

**ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАДИАЦИОННОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ИОННЫМ ТИПОМ
ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ**

А. А. ВОРОБЬЕВ

В некотором приближении кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Облучение молекул или кристалла может сопровождаться их возбуждением или ионизацией. Эти акты изменяют многие свойства кристалла.

Бомбардировка кристалла тяжелыми частицами большой энергии может сопровождаться смещением ионов из узлов в межузлия и образованием вакансий и внедренных ионов. Такие нарушения структуры сопровождаются изменением некоторых свойств кристалла и приобретением новых свойств, не присущих, или слабо выраженных у кристалла с ненарушенной решеткой. Электроны, освобожденные радиацией при облучении кристалла, могут занять места отрицательных ионов в узлах решетки. В такой решетке, в которой анионные вакансии заняты электронами, образуются простейшие красящие центры, в кристаллах появляются новые физические свойства. Образование ионной вакансии является свойством, связанным с ионной структурой кристалла. Ионизация кристаллической решетки и локализация электрона на вакантном узле в решетке, с одной стороны, связаны с ионной структурой решетки и ее свойствами, определенными ионным составом, с другой стороны — электронами, разместившимися в атомных вакансиях. С этой точки зрения возможно говорить, что радиационные процессы в ионной решетке связаны с электронными и ионными явлениями в решетке щелочногалоидных кристаллов. Изучение возбуждения, ионизации кристалла, образования вакансий в решетке, их взаимосвязи являются центральными задачами радиационной физики твердых тел.

Вакантные узлы в кристаллической решетке образуются также при испарении ионов из кристалла, нагретого до высокой температуры. При быстром охлаждении кристалла, нагретого до высокой температуры, в нем можно сохранить при низких температурах концентрацию вакансий, превышающую равновесную для данной температуры.

Отжигом можно уменьшить концентрацию вакансий в кристалле. Повысить концентрацию вакансий в кристалле можно путем его пластической деформации.

Концентрацию вакансий в кристалле можно изменить с помощью радиационной, термической или механической обработки кристалла. Изменяя указанными внешними воздействиями концентрацию вакансий в кристаллах, изменяют многие их свойства. В этом смысле изменение

свойств кристаллов при облучении их наряду с механической и термической обработкой может служить технологическим целям.

Разработка физико-энергетических основ радиационной технологии твердых тел представляет научный интерес. Выяснение возможных применений радиационной технологии и ее технико-экономических преимуществ важно для практики материаловедения, радиационной технологии материалов и изделий.

Механические и тепловые свойства кристаллов, определяемые ионными явлениями, ведущими к образованию вакансий, связаны с электронными явлениями в щелочногалоидных кристаллах.

По указанным причинам радиационные процессы в щелочногалоидных кристаллах, связанные с электронными и дырочными процессами, рассматриваются нами в связи с ионными процессами и свойствами щелочногалоидных кристаллов.

Таким путем удастся установить практически интересные корреляции и связи между свойствами облученных кристаллов и нормальными физическими свойствами кристаллов. Этот путь не всегда дает возможность объяснения физики рассматриваемых явлений, но позволяет удобно систематизировать факты, определять полезные для практики закономерности, позволяет ориентироваться в свойствах облученных тел.

При таком рассмотрении проблем радиационной обработки твердых тел появляются общие научные основы с механическими и термическими методами обработки.

Многие свойства тел определяются запасенной в них энергией при термической или механической обработке. В облученных телах также запасается скрытая энергия, определяющая некоторые свойства тел.

Образование центров окраски можно рассматривать как процесс запасаения энергии. Так, например, каждый F -центр в кристаллах KCl или KBr запасает около 5 эв энергии.

В теории кристаллической решетки через величину изменения свободной энергии системы определяются нормальные механические, тепловые, оптические и электрические характеристики ионного кристалла. С некоторой точностью в линейном приближении величина свободной энергии в уравнениях заменяется энергией кристаллической решетки. Величина свободной энергии тела возрастает при внешних воздействиях, в том числе облучения. С увеличением свободной энергии за счет радиационных дефектов происходит ослабление структуры кристалла. Изменение свободной энергии имеет простую корреляцию с химическими процессами для некоторых рядов соединений. Механическая, электрическая, химическая, температурная стойкость кристаллов повышается с увеличением энергии решетки. Раньше набор объектов облучения производился без учета общности и различия свойств катионов и анионов и периодичности изменения их параметров. В наших исследованиях в одинаковых условиях измерения при облучении ионных соединений одной группы таблицы Д. И. Менделеева изучались изменения нескольких физических и химических свойств и устанавливалась корреляция с энергией решетки, свободным объемом и др. параметрами системы.

