

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ К ДЕЙСТВИЮ ИЗЛУЧЕНИЯ

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Н. М. ТИМОШЕНКО

Для радиационного материаловедения представляет как научный, так и практический интерес вопрос о радиационной устойчивости материалов. Под действием излучения материалы изменяют свои свойства. До настоящего времени радиационная устойчивость материалов определяется как их способность сохранять в результате действия излучения неизменными свои свойства [1]. Устойчивым к действию излучения считается тот материал, свойства которого слабо изменяются под действием радиации.

Однако следует учесть, что при взаимодействии излучения с веществом в последнем протекают два типа процессов: обратимые и необратимые. Как известно, определенная доля энергии излучения тратится в веществе на образование дефектов, которые сохраняются после прекращения воздействия излучения и являются ответственными за изменение свойств вещества. Посредством определенных воздействий (хранения, нагревания, действия света и т. д.) эти дефекты могут быть разрушены, при этом будет происходить восстановление первоначальных свойств вещества, не сопровождающееся изменением структуры последнего. Образование таких дефектов под действием излучения является обратимым процессом.

Радиационная устойчивость может быть оценена по наступившему под действием излучения изменению какого-либо одного свойства материала. Однако такая характеристика может быть недостаточной, поскольку за изменение определенного свойства зачастую могут быть ответственны не все дефекты, а какой-то вполне определенный тип дефекта.

Целесообразно за меру обратимых процессов в веществе выбрать характеристику, включающую в себя все суммарные нарушения, производимые радиацией. Поскольку образование дефектов есть энергетический процесс, сохранившиеся после прекращения действия излучения дефекты повышают потенциальную энергию вещества, которую принято называть запасенной. Разрушение дефектов сопровождается выделением этой энергии; следовательно, запасенная энергия может служить мерой обратимых процессов.

С другой стороны, при взаимодействии излучения с веществом большая часть поглощенной энергии расходуется необратимо (см. статью в этом сборнике), что сопровождается нагревом материала в процессе облучения и образованием продуктов радиолиза. Результатом необра-

тимых процессов может быть накопление в веществе продуктов, отличных по своей структуре и составу от основного вещества. При определенных условиях развитие таких процессов в веществе под действием излучения может привести к его разрушению.

Мы предлагаем при оценке радиационной устойчивости материалов различать обратимые и необратимые радиационные изменения свойств материалов. С этой точки зрения представляется интересным определить соотношение между обратимыми и необратимыми процессами как в одном и том же веществе, так и в различных веществах.

В качестве исследуемых материалов нами выбраны фториды щелочноземельных металлов, обладающие одним типом решетки и отличающиеся друг от друга энергиями связи ионов в решетке. Мерой обратимых процессов взята запасенная при облучении энергия, определяемая методом дифференциально-термического анализа. За меру необратимых процессов принято количество газа, выделившегося из облученного материала в процессе нагревания.

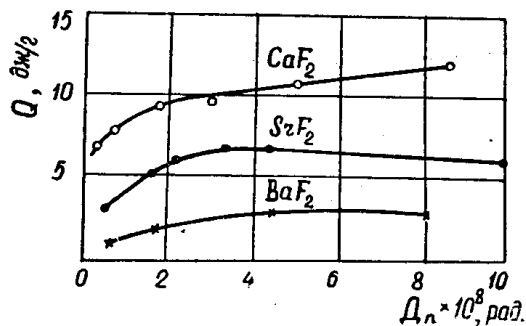


Рис. 1. Зависимость запасенной энергии во фторидах щелочноземельных металлов от поглощенной дозы при облучении γ -лучами

Из приведенной на рис. 1 зависимости запасенной энергии в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов от поглощенной дозы γ -излучения следует, что при равной поглощенной дозе запасенная энергия в ряду фторидов больше в CaF_2 и меньше в BaF_2 . Во

всем интервале исследуемых нами доз наблюдается закономерная зависимость величины запасенной энергии от химического состава, а именно: в CaF_2 — материале с большей энергией решетки в ряду фторидов щелочноземельных металлов — аккумулируется большая доля энергии излучения, чем в BaF_2 — материале с меньшей энергией решетки. Большая величина запасенной энергии в CaF_2 соответствует большей концентрации дефектов, сохранившихся после прекращения излучения и разрушающихся в процессе термической активации. Большая концентрация дефектов обуславливает и более сильное изменение свойств облученного CaF_2 . Так, микротвердость облученного CaF_2 увеличивается на относительно большую величину, чем микротвердость SrF_2 и тем более BaF_2 (см. настоящий сборник). Запасенная светосумма в кристаллах CaF_2 , облученных рентгеновскими лучами и в реакторе больше, чем в SrF_2 . Более сильное изменение электрических свойств при облучении рентгеновскими лучами наблюдается в ряду фторидов для CaF_2 [2]. По ранее принятой оценке следует считать CaF_2 в ряду фторидов щелочноземельных металлов менее устойчивым к действию радиации, чем BaF_2 .

Исследования изменения величины запасенной энергии от поглощенной дозы γ -излучения показали, что в CaF_2 запасенная энергия (а следовательно, и концентрация дефектов) продолжает увеличиваться в исследуемом интервале доз (при больших дозах, правда, менее интенсивно). В кристаллах SrF_2 и BaF_2 при дозах $3-4 \cdot 10^8$ рад запасенная энергия достигает максимальной величины (рис. 1). Начиная с этих доз, вся поглощаемая SrF_2 и BaF_2 энергия излучения полностью расходуется на необратимые процессы, результаты которых должны в большей степени

проявляться в SrF_2 и BaF_2 , чем CaF_2 . Это предположение подтвердилось исследованиями по определению количества газа, выделившегося из облученных порошков исследуемых материалов в процессе нагрева.

