

Nano Studies

15 / 16

2017

NANO STUDIES

15 / 16

2017

Nano Studies, 2017, 15 / 16

UDG [53 + 54 + 620.22] (051.2)

N – 21

Nano Studies is a biannual scientific journal published in Georgia.

Nano Studies' topics of interest include Nanoscience and Nanotechnology, and related problems of Physics, Chemistry and Materials Science.

Nano Studies publish following categories of scientific articles: research papers, communications, reviews and discussions.

Nano Studies publish scientific articles in English and also in Georgian and in Russian.

Summaries of all the articles of **Nano Studies** are referred in **Georgian Abstracts Journal** and are accessible in **Tech Inform** (Georgia Central Institute for Scientific and Technical Information) database: <http://www.tech.caucasus.net>

Full-texts of articles published in **Nano Studies** are free-accessible at the journal's web-site: <http://www.eurchembull.com/NanoStudies/index.htm>

Editor & Publisher: **Levan Chkhartishvili**
Executive Editor: **Tamar Berberashvili**
Editors: **Guram Chikhladze**
Ivane Murusidze

Address of Editorial Office: **Department of Engineering Physics**
Georgian Technical University
Campus 4, Room 307
77 Merab Kostava Avenue
Tbilisi, 0175, Georgia
<http://www.eurchembull.com/NanoStudies/index.htm>

E-mails: **chkharti2003@yahoo.com**
levanchkhartishvli@gtu.ge
Phone: **995 322 37 19 42**
Mobile: **995 599 34 07 36**

© Authors of articles, 2017

Publishing House **Nekeri**

ISSN 1987 – 8826

CONTENTS

Regular Papers

- Comparative study of physical-chemical properties of spinel ferrite nanoparticles formed on steel surface in open-air system
O. M. Lavrynenko, B. G. Shabalin 5-26
- Spark plasma sintering of self-propagating high-temperature synthesized TiB₂ ceramics
A. Turan, F. Cinar Sahin, G. Goller, O. Yucel 27-34
- Influence of conditions of neutron irradiation of biological objects under non-cooled conditions in nuclear reactor channels on determination of content of chemical elements in them – *in Russian*
N. E. Kuchava 35-38
- Material for absorption of radioactive radiation – *in Georgian*
N. V. Bagdavadze, V. G. Garibashvili 39-40
- Influence of Cr immersed into nutrient medium of algae *Spirulina platensis* on content of chemical elements Zn, Cu, and Mg existing in cyanobacteria biomass – *in Georgian*
N. Kuchava 41-46
- Influence of binary system of metals Pb and Cu on intact cells of cyanobacteria *Spirulina platensis* – *in Georgian*
E. Gelagutashvili, N. Bagdavadze, A. Rcheulishvili 47-52
- On group velocity of wave propagation on water surface – *in Georgian*
M. Chikhladze, I. Kantaria, L. Chkhartishvili 53-60
- Mechanical properties of gadolinium diantimonide thin films – *in Russian*
Z. Jabua, N. Turkadze, N. Gapishvili, A. Gigineishvili 61-68
- Studying conditions of existence of different types of nanoscale bioparticles in environment – *in Georgian*
K. Kapanadze, G. Chikhladze 69-74

Science History Pages

- Nano iron oxide fumes
F. Habashi 75-78

Contents.

Book Reviews

Working Paper on nanotechnology research in Russia – <i>in Georgian</i> L. Chkhartishvili	79-82
----------------------------------------------------------------------------------------------------	-------

Chronicle

May 2016 – Three scientific forums in Kyiv – <i>in Georgian</i> G. Oniashvili	83-88
----------------------------------------------------------------------------------------	-------

4th International Conference & Exhibition on Nano & Advanced Materials – <i>in Georgian</i> L. Chkhartishvili	89-92
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------

18th International Metallurgy and Materials Congress – <i>in Georgian</i> L. Chkhartishvili	93-96
------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------

Detection of CBRN – Nanostructures materials – <i>in Georgian</i> L. Chkhartishvili	97-102
----------------------------------------------------------------------------------------------	--------

COMPARATIVE STUDY OF PHYSICAL-CHEMICAL
PROPERTIES OF SPINEL FERRITE NANOPARTICLES
FORMED ON STEEL SURFACE IN OPEN-AIR SYSTEM

O. M. Lavrynenko^{1,2}, B. G. Shabalin²

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems of Material Science
National Academy of Science of Ukraine
Kyiv, Ukraine
alena.lavrynenko@gmail.com

²Institute of Environmental Geochemistry
National Academy of Science of Ukraine
Kyiv, Ukraine
igns@i.com.ua

Accepted December 12, 2017

Abstract

The physical-chemical properties of high disperse magnetite and 3*d*-metal spinel ferrite phases formed on the Steel-3 surface, when it was contacting with water dispersion medium and air, were studied by various techniques including X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence spectroscopy, thermo-gravimetric and differential thermal analysis, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, electrophoresis, and magnetometry. The substitution of cobalt, nickel, zinc or copper cations for ferrous iron in the crystal lattice of magnetite was proposed to inhibit corrosion processes on the steel surface. The production of the protective 3*d*-metal spinel ferrite film on the steel surface was found as a simple way to decrease the corrosion rate, in general, and, hence, enlarge the technical lifetime of canister and container material used in the geological storages of high active nuclear wastes.

1. Introduction

Despite the fact that the obtaining of iron oxide and iron hydroxide nanoparticles on the iron or steel surface via electrochemical or corrosion route has been found perspective for the creation of a new kind of ferrimagnetic nanobiomaterials [1 – 4], corrosion processes on metal surface, in general, are positioned as the global problem for engineering, environment, building and construction, etc. [5]. Nowadays the carbon steel [6, 7] as well as phosphorus-doped copper [8] are widely used to create the durable material for canisters and containers intended for deep geological repositories of nuclear and high-level vitrified waste. Hence, corrosion of the containers made of steel and their possible destruction have been a safety issue for human health and the environment.

At the same time, the formation of nanosized iron oxide mineral particles on the steel surface is important not only in respect to a fundamental chemical understanding of

radionuclide behaviour within the Engineered Barrier Systems (EBS) and Geological Disposal Facility (GDF) [9] and also evolution of the EBS systems with time, but their protective role against the corrosion processes due to implementation of the long-term safety of high level waste repositories as well [10]. Moreover, the presence of high disperse iron oxide minerals in host rocks provides the sorption of radionuclides on their surface. For instance, the migration of neptunium and plutonium is predominantly controlled by nano- and micro-sized ferric oxyhydroxide phases [11].

Also, the modelling of corrosion processes on the Steel 3 samples, which composition is similar to container materials, helps us to create the optimal physical-chemical conditions to block the steel surface against chemical oxidation, anodic attack [12] and the following limitation of radionuclide mass transfer from and to the container surface.

The non-stoichiometric spinel ferrites have been found among various nanosized iron-bearing mineral phases formed on the steel surface under the rotation-corrosion dispergation conditions [13]. According to the current study, the corrosion rate of spinel ferrite films is significantly slow in neutral and alkaline medium and it depends on morphology of the spinel ferrite particles and kind of 3*d*-metal cations included into a spinel ferrite lattice [14]. Hence, the creation of a nanosized spinel ferrite film on the surface of canisters and containers may be one of the protective means for enhancement of EBS safety.

The purpose of the present work is the physical-chemical characteristic of the nanodisperse magnetite and spinel ferrites as the products of the corrosion process that takes place on the surface of carbon Steel-3 contacting with 3*d*-metal inorganic water salt solutions under reductive and oxidative conditions.

2. Objects and methods

The modelling of the corrosion process was performed on the surface of the rotating disk electrode made of iron carbon alloy, in our case Steel-3 (St3), which composition included carbon (0.14 – 0.22 %), silicium (0.05 – 0.15 %), manganese (0.4 – 0.5 %), chromium (0.3 %), nickel (0.3 %), phosphorus (0.04 %), sulfur (0.05 %), and nitrogen (0.01 %). The acceleration of the phase formation process was achieved via alternate contact of the steel surface with dispersion medium and air. Before every experiment an old oxidized layer was removed from the steel surface using mechanical and chemical treatment. Concentrated sulfuric acid was applied for activating procedure. The activated steel electrode was repeatedly rinsed in water and onwards it was placed into the cell filled with distilled water or 3*d*-metal water salt solution. As it was shown in our previous work [15], the optimal conditions for the formation of spinel ferrite nanoparticles were discovered at the pH value between 4.5 and 6.5, in the temperature range from 25 to 50 °C, and at the concentration of the heavy metal cations from 100 to 200 mg / dm³.

Also, to obtain the magnetite particles we used distilled water and ferrous sulfate solution, whereas the synthesis of other spinel ferrites was performed in the presence of cobalt, zinc, nickel or copper inorganic salts, namely, sulfates, chlorides, and nitrates. The concentration of the 3*d*-metal cations in water solutions was set 100 mg / dm³ and pH value equalled 6.5. In this study the phase formation process on the steel surface lasted 24 h at the temperatures 20 and 50 °C. The temperature conditions were provided using TS-1/80-SPU thermostat. When the phase formation process finished, the disk electrode was dried in the

atmosphere air, and the surface nanostructures were exposed to a comprehensive physical-chemical investigation.

The phase composition of the structures formed on the steel surface was conducted using computer-aided X-ray diffractometer (DRON-UM1) equipped with two Soller's slits and filtered radiation of cobalt anode $\text{CoK}\alpha$. The rate of recording got $1^\circ / \text{min}$, and the interfacial Woolf-Bragg's angle made up 80° . The coherent scattering region (CSR), characterizing the size of the primary particles or crystallites, was determined according to the standard Debye-Scherrer's formula. To calculate the CSR for magnetite and spinel ferrites we chose the one hundred percentage XRD-peak corresponded to (311) plane (JCPDS file No 19-0629).

A simultaneous study of thermo-gravimetric and differential thermal properties (TG-DTA) of the spinel ferrite-containing samples was performed in the static air atmosphere by derivatograph Q-1500D (Hungary). The record was made using computer data registration. The parameters of the pattern recording were the following: the quantity of samples (150 mg) was heated at the rate $10^\circ\text{C} / \text{min}$ from 20 to 1000°C ; the sensitivity was set 20 mg; TG-500, DTG-500, and DTA-250. The samples were placed into corundum crucible and covered by quartz beaker to create the equal temperature field.

A scanning electron microscopy (SEM) using JOEL-6700 microscope permitted us to estimate the morphology of the surface structures. The weight ratio (wt. %) of iron to other 3d-metal (cobalt, copper, nickel or zinc) in the samples was evaluated using an X-ray fluorescence spectroscopy (XRFS). The measurements were performed in the automatic spectrometer "ElvaX" equipped with a titanium anode.

The Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded using Thermo Nicolet FTIR spectrometer in the wavelength from 4000 to 400 cm^{-1} . The samples were placed on the "mirror surface" to prevent the chemical interaction of iron-oxide nanoparticles with potassium bromide.

The magnetic properties of the spinel ferrites were estimated via magnetometry, that was performed with the help of a magnetometer equipped by Hall sensors.

In order to study electrokinetic properties of the spinel ferrites we applied microelectrophoresis [16] at the electric potential of 10 V. The calculation was performed with the help of Smoluchowski formula [17].

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of magnetite particles formed on the Steel 3 surface contacting with water dispersion medium and ferrous sulfate solution

3.1.1. X-ray diffraction analysis

The XRD-patterns of the high-disperse magnetite phases formed on the St3 surface contacting with distilled water are present in **Figure 1**. Generally, homogeneity of corrosion products formed on the iron or steel surface is determined by oxidative conditions in the system. Whereas free entrance of air oxygen to the steel surface directs the phase formation process by the way of fast appearance of ferric-ferrous layered double hydroxides (Green Rust) and their following oxidation products: ex-Green Rust, lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ (JCPDS file No 08-0098) or goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ (JCPDS file No 17-536) (**Figure 1a**), the limited oxidation leads to the

formation of approximately single magnetite phase (**Figure 1b**). We can clearly see seven reflexes: 0.4850 (111), 0.2967 (220), 0.2532 (311), 0.2099 (400), 0.1715 (422), 0.1616 (511), and 0.1485 nm (440), corresponding to the interplanar distances of spinel ferrite phase.

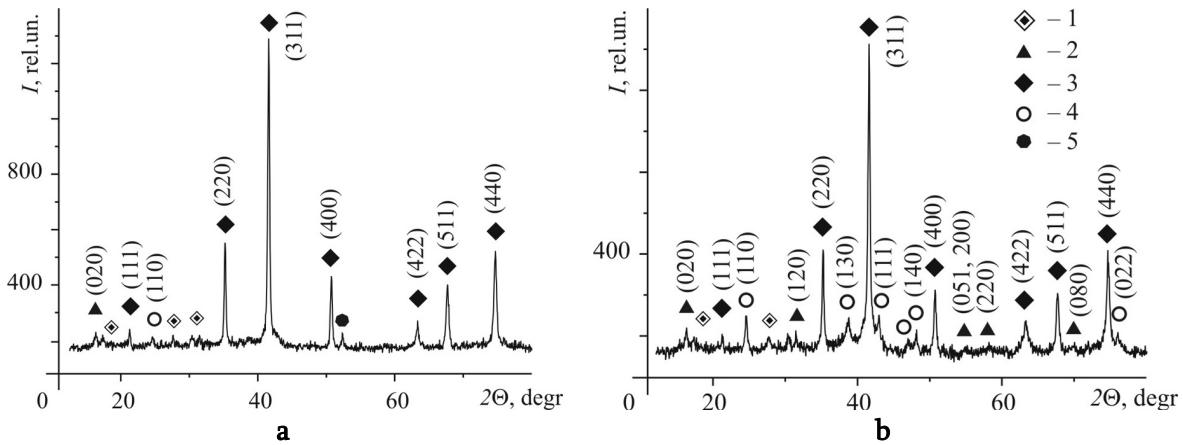


Figure 1. XRD patterns of nanostructures formed on the St3 surface under: a – reductive conditions; b – oxidative conditions. Numbers correspond to: 1 – Fe(II)–Fe(III) LDH (Green Rust); 2 – lepidocrocite; 3 – magnetite; 4 – goethite; and 5 – iron.

Under limited oxidation both lepidocrocite and goethite phases are present in the sample as an admixture only. The maximal reflex of lepidocrocite (020) appears on 0.626 nm distance, whereas the maxima for goethite (110) is pointed on 0.418 nm, but their intensity does not exceed the detecting limit of the XRD-equipment (< 5 % of total mass). Hence, the pure magnetite film may be obtained under the preliminary formed ferric oxyhydroxide layer, simulating reductive conditions on the steel surface.

The peak intensities of ferric oxyhydroxides formed under oxidative conditions are higher, but they are well below than intensity of magnetite peaks. The size of particles of the magnetite (CSR) formed under oxidative conditions equals 17.4 nm and its amount for the magnetite obtained under reductive conditions is insignificantly bigger and it reaches 18.8 nm.

3.1.2. Thermo-gravimetric and differential thermal analysis

The results of thermogravimetry of the magnetite-containing samples formed on the St3 surface contacting with distilled water and ferrous sulfate water solutions are seen in **Figure 2**. In both cases two endothermic effects appear on the DTA curves. The first of them is related to removing of adsorption-bonded water at temperatures 85 and 124 °C, respectively. And the second endoeffect, corresponded to dehydroxylation of ferric oxyhydroxides's lattice, is noticed at $T = 293$ °C for magnetite obtained in water, and in the temperature range from 272 to 314 °C for magnetite formed in ferrous sulfate solution. The phase transformation of magnetite into maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is fixed at $T = 220$ °C for water system and at $T = 214$ °C for ferric sulfate system. The polymorphic phase transformation of maghemite into hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is carried out at the temperature close to 330 °C. The loss in the weight for both magnetite-containing samples equals 3.1 and 6.5 %, respectively.

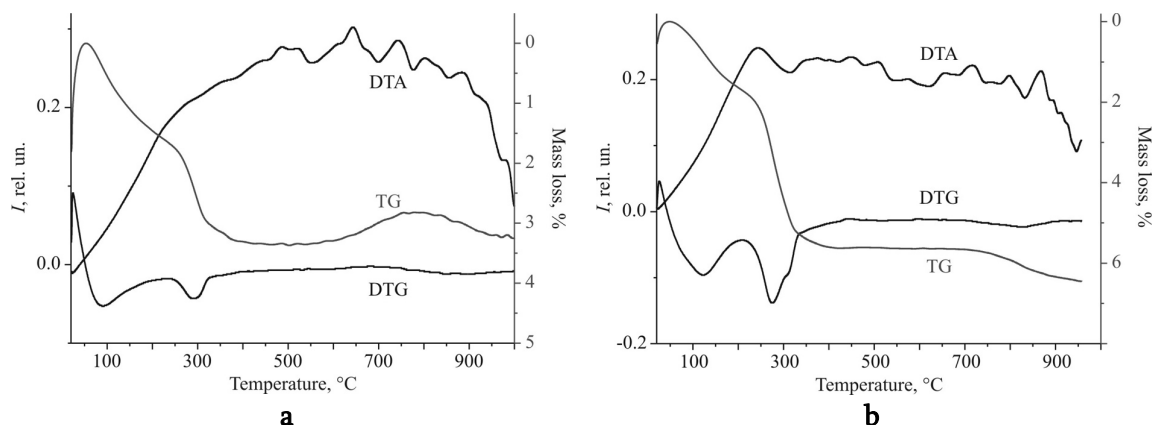


Figure 2. TG–DTA curves of magnetite-bearing samples formed on the St3 surface contacting with: a – distilled water; b – FeSO_4 water solution.

3.1.3. Fourier transform infrared spectroscopy

The FTIR spectra of magnetite samples formed on the St3 surface contacting with water dispersion medium are present in **Figure 3**. The *Curve 1* describes magnetite formed in the St3 under ferric oxyhydroxide film (reductive conditions). The *Curve 2* characterizes magnetite obtained on the steel surface under oxidative conditions, and the *Curve 3* is related to magnetite that was formed when the St3 surface was exposure to ferrous sulfate solution.

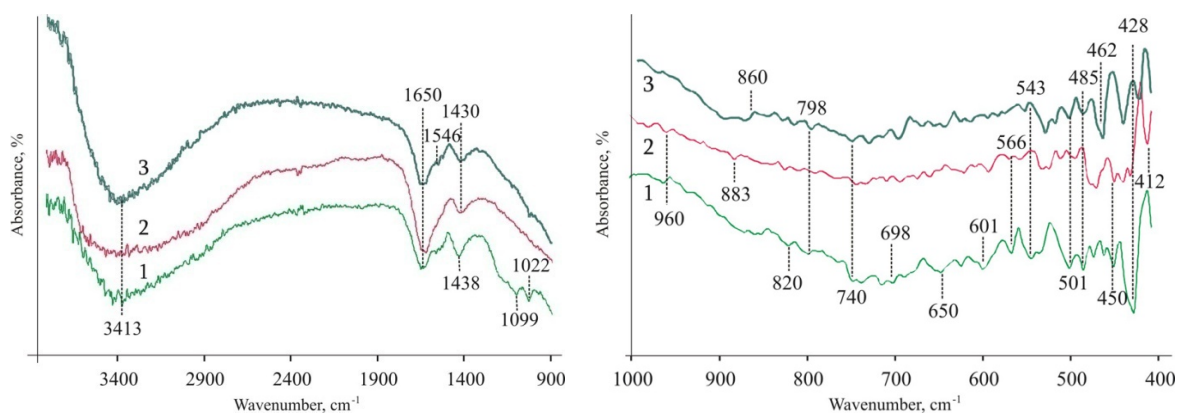


Figure 3. IRFT spectra of magnetite formed under: line 1 – oxidative conditions; line 2 – reductive conditions; line 3 – in the presence of the ferrous sulfate solution.

The broad band in all spectra at $3322 - 3424 \text{ cm}^{-1}$, centred at 3013 cm^{-1} , is attributed to the stretching vibration of hydroxyl groups. The second high intensive band at 1650 cm^{-1} corresponds to deformation vibrations of $\delta\text{-H}_2\text{O}$ that is typical for water molecules chemisorbed on the particle surface. The wide absorption shoulder in the range $800 - 880 \text{ cm}^{-1}$ characterizes the deformation vibrations of $\delta\text{-OH}$ [$\sim(\text{OH})$]. The bands at 960 and 883 cm^{-1} point to the Fe–OH bonds.

The narrow deep bands at 650 , 566 and 428 cm^{-1} point to the linkages of oxygen with iron cations placed in tetrahedral sites. Whereas the similar deep band at 412 cm^{-1} corresponds to binding of oxygen and iron cations in octahedral sites. Furthermore, the predominance of the

$M_{th}-O-M_{oh}$ linkages can be established by the presence of the band at 628 cm^{-1} . Inconsiderable shift in our spectra of the characteristic magnetite bands at 620, 590 – 580, 560, 480, and 440 cm^{-1} [18, 19] to 650, 601, 566, 485, and 450 cm^{-1} , respectively, can be explained by nanoscale of the particles.

At the same time, the presence of other constituent corrosion species is revealed as the additional bands in the FTIR spectra. For instance, the bands at 1099, 1022, 740, and 650 cm^{-1} correspond to lepidocrocite, whereas the bands at 883, 798, and 420 cm^{-1} point to the appearance of goethite phase.

The residual quantities of basic sulfate or basic carbonate Fe(II)–Fe(III) LDH, generally Green Rust, may be associated with corresponding anion species. Namely, the bands at 1099 and 1022 cm^{-1} can be related not only to lepidocrocite, but to stretching asymmetric vibration of the SO_4^{2-} inner-sphere complexes as well. In addition, the deep bands at 1430 and 1438 cm^{-1} together with the bands at 820 and 698 cm^{-1} point to the splitting vibration of $\nu-CO_3$. Probably, they confirm the presence of non-oxidized GR(CO_3^{2-}) or adsorption of carbon dioxide from air onto iron oxide surface.

1.3.4. Scanning electron microscopy

The morphology of magnetite obtained on the steel surface contacting with distilled water or ferrous sulfate solutions was observed using scanning electron microscopy (**Figure 4**). In both cases, magnetite forms homogenous spherical aggregates with average size from 300 to 500 nm. When the magnetite layer was scaled off from the steel surface, its friable aggregates may be exposed to disaggregation under the minor mechanical loading.

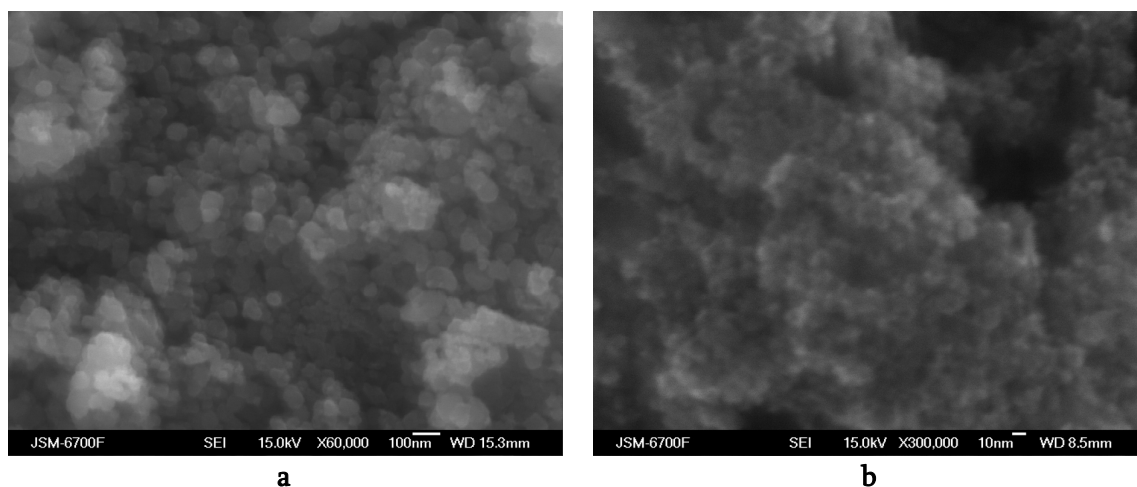


Figure 4. SEM images of magnetite aggregates formed on the St3 surface contacting with: a – distilled water; b – the ferrous sulfate water solution.

1.3.5. Electrokinetic measurements

Electrokinetic properties of magnetite aggregates were studied with aid of the functional connection of zeta-potential from pH. The measurements were carried out at $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. The water sodium chloride solution at ionic strength 10^{-3} was applied as an indifferent electrolyte. According to experimental data, the ultimate electrokinetic potential (+ 35 mV) was found at

pH \sim 4. Depending on the specificity of the phase formation process the value of ζ -potential varies from (+ 25.6 mV) to (+ 28.8 mV) at pH = 5.3. Whereas the zero point of charge (ZPC) for magnetite formed on the steel surface contacting with distilled water under reductive conditions was noticed at pH \sim 7.0, the magnetite obtained under oxidative conditions came up to ZPC at pH = 7.3. The presence of ferrous cations in dispersion medium led to the increase of the pH value for ZPC up to 7.5. A charge-exchange phenomenon of magnetite took place in alkaline medium and zeta-potential was ranged from (– 20.5) to (– 24.9) mV at pH = 9.3. Minimum of ζ -potential was fixed at pH \sim 11 and varied in the range from (– 34) to (– 36) mV.

1.3.6. Magnetic investigations

To compare the magnetic properties of magnetite nanoparticles formed on the St3 surface under mild reductive and oxidative conditions we took off corresponding magnetization curves (Figure 5). The absence of remnant magnetization and coercivity for both samples permit us to characterize the magnetite as a magnetically soft phase. In addition, the absence of hysteresis loops point to the superparamagnetic properties of magnetite. Indirectly, such data confirm the nanometer size of the particles. Saturation magnetization at 300 K for non-oxidized magnetite equals $35 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$, whereas for oxidized magnetite such parameter decreases up to $18.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$. Probably, this fact tells us about either development of weak (para)magnetic ferric oxyhydroxide phases, especially lepidocrocite, on the magnetite surface, or the presence of an oxyhydroxide admixture in the phase composition of the surface corrosion film.

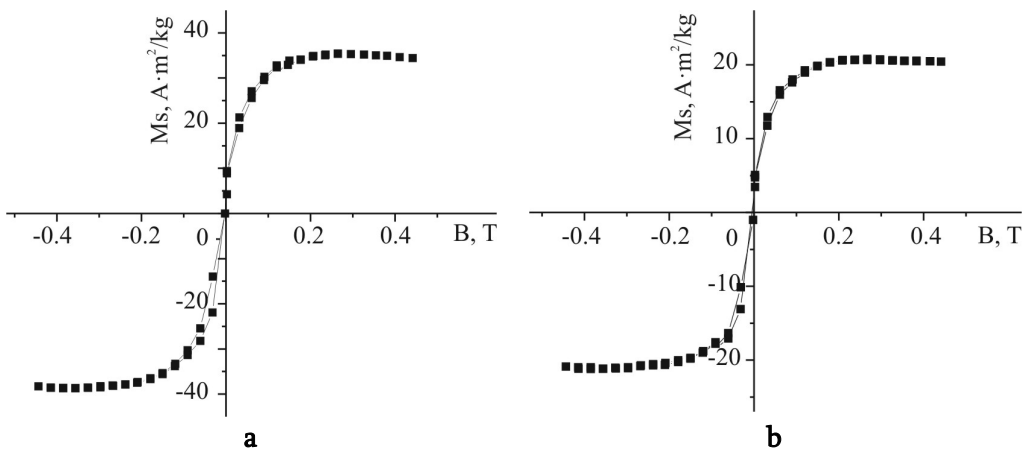


Figure 5. Hysteresis loops of magnetite formed on the St3 surface under: a – reductive conditions; b – oxidative conditions.

3.2. Characteristics of spinel ferrite nanoparticles formed on the carbon steel surface contacting with 3d-metal water salt solutions

3.2.1. X-ray diffraction analysis

Generally, the phase composition of the mineral phases formed on the steel surface contacting with 3d-metal water salt solutions, as it was shown in our experimental study [4], strongly depends on the anion composition of dispersion medium, oxidative conditions in the

system, and temperature of the phase formation process as well. So, the mono-mineral (pure) spinel ferrite phase may be formed on the steel surface when we used the 3d-metal(II)-nitrate salts to prepare the water media. For instance, the contact of the steel surface with air and zinc (Figure 6a) or nickel (Figure 6b) nitrate solutions within 3 h leads to the formation of spinel ferrite particles similar to magnetite (Figure 1). The trace ferric oxy-hydroxide peaks related to lepidocrocite and goethite disappear from the XRD-patterns when the temperature in the system is raised up to 50 °C (Figure 6c and d). To calculate the CSR of the spinel ferrites according to Debye–Scherrer’s formula, we chose (311) XRD peak. The particle size of the spinel ferrites formed at $T=20\text{ °C}$ equaled 16 nm for $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and 22 nm for $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$. But when the phase formation process was carried out at $T=50\text{ °C}$ the particle size increased to 28 and 26 nm, respectively.

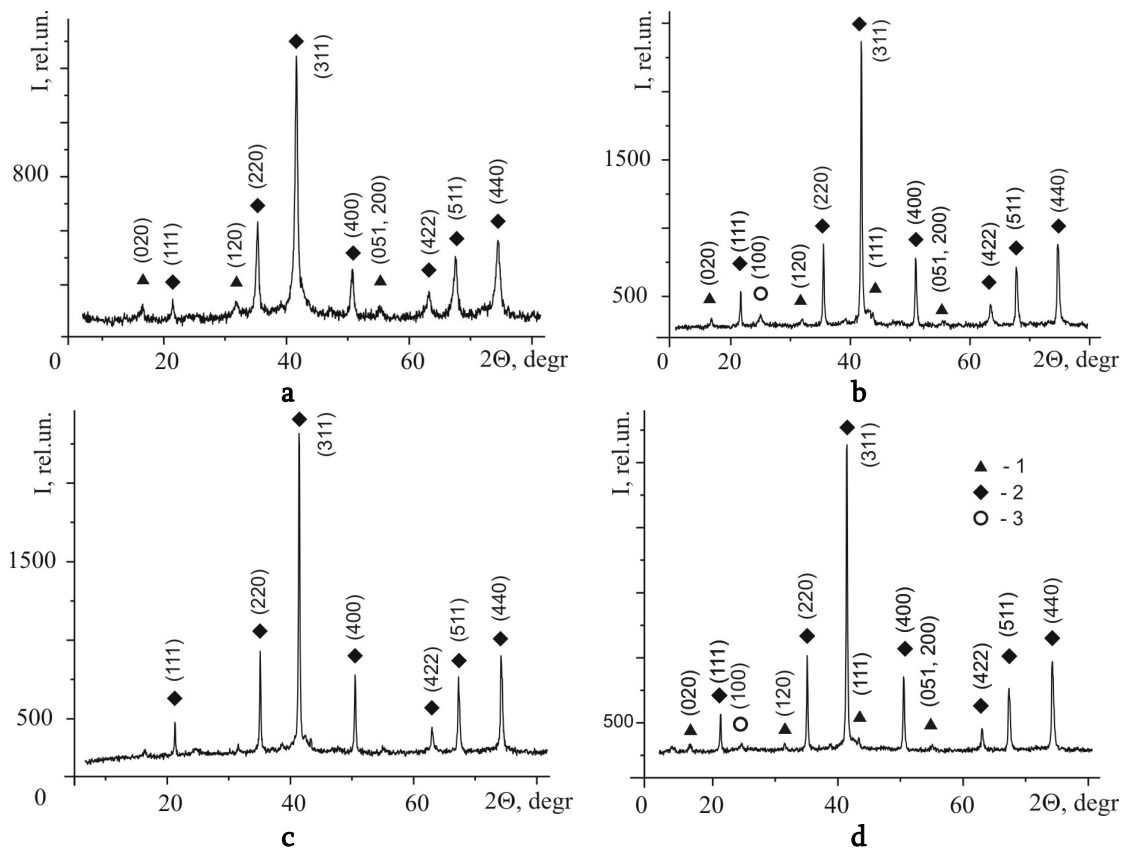


Figure 6. XRD patterns of the nanostructures formed on the St3 surface contacting with water salt solutions at $T=20\text{ °C}$: a – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; b – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and at $T=50\text{ °C}$; c – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; d – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Numbers correspond to: 1 – lepidocrocite; 2 – magnetite; 3 – goethite.

In the presence of metal(II)-chloride salt solutions, apart from type of cations, three iron-oxygen mineral phases, such as spinel ferrite and polymorphic ferric oxy-hydroxides – lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ and goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, coexist in the phase composition of the surface film at $T=20\text{ °C}$ (Figure 7a and b). The influence of red-ox conditions on the phase composition of the surface structures we can see in Figure 7c and d. When the oxygen flow is free, intensity of the lepidocrocite peaks insignificantly increases, whereas intensity of spinel ferrite peaks

does not change. Elevation of temperature up to 50 °C leads to the growth of the spinel ferrite part in the composition of the surface rust film, but the ferric oxy-hydroxide part is significantly decreased (**Figure 7e** and **f**). At the same time, the rise of temperature influences on the degree of crystallinity of the surface structures. Whereas the mineral phases formed at $T = 20$ °C may be related to weak crystalline structures, the spinel ferrite particles formed in the mentioned systems at $T = 50$ °C are well crystallized. The particle size of the spinel ferrites averages 22 nm at $T = 20$ °C and 28 nm at $T = 50$ °C in zinc chloride system; ~ 10 nm in both nickel chloride systems, and ~ 18 nm at all cobalt and copper chloride systems.

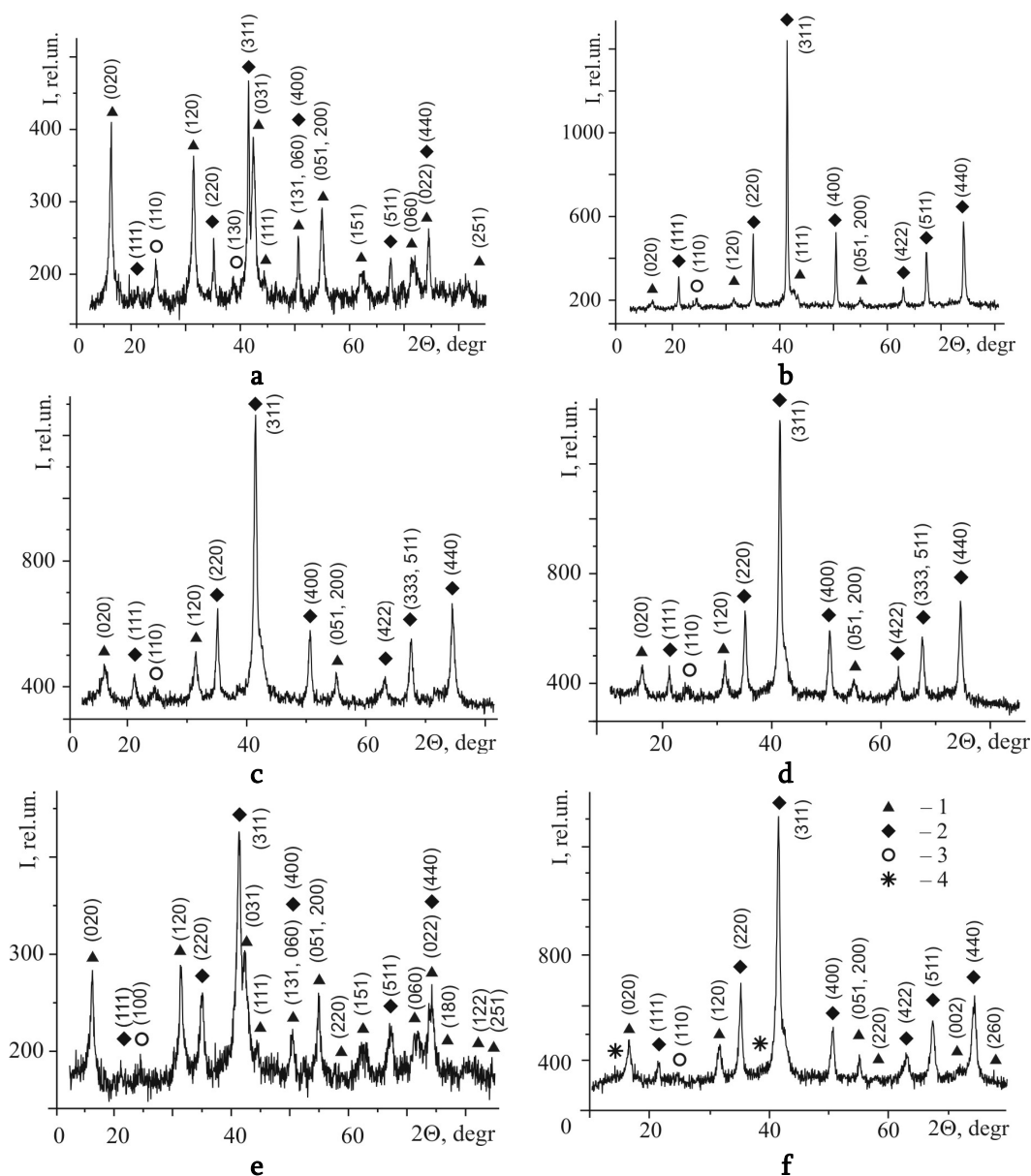


Figure 7. XRD patterns of the nanostructures formed on the St3 surface contacting with water salt solutions at $T = 20$ °C: a – CuCl_2 ; b – NiCl_2 ; c – CoCl_2 (oxidative conditions); d – CoCl_2 (reductive condition); e – ZnCl_2 , and at $T = 50$ °C: f – ZnCl_2 . Numbers correspond to: 1 – lepidocrocite; 2 – magnetite; 3 – goethite; 4 – $3d\text{-metal(II)-Fe(III)-CO}_3^{2-}/\text{Cl}^-$ LDH.

