод AS P 347 (рдс, С17)		Электрод E308-16 (рдс, С39)		Присадочная проволока ER 308LSi (адс, С17)	
		шов	зтв*	шов	зтв	шов	зтв
Ti	1,5	0,9	2,8	1,4	1,0	0,7	2,7
Cr	17,8	18,5	17,6	19,5	18,2	19,4	17,3
Mn	1,3	0,9	1,3	1,3	1,4	1,2	1,3
Fe	69,9	69,3	69,1	67,9	69,9	69,0	69,3
Ni	9,3	10,1	9,1	9,8	9,4	9,6	9,3
Nb	<0,004	0,2	<0,004	0,017	<0,003	0,010	<0,005
Mo	0,15	0,09	0,15	0,12	0,15	0,09	0,15

Примечание: * зтв – зона термического влияния

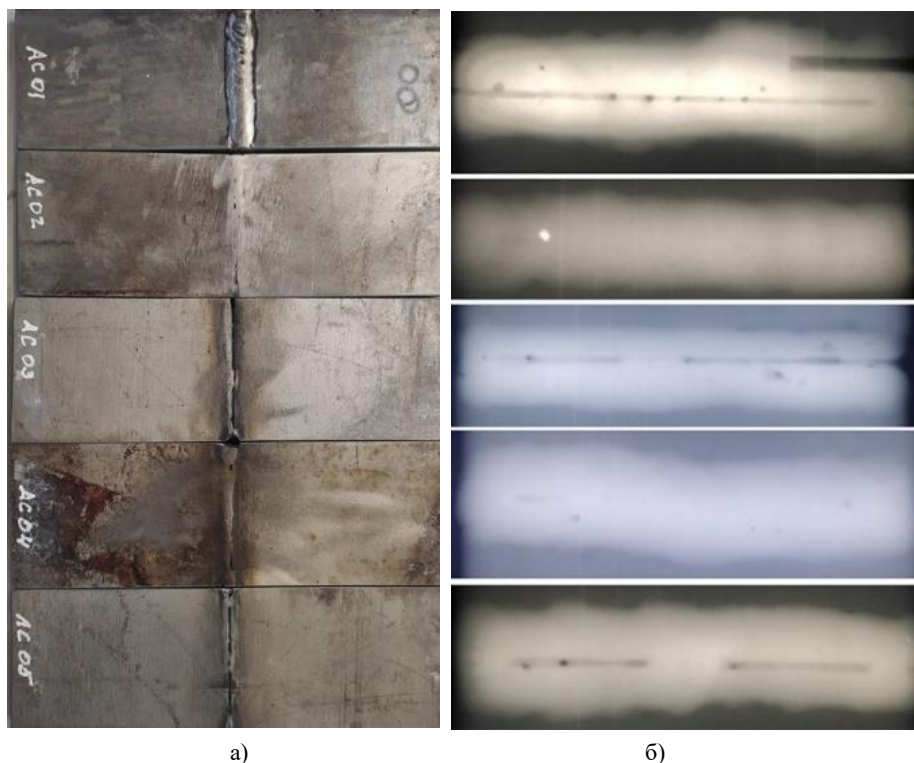


Рисунок 1. Вид с корневой части шва с наличием поверхностных дефектов (а) и радиограммы (б) сварных швов с поверхностными и внутренними дефектами испытательных образцов X18H9T

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные в образцах из углеродистой стали показали (см. рисунок 2), что различие в амплитудных значениях для отражателей на глубине 10–12 мм (прямой луч) составляет около 10%. На глубине 20–24 мм (однократное отражение) низкое соотношение сигнал/помехи отраженного сигнала от углового отражателя (УО-цл), имитирующего плоский дефект в трубе диаметром 219 мм. Погрешность определения амплитуды не превышает 10%, измерения проводили по углу 62 град, первичная настройка законов фокусировки осуществлялась по цилиндрическому отражателю Ø2 мм, расположенному в зоне сплавления (см. рисунок 1, образец АС01). Тестовые замеры размера отражателя при варьировании глубины фокусировки показали меньший процент ошибки на глубине равной или превышающей глубину залегания отражателя, что соответствует данным [22]. Для привязки к амплитудному критерию требуется регуляция чувствительности в условиях электронной развертки по с целью получения одинакового уровня амплитуды отраженных эхо-сигналов от определенного отражателя с учетом влияния отражающей поверхности (аналог временной регуляции чувствительности).

Исследованы методом одного пучка поперечных волн в диапазоне углов сканирования 45–75° ультразвуковой фазированной решетки сварные соединения в образцах их углеродистой стали толщиной 10 и 12 мм и получены акустические изображения основных протяженных дефектов сварных соединений, некоторые из которых представлены на рисунке 3.

Наиболее сложным в определении является дефекты в виде неравномерного неполного проплавления корня, одиночных и скоплений пор/шлака диаметром 3 мм и менее, дающие дифракции сигналы ниже уровня фиксации. В этом случае требуется дополнительная настройка по сферическому отражателю, имитирующему одиночные поры/шлак.

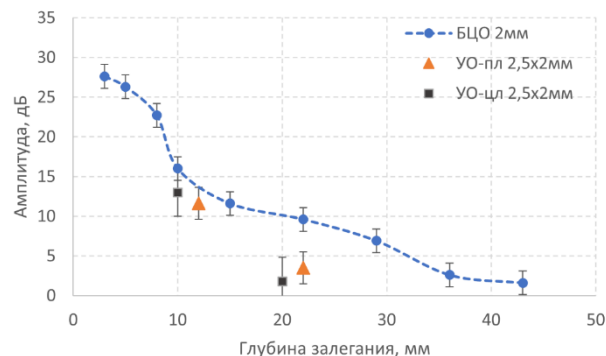


Рисунок 2. Зависимость амплитуды от глубины залегания отражателей: цилиндрических Ø2 мм (БЦО), угловых типа «зарубка» 2,5×2 мм в пластине толщиной 12 мм (УО-пл.), в изогнутом с внешним Ø219 мм и толщиной 10 мм (УО-цл)

Вертикальные трещины представляют большой риск для безопасности стальных трубопроводов. Особое значение отводится оценке высоты трещины, которая влияет на прочность и уменьшает остаточный ресурс оборудования. Оценка высоты трещины или несплавления проводили по акустическим томографическим изображениям образа трещины с использованием способа абсолютного времени прихода (Absolute Arrival Time Technique, ААТТ). Данный метод использует абсолютное положение дифрагированного эхо-сигнала от вершины или непровара/несплавления и отраженный от угла эхо-сигнал при сканировании с одной стороны, что особенно актуально при эксплуатационном контроле трубопроводов из аустенитной стали. Изображение от кончика трещины образуется за счет дифракции первого типа и амплитуда дифрагированных лучей существенно меньше амплитуды порождающего их луча. В отличие от несплавления (непровара) одной из кромок шва, трещина состоит из множества отражающих поверхностей, в ряде случаев сигналы от них превосходит сигнал от угла.

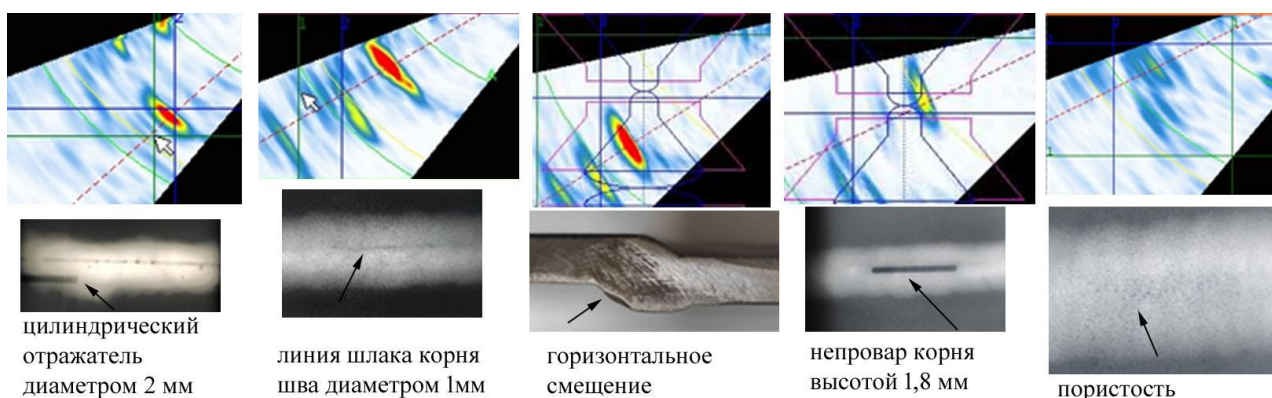


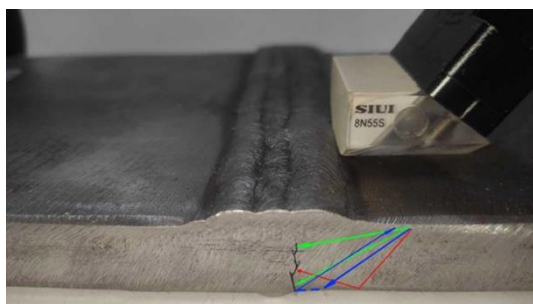
Рисунок 3. Протяженные дефекты сварных соединений (радиограммы и фотоизображения) и их акустические изображения в стальных сварных соединениях толщиной 10 мм

Эмпирически доказано [23], что амплитуда (P/P_0) дифрагированной волны от края вертикальной полуплоскости приблизительно равна амплитуде сигнала, отражённого от бокового цилиндрического отверстия диаметром d равного $\lambda/2\pi^2$, определенной по формуле (1):

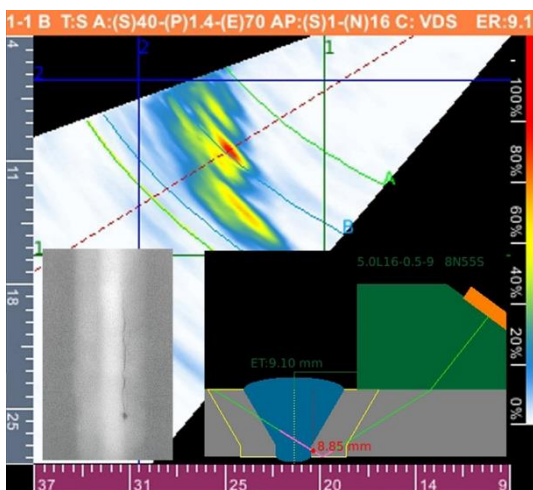
$$\frac{P}{P_0} = \frac{S}{\lambda} \sqrt{\frac{d}{8r^3(1+d/2r)}}, \quad (1)$$

где r – расстояние до ближнего края отражателя (расстояние по лучу), 14,7 мм; S – площадь пьезопластины, в нашем случае площадь ФР это произведение размера активной апертуры на пассивную, 72 мм²; d – диаметр бокового цилиндрического отражателя, 2 мм; λ – длина сдвиговой волны, 0,63 мм.

Расчеты и экспериментальные данные для аустенитной нержавеющей стали показали, что амплитуда эхо-сигнала, полученная дифракционным рассеянием на кончике трещины, на 17,68 дБ (см. рисунок 4, б) меньше амплитуды эхо-сигнала, полученного отражением от цилиндрического отверстия диаметром 2 мм в контрольном образце.



а)



б)

Рисунок 4. Положение ФР преобразователя относительно трещины при измерении высоты (а) и акустическое изображение образа (б) прикорневой продольной трещины в контрольном образце, стрелкой отмечен сигнал от конца трещины

На рисунке 4 представлена схема хода лучей преобразователя фазированной решетки и граней трещины, демонстрирующей принцип измерения высоты и получения изображения образа корневой трещины, полученного при исследовании стального образца толщиной 9,6 мм со швом типа С17 рдс. Считается [24] что определение высоты трещины как разницы между томографическим изображением образа вершины трещины и угла между трещины и плоскостью, на которую она выходит более информативно при использовании секторного S-скана, чем при анализе изображения электронного В-скана.

Проведенные измерения высоты дефектов по акустическим образам показали, достаточно хорошее совпадение с фактическими значениями (см. рисунок 5). Эксперименты с нанесенным покрытием толщиной 370–460 мкм дали неоднозначные результаты в виде появления дополнительных образов от покрытия, что затрудняет идентификацию и измерение высоты. При этом необходимо учитывать, что на чувствительность ультразвукового контроля влияет материал, толщина и степень адгезии покрытия.

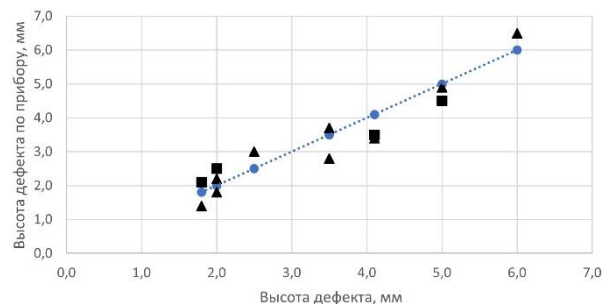


Рисунок 5. Высота дефектов (трещин, несплавлений) фактическая (●) и измеренная способом ААТТ для углеродистой (■) и аустенитной (▲) стали

Сравнительные эксперименты показали, что разница между измерениями в максимуме энергии фокусных изображений дефектов находится в интервале 5–13 дБ. В связи с этим требуется корректировка чувствительности дефектоскопа [4] в зависимости от ожидаемого вида дефекта.

Для непроваров/несплавлений с притуплением кромки характерно наличие двух фокусных пятен, как правило, от углового отражателя эхо-сигнал содержит большее количество энергии и поэтому изображение яркое, а дифракционное рассеяние на вершине дает менее выраженное фокусное пятно (см. рисунок 6, а).

По результатам контроля дополнительным информационным признаком идентификации непровара или несплавления в сварном шве без притупления кромок является разница амплитуд сигналов от конца дефекта и угла, которая составляет 6 дБ. При контроле со скосом кромок или неравномерном проплавлении с притуплением кромок акустические образы могут быть нескольких видов в зависимости от размеров и конфигурации непровара или несплавления,

поэтому результаты интерпретируются не столь однозначно и требуется получение набора акустических изображений с учетом конфигурации и размера для выявления корреляции.

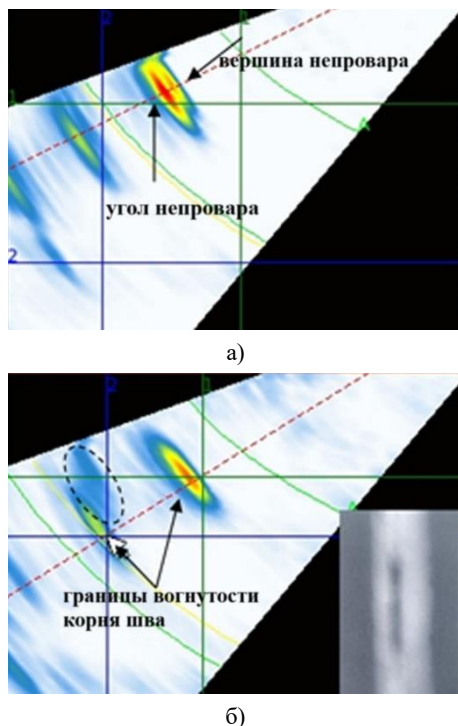


Рисунок 6. Акустические изображения (образы) дефектов в виде неповара и вогнутости ($L=25$ мм, $h=0,8$ мм) корня шва (эллипсом отмечен сигнал от поверхности вогнутости)

Дополнительными информационными параметрами при оценке глубины вогнутости шва может служить сигнал между двух фокусных пятен, полученных от кромок шва, которые являются границами вогнутости (см. рисунок 6, а). Ширину вогнутости соответствует расстоянию между центрами акустических образов границ кромок с максимальной энергией.

На рисунке 7 представлены результаты контроля сварного коллектора к главному циркуляционному насосу № 3 реактора ВВР-К. В результате визуального осмотра (см. рисунок 7, а) в корне шва присутствуют несплавления и горизонтальное смещение элементов со следами эрозийного процесса. Радиографические исследования (см. рисунок 7, б) не выявили данных несовершенств вследствие неоднородной структуры конфигурации шва и наружной. Анализ акустических изображений (см. рисунок 7, в) показал наличие плоскостной несплошности на 7 дБ превышающий сигнал от 2 мм опорного цилиндрического отражателя. Протяженность дефекта по 6 дБ больше на 7 мм, чем по данным инструментального замера. Присутствуют акустические сигналы, связанные со смещением и неровностями облицовочного валика и покрытия. Смещение луча трассировки относительно маски шва, вызвано отклонением от истинной формы и размеров соединения. Наличие эмалевого покрытия толщиной 300 мкм с хорошей адгезией к основному металлу не оказало существенного влияния на результаты, при условии настройки прибора учетом поправки на покрытие 8 дБ, что соответствует данным [18].

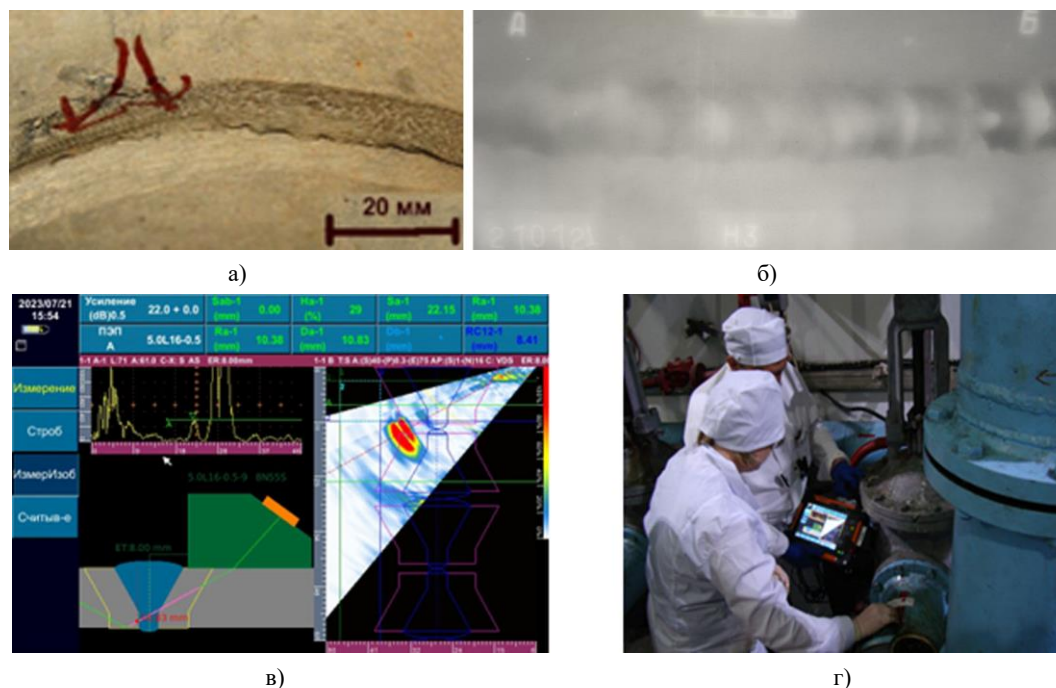


Рисунок 7. Результаты контроля элементов трубопровода первого контура реактора ВВР-К: а) дефекты, обнаруженные при визуальном контроле корня шва; б) пленочная радиограмма данного участка; в) экран дефектоскопа с А сканом, схемой расположения дефекта и акустическое изображение корневого дефекта; г) процесс диагностики

На основании исследования возможностей применения технологии линейной фазированной решетки для обследования трубопроводов выявлены недостатки, связанные с ультразвуковым оборудованием, конфигурацией участка трубопровода и сварного соединения. Контроль может проводиться только двумя операторами, скорость сканирования невысокая, невозможность применения датчика пути или устройства сканирования, требуется выравнивание поверхности покрытия. К достоинствам можно отнести экономичность и возможность обследовать весь шов, по сравнению с радиографическим методом. В целом, полученные в работе результаты показали достаточно хорошую выявляемость корневых дефектов и оценку их условных размеров с применением технологии фазированных решеток.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства энергетики Республики Казахстан (грант № BR09158958) и Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR10965174).

ЛИТЕРАТУРА

- ISO 18563 (parts 1, 2, 3) Non-destructive testing – Characterization and verification of ultrasonic phased array equient. <https://www.iso.org/standard/62896.html> (дата обращения: 02.08.2021).
- СТ РК ISO 19285–2019 Контроль неразрушающий сварных соединений Ультразвуковой контроль фазированными решетками Уровни приемки. Нур-Султан: Казстандарт, 2020. – 218 с.
- Сергеев С. С., Никеев А. М., Сергеева О. С. Оценка метрологических возможностей комплексного ультразвукового контроля сварных соединений // Современные методы и приборы контроля качества и диагностики состояния объектов, – 2020. С. 177–184. URI: <http://e.biblio.bru.by/handle/1212121212/13042>
- Баннуф С., Лоне С., Фуше Ф., Дельмонте Ж., Шаппа Л. Исследование возможностей моделирования для улучшения выявления плоскостных дефектов, расположенных под усадочными раковинами. // В мире неразрушающего контроля. – 2015. – № 1. – С. 44–49.
- ISO 23864:2021 Non-destructive testing of welds – Ultrasonic testing – Use of automated total focusing technique (TFM) and related. <https://www.iso.org/standard/77203.html> (дата обращения: 02.08.2021).
- ISO 23865:2021 Non-destructive testing – Ultrasonic testing – General use of full matrix capture/total focusing technique (FMC/TFM) and related technologies. IIW International Institute of Welding. <https://www.iso.org/standard/78034.html> (дата обращения: 02.08.2021).
- Rui Wang, Zhihong Liu, Jiefeng Wu, Beiyuan Jiang, Bo Li, Design of DMA probe for the ultrasonic testing of CFETR vacuum vessel weld // Fusion Engineering and Design. – 2019. – Vol. 146, Part A. – P. 987–990, ISSN 0920-3796. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.01.136>
- S. Kumar, M. Menaka, B. Venkatraman, Performance comparison of phased array transducers for inspection of dissimilar welds on nuclear reactor components // Annals of Nuclear Energy. – 2021. – Vol. 162. – P. 108482, ISSN 0306-4549. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108482>
- Kim Y, Cho S, Park IK. Analysis of Flaw Detection Sensitivity of Phased Array Ultrasonics in Austenitic Steel Welds According to Inspection Conditions // Sensors. – 2021. – Vol. 21. – No. 1. – P. 242. <https://doi.org/10.3390/s21010242>
- Xiaodan Yuan A, Yuan Zhang B, Zhijun Li et al. Investigation on the Inspection Technology of GH3535 Alloy Butt Weld With Linear Array Probe, 29 September 2021, PREPRINT (Version 1) available at Research Square <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-915672/v1>
- Koskinen, A., & Leskelä, E. (2018). Phased Array Ultrasonic Sizing Performance on Artificially Produced Fatigue Cracks in Austenitic Stainless Steel Weld. 12th International Conference on NDE in Relation to Structural Integrity for Nuclear and Pressurized Components, Dubrovnik 4–6 October, 2016. <https://www.ndt.net/?id=22528>
- ISO 23864:2021 Non-destructive testing of welds – Ultrasonic testing – Use of automated total focusing technique (TFM) and related. <https://www.iso.org/standard/77203.html> (дата обращения: 02.08.2021)
- ISO 23865:2021 Non-destructive testing – Ultrasonic testing – General use of full matrix capture/total focusing technique (FMC/TFM) and related technologies. IIW International Institute of Welding. <https://www.iso.org/standard/78034.html> (дата обращения: 02.08.2021)
- ISO 13588:2019 Non-destructive testing of welds – Ultrasonic testing – Use of automated phased array technology. <https://www.iso.org/standard/72747.html> (дата обращения: 12.10.2021)
- ISO 20890-1:2020(en) Guidelines for in-service inspections for primary coolant circuit components of light water reactors – Part 1: Mechanized ultrasonic testing. – 33 p. <https://www.iso.org/ru/standard/69374.html?browse=tc> (дата обращения: 20.12.2023).
- ГОСТ Р 50.05.13-2019 Система оценки соответствия в области использования атомной энергии. Ультразвуковой контроль сварных соединений с применением технологии фазированных решеток. Порядок проведения. Москва. Стандартинформ. – 2019. 19 с.
- Yassin, A., Rahman, M.S.U. & Abou-Khousa, M.A. Imaging of Near-Surface Defects using Microwaves and Ultrasonic Phased Array Techniques // J Nondestruct Eval 37, 71 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10921-018-0526-9>
- Сучков Г. М., Тараненко Ю. К., Ерощенко В.Н., Мищанчук Э.В. Ультразвуковой контроль сварных соединений с покрытием // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – № 82(8). – С. 44–46.
- Yermakov, Y., & Tivanova, O. (2010). Capabilities of the Method for Assessment of Deformation under Stress at Inspection of Nuclear Power Facilities. 10th European Conference on Non-Destructive Testing, Moscow 2010, June 7-11. <https://www.ndt.net/?id=9273>
- СТ РК ISO 5579–2017 Контроль неразрушающий Радиографический контроль металлических материалов с использованием радиографической пленки и рентгеновского или гамма-излучения Основные правила. Астана: Госстандарт, 2017. – 44 с.
- ГОСТ ISO 17636-1-2017 Неразрушающий контроль сварных соединений. Радиографический контроль. Часть 1. Способы рентгено- и гаммаграфического контроля с применением пленки. – М.: Стандартинформ, 2018. – 31 с.
- C. A. Galán-Pinilla, L. A. Quintero-Ortiz, J. O. Herrera-Ortiz, Dimensional characterization with Phased Array Ultrasonic testing of induced discontinuities in ASTM A36 steel by

- EDM and SMAW welding processes // Rev. UIS Ing. – 2021. – Vol. 20. – No. 3. – P. 147–154.
<https://doi.org/10.18273/revuin.v20n3-2021010>
23. Ермолов И. Н., Вopilкин А.Х., Бадалян В.Г. Расчеты в ультразвуковой дефектоскопии (краткий справочник). М.: НПП НК «ЭХО+», – 2000. – 109 с.
 24. Jiang X., Jia J., Mao X. -h., Han d Q. -b. Simulation of Modified Absolute Arrival Time Technique for Measuring Surface Breaking Cracks // 2018 IEEE Far East NDT New Technology & Application Forum (FENDT), – 2018. – P. 170–174. <https://doi.org/10.1109/FENDT.2018.8681956>
- ### REFERENCES
1. ISO 18563 (parts 1, 2, 3) Non-destructive testing – Characterization and verification of ultrasonic phased array equipment. <https://www.iso.org/standard/62896.html> (date of access: 02.08.2021).
 2. ST RK ISO 19285–2019 Kontrol' nerazrushayushchiy svarnykh soedineniy Ul'trazvukovoy kontrol' fazirovannyimi reshetkami Urovni priemki. Nur-Sultan: Kazstandart, 2020. – 218 p.
 3. Sergeev S. S., Nikeev A. M., Sergeeva O. S. Otsenka metrologicheskikh vozmozhnostey kompleksnogo ul'trazvukovogo kontrolya svarnykh soedineniy // Sovremennye metody i pribory kontrolya kachestva i diagnostiki sostoyaniya ob'ektov. – 2020. – P. 177–184.
URI: <http://e.biblio.bru.by/handle/1212121212/13042>
 4. Bannuf S., Lone S., Fushe F., Del'monte Zh., Shappa L. Issledovanie vozmozhnostey modelirovaniya dlya uluchsheniya vyyavleniya ploskostnykh defektov, raspolozhennykh pod usadochnymi rakovinami. // V mire nerazrushayushchego kontrolya. – 2015. – No. 1. – P. 44–49.
 5. ISO 23864:2021 Non-destructive testing of welds – Ultrasonic testing – Use of automated total focusing technique (TFM) and related. <https://www.iso.org/standard/77203.html> (date of access: 02.08.2021).
 6. ISO 23865:2021 Non-destructive testing – Ultrasonic testing – General use of full matrix capture/total focusing technique (FMC/TFM) and related technologies. IIW International Institute of Welding. <https://www.iso.org/standard/78034.html> (date of access: 02.08.2021).
 7. Rui Wang, Zhihong Liu, Jiefeng Wu, Beiyang Jiang, Bo Li, Design of DMA probe for the ultrasonic testing of CFETR vacuum vessel weld // Fusion Engineering and Design. – 2019. – Vol. 146, Part A. – P. 987–990, ISSN 0920-3796. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.01.136>
 8. S. Kumar, M. Menaka, B. Venkatraman, Performance comparison of phased array transducers for inspection of dissimilar welds on nuclear reactor components // Annals of Nuclear Energy. – 2021. – Vol. 162. – P. 108482. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108482>
 9. Kim Y, Cho S, Park IK. Analysis of Flaw Detection Sensitivity of Phased Array Ultrasonics in Austenitic Steel Welds According to Inspection Conditions // Sensors. – 2021. – Vol. 21(1). – P. 242. <https://doi.org/10.3390/s21010242>
 10. Xiaodan Yuan A, Yuan Zhang B, Zhijun Li et al. Investigation on the Inspection Technology of GH3535 Alloy Butt Weld With Linear Array Probe, 29 September 2021, PREPRINT (Version 1) available at Research Square <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-915672/v1>
 11. Koskinen, A., & Leskelä, E. (2018). Phased Array Ultrasonic Sizing Performance on Artificially Produced Fatigue Cracks in Austenitic Stainless Steel Weld. 12th International Conference on NDE in Relation to Structural Integrity for Nuclear and Pressurized Components, Dubrovnik 4–6 October, 2016. <https://www.ndt.net/?id=22528>
 12. ISO 23864:2021 Non-destructive testing of welds – Ultrasonic testing – Use of automated total focusing technique (TFM) and related. <https://www.iso.org/standard/77203.html> (date of access: 02.08.2021)
 13. ISO 23865:2021 Non-destructive testing – Ultrasonic testing – General use of full matrix capture/total focusing technique (FMC/TFM) and related technologies. IIW International Institute of Welding. <https://www.iso.org/standard/78034.html> (date of access: 02.08.2021)
 14. ISO 13588:2019 Non-destructive testing of welds – Ultrasonic testing – Use of automated phased array technology. <https://www.iso.org/standard/72747.html> (date of access: 12.10.2021)
 15. ISO 20890-1:2020(en) Guidelines for in-service inspections for primary coolant circuit components of light water reactors – Part 1: Mechanized ultrasonic testing. – 33 p. <https://www.iso.org/ru/standard/69374.html?browse=tc> (date of access: 20.12.2023).
 16. GOST R 50.05.13-2019 Sistema otsenki sootvetstviya v oblasti ispol'zovaniya atomnoy energii. Ul'trazvukovoy kontrol' svarnykh soedineniy s primeneniem tekhnologii fazirovannykh reshetok. Poryadok provedeniya. Moscow. Standartinform. – 2019. 19 p.
 17. Yassin, A., Rahman, M.S.U. & Abou-Khousa, M.A. Imaging of Near-Surface Defects using Microwaves and Ultrasonic Phased Array Techniques. J Nondestruct Eval 37, 71 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10921-018-0526-9>
 18. Suchkov G. M., Taranenko Yu. K., Eroshchenkov V.N., Mishchanchuk E.V. Ul'trazvukovoy kontrol' svarnykh soedineniy s pokrytiem // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – 2016. – No. 82(8). – P. 44–46.
 19. Yermakov, Y., & Tivanova, O. (2010). Capabilities of the Method for Assessment of Deformation under Stress at Inspection of Nuclear Power Facilities. 10th European Conference on Non-Destructive Testing, Moscow 2010, June 7-11. <https://www.ndt.net/?id=9273>
 20. ST RK ISO 5579–2017 Kontrol' nerazrushayushchiy Radiograficheskii kontrol' metallicheskh materialov s ispol'zovaniem radiograficheskoy plenki i rentgenovskogo ili gammazlucheniya Osnovnye pravila. Astana: Gosstandart, 2017. – 44 p.
 21. GOST ISO 17636-1-2017 Nerazrushayushchiy kontrol' svarnykh soedineniy. Radiograficheskii kontrol'. Chast' 1. Sposoby rentgeno- i gammagraficheskogo kontrolya s primeneniem plenki. – Moscow: Standartinform, 2018. – 31 p.
 22. C. A. Galán-Pinilla, L. A. Quintero-Ortiz, J. O. Herrera-Ortiz, “Dimensional characterization with Phased Array Ultrasonic testing of induced discontinuities in ASTM A36 steel by EDM and SMAW welding processes,” Rev. UIS Ing., Vol. 20, No. 3, pp. 147–154, 2021. <https://doi.org/10.18273/revuin.v20n3-2021010>
 23. Ermolov I. N., Vopilkin A.Kh., Badalyan V.G. Raschety v ul'trazvukovoy defektoskopii (kраткий справочник). Moscow: NPTs NK “EKHO+”, – 2000. – 109 p.
 24. Jiang X., Jia J., Mao X. -h., Han d Q. -b. Simulation of Modified Absolute Arrival Time Technique for Measuring Surface Breaking Cracks // 2018 IEEE Far East NDT New Technology & Application Forum (FENDT), – 2018. – P. 170–174. <https://doi.org/10.1109/FENDT.2018.8681956>

ССР-Қ РЕАКТОРЫНЫҢ ҚҰБЫР ЖЕЛІЛЕРІН ТЕКСЕРУ КЕЗІНДЕ ФАЗАЛАНҒАН ТОРЛАР ТЕХНОЛОГИЯСЫН ҚОЛДАНУ МҮМКІНДІГІН ЗЕРДЕЛЕУ

О. В. Тиванова*, Е. Л. Ермаков, Н. М. Ақылбек

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

** Байланыс үшін E-mail: oksana.tivanova@mail.ru*

ССР-Қ атомдық зерттеу реакторының бірінші тізбегі әртүрлі конфигурациядағы көптеген аустениттік дәнекерленген қосылыстардан тұрады. Мұндай дәнекерленген жіктер ұзынша түйіршікті анизотропты және біртекті емес құрылымдарды көрсетеді, бұл рентгенграфиялық және ультрадыбыстық бақылау деректерін түсіндіруді қиындатады. Қозғалмалы тұзсыздандырылған судың, механикалық және термиялық жүктемелердің тұрақты әсерінде болатын дәнекерленген жіктердің түпкілікті бөлігі ерекше қырағылықты қажет етеді, бұл сызаттар мен эрозиялық процестердің пайда болуына және таралуына әкелуі мүмкін. Бұл жұмыста 1967 жылы пайдалануға берілген ССР-Қ реакторының бірінші тізбегінің аустениттік дәнекерленген қосылыстарының ақауларын зерттеудің кешенді тәсілі қарастырылған. Шағын габариттік өлшемдер, құбыр желілерінің күрделі конфигурациясы, бір жақты қол жетімділік, жіктің белгісіз пішіні стандартталған сынақ процедураларын қолдануға мүмкіндік бермейді. Рентгенграфиялық бақылау деректері шалапісірілімге немесе балқымай қалуға ұқсас айқындалмаған созылыңқы тұтассыздықтардың болуын көрсетті. Дөңгелек дәнекерлеу жіктерін бақылаудың сенімділігі мен тиімділігін арттыру үшін сызықтық тормен ультрадыбыстық бақылауды қолдану қарастырылған. Зерттеу оңтайлы сканерлеу режимдерін таңдаудан, 16 элементтік ультрадыбыстық сызықтық торды пайдалана отырып, бақылау үлгілерінің дәнекерленген қосылыстарындағы ақаулардың акустикалық кескіндерінің жиынтығын алудан тұрды. Тәжірибелік сынап бақылау ССР-Қ құбыр желілерінің жабыны металл емес аустениттік дәнекерленген қосылыстарында жүргізілді. Әрі қарай жөнге келтіруді қажет ететін құбыр желілерін бақылаудың негізгі проблемалары сканерлеу жылдамдығының төмендігі, ақаулардың шынайы өлшемдерін интерпретациялау және анықтау үшін кіріктірілген жік үлгісін пайдалану мүмкін еместігі болды. Жалпы, жұмыс барысында алынған нәтижелер фазаланған торлар технологиясын қолдана отырып, түпкі ақаулардың жеткілікті жақсы айқындалатындығын көрсетті және олардың шартты өлшемдерін бағалау.