Облученные кристаллы имеют большую растворимость, больший линейный коэффициент температурного расширения, чем необлученные, что указывает на ослабление их структуры.

Ослабление тела при облучении определяется поглощенной дозой энергии, которая растет с увеличением эффективного атомного номера соединения, т. е. при переходе к кристаллам с меньшей энергией решетки. Поэтому при расчете на единицу экспозиционной или поглощенной дозы соединения с меньшей энергией решетки ослабляются в поле облучения относительно сильнее, чем соединения с большей энергией

решетки. Следовательно, свойства соединений с меньшей энергией сцепления изменяются сильнее, и они, согласно определению, в поле облучения являются радиационно менее стойкими, чем соединения с большей энергией сцепления. Соединения с меньшей энергией решетки будут давать больший радиационный химический выход продуктов радиолиза. Радиационную технологию следует строить на основании данных о свойствах тел и в поле облучения, а не остаточных изменениях свойств после облучения.

Радиационные изменения после облучения симбатны с запасенной энергией, а не с экспозиционной и не поглощенной.

Запасенная энергия при облучении имеет одинаковый порядок величины с энергией, полученной при закалке, и на два—три порядка меньше энергии, запасенной телом при введении примесей и образовании твердого раствора.

Таким образом, химические процессы, полнота которых имеет корреляцию с изменением свободной энергии, в соединениях с ионным типом связи после действия облучения будут менять свое течение так же, как и после термической обработки.

Гипотеза о сильном влиянии последствий облучения на полноту и скорость протекания процессов, определяемых изменением свободной энергией, и о значительном изменении свойств тел с ионным типом связи не подтверждается результатами вычисления изменения свободной энергии для соединений с малыми силами химической связи.

Соединения с меньшей энергией решетки больше поглощают энергии излучения, но вследствие более быстрого отжига сохраняют меньше радиационных изменений, чем соединения с большей энергией решетки. Согласно определению первые соединения имеют большую радиационную стойкость. Эти соединения имеют меньшую устойчивость при других видах воздействия.

Указанное противоречие является следствием того, что при определении радиационной стойкости исходят из остаточных изменений после облучения, устойчивость же при механическом испытании, температурном и др. определяется во время действия нагрузки.

Сравнение стойкости материала при различных внешних воздействиях на него необходимо производить в одинаковых условиях, т. е. или во время воздействия внешнего фактора, или после окончания его действия, или после предварительного воздействия какой-то доли от разрушающей величины.

При таком сопоставлении соединения с меньшей энергией решетки окажутся менее стойкими к действию излучения, механической нагрузки, высокой температуры или электрического поля и химических реагентов. У кристаллов с большей энергией решетки остаточные изменения после действия излучения, механической или термической обработки окажутся больше, чем у соединений с меньшей энергией решетки.

Устойчивость ионных структур с кулоновскими силами связи при радиационном разрушении их возрастает с увеличением энергии решетки.

Многие физические свойства кристаллов и процессы в них прямо не связаны с энергией решетки, например, рассеяние фотонов и электронов. Величина сечения процесса рассеяния растет с радиусом ионов. С увеличением радиуса ионов уменьшается энергия решетки. Вследствие этого с уменьшением энергии решетки наблюдается увеличение поглощения излучения, уменьшение теплопроводности и скорости звука. Указанная корреляция позволяет распространить и на эти процессы и соответствующие характеристики возможность классификации свойств ионных структур с помощью энергии решетки.

С целью получения нужного изделия производится обработка тела. Изменяются его формы, размеры, структура материала, состояние поверхности.

Механическая обработка для придания телу нужной формы и размеров связана с отделением от тела части его объема. Чем больше прочность связи между частицами тела, тем больше его прочность, тем больше потребуется затратить энергии на обработку. Зная величину энергии решетки, можно рассчитывать энергетические затраты на обработку тела, сравнивать обрабатываемость. Необходимую форму телу можно придать путем прессования. Чем больше энергия решетки, тем больше работа выдавливания материала через отверстие. Затраты энергии на производство этой операции также связаны с величиной энергии решетки.

Термическая обработка материала, связанная с образованием твердых растворов и диффузией, также имеет зависимость от энергии связи между частицами. Чем больше энергия связи, тем больше теплота диффузии.

С помощью облучения можно изменять размеры тела, механические, оптические, тепловые и другие его свойства. Степень изменения свойств зависит от химического состава тела, структуры и условий облучения.

Теоретически взаимодействие излучения с веществом ограничивают рассмотрением рассеяния излучения на электронах и ядрах изолированных атомов, не учитывая их взаимодействия и наличия электронной структуры твердого тела. При большой плотности тел и большой толщине слоя поглотителя необходимо учитывать процессы в самом теле, его изменение при прохождении излучения, влияющие на процесс поглощения.