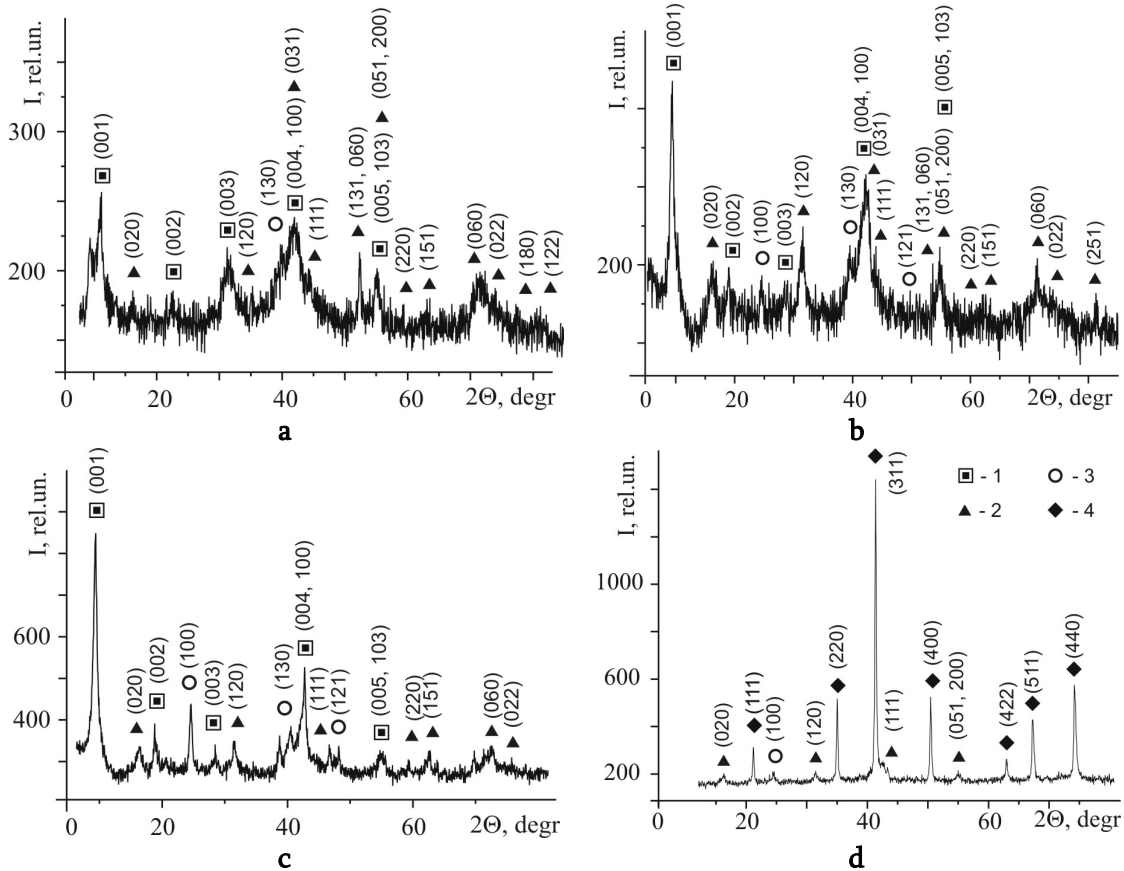


Figure 8. XRD patterns of the nanostructures formed on the St3 surface contacting with water salt solutions at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$: a – ZnSO_4 ; b – CoSO_4 ; c – NiSO_4 , and at $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$: d – NiSO_4 . Numbers correspond to: 1 – $3d$ -metal(II)–Fe(III)– SO_4^{2-} LDH; 2 – lepidocrocite, 3 – goethite; 4 – magnetite.

According to XRD data (**Figure 8**), four mineral phases are identified in the patterns, when the St3 surface is contacting with metal(II)–sulfate solutions: namely, spinel ferrite (magnetite), lepidocrocite, goethite, and corresponding $3d$ -metal–ferric layered double hydroxides (mixed LDH), which have the crystal lattice similar to hydro-honessite-like basic sulfate Green Rust II (JCPDS file No 41–0014). In all cases the relative quantities of spinel ferrite and lepidocrocite phases are superior to the part of goethite and mixed LDHs. The temperature elevation up to $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ results in the increase of the degree of crystallinity of both ferric oxyhydroxides (α - FeOOH and γ - FeOOH). Thereat the spinel ferrite part in the phase composition of the surface structures is growing. The size of particles of spinel ferrites formed in sulfate-bearing systems in the presence of nickel and copper cations equals 25 nm, but when cobalt or zinc are added into the solution the particle size is smaller and it get, correspondingly, 16 and 19 nm.

3.2.2. X-ray fluorescence spectroscopy

Analysis of the metal distribution (wt. %) in the spinel ferrite lattice was performed with the help of X-ray fluorescence spectroscopy. The obtained XRFS data show that the content of

the 3d-metals (Co, Zn, Ni, or Cu) in the composition of the surface mineral phases does not correspond to stoichiometric proportion of spinel ferrites and it does not achieve the standard ferrite ratio – one cation of 3d-metal per two cations of ferrum. Hence, we deal with non-stoichiometric structures corresponding to a cubic spinel ferrite crystal lattice. In general, the results point to the fact that the weight distribution of the metals in the composition of the surface structures is defined by chemical composition of the water dispersion medium contacting with steel surface, and the temperature of the phase formation process.

So, according to XRFS data in sulfate-bearing systems the content of copper in the surface structures equals ~ 6 wt.%, and the content of cobalt in the similar structures is 7.7 wt. %. But relatively high concentrations of Ni are fixed in both nickel-containing system. The weight distribution of Fe to Ni at $T = 20$ °C reaches 82 to 18 wt. %, and such value at $T = 50$ °C is 86 to 14 wt. %. The content of zinc in the sulfate-bearing systems get 31 and 22 wt. % at the temperatures 20 and 50 °C, respectively. At that, the concentrations of zinc and nickel in the mineral phases obtained at $T = 20$ °C are higher in comparison with the same phases formed at $T = 50$ °C.

In chloride-bearing systems the weight ratio of ferrum to zinc varies from 82:18 wt. % at $T = 20$ °C to 78:22 wt. % at $T = 50$ °C. The range of metal distribution is narrow in nickel-containing systems. So, the weight ratios of ferrum: nickel are 94:6 and 92.4:7.6 wt. % at the temperatures 20 and 50 °C, respectively. But the part of copper at $T = 20$ °C does not exceed 9 wt. %, and the part of cobalt, correspondingly, 15 wt. %.

In nitrate-bearing systems the weight ratio of ferrum to zinc is the most stable. It get 18 to 82 wt. % at $T = 20$ °C, and 22 to 78 wt. % at $T = 50$ °C. The weight ratio of ferrum to nickel in the phase composition less depends on the temperature conditions and it exists in the relatively narrow range 93.3 to 6.7 wt. % at $T = 20$ °C, and 92.1 to 7.9 wt. % at $T = 50$ °C, respectively.

Table 1. The characteristic of thermal effects fixed for the spinel ferrite-bearing samples formed on the St3 surface contacting with 3d-metal water salt solutions.

Water solutions contacting with St3 surface	Endoeffects, °C			Exoeffects, °C		Total Mass loss, %
	H ₂ O _{ads}	Dehydroxylation of oxyhydroxide lattice	Destruction of 3d-metal ferric sulfate LDHs	Phase transformation of Fe ₃ O ₄ to γ -Fe ₂ O ₃	Phase transformation of γ -Fe ₂ O ₃ to α -Fe ₂ O ₃	
NiCl ₂	113	281	No endoeffect	200	338	4.5
Ni(NO ₃) ₂	131	274	–	208	312	4.5
NiSO ₄	110	270	622 – 784	238	320	28.2
ZnSO ₄	137	272	725 – 822	245	299	30.2
CoSO ₄	111	274	760	200	326	14.7
CuSO ₄	106	285, 317	–	200	340	5.4

3.2.3. The thermo-gravimetric and differential thermal analysis

We have chosed six samples to study the thermal behaviour of the spinel ferrite-containing structures formed on the steel surface contacting with 3d-metal water salt solutions. The in-depth observation of the samples obtained in the nickel-bearing systems permit us to

show the role of anions in thermal behaviour of corresponding powders. In addition, sulfate-containing systems attract our attention because in such case the phase formation process on the steel surface accompanies by the appearance of the additional mineral phase – mixed 3d-metal-ferric / ferrous basic sulfate layered double hydroxides (**Figure 8**). Usually such type of the LDH structures may be decomposed at relatively high (enhanced) temperature only [20]. The temperatures of the main thermal effects of our powders are summarized in **Table 1**.

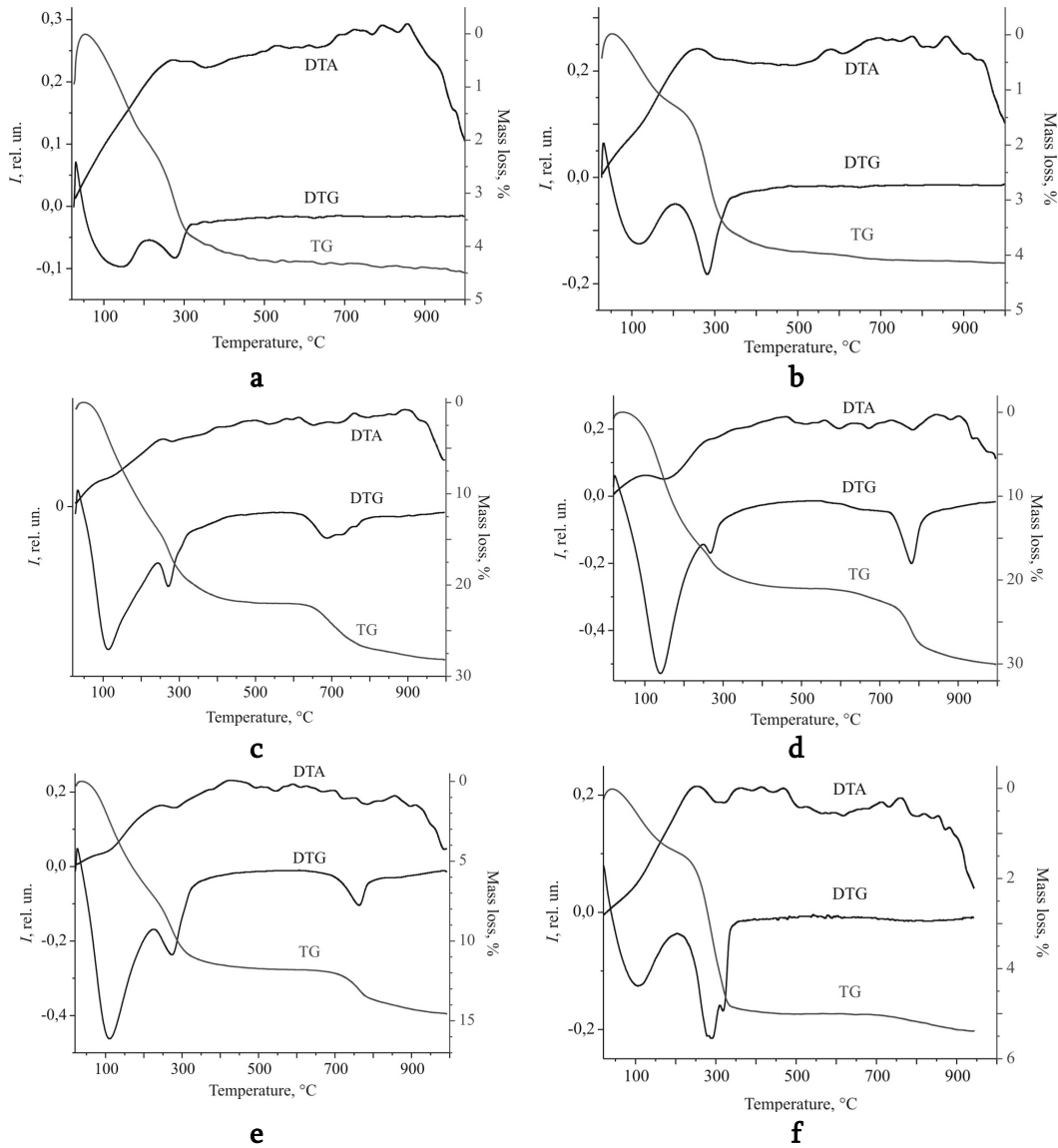


Figure 9. TG–DTA curves of the spinel ferrite-bearing samples formed on the St3 surface contacting with water salt solutions: a – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; b – NiCl_2 ; c – NiSO_4 ; d – ZnSO_4 ; e – CoSO_4 ; f – CuSO_4 .

So, according to the obtained data two endothermic effects are displayed in all DTG curves (**Figure 9**). The first minimum fixed in the temperature range from 106 to 137 °C corresponds to the removing of adsorptive bonded water. The minimal dehydration temperature is fixed for copper sulfate system (**Figure 9f**), whereas the maximal temperature corresponds to zinc sulfate system (**Figure 9d**). The second endothermic peak, except for the

samples obtained in nickel chloride (**Figure 9b**) and copper sulfate systems appear at the average temperature 270 – 274 °C. It describes the dehydroxylation of ferric oxyhydroxides and the beginning of their thermal transformation into iron oxides. It is indicative that the sample formed in the copper sulfate systems demonstrates the double effect (at ~ 280 and ~ 320 °C) related to oxyhydroxide dehydroxylation, which proves the presence of their polymorphic modifications.

Three sulfate-containing samples (**Figure 9c, d, and e**), apart from the one formed in the presence of copper sulfate, show an additional endothermic peak in the temperature range from 622 to 822 °C. Those thermal effects are accompanied by the mass loss of the powders (15 – 30 %) that is clearly seen in the corresponding TG curves. Probably, the appearance of such reflexes is closely connected with the phase transformation (dehydroxylation) of the mixed LDH and total destruction of SO_4^{2-} species as well.

However, the mass loss of the powders formed in the presence of copper sulfate, nickel nitrate and chloride solutions do not exceed 4.5 – 5.4 %.

Two bends of the DTA curves point to the oxidation ferrous cations in the spinel ferrite lattice and phase transformation of magnetite doped by 3*d*-metals into maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at the temperatures 200 – 245 °C and the following polymorphic transformation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ into hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at the temperatures 299 – 340 °C.

3.2.4. Fourier transform infrared spectroscopy

Three samples of the surface structures containing dominant spinel ferrite phases were chosen for FTIR analysis (**Figure 10**). The *Line 1* in the Fourier-transform IR spectra characterizes the powder of non-stoichiometric spinel ferrite $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, *Line 2* relates to $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, and *Line 3* corresponds to $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. All samples were obtained on the St3 surface contacting with cobalt chloride, zinc and nickel sulfate water solutions when the metal concentration equalled 100 mg / dm³.

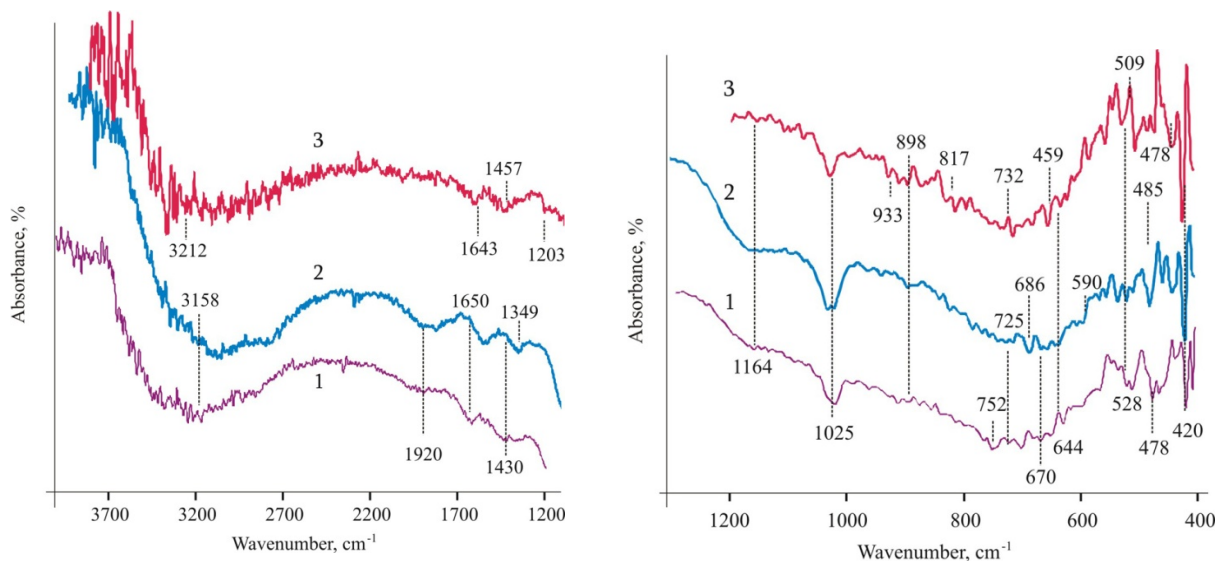


Figure 10. IRFT spectra of spinel ferrites formed on the St3 surface contacting with corresponding water salt solutions: line 1 – $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; line 2 – $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; line 3 – $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Also, the broad band between $3440 - 3212 \text{ cm}^{-1}$ is present in all spectra due to the stretching vibration of O–H that corresponds to the surface hydroxyl groups, and it points to the adsorption of water molecules onto the oxide surface. Simultaneous broadening and lowering the frequency of this band may point to the appearance of hydrogen bridges.

The strong bands in the range $1650 - 1643 \text{ cm}^{-1}$ give the evidence of the H–O–H bending vibrations of water molecules. Other strong bordering band at 1920 cm^{-1} associates with adsorbed CO_2 . The band at 1349 cm^{-1} can point to the presence of carboxylate ions as well as may be causing deformation vibration of hydroxyl groups. The presence of CO_3^{2-} ions is confirmed by the bands at 1457 and 898 cm^{-1} .

The high intensive band at 1164 cm^{-1} points to the formation of bidentate bridged complex between sulfo-groups and ferrum [21]. The clear deep band at 1025 cm^{-1} corresponds to stretching asymmetric vibration of the SO_4^{2-} as well it can be associated with lepidocrocite.

Generally, the infrared spectra for non-stoichiometric spinel ferrites are similar to spectrum for magnetite. The strong band at 601 cm^{-1} with the shoulder at 590 cm^{-1} coupled with the bands at 485 , 478 , and 420 cm^{-1} relates to intrinsic vibration of the metal in the tetrahedral sites (Me–O) and the band at 412 cm^{-1} relates to vibration in octahedral sites (Me–O) of the spinel ferrites [22]. Very small shoulders around the 713 , 667 , and 536 cm^{-1} point to the tetrahedral sites too. Two bands at 562 and 428 cm^{-1} belong to the sub-bands of tetrahedral sites. The splitting of the main tetrahedral bands may correspond to the shift of some metal cations from octahedral to tetrahedral sites.

The stretching $\text{Me}^{2+}\text{–O–Fe}$ linkages of the tetrahedral building units in the spinel structure are characterized by the appearance of the bands at 1349 and 898 cm^{-1} . The weak shoulder at 590 cm^{-1} coupled with the bands at 485 and 420 cm^{-1} can indicate the presence of the adsorbed cations. The revealing of clear band near 686 cm^{-1} in $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ spectrum may be assigned to the formation of oxygenized layer on the particle surface. The band at 659 cm^{-1} confirms hydration of the samples.

The strong band at 752 cm^{-1} describes the asymmetric vibrations of Fe–O linkage of ferric oxyhydroxides ($\alpha\text{-FeOOH}$ and $\gamma\text{-FeOOH}$), but the couple of bands at 725 and 670 cm^{-1} confirms the presence of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The band at 670 cm^{-1} points to Fe–O linkage in $\gamma\text{-FeOOH}$ as well. In addition, the combination of bands at 725 , 586 , and 435 cm^{-1} can be assigned to micro porous ferrite structure.

3.2.5. Scanning electron microscopy

The morphology of the spinel ferrite structures formed on the St3 surface is shown in **Figure 11**. The spinel ferrite particles formed big aggregates independently on the chemical composition of dispersion medium contacting with steel surface for the phase formation process. The shape of individual particles is close to spherical apart from copper-bearing samples where we can clearly see cubical structures (**Figure 11c**). In general, the tendency for spheroidization is typical for more than ten nanoscale particles due to the enhancing of the part of edges in their total surface area, while the edges cannot be atomically acicular [23]. The average size of the particles, when their symmetry is changed, is known as critical size and it belongs to one of the main characteristics of nanomaterial [24].

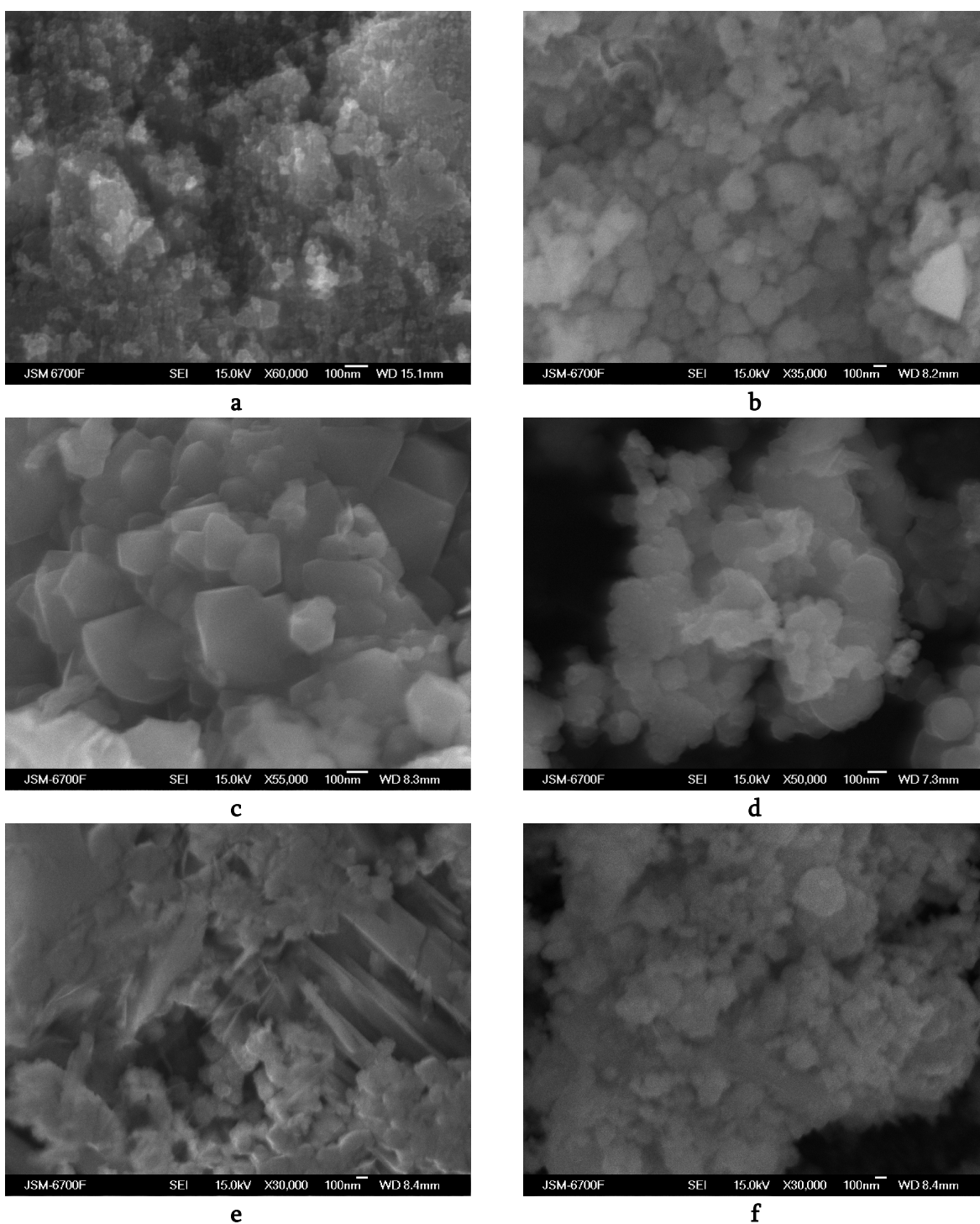


Figure 11. SEM images of spinel ferrites formed on the St3 surface contacting with water salt solutions: a – CoCl_2 ; b – NiCl_2 ; c – CuSO_4 ; d – CoSO_4 ; e – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; f – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

3.2.6. Electrokinetic properties

For the assessment of the electrokinetic properties of the spinel ferrites formed on the St3 surface by exposure to water salt solutions we used the measurement of zeta-potential depending on pH of dispersion medium. Similar to performing of the electrokinetic study of

magnetite samples (**Subsection 3.1.5**) the sodium chloride solution at ionic strength 10^{-3} was chosen as an indifferent electrolyte. The range of pH measurement was set from 3 to 11.

Also, according to our data, all samples demonstrate zero point of charge at pH value near 7.0 – 7.3. Positive electrokinetic potential is detected in acidic media. For instance, at pH = 3 it equals (+ 30) mV for $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained in cobalt chloride system. At pH = 5.3 such parameter reaches (+ 18) mV for $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (+ 15) mV for $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained in sulfate system; (+ 14.5) mV for $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ formed in sulfate system, and (+ 8) mV for $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ formed in chloride system.

Under alkaline condition the spinel ferrite aggregates change their charge and they get negativity. So, at pH = 9.3 such parameter equals (– 18) mV for $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (– 26) mV for $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (– 23) mV for $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, and (– 12) mV for $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, respectively. Whereas the amount of ζ -potential for $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at pH = 11 equals (– 32) mV.

3.2.7. Magnetic properties

The magnetic study shows that the samples obtained in the presence of the zinc and nickel chloride solutions have not displayed the residual magnetization (M_r) and coercivity (H_c). The saturation magnetization (M_s) of the nickel-bearing sample, formed on the steel surface at $T = 50$ °C within 24 h, equals $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (**Figure 12a**). When zinc chloride solution is used as the dispersion medium the samples formed on the steel surface at $T = 50$ °C displays the saturation magnetization $40 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (**Figure 12b**). Hence, the powders obtained at 50 °C in the zinc and nickel chloride system demonstrate superparamagnetic properties and, generally, they belong to high permeability magnetic materials. As a comparison, a powder, formed in the presence of nickel sulphate solution and heated at $T = 450$ °C, belongs to superparamagnetic too and its saturation magnetization equals $32 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. The magnetic characteristics of the sample $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ formed in zinc sulfate solution at the concentration of $\text{Zn}^{2+} = 100 \text{ mg} / \text{dm}^3$ and pH = 6.5 are the following: $M_s = 52 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; $M_r = 6.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; $H_c = 0.03 \text{ T}$. Also, in the last case we obtain the ferrimagnetic material.

The magnetic properties of the samples obtained in the presence of the copper sulfate solution are characterized by the relatively high saturation magnetization that equals 8 – 40 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. The increase in the synthesis temperature from 20 to 50 °C causes the duplication of that parameter from 20 to 40 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (**Figure 12c**). In addition, those samples do not display the residual magnetization and coercivity. On the contrary, when cobalt sulfate solutions are used as the dispersion medium, the samples formed on the steel surface at $T = 20$ °C do not display the magnetic properties by themselves. The best magnetic properties demonstrates the sample formed at $T = 50$ °C. Its parameters are the following: $M_s = 25 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, $M_r = 10 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, and $H_c = 0.08 \text{ T}$ (**Figure 12d**). The powder obtained at $T = 50$ °C in the copper sulfate system also shows superparamagnetic properties and, generally, it belongs to a high permeability magnetic material. Whereas, the powder obtained under similar conditions in the cobalt sulfate system is typical ferromagnetic, characterized as a hard magnetic material. Differences in the magnetic properties of the powders formed in the presence of sulfates can be explained by more significant quantity of the non-magnetic mixed LDH component in the phase composition of the sample obtained in the CoSO_4 systems, in comparison with the sample formed in the CuSO_4 systems.

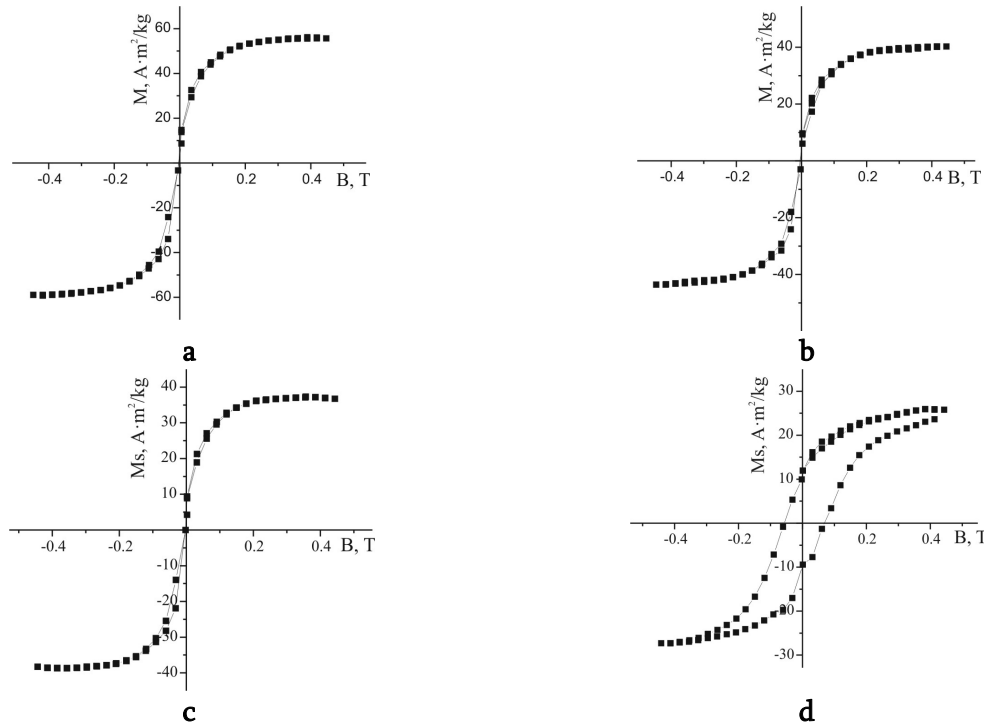


Figure 12. Hysteresis loops of spinel ferrites formed on the St3 surface contacting with: a – NiCl₂; b – ZnCl₂; c – CuSO₄; d – CoSO₄.

However, the usage of cobalt chloride solutions ($C_{\text{Co(II)}} = 100 \text{ mg / dm}^3$) permits us to obtain the ferrimagnetic structures of $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. So, when the initial pH value is 4.5 the magnetic parameters are the following: $M_s = 32 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; $M_r = 15 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, and $H_c = 0.05 \text{ T}$. But such parameters for the sample obtained at pH = 6.5 insignificantly differ: $M_s = 45 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; $M_r = 18 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ and $H_c = 0.05 \text{ T}$.

3.3. Discussion

According to chemical and electrochemical point of view, the corrosion process in general, and the nucleation on the surface of iron or iron-bearing alloys, in particular, have been studied within more than sixty years [25, 26]. So, the Evans model based on the growth of inner magnetite and outer ferric oxy-hydroxide layers on the steel surface depending on wet or dry corrosion cycles [27, 28]. The model included the anodic oxidation of iron together with the cathodic reduction ferric oxy-hydroxide into magnetite under wet conditions, and the oxidation of magnetite into ferric oxy-hydroxide under dry conditions. Both processes were accompanied by mass transfer through the iron-bearing layers. The modification of the Evans model considered the phase transformation of the reduced ferric oxyhydroxide layer into magnetite one [29, 30]. Hereafter, the mechanism of the formation of corrosion rust on the steel surface was explained by Misawa [31, 32], where the primary lepidocrocite layer forming via fast oxidation of FeOH^+ complexes kept stability in the near neutral medium. However, slightly acidic medium was found preferable for the goethite formation. When the oxy-hydroxide layer was completely formed, the oxidation rate decreased, and the new phases, such as Green Rust and magnetite, appeared on the metal surface under the rust layer. Taking into account high chemical activity of lepidocrocite, the following development of the rust layer included its dissolution–re-precipitation to X-ray amorphous substance and finally to goethite [33]. A few

mineral substances were called as an intermediate phase between lepidocrocite and goethite: ferric hydroxide [34], ferrihydrite [35], Green Rust [36], etc. The electrochemical study [37] confirmed that the formation of a primary Green Rust layer on the steel surface via metal oxidation took place at the potential region between (- 0.75) and (- 0.6) V. The partial chemical or electrochemical oxidation of ferrous compounds and the following co-precipitation of ferrous and ferric species in the presence of anions were determined as a possible mechanism of the Green Rust formation [38, 39]. Though another solid-state mechanism including the oxidation of Fe^{2+} into ferrous hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and intercalation of CO_3^{2-} anions into its crystal lattice was not confirmed. The further oxidation of Green Rust into goethite occurred at the potential of (- 0.45) V and $\text{pH} = 9.6$ [40], but the result of electrochemical investigation suggested oxidation of GR into ferrihydrite in the Eh range from (- 0.2) to 0 V) versus Normalized Hydrogen Electrode. At the same time, ferrihydrite was metastable in respect to other ferric oxyhydroxides and might be dissolved and re-precipitated into goethite even if the sample was kept in the solution without polarization.

However, lepidocrocite may reduce into magnetite at the potential (- 0.4) V and it obtains cathode properties. The further oxidation of magnetite results in the formation of not only lepidocrocite, but maghemite too. So, lepidocrocite and magnetite layers accelerate the corrosion process on the steel surface from the electrochemical point of view [41 – 43]. The protective role of goethite as a thermodynamically stable phase that can be easily reduced lies in the prevention of iron ionization and appearance of ferrous cations [33]. Finally, a large number of wet-dry corrosion cycles result in the formation of goethite and maghemite, that are the main components of the “old rusts” both in the atmospheric corrosion of iron in natural environments [44, 45] and under laboratory conditions [46, 47].

A so-called protective ability index (PAI) focusing on the correlation between the composition of the rust layer and corrosion rate was proposed in the work [43] to estimate the compositional change of the rust formed on the weathering steel. The mass ratio of “alpha” and “gamma” oxy-hydroxides was found determinative for the formation of a protective rust layer. When the α / γ ratio is more than a certain value, the higher corrosion rate is not observed and therefore this PA index describes the evaluation of the protectiveness of the rust layer formed on the weathering steel [48]. In particular, the correlation between “alpha” and “gamma” phases was analyzed for the samples made for a long period (over 1600 years) to predict the corrosion behavior of the nuclear waste containers. It was found that the relative quantity of “alpha” was increased with the age of the samples [49]. However, the authors of [50] relate both goethite and lepidocrocite to non-protective corrosion products. At that, ancient iron artifacts considered as analogues of the material long term behavior could bring the key information to understand the corrosion mechanisms [51, 52].

The consideration of the electrochemical processes at the macro-level shows that the formation of a rust layer leads to the difference in electrode potentials between the metal that becomes anode, and oxidized layer corresponding to cathode [53]. Thus, the corrosion process cannot stop. The role of the interfaces: metal–rust, or inner corrosion film (magnetite)–outer oxy-hydroxide layer in the corrosion processes was suggested by [43, 53 – 55]. Moreover, according to [56, 57] oxygen reduction takes place at the oxide–electrolyte interface but not at the metal–electrolyte interface. The kinetics of the oxygen reduction was described as a function of the phase composition of the rust layer [58]. Also, the high corrosion rate is possible in the presence of ferrous iron in the crystal lattice of the surface structures and, in

general, the electronic structure of the surface mineral phases gives rise to the reduction of oxygen and determines the corrosion rate as well [56]. So, lepidocrocite, magnetite, and Green Rust were called as a potential cathodes, but not goethite [43]. However, the mentioned phases may be dissolved, re-precipitated, oxidized, and reduced via regular wet-dry corrosion cycles [59, 60].

All suppositions, expressed above, take in no account the micro-level of corrosion processes. Generally, heterogeneity of the steel composition causes the spontaneous appearance of space-division anodal and cathodal areas [13] or canals [61] on its surface. Hence, the steel surface may be present as a system of micro-galvanic couples, where micro-sized ferrites and ferric oxides play the role of local anodes and the admixture of carbon-bearing components such as graphite or cementite corresponds to local cathodes [62]. In such a way the corrosion process may be described as the spatially separated reactions of the anodal dissolution of ferrum-containing components and cathodal depolarization of oxygen reduced in hydroxyl anions, accompanied by the change in local pH value [63]. In our previous work [64] we described the morphology of the surface mineral nanophases according to chemical and mineralogical point of view that included colloid-chemical mechanism of the particle formation taking into account local pH on the steel surface. We suppose the solid-state transformation of pure Green Rust into ex-Green Rust or lepidocrocite in cathodal areas under alkaline conditions and dissolution-re-precipitation of magnetite or ferric oxy-hydroxides in anodal areas under acidic conditions. Moreover, the presence of various structural defects and corrosion pittings on the steel surface makes them “hot points” with very low pH. The latter was confirmed by scanning electron microscopy images where the aggregates of mineral schwertmannite characterized by unique morphology [65, 66] were clearly seen. It may be obtained under the narrow range of pH (2.5 – 4.5) in the presence of ferrous iron and sulfates [67]. The enhanced concentration of SO_4^{2-} anions occurred via activation of the steel surface using sulfuric acid and appearance of gradient of concentration after water flushing of the activated steel surface. The phase transformation of schwertmannite is tightly connected with anodal dissolution of iron and is accompanied by the supply of ferrous cations to the outer oxy-hydroxide layer. The high catalytic activity of ferrous iron in respect to the dissolution of the most stable goethite phase was shown in [68]. Hence, the local iron dissolution provides the destruction of a “so called” protective goethite film and leads to predictable consequences.

The better results for the surface protection were obtained when heavy metal species were present as the alloying elements in the metal structure, as it was shown for copper [69, 70] and chromium [71]. The latter was collected in the metal-oxide interface as chromium-goethite and it inhibited the iron ionization. In addition, the presence of transition metal species on the steel-rust interface provided the appearance of electrically charged surface that played the role of a barrier to the mass transfer of charged species and supplied the cation-selective permeability of the iron oxide film [72, 73].

On the other hand, the effective protection of metals can be expected if a high dense spinel ferrite film, but not magnetite, was formed on its surface. And as was said above, the corrosion rate of the spinel ferrite films was slower in comparison with a chemically pure magnetite phase. Usually spinel ferrite films are obtained under electrochemical [74 – 76] or hydrothermal [77, 78] processes. But the formation of the transition metal spinel ferrite film on the metal surface via corrosion route was researched by [79 – 81].