Түйінді сөздер: *ультрадыбыстық бақылау, дәнекерленген жік, аустенит, фазаланған торлар технологиясы*

STUDY ON THE USE OF PHASED ARRAY TECHNOLOGY FOR EXAMINATION OF PIPELINES OF THE WWR-K REACTOR

O. V. Tivanova*, Y. L. Yermakov, N. M. Akylbek

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

** E-mail for contacts: oksana.tivanova@mail.ru*

The first circuit of the WWR-K nuclear research reactor consists of a large number of austenitic welded joints of various configurations. Such welds exhibit anisotropic and inhomogeneous structures with elongated grains, which can complicate interpretation of radiographic and ultrasonic data. The root part of the weld is of particular concern since it is under the constant influence of moving demineralized water, mechanical and thermal loads, which can cause the appearance and propagation of cracks and erosion processes. In this paper, we consider an integrated approach to the study of defects in austenitic welded joints in the primary circuit of the WWR-K reactor, commissioned in 1967. Small overall dimensions, complex pipeline configuration, one-way access and an unknown weld shape do not allow us to use the standardized test procedures. Radiographic control data showed the presence of unexpressed extended discontinuities similar to lack of fusion. The use of ultrasonic testing with a linear array is considered to improve the reliability and efficiency of testing of the circumferential welds. The study implied selection of the optimal scanning modes, obtaining of a set of acoustic images of defects in welded joints of the tested samples using a 16-element ultrasonic linear array. Practical testing was performed on austenitic welded joints of WWR-K pipelines with a non-metallic coating. The main problems of pipeline testing, that require further improvement, were the low scanning speed, the impossibility of using the built-in weld model for interpretation and determination of the true size of defects. In general, the work results showed a fairly good detection of root defects and an assessment of their conditional sizes using the phased array technology.

Keywords: *ultrasonic testing, weld, austenite, phased array technology.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-67-76>

УДК 538.91; 538.971; 537.862

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКИМИ ДОЗАМИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

С. В. Никифоров¹, М. Ф. Герасимов¹, Я. П. Касаткина¹, О. В. Денисова¹, В. М. Лисицын²,
М. Г. Голковский³, А. Т. Акилбеков⁴, А. М. Даулетбекова⁴, Г. М. Аралбаева^{4*}, А. Д. Акылбекова⁴

¹ Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

² Томский политехнический университет, Томск, Россия

³ Институт ядерной физики имени Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан

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

В работе представлены результаты исследования термолюминесцентные (ТЛ) и дозиметрические свойства керамик моноклинного диоксида циркония двух типов: синтезированных спеканием в электрической печи при $T = 700\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в потоке высокоэнергетических электронов (1,4 МэВ) с высокой плотностью мощности. Установлено, что отжиг керамик первого типа при $T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к существенному росту размера кристаллитов, что коррелирует со значительным увеличением интенсивности ТЛ пика при 390 К после облучения образцов высокими дозами (порядка кГр) импульсного электронного пучка (130 кэВ). Максимальным ТЛ откликом обладают керамики типа 2, синтезированные электронно-лучевым методом. В работе обсуждаются также закономерности влияния условий синтеза на кинетические параметры ТЛ и коэффициенты нелинейности дозовых зависимостей. Наличие интенсивного изолированного пика ТЛ, сублинейный характер большинства дозовых зависимостей и пренебрежимо малый фединг свидетельствуют о перспективности синтезированных в настоящей работе керамик для измерения высоких доз (единицы-десятки кГр).

Ключевые слова: монокристаллы, диоксид цирконий, термолюминесция, высокоэнергетические электроны, спектры поглощения, быстрые тяжелые ионы.

ВВЕДЕНИЕ

Керамики на основе диоксида циркония (ZrO_2) различного фазового состава являются перспективными материалами для применения в различных устройствах фотоники, опто- и наноэлектроники [1]. Они характеризуются рядом ценных для использования в этих областях свойств: высокой химической и фотохимической стабильностью, механической и термической устойчивостью, высоким коэффициентом преломления. В этой связи открываются возможности их применения в качестве светочувствительных датчиков, сцинтилляторов и термолюминесцентных (ТЛ) детекторов ионизирующих излучений [2, 3]. При этом для регистрации высоких доз радиации (более 100 Гр) наиболее перспективными являются ультрадисперсные керамики с размером кристаллитов десятки-сотни нанометров ввиду их повышенной радиационной стойкости [4, 5].

Для получения ультрадисперсных керамик из нанопорошков используют различные методы их высокотемпературного спекания, которые классифицируются в зависимости от приложенного давления, атмосферы при синтезе и т.д. С ростом температуры отжига увеличивается диффузионная подвижность компонентов материала керамик, вызывающая ускорение процесса рекристаллизации наночастиц [6]. Известно, что люминесцентные свойства керамических материалов на основе диоксида циркония существенно образом зависят от способа синтеза и морфологического состояния образцов [7–12]. Законо-

мерности изменения люминесцентных свойств керамик ZrO_2 в зависимости от температуры отжига и размера кристаллитов изучались другими авторами [13–17]. Так, в работе [13] в наноструктурном диоксиде циркония, облученном ионами Si^{7+} (100 МэВ), при увеличении температуры отжига от 850 до 1450 $^{\circ}\text{C}$ наблюдались рост интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) при 490 нм и изменение структуры кривых ТЛ. Аналогичный рост интенсивности ФЛ при 400 нм при отжиге образцов от 200 до 500 $^{\circ}\text{C}$ регистрировался в работе [14]. Корреляция интенсивности ФЛ и размера наночастиц установлена в работе [15]. Детальное исследование изменения интенсивности ФЛ при 480 нм и ТЛ при $T = 20\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ моноклинного диоксида циркония при вариации температуры отжига в широком диапазоне (600–1550 $^{\circ}\text{C}$) проведено другими авторами [7]. Установлен рост величины интенсивностей максимума ФЛ при 480 нм и пиков ТЛ при 50 и 120 $^{\circ}\text{C}$ с увеличением температуры отжига. Однако в указанной работе не производилась оценка размеров кристаллитов в отожженных образцах, а наблюдаемые изменения люминесценции связывались с перезарядкой примесных ионов титана. В статье [16] обнаружено, что при отжиге (600–900 $^{\circ}\text{C}$) нанолуминофора $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ (2%) происходит увеличение размера наночастиц с 54 до 73 нм. Установлен также рост выхода ТЛ в пике при 175 $^{\circ}\text{C}$ с увеличением температуры отжига в образцах, облученных УФ-излучением. Показано, что синтезированные авторами керамики являются перспективны-

ми для применения в дозиметрии высоких доз (порядка 1 кГр) гамма-излучения [16]. Следует отметить, что целенаправленного исследования влияния размера кристаллитов в керамиках номинально чистого моноклинного диоксида циркония на весь комплекс их ТЛ свойств не проводилось. При этом в литературе практически отсутствуют данные о влиянии температуры отжига и размера наночастиц на важнейшие дозиметрические характеристики (дозовые зависимости ТЛ и фединг). В практическом плане такая информация была бы полезной для выбора оптимальных режимов синтеза керамик с целью получения образцов с наилучшими дозиметрическими характеристиками (максимальной чувствительностью к тестовой дозе ионизирующего излучения, линейной дозовой зависимостью ТЛ, минимальным федингом).

Наряду с традиционными методами спекания керамик путем отжига в печах большой перспективой обладает радиационные методы их синтеза. К данной группе методов можно отнести спекание в пучках ускоренных заряженных частиц, с применением плазмы и лазерного излучения [17–19]. Авторами работы [20] был разработан метод получения керамик на основе тугоплавких материалов путем спекания порошков в поле мощного потока высокоэнергетических электронов. Электронно-лучевой метод синтеза был успешно реализован для получения керамик на основе $\text{MgF}_2\text{:W}$, YAG:Ce , MgO [20–22]. Керамики синтезировались посредством прямого воздействия потока быстрых электронов на порошки фторидов и оксидов металлов за время, меньшее 1 с. Особенностью данного метода является тот факт, что, наряду с тепловыми, большую роль в процессе синтеза керамик играют ионизационные процессы, вызывающие распад электронных возбуждений на первичные продукты радиолиза и протекание реакций между ними. К достоинствам метода можно отнести высокую производительность (около 2 г/с в лабораторных условиях), а также отсутствие необходимости добавления каких-либо веществ и дополнительных технологических операций, которые в традиционном методе синтеза используют для облегчения процесса формирования новой фазы. В этой связи важной задачей является выяснение возможности синтеза керамик ZrO_2 электронно-лучевым методом и сравнение их ТЛ и дозиметрических свойств с керамиками, полученными традиционным методом спекания в электрической печи.

Особый интерес вызывает исследование ТЛ свойств керамик диоксида циркония, облученных высокими дозами (порядка 1–10 кГр) импульсных электронных пучков низких энергий (100–300 кэВ). Указанные пучки используются в радиационных технологиях, в частности, для поверхностной стерилизации пищевых продуктов и медицинских инструментов, а также при проведении научных исследований [23]. Следует отметить, что задача разработки коммерческих ТЛ детекторов данных излучений до сих пор не решена и является актуальной научной проблемой.

Таким образом, целью данной работы является исследование ТЛ и дозиметрических свойств керамик ZrO_2 , синтезированных различными методами и облученных высокими дозами импульсного электронного пучка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования представляли собой керамики диоксида циркония, изготовленные из нанопорошка с размером частиц 80–140 нм. Порошок предоставлен фирмой ОРМЕТ (Екатеринбург, Россия). По данным производителя, массовая доля примесей в порошке не превышала 1%. Образцы керамик были синтезированы двумя различными методами.

Керамики типа 1 были изготовлены путем термического отжига компактов диаметром 5 мм и толщиной 1 мм, полученных из нанопорошка методом одноосного холодного прессования при удельном давлении 120 МПа на ручном гидравлическом прессе ПРГ-1. Для приготовления одного компакта брали 65 г порошка. Взвешивание производилось на электронных лабораторных весах AND HR-100A. Полученные компакты отжигались на воздухе в течение 1 часа при температурах 700–900 °С в муфельной печи ЧНОЛ, а при $T = 1000\text{--}1700$ °С в камерной печи Generaltherm LHT 04.1800.

Керамики типа 2 были получены методом электронно-лучевого синтеза с использованием ускорителя электронов ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия). Исходные нанопорошки были помещены в медный тигель, на который воздействовал электронный пучок с энергией 1,4 МэВ и плотностью мощности 23 кВт/см². Пучок сканировал тигель с порошком со скоростью 1 см/с. Поперечное сечение пучка на поверхности тигля составляло около 1 см². Синтезированные данным методом керамики имели вид непрозрачных пластин. Для проведения измерений ТЛ пластины разрезались на кусочки неправильной формы массой 0,03 г.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом. Количественный фазовый анализ проводился с использованием полнопрофильного метода Ритвельда с применением программного обеспечения X'Pert HighScore Plus (PANalytical, Нидерланды).

Для возбуждения ТЛ использовался электронный пучок ускорителя РАДАН-ЭКСПЕРТ (длительность импульса 2 нс, средняя энергия электронов (130 ± 1) кэВ, плотность тока 60 А/см²). При этом поглощенная доза от одного импульса ускорителя составляла величину 1,5 кГр. ТЛ регистрировалась с помощью ФЭУ-130 со спектральным диапазоном чувствительности от 200 до 600 нм. Нагрев производился от 325 до 525 К с постоянной скоростью 2 К/с. Сравнительный анализ интенсивностей ТЛ для различных образцов керамик проводился с учетом поправки на значение их массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение фазового состава керамик ZrO_2 , синтезированных в различных условиях, проводилось методом рентгеновской дифракции. На рисунке 1 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов типа 1, отожженных при различных температурах, и керамик типа 2. Анализ полученных данных показал, что все исследуемые образцы на 100% состоят из моноклинной фазы ZrO_2 . Указанной фазе, в частности, принадлежат три наиболее интенсивных рефлекса, соответствующие кристаллографическим плоскостям $(-1\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$ и $(0\ 0\ 2)$ (JCPDS 13-0307).

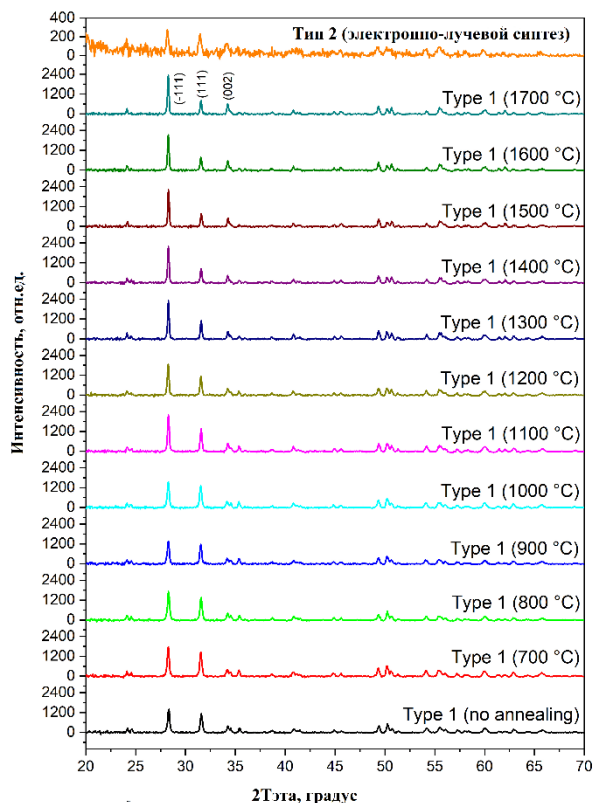


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов керамик диоксида циркония, синтезированных в различных условиях

Из рисунка 1 видно, что с ростом температуры отжига в керамиках типа 1 наблюдается увеличение интенсивности дифракционных рефлексов, что связано с увеличением степени кристалличности образцов. Керамики типа 2 характеризуются существенно меньшей величиной дифракционных пиков, что указывает на значительное разупорядочение кристаллической структуры образцов, подвергнутых высокоэнергетическому радиационному воздействию.

По результатам измерения рентгеновской дифракции была проведена оценка размера кристаллитов в синтезированных керамиках. Их размеры рассчитывались по уширению пиков на дифрактограммах по формуле Шеррера [24] в предположении сферически симметричных частиц. Для расчета использовались значения полуширины самого интенсивного

рефлекса при $28,28^\circ$, соответствующего индексам Миллера $(-1\ 1\ 1)$. На рисунке 2 приведена зависимость полуширины указанного рефлекса от температуры отжига. Результаты расчета размера кристаллитов представлены на рисунке 3. Видно, что при $T = 700\text{--}1000^\circ\text{C}$ не наблюдается существенных изменений полуширины дифракционного пика и размера кристаллитов. Дальнейший рост температуры отжига приводит к увеличению размера зерна до величины порядка 500 нм. Наиболее интенсивный его рост наблюдается при $T = 1000\text{--}1300^\circ\text{C}$.

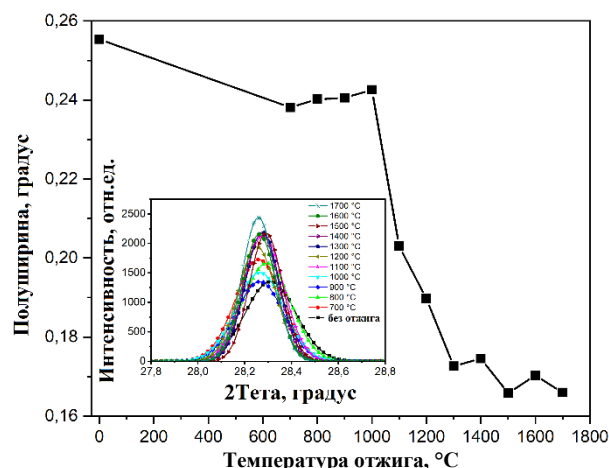


Рисунок 2. Зависимость полуширины дифракционного пика при $28,28^\circ$ от температуры отжига керамик типа 1

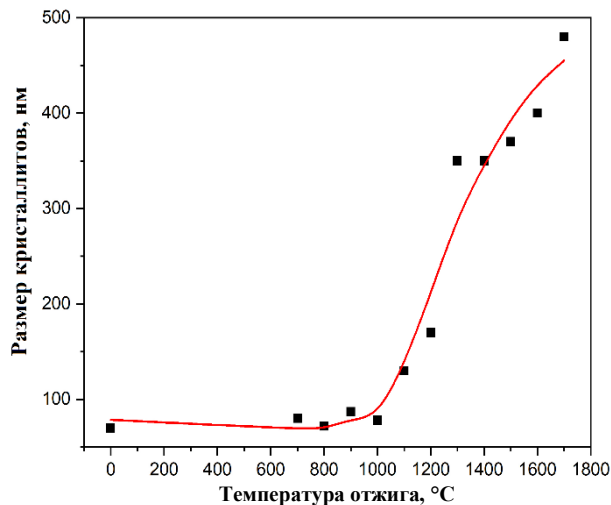


Рисунок 3. Зависимость размера кристаллитов в керамиках типа 1 от температуры отжига

Метод Шеррера также использовался и для определения размера кристаллитов в керамиках типа 2, синтезированных электронно-лучевым способом. Полученное в результате значение (порядка 100 нм) с учетом погрешности измерений практически не отличается от размера кристаллитов в исходном нанопорошке. Известно, что при реализации метода электронно-лучевого синтеза керамик температура образца может достигать значений 1500°C [20]. При данной температуре в керамиках типа 1 наблюдается

существенный рост размера кристаллитов (рисунок 3). Полученный результат показывает, что в образцах, синтезированных в потоке быстрых электронов, несмотря на наличие высоких температур, существенно снижается эффективность процессов рекристаллизации по сравнению с традиционным отжигом в печи, благодаря чему сохраняется исходный размер кристаллитов. Данный факт можно объяснить существенно меньшей длительностью процесса спекания нанопорошка в потоке быстрых электронов, что в целом характерно и для других радиационных методов синтеза керамик [17].

На рисунке 4 приведены кривые ТЛ исследуемых керамик, облученных тестовой дозой импульсного электронного пучка (15 кГр). Для устранения влияния ТЛ мелких ловушек образцы после облучения выдерживали 30 секунд при $T = 323$ К. Из рисунка 4 видно, что во всех образцах наблюдается пик ТЛ при 390 К. В керамиках типа 2 обнаруживается также менее интенсивный пик при 480 К. Указанные пики после облучения электронным пучком (130 кэВ) ранее были зарегистрированы и в других образцах наноструктурного моноклинного диоксида циркония [25], синтезированных плазменным методом и характеризующихся несколько меньшим размером наночастиц (40–65 нм). При этом, в отличие от наших образцов, наблюдаемый в работе [25] пик ТЛ при 480 К являлся доминирующим. Близкие по температурному положению максимумы ТЛ при 110 и 205 °С (383 и 478 К) регистрировались в работах [26, 27]. Существуют литературные данные о связи природы ловушек, обуславливающих пик ТЛ при 480 К, с кислородными вакансиями [26, 27].

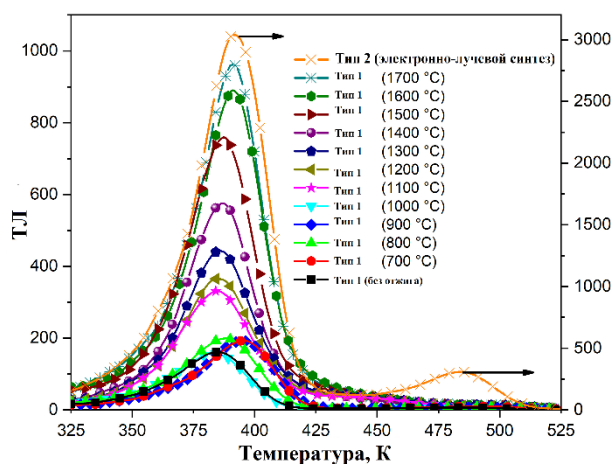


Рисунок 4. Кривые ТЛ керамик, синтезированных различными методами, после облучения тестовой дозой импульсного электронного пучка (15 кГр)

На рисунке 5 приведена зависимость интенсивности максимума ТЛ в пике при 390 К от температуры отжига керамик типа 1. Видно, что при $T > 1000$ °С начинается резкое возрастание интенсивности, что коррелирует с динамикой роста размера кристаллитов (рисунок 3).

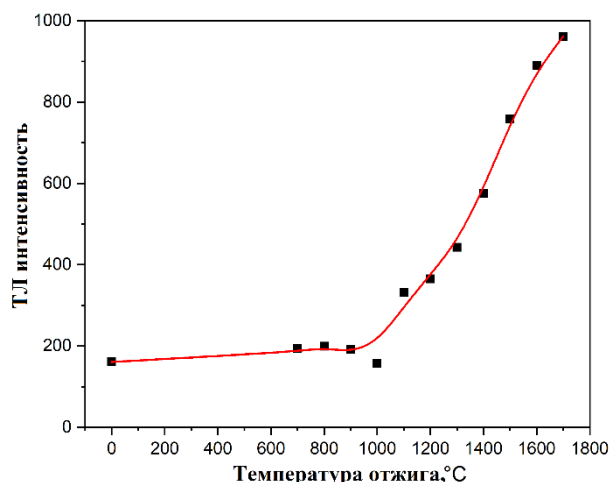


Рисунок 5. Зависимость интенсивности максимума ТЛ пика при 390 К от температуры отжига керамик типа 1

Из рисунка 4 видно также, что максимальной интенсивностью ТЛ в пике при 390 К характеризуются образцы керамик типа 2, синтезированные электронно-лучевым методом. При этом ее значение в этих керамиках в 3 раза превышает интенсивность максимума ТЛ в керамиках типа 1, отожженных при 1700 °С и имеющих существенно больший размер наночастиц (около 500 нм по сравнению со 100 нм для керамик типа 2). Данный результат свидетельствует о том, что в керамиках типа 2 определяющую роль в формировании ТЛ отклика играет не размер кристаллитов, а условия синтеза. Известно, что при облучении оксидных диэлектриков высокоэнергетическими электронами с большой плотностью мощности в них образуются радиационно-индуцированные дефекты [28–30]. Можно предположить, что указанный эффект имеет место и в наших образцах ZrO_2 . Такими радиационными дефектами могут являться кислородные вакансии и вакансионно-примесные комплексы, которые образуют центры захвата и свечения, ответственные за формирование ТЛ пика при 390 К. Согласно литературным данным [31], в спектре ТЛ указанного пика доминирует полоса при 2,5 эВ, природа которой окончательно не установлена. Есть точка зрения о связи свечения при 2,5 эВ с релаксацией комплексных центров, в состав которых входят кислородные вакансии и примесные ионы титана [27]. При этом рост концентрации указанных комплексных дефектов при облучении быстрыми электронами может являться причиной увеличения интенсивности ТЛ в образцах типа 2 по сравнению с керамиками типа 1. Косвенным подтверждением возможности образования кислородных вакансий в образцах, синтезированных электронно-лучевым методом, является появление нового пика при 480 К, связь которого с дефектами вакансионного типа обсуждалась несколькими авторами [26, 27].

Нами был проведен расчет кинетических параметров ТЛ пика при 390 К (энергии активации E , частотного фактора S и порядка кинетики b) в образцах,

синтезированных в различных условиях. Расчет проводился методом формы ТЛ-пика [32]. Согласно методике, использовались три точки кривой ТЛ: максимум при T_m , низко- и высокотемпературные полувысоты при T_1 и T_2 . В расчетах учитывались полуширина пика ($\omega = T_2 - T_1$), низкотемпературная полуширина ($\tau = T_m - T_1$) и высокотемпературная полуширина ($\omega = T_2 - T_m$). Энергию активации рассчитывали следующим образом:

$$E_a = c_a \left(\frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_a (2kT_m), \quad (1)$$

где α означает τ , δ и ω , k — постоянная Больцмана. Значения c_a и b_a в уравнении (1) для конкретного пика свечения можно определить из следующей системы уравнений:

$$c_\tau = 1,51 + 3(\mu_g - 0,42), \quad b_\tau = 1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42) \quad (2)$$

$$c_\delta = 0,976 + 7,3(\mu_g - 0,42); \quad b_\delta = 0 \quad (3)$$

$$c_\omega = 2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42); \quad b_\omega = 1. \quad (4)$$

В качестве конечного значения энергии активации принималось среднее значение трех величин, рассчитанных по формуле (1). Кинетический порядок оценивался по коэффициенту формы μ_g согласно работе [32]. Частотный фактор рассчитывался по формуле [33]:

$$S = \frac{\beta E}{kT_m^2} \cdot \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) / \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right], \quad (5)$$

где β — скорость нагрева.

Результаты расчета представлены на рисунках 6–8. Видно, при $T = 700$ – 1000 °C изменения энергии активации и частотного фактора находятся в пределах погрешности эксперимента ($\pm 0,1$ эВ и один порядок величины, соответственно). При этом ТЛ описывается кинетикой первого порядка, что свидетельствует о незначительной роли повторного захвата носителей заряда в ловушки при высвечивании ТЛ пика при 390 К в керамиках, синтезированных при $T < 1000$ °C. При $T = 1000$ – 1200 °C наблюдается существенный рост величин E и S (на 0,3 эВ и четыре порядка, соответственно). Порядок кинетики при этом возрастает до 1,6. Следует отметить, что при $T > 1000$ °C начинается резкое увеличение размера кристаллитов в исследуемых образцах (рисунок 3). При $T > 1200$ °C энергия активации и частотный фактор изменяются незначительно. Наблюдается также уменьшение порядка кинетики до значений 1,1–1,3. Значения энергетической глубины ловушек, ответственных за формирование ТЛ пика при 390 К, и частотного фактора в керамиках типа 2 (1,12 эВ и $4,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$) близки к величинам этих параметров в керамиках типа 1, отожженных при 1200 °C. При этом ТЛ керамик типа 2 характеризуется порядком кинетики 1,4.

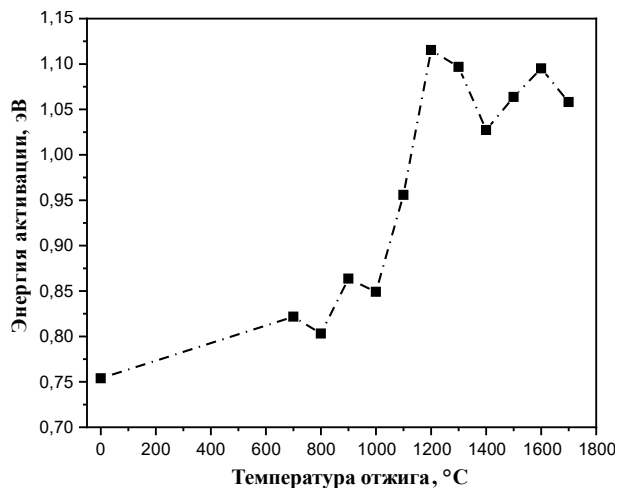


Рисунок 6. Зависимость энергии активации ТЛ при 390 К от температуры отжига керамик типа 1

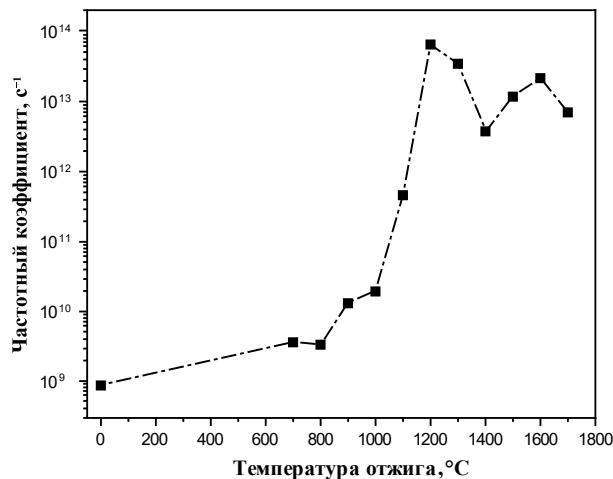


Рисунок 7. Зависимость величины частотного фактора от температуры отжига керамик типа 1.

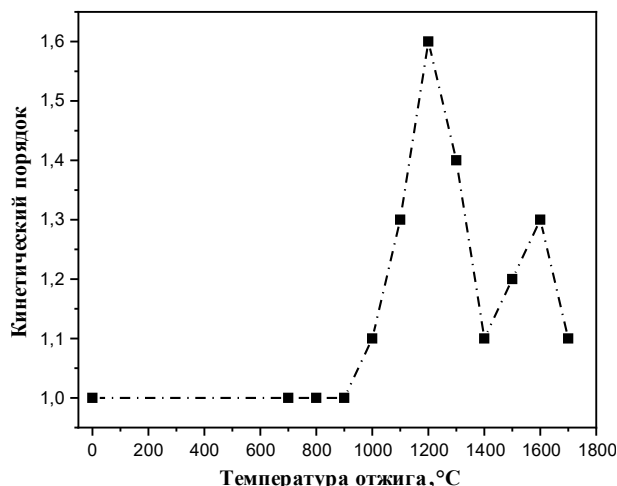


Рисунок 8. Зависимость порядка кинетики ТЛ от температуры отжига керамик типа 1

Кинетические параметры ТЛ пика при 390 К в образцах моноклинного диоксида циркония определялись и другими авторами. Полученные нами значе-

ния энергии активации достаточно близки к размерам (0,96–0,97 эВ), которые были измерены методами Tm-Tstop и начального подъема в наноструктурированном ZrO_2 , синтезированном золь-гель методом [26]. В работе [31] кинетические параметры рассчитывались методами анализа формы пика, вариации скоростей нагрева и изотермического затухания ТЛ. Установлено, что ТЛ пик при 125 °С (398 К) обусловлен опустошением моноэнергетической ловушки с параметрами $E = 0,90$ эВ, $S = 4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. При этом порядок кинетики составил 1,0. Данные значения близки к полученным в настоящей работе для образцов керамик типа 1, отожженных при низких температурах (до 1000 °С). В работе [34] для образцов $ZrO_2:Er$ кинетический анализ пика при 112 °С, близкого по температурному положению к пику при 390 К в наших образцах было выполнено с использованием методов начального подъема, полного пика свечения и аппроксимации кривой. Порядок кинетики был определен как первый порядок. Энергия активации составила 0,71 эВ, что несколько меньше энергетической глубины ловушек в образцах типа 1, отожженных при $T < 1000$ °С (0,75–0,86 эВ).