Обезгаженный, прокаленный в вакууме порошок помещался в пробирку, которая припаивалась к манометрической лампе ЛТ-2, а затем такая конструкция помещалась в поле γ -излучения. После облучения проводилось нагревание пробирки с порошком, изменение давления в системе фиксировалось с помощью лампы ЛТ-2. По изменению давления рассчитывалось увеличение количества газа в системе.

При нагревании материалов, облученных равной дозой, наиболее сильное газовыделение наблюдается для более слабого материала— BaF_2 (рис. 2). Следовательно, результаты необратимых процессов в большей степени проявляются в более слабом соединении, ослабление структуры основного вещества продуктами радиолиза (газообразными) сильнее происходит в BaF_2 .

Вышесказанное становится понятным, если учесть энергию решетки и относительный свободный объем рассматриваемых соединений. BaF_2 имеет меньшую энергию связи ионов, поэтому нарушение связей между ними излучением, очевидно, будет происходить интенсивнее, чем в SrF_2 и CaF_2 .

С другой стороны, больший относительный свободный объем в BaF_2 способствует, по-видимому, более энергичной коагуляции продуктов радиолиза (газа) и облегчает выход их не только в процессе нагрева, но и в процессе облучения. Нами наблюдалось выделение газообразных продуктов из порошка BaF_2 в процессе облучения γ -лучами, в то время как для SrF_2 и CaF_2 газовыделение не наблюдается (см. в данном сборнике). Однако продукты радиолиза накапливаются под действием γ -излучения в CaF_2 и SrF_2 , о чем свидетельствует газовыделение из порошков этих материалов при нагревании.

Следует заметить, что в ряде работ имеются попытки связать устойчивость материалов к действию излучения с величиной свободного объема, определяемого как разность между объемом кристалла и суммой объемов составляющих его ионов. Так, Каннингем и Хил [3, 4] развили эту точку зрения и показали ее применимость к целому ряду изучавшихся ими нитратов. К выводу о роли свободного объема в радиолизе пришел и Баберкин [5], который обратил внимание на то, что выход радиолиза для нитратов щелочноземельных металлов уменьшается параллельно с уменьшением свободного объема. Меньший выход радиолиза нитрата цинка по сравнению с нитратом кадмия связывается им с меньшим значением свободного объема для первой соли.

Большую роль в образовании побочных продуктов может сыграть нагрев материала под действием излучения. Химические реакции, инициируемые излучением, очевидно, будут сильнее протекать на поверхности более разогретого материала. Измерение разности температур между облучаемым образцом и окружающей его средой в канале установки «кобальт-60» показало, что из рассматриваемых соединений наиболее сильно разогревается γ -излучением BaF_2 , менее сильно — CaF_2 . По-ви-

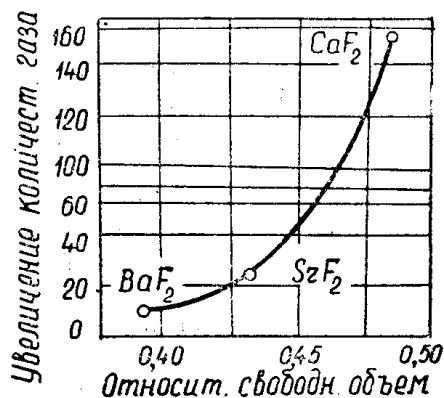


Рис. 2. Увеличение количества газа, выделившегося из облученного материала при нагревании в сравнении с количеством газа до облучения для фторидов щелочноземельных металлов

димому, химические реакции, способствующие образованию побочных продуктов, будут протекать более энергично на поверхности сильнее разогретого BaF_2 . Если, к тому же, учесть, что BaF_2 обладает меньшей химической и термической устойчивостью, образование побочных продуктов и за счет этого ослабление структуры BaF_2 в результате химических реакций, очевидно, будет происходить значительно, чем для CaF_2 .

Выводы

1. Запасенная энергия в веществе является характеристикой суммарных радиационных нарушений, сохранившихся в материале после воздействия излучения и необуславливающих необратимого изменения его структуры.

2. В ряду фторидов щелочноземельных металлов запасается бо́льшая энергия в более устойчивом соединении — CaF_2 , т. е. обратимые радиационные нарушения сильнее в CaF_2 , чем в BaF_2 .

3. Необратимые процессы, обуславливающие устойчивое изменение структуры вещества и приводящие при определенных условиях к разрушению последнего, сильнее развиты под действием γ -излучения в менее устойчивом соединении — BaF_2 .

4. Запасенная энергия может характеризовать устойчивость материала к действию излучения. Более устойчивым, очевидно, следует считать тот материал, в котором слабее протекают необратимые процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев. Действие излучений на свойства материалов. Тр. конф., стр. 5, Новосибирск, 1963.
2. Е. К. Завадовская, Н. М. Тимошенко, В. А. Попов, В. А. Чернышев, Л. А. Лисицына. Изв. ТПИ, т. 139, стр. 309, 1966.
3. I. Cunningham, H. G. Heal. Nature, 179, 1021, 1957.
4. I. Cunningham, H. G. Heal. Trans Farad Soc., 54, 1355, 1958.
5. А. С. Баберкин. ЖФХ, 35, стр. 373, 1961.