The formation of the non-stoichiometric spinel ferrite on the St3 surface contacting with corresponding heavy metal salt solutions was confirmed by our recent works [4, 13, 15]. In such structures ferrous iron can be changed to other heavy metal cations and their crystal lattice obtains the stability against further oxidation and transformation. Moreover, according to the results of electrokinetic study, the ZPC of the spinel ferrites at pH close to 7.1 – 7.5 and it is similar to average pH on the steel surface (from 7 to 9). Hence, spinel ferrite particles may be easily aggregated into high dense structures that have better protective properties, so, it may inhibit corrosion processes [82]. Moreover, as it was shown [80], the particle size of the cobalt-bearing spinel ferrites was smaller in comparison with the pure magnetite obtained under same conditions. However, taking into account the colloidal dimensions of the spinel ferrite particles that were far larger than molecular sizes of water and oxygen species, the complete protection of the steel surface by a physical barrier only was thus questioned [61].

The mixed Me(II)–Fe(III) LDH formed when ferrous iron in the GR lattice was changed by zinc, cobalt or nickel, may be estimated as another perspective structure for the prevention of a corrosion process. So, such structures lose the possibility to oxidation and may be destructed at relatively high temperatures (> 600 °C) only [20, 83, 84].

Also, the contact of the steel surface with metal(II) sulfate solution led to the formation of both spinel ferrite and mixed LDH structures, whereas the application of the metal(II) nitrate solution as a dispersion medium resulted in the appearance of a single spinel ferrite phase. We suppose that preliminary treatment of the metal surface to form a protective spinel ferrite-bearing layer may be a simple way to enlarge the technical lifetime of canister material used in the geological storages of high active nuclear wastes.

4. Conclusion

The magnetite particles were formed on the steel 3 surface when it was contacting with distilled water and ferrous sulphate solution, whereas the non-stoichiometric 3*d*-metal spinel ferrites were obtained under the same conditions in the presence on corresponding metal salt solutions. In all cases the particle size lies in the range from 10 to 30 nm. Both magnetite and spinel ferrites were characterized by close to spherical shape and formed the relatively large aggregates, because the particles achieved a zero point of charge at pH = 7.1 – 7.3, which corresponded to an average pH value on the steel surface. When the 3*d*-metal cations replaced ferrous iron in the crystal lattice of magnetite, it obtained the colloidal stability under oxidative conditions. Hence, the creation of a protective 3*d*-metal spinel ferrite layer on the steel surface may decrease its corrosion rate and enlarge the technical lifetime of canister material used in the geological storages of high active nuclear wastes.

References

1. F. Y. Cheng, C. H. Su, Y. S. Yang, C. S. Yeh, C. Y. Tsai, C. L. Wu, M. T. Wu, D. B. Shieh. *Biomater.*, 2005, 26, 729.
2. D. Ramimoghadam, S. Bagherin, Sh. B. A. Hamid. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2014, 368, 207.
3. M. Starowicz, P. Starowicz, J. Zukrowski, J. Przewoznik, A. Lemanski, C. Kapusta, J. Banas. *J. Nanopart. Res.*, 2011, 13, 7167.
4. O. M. Lavrynenko, O. Yu. Pavlenko, Yu. S. Shchukin. *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, 11, 67.
5. F. E. Schubert. *J. Chem. Educ.*, 2015, 92, 517.
6. H. Kimura, T. Takahashi, S. Shima, H. Matsuzuru. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1995, 32, 5, 439.

7. F. King. Overview of a Carbon Steel Container Corrosion Model for a Deep Geological Repository in Sedimentary Rock. Nuclear Waste Management Organization Technical Report TR-2007-01. 2007, Toronto, NWMO.
8. P. Maak. The Selection of a Corrosion-Barrier Primary Material for Used-Fuel Disposal Containers. Ontario Power Generation. Nuclear Waste Management Division Report 06819-REP-01200-10020-R00, 1999.
9. A. van Veelen, O. Preedy, J. Qi, G. T. W. Law, K. Morris, J. F. W. Mosselmans, M. P. Ryan, N. D. M. Evans, R. A. Wogelius. *Mineral Mag.*, 2014, 78, 1097.
10. J. W. Braithwaite, M. A. Molecke. *Nucl. Chem. Waste Manag.*, 1980, 1, 37.
11. D. Li, D. I. Kaplan. *J. Hazard. Mater.*, 2012, 243, 1.
12. S. V. Yadla, V. Sridevi, M. V. V. C. Lakshmi, S. P. K. Kumari. *Int. J. Eng. Sci. Adv. Technol.*, 2012, 2, 637.
13. O. M. Lavrynenko, V. I. Kovalchuk, S. V. Netroba, Z. R. Ulberg. *Nano Studies*, 2013, 7, 295.
14. E. M. Elsayed, M. M. Rashad, H. F. Y. Khalil, I. A. Ibrahim, M. R. Hussein, M. M. B. El-Sabbah. *Appl. Nanosci.*, 2016, 6, 485.
15. O. M. Lavrynenko, O. Yu. Pavlenko, Yu. S. Shchukin, P. A. Kosorukov, O. V. Legenchyk. *Mater. Sci. Nanostruc.*, 2014, 2, 18.
16. С. С. Духин, Б. В. Дерягин. *Электрофорезис*. 1976, Москва, Наука.
17. Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. *Коллоидная химия*. 2006, Москва, Высшая школа.
18. S. Nasrazadani, A. Raman. *Corros. Sci.*, 1993, 34, 1355.
19. M. Sundrarajan, M. Ramalakshmi. *E-J. Chem.*, 2012, 9, 1070.
20. O. M. Lavrynenko. *Nano Studies*, 2016, 13, 93.
21. R. L. Parfitt, R. St. C. Smart. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1978, 42, 48.
22. T. Marykutty, K. C. George. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 2009, 47, 81.
23. В. В. Скороход, І. В. Уварова, А. В. Рагуля. *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах*. 2001, Київ, Академперіодика.
24. М. Д. Глинчук, А. В. Рагуля. *Наноферроіки*. 2010, Киев, Наукова думка.
25. Ю. Р. Эванс. *Коррозия и окисление металлов (Теоретические основы и их практическое применение)*. 1962, Москва, Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы.
26. Y. Washeda, S. Suzuki. *Characterization of Corrosion Products on Steel Surface*. 2005, Springer.
27. U. R. Evans. *Corros. Sci.*, 1969, 9, 813.
28. U. R. Evans, C. A. Taylor. *Corros. Sci.*, 1972, 12, 227.
29. M. Stratmann, K. Boenenkamp, H.-J. Engell. *Corros. Sci.*, 1983, 23, 969.
30. M. Stratmann, K. Boenenkamp, T. Ramchandran. *Corros. Sci.*, 1987, 27, 905.
31. T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira. *Corros. Sci.*, 1974, 14, 279.
32. T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira. *Corros. Sci.*, 1974, 14, 131.
33. M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano, T. Misawa. *Zairyo-to-Kankyo*, 1994, 43, 26.
34. M. A. Blesa, P. Morando, A. Regazzoni. *Chemical Dissolution of Metals Oxides*. 1994, Boca Raton, CRC Press.
35. J. F. Marco, M. Gracia, J. R. Gancedo, M. A. Martin-Luengo, G. Joseph. *Corros. Sci.*, 2000, 42, 753.
36. J.-M. R. Genin, Ph. Refait, M. Abdelmoula. *Hyperfine Interact.*, 2002, 139-140, 119.
37. L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Gehin, A. Chaussé, J.-M. R. Genin. *Electrochim. Acta*, 2001, 46, 1815.
38. L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina. *Electrochim. Acta*, 2000, 46, 111.
39. Ph. Refait, M. Abdelmoula, J.-M. R. Genin. *Corros. Sci.*, 1998, 40, 1547.
40. S. H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula, J.-M. R. Génin. *Corros. Sci.*, 1995, 37, 2025.
41. H. Tamura, K. Goto, M. Nagayama. *Corros. Sci.*, 1976, 16, 197.
42. H. Tamura, S. Kawamura, M. Nagayama. *Corros. Sci.*, 1980, 20, 963.

43. T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki M. Yamashita, H. Uchida. *Corros. Sci.*, 2006, 48, 2799.
44. H. Leidheiser Jr., S. Music. *Corros. Sci.*, 1982, 22, 1089.
45. A. K. Singh, T. Ericsson, L. Haggstrom, J. Gullman. *Corros. Sci.*, 1985, 25, 931.
46. H. Leidheiser Jr., I. Czako–Nagy. *Corros. Sci.*, 1984, 24, 569.
47. J. F. Marco, J. Davalos, M. Garcia, J. R. Gancedo. *Hyperfine Interact.*, 1994, 83, 111.
48. M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano. *Sumitomo Search*, 1995, 57, 12.
49. Ph. Dillmann, F. Mazaudier, S. Hoerle. *Corros. Sci.*, 2004, 46, 1401.
50. G. S. Duffó, W. Morris, I. Raspini, C. Saragovi. *Corros. Sci.*, 2004, 46, 2143.
51. L. Bellot–Gurlet, D. Neff, S. Reguer, J. Monnier, M. Saheb, Ph. Dillmann. *J. Nano Res.*, 2009, 8, 147.
52. M. Saheb, D. Neff, Ph. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy. *J. Nucl. Mater.*, 2008, 379, 118.
53. R. Vera, M. Villarroel, A. M. Carvajal, E. Vera, C. Ortiz. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 114, 467.
54. M. Stratmann. *Corros. Sci.*, 1987, 27, 869.
55. V. Lair, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse. *Corros. Sci.*, 2006, 48, 2050.
56. M. Stratmann, J. Muller. *Corros. Sci.*, 1994, 36, 327.
57. M. Stratmann, H. Streckel. *Corros. Sci.*, 1990, 30, 697.
58. M. Stratmann. *B. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, 94, 626.
59. T. Kamimura, S. Nasu, T. Segi, T. Tazaki, S. Morimoto, H. Miyuki. *Corros. Sci.*, 2003, 45, 1863.
60. Sh. Suzuki, E. Matsubara, T. Komatsu, Y. Okamoto, K. Kanie, A. Muramatsu, H. Konishi, J. Mizuki, Y. Waseda. *Corros. Sci.*, 2007, 49, 1081.
61. H. Tamura. *Corros. Sci.*, 2008, 50, 1872.
62. Н. П. Жук. *Курс коррозии и защиты металлов*. 1968, Москва, Металлургия.
63. X. Chen, X. Wang, Q. Liu, F. Mi, Y. Chen, Y. Li. *J. Iron Steel Res. Int.*, 2010, 17, 69.
64. O. M. Lavrynenko. *Nano Studies*, 2015, 11, 177.
65. R. J. Barham. *J. Mater. Res.*, 1997, 12, 2751.
66. M. Loan, W. R. Richmond, G. M. Parkinson. *J. Cryst. Growth*, 2005, 275, e1875.
67. J. Jonsson, P. Persson, S. Sjoberg, L. Lovgren. *Appl. Geochem.*, 2005, 20, 179.
68. I. A. M. Ahmed, L. G. Benning, G. Kakonyi, A. D. Sumoondur, N. J. Terrill, S. Shaw. *Langmuir*, 2010, 26, 6593.
69. R. Furuichi, N. Sato, G. Okamoto. *Chimia*, 1969, 23, 455.
70. I. Suzuki, T. Hisamatsu, N. Masuko. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127, 2210.
71. M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki, H. Uchida. *Corros. Sci.*, 2003, 45, 381.
72. M. Sakashita, N. Sato. *Corros. Sci.*, 1977, 17, 473.
73. N. Sato. *Corrosion*, 1989, 45, 354.
74. S. D. Sartale, C. D. Lokhande. *Ceram. Int.*, 2002, 28, 467.
75. A. Saba, E. Elsayed, M. Moharam, M. M. Rashad. *ISRN Nanotechnol.*, 2012, Article ID 532168, 1.
76. R. Galindo, E. Mazario, S. Gutierrez, M. P. Morales, P. Herrasti. *J. Alloys Comp.*, 2012, 536S, S241.
77. M. S. Al-Hoshan, J. P. Singh, A. M. Al-Mayouf, A. A. Al-Suhybani, M. N. Shaddad. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 4959.
78. S.-H. Yu, T. Fujino, M. Yoshimura. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, 256, 420.
79. M. Kiyama. *J. Jpn. Soc. Powd. Metall.*, 1976, 23, 77.
80. H. Tamura, E. Matijevi'c. *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 90, 100.
81. T. Kanzaki, J. Nakajima, Y. Tamaura, T. Katsura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 135.
82. C. Leigraf, T. E. Graedel. *Atmospheric Corrosion (Electrochem. Soc. Ser.)*. 2000, New York, John Wiley.
83. J. J. Liu, F. Li, D. G. Evans, X. Duan. *Chem. Commun.*, 2003, 4, 542.
84. Y. Qj, Y. Yang, X. Zhao, X. Liu, P. Wu, F. Zhang, S. Xu. *Particuology*, 2010, 8, 207.

SPARK PLASMA SINTERING OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIZED TiB₂ CERAMICS

A. Turan¹, F. Cinar Sahin², G. Goller², O. Yucel²

¹Chemical and Process Engineering Department
Faculty of Engineering
Yalova University
Yalova, Turkey
aturan@yalova.edu.tr

²Metallurgical and Materials Engineering Department
Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering
Istanbul Technical University
Maslak, Istanbul, Turkey

Accepted January 8, 2018

Abstract

TiB₂ is an important transition metal boride having various remarkable properties. Its covalently bonded structure makes its sintering process difficult. For the monolithically sintering of TiB₂, high relative density and resulting mechanical properties can be provided by using spark plasma sintering (SPS) instead of conventional sintering methods. Although SPS is used, higher mechanical properties can be limited due to particle size of the initial powders in micron scale. In the present study, the spark plasma sintering of nano scale TiB₂ powders (self-propagating high-temperature synthesized (SHS); 200 nm) with micron scale TiB₂ powders (carbothermal synthesized; 6.24 μm) were investigated. The highest relative density (96.34 %) and hardness value (21.48 GPa) was obtained for the SPS experiment, which was conducted with the addition of 50 wt. % SHS (nano scale) powder at 1600 °C, under a pressure of 50 MPa for 5 min. The experiment was carried out under Ar atmosphere.

1. Introduction

High hardness, strength, wear resistance, thermal-electrical conductivity and high durability against chemical substances and molten metal's are between the most remarkable properties of titanium diboride (TiB₂). Its melting point is about 3225 °C. It has covalently bonded atomic structure and a hexagonal crystal structure with space group of P6/mmm [1 – 5]. Impact resistant armors, cutting tools, aluminum evaporation crucibles, wear resistant coatings and aluminum electrolysis cathodes are between the main usage areas of TiB₂ [1, 2].

Several methods can be employed to synthesize TiB₂ in laboratory or in industrial scale. Carbothermal synthesis from titanium oxide and boron oxide by using a carbon based reductant at high temperatures; metallothermic synthesis (self-propagating high-temperature synthesis,

SHS) by using a reducing agent such as magnesium or aluminum; mechanical alloying of titanium and boron oxides through metallothermic route or mechanical alloying of elemental forms of titanium and boron; sol-gel method and aluminum melt reaction process are among the most remarkable techniques to synthesize TiB₂ [6 – 15].

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is a sub-group of metallothermic synthesis (combustion synthesis) with volume combustion synthesis (VCS). SHS reactions are highly exothermic and their specific heat value is above 2250 J / g. Reactions can propagate in a self-sustaining mode without any additional heat or energy. Thus, SHS processes are faster than carbothermal processes and it makes the reaction products much finer (in nano scale), when we compare them to carbothermal processes for the same products. SHS reactions can be utilized for the synthesis of borides (TiB₂, ZrB₂, MgB₂, etc.); carbides (B₄C, TiC, cemented carbides, etc.), nitrides (Si₃N₄, etc.) and silicides (MoSi₂, etc.). Metallothermic reactions were discovered and explained by Beketov (1865) and Goldschmidt (1895). But, Merzhanov, et al. combined the metallothermic reactions with flame propagation theories, and they carried out the first SHS experiments in the middle of 1960s [16 – 19].

Spark plasma sintering (SPS) is the most modern and remarkable technology for the sintering. Apart from the conventional sintering techniques such as hot pressing and hot isostatic sintering, an internal heating is provided in SPS by the formation of sparks between powder grains. Direct current electricity discharge generates the sparks in question. The remarkable properties of the technique are shorter sintering durations and relatively lower sintering temperatures. Die system (usually graphite), electrodes, pressure mechanism, process chamber, pyrometers, water cooling unit, DC generator and data-logger are the main units of a SPS system [20, 21].

In this study, effects of initial powder grain size on the SPS of TiB₂ were investigated. TiB₂ powders in nano scale (synthesized by SHS) and TiB₂ powders in micron scale (carbothermally synthesized) were mixed in various proportions. Powder mixtures were sintered by using SPS and, sintered compacts were characterized in terms of density, hardness, micro-, and phase-structure. The relationship between the use of nano scale TiB₂ powders and the mechanical properties of the sintered compacts were investigated.

2. Experimental

Experimental studies were conducted to understand the spark plasma sintering performance of nano scale TiB₂ powders, which were synthesized via SHS. The experiments were monolithically carried out. It means that any additives or dopants were not used.

SHS TiB₂ powders were synthesized in the research laboratories of Metallurgical and Materials Engineering Department at Istanbul Technical University. The synthesis parameters were previously reported [22]. SHS TiB₂ powders have a specific surface area of 6.42 m² / g, average grain size of about 200 nm and their Mg content is 0.81 % by wt. Carbothermal synthesized TiB₂ powders were commercial grade (H. C. Starck-Grade D). They have an average grain size of 6.24 μm and their specific surface area is 1.06 m² / g.

Three experiments were done by using spark plasma sintering system (SPS, SPS Syntex 7.40) with increasing nano scale TiB₂ proportions. The schematic sketch of the SPS system which was used for the experiments was given in **Figure 1** and the detailed information about the system can be found elsewhere [23].

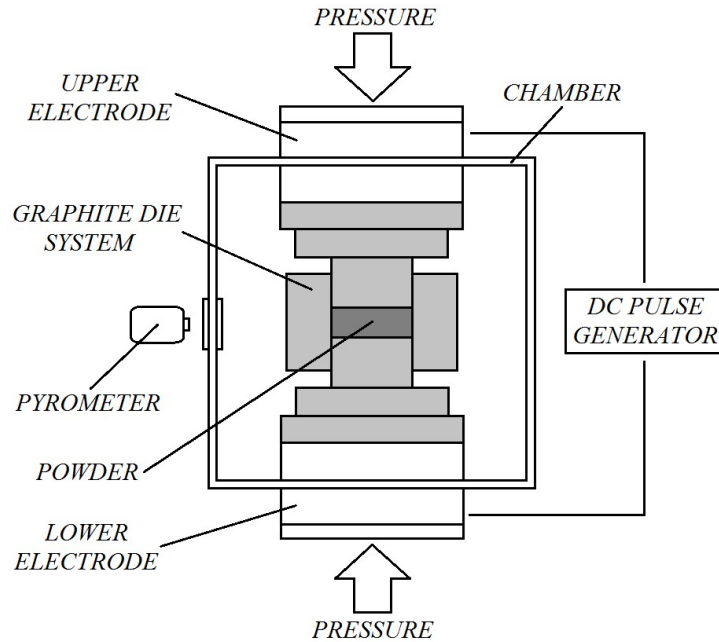


Figure 1. Schematic sketch of the SPS system [23].

The constant experimental parameters for the SPS experiments are shown in **Table 1**. The parameters in question were previously determined by Turan, et al. in 2014 [23]. In the experiments, proportions of SHS TiB₂ from 0 to 50 % by wt. were mixed with carbothermally synthesized TiB₂ to prepare the green mixtures for sintering by using SPS. In the first experiment, green mixture only contained 100 % of carbothermal synthesized TiB₂ by weight. In the second experiment, a green mixture, containing 25 % of SHS synthesized and 75 % carbothermal synthesized TiB₂, was sintered. The ratio of SHS TiB₂ was 50 % by wt. in the last experiment.

Table 1. Constant parameters of SPS experiments.

Pressure	Atmosphere	Duration	Temperature
50 MPa	Ar	5 min	1600 °C
Heating rate	DC pulse sequence	Carbothermal TiB ₂ average grain size	SHS TiB ₂ average grain size
150 °C / min	12 : 2 (3.3 ms each)	6.24 μm	200 nm

SHS TiB₂ and carbothermal TiB₂ powders were mixed in ethanol media. TiB₂-ethanol suspension was dried and obtained powders were granulated. SPS experiments were conducted in a cylindrical graphite die having an inner diameter of 50 mm.

Sintered compacts were cut and polished for the mechanical, semi-quantitative and qualitative tests and characterizations. The compacts were characterized by using Archimedes density measurement (ASTM C373), Vickers indentation micro-hardness technique (Leica VH-e MOT, load of 2000 g), scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM 7000F), energy-dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD; Rigaku Miniflex, Cu-K α) techniques.

3. Results and discussion

The change of relative density and hardness values with the increase in SHS TiB₂ amount in the green mixtures are given in **Figure 2** and **Table 2**. It is clear to see the use of SHS nano scale TiB₂ was positively affecting on the mechanical properties of the compacts, which were sintered by using SPS. The highest relative density and hardness values were measured as 96.34 % and 21.48 GPa from the experiment conducted with 50 % SHS synthesized TiB₂ addition.

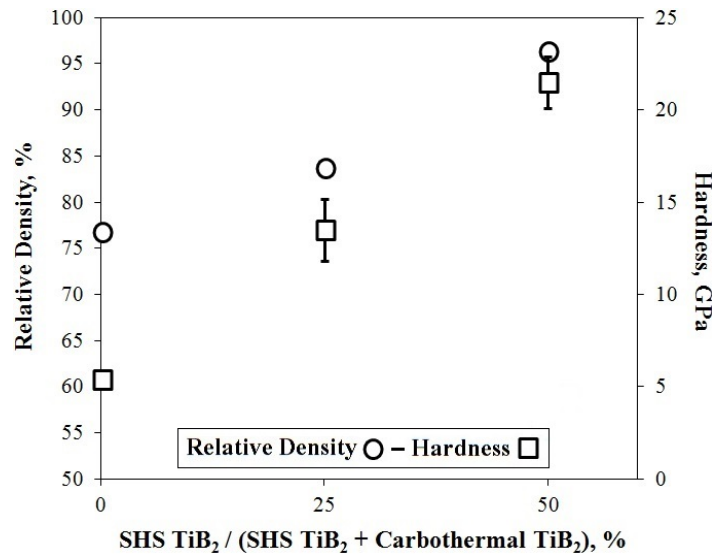


Figure 2. Change of relative density and hardness values on spark plasma sintered compacts with increasing wt. % of SHS nano scale TiB₂.

Table 2. Relative density and hardness values of compacts, which were sintered using SPS with increasing wt. % of SHS TiB₂.

Property	Proportion of SHS Synthesized TiB ₂					
	0 %	$\pm \sigma$	25 %	$\pm \sigma$	50 %	$\pm \sigma$
Relative density, %	76.75		83.75		96.34	
Hardness, GPa	5.41	0.19	13.49	1.68	21.48	1.40

Polished and fractured surface SEM micrographs of the spark plasma sintered compacts are shown in **Figure 3**. Micrographs coded with the A letters refer to the compacts, which were sintered from only carbothermal synthesized TiB₂ powders, B contained 25 % SHS TiB₂ and C 50 % SHS TiB₂ by wt. The decrease in terms of porosities, with increasing amount of SHS TiB₂, indicates and supports the high relative density results. EDS results of the 25 and 50 % SHS TiB₂-containing sintered compacts were given in **Table 3**. 0.42 % Mg content was determined for the sample sintered with 50 % SHS TiB₂. That Mg content is acceptable for the boride powders which are synthesized via SHS. When the Mg content (0.81 %) of the SHS TiB₂, used

for the initial mixtures, is considered, it can be easily understood that Mg content was diluted nearly by half due to the use of SHS TiB_2 by 50 wt. %. An increase in the oxygen amounts of the sintering compacts was realized with the increase in the use of SHS TiB_2 powders. The attraction of boron compounds to oxygen is a well-known phenomenon. Powders in nano scale have a specific surface area much more than that of micron size powders. Thus, the use of nano scale TiB_2 powders with increasing proportions increased the oxygen amounts in the sintered compacts.

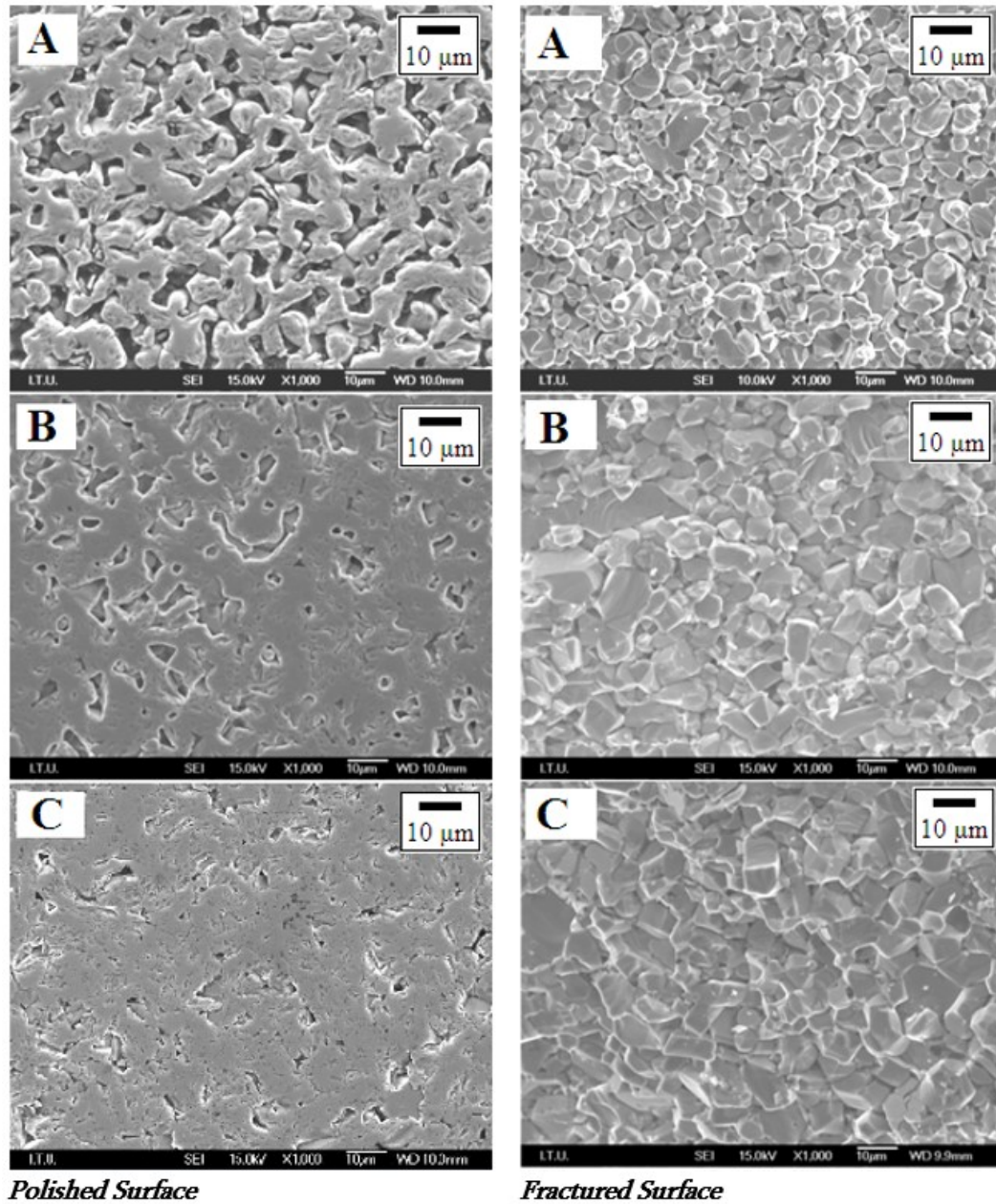


Figure 3. Polished and fractured surface SEM micrographs of sintered compacts which contain various proportions of SHS and carbothermal synthesized TiB_2 by wt. (A: 0, B: 25, C: 50 % SHS).

Table 3. EDS analysis results of the spark plasma sintered compacts with increasing wt. % of SHS TiB₂ (wt. %).

Sample	Ti	B	O	Mg
50 % SHS TiB ₂	62.86	34.27	2.45	0.42
25 % SHS TiB ₂	65.30	32.44	1.98	0.28

XRD patterns of the sintered compacts with the increasing amount of SHS TiB₂ support the EDS results (**Figure 4**). The structures consist of TiB₂. A slight amount of MgO phase, which was arisen from SHS TiB₂, was particularly observed on the XRD pattern of the sintered compact by using 50 wt. % SHS TiB₂.

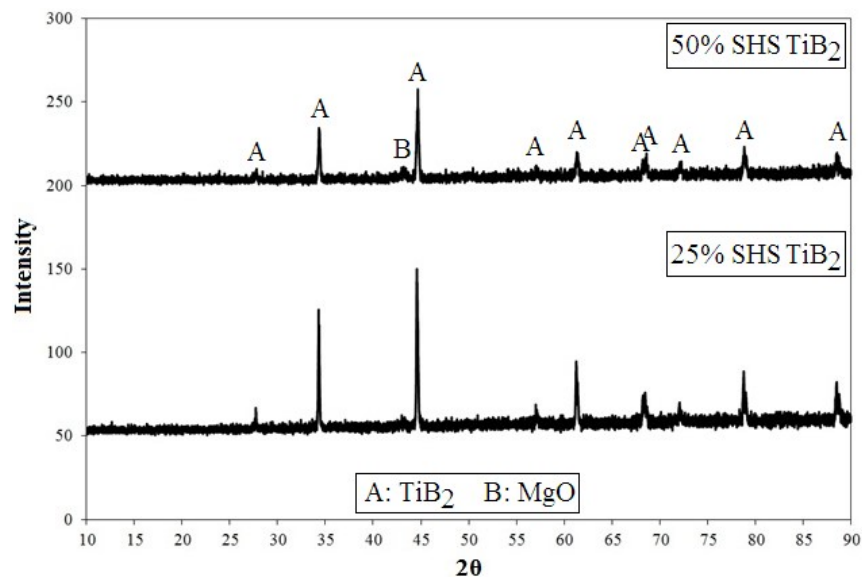


Figure 4. XRD patterns of sintered compacts, which contain various proportions of SHS and carbothermal synthesized TiB₂.

4. Conclusions

In the present study, spark plasma sintering of monolithical TiB₂ powders was investigated for the various proportions of SHS and carbothermal synthesized powders. SHS TiB₂ powders were in nano scale and their average particle size was about 200 nm. Carbothermally synthesized TiB₂ powders were commercial grade (6.24 μm average particle size). Three experiments were conducted. In the first experiment, the green mixture consisted of only carbothermally synthesized TiB₂. In the second experiment 25 wt. % SHS TiB₂ was used. 50 wt. % SHS TiB₂ was employed in the green mixture of the last experiment. Constant SPS parameters were employed such as sintering temperature of 1600 °C, soaking time of 5 min and sintering pressure of 50 MPa. All experiments were conducted under Ar atmosphere. The highest relative density value was measured as 96.34 % in the compact, which was sintered

from 50% SHS TiB₂ containing green mixture. Its hardness value was 21.48 GPa, which was the highest hardness value during the experiments. It is clear to see that the use of nano scale SHS TiB₂ powders cause to have better mechanical properties on spark plasma sintering than that of micron scale TiB₂ powders.

References

1. R. G. Munro. Material properties of titanium diboride. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2000, 105, 709-720.
2. Y. Han, Y. Dai, D. Shu, J. Wang, B. Sun. Electronic and bonding properties of TiB₂. *J. Alloys Comp.*, 2007, 438, 327-331.
3. G. Will. Electron deformation density in titanium diboride chemical bonding in TiB₂. *J. Solid State Chem.*, 2004, 177, 628-631.
4. R. Telle, L. S. Sigl, K. Takagi. Ch. 7: Boride-based hard materials. In: *Handbook of Ceramic Hard Materials* (Ed. R. Riedel), 2000, Weinheim, Wiley-VCH, 802-845.
5. H. O. Pierson. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, 1996, Westwood, Noyes Publ., 65-65.
6. C. Subramanian, T. S. R. Ch. Murthy, A. K. Suri. Synthesis and consolidation of titanium diboride. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2007, 25, 345-350.
7. S. H. Kang, D. J. Kim. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27, 715-718.
8. B. Derin, K. Kurtoglu, F. Sahin, O. Yucel. Titanium diboride synthesis by carbothermal reduction of TiO₂ and B₂O₃. In: *Proc. Extraction and Processing Division (EPD) Congress*, 2008, New Orleans, Minerals, Met. & Mater. Soc., 379-383.
9. U. Demircan. *Magnezyotermik Yöntemle TiB₂ Üretimi* (M.Sc. Thesis), 2004, Istanbul Tech. Univ.
10. E. Bilgi, H. E. Camurlu, B. Akgun, Y. Topkaya, N. Sevinc. Formation of TiB₂ by volume combustion and mechanochemical process. *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43, 873-881.
11. W.-M. Tang, Zh.-X. Zheng, Y.-Ch. Wu, J.-M. Wang, J. Lu, J.-W. Liu. Synthesis of TiB₂ nanocrystalline powder by mechanical alloying. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2006, 16, 613-617.
12. Y. Hwang, J. K. Lee. Preparation of TiB₂ powders by mechanical alloying. *Mater. Lett.*, 2002, 54, 1-7.
13. J. Schmidt, M. Boehling, U. Burkhardt, Y. Grin. Preparation of titanium diboride TiB₂ by spark plasma sintering at slow heating rate. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, 8, 376-382.
14. L. Baca, N. Stelzer. Adapting of sol-gel process for preparation of TiB₂ powder from low-cost precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, 28, 907-911.
15. P. Li, Y. Wu, X. Liu. Controlled synthesis of different morphologies of TiB₂ microcrystals by aluminum melt reaction method. *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48, 2044-2048.
16. Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high temperature materials by combustion. *Mater. Sci. Rep.*, 1989, 3, 277-365.
17. O. Yucel, F. C. Sahin. Production of aluminum-titanium-boron master alloy by aluminothermic process. *High Temp. Mater. Proc.*, 2001, 20, 137-142.

18. A. G. Merzhanov. History and recent developments in SHS. *Ceram. Int.*, 1995, 21, 371-379.
19. A. Varma, J. P. Lebrat. Combustion synthesis of advanced materials. *Chem. Eng. Sci.*, 1992, 47, 2179-2194.
20. M. Tokita. Trends in advanced spark plasma sintering systems and technology. *J. Soc. Powd. Technol. Jpn.*, 1993, 30, 790-804.
21. M. Omori. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, 287, 183-188.
22. A. Turan, M. Bugdayci, O. Yucel, Self-propagating high temperature synthesis of TiB₂. *High Temp. Mater. Proc.*, 2015, 34, 185-193.
23. A. Turan, F. Cinar Sahin, G. Goller, O. Yucel. Spark plasma sintering of monolithic TiB₂ ceramics. *J. Ceram. Proc. Res.*, 2014, 15, 1-5.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ
В НЕОХЛАЖДАЕМЫХ УСЛОВИЯХ В КАНАЛАХ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА НА
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Н. Е. Кучава

Институт физики им. Э. Андроникашвили
Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия
e.kuchava@mail.ru

Принята 27 октября 2017 года

Аннотация

В работе был изучен вопрос нейтронного облучения биологических материалов и стандартов сравнения в разных каналах ядерного реактора, в том числе в неохлаждаемых (обычных) каналах и было установлено влияние условий облучения на содержание в исследуемых материалах химических элементов. Для этой цели был использован метод инструментального нейтронного активационного анализа.

Метод инструментального нейтронного активационного анализа (ИНАА) широко применяется для количественного определения химических элементов в разных медико-биологических исследованиях. Для получения высоких потоков нейтронов используются ядерные реакторы (ЯР) и также – нейтронные размножители с меньшими потоками нейтронов. В наших исследованиях были проанализированы разные биологические материалы (БМ): цельная кровь человека и животных, ткани разных органов животных и выделенные из них субклеточные компоненты: ядра, митохондрии, микросомы, цитоплазма. В других опытах были исследованы следующие объекты: седалищные нервы опухолевых крыс; было выяснено влияние дифосфоната оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) на развитие саркомы М-1 у белых беспородных крыс; были проанализированы человеческие волосы, а также объекты окружающей среды, например, разные минеральные воды Грузии и т.д.

Кратко опишем методическую сторону ИНАА: был использован сравнительный метод, когда с исследуемым объектом потоком нейтронов облучается стандарт сравнения (эталон), с известным количеством химических элементов. Количество определяемого элемента вычисляется по формуле:

$$m_x = m_{ст} \frac{A_x \times M_{ст}}{A_{ст} \times M_x},$$

где m_x и $m_{ст}$ – количества исследуемого элемента в образце и стандарте сравнения, г, A_x и $A_{ст}$ – количества распадающихся ядер, распад / с, а M_x и $M_{ст}$ – массы образца и стандарта, г.

В нашем случае пользовались многоэлементными стандартами сравнения, приготовленными на основе фенолформальдегидной смолы (ФФС) [1].

Таблица 1. Распределение химических элементов в лиофильно высушенных образцах цельной человеческой крови в зависимости от условий облучения (мкг / г сухой массы образца).