Эффект падения ТЛ отклика с уменьшением размера кристаллитов наблюдался ранее во многих материалах, перспективных для использования в ТЛ дозиметрии (Al_2O_3 , $CaSO_4:Eu$, $NaLi_2PO_4:Eu$, BeO и др.) [35–38]. В работе [39] на основе обобщения результатов других авторов показано, что указанный эффект является общей закономерностью для многих ТЛ материалов. Анализ литературных данных, проведенный авторами работы [39], показал отсутствие заметных изменений кинетических параметров ТЛ при вариации размера кристаллитов. В отличие от результатов работы [39], нами были зарегистрированы изменения энергии активации, частотного фактора и порядка кинетики ТЛ при 390 К с ростом температуры отжига, хотя они и являются менее существенными по сравнению с изменением интенсивности ТЛ. Указанные вариации кинетических параметров могут быть обусловлены тем, что изменение размера кристаллитов влияет на энергетическую структуру ловушек [40].

Физическая природа эффекта падения выхода ТЛ с уменьшением размера кристаллитов до сих пор надежно не установлена и требует дополнительных исследований. В работе [35] при исследовании керамик на основе оксида алюминия было высказано предположение, что одной из причин его проявления может являться возрастание вероятности безызлучательных переходов при уменьшении размера наночастиц, в частности, за счет локализованных переходов электронов и дырок между центрами захвата и свечения. К другим возможным причинам падения интенсивности ТЛ относятся снижение концентрации ловушек [39], а также увеличение in the surface-to-volume ratio [41] с уменьшением размера кристаллитов.

На рисунке 9 представлены дозовые зависимости интенсивности ТЛ пика при 390 К исследуемых керамик. Полученные зависимости аппроксимировались линейными функциями в различных диапазонах изменения дозы. При этом углы наклона полученных зависимостей представляли собой величины коэффициентов нелинейности k [32]. Результаты аппроксимации приведены в таблице 2. Видно, что большинство дозовых зависимостей носят сублинейный характер ($k < 1$), за исключением керамик типа 1, синтезированных при 1100 °С. В указанных керамиках в диапазоне 1,5–7,5 кГр зависимость ТЛ от дозы является сверхлинейной ($k = 1,2$, $k > 1$). Сверх- и сублинейный характер дозовых зависимостей может быть связан с процессами конкуренции в захвате носителей заряда между дефектами различных типов [42, 43]. Известно, что вероятность таких конкурирующих процессов возрастает в наноструктурных материалах по сравнению с объемными аналогами [44].

Дозовую зависимость, максимально близкую к линейной ($k = 1$), имеют керамики типа 1, отожженные при 1400 °С. Для них $k = 0,89$ в диапазоне 1,5–7,5 кГр. Максимальным диапазоном регистрируемых доз, в котором $k = \text{const}$, характеризуются образцы типа 1, синтезированные при 1300 °С. Для них $k = 0,46$ при изменении дозы более чем на порядок величины (от 1,5 до 30 кГр). Следует отметить, что по данным таблицы 2 отсутствует какая-либо заметная корреляция коэффициентов нелинейности и размера кристаллитов в исследуемых керамиках.

Важной характеристикой ТЛ материала при его использовании в практической дозиметрии является фединг, определяющий уменьшение ТЛ отклика при хранении детектора. Результаты исследования фединга ТЛ пика при 390 К в керамиках различных типов приведены на рисунке 10. Для получения этих результатов образцы после облучения тестовой дозой электронного пучка (15 кГр) выдерживались различное время в темноте при комнатной температуре. Далее измерялась ТЛ со скоростью нагрева 2 К/с. Из рисунка 10 видно, что при хранении образцов типа 1 и 2 в пределах 1 часа не наблюдается заметного уменьшения интенсивности ТЛ в пике при 390 К. При этом ее величина случайным образом изменяется в пределах 10–15%, что сравнимо с погрешностью дозы облучения. Небольшие вариации интенсивности ТЛ пика при 390 К могут также быть обусловлены влиянием ТЛ мелких ловушек, опустошающихся при 325–350 К (врезка на рисунке 10). Следует отметить, что, в отличие от керамик оксида алюминия, описанных в работе [35] и синтезированных по методике, аналогичной керамике ZrO_2 типа 1, в наших образцах отсутствует аномальный фединг и зависимость его величины от размера кристаллитов. Данный факт может свидетельствовать о незначительной роли квантово-механического туннелирования и локализованных переходов носителей заряда в формировании ТЛ при 390 К в исследуемых нами керамиках ZrO_2 .

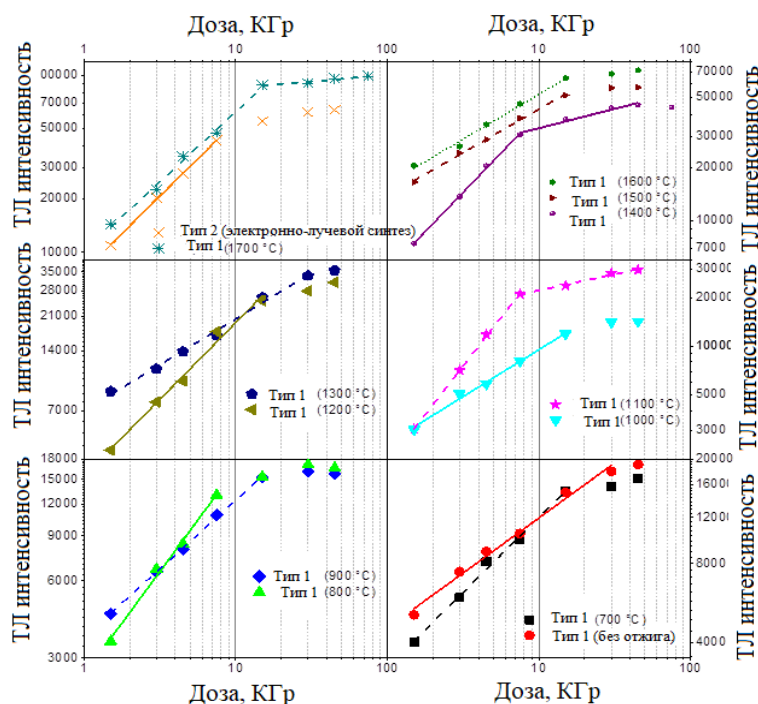


Рисунок 9. Дозовые зависимости интенсивности ТЛ пика при 390 К для образцов, синтезированных в различных условиях

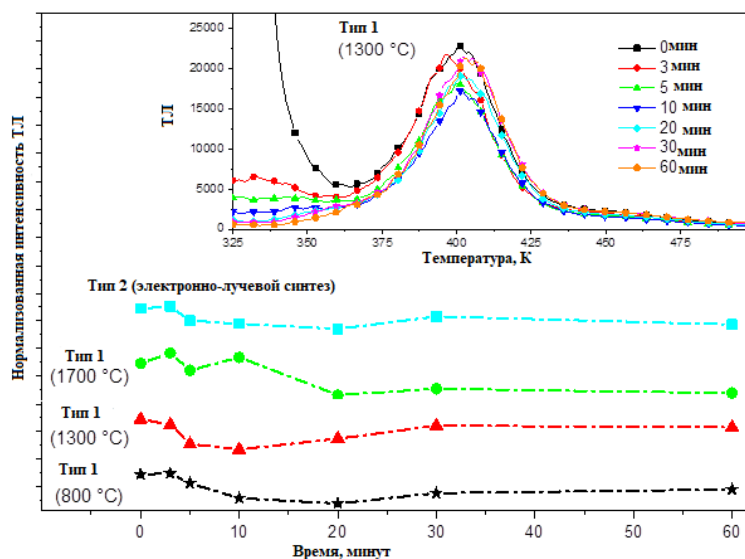


Рисунок 10. ТЛ пик при 390 К керамик, синтезированных в различных условиях

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе синтезированы ультрадисперсные керамики моноклинного диоксида циркония двумя методами. Наряду с традиционным методом отжига наноструктурных компактов в электрической печи, использован новый способ, заключающийся в спекании нанопорошков в поле мощного потока высокоэнергетических электронов (1,4 МэВ). При анализе рентгеновских дифрактограмм методом Шеррера установлено, что при температурах отжига керамик типа 1 более 1000 °С наблюдается существенный рост размера кристаллитов (от 100 до 500 нм). В ука-

занном диапазоне температур также начинают проявляться заметные изменения в ТЛ свойствах исследуемых образцов, облученных высокими дозами (единицы-десятки кГр) импульсного электронного пучка (130 кэВ). В частности, наблюдается значительный рост интенсивности ТЛ пика при 390 К (почти в 5 раз), а также менее существенное увеличение энергии активации, частотного фактора и порядка кинетики ТЛ. Хорошая корреляция зависимостей размера кристаллитов и параметров ТЛ ясно показывает, что наблюдаемые изменения ТЛ свойств в керамиках типа 1 обусловлены именно вариацией разме-

ра наночастиц. Максимальным ТЛ откликом на тестовую дозу импульсного электронного пучка обладают керамики типа 2, синтезированные электронно-лучевым методом, что может быть связано с образованием в них новых радиационных дефектов в процессе синтеза, формирующих центры захвата и свечения.

В настоящей работе также установлено, что размер кристаллитов оказывает влияние на коэффициент нелинейности дозовых зависимостей ТЛ пика при 390 К, хотя какая-либо заметная корреляция этих параметров отсутствует.

Таким образом, наличие интенсивного изолированного пика ТЛ, сублинейный характер большинства дозовых зависимостей и пренебрежимо малый фидинг делают синтезированные в настоящей работе керамики перспективными для измерения высоких доз (порядка кГр) импульсных электронных пучков. Установленные закономерности влияния условий синтеза и размера кристаллитов на ТЛ свойства дают возможность целенаправленной оптимизации дозиметрических характеристик для конкретных практических применений исследуемого материала.

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

1. C. Barry Carter, M. Grant Norton. Ceramic Materials. Science and Engineering. Springer, 2007. 716 p.
2. Salas-Juárez, Ch.J. Afterglow based detection and dosimetry of beta particle irradiated ZrO_2 / Ch.J. Salas-Juárez, C. Cruz-Vázquez, R. Avilés-Monreal, R. Bernal // Applied Radiation and Isotopes. – 2018. – Vol. 138. – P. 6–9. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.10.026>
3. Loksha, H.S. Thermoluminescence of monoclinic ZrO_2 : Kinetic analysis and dosimetric features / H.S. Loksha, M.L. Chithambo, S. Chikwembani // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 218. – P. 116864. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116864>.
4. Kortov, V.S. Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection // Radiation Measurements. – 2010. – Vol. 45. – P. 512–515. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.11.009>
5. Salah, N. Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review // Radiation Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 80 (1). – P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.08.003>
6. Seid, E.T. Post-heat treatment effect on the properties of indium doped zinc oxide nanocrystals produced by the sol-gel method / E.T. Seid, F.B. Dejene // Optical Materials Express. – 2020. – Vol. 10. – No. 11. – P. 2849–2865. <https://doi.org/10.1364/OME.400912>
7. Z. Wang, J. Zhang, G. Zheng, Y. Liu, Y. Zhao. The unusual variations of photoluminescence and afterglow properties in monoclinic ZrO_2 by annealing // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132. – No. 11. – P. 2817–2821.
8. E. Aleksanyan, M. Kirm, E. Feldbach, V. Harutyunyan. Identification of F^+ centers in hafnia and zirconia nanopowders // Radiation Measurements. – 2016. – Vol. 90. – P. 84–89.
9. Paje, S. E., and J. Llopis. Photoluminescence decay and time-resolved spectroscopy of cubic yttria-stabilized zirconia // Applied Physics A. – 1994. – Vol. 59. – No. 6. – P. 569–574.
10. G.M. Phatak, K. Gangadharan, H. Pal, J.P. Mittal. Luminescence properties of Ti-doped gem-grade zirconia powders // Bulletin of Materials Science. – 1994. – Vol. 17. – No. 2. – P. 163–169.
11. Toshihide Ito, Motohiro Maeda, and Kazuhiko Nakamura. Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons // Journal of applied physics. – 2005. – Vol. 97. – No. 5. – P. 054104.
12. Y. Cong, B. Li, S. Yue, D. Fan, X. Wang. Effect of oxygen vacancy on phase transition and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia synthesized by the one-pot reaction // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – No. 31. – P. 13974–13978.
13. Loksha, H.S. Effect of annealing on luminescence of ZrO_2 irradiated with 100 MeV Si^{7+} ions / H.S. Loksha, K.R. Nagabhushana, F. Singh // Optical Materials. – 2020. – Vol. 107. – P. 109984. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109984>
14. Joy, K. Effects of annealing temperature on the structural and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO_2 thin films prepared by sol-gel route / K. Joy, I.J. Berlin, P.B. Nair, J.S. Lakshmi, G.P. Daniel, P.V. Thomas // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2011. – Vol. 72. – Iss. 6. – P. 673–677. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.02.012>
15. shraf, S. Optical influence of annealing in nano- and submicron-scale ZrO_2 powders / S. Ashraf, M. Irfan, D. Kim, J.-H. Jang, W.-T. Han, Y.-D. Jho // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – Iss. 6. – P. 8513–8518. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.063>
16. Tamrakar, R.K. Effect of annealing temperature on thermoluminescence glow curve for UV and gamma ray induced ZrO_2 :Ti phosphor / R.K. Tamrakar, N. Tiwari, R.K. Kuraria, D.P. Bisen, V. Dubey, K. Upadhyay // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. – 2015. – Vol. 8. – Iss. 1. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.10.005>
17. Ghyngazov, S.A. Radiation-Thermal Sintering of Zirconia Powder Compacts Under Conditions of Bilateral Heating Using Beams of Low-Energy Electrons / S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan, A.V. Chernyavskii, A.K. Goreev, E.P. Naiden // Russian Physics Journal. – 2015. – Vol. 58. – No. 2. – P. 188–191. <https://doi.org/10.1007/s11182-015-0480-2>
18. Suvorov, S.A. Microwave Synthesis of Corundum-Zirconia Materials / S.A. Suvorov, I.A. Turkin, M.A. Dedovets // Refractories and Industrial Ceramics. – 2002. – Vol. 43. – Nos. 9–10. – P. 283–288. <https://doi.org/10.1023/A:1022382431509>
19. Trindade, N.M. Synthesis and thermoluminescence properties of $MgAl_2O_4$:Ca laser-sintered ceramics / N.M. Trindade, E.P. Silva, M.C.S. Nunes, J.M. Munoz, J.C.A. Santos, E.M. Yoshimura, R.S. Silva // Optical Materials. – 2020. – Vol. 108. – P. 110181. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110181>
20. Lisitsyn, V.; Mussakhanov, D.; Tulegenova, A.; Kaneva, E.; Lisitsyna, L.; Golkovski, M.; Zhunusbekov, A. The Optimization of Radiation Synthesis Modes for YAG:Ce

- Ceramics // Materials. – 2023. – Vol. 16. – P. 3158.
<https://doi.org/10.3390/ma16083158>
21. Lisitsyn, V.; Tulegenova, A.; Kaneva, E.; Mussakhanov, D.; Gritsenko, B. Express Synthesis of YAG:Ce Ceramics in the High-Energy Electrons Flow Field // Materials. – 2023. – Vol. 16. – P. 1057. <https://doi.org/10.3390/ma16031057>
 22. Nikiforov, S.V. Luminescent and dosimetric properties of magnesium oxide ceramics synthesized by a high-energy electron beam / S.V. Nikiforov, V.M. Lisitsyn, D.V. Ananchenko, Y.P. Kasatkina, M.G. Golkovski, A.V. Ishchenko // Letters to the Journal of Technical Physics. – 2022. – Vol. 48. – No. 11. – P. 8–11. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.11.52605.19174> (in Russian)
 23. Mehnert, R. Electron beams in research and technology // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1995. – Vol. 105 (1–4). – P. 348–358.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00634-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00634-6)
 24. Nasiri, S. Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe₂O₃, TiO₂ and V₂O₅ / S. Nasiri, M. Rabiei, A. Palevicius, G. Janusas, A. Vilkauskas, V. Nitalapati, A. Monshi // Nano Trends. – 2023. – Vol. 3. – P. 100015.
<https://doi.org/10.1016/j.nwnano.2023.100015>
 25. S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, D.L. Savushkin, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein. Thermal quenching of luminescence in nanostructured monoclinic zirconium dioxide // Radiat. Meas. – 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.020>
 26. Kiisk, V. Photo-, thermo- and optically stimulated luminescence of monoclinic zirconia / V. Kiisk, L. Puust, K. Utt, A. Maaroos, H. Mändar, E. Viviani, F. Piccinelli, R. Saar, U. Joost, I. Sildos // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 174. – P. 49–55.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.020>
 27. Nikiforov, S. V., Menshenina, A. A., Konev, S. F., The influence of intrinsic and impurity defects on the luminescent properties of zirconia // J. Lumin. – 2019. – Vol. 212. – P. 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.062>
 28. Popov A.I. Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites / A.I. Popov, E.A. Kotomin, J. Maier // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2010. – Vol. 268. – P. 3084–3089.
 29. Electronic excitations and defect creation in wide-gap MgO and Lu₃Al₅O₁₂ crystals irradiated with swift heavy ions / A. Lushchik, T. Karner, Ch. Lushchik, K. Schwartz, F. Savikhin, E. Shablonin, A. Shugai, E. Vasil'chenko // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2012. – Vol. 286. – P. 200–208.
 30. Jean-Marc Costantini, François Beuneu, Didier Gourier, Christina Trautmann, Georges Calas and Marcel Toulemonde "Colour centre production in yttria-stabilized zirconia by swift charged particle irradiations // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. Vol. 16. – No. 23. – P. 3957.
 31. Nikiforov, S.V., Kortov, V.S., Kazantseva, M.G., Petrovykh, K.A. Luminescent properties of monoclinic zirconium oxide // J. Lumin. – 2015. – Vol. 166. – P. 111–116.
 32. Chen, R. and McKeever, S.W.S. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena // World Scientific. – 1997. – 559 p. <https://doi.org/10.1142/2781>
 33. Kitis, G., Gomez-Ros, J.M., Tuyn, J.W.N., 1998. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. J. Phys. D: Appl. Phys. – Vol. 31. – P. 2636–2641.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/037>
 34. Loksha, H.S. A combined study of the thermoluminescence and electron paramagnetic resonance of point defects in ZrO₂:Er³⁺ / H.S. Loksha, M.L. Chithambo // Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – Vol. 172. – P. 108767.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108767>
 35. Nikiforov, S.V. The effect of annealing temperature on the change in the structure, luminescent and dosimetric properties of ultrafine α -Al₂O₃ ceramics / S.V. Nikiforov, D.V. Ananchenko, G.R. Ramazanov, T.V. Shtang, A.V. Ishchenko, G.A. Yakovlev // Radiation Measurements. – 2023. – Vol. 166. – P. 106981.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2023.106981>
 36. Mandlik, N.T. Effect of size variation and gamma irradiation on thermoluminescence and photoluminescence characteristics of CaSO₄:Eu micro- and nanophosphors / N.T. Mandlik, P.D. Sahare, S.D. Dhole // Applied Radiation and Isotopes. – 2020. – Vol. 159. – P. 109080.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109080>
 37. Saran, M. Thermoluminescence in Eu doped NaLi₂PO₄TL nanophosphor: Effect of particle size on TL characteristics / M. Saran, P.D. Sahare, V. Chauhan, R. Kumar, N.T. Mandlik // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 238. – P. 118207. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118207>
 38. Altunal, V. A calcination study on BeO ceramics for radiation dosimetry / V. Altunal, V. Guckan, A. Ozdemir, Z. Yegingil // Materials Research Bulletin. – Vol. 130. – 2020. – P. 110921.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110921>
 39. Tsoutsoumanos, E. Nanostructured TLDs: Studying the impact of crystalline size on the Thermoluminescence glow-curve shape and electron trapping parameters / E. Tsoutsoumanos, M. Saleh, P.G. Konstantinidis, V. Altunal, P.D. Sahare, Z. Yengigil, T. Karakasidis, G. Kitis, G.S. Polymeris // Radiation Physics and Chemistry. – 2023. – Vol. 212. – P. 111067.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111067>
 40. J.Z. Zhang. Optical properties and spectroscopy of nanomaterials. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2009, 400 p. <https://doi.org/10.1142/7093>
 41. Salah, N. TL and PL studies on CaSO₄: Dy nanoparticles / N. Salah, P.D. Sahare, S.P. Lochab, P. Kumar // Radiation Measurements. – 2006. – Vol. 41. – Iss. 1. – P. 40–47.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2005.07.026>
 42. Lawless, J.L., Chen, R., Pagonis, V. Sublinear dose dependence of thermoluminescence and optically stimulated luminescence prior to the approach to saturation level // Radiation Measurements. – 2009. – Vol. 44. – P. 606–610.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.03.003>
 43. Nikiforov, S.V., Pagonis, V., Merezhnikov, A.S. Sublinear dose dependence of thermoluminescence as a result of competition between electron and hole trapping centers // Radiation Measurements. – 2017. – Vol. 105. – P. 54–61.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.08.003>
 44. Blair, M.W., Jacobsohn, L.G., Torniga, S.C., Ugurlu, O., Bennett, B.L., Yukihara, E.G., Muenchausen, R.E. Nanophosphor aluminum oxide: Luminescence response of a potential dosimetric material. J. Lumin. – 2010. – Vol. 130. – P. 825–831. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.12.008>

ИМПУЛЬСТІК ЭЛЕКТРОНДЫ СӘУЛЕНІҢ ЖОҒАРЫ ДОЗАЛАРЫМЕН
СӘУЛЕЛЕНГЕН ЦИРКОНИЙ КЕРАМИКАСЫНЫҢ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТТІ
ЖӘНЕ ДОЗИМЕТРИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

С. В. Никифоров¹, М. Ф. Герасимов¹, Я. П. Касаткина¹, О. В. Денисова¹, В. М. Лисицын²,
М. Г. Голковский³, А. Т. Акилбеков⁴, А. М. Даулетбекова⁴, Г. М. Аралбаева^{4*}, А. Д. Акылбекова⁴

¹ Орал федералдық университеті, Екатеринбург, Ресей

² Томск политехникалық университеті, Томск, Ресей

³ РФА СБ Г.И. Будкер атындағы Ядролық физика институты, Новосибирск, Ресей

⁴ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

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

Жұмыста екі түрдегі моноклиникалық цирконий диоксиді керамикасының термолюминесценттік (ТЖ) және дозиметриялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері берілген: электр пешінде $T = 700\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ және қуат тығыздығы бар жоғары энергиялы электрондар ағынында (1,4 МэВ) агломерациялау арқылы синтезделді. Бірінші типтегі керамиканы $T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада күйдіру кезінде кристаллдардың өлшемі айтарлықтай ұлғайатыны анықталды, бұл үлгілерді импульстік электронды сәуленің (130 кэВ) жоғары дозаларымен (кГр ретімен) сәулелендіруден кейін 390 К ТЛ шыңының қарқындылығының айтарлықтай жоғарылауымен сәйкес келеді. Ал электрондық сәулелік әдіспен синтезделген 2-ші типтегі керамика ең жоғары ТЛ реакциясына ие болды. Сондай-ақ жұмыста синтез жағдайларының ТШ кинетикалық параметрлеріне әсер ету заңдылықтары және дозаға тәуелділіктің сызықтық емес коэффициенттері қарастырылады. Қарқынды оқшауланған ТЛ шыңының болуы, дозаға тәуелділіктің көпшілігінің сызықтық сипаты және елеусіз аз фединг жоғары дозаларды (бірлік-ондаған кГр) өлшеу үшін осы жұмыста синтезделген керамиканың болашағы туралы куәландырады.

Түйін сөздер: монокристалдар, цирконий диоксиді, термолюминесценция, жоғары энергиялы электрондар, абсорбциялық спектрлер, жылдам ауыр иондар.

THERMOLUMINESCENT AND DOSIMETRIC PROPERTIES OF ZIRCONIUM DIOXIDE CERAMICS
IRRADIATED WITH HIGH DOSES OF PULSE ELECTRON BEAM

S. Nikiforov¹, M. F. Gerasimov¹, Ya. P. Kasatkina¹, O. V. Denisova¹, V. M. Lisitsyn²,
M. G. Golkovsky³, A. T. Akilbekov⁴, A. M. Dauletbekova⁴, G. M. Aralbaeva^{4*}, A. D. Akylbekoba⁴

¹ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

² Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

³ Budker Institute of Nuclear Physics of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia

⁴ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

* Email for contacts: agm_555@mail.ru

The paper presents the results of a study of thermoluminescent (TL) and dosimetric properties of monoclinic zirconium dioxide ceramics of two types: synthesized by sintering in an electric furnace at $T = 700\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ and in a flow of high-energy electrons (1.4 MeV) with a high power density. It has been established that annealing of ceramics of the first type at $T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ leads to a significant increase in the crystallite size, which correlates with a significant increase in the intensity of the TL peak at 390 K after irradiation of the samples with high doses (on the order of kGy) of a pulsed electron beam (130 keV). Type 2 ceramics synthesized by the electron beam method have the maximum TL response. The work also discusses the patterns of influence of synthesis conditions on the kinetic parameters of TL and the nonlinearity coefficients of dose dependencies. The presence of an intense isolated TL peak, the sublinear nature of most dose dependencies, and negligible fading indicate the promise of the ceramics synthesized in this work for measuring high doses (several to tens of kGy).

Keywords: single crystals, zirconium dioxide, thermoluminescence, high-energy electrons, absorption spectra, fast heavy ions.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-77-84>

УДК 538.958

МЫРЫШ СЕЛЕНИДІ НЕГІЗІНДЕГІ НАНОКРИСТАЛДАРДЫҢ РАМАНДЫҚ ТАЛДАУЫ

А. Д. Акылбекова*, Г. Г. Сарсехан, А. К. Даулетбекова, З. К. Баймуханов, А. Б. Усенов

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

** Байланыс үшін E-mail: aiman88_88@mail.ru*

Бұл жұмыста темплэйтті синтез әдісімен мырыш селениді негізіндегі нанокристалдар синтезделіп, 800 °C және 1000 °C температурада термиялық күйдіруге дейін және кейін микро-раман спектроскопиясымен зерттелген нәтижелер келтірілген. Синтезделген үлгілерді термиялық өңдеу АВЕРОН электровакуумдық пешінде, 60 минут ұзақтықта жүргізілді. Үлгілердің оптикалық қасиеттері – фотолюминесценция (ФЛ) және комбинациялық шашырау спектрлері (КШС) зерттелді. Фотолюминесценция спектрлерін өлшеу бөлме температурасында CM2203 спектрофлуориметрінің көмегімен жүргізілді. Комбинациялық шашырау спектрлері Раман спектрометрімен (NT-MDT) өлшенді. Спектрометрде толқын ұзындығы 473 нм болатын қатты күйдегі лазері қолданылды. Мырыш селенидінің (ZnSeO_3) нанокристалдарының күйдіруге дейінгі комбинациялық шашырау спектрлері 665, 695, 825 және 973 cm^{-1} режимдерін көрсетті. Термиялық күйдіруден кейін шыңдардың төмендеу жағына ығысуы байқалды. Сонымен қатар, Раман спектрлері тұндыру уақытының ұзақтығымен LO-ығысуларын көрсетті. Бөлме температурасында мырыш селенидінің комбинациялық шашырау спектрлері ~199, ~247, 498 және 501 cm^{-1} негізгі шыңдарды көрсетті. 800 °C және 1000 °C температурада ZnSe термиялық өңдеу кезінде күйдіру температурасының жоғарылауымен көлденең-оптикалық (ТО)-фонондық және бойлық оптикалық (ЛО)-фонондық режимдер үшін асимметрияның кеңеюі және жарықтың комбинациялық шашырау сызықтарының пішіндеріндегі қызыл ығысулар байқалды. Мырыш селенидінің температураға байланысты фотолюминесценция спектрлері 350–650 нм толқын ұзындығында орналасқан кең жолақтармен ұсынылды. ФЛ спектрлері бөлме температурасында 300 нм-ден 800 нм-ге дейін, 5 нм қадаммен ксенон шамының көмегімен тіркелді. Мырыш селениді термиялық өңдеуге дейін 1,93, 2,3, 2,56, 2,75 және 2,97 эВ кезінде фотолюминесценция жолақтарын көрсетті. Жақын жолақ шекарасындағы ZnSe көлемдік сәулеленуі 2,84 эВ кезінде күшті сәулелену жолағына сәйкес келді. 3,2 эВ жолақтың шеті арқылы ZnO нанобөлшектерін сіңірумен байланысты. Күйдіруге дейінгі ZnSeO_3 үлгілері шамамен 2,82 эВ электромагниттік спектрдің көк аймағында фотолюминесценцияның бір кең жолағын көрсетеді. 1000 °C температурада термиялық күйдіруден кейін 2,86 эВ толқын ұзындығына ұзағырақ толқын аймағына ауысу байқалады. Термиялық күйдіру кристалдану үшін қолайлы болғандықтан, люминесценттік тиімділіктің жоғарылауына алып келді. Үлгілерді 60 минут жоғары температурада күйдіру мырыш селениді мазмұнында температураның әсерінен Se жоғалуына алып келді. Мырыш селениді негізіндегі нанокристалдарды термиялық күйдіру температураның ұлғаюымен фотолюминесценция спектрлерінде FWHM өсуімен және қарқындылықтың төмендеуімен сипатталды.

Түйін сөздер: *рамандық талдау, мырыш селениді, мырыш селениті, фотолюминесценция, термиялық өңдеу.*

КІРІСПЕ

Соңғы уақытта бір өлшемді наноматериалдар жаңа және жоғары қасиеттеріне және наноэлектроникада құрылыс материалы ретінде әлеуетті қолданылуына байланысты кеңінен зерттелуде [1–4].

Жаңа электронды құрылғыларды құру қажеттілігі компоненттердің көлемін едәуір азайтуға қабілетті жаңа технологиялардың дамуын ынталандырады. Тректі темплэйтті технология – бұл әртүрлі материалдардың, соның ішінде полимерлердің, жартылай өткізгіштердің және диэлектриктердің наноөлшемді кеуектерін жасау үшін қолдануға болатын өте өнеркәсіптік әдіс. Кремний субстратында орналасқан SiO_2 қабатында кеуектер жасау және оларды әртүрлі заттармен және олардың қосылыстарымен селективті толтыру әртүрлі әсерлерге сезімтал құрылымдарды жасайды [5]. Бұл құрылымдар опто- және наноэлектроникада қолданыла алады.

Соңғы жылдары A^2B^6 типті кеңінен қолданылатын мырыш сульфиді ZnS, кадмий сульфиді CdS, кадмий селениді CdSe сияқты материалдармен қатар,

нанокұрылымды мырыш селениді (ZnSe) жартылай өткізгіш тікелей кең зоналы байланыс материалы ретінде айтарлықтай назар аударды, өйткені ол бөлме температурасында 2,8–2,99 эВ диапазонының энергиясына және осы құрылымдардың әртүрлі модификациясына байланысты бірегей қасиеттерге ие [6]. Мырыш селениді негізіндегі материалдар өзінің озық оптикалық және электрлік қасиеттеріне және бөлме температурасындағы үздіксіз толқынды лазерлерге, жарық шығаратын диодтарға, көк және жасыл жарық шығаратын құрылғыларға әлеуетті қолданылуына байланысты үлкен зерттеу қызығушылығын тудырды [7–9]. Нәтижесінде физикалық қасиеттерін жақсарту мақсатында Zn негізіндегі бір өлшемді нанокұрылымдарының әртүрлі формалары SiO_2/Si трек темплэйтінде темплэйтті әдіспен сәтті синтезделді. Аталмыш темплэйтті синтез металл және жартылай өткізгіш нанокластерлер мен наноөткізгіштерді алу-дың ең қарапайым және арзан әдістерінің бірі екенін ескеру маңызды. [3, 10–11].