Под облучением возможно изменение поверхностных и объемных свойств тел, и эти явления могут быть использованы для обработки тел.

Бомбардировка поверхности тела электронами, ионами, протонами, нейтронами или осколками деления в зависимости от интенсивности пучка сопровождается распылением или оплавлением поверхности. Эффективность разрушения поверхности растет с уменьшением энергии решетки или симбатно с ней меняющейся поверхностной энергией тела. Кристаллы щелочногалоидных солей при облучении в ядерном реакторе

дозой $10^{21} \frac{\text{н}}{\text{см}^2}$ раскалываются на отдельные куски. Под действием быстрых нейтронов с энергией 1 Мэв при температуре 100°C образцы спеченой окиси бериллия распадаются после дозы облучения, равной $2 \cdot 10^{20} \frac{\text{н}}{\text{см}^2}$.

Распадение спеченой окиси бериллия, вероятно, происходит вследствие значительно большего увеличения параметра C , чем параметра A .

Образцы из BeO , облученные быстрыми нейтронами с энергией больше 1 Мэв дозами $1,5 \cdot 10^{21} \text{ н/см}^2$, при температуре 110°C превращались в порошок.

Наблюдалось раздробление образцов BeO при облучении дозой до $2,6 \cdot 10^{21} \text{ н/см}^2$ при температуре от 800 до 950°C. Образцы, облученные при средних дозах и средних температурах, остались неразрушенными.

В опытах применялись цилиндрические образцы, спрессованные при высоких температурах, и холоднопрессованные образцы, синтезированные при 1650°C.

После бомбардировки легкими тяжелыми частицами поверхность

ный слой тела упрочняется. Глубина слоя и степень упрочнения зависят от дозы, условий облучения, и с увеличением энергии решетки растут. При известных условиях бомбардировка поверхности частицами высоких энергий производит травление поверхности и выявляет необходимые детали структуры.

Существенным представляется объяснение физической природы упрочнения и разупрочнения при облучении, выдвинутое Э. Л. Андроникашвили. *F*-центры уменьшают твердость, разупрочняют кристалл, а *V*-центры повышают твердость и упрочняют кристалл. От накопления *F*- или *V*-центров зависит микроскопический эффект упрочнения или разупрочнения кристалла. В разных условиях облучения накопление *F*- и *V*-центров происходит по-разному. Соответственно различно изменяются механические свойства кристаллов.

Электромагнитное проникающее излучение вызывает обратимые изменения поверхностных и объемных свойств тел, изменение размеров, их механическое разрушение и химические превращения — радиолиз.

В поле облучения ослабевают связи в теле. Облегчается его обрабатываемость, связанная с механическим разрушением, испарением или растворением.

Повышение концентрации вакансий в теле после облучения вследствие рассыпания их агрегатов облегчит протекание некоторых химических реакций.

Поглощенная энергия излучения в значительной мере может расходоваться на необратимые процессы (в том числе люминесценцию), химические и тепловые, и частично на образование дефектов, в которых запасается энергия. Запасенная энергия связывается с обратимыми процессами и радиационными дефектами, которые отжигаются. Изменение свойств тел при облучении определяется величиной поглощенной энергии, которая сложно изменяется с составом объекта и условиями облучения. Поглощенная доза растет с увеличением эффективного атомного номера, по-разному изменяется с толщиной поглотителя и энергией излучения.

В связи с указанным, расчет поглощенной энергии по коэффициентам поглощения без учета условий облучения может приводить к ошибочным результатам.

Необходимо научно нормализовать условия определения поглощенной энергии образцом.

Радиационно-химическая стойкость ионных соединений увеличивается с уменьшением радиусов ионов, свободного объема и увеличения энергии решетки. Радиолиз определяется величиной поглощенной энергии, которая растет с увеличением эффективного атомного номера или одновременно происходящего с этим уменьшения энергии решетки.

Ожидаемые радиационно-химические изменения следует оценивать по величине поглощенной энергии при облучении.

Величина запасенной энергии обусловлена предшествующей обработкой образца и условиями его облучения. Величина запасенной энергии растет с увеличением энергии решетки, сложно зависит от поглощенной энергии.

Изменения размеров тела после облучения невелики и облучение может применяться при точной обработке тела. Увеличение концентрации вакансий после облучения, обуславливающее изменение свойств тел, происходит без значительного повышения температуры в отличие от того, что имеется при закалке.

Радиационная технология твердых тел с ионным видом связи имеет известные преимущества перед механической и термической обработкой, что и определяет практический интерес при ее разработке.