Элемент	Условия облучения образцов в каналах ЯР				
	НТБК	НТБК*	ВЭК-1	ЦЭК	
				Без Разрушения образца – 1	После растворения образца и стандарта сравнения в смеси кислот – 2
Fe	2200 (120)	2260 (100)	2290 (130)	3200 (300)	2123 (140)
Zn	24 (1)	24 (1)	24 (1)	36 (4)	24 (2)
Br	18 (1)	17 (0.7)	16 (1)	15 (2)	–
Rb	6 (0.4)	6 (0.5)	6 (0.5)	9 (0.8)	5 (0.7)
Se	0.57 (0.07)	0.58 (0.09)	0.58 (0.09)	0.31 (0.10)	–
Ba	0.48 (0.06)	0.47 (0.06)	0.47 (0.07)	0.32 (0.06)	0.15 (0.03)
Cr	0.20 (0.03)	0.21 (0.02)	0.21 (0.02)	0.25 (0.07)	0.18 (0.04)
Ag	0.057 (0.01)	0.058 (0.09)	0.058 (0.09)	0.064 (0.011)	0.028 (0.008)
Hg	0.045 (0.006)	0.043 (0.008)	0.030 (0.003)	–	–
Cs	0.021 (0.005)	0.023 (0.005)	0.023 (0.006)	0.030 (0.009)	0.020 (0.009)
Sb	0.020 (0.007)	0.022 (0.006)	0.022 (0.006)	0.016 (0.009)	0.040 (0.009)
Co	0.006 (0.001)	0.007 (0.001)	0.007 (0.001)	0.009 (0.003)	0.005 (0.0009)
Sc	0.001 (0.0006)	0.002 (0.0006)	0.002 (0.0006)	0.003 (0.0009)	0.002 (0.0009)
Au	0.0006 (0.0001)	0.0008 (0.0001)	0.0008 (0.0001)	0.002 (0.0009)	–

Приведено среднее значение (среднеквадратичное отклонение) из 6 экспериментов.

* облучение образцов было проведено с обдувом газообразным гелием комнатной температуры.

1 – в расчетах использована масса образцов и стандартов сравнения до облучения.

2 – в расчетах использована масса образцов и стандартов сравнения после облучения.

В данной работе коснемся только вопроса выяснения влияния условий нейтронного облучения лиофильно высушенных образцов цельной крови человека в разных каналах ЯР и определения в них содержания химических элементов. Рассмотрим различные аспекты исследования неохлаждаемого и низкотемпературного (ниже 0 °С) облучения БМ. Исследуемые образцы и стандарты сравнения на основе ФФС были облучены в течение около 70 ч с постоянным контролем температуры на поверхности транспортного контейнера с помощью медь–константановых и хромел–копелевых термопар. Результаты проведенных экспериментов приведены в **Таблице 1**, в которой названия каналов ЯР расшифровываются так: специально сконструированный низкотемпературный биологический канал, т.н. НТБК, в котором охлаждение образцов

при облучении осуществляется циркуляцией в замкнутой системе газообразного гелия, имеющего температуру жидкого азота [2–4]. При таких условиях практически исключается деструкция таблеток БМ и стандартов сравнения [5], изменение их массы, улетучивание некоторых химических элементов, а также в одном исследуемом образце возможно одновременное определение 14 химических элементов, приведенных в **Таблице 1**.

Во втором столбце **Таблицы 1** показано содержание химических элементов в цельной человеческой крови, полученные с помощью облучения в вышеуказанных условиях. Поэтому считаем, что указанные результаты более близки к истинному значению содержания химических элементов в образцах крови. Идентичные образцы были облучены в канале НТБК* в другом температурном режиме: в канале циркулировал газообразный гелий комнатной температуры. В данном случае температура образцов составила 80–85 °С при мощности ЯР в 3 МВт. Этому эксперименту соответствуют данные, приведенные в третьем столбце **Таблицы 1**. Надо отметить, что во всех столбцах, за исключением предпоследнего, приведено содержание химических элементов в пересчете по массе до облучения БМ и стандартов сравнения, т.к. использование в расчетах масс образцов и стандартов сравнения после облучения приводит к завышению значения содержания химических элементов из-за уменьшения масс во время облучения при повышенных температурах. Для экспериментов был использован также наполненный водой канал – ВЭК–1 (вертикальный экспериментальный канал), в котором температура облучения образцов при мощности ЯР в 3 МВт составляет 100–150 °С (четвертый столбец). Как видно, уменьшились содержания только Вг и Нг на 10 и 30 %, соответственно. В двух последних столбцах приведены содержания химических элементов, полученных с помощью облучения образцов в ЦЭК (центральный экспериментальный канал) при температуре образца около 300 °С. Анализы были проведены в одном случае (1) без разрушения образцов и стандартов сравнения, а во втором (2) – с помощью растворения образцов и стандартов сравнения в смеси кислот. В первом случае в расчетах использованы массы после облучения, а во втором – до облучения. Данные столбцов 3, 4 и 6 близки к данным столбца 2, а данные, приведенные в столбце 5 – завышены и это завышение тем заметнее, чем больше уменьшения массы БМ, которые происходят по-видимому, за счет обезвоживания лиофильно высушенных образцов.

Заслуживает внимания тот факт, что содержание селена (Se) при температуре облучения 300 °С уменьшается в два раза по сравнению с образцами, облученными в охлажденных условиях, а содержание Вг уменьшается на 17 %. Определение содержания Нг не было проведено из-за ее потери из стандартов сравнения. Как видно из последнего столбца таблицы, содержания Fe, Zn, Rb, Sb и Sc мало отличаются от данных второго столбца. Расхождение в содержаниях Cs, Cr и Co составляет 29, 25 и 17 %, соответственно. Вг, Se и Нг в присутствии кислот улетучиваются как из образцов, так и со стандартов сравнения. Ва и Ag в присутствии кислот улетучиваются из образцов, а в стандартах сравнения они сохраняются. Этим можно объяснить заниженные значения указанных элементов в последнем столбце таблицы. Полученные результаты подтверждаются экспериментами, проведенными по изучению термических потерь химических элементов из биообразцов и стандартов сравнения, с помощью отжига при разных температурах до и после облучения в условиях холода.

Можно с большой уверенностью сделать заключение о том, что облучение БМ и стандартов сравнения в неохлаждаемых условиях в каналах ЯР, в зависимости от его мощности и времени облучения, приводит к уменьшению массы БМ и улетучиванию некоторых химических элементов: брома, селена, ртути, что способствует их ошибочному определению в БМ; сделана возможная оценка связанного с вышеуказанным изменением содержания других химических элементов, тоже входящих в состав БМ.

Ссылки

1. М. А. Kolomiytsev, T. S. Ambardanaschvili, V. Yu. Dundua. J. Radioanal. Chem., 1974, 20, 549.
2. Л. М. Мосулишвили, Н. Е. Кучава. Атомная энергия, 1979, 6, 47.
3. Н. Е. Кучава. В сб.: Материалы 5-го Всесоюзного совещания по активационному анализу и другим аналитическим методам (Тезисы докладов), 1987, Ташкент, 348.
4. Н. Е. Кучава. Сообщ. АН Груз. ССР, 1988, 130, 2.
3. Л. М. Мосулишвили, Н. Е. Кучава, Н. И. Шония. Сообщ. АН Груз. ССР, 1982, 107, 6.

რადიაქტიური გამოსხივების მშთანთქმელი მასალა

ნ. ვ. ბაღდავაძე, ვ. გ. ღარიბაშვილი

ე. ანდრონიკაშვილის სახ. ფიზიკის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო

მიღებულია 2017 წლის 27 ნოემბერს

ანოტაცია

რადიაქტიური გამოსხივების მშთანთქმელი მასალა ძირითადი კომპონენტების – კადმიუმის ჟანგის, ბორის კარბიდის, რკინის ჟანგისა და ტყვიის სულფიდის დამატებით შეიცავს ბაზალტის ბოჭკოს, რის გამოც კადმიუმის ჟანგის, ბორის კარბიდის, რკინის ჟანგის, ტყვიის სულფიდისა და ბაზალტის ბოჭკოს მასური შეფარდება მასალაში შეადგენს 1 : 1 : 1 : 10 : 1.

გამოკვლევა განეკუთვნება მასალათმცოდნეობას, კერძოდ, მასალებს, რომლებიც გამოიყენება ბირთვულ ტექნიკაში, სპექტრომეტრიაში, დოზიმეტრიაში, ეკოლოგიაში და სხვა. ცნობილია მასალები, მაგალითად, გრაფიტი, პარაფინი, ტყვია, წყალი, რომლებიც გამოიყენება ნეიტრონების და სხვა რადიაქტიური გამოსხივების მშთანთქმელებად რეაქტორების დამცავ მოწყობილობებში, ნეიტრონების გამამრავლებლებში, იზოტოპურ წყაროებში და სხვა.

მაგრამ ზემოჩამოთვლილი მასალები ხშირად არამდგრადია მაღალ ტემპერატურებზე და ხასიათდება სიმყიფით, რაც მიუღებელია ექსტრემალური პირობებისათვის, რადიაციის წყაროების ტრანსპორტირებისა და მათი ხანგრძლივად შენახვისას.

ამრიგად, აქტუალურია რადიაქტიური წყაროებისათვის ახალი მშთანთქმელი მასალების შექმნა, რომლებიც იქნება თერმომდგრადი, მექანიკურად მტკიცე, კომპაქტური და მოსახერხებელი. ასეთი მასალა უნდა შთანთქავდეს დაშლის შედეგად გამოსხივებულ ნეიტრონებს, აგრეთვე, ალფა-, ბეტა-, და გამა-გამოსხივებებს. გამოსხივება თან სდევს ატომბირთვების დაშლას, იგი წარმოიქმნება ასევე ნეიტრონების ურთიერთქმედებით დამცავ კონსტრუქციებთან და მეკრანირებელი მასალების მინარევებთან. მასალა უნდა იყოს მდგრადი 900 °C ტემპერატურამდე (ხანძრის ტემპერატურა), აგრეთვე, მექანიკურად მტკიცე, განსაკუთრებით, ტრანსპორტირების მიმართ.

რადიაციის მშთანთქმელ მასალად არჩეულია კომპოზიცია, რომელიც შედგება არა სუფთა ქიმიური ელემენტებისაგან (კადმიუმი, ბორი, რკინა, ტყვია), არამედ მათი ჟანგულების, კარბიდებისა და სულფიდებისაგან, კონკრეტულად, კადმიუმის ჟანგის და ბორის კარბიდის, რკინის ჟანგისა და ტყვიის სულფიდისაგან, რომლებიც ხასიათდება დნობის მაღალი ტემპერატურით, 900 – 2350 °C-ის ფარგლებში. კომპოზიცია შეიცავს, აგრეთვე, ბაზალტის ძაფის ჩამონაჭრებს, რითაც მასალა, კონსტრუქციის სიმტკიცის გაზრდის მიზნით, დისპერსიულად არის არმირებული. კომპოზიციის ასეთი შემადგენლობა განსაზღვრულია იმით, რომ კადმიუმი გამოირჩევა სითბური ნეიტრონების შთანთქმის მაღალი უნარით, რაც უდრის 20000 ბ-ს და შთანთქავს ნეიტრონებს, რომელთა ენერგია ≤ 0.4 ევ-ზე.

ბორი არ გამოირჩევა სითბური ნეიტრონების შთანთქმის ასეთი მაღალი კვეთით. სამაგიეროდ ენერგიის ფართო დიაპაზონში (≤ 100 ევ) მისი კვეთა შეადგენს 4000 ბ-ს. ამიტომ ბორი დამატებით შთანთქავს სითბურ და რეზონანსულ ნეიტრონებს. რკინა ასრულებს გამბნევის როლს და დრეკადი გაბნევით მაღალი ენერგიის ნეიტრონები გადაყავს ნაკლები ენერგიის არეში, სადაც ისინი ეფექტურად შთაინთქმება კადმიუმისა და ბორის ბირთვების მიერ. გამა-გამოსხივების მშთანთქმელია ტყვია, ხოლო ალფა- და ბეტა-გამოსხივება თავისთავად მთლიანად შთაინთქმება დამცავი კონსტრუქციის მასალაში.

ცნობილია, რომ გარკვეული სახის ბირთვული გამოსხივების შთანთქმის ეფექტურობა დამოკიდებულია მშთანთქმელი ელემენტების რაოდენობაზე, ე.ი. მშთანთქმელი ეკრანის სისქეზე. ეკრანების სისქის გამოთვლა დამცავი მასალის მოცემული კომპონენტებისათვის შესაძლებელია ნეიტრონების შთანთქმის ფაქტორის გათვლით სქელ სამიზნეებში [1, 2].

შემოთავაზებული შთანთქმელი მასალის კომპონენტების – CdO, B₄C, PbSO₄ და Fe₂O₃ – სიმკვრივეები, შესაბამისად, შეადგენს 7.5, 1.7, 8.5, 5.5 გ / სმ³-ს, ხოლო მათი ეკრანირების სისქეებია 0.56, 2, 5 და 120 მმ. ერთობლიობაში ისინი უზრუნველყოფენ ნეიტრონების $\sim 10^6$ ნეიტრონი / სმ²-ის ტოლი ნაკადის სრულ ეკრანირებას.

ტექნოლოგიურად მოსახერხებელია კომპოზიციის მომზადება შემდეგი შეფარდებით: 10 : 10 : 10 : 100 გ. ამ შემთხვევაში მრავალკომპონენტური მასალის ეკრანი შეადგენს 200 – 205 მმ-ს. ამას ემატება კაზმში ბაზალტის ძაფის 2 – 8 მმ სიგრძის ჩამონაჭრები, რომელთა წონითი წილი შეადგენს მთელი მასის 5 – 12 %-ს.

მასალის დამზადების ტექნოლოგია შემდეგია: კომპონენტები CdO, B₄C, PbSO₄, Fe₂O₃ და დამატებული ბაზალტის ჩამონაჭრები მასური შეფარდებით 1 : 1 : 1 : 10 : 1 იფქვება ბირთვებიან წისქვილში 5 – 6 სთ-ის განმავლობაში, რის შედეგადაც მიღებულ ფხვნილს ატენიანებენ და ათავსებენ ჰერმეტიკულ ჭურჭელში, რათა ტენი თანაბრად განაწილდეს. 24 – 30 სთ-ის შემდეგ ტენიანი ფხვნილისაგან 10 ტ / სმ² წნევით აყალიბებენ საჭირო ფორმის ბლოკებს ანდა ჭიქის მსგავს ჭურჭელს.

დამოწმებანი

1. N. P. Baumann, H. B. Straud. Nucleonics, 1969, 23, 98.
2. В. Я. Левин. Ядерная физика и ядерные реакторы, 1969, Москва, Атомиздат.

წყალმცენარის *Spirulina platensis* მკვებაზე გარემოში ჩატვირთული Cr-ის გავლენა ციანობაქტერიის ბიომასის შემადგენლობაში არსებული სხვა ქიმიური ელემენტების – Zn-ის, Cu-ისა და Mg-ის შემცველობაზე

ნ. კუჭავა

ე. ანდრონიკაშვილის სახ. ფიზიკის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
e.kuchava@mail.ru

მიღებულია 2017 წლის 30 ნოემბერს

ანოტაცია

შესწავლილია ციანობაქტერიის *Spirulina platensis* მკვებაზე Zarrouk-გარემოში ჩატვირთული ქიმიური ელემენტის ქრომის (Cr) ზეგავლენა ამ წყალმცენარის მშრალ ბიომასაში არსებული თუთიის (Zn), სპილენძისა (Cu) და მაგნიუმის (Mg) შემცველობაზე. გაკეთებულია დასკვნა: *Spirulina platensis*-ის მკვებაზე გარემოში Cr(VI)-ის ჩატვირთვისას აღნიშნული ქიმიური ელემენტების კონცენტრაცია შემცირებულია მათ იმ მნიშვნელობასთან შედარებით, როდესაც იგივე მკვებაზე გარემოში ჩატვირთულია Cr(III).

ავტორი საჭიროდ თვლის თავდაპირველად წარმოადგინოს უაღრესად მოკლე მიმოხილვა *Spirulina platensis*-ის რაობისა და ქიმიურ ელემენტებთან მისი დამოკიდებულების შესახებ.

ცნობილია, რომ აღნიშნული წყალმცენარე მრავალმხრივ გამოყენებას პოულობს ფარმაცოლოგიაში, მედიცინასა და სოფლის მეურნეობაში როგორც სამკურნალო საშუალება, რომელიც იოლად ასათვისებელია ძუძუმწოვართა ორგანიზმის მიერ. მისი ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი თვისებაა ცოცხალ ორგანიზმებში ნივთიერებათა ცვლის მოწესრიგება. განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს საკვლევი ციანობაქტერიის დამოკიდებულება როგორც მიკრო, ასევე – მაკროელემენტებთან, რაშიც ვრწმუნდებით იმ უამრავი გამოკვლევით და გამოქვეყნებული მასალით, რაც უხვადაა წარმოდგენილი სამეცნიერო ლიტერატურაში. მოკლედ შევხები ზოგიერთ მათგანს.

მიკროელემენტებით გამდიდრებული *Spirulina platensis*-ის ბიომასის მიღება წარმოდგენილია შრომაში [1], სადაც აღნიშნულია, რომ დასახელებული ციანობაქტერია განიხილება იმ მიკროორგანიზმად, რომლის გაჯერება ვიტამინებით, ცხიმოვანი მჟავებით, ბეტა-კაროტინით, ამინომჟავებით და ა.შ. გამოიყენება ადამიანისა და ცხოველთა საკვების მნიშვნელოვან დანამატად.

შრომაში [2] შესწავლილია და შედარებულია მიკროელემენტების: Fe-ის, Cu-ის, Zn-ისა და Mo-ის შემცველობა წყალმცენარეებში *Spirulina platensis* და *Clorella* და დასმულია საკითხი ადამიანის, აგრეთვე, ცხოველთა საკვების განვითარების პერსპექტივების შესახებ. წყალმცენარეთა გაზრდა შესრულდა Zarrouk გარემოში, რომელიც ბევრ ქიმიურ ელემენტს შეიცავს რეაქტივების ფორმით, მაგალითად,

$K_2Cr_2(SO_4)_4$ -ის, $ZnSO_4$ -ის,, $CuSO_4$ -ისა და $MgSO_4$ -ის სხვადასხვა რაოდენობის წყალთან ნაერთის სახით. მიკროელემენტების შემცველობა დასახელებულ წყალმცენარეებში შესწავლილია ატომური აბსორბციული სპექტრომეტრიის (Flame and Electrothermal) ტექნიკის გამოყენებით.

შრომაში [3] აღნიშნულია, რომ მცენარეთა მეტაბოლურ პროცესებსა და ფოტოსინთეზში გარკვეულ ცვლილებებს იწვევს ურთიერთქმედება ისეთ მძიმე ლითონებთან, როგორცაა Zn, Cd, Pb, Cr, Fe, Mn, Mg და სხვები. უნდა ითქვას, რომ თუთია (Zn) წარმოადგენს აუცილებელ მიკროელემენტს მცენარეთა უჯრედებში მიმდინარე ფიზიოლოგიური პროცესებისათვის, რომლებშიც ის ხშირად თამაშობს კატალიზატორის როლს. სასოფლო-სამეურნეო ნიადაგებში თუთია (Zn) დგას მეორე ადგილზე ყველაზე დიდი რაოდენობის ქიმიური ელემენტის – რკინის (Fe) შემდეგ. ერთი ჯგუფი მძიმე ლითონებისა – Zn, Mn და Mg – პასუხისმგებელია მცენარეებში მრავალი ფიზიოლოგიური პროცესის მიმდინარეობაზე და მათმა მაღალმა კონცენტრაციამ შეიძლება გამოიწვიოს მცენარეთა ზრდის შეჩერება. არსებობს სხვა ჯგუფი ქიმიური ელემენტებისა – Cd, Pb და Hg, რომელთა მცირე რაოდენობაც კი საკმარისია მცენარეებში ფიზიოლოგიური პროცესების შესაჩერებლად. აღნიშნულ გამოკვლევებში მცენარის ამპლუაში განხილულია და ექსპერიმენტები ჩატარებულია Zarrouk გარემოში 25 °C ტემპერატურის პირობებში გაზრდილი ციანობაქტერიის *Spirulina platensis* ბიომასაზე.

შრომაში [4] გამახვილებულია ყურადღება იმ ფაქტებზე, რომ *Spirulina platensis*-ის გამოყენება შესაძლებელია კვების ინდუსტრიაში, ასევე კოსმეტიკაშიც, რადგან ის შეიცავს ბევრ ქიმიურ ელემენტს. ის არის ანტიკანცეროგენული, ანტიმიკრობული, ანტიოქსიდანტი და ამავე დროს – იმუნოსტიმულატორი ნივთიერება.

ბევრ სამეცნიერო შრომაში წარმოდგენილია მონაცემები სხვადასხვა პირობებში გაზრდილი *Spirulina platensis*-ის ბიომასაში ცოცხალი ორგანიზმების არსებობისათვის მეტად საჭირო ქიმიური ელემენტების შემცველობის შესახებ. მაგალითად, შრომაში [5] აღნიშნულია, რომ EL Khadra ტბის წყალში გაზრდილი *Spirulina platensis*-ის ბიომასა, მთელ რიგ სხვა ქიმიურ ელემენტებთან ერთად, შეიცავს: 16 ppm Zn, 1 ppm Cu, 0.04 ppm Mg და 0.9 ppm Cr.

შრომებში [6, 7] ინსტრუმენტული ნეიტრონული აქტივაციური ანალიზის მეთოდის გამოყენებით *Spirulina platensis*-ის მშრალ ბიომასაში შესწავლილია ქიმიური ელემენტების: Zn-ის, Mg-ისა და Cu-ის შემცველობა. ნეიტრონების წყაროდ გამოყენებული იყო ე. ანდრონიკაშვილის სახ. ფიზიკის ინსტიტუტში მოქმედი ნეიტრონული გენერატორი, ვერტიკალურ არხში ნაკადით $2.3 \cdot 10^6$ ნეიტრონი / სმ² წმ.

Spirulina platensis-ის მიერ Cr(III)-ის შთანთქმის პროცესების მექანიზმის შესწავლა მოცემულია შრომაში [8].

შრომაში [9] დიდი ყურადღება ეთმობა საკითხს ქიმიური ელემენტის ქრომის (Cr) ციანობაქტერიასთან *Spirulina platensis* ურთიერთქმედების შესახებ. გამოყენებულია მისი ორი ყველაზე მდგრადი ნაერთი, შესაბამისად, Cr(III)-ისა და Cr(VI)-ის შემცველობით. აღნიშნულია, რომ მათაგან უფრო გავრცელებულია Cr(III). რაც შეეხება Cr(VI)-ს, ის წარმოადგენს ქრომის ტოქსიკურ ფორმას, რომელიც ადვილად აღწევს ცოცხალ უჯრედში და იწვევს კანცეროგენულ დარღვევებს.

წინამდებარე კვლევის მიზანია შესწავლილ იქნას ციანობაქტერიის *Spirulina platensis* მკვებავ Zarrouk-გარემოში ჩატვირთული Cr-ის ზეგავლენა აღნიშნული წყალმცენარის მშრალ ბიომასაში არსებული ქიმიური ელემენტების – Zn-ის, Cu-ისა და

Mg-ის შემცველობაზე და ჩატარდეს შესაბამის გრაფიკულ გამოსახულებათა ანალიზი, აგრეთვე, შესწავლილ იქნას საკითხი მკვებავ გარემოში ჩატვირთული Cr-ის ორი (Cr(III)-ისა და Cr(VI)-ის) ნაერთის გავლენის შესახებ აღნიშნული ქიმიური ელემენტების შემცველობაზე.

ე. ანდრონიკაშვილის სახ. ფიზიკის ინსტიტუტში კვლევები ჩატარდა IPPAS B-256 ტიპის ლურჯ-მწვანე წყალმცენარის *Spirulina platensis*-ის ბიომასის საშუალებით, რომელიც მიღებულ იქნა რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის კ. ა. ტიმირიაზევის სახ. მცენარეთა ფიზიოლოგიის ინსტიტუტიდან. მუდმივად იყო დაცული ექსპერიმენტის შემდეგი პირობები: pH > 8, 3500 ლქ განათება, 30 – 34 °C ტემპერატურა და უწყვეტი ბარბატირება. აგრეთვე ხორციელდებოდა მიკროსკოპული კონტროლი. ამ უკანასკნელმა დაამტკიცა, რომ *Spirulina platensis*-ის შესწავლილი უჯრედები ციტოლოგიურად არ განსხვავდებოდა საკონტროლოსაგან.

Spirulina platensis-ის მკვებავ Zarrouk-გარემოში Cr(III) ჩატვირთულ იქნა ძმარმჯავა ქრომის, Cr(VI) კი – კალიუმის ბიქრომატის სახით. გაზომვებში ვსარგებლობდით ატომური აბსორბციული სპექტრომეტრის მეთოდით. მიღებული შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1.

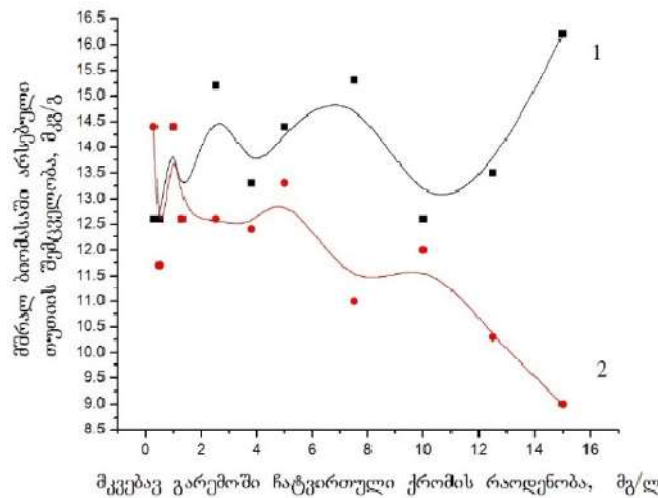
ცხრილი 1. ციანობაქტერიის *Spirulina platensis*-ის მშრალი ბიომასის შემადგენლობაში არსებული ქიმიური ელემენტების შემცველობა (მკგ / გ), როდესაც მკვებავ გარემოში ერთნაირი რაოდენობითაა (მგ / ლ) ჩატვირთული Cr (III) და Cr(VI).

ნიმუში	მკვებავ გარემოში ჩატვირთული Cr-ის რაოდენობა	მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(III)			მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(VI)		
		Zn	Cu	Mg	Zn	Cu	Mg
1	15.0	16.2	16.4	2210	9.0	6.0	2345
2	12.5	13.5	8.6	1694	10.8	7.1	1144
3	10.0	12.6	9.1	2088	12.0	9.4	1538
4	7.5	15.3	8.0	2250	11.0	4.6	1163
5	5.0	14.4	8.7	1772	13.3	6.9	1455
6	3.8	13.3	7.1	1830	12.4	6.4	1634
7	2.5	15.2	8.6	1380	12.6	6.7	1448
8	1.3	12.6	9.6	–	12.6	6.8	1946
9	1.0	14.4	7.7	1698	14.4	6.0	1551
10	0.5	12.6	8.2	2234	11.7	6.8	1243
11	0.3	12.6	9.4	2526	14.4	6.2	894

შენიშვნა. Mg-ის შემცველობის მნიშვნელობა მე-8 ნიმუშისათვის ერთ შემთხვევაში არ გვაქვს ტექნიკურ მიზეზთა გამო.

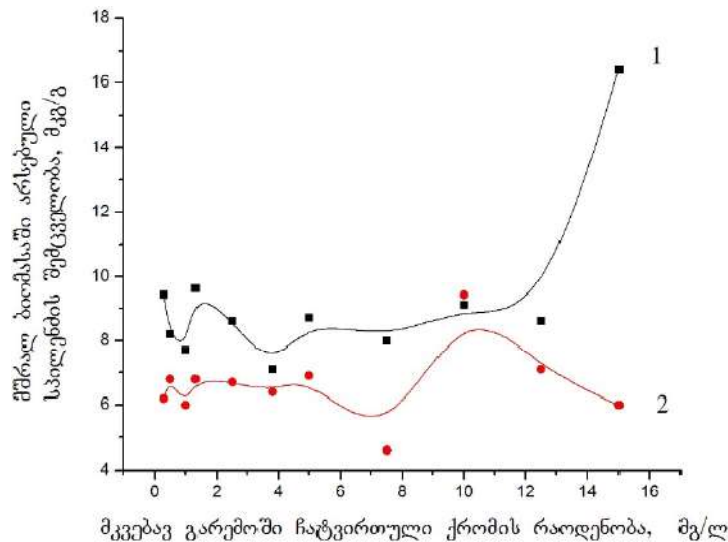
როცა მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(III), თითოეული ქიმიური ელემენტისათვის საკონტროლო რაოდენობები შემდეგია (მკგ / გ): თუთია – 13.1, სპილენძი – 2.73 და მაგნიუმი – 1624. Cr(VI)-ის შემთხვევაში ნორმის ასეთ მნიშვნელობებთან გვაქვს საქმე: თუთია – 12.1, სპილენძი – 4.4 და მაგნიუმი – 1804.

თვალსაჩინოებისათვის საჭიროდ იქნა ჩათვლილი ქრომის ორივე ნაერთისათვის გრაფიკული სახით წარმოდგენილიყო თოთოეული ქიმიური ელემენტის შემცველობის მნიშვნელობათა შედარება.



სურათი 1. მრული 1 შეესაბამება თუთიის შემცველობას *Spirulina platensis*-ის მშრალ ბიომასაში, როდესაც მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(III). მრული 2 შეესაბამება მდგომარეობას, როდესაც მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(VI).

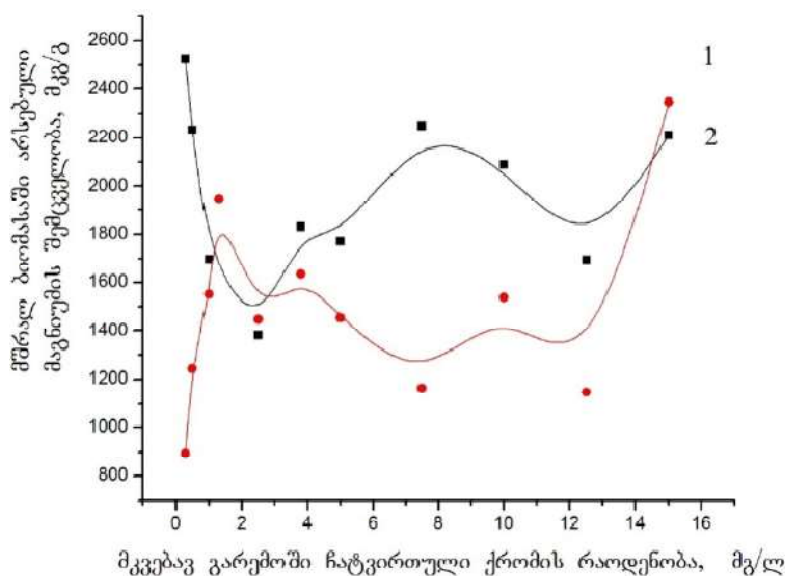
როგორც **სურათიდან 1** ჩანს, *Spirulina platensis*-ის მშრალ ბიომასაში თითქმის ყველა ნიმუშისათვის თუთიის რაოდენობა Cr(III)-ის ჩატვირთვისას არის ბევრად მეტი, ვიდრე იგივე გარემოში Cr(VI)-ის ჩატვირთვისას.



სურათი 2. მრული 1 შეესაბამება სპილენძის შემცველობას *Spirulina platensis*-ის მშრალ ბიომასაში, როდესაც მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(III). მრული 2 შეესაბამება მდგომარეობას, როდესაც მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(VI).

როგორც **სურათიდან 2** ჩანს, სპილენძის ქცევის თავისებურების შესწავლისას, ძირითადად, მეორდება იგივე მდგომარეობა, როგორც გვქონდა თუთიის შემთხვევაში:

Spirulina platensis-ის მშრალ ბიომასაში ყველა ნიმუშისათვის სპილენძის რაოდენობა Cr(III)-ის ჩატვირთვისას არის უფრო მეტი, ვიდრე იმავე გარემოში Cr(VI)-ის ჩატვირთვისას.



სურათი 3. მრუდი 1 შეესაბამება მაგნიუმის შემცველობას *Spirulina platensis*-ის მშრალ ბიომასაში, როდესაც მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(III). მრუდი 2 შეესაბამება მდგომარეობას, როდესაც მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(VI).

როგორც **სურათიდან 3** ჩანს, ქრომის ორივე ნაერთისათვის მაგნიუმის შემცველობის მნიშვნელობათა შორის განსხვავება აშკარად შესამჩნევია ნიმუშებს 4 – 15 შორის. ამავე დროს, მაგნიუმის უფრო მეტი რაოდენობაა შესამჩნევი საწყისი ნიმუშებისათვისაც, როდესაც მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(III).

დასკვნის სახით შეგვიძლია ვთქვათ, რომ *Spirulina platensis*-ის მკვებავ Zarrouk-გარემოში Cr(VI)-ის ჩატვირთვისას თუთიის (Zn), სპილენძისა (Cu) და მაგნიუმის (Mg) რაოდენობები შემცირებულია მათ მნიშვნელობებთან შედარებით, იმ შემთხვევაში, როდესაც იგივე მკვებავ გარემოში ჩატვირთულია Cr(III).

ავტორი სასიამოვნო მოვალეობად თვლის, რომ მადლობა გადაუხადოს კვლევითი ჯგუფის ხელმძღვანელს ა. ი. ბელოკობილსკის, აგრეთვე, ჯგუფის წევრებს: ე. გინტურსა და ა. ხიზანიშვილს, რომლებთან ერთადაც მონაწილეობდა ზემოთ აღნიშნული ექსპერიმენტებში, ხოლო ა. რჩელიშვილს – ატომური აბსორბციული სპექტრომეტრის მეთოდით მიღებული შედეგების წარმოდგენისათვის.

დამოწმებანი

1. Н. А. Пронина, Ю. И. Ковшова, В. В. Попова, Л. Н. Цоглин. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения, 2001, 5, 1999-2001.
2. S. Molnar, A. Kiss, D. Virag, P. Forgo. Chem. Eng. & Proc. Technol., 2013, 4, 7, 2157-2160.

3. R. Ranjani, S. Adams, S. D. S. Murthy. Res. J. Pharmaceut. Biol. & Chem. Sci., 2014, 5, 2, 1039- 1044.
4. S. Marzieh Hosseini, S. Shahbazizadeh, K. Khosravi–Darani, M. Reza Mozafari. Curr. Nutr. & Food Sci., 2013, 9, 3, 189-193.
5. M. S. Aly, A. S. Gad. J. Am. Sci., 2010, 6, 10, 1283-1291.
6. N. Kuchava, E. Ginturi. Bull. Georg. Acad. Sci., 2006, 173, 1.
7. N. Kuchava, E. Ginturi, V. Kintsurashvili. Bull. Georg. Acad. Sci, 2003 168, 2.
8. Zh.-Y. Li, S.-Y. Guo, L. Li. J. Food Eng., 2006, 75, 1, 129- 136.
9. ნ. კუჭავა. საქ. მეცნ. ეროვ. აკად. მაცნე (ქიმ. სერ.), 2017, 42, 1, 84- 87.

**Pb(II) და Cu(II) ლითონთა ბინარული სისტემის ბავლენა
ციანობაქტერიის *Spirulina platensis* ინტაქტურ უჯრედებზე**

ე. ლელაღუტაშვილი, ნ. ბაღდავაძე, ა. რჩელიშვილი

ე. ანდრონიკაშვილის სახ. ფიზიკის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო

მიღებულია 2017 წლის 7 დეკემბერს

ანოტაცია

შესწავლილ იქნა ციანობაქტერიის (წყალმცენარე) *Spirulina platensis* ინტაქტურ უჯრედებზე Pb(II) და Cu(II) ლითონთა იონების გავლენა *in vitro* და Pb(II) იონების აკუმულაციის უნარი სპილენძის იონების თანაობისას და მის გარეშე, როდესაც საკვები გარემო დატვირთულია აღნიშნული იონებით *in vivo*. ნაჩვენებია, რომ ტყვიისა და სპილენძის ბინარული სისტემის მოქმედება თავისი ეფექტურობით განსხვავდება მხოლოდ ტყვიის გავლენისაგან *Spirulina platensis*-ზე, რაც მქლავნდება როგორც მშრალი მასის წონის, ისე – pH-ის ცვლილებით. ამასთან, სპილენძის იონები ხელს უწყობს ტყვიის იონების შეთვისებას *Spirulina platensis*-ის მიერ.

ლითონთა იონების ტოქსიკოფარმაკოლოგიური და ბიოტონური მოქმედება ორგანიზმზე დიდადაა დამოკიდებული მათი ურთიერთგავლენის მექანიზმებზე, რომელებიც დღემდე უცნობია. ამაზე მეტყველებს თანამედროვე ეპიდემიოლოგიური გამოკვლევებიც. წყვილური გავლენა განსაკუთრებით ეფექტურია პარკინსონის დაავადებისას. ლითონთა ურთიერთგავლენა დიდ როლს თამაშობს დნმ-ის რეპლიკაციის და ტრანსკრიფციის პროცესებში, გენურ მუტაციაში, სენსორულ ჰიბრიდიზაციაში და ა.შ. მძიმე ლითონების ურთიერთგავლენა ბაქტერიებზე შემოქმედებისას უმთავრესია მეტაბოლური დეტოქსიკაციისას. ზოგადად კი, ურთიერთკონკურენცია აქტიური ცენტრების დასაკავებლად, როგორც უჯრედოვან, ისე – მოლეკულურ დონეზე ხდება მრავალი პათოლოგიის მიზეზი. მიუხედავად იმისა, რომ ლითონთა იონების ურთიერთქმედება სხვადასხვა ბიოსისტემებთან კარგადაა ცნობილი და ბევრია მძიმე ლითონთა ბიოაკუმულაციისადმი მიძღვნილი ლიტერატურა [1 – 4], მათი აკუმულაციის და ბიოსორბციის მექანიზმები უცნობია, განსაკუთრებით მაშინ, როდესაც რამდენიმე ელემენტი ერთდროულად მოქმედებს.

კვლევის მიზანია ლითონთა წყვილების გავლენის შესწავლა აკუმულაციისა და აბსორბციაზე სისტემისათვის უჯრედ–საკვები გარემო. ბიოლოგიური მოდელის სახით გამოყენებულია ციანობაქტერია (წყალმცენარე) *Spirulina platensis*. მისი შერჩევა, ერთი მხრივ, განპირობებულია იმით, რომ ესაა ცილოვანი, ვიტამინებისა და მინერალების შემცველი უნიკალური ობიექტი, რომელიც მთელ რიგ სამკურნალო პრეპარატებში გამოიყენება, ხოლო, მეორე მხრივ, მისი პლასტიკურობით, რაც იძლევა საშუალებას ვმართოთ ბიომასის ხარისხი კულტივირების პირობების მიზანმიმართული ცვლილებების გზით.