Оптоэлектроника, наноэлектроника және сенсорлар үшін жаңа перспективалық материалдарды алу тұрғысынан басқа күрделі мырыш негізіндегі оксидтерге негізделген наноматериалдарды, атап айтқанда SiO_2/Si шаблонында алынған ZnSeO_3 нанокристалдарын егжей-тегжейлі зерттеу де сөзсіз қызығушылық тудырады [12].

Мақалада мырыш селениді негізінде синтезделген нанокристалдардың оптикалық қасиеттерін зерттейміз. Жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопиясы (Раман спектроскопиясы) материалдардың құрылымын зерттеудің қарапайым және ақпараттық әдісі болып табылады, сонымен қатар комбинациялық шашырауды өлшеуде алынған ZnSe , ZnSeO_3 нанокұрылымдарын қамтитын кең аймақты жартылай өткізгіш материалдардың сапасы туралы ақпарат алу үшін өте қолайлы.

Бұл жұмыстың мақсаты темплэйт әдісімен синтезделген және термиялық күйдіруге дейін және кейін микро-раман спектроскопиясы әдісімен өлшенген ZnSe және ZnSeO_3 нанокристалдарының оптикалық қасиеттерін зерттеу. Біздің нәтижелеріміз нанокұрылымды жартылай өткізгіш материалдарды олардың оптикалық қасиеттері мен фотоэлектрондық құрылғылар саласында қолдану тұрғысынан синтездеу процесін бақылау үшін маңызды деп санаймыз.

МАТЕРИАЛДАР МЕН ӘДІСТЕР

SiO_2/Si тректі темплэйтін дайындау

$\text{a-SiO}_2/\text{Si}$ n - немесе p-типті құрылымы кремний пластинкасын (диск, диаметрі 10 см, 2.1-сурет) (Si-p немесе p-типті) 900 °C температурада ылғалды оттегі атмосферасында («Интеграл» ААҚ, Минск, Беларусь) термиялық тотықтыру арқылы жасалды. Эллипсометрия бойынша оксид қабатының қалыңдығы 600–700 нм болды. Жасырын тректерді жасау үшін $\text{a-SiO}_2/\text{Si}$ дискілері ДЦ-60 үдеткішінде (Астана, Қазақстан) 200 МэВ Хе иондарымен, $10^7\text{--}10^8$ ион/см² флюенске дейін сәулеленді. Сәулеленген SiO_2/Si шаблондарын химиялық өңдеу 4% HF + m(Pd) = 0,025 г сулы ерітіндісінде, өңдеу температурасы T = 18 °C, өңдеу уақыты 10 мин. Тректерді өңдеуден бұрын және кейін 15 минут ішінде изопропанолдағы үлгілердің бетін ультрадыбыстық тазарту (6.SB25-12DTS) жүргізілді. Өңдеуден кейін үлгілер ионсыздандырылған суда жуылды (18,2 МОм) [13].

Мырыш селениді мен селенитінің нанокристалдары бөлме температурасында темплэйт синтезі әдісімен синтезделіп, зерттелді. [12, 14] еңбектерінде зерттелетін үлгілердің синтез режимдері мен тұндыру әдісі егжей-тегжейлі сипатталған.

Өлшеу жабдықтары

Синтезделген нанокұрылымдардың морфологиясы мен құрылымдық талдауын анықтау үшін JEOL JSM-7500F сканерлеуші электронды микроскоп және D8 ADVANCE ECO рентгендік дифрактометрі қолданылды. Химиялық құрылым, фазалық және полиморфтық құрылым, кристалдылық туралы толық ақ-

парат алу үшін Раман талдауы жүргізілді.

Синтезден кейін үлгілер вакуумда 800 және 1000 °C температурада термиялық күйдіруден өтті және комбинациялық шашырау және фотолюминесценция спектрлері зерттелді.

Үлгілердің оптикалық қасиеттерін зерттеу үшін фотолюминесценция (ФЛ) қолданылды. Қозу ксенон шамынан 300 нм-ге тең энергиямен жүзеге асырылды. ФЛ спектрлері бөлме температурасында 300 нм-ден 800 нм-ге дейін тіркелді.

Раман спектроскопиясының өлшеу жабдығы ретінде Spectrum (NT-MDT) Раман спектрометрі қолданылды. Өлшеу толқын ұзындығы 473 нм болатын қатты күйдегі лазердің көмегімен жүргізілді. 1 см⁻¹ спектрлік ажыратымдылық 1800/500 дифракциялық тормен қамтамасыз етілді. Лазер үлгіге диаметрі 2 микрометр болатын 100x линзаның көмегімен фокустталды. Сигналдың жинақталу уақыты 100–200 секундты құрады.

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ

Рамандық талдау

1-суреттен көріп отырғанымыздай, шамамен 665, 695 см⁻¹-де орналасқан шыңдар 1 TO, 2TO ZnSe [6] фонндық режимдеріне жатады, шамамен 825 см⁻¹ шыңдары ZnSeO_3 [15] және шамамен 973 см⁻¹-де орналасқан шыңдар ZnO [16] – мен байланысты болуы мүмкін.

1 TO тұндыру уақытының ұлғаюымен қарқындылықтың жоғарылауына қарай 1 TO ығысуы байқалады (2 TO). Тұндыру уақытының одан әрі ұлғаюымен (25 мин) бұл шың байқалмайды (жоғалады).

Тұндыру уақытының одан әрі ұлғаюымен комбинациялық шашырау спектрінде LO компоненттерінің кеңеюі байқалады (1-сур.), бұл нанокристалды фазаның болуын көрсетеді.

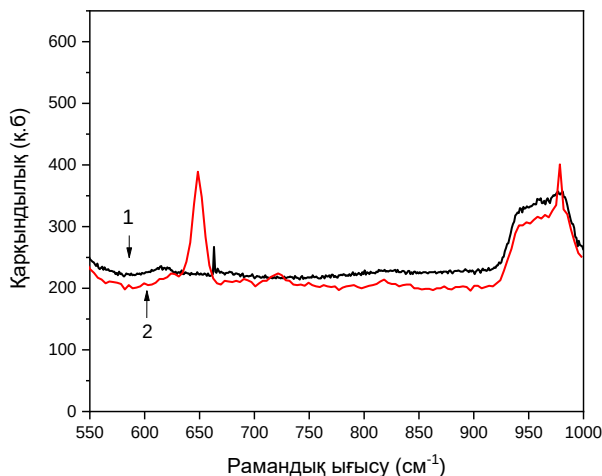
Бірлік темплэйт элементіне түсетін жарық ағынының әрбір компонент үшін зерттелетін нысан молекулаларының абсолютті концентрациясына тәуелділігі мына түрде жазылуы мүмкін [17]:

$$I = d \cdot n \cdot J,$$

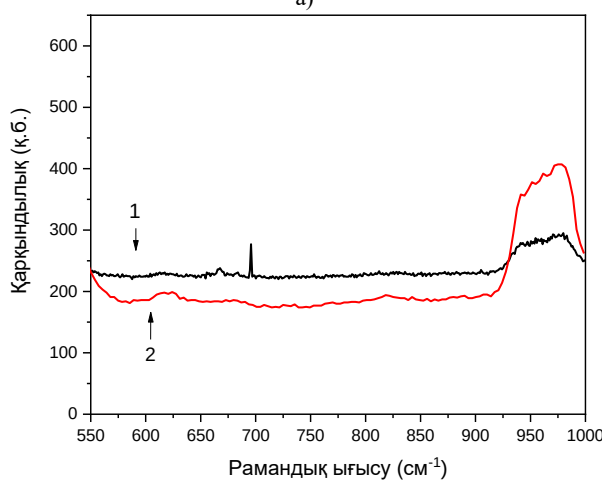
J – қоздырғыш сәулеленудің қарқындылығы; n – молекулалардың абсолютті концентрациясы; d – лазерлік анализатордың спектрлік коэффициенті.

Есептеулер көрсеткендей, 190 см⁻¹ кезінде алынған мәліметтер ZnSeO_3 көлемі [15] деректеріне сәйкес келеді, ал 305 см⁻¹ кезінде [18] көрсетілген ZnO көлеміне сәйкес келеді.

Мырыш селенидінің және оның оксидінің нанокристалдарының өсу механизмін түсіну үшін АБЕРОН пешінде вакуумда 800 және 1000 °C температурада термиялық өңдеу жүргізілді және комбинациялық шашырау спектрлері өлшенді. Күйдіру 800 және 1000 °C температурада жүргізілді. 1-суреттен (а) көрініп тұрғандай, ZnSeO_3 пластиналарының үлгілері 800 °C (1) температурада термиялық күйдіруден кейін 663 см⁻¹ шыңы жылжудың төмендеуіне қарай 649 см⁻¹ ығысады, тиісінше қарқындылығы



а)



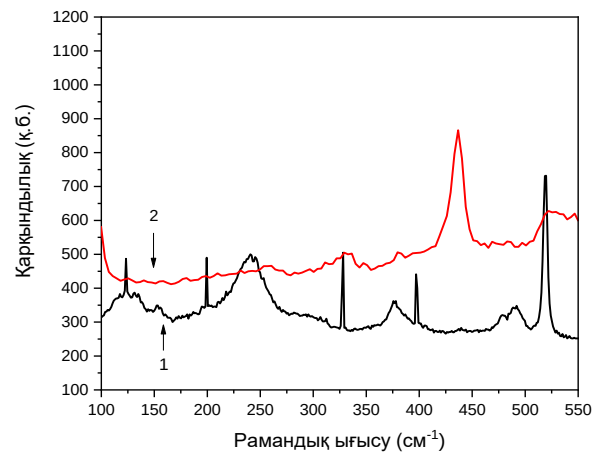
б)

1-сурет. ZnSeO_3 жарықтың комбинациялық шашырау спектрлері күйдіруге дейін және кейін: а) 800°C температурада, б) 1000°C температурада, 473 нм қозу кезінде 1 см^{-1} ажыратымдылықпен өлшенді

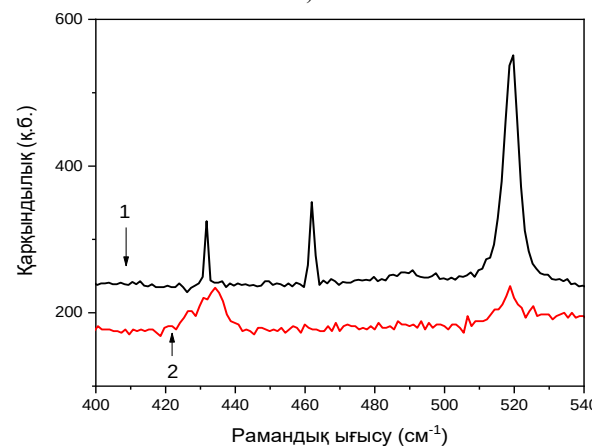
120 қ.б. артады. Бұл алтыбұрышты модификацияланған мырыш селенидінің кристалдарының түзілуіне байланысты болуы мүмкін. Күйдіру температурасының жоғарылауымен алтыбұрышты мырыш селенидіне жататын дифракциялық сызықтар тарылып, кристаллиттердің кеңеюін көрсетеді. 800°C температурада термиялық күйдіруден кейін (15 мин үлгіде тұндырылған) жолақтардың максимумдарын қоспағанда, қарқындылықтың төмендеуі байқалады. Температураның жоғарылауымен FWHM (толық ені жарты максимумда) 978 см^{-1} -де өткір шыңның пайда болуымен аздап төмендеді. 1-суреттен (б), 1000°C температурада термиялық күйдіруден кейін біз температураның жоғарылауымен қарқындылықтың төмендеуін байқаймыз, бірақ FWHM және оның қарқындылығының жоғарылауы байқалады, бұл нанобөлшектердің тығыздалуымен байланысты болуы мүмкін (кристалдылық дәрежесінің өсуі). 696 см^{-1} (ZnSe) шыңы кристалдың аморфты құрылымына байланысты температураның жоғарылауымен 1000°C күйдірілгеннен кейін жоғалады. Раман

спектрлеріндегі байқалған ығысулар мен шыңдардың кеңеюін [19] авторлар жақын байланыстардың тербеліс амплитудасының өзгеруінің әсерімен түсіндіреді.

2-суретте бөлме температурасында жазылған синтезделген ZnSe нанобөлшектерінің комбинациялық шашырау спектрі көрсетілген. ~ 199 және $\sim 247\text{ см}^{-1}$ кезінде алынған басым комбинациялық жарық шашырау жолақтары сәйкесінше ZnSe нанобөлшектерінің көлденең оптикалық (ТО) және бойлық оптикалық (ЛО) фонондық режимдеріне жатады. Қоспаларға байланысты режимдердің тербелісі байқалады. [20–21] әдебиеттерден ZnSe монокристалды пленкаларының ЛО фононының жиілігі 254 см^{-1} , ал монокристалды ZnSe жиілігі бөлме температурасында 255 см^{-1} , ал ZnSe поликристалды нанобөлшектері үшін ТО және ЛО фонон жиіліктері сәйкесінше 210 және 255 см^{-1} -де байқалды және беттің ұсақ бөлшектердің көлеміне жоғары қатынасы үшін жарықтың комбинациялық шашырауының кең шыңын береді.



а)



б)

2-сурет. ZnSe жарықтың комбинациялық шашырау спектрлері күйдіруге дейін және кейін: а) 800°C температурада (1 – күйдіруге дейін, 2 – күйдіруден кейін), б) 1000°C температурада (1 – күйдіруге дейін, 2 – күйдіруден кейін), 473 нм қозу кезінде 1 см^{-1} ажыратымдылығымен өлшенді

Осы нәтижемен салыстырғанда LO және TO синтезделген ZnSe нанобөлшектерінің фонндық шыңдары төменгі жиілікке қарай ығысады, бұл синтезделген нанобөлшектердің шағын өлшемді және үлкен бетінің әсеріне байланысты болуы мүмкін. Тұндыру уақытының ұлғаюымен максимумның 245 см^{-1} -де тарылуы байқалады, нәтижесінде бұл шың 247 см^{-1} өткір формасын алады, бұл синтезделген нанобөлшектердің жоғары кристалды екендігін көрсетеді. Сондай-ақ, LO фононының бірінші обертонна сәйкес келетін өте күшті шың бар, ол максимум $498\text{--}501\text{ см}^{-1}$ болатын кең жолақ түрінде көрінеді, бұл өте әлсіз ангармонияны көрсетеді [22]. Мырыш селенидінің және оның оксидінің нанокристалдарының өсу механизмін түсіну үшін вакуумда 800 және $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада АВЕРОН пешінде термиялық өңдеу жүргізілді және комбинациялық шашырау спектрлері өлшенді.

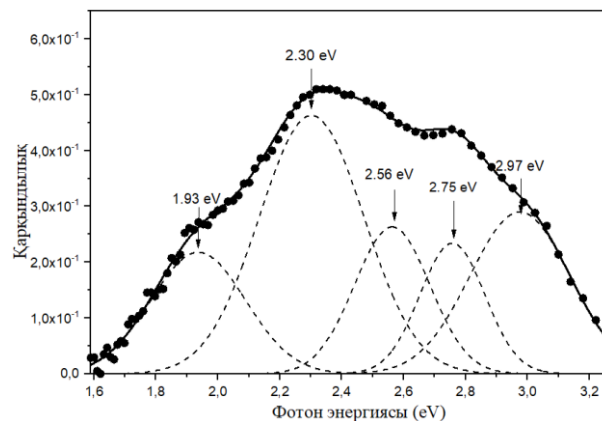
Нәтижесінде, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ және $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада термиялық күйдіруден кейін, күйдіру температурасының жоғарылауымен ТО-фонндық және LO-фонндық режимдер үшін асимметрияның кеңеюі және тербелмелі потенциалдың ангармониясына жатқызуға болатын жарықтың комбинациялық шашырау сызықтарының пішіндеріндегі қызыл ығысулар байқалады. Демек, температураның жоғарылауымен фонндар саны артады. Фонндардың көбеюі шашыраудың орташа ұзындығын қысқартады, бұл фонндар арасындағы шашырау ықтималдығын арттырады және осылайша тығыздықтың жоғарылауын есептеу арқылы өмір сүру уақытын қысқартады.

$800\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада күйдірілген ZnSe комбинациялық шашырау спектрі $253, 329, 437$ және 521 см^{-1} негізгі асимметриялық шыңдарды көрсетеді. 253 және 329 см^{-1} шыңдары ZnSe бойлық оптикалық фонн режимдеріне сәйкесінше 1LO және 2LO ретінде жіктеледі. Сондай-ақ, 329 см^{-1} жолағында 380 см^{-1} жолағында айқын шың бар, ол көлденең-оптикалық (ТО) фонндық режимге жатады. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада күйдірілген үлгі үшін ZnSe-ге қатысты барлық жолақтар жоғалады және өткізу қабілеттілігін өзгертістен 434 см^{-1} және 519 см^{-1} -де тек екі шың көрінеді. Тиісінше, бұл шыңдар ZnO жоғары тербеліс режиміне сәйкес келеді. ZnSe диапазонының ені кристалдылық дәрежесінің жоғарылауына байланысты күйдіру температурасының жоғарылауымен төмендеді. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ күйдіргеннен кейін 436 см^{-1} -де обертондар салыстырмалы түрде жоғары температурада ғана көрінетіндігі атап өтілді (2-сур.). Жоғары температура үлкен q мәндерімен көбірек шашырау процестеріне мүмкіндік беретіндіктен, акустикалық фонндар мен энергия аймағының электрондары арасындағы өзара әрекеттесу маңыздырақ болады [23]. Сондықтан жоғары температурада жарықтың комбинациялық шашырау процесіне көбірек акустикалық фонндар қатысады.

Фотолюминесценция

Мырыш селенидінің температураға байланысты фотолюминесценция спектрлері, әдетте, $350\text{--}650\text{ нм}$ толқын ұзындығында орналасқан кең жолақтармен ұсынылады. ZnSe және ZnSeO₃ жазбаларының үлгілеріне арналған фотолюминесценция спектрлері $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада жүргізілген күйдіруге дейін және кейін 3-суретте көрсетілген. Өлшеу CM2203 спектрофлуориметрінің көмегімен жүргізілді. Фотолюминесценцияны қоздыру толқын ұзындығы 300 нм , 5 нм қадаммен ксенон шамының көмегімен жүзеге асырылды.

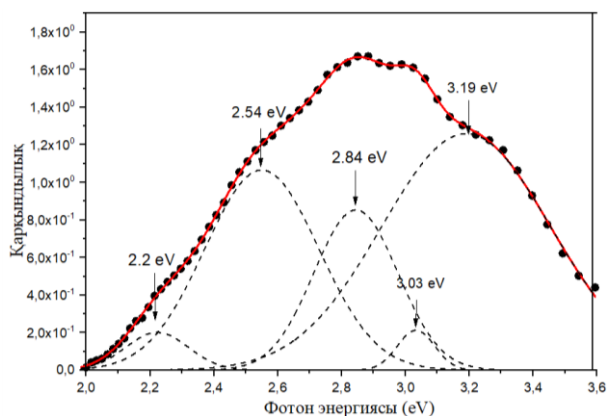
3-суреттен көрініп тұрғандай, күйдіруге дейінгі ZnSe үлгілері $1,93, 2,3, 2,56, 2,75$ эВ және $2,97$ эВ кезінде фотолюминесценция жолақтарын оттегі жолағымен және Zn мырыш бос орнымен шартталған $2,3$ эВ максималды қарқындылығымен көрсетеді [24]. Оттегі бос орындарымен байланысты фотолюминесценция жолағы $2,3$ эВ (539 нм) спектрінің қысқа толқын ұзындығында максимумға ие, ал байланысаралық оттегі атомдарымен байланысқан жолақ $1,93$ эВ (642 нм) толқын ұзындығында максимумға ие. Максимумдардың орналасуы және олардың қарқындылығы қоздырғыш сәулеленудің толқын ұзындығына [25] және материалдың құрылымына [26] байланысты өзгеруі мүмкін. $2,56$ эВ (484 нм) төмен сәулелену жолағынан туындаған өзін-өзі белсендіретін люминесценция Zn/Se бос орындарымен және аралық күйлермен байланысты кейбір донорлық-акцепторлық жұптарға байланысты болуы мүмкін [27]. $2,75$ эВ жолағы байланысаралық мырышқа сәйкес келеді [28].



3-сурет. ZnSe жазбаларының фотолюминесценция спектрлері-тұндырудан кейін (бөлме температурасында күйдірілгенге дейін). Фотолюминесценцияның қозуы толқын ұзындығы 300 нм болатын сәулелену арқылы жүзеге асырылды

$1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада вакуумда термиялық күйдіруден кейін (4-сурет) барлық шыңдар (жолақтар) аз толқынды аймаққа ауысады. Төртінші шыңның айтарлықтай төмендеуі. $2,2$ эВ (550 нм) кезінде ақауға (АЛ) байланысты сәулелену күшейеді, бұл жоғары температурада селеннің жоғалуы нәтижесінде пайда

болатын көптеген ақауларға байланысты. Осылайша, АЛ эмиссиясы негізінен Se жоғалуынан туындаған ақаулардың жоғарылауына байланысты күшейе түсті деген қорытынды жасауға болады. 2,56 эВ-ден 2,84 эВ-ге дейінгі диапазонда сәулелену шыңының көк ығысуы байқалады. Мұны кванттық шектеу әсерімен түсіндіруге болады [29]. Жақын жолақ шекарасындағы ZnSe көлемдік сәулеленуі 2,84 эВ кезінде күшті сәулелену жолағына сәйкес келеді. 3,2 эВ жолақтың шеті арқылы ZnO нанобөлшектерін сіңірумен байланысты [30].



4-сурет. ZnSe пластиналарының фотолюминесценция спектрлері вакуумда 1000 °C температурада – 60 мин термиялық күйдіруден кейін. Фотолюминесценцияның қозуы толқын ұзындығы 300 нм болатын сәулелену арқылы жүзеге асырылды

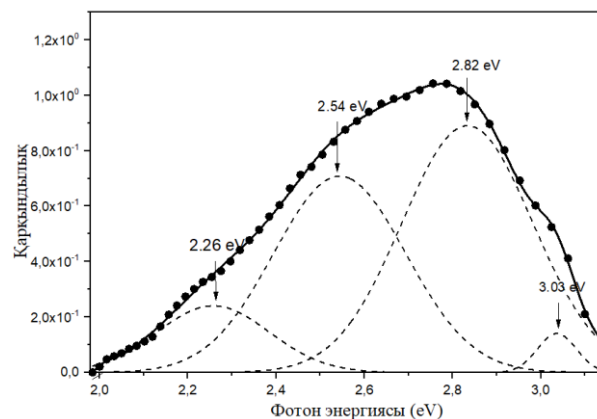
Температураның жоғарылауымен термиялық күйдіруден кейін FWHM аздап өсті және қарқындылығы төмендеді. FWHM төмен жиілікті фонондардың экситондық шашырауына байланысты артады. Аймақаралық өтулерді қоспағанда, барлық басқа бақыланатын өтулер ZnSe-дегі донорлық-акцепторлық ауысулардан немесе өтулердің жетілмегендігінен туындайды.

Кристалдануға жоғары күйдіру температураларында қол жеткізіледі, бұл люминесценция тиімділігінің жоғарылауына әкеледі. Алайда, шамадан тыс жоғары температураға байланысты кристалдану дәрежесін төмендетуге болады. Жоғары температурада селеннің жоғалуы ZnSe мөлшерінің төмендеуіне әкеледі, бұл жолақтың шеттеріндегі сәулеленудің жарқыл қарқындылығының төмендеуіне әкеледі.

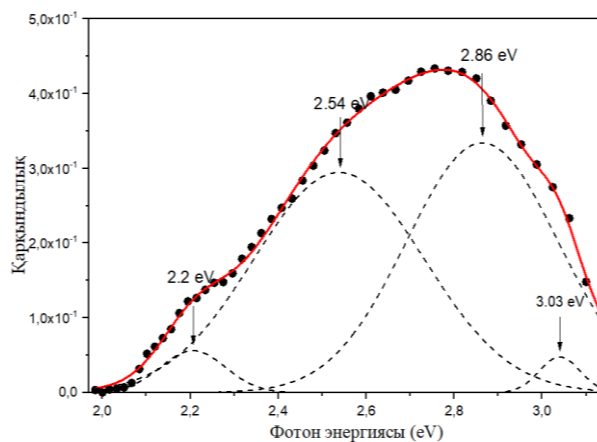
Ұзақ күйдіру уақыты ТО тығыздығын арттыра отырып, кристалдану үшін қолайлы деп саналады. Алайда, ZnSe мазмұны Se жоғалуымен ұзақ уақыт бойы суретте расталған күйдіру кезінде азайды, бұл жарқырау қарқындылығының төмендеуіне және кванттық өлшемнің айқын әсеріне әкелді. Демек, 4-суретте көрсетілгендей сәулелену шыңының айқын көк ығысуы байқалады [31].

5-суреттен көріп отырғанымыздай, ZnSeO₃ үлгілері күйдірілгенге дейін электромагниттік спектрдің көк аймағында максимумы шамамен 2,82 эВ болатын фотолюминесценцияның бір ғана кең жолағын көр-

сетеді. 1000 °C температурада термиялық күйдіруден кейін бұл жолақтың максимумы 2,86 эВ толқын ұзындығына сәл ұзағырақ толқын аймағына ауысады. ZnO WS-да 3,52 эВ максимумы бар ФЛ жоқ экситонды люминесценциямен түсіндіріледі (3,32–3,27 эВ) [32]. Авторлардың жұмыстарын [33–34] сәйкес 2,8 эВ аймағындағы фотолюминесценция жолағы кристалдық тор байланысаралық оттегі атомдарының болуынан туындаған ZnO ақауларымен байланысты болуы мүмкін.



5-сурет. ZnSeO₃ пластиналарының фотолюминесценция спектрлері-тұндырудан кейін (бөлме температурасында күйдірілгенге дейін). Фотолюминесценцияның қозуы толқын ұзындығы 300 нм болатын сәулелену арқылы жүзеге асырылды



6-сурет. ZnSeO₃ пластиналарының фотолюминесценция спектрлері вакуумда 1000 °C температурада – 60 мин күйдірілгеннен кейін. Фотолюминесценцияның қозуы толқын ұзындығы 300 нм болатын сәулелену арқылы жүзеге асырылды

Күйдіруден кейін (6-сурет) ZnO-дегі оттегінің иондалған бос орындарымен байланысты фотолюминесценция жолағының қарқындылығының төмендеуі байқалады. Кристалдық тордың байланысараларында оттегі атомдарының болуына байланысты жолақтың фотолюминесценциясының қарқындылығы өзгеріссіз қалады. 2,2, 2,5 эВ аймағындағы шыңдар мырыштың бос орнына байланысты ZnSe-мен байланысты болуы мүмкін [35].

ҚОРЫТЫНДЫ

Мырыш селениді мен селениті нанокристалдарының оптикалық қасиеттері зерттелді. Кристалдардың өсу механизмін зерттеу үшін 800 және 1000 °C температурада термиялық өңдеу жүргізілді. Термиялық өңдеуден кейін комбинациялық шашырау спектрлері, фотолюминесценция спектрлері алынды. Рамандық зерттеулер ZnSe үшін 800 °C және 1000 °C температурада термиялық күйдіруден кейін, күйдіру температурасының жоғарылауымен қызыл ығысулар байқалғанын көрсетті. Жоғары температурада жарықтың комбинациялық шашырау процесіне акустикалық фондар көбірек қатысты. ZnSeO₃ нанокристалдарын термиялық күйдіруден кейін комбинациялық шашырау спектрлерінде температура әсерінен қарқындылық төмендеді. ZnSe және ZnSeO₃ үлгілеріне арналған фотолюминесценция спектрлері термиялық күйдіруден кейін FWHM өсуі және қарқындылықтың төмендеуі байқалды. Күйдіру ұзақтығы ФЛ тығыздығын артыра отырып, кристалдану үшін қолайлы деп саналды.

АЛҒЫС

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің қолдауымен АР13268607 «SiO₂/Si трек темплэйттегі жартылай өткізгіштік наноқұрылымдардың қалыптасу ерекшеліктері» гранттық жобасы аясында орындалды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES

- Lohar, G.M., Dhaygude, H.D., Patil, R.A., Ma, Y.R. and Fulari, V.J. Studies of Properties of Fe²⁺ Doped Zn Senano-Needles for Photoelectrochemical Cell Application // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – 26, – P. 8904–8914. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3572-4>
- Koo S.M., Fujiwara, A., Han J.P., Vogel E.M., Richter C.A. and Bonevich J.E., Shi L. C. High Inversion Current in Silicon Nanowire Field Effect Transistors // Nano Letters. – 2004. – Vol. 4. – P. 2197–2201. <https://doi.org/10.1021/nl0486517>
- Zhang X.W., Tang Z.J., Hu D., Meng D. and Jia S.W. Nanoscale p-n Junctions Based on p-Type ZnSe Nanowires and Their Optoelectronic Applications // Materials Letters. – 2016. – Vol. 168. – P. 121–124. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.044>
- Garnett E. and Yang P.D. Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10. – P. 1082–1087. <https://doi.org/10.1021/nl100161z>
- Reutov V.F., Dmitriev S.N. Ion-track nanotechnology // Ros. Khim. Zh. – 2002. – Vol. 46. – P. 74–80.
- Huiling L., Biben W., Lijun L. Study on Raman spectra of zinc selenide nanopowders synthesized by hydrothermal method // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 506. – P. 327–330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.201>
- Jabri S., Amiri G., Sallet V., Souissi A., Meftah A., Galtier P. and Oueslati M. Study of the Optical Properties and Structure of ZnSe/ZnO Thin Films Grown by MOCVD with Varying Thicknesses // Physica B. – 2016. – Vol. 489. – P. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.02.025>
- Wang C.R., Wang J., Li Q. and Yi G.C. ZnSe-Si Bi-Coaxial Nanowire Heterostructures // Advanced Functional Materials. – 2005. – Vol. 15. – P. 1471–1477. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400564>
- Zhang X.T., Liu Z., Leung Y.P., Li Q. and Hark S.K. Growth and Luminescence of Zinc-Blende-Structured ZnSe Nanowires by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 83. – P. 5533–5535. <https://doi.org/10.1063/1.1638633>
- Giniyatova S., Dauletbekova A., Baimukhanov, Z., Vlasukova L., Akilbekov A., Usseinov A., Kozlovskiy A., Akylbekova A. Structure, electrical properties and luminescence of ZnO nanocrystals deposited in SiO₂/Si track templates // Radiat. Meas. – 2019. – Vol. 125, P. 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.04.001>
- Akilbekov A., Akylbekova A., Usseinov, A., Kozlovskiy A., Baymukhanov Z., Giniyatova S., Popov A.I., Dauletbekova A. Ion track template technique for fabrication of ZnSe₂O₅ nanocrystals // Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2020. – Vol. 476. P. 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.04.039>
- Dauletbekova A., Akylbekova A., Sarsekhan G., Usseinov A., Baimukhanov Z., Kozlovskiy A., Vlasukova L. A., Fadey F. Komarov, Popov A. I., Akilbekov A.T. Ion-Track Template Synthesis and Characterization of ZnSeO₃ Nanocrystals // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – P. 817. <https://doi.org/10.3390/cryst12060817>
- Акылбекова А., Шаяманов Б., Усеинов А., Даулетбекова А., Баймуханов З., Козловский А., Гиниятова Ш., Попов А.И., Байжуманов М. Экспериментальные и теоретические исследования нанокристаллов ZnSe₂O₅ // Вестник ЕНУ. – 2020. – № 1(130). С. 34–43. [Akylbekova A., Shayamanov B., Useinov A., Dauletbekova A., Baymukhanov Z., Kozlovskiy A., Giniyatova Sh., Popov A.I., Bayzhumanov M.. Eksperimental'nye i teoreticheskie issledovaniya nanokristallov ZnSe₂O₅ // Vestnik ENU. – 2020. – No. 1(130). P. 34–43. (In Russ.)]
- Akylbekova A.D., Baimukhanov Z.K., Dauletbekova A.K., Creation of ZnSe nanoclusters in a silicon dioxide track template on silicon // EFRE–2022 Congress Proceedings. – P. 1192–1197. <https://doi.org/10.56761/EFRE2022.R3-P-908801>
- Igor V. Pekov, Natalia V. Zubkova, Vasilij O. Yapaskurt, Sergey N. Britvin, Nikita V. Chukanov, Inna S. Lykova, Evgeny G. Sidorov and Dmitry Y. Pushcharovsky. Zincomenite, ZnSeO₃, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Eur. // J. Mineral. – 2016. – Vol. 28(5). – P. 997–1004. <https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2564>
- Zinc Oxide Raman Spectrum // ZnO raman spectrum | Raman for life (ramanlife.com) 15.09.2023
- Бажанов Ю.В., Власов В.И., Вовк С.М., Кондратов С.В., Мартыненко Б.Г., Позняк В.Н., Ракович Н.С., Третьяков А.В. Количественный анализ газовых сред методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Аналитика и контроль. – 1998. – № 3–4. – С. 65–74. [Bazhanov Yu.V., Vlasov V.I., Vovk S.M., Kondratov S.V., Martynenko B.G., Poznyak V.N., Rakovich N.S., Tret'yakov A.V. Kolichestvennyy analiz gazovykh sred metodom spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya sveta. // Analitika i kontrol'. – 1998. – No. 3–4. – P. 65–74. (In Russ.)]