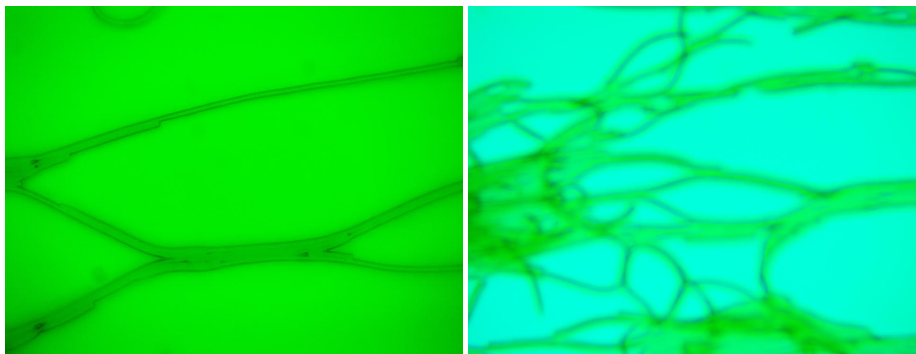
მოცემულ კვლევაში შესწავლილია ციანობაქტერია (წყალმცენარე) *Spirulina platensis*-ის ინტაქტურ უჯრედებზე ლითონთა იონების Pb(II)-ისა და Cu(II)-ის გავლენა *in vitro* ულტრაიისფერი-ხილული სინათლის სპექტროსკოპიის მეთოდით და Pb(II)-ის იონების აკუმულაციის უნარი სპილენძის იონების თანაობისას და მის გარეშე, როდესაც საკვები გარემო დატვირთულია აღნიშნული იონებით *in vivo*.

ექსპერიმენტები ტარდებოდა ლუმინესცენტური მუდმივი განათების რეჟიმში უწყვეტი ბარბატაცირებით და +32 °C ტემპერატურაზე. წყალმცენარის კულტივირება წარმოებდა Zarrouk-ის [5] მკვებავ გარემოში (pH = 9.3). შერჩეულ იქნა 3 მენზურა. მენზურაში 1, როგორც საკონტროლოში, ხდებოდა 200 მლ *Spirulina platensis*-ის სუსპენზიის კულტივირება ყოველგვარი დანამატის გარეშე. მენზურაში 2 *Spirulina platensis*-ის იგივე მოცულობის სუსპენზიას კულტივირების დასაწყისში პირველ ეტაპზე ემატებოდა ტყვია კონცენტრაციით 0.4 მგ / ლ, ხოლო მენზურაში 3 იგივე სუსპენზიას კულტივირების დასაწყისში ერთდროულად ემატებოდა ტყვია და სპილენძი კონცენტრაციებით, შესაბამისად, 0.4 და 0.13 მგ / ლ.

შემდგომში კონცენტრაციები იზრდებოდა. მეორე კვირაში მენზურაში 2 ემატებოდა მხოლოდ ტყვია 0.6 მგ / ლ და მენზურაში 3 – ერთდროულად-ტყვია 0.6 მგ / ლ და სპილენძი 0.2 მგ / ლ. მომდევნო კვირებში გრძელდებოდა იგივე პროცესი: მენზურაში 2 ტყვიის რაოდენობას ემატებოდა, შესაბამისად, 4.14, 10.35 და 20.70 მგ / ლ, ხოლო მენზურაში 3 ერთდროულად ტყვიის რაოდენობას – 4.14, 10,35 და 20.70 მგ / ლ და სპილენძისა – 0.64, 1.24 და 3.20 მგ / ლ. ნიმუშების აღება ხდებოდა 6 დღის შემდეგ (სტაციონარულ ფაზაში) კონცენტრაციების მორიგი მატებისას.

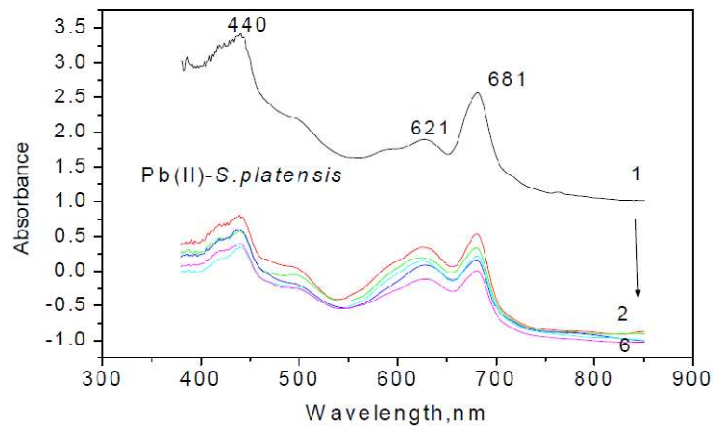
უჯრედების ზრდა განისაზღვრებოდა ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვით 560 ნმ ტალღის სიგრძეზე. ბიომასის ცვლილების დინამიკის დასადგენად, აგრეთვე, იზომებოდა მშრალი მასის წონა თითოეული ექსპერიმენტის დასრულებით. შთანთქმის სპექტრების ჩაწერა *Spirulina platensis*-ის ინტაქტურ უჯრედებზე ტყვიის და სპილენძის იონების გავლენის შესასწავლად განხორციელდა 380 – 850 ნმ ტალღის სიგრძეზე ინტერვალში ულტრაიისფერი-ხილული სინათლის სპექტრომეტრზე Cintra 10e (მონაცემთა ინტერვალი: 1.254, სკანირების სიჩქარე: 150).

ლითონების კონცენტრაცია დგინდებოდა ატომურ-ემისიური ანალიზით, Analyst-900' (Perkin Elmer) ხელსაწყოს გამოყენებით ტალღის სიგრძეებზე $\lambda_{Cu} = 324.75$ და $\lambda_{Pb} = 283.3$ ნმ, შესაბამისად. რიცხვითი მნიშვნელობები განისაზღვრებოდა, როგორც სამი დამოუკიდებელი გაზომვის შედეგიდან საშუალო. სტანდარტული გადახრა არ აღემატებოდა 9 %-ს.

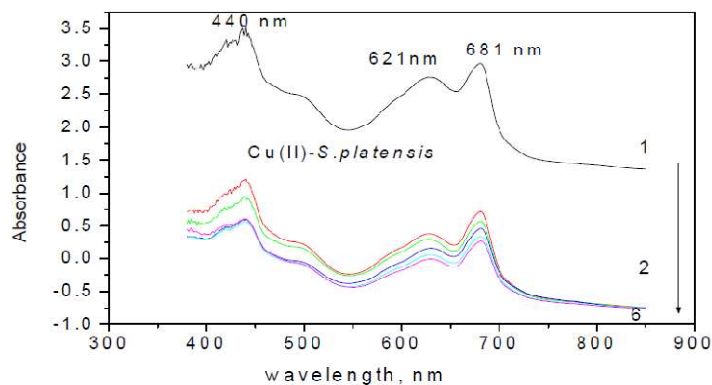


სურათი 1. *Spirulina platensis*-ის მიკროსკოპული გამოსახულებები.

სურათზე 1 წარმოდგენილია *Spirulina platensis*-ის ის მიკროსკოპული გამოსახულებები, რომლებზეც განხორციელდა კვლევები (გადაღებულია Omax AC 100–240 V ტრინოკულარული მიკროსკოპით).



სურათი 2. *Spirulina platensis*-ის შთანთქმის სპექტრი (1) და Cu(II)-ის კონცენტრაციის გავლენა *Spirulina platensis*-ის მიერ შთანთქმის ინტენსივობაზე: $[C_{Cu}] \rightarrow (1 \rightarrow 6) \rightarrow 0 - 6$ მლ / მოლი (2).



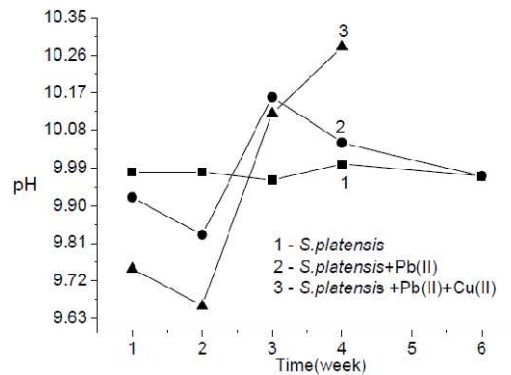
სურათი 3. *Spirulina platensis*-ის შთანთქმის სპექტრი (1) და Pb(II)-ის კონცენტრაციის გავლენა *Spirulina platensis*-ის მიერ შთანთქმის ინტენსივობაზე: $[C_{Pb}] \rightarrow (1 \rightarrow 6) \rightarrow 0 - 6$ მლ / მოლი (2).

სურათებზე 2 და 3 წარმოდგენილია *Spirulina platensis*-ის შთანთქმის სპექტრი ტალღის სიგრძეთა დიაპაზონში 380 – 850 ნმ (მრუდი 1). აბსცისათა ღერძზე გადაზომილია ტალღის სიგრძე, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – შთანთქმის ინტენსივობა. როგორც სურათიდან ჩანს, შთანთქმის ინტენსივობის მაქსიმუმი დაიმზირება 440, 500, 621 და 681 ნმ სიგრძის ტალღებისათვის. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ეს ინტენსივობები შეესაბამება კაროტინოიდებს, *Spirulina platensis*-ის ძირითად ცილას – ფიკოციანინს და ქლოროფილს. ამავე სპექტრებზე ნაჩვენებია *Spirulina platensis*-ის უჯრედებზე სპილენძისა და ტყვიის იონების გავლენა. როგორც სურათებიდან ჩანს, ორივე იონის დამატებით მცირდება შთანთქმის ინტენსივობა 440, 621 და 681 ნმ სიგრძის ტალღებისათვის. ეს ცვლილება მკაფიოა ორივე ლითონისათვის საწყისი კონცენტრაციის მატებისას. ლითონის იონების შემდგომი დამატება კვლავ იწვევს შთანთქმის ინტენსივობის შემცირებას, თუმცა ასევე მკვეთრ ცვლილებას არა აქვს

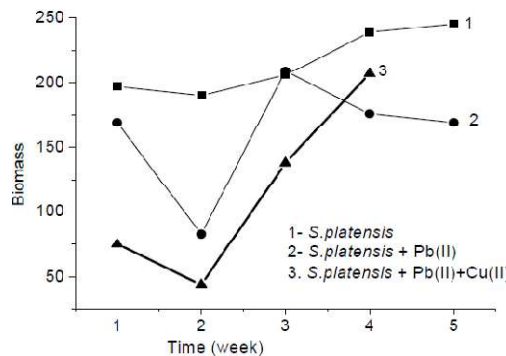
ადგილი. ანალოგიური შედეგები იქნა მიღებული ჩვენ მიერ Cr(III)-ისა და Cr(VI)-ის *Spirulina platensis*-ზე გავლენის შესწავლისას ულტრაისფერი-ხილული სინათლის სპექტროსკოპიით [6]. თუ ერთმანეთს შევადარებთ ტყვიისა და სპილენძის შთანთქმის სპექტრებს, აშკარად დავინახავთ, რომ ტყვია უფრო ეფექტურად მოქმედებს *Spirulina platensis*-ზე, სპილენძთან შედარებით, როგორც 440 ნმ ტალღის სიგრძეზე, სადაც გაერთიანებულია ქლოროფილისა და კაროტინოიდების სპექტრები, ასევე 621 და 681 ნმ ტალღის სიგრძეებზე, რომლებიც შეესაბამება ფიკოციანსა და ქლოროფილს. თითოეული ექსპერიმენტი 3-ჯერ ჩატარდა. სტანდარტული ცდომილება არ აღემატებოდა 6 %-ს.

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ სხვადასხვა ქიმიურ ჯგუფებს შორის, რომლებსაც შეუძლიათ დაუკავშირდნენ ლითონთა იონები, წყალმცენარეების შემთხვევაში ყველაზე აქტიურია კარბოქსილისა და სულფატების ჯგუფები. აქედან გამომდინარე, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ტყვია უფრო აქტიურად უკავშირდება ამ ჯგუფებს, ვიდრე სპილენძი.

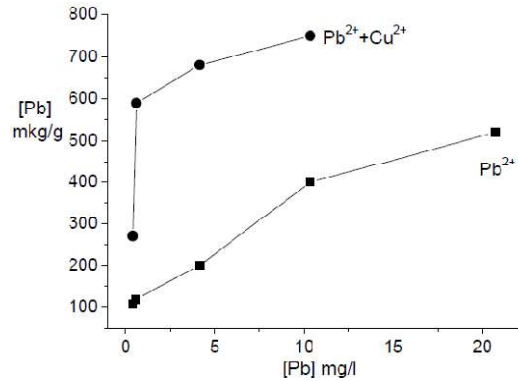
Spirulina platensis-ის ინტაქტური უჯრედების მიერ ლითონთა ბინარული სისტემის ბიოაკუმულაციის შეფასების მიზნით ჩატარებული ექსპერიმენტების შედეგები, როდესაც ლითონთა იონები შეყვანილი იქნა საკვებ გარემოში, ნაჩვენებია სურათებზე 4 – 6.



სურათი 4. *Spirulina platensis*-ის ლითონის გარეშე ზრდის პროცესში pH-ის მნიშვნელობები – კონტროლი (1); pH-ის ცვლილება ზრდის პროცესში საკვებ გარემოში სხვადასხვა კონცენტრაციით ტყვიისა (2) და ტყვია + სპილენძის (3) დამატებით.



სურათი 5. კონტროლი (1); *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილების დინამიკა ტყვიისა (2) და ტყვია + სპილენძის (3) სხვადასხვა კონცენტრაციით საკვები გარემოს დატვირთვისას.



სურათი 6. *Spirulina platensis*-ის მიერ Pb(II)-ისა და Pb(II) + Cu(II)-ის შეთვისება; აბსცისათა ღერძზე გადაზომილია ტყვიის კონცენტრაცია (მგ / ლ), ხოლო ორდინატთა ღერძზე – შეთვისებული იონების რაოდენობა (მკგ / გ).

კერძოდ, **სურათზე 4** ნაჩვენებია pH-ის ცვლილება *Spirulina platensis*-ის ზრდის პროცესში საკვებ გარემოში სხვადასხვა კონცენტრაციით ტყვიისა (მრუდი 2) და ტყვია + სპილენძის (მრუდი 3) დამატებით, ხოლო მრუდი 1 აჩვენებს pH-ის მნიშვნელობებს *Spirulina platensis*-ის ლითონების გარეშე ზრდისპროცესში. როგორც ამ სურათიდან ჩანს, ტყვიის იონების შეტანით საკვებ გარემოში pH-ის მნიშვნელობები საწყისი ორი კონცენტრაციისთვის მცირეა, კონტროლის pH-თან შედარებით, ხოლო ტყვიისა და სპილენძის ერთდროული შეტანისას კიდევ უფრო მცირდება. კონცენტრაციის მომდევნო მნიშვნელობისათვის როგორც ცალკე ტყვიის, ასევე – ტყვია + სპილენძის შეტანისას pH მატულობს, კონტროლთან შედარებით. ყველაზე მაღალი pH დაიმზირება ტყვია + სპილენძის კონცენტრაციის ისეთი მნიშვნელობისათვის, რომლის მომდევნო მნიშვნელობაზეც ადგილი აქვს ავტოლიზს.

სურათზე 5 ნაჩვენებია *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილების დინამიკა ტყვიისა (2) და ტყვია + სპილენძის (3) სხვადასხვა კონცენტრაციით საკვები გარემოს დატვირთვისას. როგორც ნახაზიდან ჩანს, *Spirulina platensis*-ის ინტაქტური უჯრედების ბიომასასთან შედარებით, საკვები გარემოს ტყვიითა და ერთდროულად ტყვია + სპილენძით დატვირთვისას პირველი ორი კვირის შემდეგ აღებული უჯრედებისათვის ბიომასა მცირდება. მესამე კვირას კონცენტრაციების მატებისას ადგილი აქვს ბიომასის ზრდას. მეოთხე და მეხუთე კვირებში დამატებული ტყვია კვლავ ამცირებს ციანობაქტერიის ბიომასას. ანალოგიური ეფექტია ტყვია + სპილენძის შემთხვევაშიც. თუმცა მეხუთე კვირას ორივე ტიპის იონის ერთდროულმა დამატებამ ავტოლიზი გამოიწვია.

სურათზე 6 ნაჩვენებია *Spirulina platensis*-ის მიერ Pb(II)-ისა და Pb(II) + Cu(II)-ის შეთვისება, როდესაც საკვები გარემო დატვირთულ იქნა აღნიშნულ ლითონთა იონებით. აბსცისათა ღერძზე გადაზომილია ტყვიის კონცენტრაცია (მგ / ლ), ხოლო ორდინატთა ღერძზე – შეთვისებული იონების რაოდენობა (მკგ / გ). როგორც სურათიდან ჩანს სპილენძის იონები ხელს უწყობს ტყვიის იონების აკუმულაციას *Spirulina platensis*-ის მიერ. ლეტალური დოზა სპილენძის და ტყვიის ერთდროული მოქმედებისას, როდესაც უჯრედების ავტოლიზი სრულია, აღმოჩნდა: ტყვია 20.7 მგ / ლ + სპილენძი 3.2 მგ / ლ. ეს ხდება მაშინ, როდესაც იგივე კონცენტრაციის მხოლოდ ტყვიის (სპილენძის გარეშე) დამატება ავტოლიზს არ იწვევს.

ამრიგად, მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ლითონთა ბინარული სისტემის – ტყვია და სპილენძი – მოქმედება თავისი ეფექტურობით განსხვავდება მხოლოდ ტყვიის გავლენისაგან *Spirulina platensis*-ზე, რაც მჟღავნდება როგორც მშრალი წონის, ისე – pH-ის ცვლილებაში. ამასთან ერთად, სპილენძის იონები ხელს უწყობს ტყვიის იონების შეთვისებას *Spirulina platensis*-ის მიერ.

დამოწმებანი

1. M. V. Frontasyeva, S. S. Pavlov , L. M. Mosulishvili, E. I. Kirkesali, E. I. Ginturi, N. E. Kuchava. Eco. Chem. & Eng., 2009, 16, 3, 276-285.
2. A. I. Belokobylsky, E. I. Ginturi, N. E. Kuchava, E. I. Kirkesali, L. M. Mosulishvili, M. V. Frontasyeva, S. S. Pavlov, N. G. Aksenova. J. Radioanal. & Nucl. Chem., 2004, 259, 1, 65-68.
3. R. Vannela , S. K. Verma . Biotechnol. Prog., 2006, 22, 5, 1282-1293.
4. T. R. Soeprowati, R. Hariyati. Am. J. Bio Sci., 2014, 2, 4, 165-170.
5. G. Zarnouk. Doctoral Thesis, 1966, Paris, Fact. Sci. Univ. Paris, 146 pp.
6. E. Gelagutashvili, N. Bagdavadze, A. Rcheulishvili. Bio. Phys., 2017, Cornell Univ., arXiv: 1922850 Physics.

წყლის ზედაპირზე ტალღების გავრცელების
ჯგუფური სიჩქარის შესახებ

მ. ჩიხლაძე, ი. ქანთარია, ლ. ჩხარტიშვილი

საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
chixladze_manana@mail.ru
kantariailia@gmail.com
chkharti2003@yahoo.com

მიღებულია 2017 წლის 14 დეკემბერს

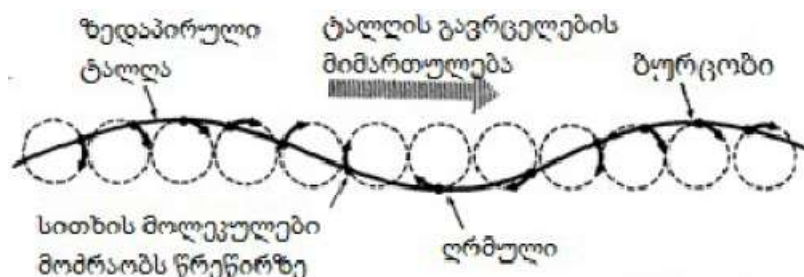
ანოტაცია

მიღებულია სითხის თავისუფალ ზედაპირზე ტალღათა ჯგუფის გავრცელების სიჩქარის ჯგუფურ ტალღის სიგრძეზე დამოკიდებულება ანალიზური სახით. ეს თეორიული შედეგი ექსპერიმენტულად არის შემოწმებული წყლის ზედაპირზე ტალღების გავრცელების ჯგუფური სიჩქარის გაზომვით რხევათა დაბალსიხშირულ დიაპაზონში: 30 – 60 ჰც.

1. შესავალი

წყალსატევების ზედაპირზე წარმოქმნილი ტალღები წარმოადგენენ იმ გავრცელებულ მაგალითს, რომელსაც ყველაზე უფრო ხშირად მოიხმობენ ტალღური მოძრაობის ბუნების თვალსაჩინოდ დახასიათებისათვის.

საზოგადოდ, ზედაპირული ტალღები აღიძვრება, თუ გარეშე ზემოქმედების შედეგად წონასწორობის მდგომარეობიდან გამოდის რაიმე სითხის თავისუფალი ზედაპირი ანდა ორი არაშერევადი სითხის გამყოფი საზღვარი. ამ დროს თხელი ზედაპირული ფენის თითოეული მოლეკულა ბრუნავს ზედაპირის მართობ სიბრტყეში წრეწირზე, რომლის რადიუსიც სიღრმეში სწრაფად მცირდება. ამიტომ ითვლება, რომ ზედაპირული ტალღების ენერგია პრაქტიკულად სრულადაა თავმოყრილი უშუალოდ ზედაპირის მახლობლობაში. რხევები ტალღის წყაროს რხევათა ამპლიტუდის რიგის სიღრმეზე თუ შეაღწევენ სითხეში.



სურათი 1. სითხის ზედაპირზე ტალღების გავრცელება.

ტალღების გავრცელებისას სითხის ზედაპირზე მონაცვლეობენ ბურცობები (მაქსიმუმები) და ღრმულები (მინიმუმები) (სურათი 1), ხოლო თავად სითხე ძირითადად „ადგილზე რჩება“. თუმცა, ძნელად კუმშვადობის გამო, ღრმულის ფორმირების დროს სითხის გარკვეული რაოდენობა მაინც გადაადგილდება მისი კიდებისაკენ. ასე რომ, ზედაპირული ტალღის გავრცელებას გარდა ენერჯის გადატანისა, თან სდევს მასის გადატანაც. ამიტომ ის არც წმინდად გრძივია და არც წმინდად განივი, არამედ – გრძივი და განივი ტალღების კომბინაციას წარმოადგენს.



სურათი 2. წყლის ზედაპირის მახლობლად მის მართობულად ბურთულის რხევით გენერირებული წრიული ტალღების გამოსახულება ეკრანზე.

თუ ერთგვაროვანი სითხის ზედაპირის რაიმე წერტილს პერიოდულად გადაეცემა იმპულსი, მაგალითად, ზედაპირის მართობულად მერხევი ბურთულა პერიოდულად ეხება სითხეს, მაშინ სითხის ზედაპირზე ვრცელდება წრიული ფორმის ტალღები (სურათი 2). ითვლება, რომ წყალსატევი არის „უსასრულო სიღრმის“ და „უსასრულო ფართობის“, თუ რხევითი შემფოთება პრაქტიკულად ვერ აღწევს ფსკერამდე და ვერც ნაპირებიდან უკუცემული ტალღები ინტერფერირებენ პირველად ტალღასთან. ასეთ შემთხვევაში გარკვეული λ სიგრძის, ე.ი. მონოქრომატული, წრიული ზედაპირული ტალღების გავრცელების სიჩქარე ანუ ფაზური სიჩქარე v გამოითვლება ფორმულით:

$$v = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}}, \quad (1)$$

სადაც g , σ და ρ , შესაბამისად, აღნიშნავენ თავისუფალი ვარდნის აჩქარებას, სითხის ზედაპირული დაჭიმულობის კოეფიციენტსა და მის სიმკვრივეს.

სითხის ზედაპირის საწყის მდგომარეობაში დამაბრუნებელი ძალების ბუნების მიხედვით განასხვავებენ გრავიტაციულ და კაპილარულ ტალღებს, რომლებიც განპირობებულია, შესაბამისად, სიმძიმისა და ზედაპირული დაჭიმულობის ძალებით. ნათელია, რომ ფორმულაში (1) ფესვქვეშა ჯამის პირველი შესაკრები შეესაბამება გრავიტაციული, ხოლო მეორე – კაპილარული ეფექტების წვლილებს.

ფორმულიდან (1) ასევე გამომდინარეობს, რომ სითხის ზედაპირზე გავრცელებად ტალღებს ახასიათებს დისპერსია – ტალღის ფაზური სიჩქარე მის სიგრძეზეა დამოკიდებული.

ადვილად შეიძლება იმის ჩვენება, რომ ტალღის სიგრძისათვის

$$\lambda_{\min} = 2\pi \sqrt{\frac{\sigma}{g\rho}} \quad (2)$$

ფაზური სიჩქარე აღწევს თავის მინიმალურ მნიშვნელობას

$$v_{\min} = \sqrt[4]{\frac{4\sigma}{g\rho}}. \quad (3)$$

შევნიშნოთ, რომ სწორედ მინიმუმის წერტილში, $\lambda = \lambda_{\min}$, უტოლდება ერთმანეთს გრავიტაციული და კაპილარული ეფექტები. ამიტომ შედარებით მოკლე ტალღებისათვის, როდესაც $\lambda \ll \lambda_{\min}$, სითხის ზედაპირზე წარმოქმნილი ტალღები ძირითადად კაპილარული ბუნების იქნება და

$$v \approx \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}}, \quad (4)$$

ხოლო შედარებით გრძელი ტალღებისათვის, როდესაც $\lambda \gg \lambda_{\min}$, ძირითადად გრავიტაციული ბუნების – და შესაბამისად

$$v \approx \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}}. \quad (5)$$

ჩვეულებრივ, წყლის ზედაპირზე დამზერადი ტალღები არიან არა მონოქრომატული, არამედ წარმოადგენენ მათი წყაროს რხევათა სიხშირის შესაბამის ტალღათა ჯგუფს. ამდენად, როგორც აკადემიური, ისე გამოყენებითი თვალსაზრისით საინტერესოა სითხის ზედაპირზე გავრცელებადი ტალღების ჯგუფური სიჩქარის განსაზღვრა. წინამდებარე სტატიის მიზანია სწორედ სითხის ზედაპირზე გავრცელებადი ტალღების ჯგუფის სიჩქარის ტალღის ჯგუფურ სიგრძეზე დამოკიდებულების სახის დადგენა.

2. თეორეტიზება

თუ ტალღის ჯგუფური სიჩქარეა V , ხოლო ტალღაში რხევათა სიხშირე – ν , მაშინ რსევის პერიოდის განმავლობაში ტალღათა ჯგუფის ინტენსივობის მაქსიმუმი გადაადგილდება Λ მანძილზე,

$$\Lambda = \frac{V}{\nu}. \quad (6)$$

ესაა ე.წ. ტალღის ჯგუფური სიგრძე.

როდესაც ტალღათა ჯგუფის მიერ გადატანილი ენერგიის ძირითადი ნაწილი შეესაბამება ტალღის სიგრძის მნიშვნელობათა ისეთ დიაპაზონს $\Delta\lambda$ -ს, რომელიც საკმარისად ვიწროა ტალღის ჯგუფურ სიგრძესთან Λ -სთან შედარებით, $\Delta\lambda \ll \Lambda$, ანუ როდესაც ჯგუფი „ტალღურ პაკეტ“ წარმოადგენს, მაშინ ტალღის ჯგუფური სიჩქარის დამოკიდებულება მის ჯგუფურ სიგრძეზე, $V - \Lambda$, შეგვიძლია უშუალოდ დავადგინოთ მონოქრომატული ტალღის ფაზური სიჩქარის დისპერსიის კანონიდან, $\nu - \lambda$:

$$V = \left[\nu - \lambda \frac{d\nu}{d\lambda} \right]_{\lambda=\Lambda}. \quad (7)$$

ზოგად ფორმულაში (7) დისპერსიის (1) კანონის ჩასმით მივიღებთ სითხის ზედაპირზე გავრცელებადი ტალღების ჯგუფური სიჩქარის გამოსახულებას:

$$V = \frac{\frac{1}{2} \frac{g\Lambda}{2\pi} + \frac{3}{2} \frac{2\pi\sigma}{\rho\Lambda}}{\sqrt{\frac{g\Lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\Lambda}}} = \frac{\frac{g\Lambda}{4\pi} + \frac{3\pi\sigma}{\rho\Lambda}}{\sqrt{\frac{g\Lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\Lambda}}}. \quad (8)$$

ექსტრემუმის პირობიდან, $dV/d\Lambda = 0$, გამომდინარეობს ის ბიკვადრატული განტოლება

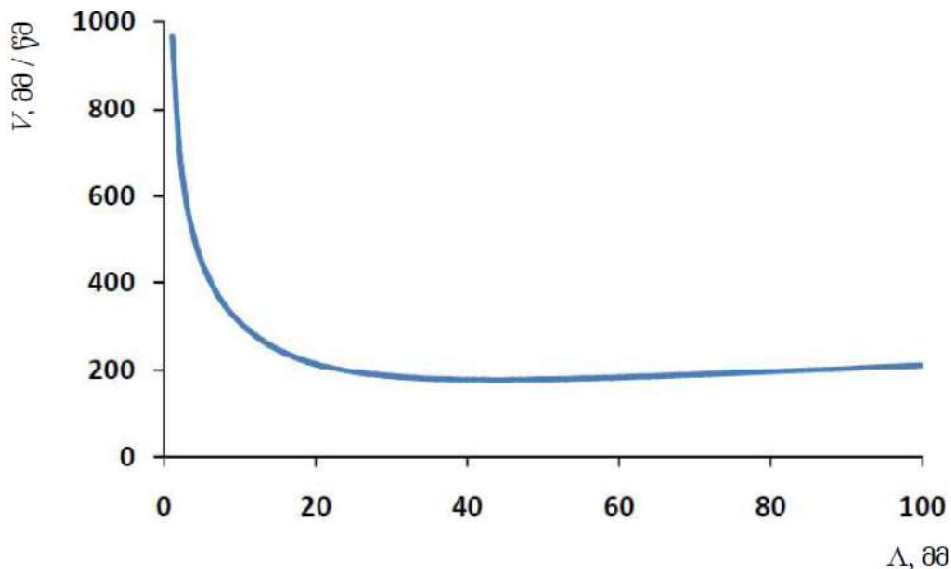
$$\Lambda^4 - \frac{24\pi^2\sigma}{g\rho}\Lambda^2 - \frac{48\pi^4\sigma^2}{g^2\rho^2} = 0, \quad (9)$$

რომელიც განსაზღვრავს ტალღის ჯგუფური სიგრძის (8) ფუნქციის ექსტრემუმების შესაბამის მნიშვნელობებს. ამ განტოლებას აქვს 2 ნამდვილი და 2 წარმოსახვითი ფესვი, და ნამდვილი ფესვებიდან 1 დადებითია და 1 – უარყოფითი. ცხადია, რომ ფიზიკური შინაარსი მხოლოდ ნამდვილ დადებით ფესვს აქვს. ის მინიმუმის Λ_{\min} წერტილს შეესაბამება:

$$\Lambda_{\min} = 2\pi \sqrt{\frac{(2\sqrt{3}+3)\sigma}{g\rho}} \approx 15.97 \sqrt{\frac{\sigma}{g\rho}}. \quad (10)$$

მინიმუმში ჯგუფური სიჩქარის მნიშვნელობა V_{\min} კი იქნება:

$$V_{\min} = 4 \sqrt[4]{\frac{3(2\sqrt{3}-3)g\sigma}{\rho}} \approx 1.086 \sqrt[4]{\frac{g\sigma}{\rho}}. \quad (11)$$



სურათი 3. წყლის ზედაპირზე ტალღათა ჯგუფის გავრცელების სიჩქარის დამოკიდებულება ტალღის ჯგუფურ სიგრძეზე.

შევნიშნოთ, რომ შედარებით მოკლე და ამიტომ, ძირითადად, კაპილარული ბუნების ტალღებისათვის, როდესაც $\Lambda \ll \Lambda_{\min}$,

$$V \approx \frac{3}{2} \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\rho\Lambda}}, \quad (12)$$

ხოლო შედარებით გრძელი და ამიტომ, ძირითადად, გრავიტაციული ბუნების ტალღებისათვის, როდესაც $\Lambda \gg \Lambda_{\min}$,

$$V \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{g\Lambda}{2\pi}}. \quad (13)$$

ანუ ამ ორ ზღვრულ შემთხვევაში ჯგუფური სიჩქარე უდრის, შესაბამისად, $\lambda = \Lambda$ სიგრძის მონოქრომატული ტალღის ფაზური სიჩქარის 3/2-სა და 1/2-ს.

თავისუფალი ვარდნის აჩქარების გასაშუალოებული მნიშვნელობა $g \approx 8.91$ მ / წმ², ხოლო წყლის სიმკვრივისა და ზედაპირული დაჭიმულობის კოეფიციენტისათვის, შესაბამისად, შეგვიძლია მივიღოთ: $\rho \approx 1000$ კგ / მ³ და $\sigma \approx 0.0727$ ნ / მ. ამ პარამეტრებით აგებული $V - \Lambda$ მრუდი ნაჩვენებია **სურათზე 3**.

მრუდზე სუსტად გამოხატული მინიმუმის წერტილის კოორდინატებია: $\Lambda_{\min} \approx 43.5$ მმ და $V_{\min} \approx 178$ მმ / წმ.

3. ექსპერიმენტული ნაწილი

წყლის ზედაპირზე ტალღების გავრცელების ჯგუფურ სიჩქარეს ვზომავდით მოწყობილობის Ripple Tank with LED Light Source – Complete 11260–88 (PHYWE System GmbH & Co. KG, გოტინგენი, გერმანია) გამოყენებით (**სურათი 4**), რომელიც იძლევა წყლის აბაზანაში $\nu = 5 - 60$ ჰც სიხშირის წრიული ზედაპირული ტალღების ჯგუფების გენერირების საშუალებას. მოწყობილობაში უზრუნველყოფილია იმ რხევების ჩახშობა, რომლებაც მიაღწიეს აბაზანის ფსკერს ან კედლებს, და, ამდენად, უკუცემის ტალღებით წყაროს მიერ გენერირებული ტალღების შეშფოთება თავიდან არის აცილებული.



სურათი 4. წყლის ზედაპირზე ტალღების გავრცელების გამოსაკვლევი მოწყობილობის Ripple Tank with LED Light Source – Complete 11260 – 88 გარეგნული სახე.

ზედაპირული ტალღების ვიზუალიზება შესაძლებელია წყლის ზედაპირის ქვემოდან განათებით, რასაც უზრუნველყოფს მწვანე სინათლის დიოდი.

სტრობოსკოპულ რეჟიმში, როდესაც სინათლის იმპულსების გამოსხივების სიხშირე ემთხვევა წყლის ზედაპირულ ფენაში გენერირებული მექანიკური რხევების სიხშირეს, ტალღის გავრცელების ხილული სიჩქარე ნულს უტოლდება ანუ მიიღება ტალღის მდგრადი სურათი. ესაა განათებული (ბურცობების გამოსახულებები) და ჩაბნელებული (ღრმულების გამოსახულებები) წრიული რგოლების მონაცვლეობა წყლის ზედაპირის პარალელურად განლაგებულ ეკრანზე. საქმე ისაა, რომ წერტილოვანი წყაროს მიერ გამოსხივებული სინათლის განშლად კონას ტალღის ბურცობები გარდაქმნიან კრებად კონად, ხოლო ღრმულები – კიდევ უფრო ფართოდ გაშლიან მათ.

რხევების ამპლიტუდის სწორად შერჩევისას ტალღათა ჯგუფის გამოსახულება არის საკმაოდ მკვეთრი და კონტრასტული იმისათვის, რომ უშუალოდ გაიზომოს მისი ჯგუფური სიგრძე.

თუ ამპლიტუდა საკმაოდ დიდია, მაშინ დიოდრიდან ემიტირებული სინათლის სხივები, რომლებაც გაიარეს ბურცობები, ერთმანეთს შეხვდებიან უფრო ადრე, ვიდრე მიაღწევდნენ ეკრანს და, მაშასადამე, ისინიც, ღრმულებში გავლილი სინათლის სხივების მსგავსად, განშლადი კონის სახით დაეცემიან ეკრანს. ეს კი განათებული რგოლების დავიწროებას ანდა სრულ გაქრობას გამოიწვევს. პირიქით, საკმაოდ მცირე ამპლიტუდისათვის ბურცობებში და ღრმულებში გავლილი სინათლის კონები ეკრანის მიღწევამდე ვერ მოასწრებენ, შესაბამისად, საკმაოდ დავიწროებას ან საკმაოდ გაფართოებას იმისათვის, რომ მოგვცენ ტალღის მკვეთრი გამოსახულება.

ამ გარემოებათა გამო რხევათა ამპლიტუდის ოპტიმალური შერჩევა თითოეულ ექსპერიმენტში თავიდან იყო საჭირო.