18. Zuo J., Xu C., Zhang L., Xu B., Wu R. Lattice variation and Raman spectroscopy in hierarchical heterostructures of zinc antimonate nanoislands on ZnO nanobelts // *J. Raman Spectrosc.* – 2001. – Vol. 32. – P. 979–985. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/2/025704>
19. Sarigiannis D., Pack J.D., Kioseoglou G., Petrou A., Mountziaris T.J. Characterization of vapor-phase-grown ZnSe nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – P. 4024–4026/ <https://doi.org/10.1063/1.1481769>
20. Schreder B., Materny A., Kiefer W., Bacher G., Forchel A., Landwehr G. Resonance Raman spectroscopy on strain relaxed CdZnSe/ZnSe quantum wires // *J. Raman Spectrosc.* – 2000. – Vol. 31. – P. 959–963. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200011\)31:11<959::AID-JRS613>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200011)31:11<959::AID-JRS613>3.0.CO;2-I)
21. Lermann G., Bischof T., Materny A., Kiefer W., Kummell T., Bacher G., Forchell A., Landwehr G. Resonant micro-Raman investigations of the ZnSe–LO splitting in II–VI semiconductor quantum wires // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 81. – P. 1446–1450. <https://doi.org/10.1063/1.364181>
22. Mountziaris T.J., Pack J.D., Stoltz S., Yu W.Y., Petrou A., Mattocks P.G., Metalorganic vapor phase epitaxy and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ films // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 68. – P. 2270. <https://doi.org/10.1063/1.115881>
23. Gong Ke, David F. Kelley, and Anne Myers Kelley, Resonance Raman Spectroscopy and Electron–Phonon Coupling in Zinc Selenide Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol.120. – P. 29533–29539. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12202>
24. Su Z., Sha J., Pan G., Liu J., Yang D., Dickinson C. and Zhou W. Temperature-Dependent Raman Scattering of Silicon Nanowires // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 1229–1234. <https://doi.org/10.1021/jp055869o>
25. Аминов У.А., Галаев А.А., Георгобини А.Н., Эльтазаров Б.Т. Фотолюминесценция селенида цинка, ионно-имплантированного кислородом // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 1996 г. – С. 11–12. [Aminov U.A., Galaev A.A., Georgobiani A.N., El'tazarov B.T. Fotolyuminescentsiya selenida tsinka, ionno-implantirovannogo kislorodom // *Kratkie soobshcheniya po fizike FIAN.* – 1996 g. – P. 11–12. (In Russ.)]
26. Zhang W.C., Wu X.L., Chen H.T., Zhu J., Huang G.S. Excitation wavelength dependence of the visible photoluminescence from amorphous ZnO granular films // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103. – P. 3718. <https://doi.org/10.1063/1.2924421>
27. Чубенко Е.Б., Бондаренко В.П., Balucani M. Видимая фотолюминесценция пленок ZnO, сформированных электрохимическим методом на кремниевых подложках // Письма в ЖТФ. – 2009. – Том 35. – Вып. 24. – С. 74–80. [Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Balucani M. Vidimaya fotolyuminescentsiya plenok ZnO, sformirovannykh elektrokhimicheskim metodom na kremnievykh podlozhkakh // *Pis'ma v ZhTF.* – 2009. – Vol. 35. – Issue 24. – P. 74–80. (In Russ.)]
28. Kazmersky, L. L., ed. Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices. – 1980. C. 135–152. New York: Academic Press.
29. Yamaguchi M., Yamamoto A., Kondo M. Photoluminescence of ZnSe single crystals diffused with a group-III element // *J. Appl. Phys.* – 1977. – Vol. 48. – P. 5237. <https://doi.org/10.1063/1.323554>
30. Kai Ou, Shenwei Wang, Miaoling Huang, Yanwei Zhang, Yu Wang, Xiaoxia Duan, Lixin Yi. Influence of thickness and annealing on photoluminescence of nanostructured ZnSe/ZnS multilayer thin films prepared by electron beam evaporation // *Journal of Luminescence.* – 2019/ – Vol. 199. – P. 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.014>
31. Yadav K., Dwivedi Y., Jaggi N. Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnSe nanoparticles // *J. Mater Sci: Mater Electron.* – 2015. – Vol. 26. – P. 2198–2204. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2668-1>
32. Kumano H., Ashrafi A.A., Ueta A. et al. Luminescence properties of ZnO films grown on GaAs substrates by molecular-beam epitaxy excited by electron–cyclotron resonance oxygen plasma // *J. Crystal Growth.* – 2000. – Vol. 214–215. No. 1–2. – P. 280–283. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00091-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00091-9)
33. Gao F., Naik S.P., Sasaki Y., Okubo T. Preparation and optical property of nanosized ZnO electrochemically deposited in mesoporous silica films // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 495. – P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.303>
34. Chen H.G., Shi J.L., Chen H.R., Yan J.N., Li Y.S., Hua Z.L., Yang Y., Yan D.S. The preparation and photoluminescence properties of ZnO-MCM-41 // *Opt. Mater.* – 2004. – V. 25. – P. 79. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00229-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00229-5)
35. Degoda V.Ya., Sofienko A.O. Specific Features of the Luminescence and Conductivity of Zinc Selenide on Exposure to X-Ray and Optical Excitation // *Semiconductors.* – 2010. – Vol. 44. No. 5. – P. 568–574. <https://doi.org/10.1134/S1063782610050040>

РАМАНОВСКИЙ АНАЛИЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

А. Д. Акылбекова*, Г. Г. Сарсехан, А. К. Даулетбекова, З. К. Баймуханов, А. Б. Усеинов

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

* E-mail для контактов: aitan88_88@mail.ru

В данной работе представлены результаты, которые были синтезированы нанокристаллами на основе селенида цинка методом термического синтеза и исследованы с помощью микро-рамановской спектроскопии до и после термического отжига при 800 °C и 1000 °C. Термическая обработка синтезированных образцов проводилась в электровакуумной печи АВЕРОН, продолжительностью 60 минут. Исследованы оптические свойства образцов – фотолюминесценция (ФЛ) и спектры комбинационного рассеяния (КРС). Измерения спектров фотолюминесцен-

ции проводились при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра CM2203. Спектры комбинационного рассеяния измерялись Рамановским спектрометром (NT-MDT). В спектрометре использовался твердотельный лазер с длиной волны 473 нм. Спектры комбинационного рассеяния нанокристаллов селенита цинка (ZnSeO_3) до отжига показали режимы 665, 695, 825 и 973 cm^{-1} . После термического отжига наблюдалось смещение пиков в сторону понижения. Кроме того, Рамановские спектры показали LO-сдвиги с продолжительностью времени осаждения. Спектры комбинационного рассеяния селенида цинка при комнатной температуре показали основные пики в 199, 247, 498 и 501 cm^{-1} . При термической обработке ZnSe при 800 °C и 1000 °C наблюдалось расширение асимметрии для горизонтально-оптических (ТО)-фононных и продольных оптических (ЛО)-фононных режимов с повышением температуры отжига и красными смещениями в формах линий комбинационного рассеяния света. Спектры фотолюминесценции селенида цинка в зависимости от температуры были представлены широкими полосами, расположенными на длинах волн 350–650 нм. Спектры ФЛ регистрировались при комнатной температуре от 300 до 800 нм с шагом 5 нм с помощью ксеноновой лампы. Селенид цинка перед термической обработкой показал полосы фотолюминесценции при 1,93, 2,3, 2,56, 2,75 и 2,97 эВ. Объемное излучение ZnSe на границе ближайшей полосы соответствовало полосе сильного излучения при 2,84 эВ. 3,2 эВ связан с поглощением наночастиц ZnO через край полосы. Образцы ZnSeO_3 до отжига показывают одну широкую полосу фотолюминесценции в синей области электромагнитного спектра около 2,82 эВ. После термического отжига при 1000 °C наблюдается переход на более длинную волновую область с длиной волны 2,86 эВ. Поскольку термическое отжиг подходит для кристаллизации, он привел к повышению люминесцентной эффективности. 60 минут высокотемпературного обжига образцов привели к потере Se из-за воздействия температуры на содержание селенида цинка. Термическое сжигание нанокристаллов на основе селенида цинка характеризовалось увеличением FWHM и снижением интенсивности в спектрах фотолюминесценции с увеличением температуры.

Ключевые слова: трековые технологии, трековый темплэйт SiO_2/Si , рамановский анализ, оксидные полупроводники, термообработка.

RAMAN ANALYSIS OF NANOCRYSTALS BASED ON ZINC SELENIDE

A. D. Akylbekova*, G. G. Sarsekhan, A. K. Dauletbekova, Z. K. Baimukhanov, A. B. Usseinov

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

** E-mail for contacts: aiman88_88@mail.ru*

This paper presents the results that were synthesized by nanocrystals based on zinc selenide by thermal synthesis and studied using micro-Raman spectroscopy before and after thermal annealing at 800 °C and 1000 °C. The heat treatment of the synthesized samples was carried out in the AVERON electric vacuum furnace, lasting 60 minutes. The optical properties of the samples – photoluminescence (PL) and raman spectra – have been studied. Photoluminescence spectra were measured at room temperature using a CM2203 spectrofluorimeter. Raman spectra were measured using a Raman spectrometer (NT-MDT). The spectrometer used a solid-state laser with a wavelength of 473 nm. Raman spectra of zinc selenite (ZnSeO_3) nanocrystals before annealing showed modes 665, 695, 825 and 973 cm^{-1} . After thermal annealing, a downward shift of peaks was observed. In addition, the Raman spectra showed LO shifts with the duration of the deposition time. The Raman spectra of zinc selenide at room temperature showed the main peaks at 199, 247, 498 and 501 cm^{-1} . During heat treatment of ZnSe at 800 °C and 1000 °C, an expansion of asymmetry was observed for horizontal optical (ТО)-phonon and longitudinal optical (ЛО)-phonon modes with an increase in annealing temperature and redshifts in the shapes of Raman lines. The photoluminescence spectra of zinc selenide, depending on temperature, were represented by wide bands located at wavelengths of 350–650 nm. The PL spectra were recorded at room temperature from 300 to 800 nm in 5 nm increments using a xenon lamp. Zinc selenide before heat treatment showed photoluminescence bands at 1.93, 2.3, 2.56, 2.75 and 2.97 eV. The volume radiation of ZnSe at the boundary of the nearest band corresponded to the band of strong radiation at 2.84 eV. 3.2 eV is associated with the absorption of ZnO nanoparticles through the edge of the band. ZnSeO_3 samples before annealing show one wide band of photoluminescence in the blue region of the electromagnetic spectrum about 2.82 eV. After thermal annealing at 1000 °C, a transition to a longer wave region with a wavelength of 2.86 eV is observed. Since thermal annealing is suitable for crystallization, it has led to an increase in luminescent efficiency. 60 minutes of high-temperature firing of the samples resulted in a loss of Se due to the effect of temperature on the zinc selenide content. Thermal combustion of zinc selenide-based nanocrystals was characterized by an increase in FWHM and a decrease in intensity in the photoluminescence spectra with increasing temperature.

Keywords: track technologies, SiO_2/Si track templating, Raman analysis, oxide semiconductors, thermal annealing.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-85-90>

УДК 539.163.1

РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ СТАЛЬНОЙ АМПУЛЫ ПОСЛЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

А. С. Сураев¹, Г. Г. Какимова^{1,2*}, Р. А. Иркимбеков¹

¹ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

² НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан

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

В работе рассмотрен способ оценки активности стальной ампулы после реакторного облучения методом Монте-Карло. Объектом исследования служит одностенная ампула, выполненная из стали 12X18H10T. Данная ампула служит защитным барьером при проведении реакторных испытаний с экспериментальными устройствами на исследовательском реакторе ИГР. Прогнозирование величины активности ампулы после реакторного пуска позволит своевременно спланировать и организовать работы по дальнейшему безопасному обращению с ампулой. Приведены результаты нейтронно-физического расчета радиационных характеристик ампулы, выполненные в программе MCNP по двум методикам.

Ключевые слова: активационный интеграл, безопасность, стальная ампула, ядерные реакции, метод Монте-Карло.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время как никогда актуальными являются реакторные исследования различных материалов атомной техники. Это связано с тем, что Республика Казахстан последние годы планомерно движется к строительству первой атомной электростанции. В этой связи отработка режимов работы тепловыделяющих элементов и исследование свойств материалов в условиях нейтронного облучения, несомненно, ляжет на плечи исследовательских реакторов ИГР, ИВГ.1М, ВВР-К и вне реакторных установок.

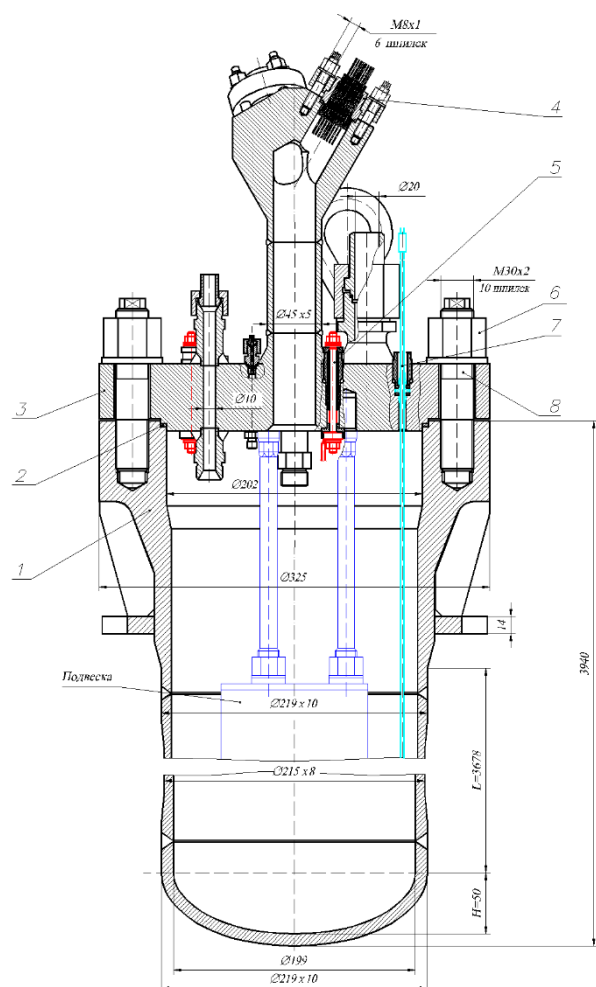
При выполнении любых экспериментальных исследований, на реакторе ИГР [1], на первое место выходят требования по обеспечению безопасности проводимых работ. Одно из таких требований – размещение экспериментального устройства (ЭУ) в центральном экспериментальном канале (ЦЭК) реактора в составе извлекаемой защитной ампулы. Данная ампула выполняет роль физического барьера между элементами ЭУ и неподвижной ампулы, которая штатно установлена в ЦЭК реактора ИГР. Неподвижная ампула НА-228 герметизирует газовую полость реактора и предназначена для защиты объектов испытаний от термического воздействия кладки активной зоны реактора. Могут использоваться два вида защитных ампул: одностенная и двустенная, выполненные из реакторной стали марки 12X18H10T. Двустенная ампула предназначена для энергонапряженных реакторных пусков, в которых ЭУ содержит значительные количества ядерного топлива. При необходимости обеспечения герметичной среды внутри ампулы, она комплектуется специальной крышкой, оснащенной герметичными разъемами и каналами для подключения к системам реактора. Также возможно размещение внутри ампулы дополнительного защитного корпуса с ловушкой расплава в случае предполагаемого или ожидаемого расплавления топливных и конструкционных элементов ЭУ.

Во время проведения реакторного пуска происходит интенсивное облучение ампулы нейтронами, которое приводит к ее активации. Что, в свою очередь, затрудняет работу персонала и требует проведения дозиметрического контроля, по результатам которого принимается решение о проведении дальнейших работ с ампулой и объектом испытаний. В настоящей работе предлагается с помощью известных расчетных методов установить зависимость активности стальной ампулы от режима работы реактора и дать практические рекомендации по обращению с ампулой после облучения. Актуальность работы заключается в том, что на сегодняшний день отсутствуют отработанные расчетные методики определения активности объектов испытаний, а их наличие позволит оптимизировать работу персонала реактора и повысить их безопасность.

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является одностенная ампула, выполненная из стали марки 12X18H10T (рисунок 1). Эта ампула применяется в качестве силового корпуса экспериментального устройства для проведения исследований внутри реактора. Геометрически ампула представляет собой цилиндр, состоящий из эллиптического днища и обечайки корпуса. Размеры ампулы составляют 4249×316 мм, при наружном диаметре обечайки в центре активной зоны реактора равном 215 мм, а за активной зоной – 219 мм. Внутренний диаметр обечайки составляет 199 мм, наружный – 325 мм. Основной функцией ампулы является удержание расплава и тепла, возникающих внутри ее стенок под воздействием внутренних факторов.

Материал ампулы – аустенитная сталь марки 12X18H10T. В таблице 1 приведен расширенный элементный и изотопный состав данной стали. Содержание каждого изотопа в атомных долях будет использовано при подготовке нейтронно-физической модели.



1 – корпус; 2 – прокладка; 3 – крышка; 4 – гермопроходник; 5 – токоввод;
6 – гайка М30х2 ГОСТ 15523-70; 7 – датчик нейтронного потока;
8 – шпилька М30х2

Рисунок 1. Защитная ампула с крышкой

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика расчета активности стальной ампулы основана на том, что в результате облучения ампулы потоком нейтронов в реакторе ИГР в период проведения экспериментальных работ происходит ее активация, обусловленная образованием ряда радионуклидов (Co^{60} , Fe^{59} , Mn^{56} , Cr^{50} , Co^{58} , Mn^{54} и пр.).

Программный код MCNP6 [2] позволяет моделировать такое облучение стали и рассчитывать скорости реакций (активационный интеграл), к примеру (n, γ) и (n, p) , зная которые можно аналитически рассчитать начальную активность образованных радионуклидов и оценить изменение их активности с течением времени (Методика № 1). На точность получаемых результатов напрямую влияет количество частиц (нейтронов), генерируемых программой, при этом с ростом числа историй погрешность вычисления уменьшается, а время, затрачиваемое на расчет, увеличивается.

Таблица 1. Элементный и изотопный состав стали 12X18H10T

Элемент	Качественный изотопный состав	Количественный изотопный состав, %	Массовая доля изотопа
Углерод	6012.42с	0,03	2,59E-04
	6013.42с		2,80E-06
Азот	14028.80с	0,41	3,76E-03
	14029.80с		1,91E-04
	14030.80с		1,26E-04
Фосфор	15031.80с	0,02	1,97E-04
Кислород	16032.80с	0,01	1,11E-04
	16033.80с		8,73E-07
	16034.80с		4,90E-06
	16036.80с		2,33E-08
Титан	22046.80с	0,87	6,92E-04
	22047.80с		6,74E-04
	22048.80с		6,39E-03
	22049.80с		4,79E-04
	22050.80с		4,65E-04
Хром	24050.80с	17,93	7,81E-03
	24052.80с		1,50E-01
	24053.80с		1,72E-02
	24054.80с		4,24E-03
Марганец	25055.80с	2,00	2,00E-02
Железо	26054.80с	66,65	3,89E-02
	26056.80с		6,11E-01
	26057.80с		1,45E-02
	26058.80с		2,07E-03
Никель	28058.80с	11,73	8,01E-02
	28060.80с		3,06E-02
	28061.80с		1,33E-03
	28062.80с		4,21E-03
	28064.80с		1,07E-03
Медь	29063.80с	0,35	3,46E-03

Методика № 1 реализуется следующим образом:

1) В программе MCNP проводится расчет скоростей реакций. Интенсивность радиационного захвата и интенсивность (n, p) для стабильных изотопов, через функционал F4 (оценка длины трека нейтронного потока в ячейке) описывается формулой [3]:

$$F_4 = \frac{1}{V} \iiint_V \int_t \varphi(\vec{r}, E, t) dt dE dV \quad (1)$$

2) полученные данные используются на следующем этапе для вычисления удельного числа реакций (активационный интеграл), которое выражается формулой [6]:

$$P = \frac{K(t) \cdot Q \cdot 1 \cdot 10^{-24}}{V}, \quad (2)$$

где: $K(t)$ – значение скорости реакции для определенной температуры, полученной из выходного файла MCNP6; $10^{-24} = 1$ барн (примерный размер атомного ядра); V – объем ампулы, см³; Q – безразмерный коэффициент мощности.

Коэффициент мощности Q можно вычислить следующим образом [2]:

$$Q = \frac{W(t)}{W_{mcnp} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}, \quad (3)$$

где $W(t)$ – мощность в определенный момент времени, полученная из диаграммы реактора в эксперименте, Вт; W_{mcnp} – энерговыделение в реакторе на один рожденный нейтрон, рассчитанное в MCNP.

3) для вычисления N_m – количество ядер материнского нуклида, воспользуемся формулой:

$$N_m = (K(t) \cdot 10^{-24} \cdot 8,66 \cdot 10^{-2}) \cdot V, \quad (4)$$

где $8,66 \cdot 10^{-2}$ – значение ядерной плотности стали, полученной из выходного файла MCNP.

4) для вычисления изменения активности продукта реакции (дочернего радионуклида) $A_d(t)$ в период облучения воспользуемся формулой [4]:

$$A_d(t) = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t), \quad (5)$$

где: λ – постоянная распада продукта реакции; t – время облучения; A_0 – начальная активность продукта реакции, Ки.

5) Начальную активность продукта реакции A_0 можно рассчитать следующим образом [5]:

$$A_0 = N_d \cdot \lambda \cdot 3,7 \cdot 10^{10}, \quad (6)$$

где: $3,7 \cdot 10^{10} = 1$ Ки (соответствует активности 1 г радия); N_d – количество ядер продукта реакции, рассчитывается по формуле [6]:

$$N_d = N_m \cdot P. \quad (7)$$

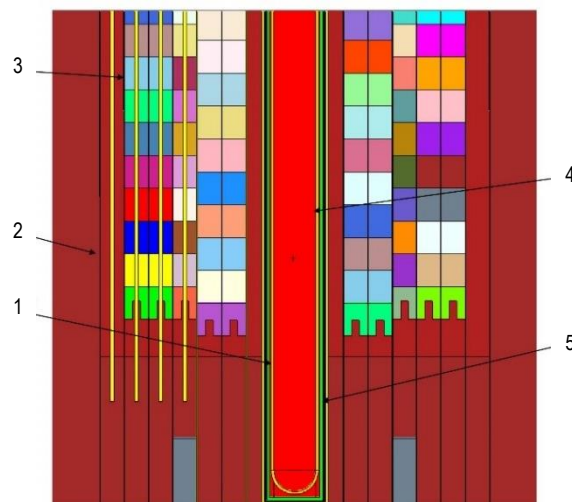
Удобство этой методики заключается в том, что полученные после моделирования скорости реакции могут быть оперативно пересчитаны в единицы активности. Также рассчитанные ранее значения скоростей реакции можно использовать для оценки активности элементов при различных условиях работы реактора без повторного моделирования в MCNP, что существенно снижает количество времени, требуемое на проведение серии расчетов.

Помимо расчета активационного интеграла по методике № 1 в программном коде MCNP имеется возможность моделирования процесса «выгорания», другими словами – изменение нуклидного состава материала с расчетом активности образованных нестабильных ядер в единицах Кюри (Методика № 2). Данная методика, по сравнению с предлагаемой, является более затратной с точки зрения времени проведения расчета, а также требует проведения нового полного расчета в случае любых изменений в начальных данных.

В данной работе будут применены обе методики для их сравнения и оценки правильности получаемых результатов.

РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ

Для проведения нейтронно-физических расчетов, была построена модель ампулы в программе MCNP и интегрирована в бенч-марк модель реактора ИГР [7] (рисунок 2). Модель учитывает размерные характеристики ампулы, ее пространственное расположение в центральном экспериментальном канале (ЦЭК) реактора ИГР, а также подробный изотопный состав материала. Для расчета принят изотопный состав необлученного материала.



1 – стальная ампула; 2 – отрагатель; 3 – графитовые блоки; 4 – воздух; 5 – НА-228

Рисунок 2. Модель ампулы в ЦЭК ИГР

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведены расчеты активности стальной ампулы после реакторного облучения по двум методикам. Результаты представлены в таблицах 2 и 3.

Выполнено сравнение результатов расчетов, проведенных по двум методикам. Для этого выбраны три реакции, которые имеют не нулевой выход по обоим методикам (см. таблицу 4). Отклонение результатов расчета не превышает 5 %. Полученные результаты подтверждают возможность использования Методики № 1 для проведения расчетов активности стальной ампулы.

Также была выполнена расчетная оценка влияния мощности реактора на степень облучения ампулы. Рассмотрено три сценария, в которых мощность реактора составляла 5,2 МВт, 52 МВт и 520 МВт. Длительность пусков была подобрана таким образом, чтобы сохранить одинаковое энерговыделение в активной зоне и ампуле во всех сценариях.

Результаты расчетов представлены в таблице 5.

Анализируя результаты, представленные в таблице 5, можно сделать вывод о том, что изменение мощности реактора не оказывает существенного влияния на степень облучения стальной ампулы, так как все три изотопа, которые вносят наибольший вклад в радиоактивность ампулы, имеют схожие значения активности во всех сценариях.

РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ СТАЛЬНОЙ АМПУЛЫ ПОСЛЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Таблица 2. Результаты расчета активности основных изотопов по Методике № 1

Ядерная реакция	M^*	N_m^{**}	R^{***}	P^{****}	N_p^{*****}	$T_{1/2}$ сек	λ	A (Ки)
$Cr^{50}(n,p)V^{50}$	Cr^{50}	1,39E+25	4,24E-11	V^{50}	5,90E+14	4,73E+24	1,47E-25	2,34E-21
$Ni^{58}(n,p)Co^{58}$	Ni^{58}	1,23E+26	9,91E-11	Co^{58}	1,22E+16	6,12E+06	1,13E-07	3,74E-02
$Ni^{58}(n,\gamma)Ni^{59}$	Ni^{58}	1,23E+26	2,02E-08	Ni^{59}	2,50E+18	2,40E+12	2,89E-13	1,95E-05
$Fe^{54}(n,\gamma)Fe^{55}$	Fe^{54}	6,44E+25	1,09E-08	Fe^{55}	7,00E+17	8,63E+07	8,03E-09	1,52E-01
$Ni^{62}(n,\gamma)Ni^{63}$	Ni^{62}	6,07E+24	7,15E-08	Ni^{63}	4,34E+17	3,16E+09	2,20E-10	2,57E-03
$C^{13}(n,\gamma)C^{14}$	C^{13}	1,92E+22	7,07E-12	C^{14}	1,36E+11	1,80E+11	3,86E-12	1,42E-11
$Co^{59}(n,\gamma)Co^{60}$	Co^{59}	3,44E+11	9,08E-08	Co^{60}	3,12E+04	1,66E+08	4,17E-09	3,52E-15
$Fe^{54}(n,p)Mn^{54}$	Fe^{54}	6,44E+25	1,09E-08	Mn^{54}	7,00E+17	2,70E+07	2,57E-08	4,86E-01
$Fe^{57}(n,p)Co^{57}$	Fe^{57}	2,27E+25	5,86E-13	Co^{57}	1,33E+13	2,35E+07	2,95E-08	1,06E-05
$Cr^{50}(n,\gamma)Cr^{51}$	Cr^{50}	1,39E+25	7,37E-08	Cr^{51}	1,03E+18	2,39E+06	2,9E-07	8,03E+00
$Fe^{58}(n,\gamma)Fe^{59}$	Fe^{58}	3,18E+24	5,94E-09	Fe^{59}	1,89E+16	3,84E+06	1,8E-07	9,21E-02
$Fe^{56}(n,p)Co^{56}$	Fe^{56}	9,75E+26	7,75E-13	Co^{56}	7,56E+14	6,67E+06	1,04E-07	2,12E-03
$Mn^{55}(n,p)Fe^{55}$	Mn^{55}	3,24E+25	6,64E-08	Fe^{55}	2,15E+18	8,63E+07	8,03E-09	4,67E-01
$Cu^{63}(n,p)Ni^{63}$	Cu^{63}	4,91E+24	2,33E-08	Ni^{63}	4,34E+17	3,16E+09	2,20E-10	2,57E-03
$S^{34}(n,\gamma)S^{35}$	S^{34}	1,29E+22	1,07E-09	S^{35}	1,37E+13	7,55E+06	9,18E-08	3,41E-05
$P^{31}(n,p)Si^{31}$	P^{31}	5,67E+23	3,16E-11	Si^{31}	1,79E+13	9,44E+03	7,34E-05	3,55E-02
$Mn^{55}(n,\gamma)Mn^{56}$	Mn^{55}	3,24E+25	6,64E-08	Mn^{56}	2,15E+18	9,28E+03	7,47E-05	4,34E+03
$Si^{30}(n,\gamma)Si^{31}$	Si^{30}	3,77E+23	8,67E-10	Si^{31}	3,26E+14	9,44E+03	7,34E-05	6,48E-01
$Cu^{63}(n,\gamma)Cu^{64}$	Cu^{63}	4,91E+24	2,33E-08	Cu^{64}	1,15E+17	4,57E+04	1,52E-05	4,69E+01
$Ni^{64}(n,\gamma)Ni^{65}$	Ni^{64}	1,49E+24	7,16E-09	Ni^{65}	1,07E+16	9,06E+03	7,65E-05	2,21E+01
$Ti^{50}(n,\gamma)Ti^{51}$	Ti^{50}	8,30E+23	5,63E-15	Ti^{51}	4,67E+09	3,46E+02	2,01E-03	2,53E-04
$Cr^{54}(n,\gamma)Cr^{55}$	Cr^{54}	7,02E+24	1,98E-09	Cr^{55}	1,39E+16	2,10E+02	3,30E-03	1,24E+03

Примечания: * M – материнский нуклид; ** N_m – количество ядер материнского нуклида; *** R – активационный интеграл; **** P – дочерний нуклид; ***** N_p – количество ядер продукта (дочерний нуклид).

Таблица 3. Результаты расчета активности основных изотопов по Методике № 2

Ядерная реакция	$T_{1/2}$	A (Ки)
$Cr^{50}(n,p)V^{50}$	1,50E+17 лет	2,226E-21
$Ni^{58}(n,p)Co^{58}$	7,086E+01 сут	3,556E-02
$Ni^{58}(n,\gamma)Ni^{59}$	7,60E+04 лет	1,904E-05

Таблица 4. Сравнение результатов

Ядерная реакция	Период полураспада продукта реакции	A^1 (Ки)*	A^2 (Ки)**	A^2/A^1
$Cr^{50}(n,p)V^{50}$	1,50E+17 лет	2,34E-21	2,226E-21	0,95
$Ni^{58}(n,p)Co^{58}$	7,086E+01 сут	3,73E-02	3,556E-02	0,953351
$Ni^{58}(n,\gamma)Ni^{59}$	7,60E+04 лет	1,95E-05	1,904E-05	0,976410

Примечания: * A^1 – значение активности, рассчитанное по Методике № 1; ** A^2 – значение активности, рассчитанное по Методике № 2.