მოწყობილობაში სინათლის წერტილოვანი წყაროს, წყლის ზედაპირისა და ეკრანის ურთიერთგანლაგება ისეთია, რომ მისი გამადიდებლობაა $\Gamma \approx 1.36$. ამიტომ ტალღის ჯგუფური სიგრძე ეკრანზე გაზომილი (ხილული) სიგრძიდან Λ^* ასე გამოითვლება:

$$\Lambda = \frac{\Lambda^*}{\Gamma}, \tag{14}$$

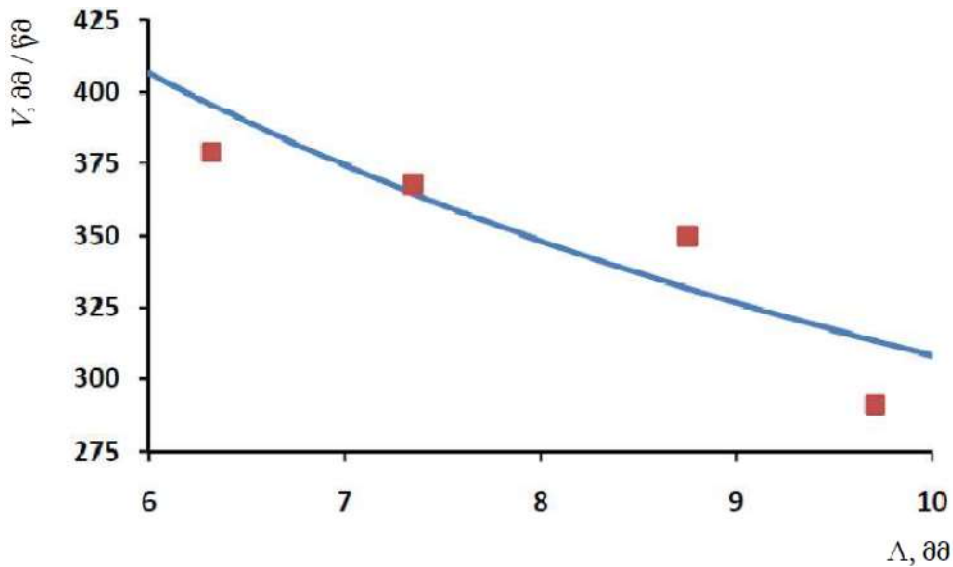
ხოლო ჯგუფური სიჩქარე

$$V = \frac{v \Lambda^*}{\Gamma}. \tag{15}$$

გაზომვის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. წყლის ზედაპირზე გავრცელებადი წრიული ტალღების ჯგუფური სიჩქარის გაზომვის შედეგები.

#	ν , ჰც	Λ^* , მმ	Λ , მმ	V_{exp} , მმ / წმ	V_{theo} , მმ / წმ	δV , %
1	60	8.6	6.32	379	395	4.1
2	50	10.0	7.35	368	365	0.0
3	40	11.9	8.75	350	332	5.4
4	30	13.2	9.71	291	313	7.0



სურათი 5. წყლის ზედაპირზე ტალღის ჯგუფური სიჩქარის გაზომვის შედეგების შედარება თეორიასთან.

ტალღის ჯგუფური სიჩქარის გაზომვები ჩატარდა სიხშირის დისკრეტულ მნიშვნელობებზე $\nu = 30, 40, 50$ და 60 ჰც. ექსპერიმენტული წერტილები თეორიული მრუდის შესაბამის ფრაგმენტთან ერთად ნაჩვენებია **სურათზე 5**.

4. შედეგების განსჯა

გენერირებული რხევების სიხშირის მნიშვნელობა ფიქსირდებოდა 0.5 ჰც-ის სიზუსტით, რაც ჩატარებულ გაზომვათა სიხშირული დიაპაზონისათვის, $30 - 60$ ჰც, შეესაბამება ~ 1 %-იან ფარდობით ცდომილებას. ტალღის ხილული სიგრძის გაზომვის აბსოლუტური ცდომილება შეადგენდა 0.05 მმ-ს, რაც ~ 10 მმ სიგრძის ტალღებისათვის ნიშნავს ~ 0.5 %-ის ტოლ ფარდობით ცდომილებას. რაც შეეხება ხელსაწყოთა გამადიდებლობას, მისი მნიშვნელობა ჩვენ მიერ დადგენილია ~ 1 %-იანი ფარდობითი ცდომილებით. თუ ამ რიცხვებს დავაჯამებთ, მივიღებთ, რომ ჩვენი ექსპერიმენტული წერტილების განლაგება გრაფიკზე ნაჩვენებია ~ 2.5 %-იანი ფარდობითი ცდომილებით.

შედარების მიზნით **ცხრილში 1**, აგრეთვე, მოყვანილია ჯგუფური სიჩქარის ის თეორიული მნიშვნელობები, რომლებიც შეესაბამება ტალღის ჯგუფური სიგრძის გაზომილ მნიშვნელობებს, და ექსპერიმენტული მნიშვნელობების ფარდობითი გადახრები შესაბამისი თეორიული მნიშვნელობებისაგან. ეს გადახრები თავისთავად არაა დიდი – საშუალოდ ისინი შეადგენენ ~ 4 %-ს. მაგრამ ეს სიდიდე გარკვეულად აღემატება ექსპერიმენტის ცდომილების ზემოთ გაკეთებულ შეფასებას. აქ მხედველობაშია მისაღები ის გარემოება, რომ თეორიული მრუდის აგებისას გამოყენებული g , σ და ρ პარამეტრების მნიშვნელობებიც მხოლოდ მიახლოებით თუ ასახავენ ექსპერიმენტის პირობებს და, გარდა ამისა, ჩვენთვის უცნობია, თუ რა ცდომილებასთანაა დაკავშირებული გამზომ მოწყობილობაში გენერირებული ტალღათა ჯგუფების აღწერა ტალღური პაკეტის მოდელით.

ამიტომ შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ გაზომვები მთლიანობაში ადასტურებენ სითხის ზედაპირზე ტალღის გავრცელების ჯგუფური სიჩქარის ტალღის ჯგუფურ სიგრძეზე დამოკიდებულების სახეს, რომელიც თეორიულად იქნა დადგენილი.

ამ შედეგმა შეიძლება ჰპოვოს პრაქტიკული გამოყენებები. მაგალითად, უმაღლეს სასწავლო დაწესებულებებში ფიზიკის კურსით გათვალისწინებულ ლაბორატორიულ პრაქტიკუმში ჩაერთოს სამუშაო „წყლის ზედაპირზე ტელღების გავრცელების ჯგუფური სიჩქარის გაზომვა“.

5. დასკვნა

ამრიგად, მიღებულია სითხის ზედაპირზე წარმოქმნილი ტალღების ჯგუფური სიჩქარის ანალიზური გამოსახულება. საკმაოდ მოკლე ტალღებისათვის დომინირებს ტალღების წარმოქმნის კაპილარული მექანიზმი და ტალღის ჯგუფური სიგრძის მატებისას მისი ჯგუფური სიჩქარე სწრაფად მცირდება, ხოლო საკმაოდ გრძელი ტალღებისათვის დომინირებს გრავიტაციული მექანიზმი და ჯგუფური სიჩქარე ნელა იზრდება.

ამ ორ ზღვრულ შემთხვევას შორის განლაგებულია ჯგუფური სიჩქარის მინიმუმი. კერძოდ, წყლის ზედაპირზე გავრცელებადი ტალღების ჯგუფური სიჩქარის მინიმუმს 178 მმ / წმ, შეესაბამება ტალღის ჯგუფური სიგრძე 43.5 მმ.

ტალღის ჯგუფური სიგრძის დიაპაზონში 6 – 10 მმ გაზომილია წყლის ზედაპირზე გავრცელებადი ტალღების ჯგუფური სიჩქარე. ექსპერიმენტული მნიშვნელობები დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით (~ 4 %-ის ფარგლებში) ემთხვევა შესაბამის თეორიულ მნიშვნელობებს.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИАНТИМОНИДА ГАДОЛИНИЯ

З. Джабуа, Н. Туркадзе, Н. Гапишвили, А. Гигинейшвили

Департамент инженерной физики
Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия
Z.Jabua@hotmail.com

Принята 17 мая 2018 года

Аннотация

Разработана технология приготовления тонких кристаллических пленок диантимонида гадолия методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного объемного материала. Подложками являлись плавленый кварц, ситалл, монокристаллический кремний и сапфир. Исследованы механические свойства приготовленных пленок – относительная механическая прочность и микротвердость. Показано, что материал подложки оказывает существенное влияние как на прочность, так и на микротвердость пленок диантимонида гадолия.

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) давно привлекают внимание исследователей как с практической, так и с теоретической точек зрения [1 – 7]. Они являются удобными объектами для изучения ряда фундаментальных физических и химических явлений в твердых телах. Однако не все соединения этого класса изучены достаточно полно. Это особенно относится к их тонкопленочным структурам.

Известно, что к числу материалов, определяющих прогресс современной науки и техники, относятся пленки, получаемые конденсацией в вакууме. Одним из весьма интересных и малоисследованных свойств пленок являются их механические свойства, в частности прочность, микротвердость и т.д. Вместе с этим общепризнано, что приближение значений реальных механических параметров к теоретическим, рассчитанным на основе учета сил межатомного взаимодействия, относится к числу актуальнейших проблем современной физики твердого тела.

Целью данной работы являлась разработка технологии приготовления тонких кристаллических пленок $GdSb_2$ и изучение их механических свойств, в частности, относительной механической прочности и микротвердости, поскольку в научной литературе нет данных об этих свойствах.

Пленки $GdSb_2$ получены методом вакуумного термического дискретного испарения предварительно синтезированного объемного материала. В качестве подложек использовали пластины, имеющие форму прямоугольного параллелепипеда с размерами $15 \times 8 \times 1$ мм, изготовленные из плавленного кварца, монокристаллического кремния с ориентацией плоскости (111), ситалла и лейкосапфира.

При приготовлении пленок температура испарителя составляла 2460 К, температура подложки – 1195 К, расстояние от испарителя до подложки – 70 мм, скорость напыления – $65 - 72 \text{ \AA} / \text{с}$. При напылении пленок вакуум в рабочей камере составлял $\sim 10^{-6}$ мм. рт. ст. Многочисленные эксперименты показали, что оптимальным размером испаряемых частиц является 115 – 130 мкм.

Фазовый состав и кристалличность приготовленных пленок изучались рентгенодифракционными и электронографическими методами. Дифрактограммы снимались на установке ДРОН-2 при монохроматическом излучении $Cu K_\alpha$ с никелевым фильтром в режиме непрерывной записи со скоростью 1 К / мин. Электронограммы снимали на установке марки УЭМВ на в режиме отражения при ускоряющем напряжении в $(75 - 100) \cdot 10^3$ В. Поверхность полученных пленок изучали во вторичных рентгеновских лучах на установке Camebax-Microbeam. Состав пленок определяли с помощью рентгеновского микрозондового анализа на той же установке с использованием ЭВМ PDP-11/73, а также – методом Оже-спектроскопии на установке LAS-200 фирмы Riber.

Согласно рентгеновскому микроанализу, состав пленок $GdSb_2$ соответствует соотношению: 33.2 ± 0.1 ат. % Gd и 66.7 ± 0.1 ат. % Sb. На **Рисунке 1** приведена типичная рентгенодифрактограмма пленки напыленной на сапфировую подложку.

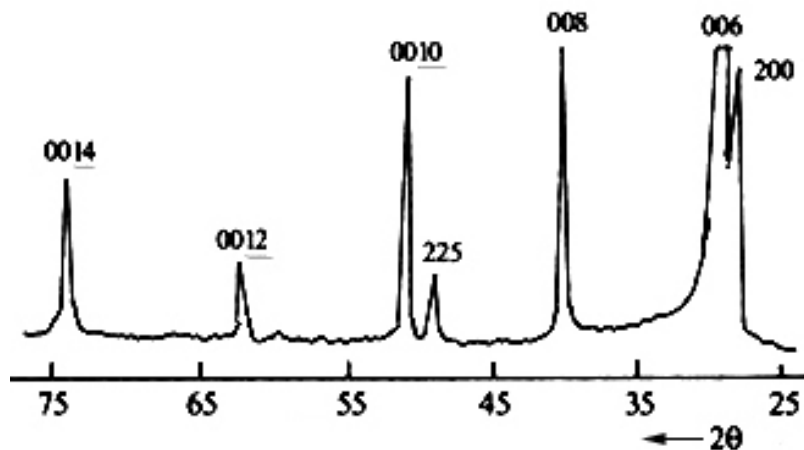


Рисунок 1. Рентгенодифрактограмма пленки $GdSb_2$.

По результатам анализа рентгенодифрактограммы и электронограммы пленки $GdSb_2$ имели ромбическую структуру типа $SmSb_2$ с параметрами $a = 6.15 \pm 0.04$, $b = 5.93 \pm 0.05$ и $c = 17.69 \pm 0.06 \text{ \AA}$. Эти величины для всех пленок хорошо согласуются с данными объемных образцов [8].

Согласно снимкам поверхности приготовленных пленок, снятых во вторичных рентгеновских лучах (**Рисунок 2**) Gd и Sb распределены достаточно равномерно.

А по Оже-спектрам (**Рисунок 3**), состав всех пленок по толщине в пределах ошибки эксперимента (± 0.03 ат. %) является постоянным.

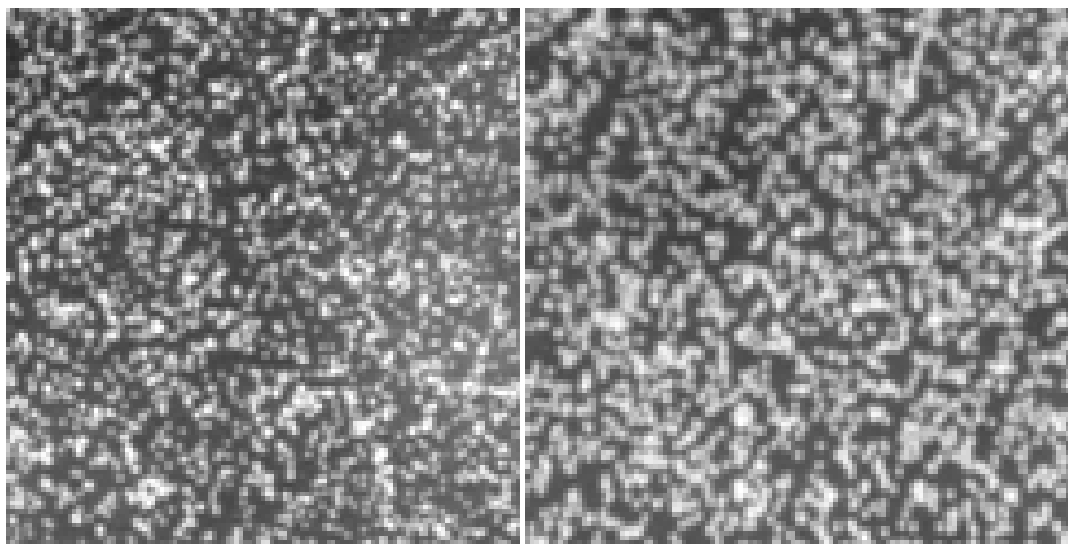


Рисунок 2. Изображение распределения Gd (слева) и Sb (справа) на поверхности пленки GdSb₂ во вторичных рентгеновских лучах.

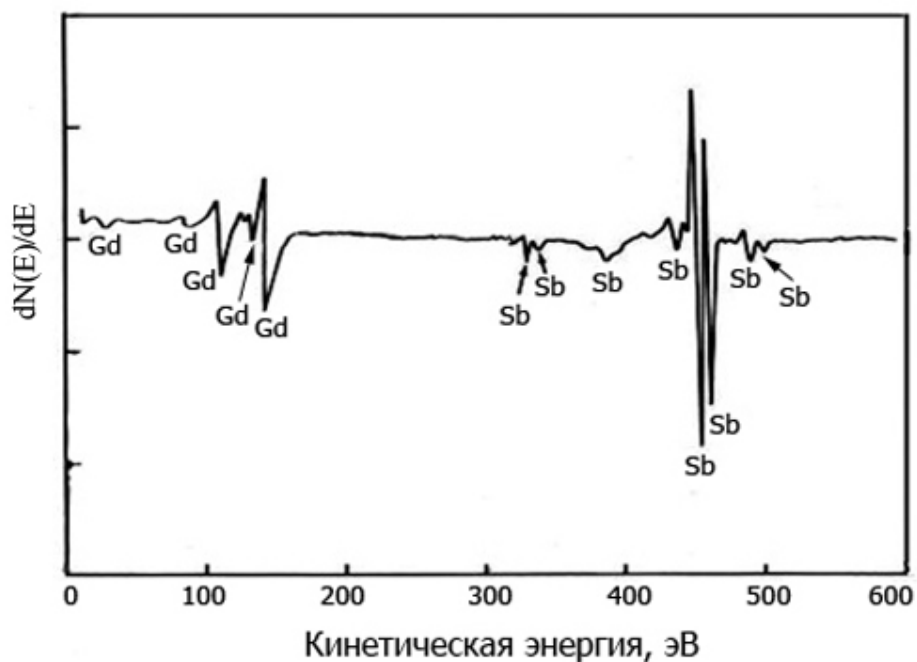


Рисунок 3. Электронный Оже-спектр пленки GdSb₂.

В настоящей работе методом полного истирания определена относительная механическая прочность (ОМП) приготовленных пленок. Сущность метода измерения ОМП заключается в том, что о механической прочности пленки и степени ее прилипания к подложке можно судить по той работе, которую нужно затратить для того, чтобы полностью стереть пленку с поверхности подложки [9]. На **Рисунке 4** представлена схема установки для измерения ОМП.

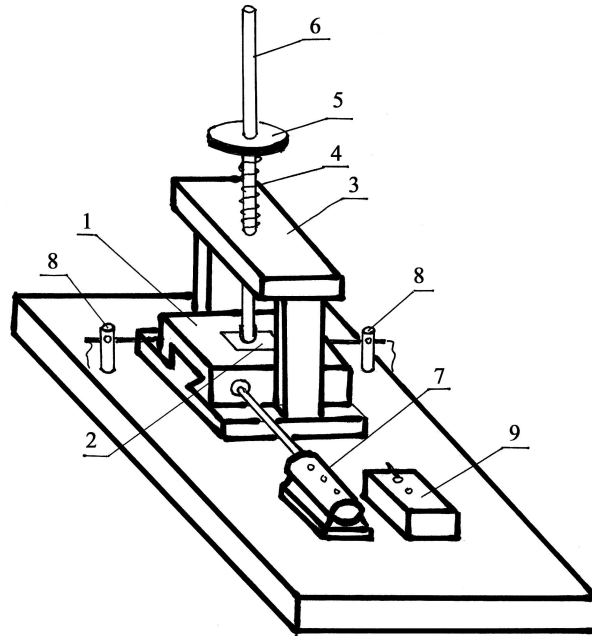


Рисунок 4. Схема установки измерения относительной механической прочности пленок.

Массивная плита (1), на которую крепится исследуемый образец (2), электромотором (7) приводится в медленное движение взад и вперед. В середине плиты в П-образной стойке (3) перемещается стержень (6), на конце которой закреплена замшевая прослойка с толщиной не более 1 мм. Прослойка играет роль стирающего элемента. На прослойку периодически наносится алмазная паста. На верхней части стержня крепится диск (5), на который укладывается груз соответствующего веса. Между диском и стойкой помещена пружина (4), параметры которой подбираются таким образом, что стержень соприкасается с пленкой, но не давит на нее, когда стержень не нагружен. Два электрошупальца (8) обеспечивают изменение направления движения исследуемого образца. В коробке (9) смонтирована схема электропитания прибора.

Таким образом прочность пленки при постоянной нагрузке практически измеряется числом проходов, которое требуется для полного истирания пленки с подложки. Поскольку для описанной методики решающим фактором является толщина пленки, все исследуемые нами пленки имели одинаковую толщину – 1.2 мкм, а нагрузка также была одинакова, составляла 300 г.

Таблица 1. Результаты измерений относительной механической прочности пленок GdSb₂ на различных подложках.

Состав пленки	Число проходов для полного истирания			
	Материал подложки			
	Плавленный кварц	Монокристаллический кремний	Ситалл	Сапфир
GdSb ₂	18 – 22	32 – 35	40 – 45	52 – 56

Нужно отметить, что механическая прочность пленки состоит из самой прочности пленки и прочности прилипания пленки к подложке. Эти две величины взаимосвязаны и их не всегда удастся разделить друг от друга. В **Таблице 1** приведены результаты проведенных измерений.

Как видно из **Таблицы 1**, ОМП пленки сильно зависят от материала подложки. Наименьшую ОМП имеют пленки, напыленные на подложку из плавленного кварца, наибольшую – на сапфировую подложку. Промежуточные значения наблюдаются для пленок, напыленных на монокристаллической кремниевой и ситалловой подложках. Одна из возможных причин такого различия может быть связана с разностью значений коэффициентов теплового расширения (КТР) материалов пленки и подложки (**Таблица 2**).

Таблица 2. Значения коэффициента теплового расширения материалов пленки и подложек.

Материал	Среднее значение коэффициента теплового расширения $10^{-6} / \text{K}$	Температурный интервал, K	Ссылки
GdSb ₂	12.8	300 – 890	[10]
Плавленный кварц	0.055	320 – 600	[11]
Монокристаллический кремний	2.54	300 – 1050	[11]
Ситалл	4.1	298 – 573	[11]
Сапфир	8.1	298 – 573	[11]

Как видно из таблицы, наибольшая разность между КТР GdSb₂ и подложки наблюдается для плавленного кварца, а наименьшая – сапфира. По-видимому, чем больше разность в значениях КТР пленки и подложки, тем большее механическое напряжение возникает в пленке при ее охлаждении от температуры напыления до комнатной. Большие механические напряжения могут быть причиной возникновения в пленке как точечных, так и линейных и объемных дефектов, которые, разумеется, влияют на прочность материала.

Изучение кинетической микротвердости проведено на ультрамикротвердомере DUN-211S в режиме нагрузки-разгрузки в диапазоне нагрузок 1 – 1500 мН индентором Виккерса. Время задержки на максимуме нагрузки составляло 10, а в конце разгрузки – 5 с.

Толщина исследованных пленок, приготовленных на различных подложках, как было отмечено выше, была одинаковой и составляла 1.2 мкм. Максимальная глубина проникновения индентора составляла 1 мкм. Таким образом при вдавливании индентора в пленку он не выходил за рамки пленки. Точность измерения микротвердости составляла ~ 3 %.

На **Рисунке 5** представлена зависимость микротвердости от глубины индентирования пленок GdSb₂, приготовленных на подложках из плавленного кварца, ситалла, монокристаллического кремния и сапфира.

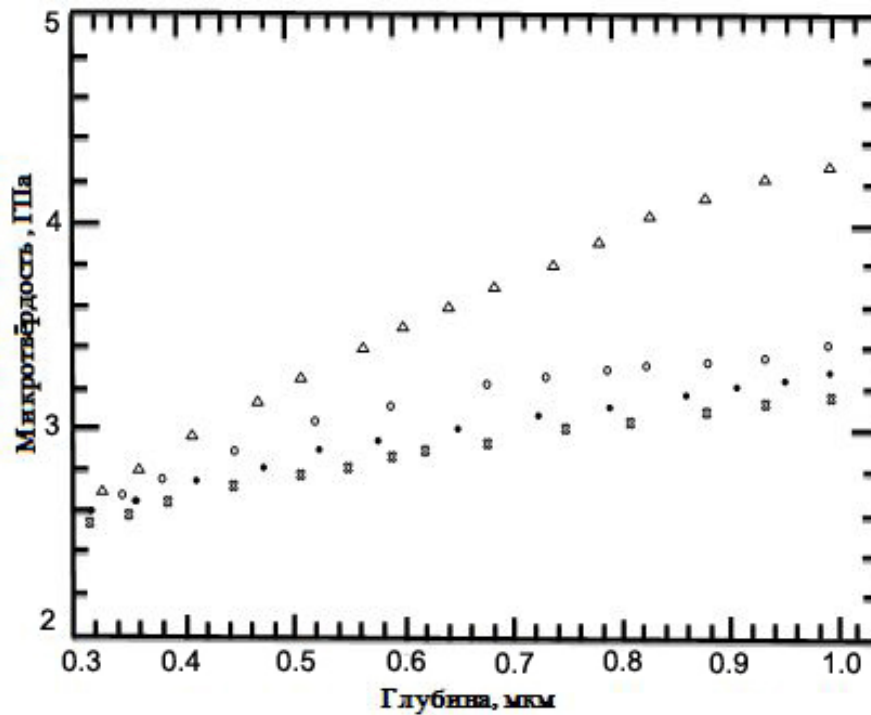


Рисунок 5. Зависимость микротвердости пленок GdSb₂, напыленных на различных подложках от глубины индентирования: Δ – сапфир, ○ – кремний, ● – кварц и □ – ситалл.

Из приведенных данных видно, что микротвердость пленок с увеличением глубины индентирования увеличивается. Это увеличение особенно заметно для пленок, нанесенных на подложку из сапфира, затем для пленок на кремниевой подложке, а для пленок, приготовленных на ситалловой и кварцевой подложках увеличения микротвердости близки друг к другу.

Таблица 3. Значение твердости материалов пленки и подложек.

Материал	Значение микротвердости, 10 ⁹ Па	Ссылки
Плавленый кварц	8.8	[15]
Монокристаллический кремний	11.0	[16]
Ситалл	8.60	[17]
Сапфир	19.4	[18]
GdSb ₂	2.57	[10]

Наблюдается зависимость микротвердости пленки от материала подложки. Аналогичная зависимость была обнаружена для пленок меди на кремниевой подложке [12], для пленок алюминия на стеклянной и кремниевой подложках [13] и для пленок серебра на кремниевой подложке [14]. Данные как настоящей работы, так и работ [12 – 14] касаются случая “мягкой” пленки на “твердой” подложке, когда твердость материала пленки ниже твердости подложки (Таблица 3).

Таким образом экспериментально доказано, что в системе “мягкой” пленки на “твёрдой” подложке микротвердость пленки существенно зависит от разности микротвердостей пленки и подложки: чем больше микротвердость подложки по отношению к микротвердости пленки, тем большее влияние оказывает подложка на значение микротвердости пленки.

Ссылки

1. M. Gasgnier. Rare earth compounds (oxides, sulfides, silicides, borides) as thin films and crystals. Phys. Status Solidi A, 1989, 114, 11, 11-71.
2. Н. В. Кудреватых, А. С. Валегов. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений. 2015, Екатеринбург, Изд. Уральского унив.
3. A. S. Verna. Electronic and optical properties of rare-earth chalcogenides and pnictides. Afr. Phys. Rev., 2009, 3, 11-29.
4. З. У. Джабуа. Синтез и электрические свойства пленок TbSb. Неорг. матер., 2017, 53, 7, 1-3.
5. В. П. Жузе. Оптические свойства редкоземельных полупроводников. Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 1981, 26, 6, 95-102.
6. H. Nakane, T. Yamazaki, S. Yosizawa, T. Numazava. Specific heat and magnetic properties of GdSb. Cryocoolers, 2002, 12, 12, 467-471.
7. S. Singh, R. K. Singh, A. Gour. High pressure phase transition and stability of CeSb, LaSb and LuSb with NaCl-type structure. Int. J. Mod. Phys. B, 2010, 24, 18, 3543- 3550.
8. А. В. Голубков, Е. В. Гончарова, В. П. Жузе, Г. М. Логинов, В. М. Сергеева, И. А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов.,1973, Ленинград, Наука.
9. К. Д. Синельников, Н. Н. Шкляревский. Зависимость механической прочности алюминиевых покрытий от температуры стекла-подложки. Тр. физ. отд. физ.-мат. фак. Харьковского Гос. унив. им. А. М. Горького, 1950, 2, 9-15.
10. М. Н. Абдусаламова. Антимониды и висмутиды редкоземельных элементов (Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук), 1987, Свердловск.
11. С. И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел, 1974, Москва, Наука.
12. А. Р. Шугуров, А. В. Панин, К. В. Оскомов. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования. Физ. твер. тела, 2008, 50, 6, 1007-1012.
13. А. В. Панин, А. Р. Шугуров, К. В. Оскомов. Исследование механических свойств тонких пленок Ag на кремниевой подложке методом наноиндентирования. Физ. твер. тела, 2005, 47, 11, 1973-1977.

14. Sh. Chen, L. Liu, Tz. Wang. Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating-substrate combinations. *Surf. & Coat. Technol.*, 2005, 191, 25-32.
15. С. И. Лебедева. Микротвердость минералов, 1977, Москва.
16. В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. Микротвердость металлов, 1962, Москва, Металлургиздат.
17. Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев. Электротехнические материалы (Уч. для вузов), 1985, Ленинград, Энергоатомиздат.
18. A. V. Sinai, N. K. Dynkin, P. V. Rjnevsky, E. P. Andreev. Sapphire hardness in different crystallographic directions. *Bull. Rus. Acad. Sci.*, 2009, 73, 10, 1380-1382.

ნანოზომის სხვადასხვა სახის ბიონაწილაკების
ბარემოში არსებობის პირობების შესწავლა

ქ. კაპანაძე, გ. ჩიხლაძე

საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
gurchix@gmail.com

მიღებულია 2018 წლის 4 დეკემბერს

ანოტაცია

ნაშრომში განხორციელდა სხვადასხვა სახის ნანოზომის ბიონაწილაკების არსებობის განმსაზღვრელი ფაქტორებისა და გარემოს აღმწერი იმ სიდიდეების დადგენა, რომლებიც მის ძირითად მახასიათებლებს წარმოადგენს. განისაზღვრა ნაწილაკთა ნაირსახეობები, შეფასდა მათი მიახლოებითი ზომები, მათში ვირუსების საშუალო რაოდენობის მერყეობის ფარგლები და სხვა.

ძირითადი ნაწილი

კვლევისას საჭირო გახდა შემდეგი საკითხების განხილვა: ძირითადად რა სახის ნაწილაკებია წარმოდგენილი ჰაერში დახურულ სივრცეში; ნაწილაკების ზომების მიახლოებითი შეფასება; ნაწილაკების აეროზოლური და ჰაერწვეთოვანი გავრცელებისას თითოეულ მათგანში ვირუსების საშუალო რაოდენობის შეფასება და, შემდეგ, მათი რაოდენობის მერყეობის ფარგლების დადგენა.

კვლევაში განხორციელდა ბაქტერიების / ვირუსების გადამტანი და, მაშასადამე, ჯანმრთელობისთვის საშიში აეროზოლური ნაწილაკების, შესწავლა. როგორც ცნობილია, *ბაქტერიალურ აეროზოლს* (ბიოაეროზოლს) უწოდებენ მცირე ზომის მყარი ან თხევადი ნაწილაკებისგან შედგენილ აიროვან გარემოში შეწონილ ფიზიკურ სისტემას.

დაკვირვებებმა აჩვენა, რომ დახურულ / შეზღუდულ სივრცეში ვირუსული ინფექციების გადამტანი ანუ ძირითადი საშიშროების მატარებელი არის აეროზოლური და ჰაერწვეთოვანი გზით (ხველება, ცემინება, ცრემლდენა, თუნდაც საუბარი და სხვა) გავრცელებული აეროზოლური ნაწილაკები. ინფექციების ჰაერწვეთოვანი გზით გავრცელებისას განასხვავებენ აეროზოლურ გადაცემას და გადაცემას დიდი წვეთების სახით. გარემოში (ჰაერში) მიკროორგანიზმები შეიძლება არსებობდეს ბაქტერიალური აეროზოლის სამი ფაზის სახით – წვეთოვანი, წვეთოვან-ბირთვული და მტვროვანი [1].

აეროზოლური ნაწილაკების რაოდენობა და ზომები მათი წარმოქმნის პროცესის და გარემოს გარკვეული მახასიათებლებისა თუ კლიმატური, გეოგრაფიული და ურბანული პირობების ფუნქციაა. აეროზოლური ნაწილაკების ზომები განსხვავებულია და, მეტწილად, დამოკიდებულია ამოფრქვეული ჰაერის სიჩქარეზე, სითხის

სიბლანტესა და მოძრაობის ტრაექტორიაზე. ამ დროს შეიმჩნევა მნიშვნელოვანი განსხვავება ნაწილაკების ზომებში.

გარემოს აეროზოლები შეიცავს სხვადასხვა ზომის მრავალი ნაირსახეობის ნაწილაკს. ცხრილში 1 მოყვანილია ის ბიოლოგიური ნაწილაკები, რომლებიც შეიძლება იყოს შეტივტივებული ჰაერში (შენობის შიგნით). სხვადასხვა სახის ნაწილაკთა კონცენტრაციის შეფასებასთან დაკავშირებით გამოქვეყნებულია საკმაოდ მწირე მონაცემი. მათი აღრიცხვა ხორციელდება ნაწილაკების ისეთი შემადგენლების თვისებებზე დაყრდნობით, როგორც არის ორგანული ნახშირბადი, ამინომჟავები, დნმ და სხვა, რაც მათ ბიოლოგიურ განუმეორებლობას ავლენს [2].

ცხრილი 1. ბიოლოგიური ნაწილაკები შეტივტივებული შენობის შიგნით ჰაერში.

წყარო	ნაწილაკი	ზომა, მკმ
ვირუსი	ერთი ან მეტი შემადგენელი წვეთში	0.1 – 3
მიცოპლაზმა (სოკო)	ერთი ან მეტი შემადგენელი წვეთში	1 – 5
ქლამიდია	ერთი ან მეტი შემადგენელი წვეთში	1 – 5
ბაქტერია	ერთი ან მეტი ბაქტერია წვეთში, განმხოლოებული ან დაჯგუფებული სპორები	0.5 – 5

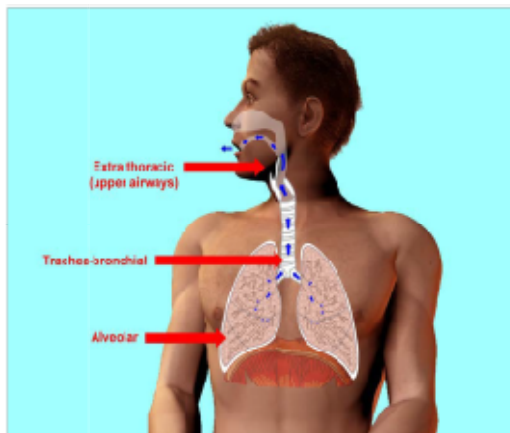
ჰაერში არსებული ნაწილაკები შეიძლება იყოს როგორც განმხოლოებული, ისე – მრავალი შემადგენლის შენაერთები, შეწყებული ლორწოვანი სეკრეციებით ან სხვა მასალებით, ასევე შეიძლება იყოს განმხოლოებული ან დაჯგუფებული სპორები და მრავალნაწილაკიანი ორგანული ან არაორგანული შენაერთები.

ნაწილაკთა ზომები იცვლება 0.1 – 100 მკმ-ის ფარგლებში და ეს ცვალებადობა დიდად დამოკიდებულია ჰაერის ფარდობით ტენიანობაზე. ზოგადად, ჰაერში სპორები ნაკლებია, ვიდრე სითხეში და ცოცხალი ორგანიზმების მიერ გამოყოფილ ნაწილაკებში, ჰაერში არსებულ სხვა ნაწილაკებს ასევე შეიძლება ჰქონდეს ბიოაეროზოლების თვისებები.

ჰაერში ასევე ჩნდება სხვა წარმოშობის ნაწილაკები, მაგალითად, შეშის, თუთუნის, ბუნებრივი აირის და სხვა სახის საწვავის წვის შედეგად. ამ ნაწილაკებს შეიძლება სხვა ბიოლოგიური ზეგავლენა ჰქონდეს. მაგალითად, შესაძლებელია, რომ ისინი ალერგენტები იყოს. ჰაერში მყოფი ყველა ბიოლოგიური ნაწილაკის კონცენტრაციების ზუსტი გაზომვისთვის არ კმარა ერთი ნიმუშის ან ერთი ანალიზური ხერხის გამოყენება, რადგან აღრიცხული ნაწილაკების სახეები და კონცენტრაციები დამოკიდებულია როგორც ნიმუშების შემგროვებელი ხელსაწყო (ფილტრი) უნარზე გაარჩიოს ნაწილაკები ზომის მიხედვით, ისე – იმაზეც, თუ რაოდენ მგრძობიარე და სრულყოფილია გამოყენებული ანალიტიკური მეთოდი. ჩვეულებრივად, მათი მარგი ქმედების კოეფიციენტი მცირედ იცვლება 50 %-ის მახლობლად [3].

დაავადების გავრცელებისას მნიშვნელოვანია დიდი აეროზოლური ნაწილაკების წარმოქმნა და მათი შესაძლო გადაადგილება / გადატანის მანძილისა და მიმართულების განსაზღვრა. დიდი აეროზოლური ნაწილაკების გადატანა ხორციელდება, როდესაც დაავადებული პირის (მას შეიძლება დაავადების წყარო / ემიტერი დაერქვას – იხ. სურათი 1) მიერ გამოტყორცნილი და ვირუსების შემცველი დიდი აეროზოლური ნაწილაკები ვრცელდება ჰაერში მოკლე მანძილზე და შემდეგ ეფინება მიმღები პირის

სხეულის მგრძობიარე არეებზე (ძირითადად, ლორწოვან ადგილებზე – თვალი, ცხვირისა და პირის ღრუ, და სხვა).



სურათი 1. დაავადებული პირი, როგორც დაავადების წყარო / ემიტერი.

„მოკლე მანძილი“, ჩვეულებრივად, წყაროდან მიმდებამდე 1 – 1.5 მ მანძილით განისაზღვრება. ბაქტერიის გამომყოფის / ემიტერის ახლოს ყალიბდება მნიშვნელოვნად კონცენტრირებული ბაქტერიალური აეროზოლი, რომელიც შედგება 1 – 2000 მკმ ზომის ბაქტერიული წვეთებისგან. ძირითადი მასის წვეთების ზომებია 2 – 100 მკმ; მსხვილი წვეთები სიდიდით 100 – 2000 მკმ გამოიტყორცნება 2 – 3 მ და მეტ მანძილებზე და სწრაფად ილექება.

ზოგადად, ე.წ. დიდი აეროზოლური ნაწილაკის ზომა არის მრავალი ფიზიკური მახასიათებლის ფუნქცია, როგორცაა ფარდობითი ტენიანობა, გარემოს ჰაერის სიჩქარე და ტემპერატურა. დიდი აეროზოლური ნაწილაკის ზომის ცოდნა გადამწყვეტია ვირუსების ეფექტური კონტროლისა და სათავსოების განთავსებისას.