Таблица 5. Зависимость активности изотопов от мощности реактора

Ядерная реакция	$T_{1/2}$	Активность, Ки		
		5,2 МВт 1000 сек	52 МВт 100 сек	520 МВт 10 сек
$Cr^{50}(n,p)V^{50}$	1,50E+17 лет	2,226E-21	2,206E-21	2,282E-21
$Ni^{58}(n,p)Co^{58}$	7,086E+01 сут	3,556E-02	3,518E-02	3,578E-02
$Ni^{58}(n,\gamma)Ni^{59}$	7,60E+04 лет	1,904E-05	1,909E-05	1,903E-05

Выводы

Проведена серия нейтронно-физических расчетов модели реактора ИГР со стальной ампулой, установленной в ЦЭК. При выполнении расчетов учитывались различные параметры, такие как геометрия ампулы, изотопный состав материала, тип источника нейтронов, и другие факторы. В результате расчетов определена активность изотопов, вносящих наибольший вклад. По итогам выполненных расчетов можно сделать следующие выводы:

1) обе методики позволяют оценить величину активности облучательного устройства (стальной ампулы);

2) различие в полученных значениях активности изотопов составляет не более 5%;

3) предлагаемая методика является более универсальной и предпочтительной с точки зрения практического применения для оперативной оценки величины активности тех или иных элементов после предполагаемого облучения в реакторе.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что Методика № 1 позволяет прогнозировать активность различных изотопов в зависимости от планируемых реакторных испытаний не хуже, чем методы, применяемые в программном коде MCNP, что может способствовать оптимизации работы персонала реактора и повышению уровня радиационной безопасности.

Работа была выполнена в рамках проекта КН МНВО РК «Исследования в поддержку создания и безопасного функционирования атомной электростанции в Республике Казахстан» (BR21882185).

ЛИТЕРАТУРА

1. Batyrbekov E., Vityuk V., Vurim A., Vityuk G. Experimental opportunities and main results of the impulse graphite reactor use for research in safety area // Annals of Nuclear Energy. – 2023. – Vol. 182. – P. 109582. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2022.109582>
2. MCNP6 Monte Carlo N-Particle Transport Code System, MCNP6.1. LANL, 2013.
3. Сайранбаев Д. С. Исследование нейтронно-физических характеристик активной зоны исследовательского реактора ВВР-К с боковым бериллиевым отражателем: спец. 6D060500 диссертация на соискание степени доктора философии PhD. КазНУ им. Аль-Фараби. – Алматы, 2022. – 113 с.
4. Пономаренко. П.А., Тяпкина В.А. Теоретические основы экспериментального определения динамического спектра быстрых нейтронов // Ядерная радиационная безопасность. – 2010. – № 2(46). – С. 50–52.
5. Метрология нейтронных измерений на ядерно-физических установках (рекомендуемые справочные данные и методики измерений): Материалы I Всесоюзной школы/ Под ред. Р.Д. Васильева. – Т. 1 и 2. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1976. – 253 с.
6. Glaser, A. Neutronics Calculations Relevant to the Conversion of Research Reactors to Low-Enriched Fuel. Ph.D. Thesis. 2005. <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>.
7. A. c. IS 006968 dated 12/27/16 Republic of Kazakhstan. Computer model of the IGR reactor for stationary neutro-

nic calculations / A.D. Vurim, V.M. Kotov, R.A. Irkimbekov, L.K. Zhagiparova, A.A. Baigozhina. – No. 2738; 12/27/2016 – p. 1.

REFERENCES

1. Batyrbekov E., Vityuk V., Vurim A., Vityuk G. Experimental opportunities and main results of the impulse graphite reactor use for research in safety area // Annals of Nuclear Energy. – 2023. – Vol. 182. – P. 109582. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2022.109582>
2. MCNP6 Monte Carlo N-Particle Transport Code System, MCNP6.1. LANL, 2013.
3. Sajranbaev D. S. Issledovanie nejtronno-fizicheskikh harakteristik aktivnoj zony issledovatel'skogo reaktora VVR-K s bokovym berillievym otrazhatелем: spec. 6D060500 dissertaciya na soiskanie stepeni doktora filosofii PhD. KazNU im. Al'-Farabi. – Almaty, 2022. – 113 p.
4. Ponomarenko. P.A., Tyapkina V.A. Teoreticheskie osnovy eksperimental'nogo opredeleniya dinamicheskogo spektra bystrykh neutronov // Yadernaya radiatsionnaya bezpeka. – 2010. – No. 2 (46). – P. 50–52.
5. Metrologiya nejtronnykh izmerenij na yaderno-fizicheskikh ustanovkah (rekommenduyemye spravochnye dannye i metody izmerenij): Materialy I Vsesoyuznoi shkoly/ Pod red. R.D. Vasileva. – T. 1 & 2. – Moscow.: TsNIIatominform, 1976. – 253 p.
6. Glaser, A. Neutronics Calculations Relevant to the Conversion of Research Reactors to Low-Enriched Fuel. Ph.D. Thesis. 2005. <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
7. A. c. IS 006968 dated 12/27/16 Republic of Kazakhstan. Computer model of the IGR reactor for stationary neutronic calculations / A.D. Vurim, V.M. Kotov, R.A. Irkimbekov, L.K. Zhagiparova, A.A. Baigozhina. – No. 2738; 12/27/2016 – P. 1.

РЕАКТОРЛЫҚ СӘУЛЕЛДІРУДЕН КЕЙІНГІ БОЛАТ АМПУЛАСЫНЫҢ АКТИВТІЛІГІН ЕСЕПТЕУ

А. С. Сураев¹, Г. Г. Какимова^{1,2*}, Р. А. Иркимбеков¹

¹ ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

² «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КеАҚ, Семей, Қазақстан

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

Жұмыста Монте-Карло әдісімен реакторлық сәулеленуден кейінгі Болат ампуласының активтілігі шамасына баға беру әдісі қарастырылған. Зерттеу нысаны 12X18H10Т болаттынан жасалған бір қабырғалы ампула. Бұл ампула ИГР реакторында эксперименттік құрылғылармен реакторлық сынақтар жүргізу кезінде қорғаныс тосқауылы ретінде қызмет етеді. Реакторды іске қосқаннан кейін ампула белсенділігінің шамасын болжау ампуламен одан әрі қауіпсіз жұмыс істеу бойынша жұмыстарды алдын ала жоспарлауға және ұйымдастыруға мүмкіндік береді. Ампуланың радиациялық сипаттамаларының нейтронды-физикалық есептеу нәтижелері келтірілген. Есептеулер MCNP бағдарламасында екі әдіс бойынша жүргізілген.

Түйін сөздер: тәжірибелік құрылғы, қауіпсіздік, болат ампула, ядролық реакциялар, Монте-Карло әдісі.

**CALCULATION OF THE ACTIVITY OF A STEEL AMPOULE
AFTER REACTOR IRRADIATION**

A. S. Surayev¹, G. G. Kakimova^{1,2*}, R. A. Irkimbekov¹

¹ *Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov. Kazakhstan*

² *Shakarim University, Semey, Kazakhstan*

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

The paper considers a method for evaluating the activity of a steel ampoule after reactor irradiation by the Monte Carlo method. The object of study is a single-wall ampoule made of steel 12Cr18Ni10Ti. This ampoule serves as a protective barrier during reactor tests with experimental devices at the IGR reactor. Forecasting the activity value of the ampoule after the reactor start-up will allow timely planning and organization of work on further safe handling of the ampoule. The results of the neutron-physical calculation of the radiation characteristics of the ampoule, performed in the MCNP program using two methods, are presented.

Keywords: *experimental device, safety, steel ampoule, nuclear reactions, Monte Carlo method.*

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-91-97>

УДК 538.94

AB-INITIO CALCULATIONS OF RHOMBOHEDRAL BaTiO₃ (111) SURFACE COMBINED WITH GRAPHENE FILMS

**B. M. Satanova^{1*}, G. A. Kaptagay², A. P. Zharkymbekova¹, F. U. Abuova¹,
A. U. Abuova¹, R. N. Asylbekov³, N. O. Koylyk², K. T. Tugelbayeva²**

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

² Kazakh National Women's teacher training University, Almaty, Kazakhstan

³ Pavlodar Pedagogical University named after Margulan, Pavlodar Kazakhstan

* E-mail for contacts: clever_s.balzhan@mail.ru

Thin films of ABO₃ perovskite ferroelectrics are important for many industrial applications, i.e., high-capacity memory cells, catalysis, optical waveguides, and integrated optics. The use of BaTiO₃ for these industries and products is due to the variety of its surface structure and, accordingly, its electronic and chemical properties. Calculations of the surface characteristics of BaTiO₃ from the first principles are useful for understanding processes that play a crucial role, such as surface reaction chemistry, surface phenomena, and adsorption surfaces. This study examined theoretical calculations related to the relaxed atomic structures of the surface of BaTiO₃ (111).

Keywords: heterostructures, two-dimensional materials, small-dimensional structure, transition metal oxides, Hartree-Fock hybrid correlation function.

INTRODUCTION

BaTiO₃ is a popular classic electrician with a wide range of applications, from dielectric capacitors to non-linear optical devices. BaTiO₃ cubic-structured lattice is paraelectric at high temperatures [1].

The effect of deformation on phase transitions and domain structures in thin BaTiO₃ films is mainly determined by elastic constants and electrostriction coefficients [2–3].

At temperatures from 0 °C to 120 °C, the structure enters the tetragonal phase (*P4mm* spatial group), where the Ti atom leaves the center along the Ti-O bond, polarized along [111], and has a value of 26 μl/cm². The initial cubic symmetry is as follows: there is an increase in the distorted lattice parameter, and the coordinates at the OII position are 1.0115. The displacement for atoms Ba²⁺ and Ti⁴⁺ along the c axis will have the values +0.06, +0.12, and –0.03 Å, respectively [4].

When the temperature drops below 0 °C, the orthorhombic phase (spatial group *C₂mm*) is stable. It is also a self-polarized ferroelectric parallel to the direction of the pseudocube edge (111). At –90 °C, a third phase transition occurs, and the symmetry of the lattice changes rhombohedral (spatial group *Rm3*): *a* = *b* = *c* and *α* = 89.87°. The electric polarity axis lies in one of the diagonal directions of the pseudocube (111).

In low-temperature ferroelectric phases, self-polarization has ferroelectric, dielectric, piezoelectric, pyroelectric, electro-optical, and nonlinear optical properties [5–6]. Given the transition temperature, the transition from the cubic phase to the tetragonal phase is of particular interest, and a corresponding comparison with cubic perovskites shows that the phase transition behavior in BaTiO₃ is not universal but must depend on the details of the chemistry and structural thermodynamics of that compound [9, 10].

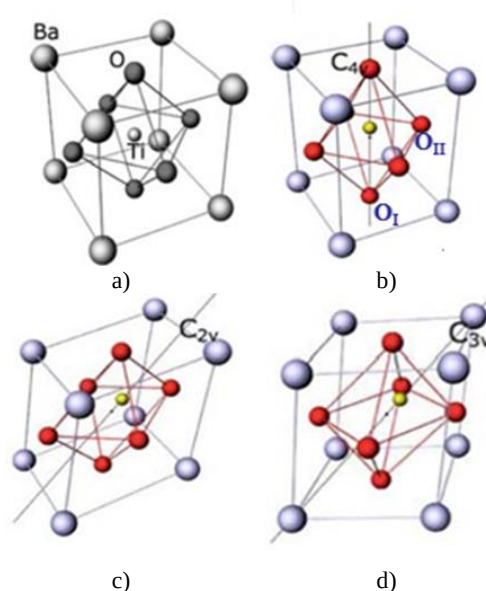


Figure 1. Phase transition of BaTiO₃: a) cubic phase, b) tetragonal phase, c) orthorhombic phase, d) rhombohedral phase

Given this technological importance, it is not surprising that the surface of BaTiO₃ (111) has theoretically been widely studied using ab initio methods and the shell model [3–9]. Unlike the widely studied BaTiO₃ (111) surfaces, only a small part of the work is devoted to calculating the atomic and electronic structure of the BaTiO₃ (111) surface [11]. For example, Eglitis and Vanderbilt [12] recently conducted a study of BaTiO₃ (111) surfaces using the Hartree-Fock hybrid correlation function (HF) and density functionality theory (DFT), in which the exchange-correlation function HF is mixed with the three-parameter exchange DPF and combined with the non-local correlation function Purdue and Wang (B3pw) [13].

There are no data on experimental studies related to BaTiO₃ (111), but there are several experimental studies for surfaces related to SrTiO₃ (111). Tanaka and Kawai [10] got clean surfaces on the recovered SrTiO₃(111) crystals and used high-energy reflective diffraction to look at them through a scanning tunneling microscope. They observed two different surface structures, one with the SRO crustal layer obtained by annealing at 1180 °C and the Ti outer layer obtained by annealing at 1220 °C [14, 15].

As for the theory, [16], based on the results obtained by the Hartree-Fock full-energy semi-empirical method, (111) and (111) discussed the effect of polarity on the SrTiO₃ surfaces. For these areas, they consider some prototypical (1,1) configurations that differ in surface composition and the coordination number of surface atoms. They believe that the compensation of these polar directions is mainly achieved by the abnormal filling of surface states, which must be determined by surface spectroscopy [17].

METHOD FOR SURFACE CALCULATIONS

Calculations were made based on the first principles within the framework of the DFT. Unlike the flat wave codes used in many previous studies, Gaussian-type localized BSS is used. In the calculations of Eglitis and his colleagues, BSS was developed for SrTiO₃, BaTiO₃, and PbTiO₃. Many calculations for O atoms used a new BS, which differs in the addition of d orbitals that polarize in O ions. Crystalline BS is generally considered transportable, and therefore, since it is defined for some chemical component, it can be successfully used in calculations for various chemicals such as SrF₂, BaF₂, and CaF₂. Most of the calculations in this review were performed using the b3pw hybrid exchange-correlation functor, including non-local focal precision exchange, local density approximation (LDA), and Becke gradient-adjusted exchange functor, combined with Purdue and Wang's non-local correlation potential [18]. For many studies of the ABO₃ perovskite surface, b3pw was chosen as a hybrid functional because it provides excellent results for the SrTiO₃, BaTiO₃, and PbTiO₃ constant volume lattice and volume module [19].

The inverse space integration was accomplished by sampling the Brillouin area, in most cases using the 8×8×8 Monkhorst-Pack grid, which provides a balanced sum in the forward and reverse spaces. To achieve high accuracy, a sufficiently large tolerance of 7, 8, 7, 7, and 14 was selected for the parameters of dimensionless Coulomb penetration, exchange, first false overlap, and second false overlap, respectively.

SURFACE ENERGY OF ABO₃ PEROVSKITE

Consequently, the $E_{cl}(\text{BaO}_3 + \text{Ti})$ cleavage energy is the same for both terminations. The cleavage energy of the complementary BaTiO₃ surface $E_{cl}(\text{BaO}_3 + \text{Ti})$ can be obtained via the following equation:

$$E_{cl}(\text{BaO}_3 + \text{Ti}) = \frac{1}{4} \left[E_{slab}^{unrel}(\text{BaO}_3) + E_{slab}^{unrel}(\text{Ti}) - nE_{bulk} \right], \quad (1)$$

where $E_{slab}^{unrel}(\text{BaO}_3)$ is the total energy of unrelaxed BaO₃ terminated BaTiO₃ (111) surface. $E_{slab}^{unrel}(\text{Ti})$ is the total energy of unrelaxed Ti-terminated BaTiO₃ (111) surface. E_{bulk} is the bulk energy per formula unit containing 5 atoms in the rhombohedral BaTiO₃ structure. nE_{bulk} energy of the corresponding number of BaTiO₃ units in the bulk. Factor $\frac{1}{4}$ means that totally four surfaces are created upon the crystal cleavage. When both sides of the slab are allowed to relax, the relaxation energies for each of the surfaces can be obtained from the equation:

$$E_{rel}(\gamma) = \frac{1}{2} \left[E_{slab}^{rel}(\gamma) - E_{slab}^{unrel}(\gamma) \right], \quad (2)$$

where $\gamma = \text{Ti}$ or BaO_3 specifies the actual BaTiO₃ (111) surface. $E_{slab}^{rel}(\gamma)$ is the Ti or BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) slab energy after relaxation. $E_{slab}^{unrel}(\gamma)$ is the Ti or BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) slab total energy without the geometry relaxation. Factor $\frac{1}{2}$ means that two surfaces are created upon the crystal cleavage. Finally, the BaTiO₃ (111) surface energy is a sum of the cleavage and relaxation energies:

$$E_{surf}(\gamma) = E_{cl}(\text{BaO}_3 + \text{Ti}) + E_{rel}(\gamma). \quad (3)$$

One of these slabs is terminated by Ti planes (so-called Ti-terminated BaTiO₃ (111) surface) and consists of a supercell containing 124 atoms (Ti-BaO₃-Ti-BaO₃-Ti-BaO₃-Ti-BaO₃-Ti). The second slab is terminated by BaO₃ planes (so-called BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surface) and consists of a supercell containing 136 atoms (BaO₃-Ti-BaO₃-Ti-BaO₃-Ti-BaO₃-Ti-BaO₃) (see Fig. 3). As it is known from previous computational studies dealing with polar SrTiO₃, BaTiO₃, CaTiO₃, BaZrO₃, and SrZrO₃ (111) surfaces a huge electron redistribution takes place for such terminations in order to cancel the polarity, but the Ti or BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surface keeps its insulating character, and therefore such calculations are feasible. Their calculation results demonstrated that charge neutralization and polarity compensation could be achieved by charge redistributions of surface atoms. BaO₃ and Ti-crystallographic planes have different charges. As a result, when considering an asymmetric, stoichiometric plate in which one side is terminated by the Ti-terminated surface, an uncompensated dipole moment arises, giving a total charge $q_{total} = 2.36$. Due to the periodic boundary conditions used, a lattice of artificial dipole moments effectively arises, the interaction between which contributes to the total energy of the system. Excluding this contribution is a difficult task. Therefore, we consider a non-stoichiometric Ti-terminated surface to have a compensated dipole moment. On the other hand, a BaO₃-crystallographic plane-compensated dipole moment arises. Next, the BaTiO₃ cleavage and surface

energies were calculated. It is obvious that BaTiO₃ perovskite Ti and BaO₃-terminated (111) surfaces are mutually complementary. Surfaces with both terminations arise simultaneously under the cleavage of the crystal, and therefore the relevant cleavage energy is distributed equally between the created surfaces.

RESULTS

Initially, we performed the first-principle calculations of rhombohedral symmetry BTO bulk structure. In Table 1, we compare BTO rhombohedral phase properties obtained using the different functional. Calculated values are also compared with existing experimental and theoretical dates. Theoretical bulk lattice constants and other characteristics are corresponds to theoretical and experimental values. As it is seen from Table 1, use of the hybrid PBE functional generally allows predicting the considered rhombohedral BTO properties consistent to experimental dates taken with various PBE₀, LDA functionals. Shown that basis set change does not affect the results considerably. Especially, the superior agreement between PBE and experimental results can be seen for lattice constant *a*, axial angle α , fractional displacements z_{Ti} , x_o , z_o (respect to the ideal cubic location) of Ti, O atoms. We know only two theoretical works [21, 22] where three BTO ferroelectric phases have been treated by the same DFT method. Reproduced rhombohedral phase bulk band gap 2,5 eV that in good agreement with results of other theoretical works. However, in these two works mainly the structural properties of the ferroelectric phases have been considered.

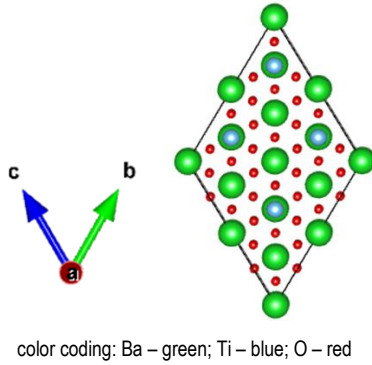


Figure 2. Top view of the (111) rhombohedral BaTiO₃

We modeled the BaTiO₃ (111) surfaces using symmetric (with respect to the mirror plane) slabs made up of 13 layers of BaO₃ and Ti that alternated with each other. One of these slabs had a supercell with 20 atoms and BaO₃ planes terminating it for the BaTiO₃ crystal. The second slab had a supercell with 20 atoms and Ti planes terminating it. These slabs are both stoichiometric, with unit cell formulas of Ba₄Ti₄O₁₂.

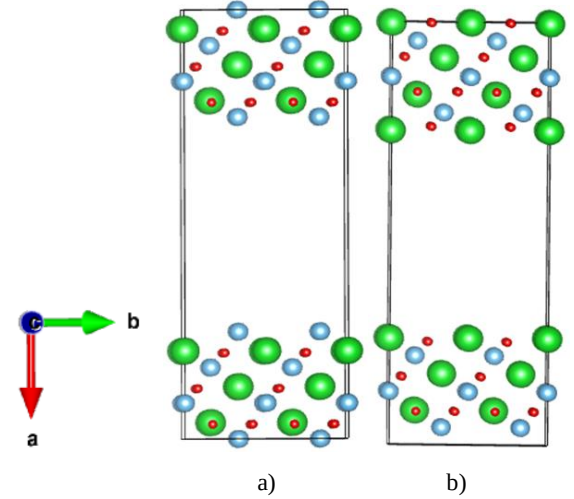


Figure 3. Side view of the BaO₃ (a) and Ti (b) terminations of (111) BaTiO₃ surface

For this reason, a simple cut creates polar surfaces with BaO₃ ends and Ti ends (111), with nominal surface charges of $-2e$ and $+2e$ per surface cell, this way. If uncompensated, the surface charge would lead to infinite electrostatic cleavage energy. In reality, the polar surfaces would probably become metallic in order to remain neutral, but in view of the large electronic gaps in the perovskites, such metallic surfaces would presumably be unfavorable. Thus, we may expect rather generally that such polar crystal terminations are relatively unstable in this class of materials.

As a next step, the perovskite (111) surfaces were layered with graphene atoms, as shown in figure 4.

Table 1. Calculated bulk properties of rhombohedral phase of BaTiO₃

Parameters*	This work	Other theoretical works					Experiment
		[20] ^{a)}	[20] ^{b)}	[20] ^{c)}	[21] ^{a)}	[22] ^{c)}	
Cell							
<i>a</i> (Å)	4.074	4.073	4.029	3.966	4.073	4.001	4.004
α (deg)	89.754	89.710	89.727	89.958	89.74	89.87	89.8
z_{Ti}	-0.0070	-0.0150	-0.0151	-0.0080	-0.0150	-0.011	-0.01128
x_o	0.0116	0.0143	0.0129	0.0069	0.0141	0.0133	0.0109
z_o	0.0071	0.0249	0.0242	0.0109	0.0245	0.0192	0.0193
Band gap, E_{gap} (eV)	2.5	2.7	4.9	2.2	—	2.3	—
Total energy, ΔE_0 (eV)	-0.005	-0.061	-0.061	-0.005	-0.060	-0.040	—

Notes: * Lattice parameter, *a*; Axial angel of lattice, α ; Fractional displacements z_{Ti} , x_o , z_o of atoms (Ti, O) are given in respect to the ideal cubic location; Total energy, ΔE_0 , is calculated relative to the cubic phase; ^{a)} PBE, ^{b)} PBE₀, ^{c)} LDA.

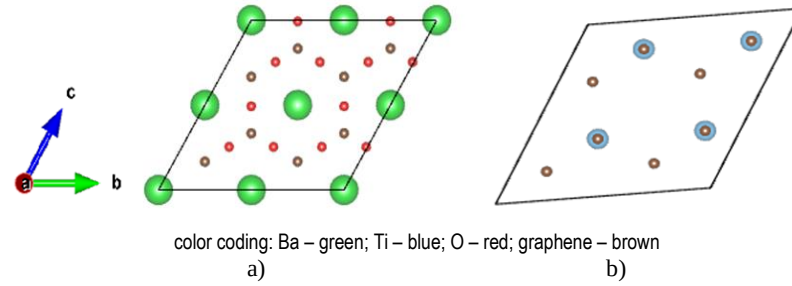


Figure 4. Top view of the BaO₃ (a) and Ti-terminated (b) graphene modified (111) surfaces of BaTiO₃

After optimization the Ti-terminated (b) graphene modified (111) surface was unstable, in contrast on the BaO₃-terminated surface shows good adsorption (Figure 5).

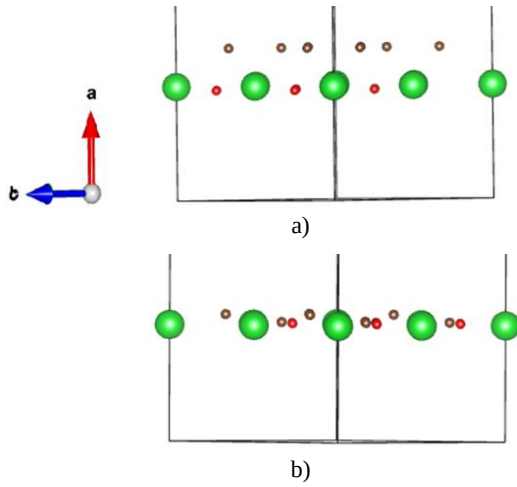


Figure 5. Side view of the initial (a) and optimized (b) BaO₃-terminated graphene modified surface

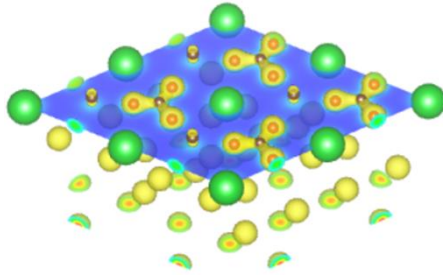


Figure 6. Charge distribution on BaO₃-terminated graphene modified surface

This study used the GGA method to find the theoretical bulk lattice constants for rhombohedral BaTiO₃ (4.07 Å). The theoretical value of the lattice constant 1,6% is larger than the corresponding experimental value of 4.00 Å. implemented the Bader method to analyze charge redistribution.

BaO₃ and Ti-crystallographic planes have different charges. As a result, when considering an asymmetric, stoichiometric plate in which one side is terminated by the Ti-terminated surface, an uncompensated dipole moment arises, giving a total charge $q_{\text{total}} = 2.36$. Due to the periodic boundary conditions used, a lattice of artificial dipole moments effectively arises, the interaction between which

contributes to the total energy of the system. Excluding this contribution is a difficult task. Therefore, we consider a non-stoichiometric Ti-terminated surface to have a non-compensated dipole moment. On the other hand, a BaO₃-crystallographic plane-compensated dipole moment arises. Table 2 shows two types of terminations.

Table 2. Sequence of atomic layers in model plates of (a) BaO₃- and (b) Ti-terminated surfaces

a) BaO ₃ -terminated BaTiO ₃ (111)	b) Ti-terminated BaTiO ₃ (111)
BaO ₃	Ti
Ti	BaO ₃
BaO ₃	Ti
Ti	BaO ₃
BaO ₃	Ti
Ti	BaO ₃
BaO ₃	Ti

The calculated surface cleavage energy is 8.73 eV. Surface relaxation energy for BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surface (−0.87 eV) is more than two times larger than the corresponding surface relaxation energy for Ti-terminated BaTiO₃ (111) surface (−0.30 eV). Consequently, the calculated surface energy for BaO₃-terminated surfaces is equal to 7.86 eV and is 8.44 eV for Ti-terminated surfaces. Calculated cleavage, relaxation, and surface energies for two terminated (111) surfaces of BaTiO₃ are in good agreement with other theoretical works.

To describe the electron density distribution, we found the topological (Bader) charges on the atoms in the top and bottom atomic layers and compared them to the values for the bulk crystal BaTiO₃. The calculation results are shown in Table 3.

Table 3. Effective topological charge on atoms for a 7-layer plate model with a BaO₃ surface atomic layer compared with a similar value for volumetric BaTiO₃

Plane	Atoms	Bulk	Surface	Increment
1	Ba	1.91	1.58	−0.33
	O	−1.29	−1.33	0.04
2	Ti	1.96	2.07	0.11
3	Ba	1.91	1.58	−0.33
	O	−1.29	−1.31	0.02
4	Ti	1.96	2.08	0.12
5	Ba	1.91	1.65	−0.26
	O	−1.29	−1.13	0.16
6	Ti	1.96	2.09	0.13
7	Ba	1.91	1.64	−0.27
	O	−1.29	−1.14	0.15

In a BaTiO₃ bulk crystal, the values of the topological charge on the ions are significantly less than the nominal charge due to their valences: Ba³⁺, Ti³⁺, and O₂. This fact is due to the fact that part of the electron density is located between ions and gives a covalent contribution to the chemical bond between Ba and O ions. BaO₃- and Ti-terminated surfaces exhibit different behavior: the values of the effective charges on the Ti layers bordering the vacuum remain very close to the values in the bulk sample, while the effective charges on the Ti surface layers decrease significantly compared to the same value for the bulk sample. The effective charges of the remaining atoms inside the plate are close to the corresponding values in volumetric BaTiO₃.

Calculated charge redistribution of BaTiO₃ Ti-terminated graphene layered surface. The charge density difference of BaTiO₃ Ti-terminated graphene-layered surfaces is presented.

In the diagram of the density of state of the BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surface (see Figure 7) it is clear that the reproduced band gap is 1.9 eV. In the work for cubic phase BTO (111), the theoretical band gap equals 3.6 eV, while the experimentally defined value equals 3.3 eV. Thus, the discrepancy of the value of the band gap is explained in our research from experimental and theoretical values explained with the difference of phases of BTO.

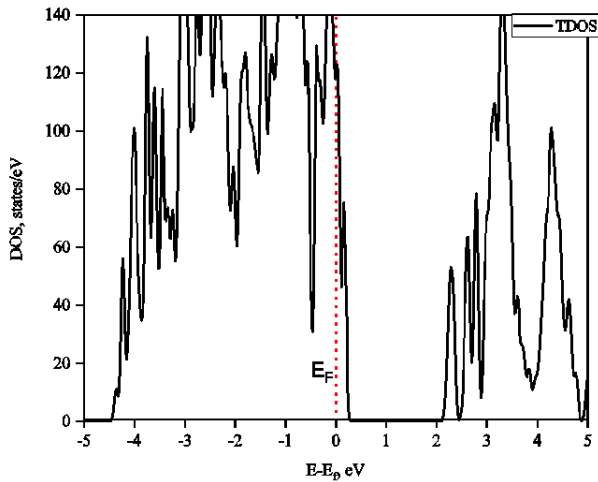


Figure 7. Total density of states for a BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surface. The Fermi level is taken equal to zero 2.2, 2.4 and 2.7 eV

As seen from figure 7, the band gap of the BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surface amounts to 1.9 eV, which is close to values of 2.2, 2.4 and 2.7 eV. And plotted the total density of states for a BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surface (Figure 8).

According to the performed calculation results for BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surfaces relaxation small ranging from 0.02 till 0.24 (see Table 4). BaO₃-terminated and Ti-terminated BaTiO₃ (111) surfaces displacements similar, upper layer Ba atoms relax inwards and O atoms relax outwards. Surface upper layer Ba atom

relaxes inward by 0.16%, but O atom moves outward by 0.17%. The second layer Ti atom for both termination relaxes inward by 0.1% and 0.24% for unipolar and polar terminations, respectively. Next layer ions of surfaces move like as upper layer Next inner layer Ba atom relaxes outward by 0.09%, but O atom preserve initial state. Ti-terminated surface inner layer Ti ion moves inward very small value 0.18% and 0.02%, respectively. These results are in good agreement with similar data from the work [24].

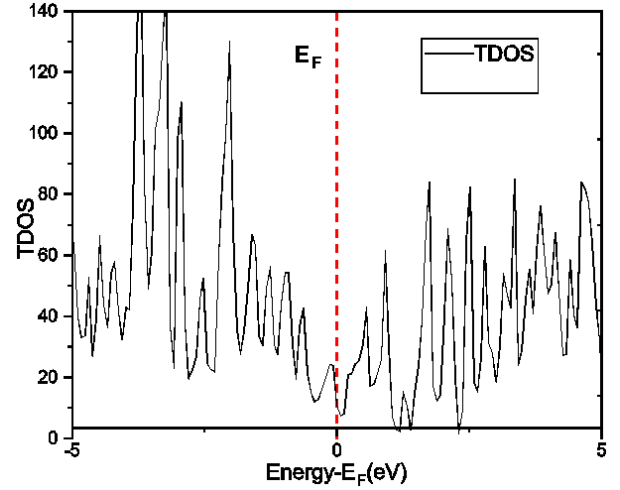


Figure 8. Total density of states for a graphene layered BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surface. The Fermi level is taken equal to zero 2.2, 2.4 and 2.7 eV

Table 4. Calculated relaxation of BaO₃ and Ti-terminated BaTiO₃ (111) surfaces upper three layer atoms (as a percentage of the bulk crystal lattice constant $a = 4.074 \text{ \AA}$). Positive (negative) values refer to displacements in the direction outwards (inwards) of the surface

Layer	Ion	Displ. (Δz) BaO ₃ -term.	Displ. (Δz) Polar BaO ₃ -term.
1	Ba	-0.02	-0.16
	O	+0.24	+0.17
2	Ti	-0.10	-0.24
	Ba	-0.12	-0.14
3	O	+0.10	+0.14

Surface rumpling s (the displacement of oxygen with respect to the metal in the upper surface layer) and changes in interlayer distances Δd_{12} and Δd_{23} (1, 2 and 3 are the number of surface layers). Performed calculation results for this properties are given in Table 3. The calculations of the interlayer distances are based on the positions of relaxed metal ions. As seen from Table 5, that the BaO₃-terminated surface demonstrates the other behavior, with expansion of interlayer distance Δd_{12} and reduction of Δd_{23} . In the case of Ti-terminated (111) surface shows small increase of interlayer distances Δd_{12} and Δd_{23} . Calculated some values of surface rumpling and interlayer distances of surfaces in consistent with amounts from work [23].