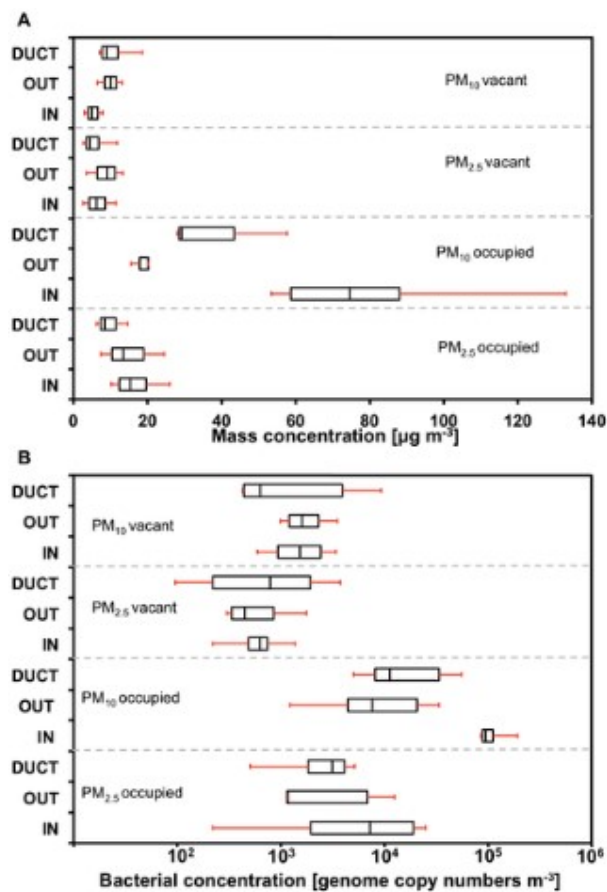
მკვლევარებმა გამოავლინეს მნიშვნელოვანი განსხვავება ვირუსული დაავადებების დიდი აეროზოლური ნაწილაკებით გადაცემასა და ჰაერწვეთოვან გავრცელებას შორის. აღმოჩნდა, რომ ნორმალურ პირობებში 100 მკმ-ზე ნაკლები დიამეტრის ნაწილაკები ორთქლდება 2 მ სიმაღლეზე. ამ გარემოებამ წარმოშვა მოსაზრება იმის თაობაზე, რომ დიდი აეროზოლური ნაწილაკებით დაავადების გავრცელება დამოკიდებულია თვით ნაწილაკის ზომაზე.

დიდი აეროზოლური ნაწილაკები მნიშვნელოვან როლს თამაშობს სხვადასხვა რესპირატორული ინფექციური დაავადების გავრცელებაში. ამასთან, ჯერაც არასაკმარისი ცოდნაა დაგროვილი მათი აორთქლების მექანიზმისა და გავრცელების სიშორის / მანძილის შესახებ. აქედან წარმოიქმნა დიდი აეროზოლური ნაწილაკების შეზღუდულ სივრცეში აორთქლებისა და მოძრაობის უფრო დაწვრილებითი კვლევისა და ამ მოვლენების აღმწერი შესაბამისი სიდიდეების ზუსტი გაზომვების ჩატარების საჭიროება.

მაშასადამე, კვლევა დაიყვანება შემდეგი საკითხების შესწავლაზე:

- დაავადების წყაროდან ამოფრქვეული ნაწილაკების საშუალო რაოდენობის შეფასება, მათი ზომის ცვალებადობის განსაზღვრა; და
- სხვადასხვა ზომის ნაწილაკების დისპერსიული მახასიათებლების განსაზღვრა შეზღუდულ სივრცეში გავრცელებისას.

მეცნიერთა ჯგუფმა [3] ჩაატარა კვლევა დახურულ სივრცეში / შენობაში ჰაერში არსებული ბაქტერიების ბუნებისა და გაჩენის წყაროების გამოსავლენად ადამიანური ფაქტორის გათვალისწინებით. წინასწარ გამოითქვა მოსაზრება იმის თაობაზე, რომ ადამიანთა ყოფნა ოთახში დიდ გავლენას ახდენს ჰაერში არსებული ბაქტერიების კონცენტრაციასა და მათ ბუნებაზე. ამ მოსაზრების შესამოწმებლად ჩატარდა აეროზოლური ნაწილაკების მასისა და ბაქტერიების კონცენტრაციის გაზომვები (სურათი 2) როგორც ხალხით სავსე, ისე – ცარიელ ოთახში. ნიმუშები მოგროვდა უნივერსიტეტის აუდიტორიაში. განისაზღვრა ცალკე ნაწილაკების სრული მასის კონცენტრაცია, ბაქტერიული გენომის კონცენტრაცია და ბაქტერიული ფილოგენეტიკური განაწილება ოთახის ჰაერში, გარეთ და ვენტილაციით მიწოდებულ ჰაერში. ასევე ანალიზი ჩაუტარდა სავენტილაციო სისტემაში დაგროვილ მტკვრსა და იატაკის მტკვრს.



სურათი 2. ჰაერში აეროზოლური ნაწილაკების მასისა (A) და ბაქტერიების კონცენტრაციები (B).

ადამიანთა ყოფნა ზრდის სრულ აეროზოლურ მასასა და ბაქტერიული გენომის კონცენტრაციას ოთახის ჰაერის PM₁₀ (10 მკმ და ნაკლები აეროდინამიკური დიამეტრის მქონე ნაწილაკში საკვლევი მასალის მასა) და PM_{2.5} (2.5 მკმ და ნაკლები აეროდინამიკური დიამეტრის მქონე ნაწილაკში საკვლევი მასალის მასა) ზომის ნაწილაკებში. ამასთან, ბაქტერიული გენომის კონცენტრაციის მოდული PM₁₀-ში

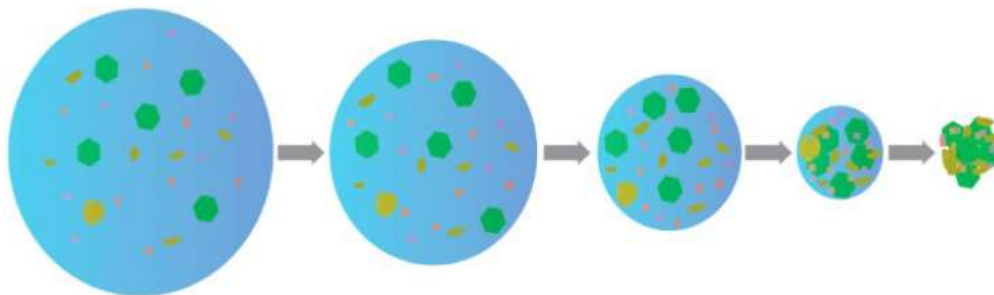
იზრდება თითქმის ორი რიგით ერთეულ მასაზე გადაანგარიშებით, ხოლო იატაკის მტვერი შეიცავს მეტ ბაქტერიულ გენომს, ვიდრე – აეროზოლური ნაწილაკები.

ოთახის ჰაერსა და პოტენციურ წყაროებში ბაქტერიების შემადგენლობის რაოდენობრივი შედარება ცხადყოფს, რომ ჰაერში შეტივტივებული იატაკის მტვერი მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ბაქტერიული აეროზოლის შემადგენლობაზე ადამიანებით სავსე ოთახში. ადამიანთა გადაადგილება ოთახში ასევე საგრძნობლად ზრდის ოთახში აეროზოლური ნაწილაკების რაოდენობას.

ადამიანთა სხეულის ზედაპირის (თმები, კანი და სხვა) შემოწმება ადასტურებს, რომ იატაკის მტვერი ადამიანისათვის მავნე ბაქტერიების მნიშვნელოვანი წყაროა. ასევე ნაწილაკების პირდაპირი შეღწევა კანის უჯრედებში ძლიერ ზემოქმედებს აეროზოლური ბაქტერიების შემადგენლობასა და განაწილებაზე. აღმოჩნდა, რომ ბაქტერიული შემადგენლობა სხვადასხვა გარემოში განსხვავებულია, კერძოდ, ოთახის ჰაერში, ვენტილაციით მიწოდებულ ჰაერში, იატაკის მტვერსა და ფილტრში დაფენილ მტვერში ის, შესაბამისად, 17, 17.5, 20 და 3 %-ს შეადგენს.

კვლევის შედეგების შეჯამება

ჩატარებულმა კვლევებმა და უზუსტესმა გაზომვებმა აჩვენა, რომ ბაქტერიების ზომები მერყეობს 0.5 – 6 მკმ-ის ფარგლებში, ხოლო ვირუსების – 20 – 300 ნმ-ის. ასევე რიგი დაავადება შეიძლება სპორებით ვრცელდებოდეს, რომელთა ზომები (1 – 60 მკმ) აღემატება ბაქტერიებისა და ვისუსების ზომებს. ხველებისა და ცემინებისას ამოფრქვეული ნაწილაკების ზომა შეიძლება აღემატებოდეს 50 – 100 მკმ-ს, თუმცა ისინი სწრაფად ორთქლდება. წარმოქმნილი ნაწილაკები დაავადებას გარემოში როგორც ჰაერწვეთოვანი, ისე აეროზოლური გზით ავრცელებს (სურათი 3).



სურათი 3. ამოფრქვეული თხევადი აეროზოლური ნაწილაკის აორთქლება და მისი გარდაქმნა ბირთვად.

ადამიანის ხველებისას, ცემინებისას ან, უბრალოდ, სუნთქვის დროსაც ის ჰაერში ამოაფრქვევს სხვადასხვა ორგანულ და არაორგანულ ნივთიერებას (ნაწილაკების სახით). თუ ეს პირი დაავადებულია რაიმე ინფექციით, ეს ნაწილაკები თავად შეიცავს მცირე ზომის ინფექციის მატარებელ ნაწილაკებს, რომლებიც შეიცავს ვირუსებს ან ბაქტერიებს (დამოკიდებულია ინფექციის სახეობაზე).

ვირუსები ჩვეულებრივად ნაკლები ზომისაა, ვიდრე ბაქტერიები: ვირუსები ~ 30 – 200 ნმ, ბაქტერიები ~ 200 – 1000 ნმ და მეტი. ზოგიერთი მკვლევარის აზრით, ცალკეული ვირუსები და ბაქტერიები აეროზოლურ მდგომარეობაშია შეწონილი ჰაერში და დამოუკიდებელი ორგანიზმებით არსებობს. თუმცა, უფრო მოსახერხებელია

განისაზღვროს დიდი ამოფრქვეული ნაწილაკები რაოდენობა, რომლებიც შეიცავს მცირე ზომის ინფექციურ ნაწილაკებს.

ცხრილი 2. ხველებისას ამოფრქვეული აეროზოლური ნაწილაკების შემცველობა / განაწილება ჰაერში სხვადასხვა დამოუკიდებელი კვლევის მიხედვით.

ნაწილაკის ზომა	იანგი და სხვები (2007)	ლინდსლეი და სხვები (2012)	პაპინერი და როზენტალი (19970)
0.3 – 0.5 მკმ	1 %	2 %	–
0.5 – 0.7 მკმ	7 %	23 %	88 %
0.7 – 1.0 მკმ	33 %	56 %	–
1 – 2 მკმ	57 %	19 %	12 %
2 – 3 მკმ	2 %	0 %	12 %

ზოგადად 50 მკმ-ზე ნაკლები დიამეტრის ნაწილაკები სწრაფად (< 1 წმ) აღწევს წონასწორულ მდგომარეობას. სწრაფი აორთქლების შემდეგ წარმოიქმნება ბირთვები, რომლებიც წარმოადგენს მყარი ნაწილაკების ნარევის (ინფექციური ნაწილაკების ჩათვლით). ჩვეულებრივ, ბირთვები შეადგენს პირვანდელი თხევადი ნაწილაკების 40 – 50 %-ს. **ცხრილში 2** მოყვანილია ხველებისას ამოფრქვეული აეროზოლური ნაწილაკების შემცველობა / განაწილება ჰაერში სამ დამოუკიდებელ კვლევაში [3]: იანგი და სხვები (2007), ლინდსლეი და სხვები (2012), და პაპინერი და როზენტალი (1997).

მოკლედ შევაჯამოთ კვლევის შედეგები. რესპირატორული გამოფრქვევისას წარმოქმნილი დიდი ნაწილაკების ზომა შეიძლება აღემატებოდეს 50 – 150 მკმ-ს. ეს ნაწილაკები სწრაფად აორთქლდება და მონაწილეობს დაავადების როგორც აეროზოლურ, ისე – ჰაერწვეთოვან გავრცელებაში. რესპირატორული გამოფრქვევისას წარმოქმნილ დიდ ნაწილაკებს შეუძლია გავრცელება 1.5 მ მანძილზე. რესპირატორული გამოფრქვევისას წარმოქმნილი დიდი ნაწილაკები ვერ განიდევენ სათავსოდან ვენტილაციით.

დამოწმებანი

1. P. Baron. Generation and Behavior of Airborne Particles (Aerosols). Division of Applied Technology. 2005, CDC – NOISH, 40 pp.
2. Y. G. Li, A. T. Y. Chwang, W. H. Seto, P. L. Ho, P. L. Yuen. Understanding droplets produced by nebulisers and respiratory activities. Hong Kong Med. J., 2008, 14, Suppl. 1, S29-S32.
3. D. Hospodsky, J. Qian, W. W. Nazaroff, N. Yamamoto, K. Bibby, H. Rismani-Yazdi, J. Peccia. Human occupancy as a source of indoor airborne bacteria. PLoS | ONE, April 18, 2012, DOI: 10.1371/journal.pone.0034867.

NANO IRON OXIDE FUMES

F. Habashi

Laval University
Quebec City, Canada
Fathi.Habashi@ar.ulaval.ca m

Accepted December 8, 2017

Abstract

A process was developed in the 1950s in Linz by the Austrian steel company VÖEST by blowing oxygen together with powdered CaO into the molten bath by means of a lance. Due to the high temperature in the converter some iron vaporized and immediately oxidized outside the converter forming a thick cloud of red fumes of iron oxide nano particles. The dust problem was solved later by introducing electrostatic precipitators.

The bessemer process

The pneumatic process for steelmaking was invented by Henry Bessemer (1813 – 1878) (**Figure 1**) in England and independently by William C. Kelly (1811 – 1888) in America [1]. The concept of blowing air through the molten pig iron as described by Bessemer in his autobiography was a revolutionary step.

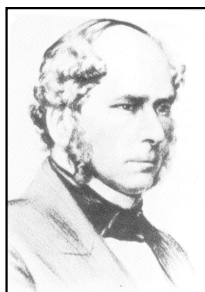


Figure 1. Henry Bessemer (1813 – 1878).

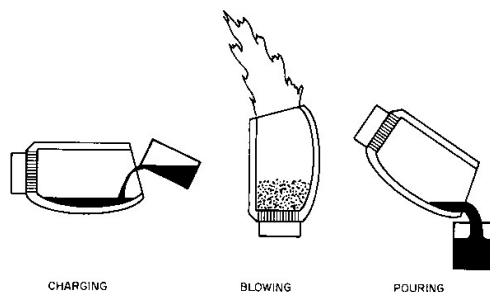


Figure 2. Sequence of operations in converter.

The converter was charged with molten metal while in the horizontal position. The air blast was then turned on while the converter was in this position. As the converter was rotated into the vertical position, the air blast passed through the molten metal. Air pressure used was 100 – 200 kPa which was just enough to prevent the metal from entering the nozzles. Higher pressure could not be used because the metal will be ejected out of the vessel. When the reaction was complete, the converter was tilted to empty its contents, and the process was repeated (**Figure 2**). **Figure 3** shows a converter during the blowing period.



Figure 3. Converter during blowing period.

Oxygen in steelmaking

Bessemer recognized the possibility of using oxygen in the converter but the cost of oxygen at that time was prohibitive. The nozzles will also be attacked heavily due to high temperature when oxygen is used. However, the production of low cost oxygen later made possible its widespread use. Its use in steelmaking was introduced on hundred years later to solve the problem of the presence of large amounts of scrap after the World War II which had to be cheaply melted and converted to steel. Since temperature of 2000 – 2500 °C at the refining zone can be easily achieved when oxygen is used, large amounts of scrap can be charged.

VOEST plant

The process developed in the 1950s in Linz (**Figure 4**) by the Austrian steel company VÖEST is a top oxygen blowing process in which oxygen together with powdered CaO are introduced to the molten bath by means of a lance. VÖEST stands for Vereinigte Österreichischer Eisen- und Stahlwerke. Before World War II it was built by the Germans and originally named the Hermann Göring Works; after the war, it was considered a German property and was confiscated by the occupying forces, later became an Austrian nationalized industry. A half year later the steel works in Donawitz followed suit when it began producing steel in the same process. **Figure 5** shows the converters used.



Figure 4. Location of Linz and Donawitz in Austria.

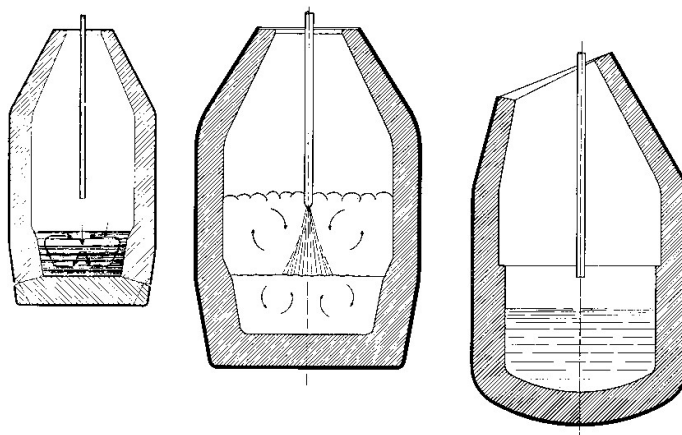


Figure 5. Top blowing converter in period 1955 – 1980.

The process was named originally LD process which stands for Linzer Düsenverfahren, i.e., the Linz lance process. The name was rather complicated for foreigners and therefore the first two letters of the two locations, Linz and Donawitz, became the new name of the technology. A stamp issued in 1961 in Austria celebrating 15 years LD process showing pouring of iron in the converter (**Figure 6**).

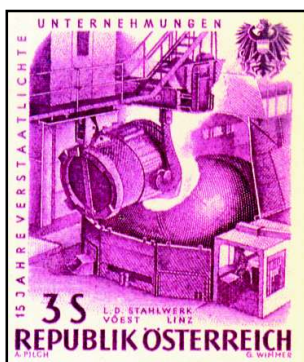


Figure 6. Stamp issued in Austria celebrating 15 years LD process



Figure 7. Celebrating 40 years LD at VOEST.

In 1992 another stamp was issued celebrating 40 years LD steelmaking and showing the converter and the LD plant (**Figure 7**).

Nano iron oxide

Due to the high temperature in the converter some iron vaporised and immediately oxidized outside the converter forming a thick cloud of red fumes of extremely finely divided iron oxide (**Figure 8**). Because of their extremely small particle size (0.5 – 1 μm), they are difficult to remove from the stack gas causing environmental pollution. Approximately iron losses was 0.8 % of the charge in form of fumes. Eventually the dust problem was solved by introducing electrostatic precipitators.



Figure 8. Red clouds of nano ferric oxide produced when oxygen was introduced in converter.

The process was replaced in the 1980 by the bottom blown process using a small amount of natural gas to protect the nozzles from high temperature fusion.

Reference

1. F. Habashi. Iron & Steel, History & Technology, 2016, Quebec City, Métallurgie Extractive Québec (Distributed by Laval University Bookstore “Zone”: www.zone.ul.ca).

ანგარიში რუსეთში ნანოტექნოლოგიური კვლევების თაობაზე

Nano Studies-ის ქართველი მკითხველისათვის საინტერესო უნდა იყოს ინფორმაცია იმ ნანოტექნოლოგიური კვლევების თაობაზე, რომლებიც სხვა ქვეყნებში ხორციელდება. მათ ყურადღებას მივაპყრობთ მანჩესტერის ინოვაციური კვლევების ინსტიტუტის პროექტის „მომდევნო თაობის ინოვაციური სისტემების შემუშავების ტექნოლოგიები, განვითარების მიმართულებები და დანერგვა ჩინეთსა და რუსეთში“ შესაბამისად რუსეთში 1990 – 2012 წლებში ნანოტექნოლოგიური კვლევებისა და ინოვაციების დანერგვის ბიბლიომეტრული ანალიზის შესახებ მომზადებულ ანგარიშს:

- **M. Karaulova, O. Shackleton, A. Gok, M. Kotsemir, Ph. Shapira.** Nanotechnology Research and Innovation in Russia: A Bibliometric Analysis. Working Paper – Project on Emerging Technologies, Trajectories and Implications of Next Generation Innovation Systems Development in China and Russia (Manchester Inst. Innov. Res.), 2014, Manchester, Univ. Manchester, 1-60.

აქ არ შევხებით პარალელურად მომზადებულ ანგარიშს ჩინეთში ნანოტექნოლოგიის განვითარების თაობაზე:

- **M. Karaulova, M. Gershman.** Nanotechnology Research and Innovation in China: A Bibliometric Analysis. *ibid.*

ეს ორივე ანგარიში მანჩესტერის უნივერსიტეტმა 2014 წელს გამოსცა.

რუსეთის შესახებ ანგარიშის ანოტაციაში ავტორები მიუთითებენ, რომ ისინი ეყრდნობოდნენ ბიბლიომეტრულ იმ მონაცემთა ბაზებს სამეცნიერო ჟურნალებში პუბლიკაციებისა და გამოგონებებზე გაცემული პატენტების შესახებ, რომელთა წყაროებიც ინგლისურ და რუსულ ენებზეა ხელმისაწვდომი.

ეს დოკუმენტი არამარტო ზოგადად მიმოიხილავს აღნიშნულ პერიოდში რუსეთში განხორციელებულ ნანოტექნოლოგიურ კვლევებსა და ინოვაციებს, არამედ მათ დეტალურ ანალიზსაც იძლევა.

პუბლიკაციათა დეტალური შესწავლა ავლენს მეორეულ ტენდენციებს, წამყვან ავტორებსა და ორგანიზაციებს და, აგრეთვე, კვლევების დაფინანსების წყაროებს. პატენტების ანალიზი კი დამატებით ცნობებს გვაწვდის რუსეთის ნანოტექნოლოგიაში შემუშავებული გამოგონებებისა და მათზე ინტელექტუალური საკუთრების მფლობელთა შესახებ.

ეს ანგარიში მიზნად ისახავდა შეექმნა ინფორმატული საფუძველი რუსეთში ნანოტექნოლოგიის თანამედროვე მდგომარეობისა და მიმართულებების შემდგომი შესწავლისა და რუსეთის ინოვაციური სისტემის განვითარებისათვის.

მთლიანობაში ჩატარებული კვლევის მასშტაბურობის შესახებ სრულყოფილ წარმოდგენას შეგვიქმნის ქვემოთ მოყვანილი ანგარიშის სარჩევი.

Nanotechnology Research and Innovation in Russia: A Bibliometric Analysis

*Project on Emerging Technologies, Trajectories and Implications of Next Generation
Innovation Systems Development in China and Russia*

October 2014

Maria Karaulova¹

Oliver Shackleton¹

Abdullah Gök¹

Maxim Kotsemir²

Philip Shapira¹

**¹Manchester Institute of Innovation Research
Manchester Business School, University of Manchester
<http://research.mbs.ac.uk/innovation/>**

**²Institute for Statistical Studies and Economics of Knowledge
National Research University Higher School of Economics
<http://issek.hse.ru/>**

მანჩესტერის ინოვაციური კვლევების ინსტიტუტის
პროექტის ანგარიშის სატიტულო გვერდი.

შესავალი

მონაცემთა წყაროები და კვლევის მეთოდები

მიდგომები ანალიზისათვის

რუსეთში ნანოტექნოლოგიური პუბლიკაციების ნიმუშები

პუბლიკაციათა რაოდენობის ზრდა
პუბლიკაციების ენა
ჟურნალები პუბლიკაციებისათვის
ნანოტექნოლოგიურ კვლევებში პუბლიკაციების მიხედვით წამყვანი
რუსული ინსტიტუციები
მკვლევარები
ნანოტექნოლოგიურ კვლევებში პუბლიკაციების ორგანიზაციული
სტრუქტურა რუსეთში
ინსტიტუციური კოლაბორაციები
თემატიკა
რუსეთის მეცნიერებათა აკადემია (რმა)
წამყვანი ინსტიტუციები საერთაშორისო კოლაბორაციებში
მთავარი კოლაბორატორი ქვეყნები
რეგიონში საერთაშორისო თანაავტორობის ნიმუშები
წამყვანი საერთაშორისო პარტნიორები, ნანოტექნოლოგიებში რუსული
პუბლიკაციები
საერთაშორისო კოლაბორაცია ორგანიზაციების ტიპის მიხედვით

დაფინანსების მიმართულებები

მთავარი რუსული დამფინანსებლები
წამყვანი უცხოელი დამფინანსებლები
სიახლეები დაფინანსებაში
დაფინანსების განაწილება თემატიკის მიხედვით

კვლევის ნაყოფიერების ინდიკატორები

კვლევის ნაყოფიერების ანალიზი პუბლიკაციების შესახებ არსებულ
მონაცემებზე დაყრდნობით

დაპატენტების ნიმუშები

ადგილობრივ / კოლაბორაციულ დაპატენტებათა თანაფარდობა
რუსეთის მთავარი პატენტმფლობელები ნანოტექნოლოგიებში

დასკვნა დაფინანსების მდგომარეობის შესახებ

დანართი

მონაცემთა ბაზა პუბლიკაციების შესახებ

სფეროების გამოკვეთა
შიდა (ეგპ) და საერთაშორისო (სგპ)
აფილირებები
ინფორმაცია დაფინანსების შესახებ

მონაცემთა ბაზა პატენტების შესახებ

შეზღუდვები

ანგარიშის ტექსტში მის საილუსტრაციოდ ჩართულია მრავალი გრაფიკი და ცხრილი, რაც მკითხველისათვის მიწოდებულ მასალას ძალზე ათვალსაჩინოებს.

ლევან ჩხარტიშვილი

2017 წლის 10 ოქტომბერი

2016 წლის მაისი – სამი სამეცნიერო ფორუმი კიევში

როგორც წესი, მაისის თვე უკრაინის დედაქალაქ კიევში, რომელიც ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს სამეცნიერო ცენტრს წარმოადგენს, გადატვირთულია სამეცნიერო ფორუმებით.

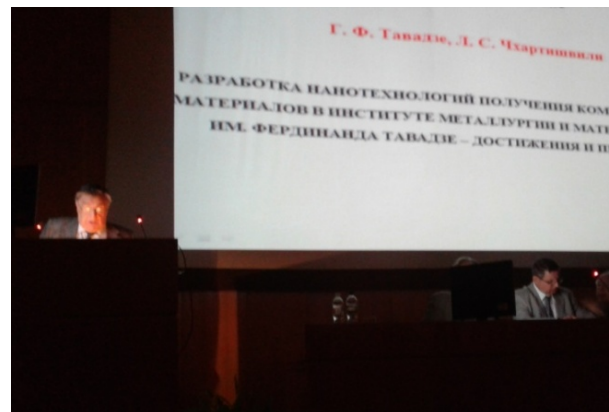
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის დელეგაციამ, დირექტორის აკადემიკოს გიორგი თავაძის, განყოფილების უფროსის პროფესორ გიორგი ონიაშვილისა და უფროსი მეცნიერი თანამშრომლის პროფესორ ლევან ჩხარტიშვილის შემადგენლობით, 2016 წლის მაისში კიევში ხანმოკლე ვიზიტის განმავლობაში სამ ასეთ ღონისძიებაში მიიღო მონაწილეობა:

- მეცნიერებათა აკადემიების საერთაშორისო ასოციაციის საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა კომიტეტთან არსებული ახალი მასალების სამეცნიერო საბჭოს 21-ე სესია „კომპოზიტური ნანოსტრუქტურული მასალები – მიღება, გამოყენება და რესურსი“ (2016 წლის 24 მაისი, კიევი, უკრაინა).
- ევროკავშირის კვლევებისა და ინოვაციების პროგრამის ჰორიზონტი – 2020 საინფორმაციო დღე თემაზე: „ნანოტექნოლოგიები, მასალები და ახალი საწარმოო ტექნოლოგიები“ (2016 წლის 25 მაისი, კიევი, უკრაინა).
- უკრაინის მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის გ. ვ. კურდიუმოვის სახელობის ლითონთა ფიზიკის ინსტიტუტის დაარსებიდან 70-ე წლისთავისადმი მიძღვნილი კონფერენცია “ლითონებისა და ლითონური სისტემების აქტუალური პრობლემები” (2016 წლის 25 – 27 მაისი, კიევი, უკრაინა).

დამკვიდრებული ტრადიციის შესაბამისად, ახალი მასალების სამეცნიერო საბჭოს 21-ე სესიაც უკრაინის მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ე. ო. პატონის სახელობის ელექტრომედიუმების ინსტიტუტში გაიმართა. მისმა მონაწილეებმა მოისმინეს მრავალი საყურადღებო მოხსენება ახალი კომპოზიტური ნანომასალების მიღების მეთოდებისა და თვისებების შესახებ.



ახალი მასალების სამეცნიერო საბჭოს 21-ე სესიის გახსნა.



აკადემიკოს გიორგი თავაძის გამოსვლა პლენარულ სხდომაზე

ქართველმა მეცნიერებმა პლენარულ სხდომაზე წარმოადგინეს მოხსენება:

- გ. ფ. თავაძე, ლ. ს. ჩხარტიშვილი. კომპოზიტური მასალების მიღების ნანოტექნოლოგიების შემუშავება ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში – მიღწევები და პერსპექტივები.

გაკეთდა ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში კომპოზიტური მასალების მისაღებად ნანოტექნოლოგიების შემუშავებაში მიღწეული შედეგებისა და კვლევების პერსპექტივების დეტალური მიმოხილვა, რამაც დიდი ინტერესი გამოიწვია დამსწრე კოლეგებს შორის და ხელი შეუწყო ამ მიმართულებით საერთაშორისო თანამშრომლობის შემდგომ გაღრმავებას.

მოხსენების სრული შინაარსი სტატიის სახით იმავე წელს გამოქვეყნდა ჟურნალში Nano Studies:

- Г. Ф. Тавадзе, Л. С. Чхартишвили. Разработка нанотехнологий получения композиционных материалов в Институте металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе – Достижения и перспективы. Nano Studies, 2016, 13, 59-78.

ხოლო მისი საილუსტრაციო მასალა – სლაიდები შემდგომ 2017 წელს გამოიცა ბელარუსში:

- Г. Ф. Тавадзе, Л. С. Чхартишвили. Разработка нанотехнологий получения композиционных материалов в Институте металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе – Достижения и перспективы. В сб.: Проблемы современного материаловедения (Ред.: А. В. Бабаев, С. С. Песецкий, Ю. М. Плескачевский), 2017, Гомель, ИММПС им. В. А. Белого, 9-11.

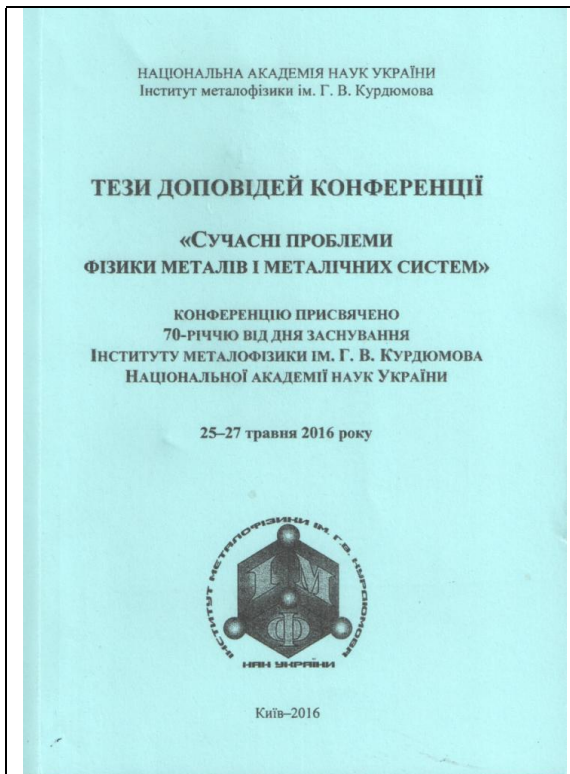
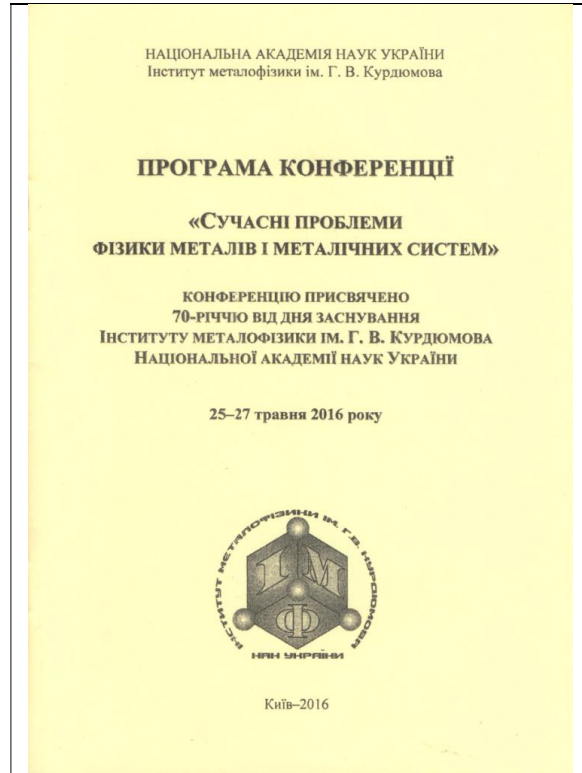
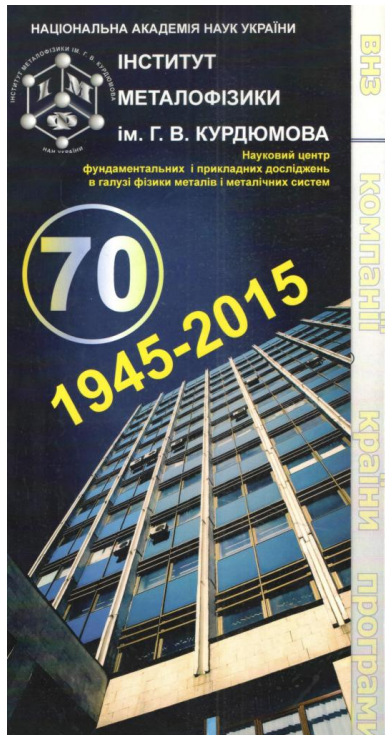
ევროკავშირის კვლევებისა და ინოვაციების პროგრამის ჰორიზონტი – 2020 საინფორმაციო დღეზე წარმოდგენილ იქნა მთელი როგი საყურადღებო მოხსენებებისა, რომლებიც ეძღვნებოდა:

- ევროკავშირის კვლევებისა და ინოვაციების პროგრამის ჰორიზონტი – 2020 უკრაინასთან არსებულ კავშირებს;
- ამ პროგრამის ფარგლებში მომავალი საკონკურსო პოლიტიკის ძირითად მიმართულებებს;
- პოლონეთის მაგალითზე ნანოტექნოლოგიებსა და მოწინავე მასალებში კვლევების მხარდამჭერი ეროვნული და საერთაშორისო სისტემების ფუნქციონირებას;
- ტექნოლოგიური საპარტნიორო ფონდის მუშაობას;
- უკრაინელი სამეცნიერო და საწარმოო პარტნიორების ეროვნულ და საერთაშორისო კვლევით პროგრამებში მონაწილეობის პოზიტიურ გამოცდილებას; და
- თანამედროვე მასალების შემუშავებისა და მიღების ინფრასტრუქტურის განვითარებას.

 <p>Yegor Dubynskiy National Academy of Sciences of Ukraine National NCP Coordinator of Horizon 2020</p>  	
 <p>National and International systems for supporting research on nanotechnologies and advanced materials in Poland</p> <p>Jaroslav Piekarski NMP Coordinator</p> <p>National Contact Point for Research Programmes of the EU Institute of Fundamental Technological Research Polish Academy of Sciences www.kpk.gov.pl</p> <p><small>This presentation is based on materials from EC and/or Ministries and Agencies of RP</small></p>	 <p>The Technology Partners Foundation</p> <p>Michał Towpik</p> <p><i>Інформаційний день програми Горизонт-2020 за напрямом «Нанонауки, нанотехнології, матеріали та нові технології виробництва»</i></p> <p>25 травня 2016 р., Київ</p> <p><small>Page 1</small></p>
<p>POSITIVE EXPERIENCE OF PARTICIPATION OF UKRAINIAN SME AND INDUSTRIAL PARTNERS IN NATIONAL AND INTERNATIONAL RESEARCH PROGRAMS</p> <p><i>Dr. Iryna Bilan Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of NASU Representative of Ukrainian National Technology Platform on Advanced Materials</i></p> <p>Info Day on the Nanosciences, nanotechnologies, materials & new production technologies in Horizon 2020 Kyiv, May 25, 2016</p>	<p>Дослідницькі інфраструктури для вивчення та виробництва сучасних матеріалів</p> <p><i>Гороховатська М. Я. к.х.н., учений секретар СЗП НОВ Президії НАН України, НКП програми ЄС "Горизонт 2020" "Дослідницькі інфраструктури"</i></p>

ევროკავშირის კვლევებისა და ინოვაციების პროგრამის ჰორიზონტი – 2020 საინფორმაციო დღის განმავლობაში წარმოდგენილი მოხსენებები.

უკრაინის მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის გ. ვ. კურდიუმოვის სახელობის ლითონთა ფიზიკის ინსტიტუტის დაარსებიდან 70-ე წლისთავისადმი მიძღვნილ კონფერენციაზე “ლითონებისა და ლითონური სისტემების აქტუალური პრობლემები” (2016 წლის 25 – 27 მაისი, კიევი, უკრაინა) 280-ზე მეტი მოხსენება იქნა წარმოდგენილი, რომელთა თემატიკა პრაქტიკულად სრულად ფარავდა თანამედროვე მასალათმცოდნეობის აქტუალურ პრობლემებს. საზეიმო სხდომაზე იუბილარი ინსტიტუტის მიმართ მისასალმებელი სიტყვით გამოვიდა ფ. თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის დირექტორი აკადემიკოსი გიორგი თავაძე. მან გ. ვ. კურდიუმოვის სახელობის ლითონთა ფიზიკის ინსტიტუტის დირექტორს აკადემიკოს ორესტ ივასიშინს სამახსოვროდ ავაზის მინისკულპტურა გადასცა.



კონფერენციის “ლითონებისა და ლითონური სისტემების აქტუალური პრობლემები” (2016 წლის 25 – 27 მაისი, კიევი, უკრაინა): ფლავერი, პროგრამა, მოხსენებათა თეზისები და მონაწილის ბეჯი.



უკრაინის მეა-ის გ. ვ. კურდიუმოვის სახელობის ლითონთა ფიზიკის ინსტიტუტის დაარსებიდან 70-ე წლისთავისადმი მიძღვნილი კონფერენციის საზეიმო სხდომაზე: სხდომის გახსნა, აკადემიკოს ორესტ ივასიშინის გამოსვლა, აკადემიკოსი გიორგი თავაძე მას საიუბილეო საჩუქარს გადასცემს.



იუბილარ ინსტიტუტს მიესალმება უკრაინური ფოლკლორული ანსამბლი. მეგობრული ვახშმის შემდეგ რესტორანში „ვერხოვინა“: აკადემიკოსი გიორგი თავაძე (მარცხნიდან პირველი), აკადემიკოსი ორესტ ივასიშინი (მეოთხე) და მისი მეუღლე ქალბატონი ვალენტინა დემიდიკი (მეორე), და პროფესორი გიორგი ონიაშვილი (მესამე).

გამართლებულია სპეციალურად შევჩერდეთ ამ ნაკეთობაზე. ის წარმოადგენს არქეოლოგიების მიერ საქართველოში (მცხეთა – სამთავრო) აღმოჩენილი ძველი წელთაღრიცხვის VII – V საუკუნეების ბრინჯაოს მხატვრული სხმულის სასაჩუქრე ვარიანტს – მის მოოქროვილ ასლს.

საქართველო ბრინჯაოს მეტალურგიის ერთ-ერთი უძველესი კერაა – აქ უკვე ძველი წელთაღრიცხვის III ათასწლეულიდან მზადდებოდა დარიშხანითა და კალით ლეგირებული ბრინჯაოს ნაკეთობები. მხატვრული სხმულების წარმოებამ კი თავისი განსაკუთრებული სახე ძველი წელთაღრიცხვის I ათასწლეულში მიიღო. მათ შორის

გამორჩევა ცხოველთა სკულპტურული გამოსახულებები. ამგვარ ნაკეთობათა შესრულების ტექნოლოგიის დღესაც მიმდინარე კვლევებს მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში საფუძველი ჩაეყარა მისი დამაარსებლის აკადემიკოს ფერდინანდ თავაძის ხელმძღვანელობით. ავაზის მინისკულპტურის ასლი დამზადდა უძველესი ტექნოლოგიით ინსტიტუტის არქეოლოგიური ლითონისა და მხატვრული სხმულის ჯგუფის მიერ.



ავაზა, ბრინჯაოს მინისკულპტურა, ძველი წელთაღრიცხვის VII – V საუკუნეები, მცხეთა – სამთავრო, საქართველო – მოოქროვილი ასლი.

ყოველივე ზემოთქმული საფუძველს გვამღევეს 2016 წლის მაისში კიევში ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის დელეგაციის ვიზიტი შევაფასოთ, როგორც უაღრესად ნაყოფიერი.

გიორგი ონიაშვილი

2016 წლის 31 მაისი

მოწინავე და ნანომასალების მე-4 საერთაშორისო კონფერენცია და გამოფენა

მოწინავე და ნანომასალების მე-4 საერთაშორისო კონფერენცია და გამოფენა (მნმსკ 2016) გაიმართა 2016 წლის 1 – 3 აგვისტოს კანადის ქალაქ მონრეალში (კვებეკის პროვინცია), მაკვილის უნივერსიტეტის სასტუმროში.



კონფერენციის ლოგო



მაკვილის უნივერსიტეტის სასტუმრო



მონრეალის პარკში



მონრეალის აეროპორტი



მონრეალის შემოგარენი



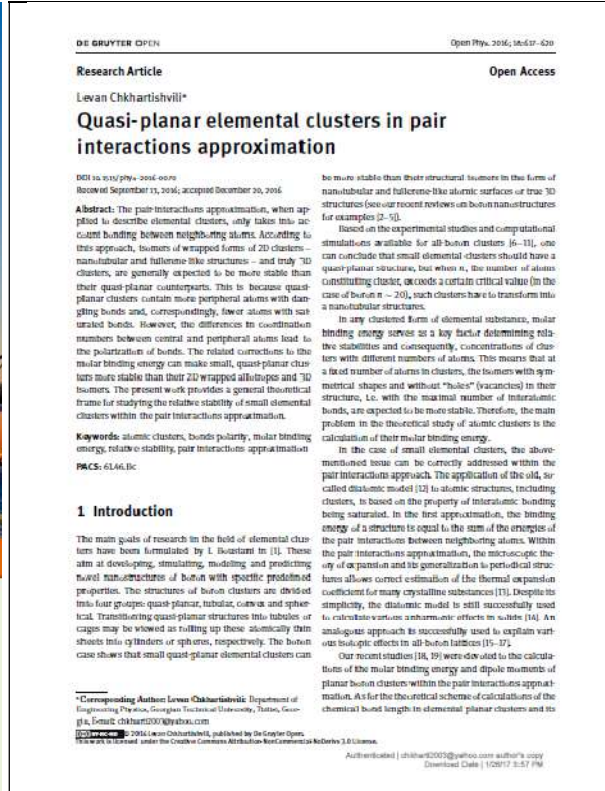
ორგანიზატორები და სპონსორები

გამოფენის მონაწილენი

ამ ფორუმის ორგანიზატორები და სპონსორები იყვნენ მეტალურგიის, წვრილმარცვლოვანი ტექნოლოგიისა და ტექნოლოგიების ტრანსფერის საერთაშორისო საკონსულტაციო ფირმა *Fi Mat Con*, მასალათმცოდნეობის პროდუქციის გლობალური მწარმოებელი და მიმწოდებელი კომპანია *American Elements* და ენერჯის, მინერალებისა და მასალების საერთაშორისო აკადემია *IAEMM*.



კონფერენციის პროგრამის გარეკანი



ჟურნალში *Open Physics* გამოქვეყნებული ლ. ჩხარტიშვილის სტატიის პირველი გვერდი

კონფერენციის პროგრამა ფარავდა მოწინავე და ნაწილ მასალებთან დაკავშირებული თანამედროვე მულტიდისციპლინური კვლევების ფართო არეალს. ეს ახალი მასალებია: ნანომასალები, ბიონანომასალები, კომპოზიტები და სხვა. სპეციალური განხილვის საგანი იყო ისეთი თემები, როგორცაა:

- ახალი მასალები
- ნანომასალები და ნანოტექნოლოგია
- შავი და ფერადი ლითონები
- კომპოზიტები
- კერამიკული მასალები
- ოპტიკური / ელექტრონული / მაგნიტური მასალები
- ახალი ფუნქციონალური მასალები
- გონიერი /ინტელექტუალური მასალები
- მასალების მიღება და დამუშავება

- ნანომასალების გამოყენება სამთო, მეტალურგიულ, ელექტრულ, ქიმიურ და ფარმაცევტულ მრეწველობაში
- ტექნოლოგიური პროცესების შემუშავება და მართვა
- მოწინავე და ნანო მასალების / მათი მიღების პროცესების მოდელირება, სიმულირება და ოპტიმიზება
- ზედაპირის ინჟინერია და დანაფარები
- განათლება მოწინავე და ნანო მასალების დარგში
- გარემო და მდგრადი განვითარება
- მარკეტინგი და ფინანსები
- ბიომასალები, ბიონანომასალები და ბიოპოლიმერები
- ახალი მასალების გამოკვლევის მეთოდები
- ნანოწარმოების ახალი მეთოდები
- პოლიმერული კომპოზიტები
- ახალი მოწინავე და ნანო მასალების უსაფრთხოება და კანონმდებლობა მათ შესახებ
- მასალათა შესწავლის ახალი მიმართულებები
- საინფორმაციო ტექნოლოგიები მასალათა დიზაინში

მთლიანობაში კონფერენციაზე 100-მდე მიწვეული, ზეპირი და პოსტერული მოხსენება იყო წარდგენილი მსოფლიოს 25 ქვეყნის (ალჟირი, ამერიკის შეერთებული შტატები, ბრაზილია, გაერთიანებული სამეფო, გერმანია, ეგვიპტე, თურქეთი, კანადა, კენია, კორეის რესპუბლიკა, იაპონია, ინდოეთი, ირანი, ისრაელი, მექსიკა, პაკისტანი, პოლონეთი, სამხრეთ აფრიკის რესპუბლიკა, საუდის არაბეთი, საფრანგეთი, საქართველო, ტაივანი, შვეიცარია, ჩეხეთის რესპუბლიკა, ჩილე) წამყვანი უნივერსიტეტებისა და სხვა კვლევითი ინსტიტუციების მეცნიერების მიერ.

მნმსკ 2016-ის პროგრამაში ქართველი მეცნიერების (საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტიდან) ორი მოხსენება იყო ჩართული:

- ლ. ჩხარტიშვილი. „მცირე ზომის ელემენტური კლასტერები წყვილადი ურთიერთქმედების მიახლოებაში“
L. Chkhartishvili. “Small elemental clusters in pair interaction approximation”
- დ. ჯიშიაშვილი, ზ. შიოლაშვილი, ნ. მახათაძე, ა. ჯიშიაშვილი. „ნიტრიდული და ფოსფიდული ნანომავთულების ზრდა წყლის მოლეკულების თანაობისას“
D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, A. Jishiashvili, V. Gobronidze. “Growth of nitride and phosphide nanowires in the presence of water molecules”

ამ მოხსენებების სრული ტექსტები გამოქვეყნდა კონფერენციის მასალათა კრებულში (Proceedings of the ICANM 2016, 2016, Montreal, IAEMM), რომელიც ენერჯის, მინერალებისა და მასალების საერთაშორისო აკადემიამ გამოსცა.

გარდა ამისა, ლევან ჩხარტიშვილის მოხსენება ცალკე სტატიის სახითაც გამოქვეყნდა მაღალრეიტინგულ ჟურნალში Open Physics:

- L. Chkhartishvili. Quasi-planar elemental clusters in pair interactions approximation. Open Phys., 2016, 14, 1, 617-620.

გამოფენაზე წარმოდგენილი იყო ნანომასალათმცოდნეობის დარგის მთელი რიგი წამყვანი ფირმების ახალი პროდუქციის ნიმუშები: როგორც ნანოტექნოლოგიური, ისე – ნანოგამზომი მოწყობილობა. ამ ტექნიკამ დიდი ინტერესი გამოიწვია კონფერენციის მონაწილე მეცნიერებს, სტუდენტებსა და მეწარმეებს შორის.

ლევან ჩხარტიშვილი

2016 წლის 9 აგვისტო

მეტალურგიისა და მასალების მე-18 საერთაშორისო კონგრესი

მეტალურგიისა და მასალების მე-18 საერთაშორისო კონგრესი, 2016 წლის 29 სექტემბერი – 1 ოქტომბერი, სტამბოლი, თურქეთი (მმსკ 2016) წარმოადგენდა წლის ერთ-ერთ უდიდეს სამეცნიერო ფორუმს. ამის დასადასტურებლად საკმარისია ითქვას, რომ კონგრესის ფარგლებში 10 საერთაშორისო სიმპოზიუმი გაიმართა. მათი თემატიკა ძალზე ფართო იყო:

- რკინისა და ფოლადის მეტალურგია
- ლითონების ჩამოსხმა
- კერამიკული, მინისებრი, ძნელდნობადი და კომპოზიტური მასალები
- ენერგეტიკის მასალები
- ნანომასალები
- ბიომასალები
- ფერადი მეტალურგია
- გარემოს დაცვა, შრომის უსაფრთხოება და წარმოების მდგრადი განვითარება
- მასალების დეგრადირება და დაცვის მეთოდები
- მასალათა დახასიათება



კონგრესი გახსნა
ონურაღი იუჯელმა



მონაწილეთა რეგისტრაცია



სპონსორები



პლენარულ სხდომათა დარბაზში



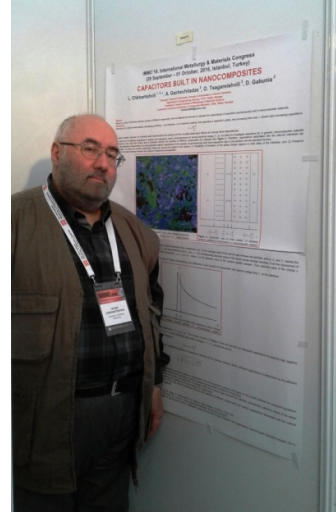
ზეპირ სესიაზე

მმსკ 2016-ის ორგანიზატორი გახლდათ თურქეთის მეტალურგიისა და მასალების ინჟინერთა პალატა, სტამბოლის ტექნიკურ უნივერსიტეტთან ერთად. კონგრესის საორგანიზაციო კომიტეტს თავმჯდომარეობდა პროფ. დოქტ. ონურაღი

იუჯელი (სტამბოლის ტექნიკური უნივერსიტეტი). ამ ფორუმის სპონსორები იყვნენ თურქული ინდუსტრიის ლიდერი ფირმები. სხდომები და პოსტერული სესიები მიმდინარეობდა სტამბოლის „ტუიაფის“ სასახლეში.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის პროფესორი ლევან ჩხარტიშვილი კონგრესის ფარგლებში მონაწილეობდა ნანომასალების სიმპოზიუმში მოხსენებით:

- ლ. ჩხარტიშვილი, ა. გაჩეჩილაძე, ო. ცაგარეიშვილი, დ. გაბუნია. „ნანოკომპოზიტებში ჩართული ტევადობები“.



ახალგაზრდა მეცნიერთა დაჯილდოება

ლევან ჩხარტიშვილი პოსტერთან

ცნობილია, რომ ნანოკომპოზიტური მასალები, რომლებიც საგრძნობ როლს ასრულებენ თანამედროვე ტექნოლოგიებში, ხასიათდება სხვადასხვა კომპონენტის ნაწილაკებს შორის ინტერფეისების საერთო ფართობის ძალზე მაღალი მნიშვნელობებით. მაშასადამე, შიდა ინტერფეისების არსებობასთან დაკავშირებული ელექტრული მუხტის ტევადობას შეუძლია საგრძნობი გავლენა იქონიოს ნანოკომპოზიტური მასალის ელექტრონულ პარამეტრებზე და, შესაბამისად, მის დიელექტრიკულ თვისებებზე. ამ, სპონტანურად ჩართული, ნანოკონდენსატორების ტევადობის შეფასება შეუძლებელია სტანდარტული ფორმულით, რომელიც ცნობილია თხელი ბრტყელი კონდენსატორისათვის.

კონგრესზე წარდგენილ მოხსენებაში, ავტორებმა ეს პრობლემა გადაჭრეს თეორიულად, ორი ისეთი ფაქტორის გავლენის გათვალისწინებით, როგორცაა: (1) ინტერფეისის ორივე მხარეს მოცულობითი მუხტის არეების ფორმირების შესაძლებლობა; და (2) არანულოვანი სისქის (ვაკუუმური) ღრეჩოების არსებობა მეზობელი ნაწილაკების ზედაპირებს შორის. სხვადასხვა კომპონენტების ნაწილაკებს შორის ინტერფეისების ამგვარ მოდელზე დაყრდნობით მათ მიიღეს ნანოკომპოზიტურ მასალებში სპონტანურად ჩართული ნანოკონდენსატორების ტევადობის შესაფასებელი ფორმულა.

სახელდობრ, ჩართული ნანოკონდენსატორების კუთრი (ანუ ინტერფეისის ფართობის ერთეულზე მოსული) ტევადობა აღმოჩნდა დამოკიდებული ნაწილაკებს შორის არსებული ვაკუუმური ღრეჩოების გასაშუალოებულ სიგანეზე, ამ კომპონენტების დიელექტრიკულ შეღწევადობაზე, მათში მოცულობითი მუხტის გასაშუალოებულ სიმკვრივეებზე და ძაბვის ვარდნაზე, რომელიც შეესაბამება კომპონენტებიდან ელექტრონის გამოსვლის მუშაობათა სხვაობას.

IMMC 2016

45 Years and Beyond

18th International Metallurgy and Materials Congress

29 Sept. - 01 Oct. 2016

TÜYAP Fair, Convention & Congress Center
ISTANBUL - TURKEY

UCTEA CHAMBER OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERS

CONGRESS PROGRAMME & ABSTRACTS BOOK
KONGRE PROGRAM VE ÖZET KİTABI

Simultaneous Congresses with IMMC 2016:
8th International Foundry Congress
ANKIRO 2016 ANNOFER 2016 TURKCAST 2016

UCTEA Chamber of Metallurgical & Materials Engineers

Proceedings Book

Capacitors Built in Nanocomposites

Lena Chkhartishvili^{1*}, Anel Gachechiladze¹, Otar Tsagareishvili², Davnat Gabunia²
¹Georgia Technical University, ²Georgian Institute of Metallurgy and Materials Science - Georgia

Abstract
Based on a model of interfaces between particles of different components, there is obtained the formula to estimate the capacitance of nanocomposites spontaneously built in nanocomposite materials.

1. Introduction
According to the classical electrostatics, decreasing permittivity ϵ and thickness d of a dielectric material that separates a thin flat capacitor's plates, and increasing their area S should yield increasing its capacitance

$$C = \frac{\epsilon \mu_0 S}{d} \quad (1)$$

(μ_0 is the electric constant). However, for extremely small nanostructures the quantum and the so-called dead-layer effects can change these dependences.

In particular, first-principles studies predicted that an ultrathin nanocapacitor made of graphene and hexagonal boron nitride (h-BN) films can achieve superior capacitor properties in sharp contrast to what is expected from the formula (1). Recently, it was actually fabricated [1] the thinnest possible nanocomposite system, essentially consisting of only monolayer materials – h-BN with graphene electrodes – and experimentally demonstrated a significant increase in capacitance below a thickness of ~5 nm, more than 100% of what is predicted by classical electrostatics.

Similar example is the liquid exfoliated black phosphorus (BP) nano-flakes taken [2] to make flexible all-solid-state supercapacitors, where the BP-deposited polyethylene imine/graphene substrate serve as electrodes. They show excellent specific capacitance and other characteristics even well surpassing their counterparts built on graphene.

Such artificial nano-capacitors are used in nanoelectronics as elements of devices or integral circuits, as well as for storing of electrical energy. The problem how to estimate their capacitance, we intend to investigate elsewhere [3].

The nanocomposite materials are characterized by very high values of the total specific surface area of interfaces between the particles of different components. Therefore, the electric capacitance associated with the internal interfaces can significantly affect electronic characteristics, and particularly, dielectric properties of a nanocomposite material.

Assessment of the capacity of spontaneously built nanocapacitors, similarly of that for artificial nanocapacitors capacity, is not possible with the standard formula (1).

In this paper we intend to solve this problem theoretically, taking into account the impact of two factors: (1) Possibility of formation of the space charge regions on both sides of the interface, and (2) Presence (vacant) gaps of nanoscale thickness between the surfaces of neighboring nanoparticles.

2. Model
We choose some part of the approximately flat interface (Figure 1) with area of S between adjacent particles of two components. Let d denotes the average width of the vacuum (i.e. with a dielectric constant equal to $\epsilon = 1$) gap between the particles, and by d_1 and d_2 – the thicknesses of positive and negative space charge regions in these components, respectively. Let ϵ_1 and ϵ_2 are the dielectric constants, and ρ_1 and ρ_2 – the corresponding absolute values of the space charge average density (for vacuum $\rho = 0$).

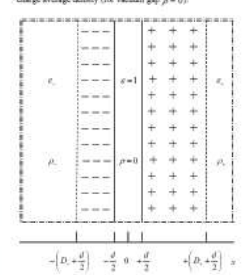


Figure 1. Schematic view of cross section of approximately flat part of interface between particles of different components of nanocomposite material.

IMMC 2016 | 18th International Metallurgy & Materials Congress

კონგრესის პროგრამის გარეკანი

ლ. ჩხარტიშვილის და სხვათა სტატიის პირველი გვერდი

პროფ. ლ. ჩხარტიშვილის მოხსენებამ ინტერესი გამოიწვია სხვა მონაწილეთა შორის. მისი ტექსტი სტატიის სახით გამოქვეყნდა კონგრესის მასალებში:

- L. Chkhartishvili, A. Gachechiladze, O. Tsagareishvili, D. Gabunia. Capacitances built in nanocomposites. In: Proceedings of 18th International Metallurgy & Materials Congress, 2016, Istanbul, UChTEA, 306-308.

Official Catalogue
Fuar Kataloğu

ANKIRO 2016 12th International Iron-Steel and Heavy Machinery, Machinery and Products Trade Fair

ANNOFER 2016 12th International Non-Ferrous Metals, Machinery, Machinery and Products Trade Fair

TURKCAST 2016 26 Heavy Products Trade Fair

29 Sept. Eylül - 1 Oct. Ekim 2016
TÜYAP Fair and Congress Center
ISTANBUL-TURKEY

Supporters / Destekçiler

Organizer / Organizatör

Deutsche Messe Prof. Dr. Aziz Sencer Cad. 402
Cankaya, Ankara - TURKEY
Tel: +90 312 438 6762
Fax: +90 312 438 6766
www.ankiros.com

WWW.
ankiros
.COM

BU FUAR 5174 SAYILI KANUN GEREĞİNCE TOBB (TÜRKİYE ODALAR VE BORSALAR BİRLİĞİ) DENETİMİNDE DÜZENLENMEKTEDİR.

BU SEKTÖRLERİN ORTAK YANINI BULABİLİR MİSİNİZ?

INDUCTOTHERM GROUP TÜRKİYE

სამრეწველო გამოფენის კატალოგის გარეკანი და ერთი ილუსტრაცია

კონგრესის მიმდინარეობის პერიოდში პროფ. ლ. ჩხარტიშვილმა საქმიანი შეხვედრები გამართა მრავალ უცხოელ კოლეგასთან, კერძოდ, პროფ. ონურალფ იუჯელთან და სტამბოლის ტექნიკური უნივერსიტეტის სხვა წარმომადგენლებთან, რომლებსაც შეუთანხმდა საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტთან არსებული თანამშრომლობის გაღრმავების შემდგომ პერსპექტივებზე.

მისი ვიზიტი ფინანსურად მხარდაჭერილი იყო შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის სამოგზაურო სამეცნიერო გრანტით.

აღსანიშნავია, რომ მეტალურგიისა და მასალების მე-18 საერთაშორისო კონგრესი გაიმართა გრანდიოზულ საწარმოო გამოფენასთან ერთად, რომელზეც წარმოდგენილი იყო უახლესი მიღწევები მეტალურგიულ და მასალათმცოდნეობით ტექნოლოგიებში.

ლევან ჩხარტიშვილი

2016 წლის 21 დეკემბერი

ქბრ-აბენტების დეტექტირება – ნანოსტრუქტურული მასალები

ნატო-ის მშვიდობისა და უსაფრთხოების პროგრამის ფარგლებში და უკრაინის მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მხარდაჭერით 2017 წლის 14 – 17 აგვისტოს უკრაინის დედაქალაქ კიევში ჩატარდა მოწინავე კვლევების ვორქშოფი თემაზე: „ქბრ-ნანოსტრუქტურული მასალების დეტექტირება“.

ღონისძიების ორგანიზატორი იყო ბოგოლუბოვის თეორიული ფიზიკის ინსტიტუტი. ის მიმდინარეობდა სასტუმროს „რუს“ საკონფერენციო დარბაზებში.



ვორქშოფის მონაწილენი სასტუმროს „რუს“ წინ



ბოგოლუბოვის თეორიული ფიზიკის ინსტიტუტი



ვორქშოფი დასრულდა

როგორც ცნობილია, გარემოში ქიმიური, ბიოლოგიური, რადიოლოგიური და ბირთვული (ქბრ) აგენტების დეტექტირება თანამედროვეობის ერთ-ერთ ყველაზე უფრო მნიშვნელოვან გამოწვევას წარმოადგენს.

ბოლო წლების მიღწევებმა ნანომასალათმცოდნეობაში ქბრნ-აგენტების მიმართ მაღალი მგრძობიარობის მქონე სენსორების შექმნის სრულიად ახალი შესაძლებლობები გააჩინა. ამ პრობლემატიკისადმი მიძღვნილი ვორქშოფი 4 სექციაში მიმდინარეობდა. ესენია:

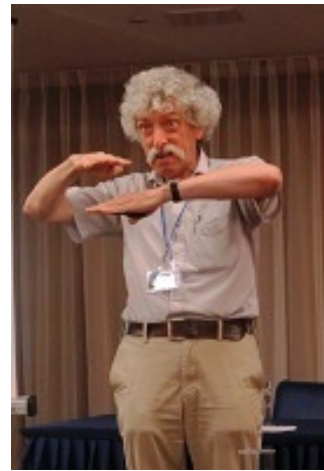
- ნანოსტრუქტურული მასალები
- სენსორები
- ბიოსენსორული დეტექტირება
- ნანოტექნოლოგია



სერგეი კრუჩინინი
(უკრაინა)



სტეფანო ბელუჩი
(იტალია)



ვალდემარ ნავროცკი
(პოლონეთი)

წარმოდგენილ იქნა 45 მოხსენება 20 ქვეყნის (ამერიკის შეერთებული შტატები, ბელარუსი, ბელგია, გაერთიანებული სამეფო, გერმანია, ესტონეთი, თურქეთი, იაპონია, ისრაელი, იტალია, ლატვია, ლიეტუვა, მოლდოვა, ნიდერლანდები, პოლონეთი, საბერძნეთი, საქართველო, სლოვენია, უკრაინა და ჩინეთი) დარგის მკვლევართა მიერ.

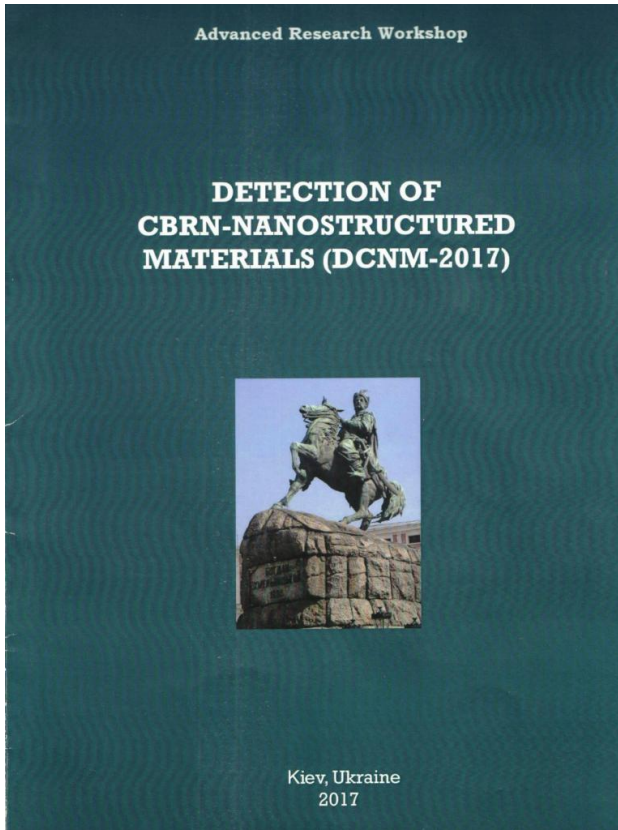
 <i>This activity is supported by:</i>	The NATO Science for Peace and Security Programme	NATO ARW 14-17 August, 2017 Kiev, Ukraine	
NATO Advanced Research Workshop "Detection CBRN – Nanostructures Materials" 14 – 17 August, 2017, Kiev, Ukraine			
<h2 style="color: red;">BORON-CONTAINED NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR NEUTRON-SHIELDS</h2>			
Levan Chkhartishvili			
 Department of Engineering Physics Georgian Technical University Tbilisi, Georgia chkharti2003@yahoo.com			



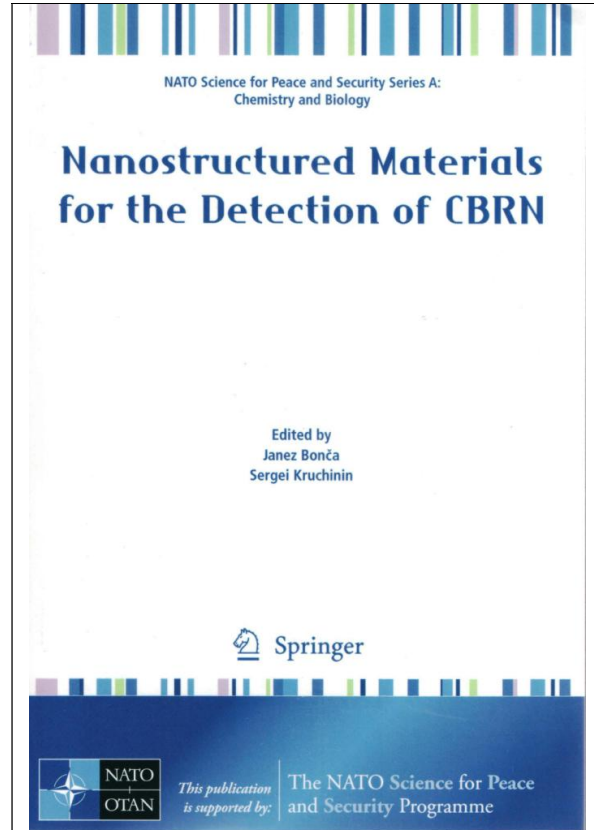
ლევან ჩხარტიშვილის პრეზენტაცია

პროგრამაში შეტანილი იყო ორი მოხსენება საქართველოდან, კერძოდ, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტიდან:

- ლ. ჩხარტიშვილი. „ბორშემცველი ნანოსტრუქტურული მასალები ნეიტრონული ფარებისათვის“
- გ. აბრამია. „ქიმიური დაბინძურების კორელირება წყალსატევების ბაქტერიულ ფლორასთან და ბაქტერიოფაგებით, როგორც გავრცელებული ნანომასალებით, მის შემდგომი შესაძლო ბაქტერიული გასუფთავება“



ვორქშოპის პროგრამა



ვორქშოპის მასალები

ვორქშოპის დღეებში საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტის პროფესორის ლევან ჩხარტიშვილის კიევში ცხოვრების ხარჯები საორგანიზაციო კომიტეტმა აიღო თავის თავზე.

შემდგომში კიევის ვორქშოპზე წარმოდგენილი მოხსენებების ნაწილი საერთაშორისო აკადემიურმა გამომცემლობამ Springer კოლექტიური მონოგრაფიის სახით გამოსცა. ამ წიგნის მე-11 თავის ავტორია ლევან ჩხარტიშვილი:

- L. Chkhartishvili. Ch. 11: Boron-contained nanostructured materials for neutron-shields. NATO Sci. Peace & Sec. Ser. A: Chem. & Biology – In: Nanostructured Materials for the Detection of CBRN (Eds. J. Bonča, S. Kruchinin), 2018, Dordrecht, Springer Science, 133-154.

ქბრბ-აგენტებს შორის განსაკუთრებულ ყურადღებას საჭიროებენ ნეიტრონული ნაკადები როგორც მათი დეტექტირების, ისე – მათგან დაცვის თვალსაზრისით. საქმე ისაა, რომ ბირთვულ რეაქტორებში ნეიტრონული რეაქციები მიმდინარეობს და, შესაბამისად, ისინი მძლავრ ნეიტრონულ წყაროებს წარმოადგენენ. გარდა ამისა, შედარებით სუსტი წყაროების ნეიტრონული ნაკადები სულ უფრო ფართოდ გამოიყენება თანამედროვე საწარმოო ტექნოლოგიებში, მეცნიერებაში, ჯანმრთელობის დაცვაში და ა.შ.

ნეიტრონულ ფარებისა და დეტექტორების მუშა სხეულის როლს ხშირად ასრულებენ ბორი, ბორის ნაერთები და კომპოზიტები. ეს გარემოება დაკავშირებულია ბორის იზოტოპის ^{10}B მიერ სითბური ნეიტრონების ჩაჭერის განივი კვეთის მაღალ მნიშვნელობასთან და ამ სიდიდის ნეიტრონის ენერგიაზე მონოტონურ დამოკიდებულებასთან. 3D კრისტალურ მდგომარეობაში ელემენტური ბორისა და ბორის ნაერთების ყველა მოდიფიკაცია ნახევარგამტარს წარმოადგენს. ამიტომ ეს მასალები არ გამოდგება იმ ელექტრომაგნიტური გამოსხივებისაგან დასაცავად, რომელიც, როგორც წესი, თან სდევს ნეიტრონულ ნაკადს.

აღნიშნული პრობლემის გადაჭრის ეფექტურ გზას წარმოადგენს ბორის 2D ნანოსტრუქტურების ფორმირება, რომლებიც ლითონური გამტარობისაა. გარდა ამისა, ასეთი ნანოსტრუქტურა საშუალებას იძლევა ამაღლდეს ბორის ატომების კონცენტრაცია და ამით გაუმჯობესდეს ნეიტრონდამცავი / ნეიტრონმგრძობიარე თვისებები.

ეს პრობლემები იქნა განხილული ლ. ჩხარტიშვილის მოხსენებაში. კერძოდ, ვორქშოფის მონაწილეები გაეცნენ იმ უახლეს შედეგებს, რომლებიც ამ მიმართულებით არის მიღებული საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტსა და ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის ბორშემცველი და კომპოზიტური მასალების ლაბორატორიაში.



ბოგდან ხმელნიცკის მონუმენტი

სხდომებისაგან თავისუფალ დროს ვორქშოფის მონაწილენი ეცნობოდნენ ღირშესანიშნაობებს, რომელთა სიმრავლითაც გამოირჩევა ქალაქი კიევი.



ის, რაც დარჩა რუსეთ-უკრაინის მეგობრობიდან – რუსი და უკრაინელი ხალხების მეგობრობის თაღი



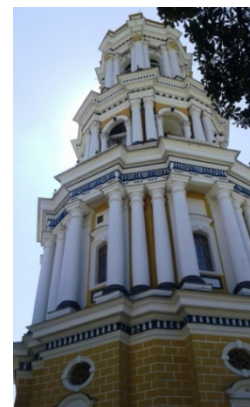
რუსეთში უკრაინელი პოლიტიკური პატიმრებისადმი სოლიდარობის ნიშნად თაღს ნაპრაღის გამოსახულება დააკრეს



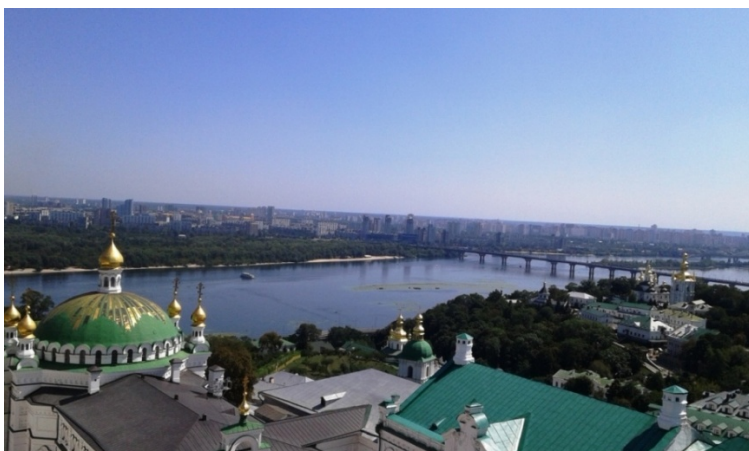
„ასკოლდის საფლავი“ – მატეანის მიხედვით, 882 წელს კიევის მთავარი ასკოლდი აქ მოკლა მთავარმა ოლეგმა და დაეუფლა კიევს



კიევის პეტრის ლავრის წმ. დვთისმშობლის მიძინების საკათედრო ტაძარი



კიევში ერთ-ერთი უმაღლესი წერტილია ტაძრის სამრეკლო, რომელიც აშენდა 1695 წელს, ხოლო 1720 წელს გადაკეთდა



ხედი სამრეკლოდან მდინარე დნეპრზე

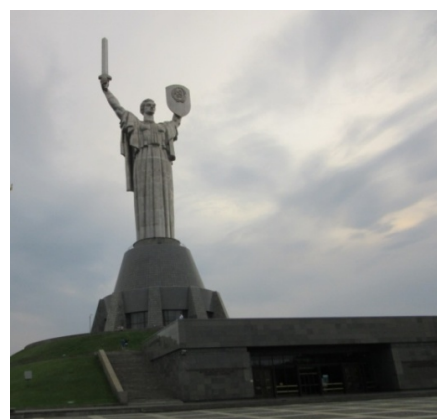


ოლენა ლავრინენკო
და გენადი დოლინსკი

კიევში ყოფნის პერიოდში პროფ. ლევან ჩხარტიშვილი შეხვდა ფრანცევიჩის მასალათმცოდნეობის პრობლემათა ინსტიტუტის თანამშრომლებს ოლენა ლავრინენკოს და გენადი დოლინსკის. დაისახა ურთიერთხელსაყრელი სამეცნიერო ურთიერთობების შემდგომი განვითარების გზები.



მეორე მსოფლიო ომში უკრაინის
ისტორიის (ღია ცის ქვეშ) მუზეუმში



უკრაინის დედა-სამშობლოს მონუმენტი

ნატო-ის მშვიდობისა და უსაფრთხოების პროგრამის მოწინავე კვლევების ვორქშოფი: „ქბრბ-ნანოსტრუქტურული მასალების დეტექტირება“, 2017 წლის 14 – 17 აგვისტო, კიევი, უკრაინა, 2017 წლის მნიშვნელოვანი სამეცნიერო ფორუმი იყო, რომლის დროსაც გამართული დისკუსიის შედეგები და რომლის პუბლიკაციებიც დიდ როლს ითამაშებენ გარემოში ქიმიური, ბიოლოგიური, რადიოლოგიური და ბირთვული აგენტების ეფექტურად დეტექტირების ნანოტექნოლოგიების განვითარებაში.

ლევან ჩხარტიშვილი

2017 წლის 1 სექტემბერი

ISSN 1987-8826