Table 5. Calculated surface rumpling s and relative displacements Δd_{ij} between the three near-surface planes, for the BaO₃- and Ti-terminated BaTiO₃ (111) surfaces. Units are per cent of the bulk lattice constant

Termination	s	Δd_{12}	Δd_{23}	Termination	Δd_{12}	Δd_{23}
BaO ₃ -term	-0.1	0.76	-7.71	Ti-term	1.86	1.12

CONCLUSION

It is seen from the that at a graphene-layered BaO₃-terminated BaTiO₃ (111) surface, the band gap strongly reduced and vanished. The obtained results of research show a high sensitivity of the electronic properties of the BaTiO₃ (111) surface to a combination of low-dimensional systems. The main source of energetic diversity is most likely caused by charge redistribution between ions on the surface and graphene.

The calculations performed created a large amount of data for future interpretation and comparison. Designed configurations can also be used as a solid platform for OER modeling on perovskite-layered hybrid materials.

In addition, the introduction of graphene leads to the polarization of neighboring ions. The analysis of electron redistribution on the surface by introducing graphene dopants will be described in our forthcoming paper.

These studies were funded by the Ministry of Science and higher education of the Republic of Kazakhstan as part of the grant funding "Development and Research of New Multifunctional vdW Structures of 2D Films Based on Transition Metal Oxides" (IRN-AR14972694).

REFERENCES

- Wang Q. H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J. N. & Strano M. S. Electronics and optoelectronics of twodimensional transition metal dichalcogenides // *Nat. Nanotechnol.* – 2012. – Vol.7. – P. 699–712.
- Geim A. K. & Grigorieva I. V. A comprehensive review of stacking 2DLMs into diverse vdWHs. Van der Waals heterostructures // *Nature.* – 2013. – Vol. 499. – P. 419–425.
- Andres, C.-G. [et al.] Deterministic transfer of twodimensional materials by all-dry viscoelastic stamping // *2D Mater.* – 2014. – Vol. 1. – P. 011002.
- Halim U. [et al.] A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 2213.
- Ye J. [et al.] Superconducting dome in a gate-tuned band insulator // *Science.* – 2012. – Vol. 338. – P.1193–1196.
- Feng Q. [et al.] Growth of MoS₂(1-x) Se_{2x} (x=0.41–1.00) monolayer alloys with controlled morphology by physical vapor deposition // *ACS Nano.* – 2015. – Vol. 9. – P. 7450–7455.
- Cao Y. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices // *Nature.* – 2018. – Vol. 556. – P. 43.
- Cao Y. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices // *Nature.* – 2018. – Vol. 556. – P. 80.

- Petoukhoff C. E., Kosar S., Goto M., Bozkurt I., Chhowalla M., and Dani K. M. Charge transfer dynamics in conjugated polymer/MoS₂ organic/2D heterojunctions // *Mol. Syst. Des. Eng.* – 2019. – Vol. 4. – P. 929–938.
- Petoukhoff C. E., Krishna M. B. M., Voiry D., Bozkurt I., Deckoff-Jones S., Chhowalla M., O'Carroll D.M., and Dani K. M. Ultrafast Charge Transfer and Enhanced Absorption in MoS₂-Organic van der Waals Heterojunctions Using Plasmonic Metasurfaces // *ACS Nano.* – 2016. – Vol. 10. – P.9899–9908.
- Karmakar A., Al-Mahboob A., Petoukhoff C. E., Kravchyna O., Chan N. S., Taniguchi T., Watanabe K., and Dani K. M. Dominating Interlayer Resonant Energy Transfer in Type-II 2D Heterostructure // *ACS Nano.* – 2022. – Vol. 16. – P. 3861–3869.
- Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. Magneto-optical conductivity in graphene // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2006. – Vol. 13. – P. 026222.
- Hanson G.W. Dyadic Green's functions for an anisotropic, non-local model of biased graphene // *IEEE Trans Antennas Propag.* – 2008. – Vol. 5. – P. 747–57.
- Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. On the universal ac optical background in graphene // *New. J. Phys.* – 2009. – Vol. 11. – P. 095013.
- Dressel M., Gruner G. *Electrodynamics of Solids.* Cambridge University Press, Cambridge, UK. – 2002. – P. 148.
- Sounas D.L., Calos C. Gyrotropy and nonreciprocity of graphene for microwave applications // *IEEE Trans Microw Theory Tech.* – 2012. – Vol. 60. – P. 901–14.
- Acerce M., Voiry D., Chhowalla M. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials // *Nature Nanotechnology.* – 2015. – Vol. 10. – No. 4. – P. 313–318.
- Cook J.B., Kim H., Lin T.C., Lai C., Dunn B., Tolbert S.H. Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x} // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – Vol. 7. – No. 2. – P. 1601283.
- Gigot J A., Fontana M., Serrapede M., Castellino M., Bianco S., Armandi M., Bonelli B., Pirri C.F., Tresso E., Rivolo P. Mixed 1T-2H Phase MoS₂/Reduced Graphene Oxide as Active Electrode for Enhanced Supercapacitive Performance // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – Vol. 8. – No. 48. – P. 32842–32852.
- Evarestov, R. A., Bandura, A. V. First-principles calculations on the four phases of BaTiO₃ // *Journal of Computational Chemistry.* – 2012. – Vol. 33(11) – P. 1123–1130. <https://doi.org/10.1002/jcc.22942>
- Ghosez Ph., Gonze X., Michenaud J. -P. First-principles characterization of the four phases of barium titanate // *Ferroelectrics.* – 1999. Vol. 220. – Issue 1. – P. 1–15. <https://doi.org/10.1080/00150199908007992>
- Uludogan M., Guarin D. P., Gomez Z. E., Cagin T., Goddard W. A. DFT Studies on Ferroelectric Ceramics and Their Alloys: BaTiO₃, PbTiO₃, SrTiO₃, AgNbO₃, AgTaO₃, Pb_xBa_{1-x}TiO₃ and Sr_xBa_{1-x}TiO₃ // *Computer Modeling in Engineering and Sciences.* – 2008. – Vol. 24. Issue 2/3. – P. 215.
- Eglitis R. I. Ab initio hybrid DFT calculations of BaTiO₃, PbTiO₃, SrZrO₃ and PbZrO₃ (111) surfaces // *Applied Surface Science.* – 2015. – Vol. 358. – No. 15. –P. 556–562.

ГРАФЕН ПЛЕНКАЛАРЫМЕН КОМБИНАЦИЯЛАНҒАН РОМБОЭДРЛІК BaTiO₃ (111) БЕТІНІҢ АВ- INITIO ЕСЕПТЕУЛЕРІ

**Б. М. Сатанова^{1*}, Г. Ә. Қаптағай², А. П. Жарқымбекова¹, Ф. У. Абуова¹,
А. У. Абуова¹, Р. Н. Асылбеков³, Н. О. Қойлық², К. Т. Тугелбаева²**

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

² *Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан*

³ *Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті, Павлодар, Қазақстан*

* Байланыс үшін E-mail: clever_s.balzhan@mail.ru

ABO₃ перовскит ферроэлектриктерінің жұқа пленкалары көптеген өнеркәсіптік қолданыстар, яғни сыйымдылығы жоғары жад ұяшықтары, катализ, оптикалық толқын өткізгіштер, интегралды оптика үшін маңызды. Аталған салалар мен бұйымдар үшін BaTiO₃ қолдану, оның беткі құрылымының және сәйкесінше электрондық және химиялық қасиеттерінің сан алуан болуына байланысты болып табылады. BaTiO₃ бетінің сипаттамаларының алғашқы қағидалардан есептеулері беттік реакциялар химиясы, беткі құбылыстар және адсорбциялық беттер сияқты шешуші рөл атқаратын процестерді түсіну үшін пайдалы. Бұл зерттеу BaTiO₃ (111) бетінің релаксацияланған атомдық құрылымдарына қатысты теориялық есептеулерді қарастырылды.

Түйін сөздер: гетероқұрылымдар, екі өлшемді материалдар, кіші өлшемді құрылым, өтпелі металл оксидтері, Хартри-Фок гибридті корреляциялық функциясы.

РАСЧЕТЫ АВ-INITIO РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ BaTiO₃ (111), КОМБИНИРОВАННОЙ С ГРАФЕНОВЫМИ ПЛЕНКАМИ

**Б. М. Сатанова^{1*}, Г. А. Каптағай², А. П. Жарқымбекова¹, Ф. У. Абуова¹,
А. У. Абуова¹, Р. Н. Асылбеков³, Н. О. Койлық², К. Т. Тугелбаева²**

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

² *Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан*

³ *Павлодарский педагогический университет им. Маргулана, Павлодар, Казахстан*

* E-mail для контактов: clever_s.balzhan@mail.ru

Тонкие пленки перовскитных ферроэлектриков ABO₃ важны для многих промышленных применений, то есть для ячеек памяти большой емкости, катализа, оптических волноводов, интегральной оптики. Применение BaTiO₃ для указанных отраслей и изделий обусловлено большим разнообразием его поверхностной структуры и, соответственно, электронных и химических свойств. Расчеты характеристик поверхности BaTiO₃ из первых принципов полезны для понимания процессов, которые играют решающую роль, таких как химия поверхностных реакций, поверхностные явления и адсорбционные поверхности. В этом исследовании рассматривались теоретические расчеты относительно релаксированных атомных структур поверхности BaTiO₃ (111).

Ключевые слова: гетероструктуры, двумерные материалы, многомерная структура, оксиды переходных металлов, гибридная корреляционная функция Хартри-Фока.

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-98-107>

УДК 550.341

РОЛЬ ТРИГГЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ИНИЦИИРОВАНИИ СИЛЬНОГО ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ ЦЗИНХЕ 8 АВГУСТА 2017 ГОДА НА ХРЕБТЕ БОРО-ХОРО (КИТАЙ)

А. Е. Великанов

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

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

Описаны параметры и инструментальные данные регистрации сильного землетрясения Цзинхе 8 августа 2017 года, а также геологическая среда и сеймотектоническая обстановка района эпицентра. Приведены триггерные эффекты для инициирования землетрясения, связанные с динамичным изменением погодно-климатических условий в высокогорном районе, повлекшим быстрый рост избыточной массы геологической среды после сильных ливней и больших снегопадов, а также с усиленным действием лунно-солнечных приливообразующих сил на сейсмогенную структуру с избыточной массой геологической среды в дни полнолуния.

Ключевые слова: эпицентр землетрясения, сейсмичность, избыточная масса геологической среды, аномалия силы тяжести, активные разломы, сейсмогенная структура, триггерные эффекты, погодно-климатические условия, лунно-солнечные приливообразующие силы.

ВВЕДЕНИЕ

Эпицентр землетрясения Цзинхе находился на территории Китая в Синьцзян-Уйгурском автономном районе на хребте Боро-Хоро в непосредственной близости от границ Казахстана. Эпицентр землетрясения Цзинхе был приурочен к высокогорной ледниковой части хребта Боро-Хоро, являющегося частью Тянь-Шанской горной системы и примыкающего к Джунгарскому Алатау с ЮВ стороны. Сильные землетрясения из этого района необходимо учитывать при анализе сейсмической опасности для ответственных и атомных объектов Юго-Восточного и Восточного Казахстана. Землетрясение Цзинхе интересно также тем, что произошло практически сразу после более сильного Сычуаньского землетрясения, эпицентр которого также находился в Китае в высокогорной ледниковой части на востоке Тибетского плато в 2200 км на ЮВ.

Средства массовой информации сообщали в среду 9 августа 2017 года, что в западных регионах Китая за последние сутки с разницей в 10 часов произошли два мощных разрушительных землетрясения. *Первое землетрясение* магнитудой 7 произошло в провинции Сычуань во вторник вечером в 21.19 по местному времени (13.19 по времени UTC). Очаг землетрясения залегал на глубине 20 километров. Гористая местность и большое скопление людей привели к 19 жертвам и почти 300 пострадавшим. За сутки было зафиксировано более 400 толчков малой магнитуды [1]. *Второе землетрясение* магнитудой 6,6 произошло в Синьцзян-Уйгурском автономном районе в среду утром в 07.27 по местному времени (по времени UTC во вторник в 23.27). Очаг землетрясения залегал на глубине 11 километров. За ним последовал еще ряд сильных подземных толчков, магнитуда которых превышала 4,5. Несмотря на несколько сильных афтершоков, жертв в этом случае удалось избежать благодаря тому, что эта местность плохо заселе-

на. Число пострадавших составило 34 человека. В результате подземных толчков были разрушены 142 дома и повреждены еще 1060 жилых строений [2].

Несомненно, эти два сильных землетрясения связаны близкими условиями и причинами, так как находятся в высокогорных районах Западного Китая, которые постоянно обладают громадной избыточной массой возвышенных частей земной поверхности и которые несут дополнительную снеговую и ледниковую нагрузку, более подверженную изменениям в периоды динамично меняющихся погодно-климатических условий. Гравитационный фактор влияния избыточных масс геологической среды на напряженно-деформированное состояние глубинных недр под действием лунно-солнечных приливообразующих сил и атмосферных процессов определяет сейсмичность высокогорных районов и задействован во всех триггерных эффектах, инициирующих сильные землетрясения.

Действие лунно-солнечных приливообразующих сил, атмосферные процессы, включающие действие солнечной активности на магнитосферу и саму атмосферу через протонные потоки, изменение погодно-климатических условий, влекущих изменение атмосферного давления и выпадение большого количества осадков, их сезонность, а также сезонный характер вращения Земли по солнечной орбите с изменением скорости вращения Земли относятся к экзогенным геодинамическим процессам. Роль экзогенных геодинамических процессов в формировании напряженного состояния внутриконтинентальных орогенов, представленных высокогорными районами, подтверждается во многих исследовательских работах [3–8].

Так в работе Адушкина В.В. и Спивака А.А. [3] отмечено, что гравитационное взаимодействие в системе Земля-Луна-Солнце является одним из важнейших факторов, определяющих динамические процессы в недрах Земли и ее оболочках-геосферах. Посто-

янно присутствующее воздействие Луны и Солнца на земную кору, следствием которого является твердый прилив, определяет не только механику ее деформирования, преобразование вещества, но также режимы геофизических полей и интенсивность межгеосферных взаимодействий на границе земная кора/атмосфера. Приливная волна деформации может оказывать влияние на процессы, связанные, в частности, с подготовкой землетрясений. Помимо лунно-солнечного прилива на деформацию земной поверхности и прилегающих к ней участков земной коры оказывают влияние барические вариации в атмосфере.

В работе Ребецкого Ю.Л., Мягкова Д.С. [4] отмечена основная роль экзогенных геодинамических процессов в формировании напряженного состояния внутриконтинентальных орогенов. До настоящего времени ошибочно считается, что повышенный уровень напряжений горизонтального сжатия в районах внутриконтинентальных орогенов обусловлен движениями литосферных плит, например, напряжения Алтая вызываются давлением со стороны Индийской плиты, расположенной на удалении в несколько тысяч километров. Эти архаичные взгляды базируются на давно сформулированных представлениях на генезис сил, определяющих движение литосферных плит. Но современные сейсмологические, геофизические и тектонофизические данные противоречат этим

взглядам. Процессы формирования поля напряжений внутриконтинентальных орогенов связаны с тектоникой и глубинной геодинамикой этих регионов, а не с далекодействующими процессами.

В нашей статье особое внимание акцентируется на изменение погодно-климатических условий в сторону аномального увеличения количества атмосферных осадков, как на один из основных триггеров для инициирования сильных землетрясений.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Землетрясение Цзинхе произошло в районе, находящемся с внешней юго-восточной стороны сети сейсмических станций ИГИ НЯЦ РК. Ближайшими к эпицентру были сейсмическая группа «Маканчи» и трехкомпонентная станция «Подгорная» (рисунок 1).

Параметры землетрясения были определены сразу несколькими глобальными сейсмологическими центрами и показали довольно высокую сходимость данных по местонахождению эпицентра и времени землетрясения. Глубина очага – разница от 10 до 20 км, а магнитуда от 5,8 до 6,5 и 7,1 (таблица 1).

Землетрясение Цзинхе 08.08.2017 с магнитудой 7 также было зарегистрировано станциями сильных движений Маканчи (MAKZ) и Курчатова (KURK), находящихся на территории Восточного Казахстана.

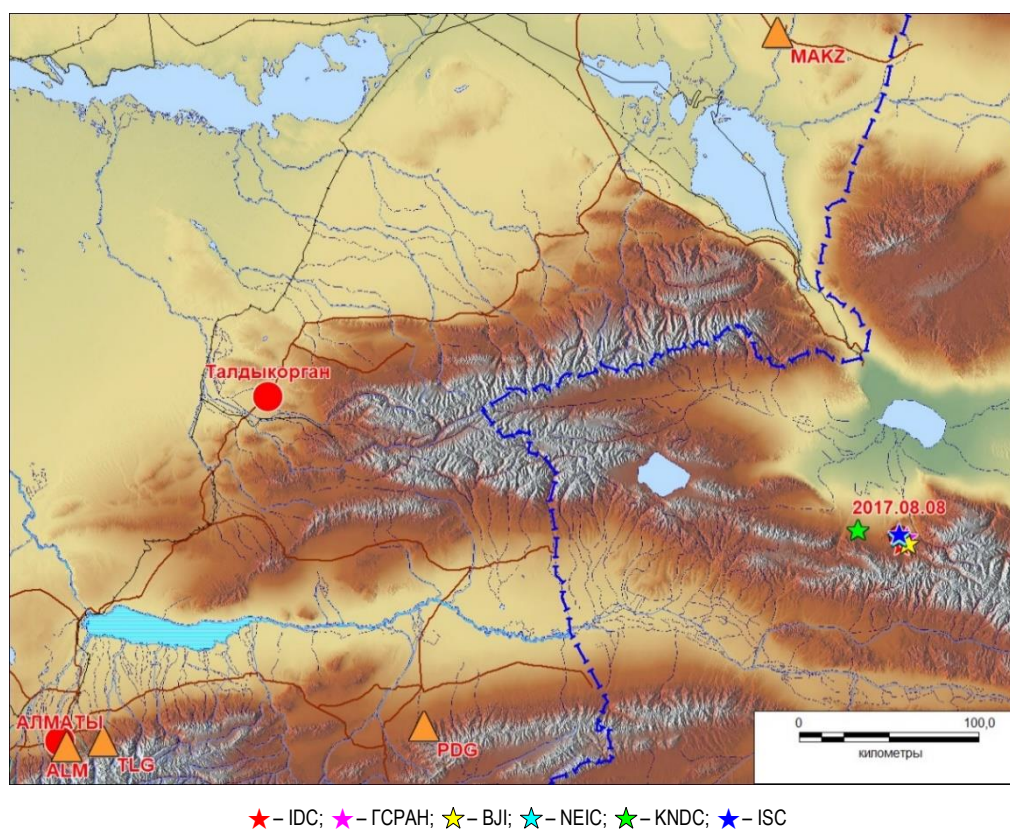


Рисунок 1. Схема расположения сейсмических станций ИГИ НЯЦ РК (▲) и эпицентра землетрясения Цзинхе (☆) 8 августа 2017 года по данным разных глобальных сейсмических сетей

Таблица 1. Параметры землетрясения Цзинхе 08.08.2017 по оперативным данным разных глобальных сейсмических сетей

Автор	Дата	Время	Широта	Долгота	Глубина	mb	K	Описание
IDC	2017.08.08	23:27:49.54	44,2618	82,8436		5,8		Вена
ГС РАН	2017.08.08	23:27:49.5	44,303	82,884	10	6,5		Россия (MOS)
BJI	2017.08.08	23:27:52	44,27	82,89	11	5,8		Китай
NEIC	2017.08.08	23:27:53.08	44,3023	82,8317	20	6,3		США
KNDC	2017.08.08	23:27:54.73	44,340427	82,537425		7,1	16,2	Казахстан (NNC)
ISC	2017.08.08	23:27:52.27	44,3207	82,8287	14,9	6,3		Англия

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СРЕДА И СЕЙСМОТЕКТОНИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА ЭПИЦЕНТРА ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ ЦЗИНХЕ

Хребет Боро-Хоро – часть Тянь-Шанской горной системы, служащая водоразделом Джунгарского и Илийского бассейнов. Большая часть хребта расположена на территории Синьцзян-Уйгурского автономного района в Китае, крайние западные отроги (горы Токсанбай) заходят на территорию Казахстана (рисунок 1). Хребет выделяется своими отвесными стенами, резко расчленённым гребнем, дикими, недоступными ущельями, крупными предгорьями, обилием влаги и крайним однообразием его флоры. Очень крутой гребень Боро-Хоро изрезан ущельями и почти лишен всякой растительности. Но ниже, или там, где не слишком крутой склон, появляется ель, которая сплошными непроходимыми зарослями одевает Боро-Хоро от гребня до самой подошвы.

В западной части хребта располагается горное озеро Сайрам-Нур. Длина хребта составляет порядка 250 км, максимальная высота достигает 4 500 м, благодаря чему в восточной, наиболее возвышенной его части наблюдается оледенение альпийского типа (насчитывается около 50 ледников), снег лежит здесь значительными массами. Поднятие хребта началось 2,5 млн лет назад и происходит по настоящее время [9]. Хребет сложен породами палеозойского возраста, представляющих собой вулканогенно-терригенные образования, местами пронизанные плутонами гранитоидов.

К север-северо-востоку от хребта Боро-Хоро располагается Джунгарская впадина, точнее её западная наиболее пониженная часть с бессточным озером Эби-Нур. Джунгарская впадина выполнена 15-километровой толщей верхнепалеозойских и более молодых отложений, представляющих собой преимущественно терригенные и вулканогенно-терригенные образования. На неотектоническом этапе деформации и поднятия выразились в надвижении Южно-Джунгарской системы (в исследуемом районе являющейся продолжением Южно-Тяньшанской системы в лице хребта Боро-Хоро – примечание авторов) на Джунгарскую впадинную систему [10].

Исходя из вышеприведенных геоморфологических данных и данных неотектоники можно выделить

сейсмогенную структуру первого порядка в пределах участка, включающего наиболее возвышенную восточную часть хребта Боро-Хоро с прилегающими сейсмоактивными разломами, где могут происходить сильные землетрясения взбросового типа. Такая сейсмогенная структура включает наибольшую избыточную массу геологической среды, которая под периодическим действием лунно-солнечных приливообразующих сил может постоянно дестабилизировать здесь недра на глубине, приводя их в напряжённо-деформированное состояние с последующим разогревом и вертикальными подвижками по активным разломам.

На рисунке 2 приведена тектоническая схема района эпицентра землетрясения Цзинхе. Тектонические нарушения представлены активными разломами преимущественно северо-западного направления согласно простираанию пород, а также поперечными разломами северо-восточного направления, разбивающие хребет на отдельные блоки. В районе эпицентра землетрясения Цзинхе 2017.08.08 наблюдаются полукольцевые разломы, опоясывающие, по-видимому, вулканно-плутоническую структуру. Белым контуром с вертикальной штриховкой показано местоположение выделенной сейсмогенной структуры.

РОЛЬ ТРИГГЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ИНИЦИИРОВАННИ СИЛЬНОГО ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ ЦЗИНХЕ

Избыточная масса геологической среды восточной высокогорной части хребта Боро-Хоро, созданная возвышенными массивами горных пород, а также ледниками и уплотнённой снежной массой (фирнами) над ними, хорошо отмечается на гравиметрической карте существенной аномалией силы тяжести в свободном воздухе. Эта поверхностная избыточная масса геологической среды является относительно стабильной и за счёт периодических лунно-солнечных приливообразующих сил может постоянно действовать на глубинные породы, увеличивая их напряжённо-деформированное состояние [11]. И когда в недрах Земли скапливается достаточное напряжение для подвижки блока пород, время возникновения землетрясения чаще всего приближают и определяют триггерные эффекты.

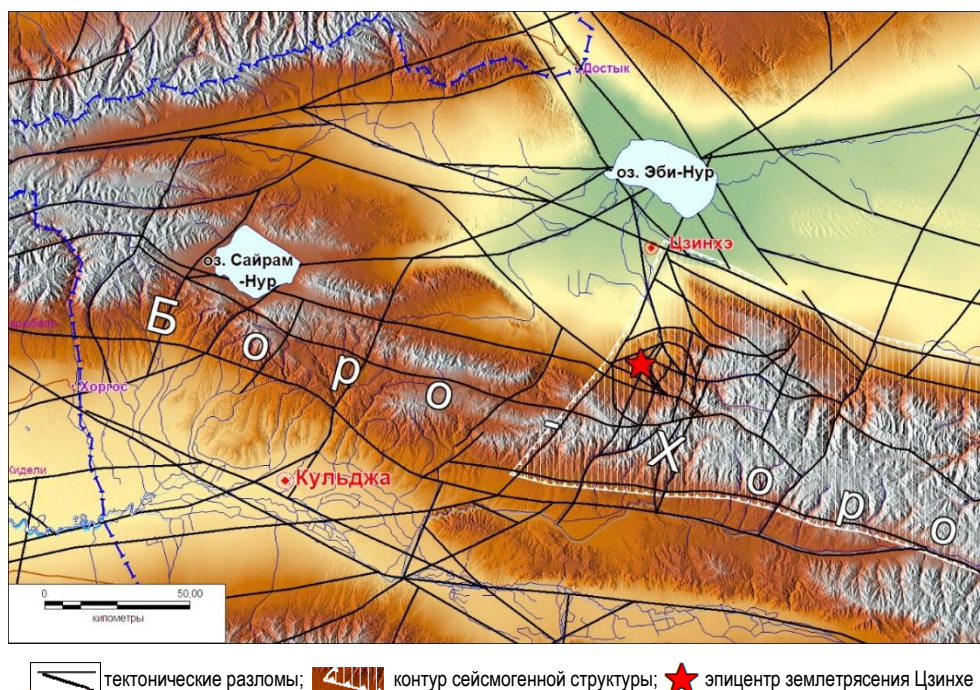


Рисунок 2. Тектоническая схема района эпицентра землетрясения Цзинхе с местоположением сейсмогенной структуры (белый контур) в восточной высокогорной части хребта Боро-Хоро

Скорое приближение времени возникновения землетрясения может быть вызвано быстрым увеличением дополнительной избыточной массы геологической среды. Например, при резком изменении погодноклиматических условий в определённых районах (особенно в высокогорной области) динамичный рост избыточной массы геологической среды происходит при сильных ливнях и больших снегопадах. При этом, ливневые осадки большей частью сразу скатываются по склонам вниз и могут скапливаться в пределах горных котловин или межгорных впадин в бессточных озёрах. Увеличение количества осадков в течение года обуславливает увеличение объёмов бессточных озёр. На космических снимках 2015–2017 годов было видно, что площадь ранее обмелевшего бессточного озера Эби-Нур севернее посёлка Цзинхе значительно увеличилась из-за летних ливневых дождей сначала в 2016, затем в 2017 году. Выше снеговой линии на высоте более 3800–4000 м осадки выпадают в виде снега и могут накапливаться даже за очень короткое время в очень больших объёмах. Увеличение количества осадков благоприятно сказывается на сохранении и даже росте ледников высокогорной Азии. Ледники в северо-восточных хребтах Тянь-Шаня получают осадки как зимой с преобладанием их приноса с западными ветрами, так и летом с преобладанием летних юго-восточных муссонов. Исследователи ледников высокогорной Азии обнаружили, что *центральные части хребта Боро-Хоро на более высоких высотах получают на 50 % больше летних осадков по сравнению с остальной частью хребта* [12].

В введении отмечалось, что сильное землетрясение Цзинхе на хребте Боро-Хоро произошло практически сразу после более сильного Сычуаньского землетрясения, эпицентр которого также находился в Китае в 2200 км на ЮВ в *высокогорной части* на востоке Тибетского плато (рисунок 3).

По данным гидрометцентра России за 2017 год в западных районах Китая (рисунок 4) осадков выпало больше нормы в полтора раза [13]. По всей видимости, в высокогорной области восточной части хребта Боро-Хоро в результате аномального выпадения осадков в виде снега значительно увеличилась площадь снежного покрова с накоплением большой массы фирна (уплотнённого и перекристаллизованного снега) с плотностью до $0,6 \text{ г/см}^3$.

Триггерную связь землетрясений с увеличением атмосферных осадков можно отнести и к Сычуаньскому землетрясению, так как накануне там прошли обильные ливневые дожди [14], которые в высокогорных районах естественно проявлялись сильными снегопадами. Сычуанское землетрясение, произошедшее 8 августа в Китае, было спрогнозировано российскими учеными. Об этом сообщил РИА Новости геофизик, руководитель лаборатории прогнозов и землетрясений Российского государственного гидрометеорологического университета (РГГМУ) Виктор Боков. «Это землетрясение мы предсказали за двое суток, было видно, что это произойдет. Теперь наблюдаем за соседними странами, чтобы предупредить. *Отслеживаем там атмосферные условия* [7]. Думаю, больше не будет сильных толчков, потому что те условия, которые инициируют землетрясение, уже закончились.», – прокомментировал Виктор Боков в эфире радио Sputnik [15].

РОЛЬ ТРИГГЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ИНИЦИИРОВАНИИ СИЛЬНОГО ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ ЦЗИНХЕ
8 АВГУСТА 2017 ГОДА НА ХРЕБТЕ БОРО-ХОРО (КИТАЙ)

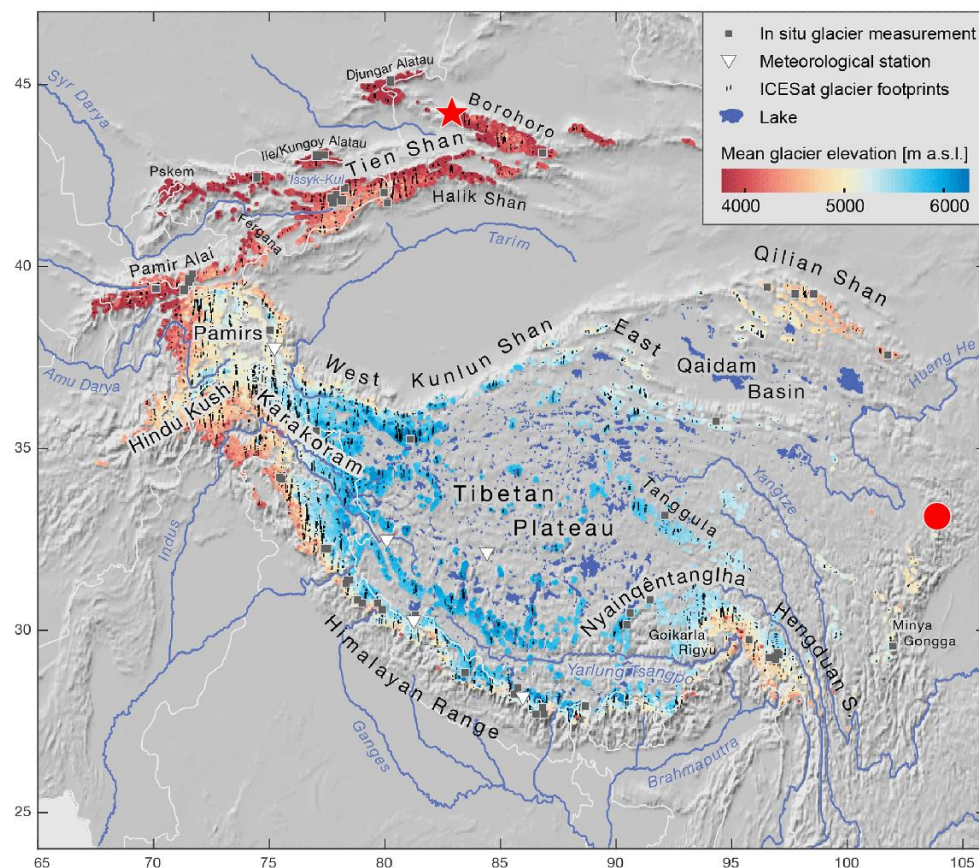


Рисунок 3. Ледники высокогорной Азии [12] с эпицентрами землетрясений Цзинхе (★) и Сычуаньского (●), произошедших 8 августа (по времени UTC) 2017 года

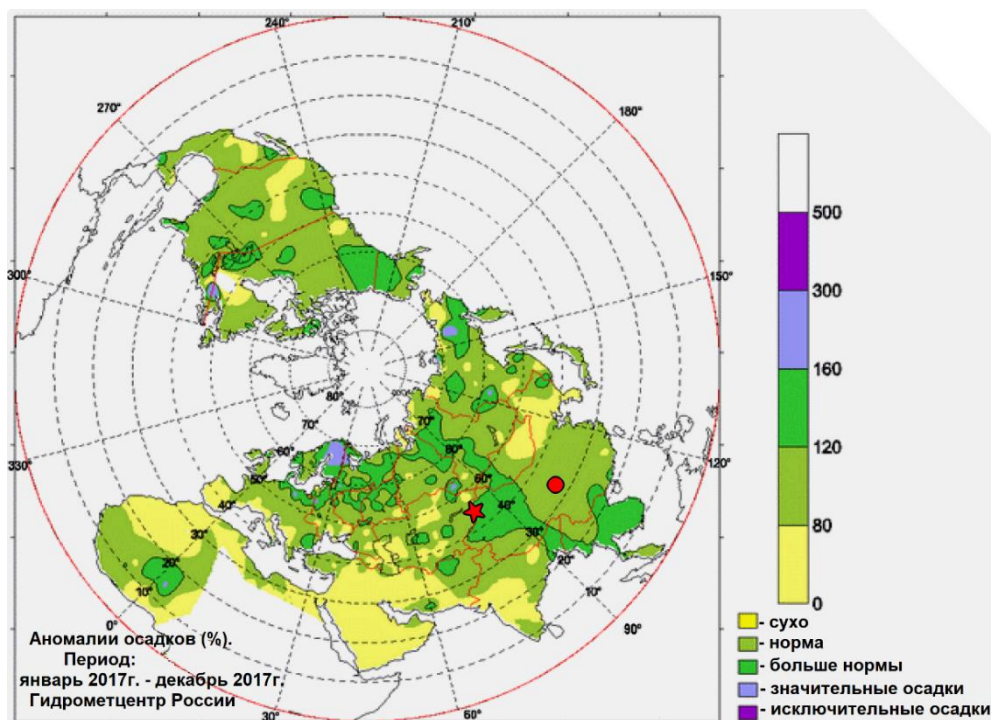


Рисунок 4. Карта аномалий сумм осадков за 2017г. в % от годовой нормы [13] с эпицентрами землетрясений Цзинхе (★) и Сычуаньского (●)

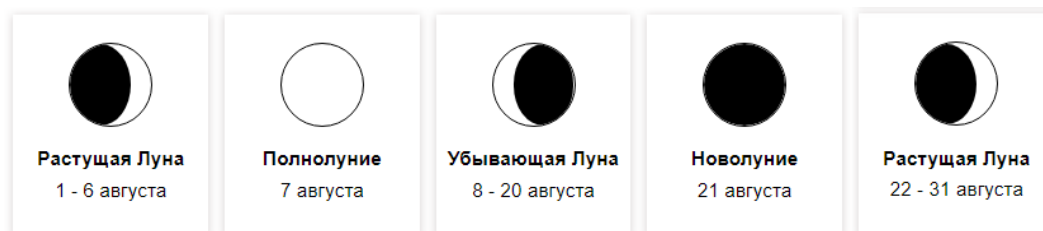


Рисунок 5. Фазы луны в августе 2017 года [16]

Таким образом, увеличение количества атмосферных осадков в районе хребта Боро-Хоро в течение года и особенно в начале августа накануне землетрясения повлекло быстрый рост добавочной избыточной массы геологической среды и последующее увеличение напряжённо-деформированного состояния пород, что послужило первым и главным триггером для инициирования землетрясения Цзинхе 8 августа 2017 года.

Часто заключительным триггером для землетрясения может послужить усиленное действие лунно-солнечных приливообразующих сил на сейсмогенные структуры с избыточной массой геологической среды в дни новолуния и полнолуния. Именно этот триггерный эффект полнолуния, как заключительный, скорее всего, сработал и для обоих землетрясений 8 августа 2017 года (рисунок 5).

Также возможно и то, что чуть более раннее Сычуанское землетрясение, эпицентр которого находился к юго-востоку в 2200 км, послужило триггером для землетрясения Цзинхе. В литературе хорошо известны примеры триггерных воздействий на землетрясения, вызываемые упругой волной от удаленных сейсмических событий [3, 8]. Такие явления дистанционного инициирования деформационных процессов, связанных с прохождением цуга поверхностных сейсмических волн (волны Релея) на расстоянии до 4000 км от эпицентров сильных землетрясений, приводили к увеличению уровня сейсмичности и инициированию ощутимых землетрясений в других районах.

ОБСУЖДЕНИЕ ДАННЫХ И РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как отмечалось выше, высокогорная часть хребта Боро-Хоро вместе с ледниками и фирнами представляет собой существенную избыточную массу. В определённых местах, где с поверхности уже существует достаточно большая избыточная масса (нагрузка) в виде возвышенного горного массива, на глубине подстилающие породы переходят в напряжённо-деформированное состояние с постоянно растущим *выпирающим напряжением* за счёт действия внешних лунно-солнечных приливообразующих сил, которые периодически приподнимают и опускают поверхностную избыточную массу (превращая её в динамическую нагрузку с растяжением и сжатием нижележащих пород). При этом напряжённо-деформированное состояние пород на глубине с постоянным наличием

рассолов и флюидов достигается за счёт протекающего процесса кристаллизации и перекристаллизации пород в момент их растяжения. Этот процесс носит экзотермический характер, т.е. идёт с выделением тепла. В таких местах чаще всего и возникают горячие плюмы и наблюдается разуплотнение пород с полями или зонами поглощения поперечных сейсмических волн. Процесс кристаллизации и перекристаллизации приводит к расширению блоков пород с увеличением в них давления внутренних сил во все стороны (кристаллизационное давление). Но, так как соседние пространства снизу и с боков заняты другими блоками пород, то остаётся одно направление вверх, куда может сброситься скопившееся упругое напряжение с приподниманием вышележащей толщи пород. Естественно, когда скопившееся напряжение превысит предел прочности пород и силы трения между блоками пород в разломной зоне, может возникнуть землетрясение [17]. Часто весь процесс усиления напряжённо-деформированного состояния пород на глубине ускоряется за счёт триггерных эффектов, при которых происходит ускоренный рост приповерхностной избыточной массы геологической среды и дополнительное максимальное оттягивание земной коры (а также верхней мантии) от ядерной части Земли.

Аномальные изменения погодно-климатических условий, особенно в части обильного выпадения осадков, могут представлять собой самый существенный триггерный фактор для вызова сильных землетрясений. При резком изменении погодно-климатических условий в определённых районах (особенно в высокогорной области) динамичный рост избыточной массы геологической среды происходит при сильных ливнях и больших снегопадах. Уже с исторических времён при описании районов сильных землетрясений отмечался этот фактор обильного выпадения осадков в виде ливневых дождей и снегопадов накануне землетрясения. Такие факторы отмечены в работе Никонова А.А., Нечаева С.Ю., Флейфель Л.Д., исследовавших по летописным источникам и архивным данным сейсмичность Алтайского региона во второй половине XVIII века. Например, перед сильным землетрясением 29 января 1765 года на Иртышской оборонительной линии – «Генваря 28-го пополудни с 4-го часу з западной стороны сильной ветреной с снежною метелью погоды во всю ночь на 29-е число, пополудни 7-го часа в четвертой минуте

было земли трясение, от коего все как казенное, так и партикулярное строение зданием колеблемо, и жителям был немалой ужас». А при сильном Шангинском землетрясении 10 июля 1786 года упомянуто о сильных дождях 8–14 июля [18].

Последнее катастрофическое Чуйское землетрясение 2003.09.27 в высокогорной части Горного Алтая также вызвано изменением погодных-климатических условий в аномально холодный и чрезвычайно дождливый 2003 год для Центральной Азии, когда кое где в некоторые месяцы выпадало от 5-ти до 10-ти норм осадков. Накануне землетрясения по метеоданным станции г. Риддер в Горный Алтай с 11.09.2003 пришла сплошная облачность с периодическими осадками в виде дождя и снега. В высокогорной части быстро растущая дополнительная избыточная масса снежного покрова могла сильно повлиять на глубинные недра земной коры, увеличив их напряжённость-деформированное состояние и приведя их к критической дестабилизации. И в дни новолуния 27.09.2003 в районе Чуйского хребта в 11:33:25.1 GMT времени (17:33:25.1 местного) произошло сильное землетрясение с магнитудой до 7. В 18:52:46.1 GMT был мощный афтершок. А выпадение снега не прекращалось и через четыре дня 1.10.2003 землетрясение повторилось [19].

В северной высокогорной части Тянь-Шаня хорошо известные катастрофические землетрясения накануне и в начале 20 века также, по всей видимости, были вызваны аномальными погодными-климатическими условиями. Так Верненское землетрясение 1887.06.08 произошло в холодный, богатый осадками 1887 год, когда уже «...в апреле почвенная вода в нижней части города выступала на поверхность земли, затопив подвалы и нижние этажи домов...» [20]. А непосредственно перед землетрясением прошли ливни [21], которые в высокогорной области, по всей видимости, отразились обильными снегопадами. Само Верненское землетрясение произошло на второй день после полнолуния.

Кеминское землетрясение 1911.01.03 произошло в аномально холодную зиму 1910/1911 годов с обильными снегопадами во всех странах северного полушария Земли. Так газеты того времени писали, что самая лютая зима в Крыму была в 1911 году [22]. В Абхазии большой снег начался в ночь с 3 на 4 января 1911 года ... снег шел с небольшими перерывами двадцать дней до 23 января [23]. А на всей Европейской части России в 1911 году температура в течение месяца держалась на отметке –40. В северных районах страны ртутный столбик опускался до –55 °С. ... Зима 1911 года известна также тем, что лютых морозов не выдержал и замерз даже Ниагарский водопад [24]. На Кубани самой снежной можно считать зиму 1910–1911 года, когда в регионе снежный покров доходил до четырёх метров, а морозы достигали минус 25 градусов [25]. Так как основные осадки в районы Северного Тянь-Шаня поступают с

западными ветрами, то и там, по всей видимости, была снежная и холодная зима. Само Кеминское землетрясение произошло на третий день после новолуния.

Большая часть сильных землетрясений происходит в дни *сизигий* – новолуния или полнолуния и близкие к ним дни, когда Луна, Земля и Солнце стремятся выстроиться на одной прямой. В эти дни наблюдается наибольшее гравитационное воздействие приливнообразующих сил Луны и Солнца на внутренние оболочки тела Земли с максимальным оттягиванием их от ядерной части. Такие дни чаще всего являются заключительным триггером для вызова (срабатывания) землетрясения, когда напряжённость-деформированное состояние пород на глубине приближается к критическому.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сложные сутки для Китая – два мощных землетрясения, сотни пострадавших – РИА Новости, 09.08.2017. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ria.ru/20170809/1500093389.html>
2. Число пострадавших от землетрясения в КНР выросло до 32 человек – Новости мира – Известия _ 09.08.2017. [Электронный ресурс, 2023]. – Режим доступа: <https://iz.ru/630232/2017-08-09/chislo-postradavshikh-ot-zemletriasiia-na-severo-zapade-knr-vyroslo-do-32>
3. Адушкин В.В., Спивак А.А. Приливная сила как триггер геофизических процессов в окружающей среде / Триггерные эффекты в геосистемах (Москва, 22-24 июня 2010 г.): Материалы Всероссийского семинара-совещания // ИДГ РАН; под ред. В.В. Адушкина, Г.Г. Кочаряна. – М.: ГЕОС. – 2010. – С. 8–18.
4. Ребецкий Ю.Л., Мягков Д.С. Роль экзогенных геодинамических процессов в формировании напряженного состояния внутриконтинентальных орогенов / Тезисы докладов VI-Международной конференции “Триггерные эффекты в геосистемах” (21–24 июня 2022 г.), Москва, ИДГ РАН, 2022 г. С. 36–37.
5. Чубаев Д.Л., Кочнев В.А. Расчёт и анализ триггерного эффекта приливных сил на наиболее крупные землетрясения / Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 2, – С. 59–64.
6. Ильченко В.Л. Твердый лунный прилив – причина тектонического расслоения пород земной коры-мантийной оболочки и триггер большинства землетрясений / Тезисы докладов VI-Международной конференции “Триггерные эффекты в геосистемах” (21–24 июня 2022 г.), Москва, ИДГ РАН, 2022 г. – С. 2.
7. Боков В.Н., Гутшабаш Е.Ш., Потиха Л.З. Атмосферные процессы как триггерный эффект возникновения землетрясений / Ученый записки № 18, Геофизика. – 2011. – С. 173–184.
8. Гохберг М.Б., Колосницын Н.И. Триггерные механизмы землетрясений / Триггерные эффекты в геосистемах (Москва, 22-24 июня 2010 г.): Материалы Всероссийского семинара-совещания // ИДГ РАН; под ред. В.В. Адушкина, Г.Г. Кочаряна. – М.: ГЕОС. – 2010. – С. 52–62.
9. Хребет Боро-Хоро. Материал из Википедии – свободной энциклопедии.

10. Строеение и тектоническое развитие. Северная и Восточная Азии / Тектоника континентов и океанов – Часть 4. [Электронный ресурс, 2023]. – Режим доступа: <http://tektokont.ru/category/severnaya-i-vostochnaya-aziya/page/4/>
11. Великанов А.Е. Связь сейсмичности с избыточными массами геологической среды на примере Центральной Азии / А.Е. Великанов, И.Л. Аристова // Вестник НЯЦ РК. – Вып. 2, 2019. С. 98–105.
12. Désirée Treichler, Andreas Kääh, Nadine Salzmann, and Chong-Yu Xu. Recent glacier and lake changes in High Mountain Asia and their relation to precipitation changes / The Cryosphere. – 2019. – Vol. 13., P. 2977–3005. [Электронный ресурс, 2023]. – Режим доступа: <https://tc.copernicus.org/articles/13/2977/2019/>
13. Основные погодно-климатические особенности, наблюдавшиеся в Северном полушарии Земли в 2017 г. [Электронный ресурс, 2023]. – Режим доступа: <https://meteoinfo.ru/categ-articles/116-climate-cat/clim-var/severnoe-polusharie/2017-climat-analysis/14687-osnovnyye-pogodno-klimaticheskie-osobennosti-nablyudavshiesya-na-severnom-polusharii-zemli-v-2017-g#y9>
14. Сильные ливни в Китае вызвали наводнение, август 2017 года. [Электронный ресурс, 2023]. – Режим доступа: <https://geocenter.info/new/silnye-livni--v-kitae-vyzvali-navodnenie-avgust-2017-goda>
15. Российские сейсмологи предсказали землетрясение в Сычуане. [Электронный ресурс, 2023]. – Режим доступа: <https://ru.sputnik.kz/20170809/uchenyj-geofiziko-zemletryaseni-v-kitae-novyh-tolchkov-ne-budet-2954931.html>
16. Календарь фаз Луны на 2017 год по месяцам. Фазы луны в 2017 году. [Электронный ресурс, 2023]. – Режим доступа: <https://my-calend.ru/moon-phase/2017>
17. Великанов А.Е. Роль кристаллизации и перекристаллизации пород в инициировании деформационных процессов в земной коре // Триггерные эффекты в геосистемах (Москва, 4-7 июня 2019 г.): материалы V Международной конференции / Под ред. В.В. Адушкина, Г.Г. Кочаряна. ИДГ РАН. М.: ТОРУС ПРЕСС. – 2019. – С. 150–159.
18. Никонов А.А. О сейсмичности Алтайского региона во второй половине XVIII века / А.А. Никонов, С.Ю. Нечаев, Л.Д. Флейфель // Необычные и экстремальные явления XVIII века. Сборник научных трудов, Т. 2. БАН Санкт-Петербург, 2019. С. 152–188.
19. Развитие атомных и энергетических проектов - Техническая справка о результатах работ ЦОССИ филиала ИГИ РГПН НЯЦ РК по теме 04.06 «Изучение сейсмических условий территории Восточного Казахстана для обоснования системы раннего предупреждения о сильных землетрясениях» за 2022 год. Руководитель темы – Соколова И.Н.
20. Нурмагамбетов А.Н. Сейсмическая история Алматы // Издательство «LEM», Алматы 1999, 68 с.
21. Уразаев Б.М. Сейсмическое районирование Казахстана. / Б.М. Уразаев, Т.А. Акишев, А. Нурмагамбетов, А. Досымов и др. // Издательство «Наука» Каз. ССР, 1979, 140 с.
22. Самая лютая зима в Крыму была в 1911 году - Crimeantatars.club - Сайт о крымских татарах. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.crimeantatars.club/history/just-fact/samaya-lyutaya-zima-v-krymu-byla-v-1911-godu#:~:text=23. Историческое прошлое Абхазии. Снежная зима 1911 года. \[Электронный ресурс\]. – Режим доступа: m.ok.ru>freshabkh/topic/64956528460016](https://www.crimeantatars.club/history/just-fact/samaya-lyutaya-zima-v-krymu-byla-v-1911-godu#:~:text=23. Историческое прошлое Абхазии. Снежная зима 1911 года. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: m.ok.ru>freshabkh/topic/64956528460016)
23. Историческое прошлое Абхазии. Снежная зима 1911 года. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: m.ok.ru>freshabkh/topic/64956528460016
24. 8 самых холодных зим XX века – ListOfBest. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.listofbest.ru/8-samyx-holodnyx-zim-xx-veka/>
25. Когда на Кубани были самые суровые зимы – АиФ Краснодар. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://kuban.aif.ru/dontknows/kogda-na-kubani-byli-samy-e-surovye-zimy?ysclid=lac9np4pga312156519>

REFERENCES

1. Slozhnye sutki dlya Kitaya_ dva moshchnykh zemletryaseniya, sotni postradavshikh – RIA Novosti, 09.08.2017. [Elektronnyy resurs]. – Rezhim dostupa: <https://ria.ru/20170809/1500093389.html>
2. Chislo postradavshikh ot zemletryaseniya v KNR vyroslo do 32 chelovek – Novosti mira – Izvestiya _ 09.08.2017. [Elektronnyy resurs, 2023]. – Rezhim dostupa: <https://iz.ru/630232/2017-08-09/chislo-postradavshikh-ot-zemletriaseniia-na-severo-zapade-krn-vyroslo-do-32>
3. Adushkin V.V., Spivak A.A. Prilivnaya sila kak trigger geofizicheskikh protsessov v okruzhayushchey srede / Triggernye efekty v geosistemakh (Moskva, 22-24 iyunya 2010 g.): Materialy Vserossiyskogo seminar-soveshchaniya // IDG RAN; pod red. V.V. Adushkina, G.G. Kocharyana. – Moscow: GEOS. – 2010. – P. 8–18.
4. Rebetskiy Yu.L., Myagkov D.S. Rol' ekzogennykh geodinamicheskikh protsessov v formirovani napryazhen-nogo sostoyaniya vnutrikontinental'nykh orogenov / Tezisy dokladov VI-Mezhdunarodnoy konferentsii “Triggernye efekty v geosistemakh” (21–24 iyunya 2022 g.), Moscow, IDG RAN, 2022 g. P. 36–37.
5. Chubaov D.L., Kochnev V.A. Raschet i analiz triggernogo effekta prilivnykh sil na naibolee krupnye zemletryaseniya / Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov. – 2016. – Vol. 327. – No. 2, – P. 59–64.
6. Il'chenko V.L. Tverdyy lunnyy priliv – prichina tektonicheskogo rassloeniya porod zemnoy korovo-mantiynoy obolochki i trigger bol'shinstva zemletryaseni / Tezisy dokladov VI-Mezhdunarodnoy konferentsii “Triggernye efekty v geosistemakh” (21-24 iyunya 2022 g.), Moscow, IDG RAN, 2022 g. – P. 2.
7. Bokov V.N., Gutshabash E.Sh., Potikha L.Z. Atmosfernye protsessy kak triggernyy effekt vzniknoveniya zemletryaseni / Uchenyy zapiski No. 18, Geofizika. – 2011. – P. 173–184.
8. Gokhberg M.B., Kolosnitsyn N.I. Triggernye mekhanizmy zemletryaseni / Triggernye efekty v geosistemakh (Moscow, 22-24 iyunya 2010 g.): Materialy Vserossiyskogo seminar-soveshchaniya // IDG RAN; pod red. V.V. Adushkina, G.G. Kocharyana. – Moscow: GEOS. – 2010. – P. 52–62.
9. Khrebet Boro-Khoro. Material iz Vikipedii – svobodnoy entsiklopedii.
10. Stroenie i tektonicheskoe razvitie. Severnaya i Vostochnaya Azii / Tektonika kontinentov i okeanov – Chast' 4. [Elektronnyy resurs, 2023]. – Rezhim dostupa: <http://tektokont.ru/category/severnaya-i-vostochnaya-aziya/page/4/>

11. Velikanov A.E. Svyaz' seysmichnosti s izbytochnymi massami geologicheskoy sredy na primere Tsentral'noy Azii / A.E. Velikanov, I.L. Aristova // Vestnik NYaTs RK. – Issue 2, 2019. P. 98–105.
12. Désirée Treichler, Andreas Käb, Nadine Salzmänn, and Chong-Yu Xu. Recent glacier and lake changes in High Mountain Asia and their relation to precipitation changes / The Cryosphere. – 2019. – Vol. 13., P. 2977–3005. [Elektronnyy resurs, 2023]. – Rezhim dostupa: <https://tc.copernicus.org/articles/13/2977/2019/>
13. Osnovnye pogodno-klimaticheskie osobennosti, nablyudavshiesya v Severnom polusharii Zemli v 2017 g. [Elektronnyy resurs, 2023]. – Rezhim dostupa: <https://meteoinfo.ru/catag-articles/116-climate-cat/clim-var/severnoe-polusharie/2017-climat-analysis/14687-osnovnye-pogodno-klimaticheskie-osobennosti-nablyudavshiesya-na-severnom-polusharii-zemli-v-2017-g#y9>
14. Sil'nye livni v Kitae vyzvali navodnenie, avgust 2017 goda. [Elektronnyy resurs, 2023]. – Rezhim dostupa: <https://geocenter.info/new/silnye-livni--v-kitae-vyzvali-navodnenie-avgust-2017-goda>
15. Rossiyskie seysmologi predskazali zemletryasenie v Sychuane. [Elektronnyy resurs, 2023]. – Rezhim dostupa: <https://ru.sputnik.kz/20170809/uchenyj-geofizik-o-zemletryasenii-v-kitae-novyh-tolchkov-ne-budet-2954931.html>
16. Kalendar' faz Luny na 2017 god po mesyatsam. Fazy luny v 2017 godu. [Elektronnyy resurs, 2023]. – Rezhim dostupa: <https://my-calend.ru/moon-phase/2017>
17. Velikanov A.E. Rol' kristallizatsii i perekristallizatsii porod v initsirovani deformatsionnykh protsessov v zemnoy kore / A.E. Velikanov // Triggernye efekty v geosistemakh (Moskva, 4-7 iyunya 2019 g.): materialy V Mezhdunarodnoy konferentsii / Pod red. V.V. Adushkina, G.G. Kocharyana. IDG RAN. Moscow: TORUS PRESS. – 2019. – P. 150–159.
18. Nikonov A.A. O seysmichnosti Altayskogo regiona vo vtoroy polovine XVIII veka / A.A. Nikonov, S.Yu. Nechaev, L.D. Fleyfel // Neobychnye i ekstremal'nye yavleniya XVIII veka. Sbornik nauchnykh trudov, Vol. 2. BAN Sankt-Peterburg, 2019. P. 152-188.
19. Razvitie atomnykh i energeticheskikh proektov - Tekhnicheskaya spravka o rezul'tatakh rabot TsSOSSI filiala IGI RGP NYaTs RK po teme 04.06 "Izuchenie seysmicheskikh usloviy territorii Vostochnogo Kazakhstana dlya obosnovaniya sistemy rannego preduprezhdeniya o sil'nykh zemletryaseniya" za 2022 god. Rukovoditel' temy – Sokolova I.N.
20. Nurmagambetov A.N. Seysmicheskaya istoriya Almaty // Izdatel'stvo "LEM", Almaty 1999, 68 p.
21. Urazaev B.M. Seysmicheskoe rayonirovanie Kazakhstana / B.M. Urazaev, T.A. Akishev, A. Nurmagambetov, A. Dosymov i dr. // Izdatel'stvo "Nauka" Kaz. SSR, 1979, 140 z.
22. Samaya lyutaya zima v Krymu byla v 1911 godu - Crimeantatars.club - Sayt o krymskikh tatarakh. [Elektronnyy resurs]. – Rezhim dostupa: <https://www.crimeantatars.club/history/just-fact/samaya-lyutaya-zima-v-krymu-byla-v-1911-godu#:~:text=m.ok.ru%2Ffreshabkh%2Ftopic%2F64956528460016>
23. Istoricheskoe proshloe Abkhazii. Snezhnaya zima 1911 goda. [Elektronnyy resurs]. – Rezhim dostupa: <http://www.listofbest.ru/8-samyx-xolodnyx-zim-xx-veka/>
24. 8 samykh kholodnykh zim XX veka – ListOfBest. [Elektronnyy resurs]. – Rezhim dostupa: <http://www.listofbest.ru/8-samyx-xolodnyx-zim-xx-veka/>
25. Kogda na Kubani byli samye surovye zimy – AiF Krasnodar. [Elektronnyy resurs]. – Rezhim dostupa: <https://kuban.aif.ru/dontknows/kogda-na-kubani-byli-samyx-surovye-zimy?ysclid=lac9np4pga312156519>

2017 ЖЫЛДЫҢ 8 ТАМЫЗЫНДА БОРО-ХОРО ЖОТАСЫНДА (ҚЫТАЙ) ҚАТТЫ ЦЗИНХЕ ЖЕР СІЛКІНІСІН БАСТАУДАҒЫ ТРИГГЕР ӘСЕРЛЕРІНІҢ РӨЛІ

А. Е. Великанов

ҚР ҰҰО РМҚ «Геофизикалық зерттеулер институты» филиалы, Курчатова, Қазақстан

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

2017 жылғы 8 тамыздағы Цзиньхе жер сілкінісін тіркеудің параметрлері мен аспаптық деректері, сондай-ақ эпицентр аймағының геологиялық ортасы мен сейсмотектоникалық жағдайы сипатталған. Биік таулы аймақтағы ауа-райының климаттық жағдайларының динамикалық өзгеруіне байланысты жер сілкінісін бастау үшін триггер әсерлері келтірілген, бұл қатты нөсер мен үлкен қардан кейін геологиялық ортаның артық массасының тез өсуіне, сондай-ақ толық ай күндерінде геологиялық ортаның артық массасы бар сейсмогендік құрылымға ай-күн толқын түзуші күштердің күшеюіне әкелді.

Түйін сөздер: жер сілкінісінің эпицентрі, сейсмикалық, геологиялық ортаның артық массасы, ауырлық күшінің ауытқуы, белсенді ақаулар, сейсмогендік құрылым, триггер әсерлері, ауа-райы-климаттық жағдайлар, ай-күн толқын түзуші күштер.

THE ROLE OF TRIGGER EFFECTS IN THE INITIATION OF THE STRONG JINGHE
EARTHQUAKE ON AUGUST 8, 2017 ON THE BORO-HORO RIDGE (CHINA)

A. E. Velikanov

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

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

The parameters and instrumental data of the registration of the strong Jinhe earthquake on August 8, 2017, as well as the geological environment and seismotectonic situation of the epicenter area are described. The trigger effects for the initiation of an earthquake associated with a dynamic change in weather and climatic conditions in a high-altitude area, which led to a rapid increase in the excess mass of the geological environment after heavy rains and heavy snowfalls, as well as with the increased effect of lunar-solar tidal forces on the seismogenic structure with an excess mass of the geological environment during the days of the full moon.

Keywords: *earthquake epicenter, seismicity, excess mass of the geological environment, gravity anomaly, active faults, seismogenic structure, trigger effects, weather and climatic conditions, lunar-solar tidal forces.*

СПИСОК АВТОРОВ

- Абуова А. У., 91
Абуова Ф. У., 91
Азат С., 32
Акилбеков А. Т., 67
Акылбек Н. М., 58
Акылбекова А. Д., 67, 77
Ан В. А., 14
Аралбаева Г. М., 67
Аскарулы К., 32
Асылбеков Р. Н., 91
Байменов А., 47
Баймуханов З. К., 77
Балтабаева Д. Э., 22
Великанов А. Е., 98
Герасимов М. Ф., 67
Голковский М. Г., 67
Гурин А., 40
Даулбаев Ч., 47
Даулетбекова А. К., 77
Даулетбекова А. М., 67
- Денисова О. В., 67
Джусамбаев М. Т., 32
Ермаков Е. Л., 58
Жанболатова Г. К., 5
Жандосов Ж., 47
Жантикеев У., 32
Жарқымбекова А. П., 91
Захаров В., 40
Иркимбеков Р. А., 85
Какимова Г. Г., 85
Каптагай Г. А., 91
Касаткина Я. П., 67
Катпаева К., 22
Койлык Н. О., 91
Кулакова Е., 40
Курбанбеков Ш. Р., 22
Лисицын В. М., 67
Медведева З., 40
Миниязов А. Ж., 5
Муктанова Н., 22
- Наурызбаев Р. Ж., 5
Непеина К. С., 14
Никифоров С. В., 67
Нуршарип А., 47
Рахадиллов Б. К., 22
Сарсехан Г. Г., 77
Сатаева А., 47
Сатанова Б. М., 91
Сейтов Б., 22
Скаков М. К., 5
Соколов И. А., 5
Сураев А. С., 85
Тиванова О. В., 58
Тугелбаева К. Т., 91
Туленбергенов Т. Р., 5
Усеинов А. Б., 77
Чакрова Е., 40
Чектыбаев Б. Ж., 5
Шакенов К. Б., 32

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Статьи для публикации в журнале отправляются авторами после регистрации на веб-сайте журнала в электронном виде в формате MS WORD (.docx), а после принятия решения о публикации статьи редакцией (по окончании процесса проверки и рецензирования) – и в виде печатной копии окончательной редакции статьи с согласием авторов на публикацию и их подписями (по почте, курьером и пр. в адрес редакции).

Текст печатается на листах формата А4 (210×297 мм) с полями: сверху 30 мм; снизу 30 мм; слева 20 мм; справа 20 мм, на принтере с высоким разрешением (600–2400 dpi). Горизонтальное расположение листов не допускается.

Используйте шрифт Times New Roman высотой 10 пунктов. Пожалуйста, используйте встроенные стили заголовков (Заголовков 1, 2...) только для названия статьи и заголовков подразделов, и не используйте их для обычного текста, таблиц и 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 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 пошталары	Автор ұйымдарының нөмірлері (2-кестеден)
1	Иванов	Иван	Иванович	доцент	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Петров	Петр	Петрович	зертхана меңгерушісі	ф.-м.ғ.к.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на казахском языке)

Ұйымның реттік нөмірі	Атауы	Толық пошталық мекенжайы (индекс, ел, қала, көше, үй)	Ресми веб-сайт (болса)
1	Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті	010008, Қазақстан Республикасы, Нұр-Сұлтан қ., Сәтпаев көшесі, 2	www.enu.kz
2	ҚР ЭМ Ядролық физика институтының Астана филиалы	010008, Қазақстан Республикасы, Нұр-Сұлтан қ., Абылай хан даңғылы, 2/1	www.inp.kz

Название статьи (на английском языке)

Таблица 1. Авторы (на английском языке)

Order number of author's article	Surname	Full Name	Full Middle Name (if any)	Position	Academic degree	Telephone (free of brackets, gaps and hyphens)	E-mail	Numbers of organizations representing by author (from Table 2)
1	Ivanov	Ivan	Ivanovich	Associate professor	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Petrov	Peter	Petrovich	Chief of laboratory	Cand. of Phys. and Math. Sc.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на английском языке)

Order number of organization	Title	Full post address (zip code, country, city, street, house)	Official web-site (if any)
1	L.N. Eurasian National University	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, Satpaev st. 2	www.enu.kz
2	Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics ME RK	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, ave. Abylai Khan, 2/1	www.inp.kz

Примечание: если информация отсутствует – оставляйте соответствующие ячейки таблицы пустыми.

Ответственный секретарь к.ф.-м.н. В.А. Витюк
тел. +7 (722-51) 3-33-35, E-mail: VITYUK@NNC.KZ

Технический редактор И.Г. Перепелкин
тел. +7 (722-51) 3-33-33, E-mail: IGOR@NNC.KZ

Адрес редакции: 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

