

ТЕРМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ РАДИАЦИОННЫХ НАРУШЕНИЙ В НИТРАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю. А. ЗАХАРОВ, Е. П. АБАКУМОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Основные закономерности радиолиза нитратов щелочных металлов изучены в настоящее время достаточно подробно [1].

Конечными продуктами радиолиза являются нитрит, промежуточные формы окисленного азота и кислород. Радиолитический кислород при облучении при комнатной температуре удерживается в кристаллической решетке вплоть до $10 \div 13\%$ разложения нитрата. При нагревании облученных кристаллов происходит выделение задержанного кислорода, но в то же время параллельно с этим улучшаются условия для диффузии и рекомбинации нитрит-иона и радиолитического кислорода.

Ранее проведенные исследования по изучению отжиговых явлений [1] в облученных нитратах, хроматах и хлоратах носили в основном качественный, предварительный характер. Было обнаружено влияние различных факторов, таких как прессование, растирание, облучение более мягким видом излучения, введение различных добавок на термический отжиг радиационных продуктов.

Для более детального выяснения роли различных факторов нами проведено сравнительное исследование термического отжига на примере группы нитратов щелочных металлов. Изменение скорости радиолиза нитратов щелочных металлов в ряду солей от LiNO_3 до CsNO_3 связывается с изменением по ряду величины свободного объема кристалла. Поэтому представляет интерес, в частности, установить, имеется ли корреляция между величиной свободного объема и степенью отжига радиационных нарушений в нитратах.

Применяемые в работе нитраты марки Х. Ч. были дважды перекристаллизованы из дистиллированной воды. Полученные кристаллы растирались и для исследования бралась фракция $150 \div 200$ микрон. Облучение производилось протонами с энергией 4,8 Мэв на циклотроне НИИ ЯФ при Томском политехническом институте. Были построены кривые накопления азотнокислых продуктов при облучении нитратов. Рассчитанные из этих данных величины начальных радиационных выходов составляют 0,6; 1,1; 1,70; 1,95 соответственно для NaNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 и KNO_3 . Эти значения близки к сообщаемым в литературе величинам, относящимся в основном к γ -облучению [1].

Поглощенная доза протонов определялась расчетным путем [2] и колебалась от 150 Мрад для CsNO_3 до 400 Мрад в случае NaNO_3 .

Содержание нитрит-иона и суммы NO и NO₂ определялось колориметрически по окраске, получаемой с реактивом диметил- α -нафтиламинсульфаниловой кислотой.

Степень отжига выражалась как

$$\alpha = \frac{C_{\text{нач}} - C_t}{C_{\text{нач}}} \%,$$

где:

$C_{\text{нач}}$ — начальная концентрация нитрит иона;

C_t — концентрация нитрит-иона при времени отжига, равном t .

Отжиг проводился при температурах 80°C и 185 ± 0,5°C и имел длительность до 4 часов. Кривые термического отжига радиационных азотокислых продуктов в нитратах приведены на рис. 1.

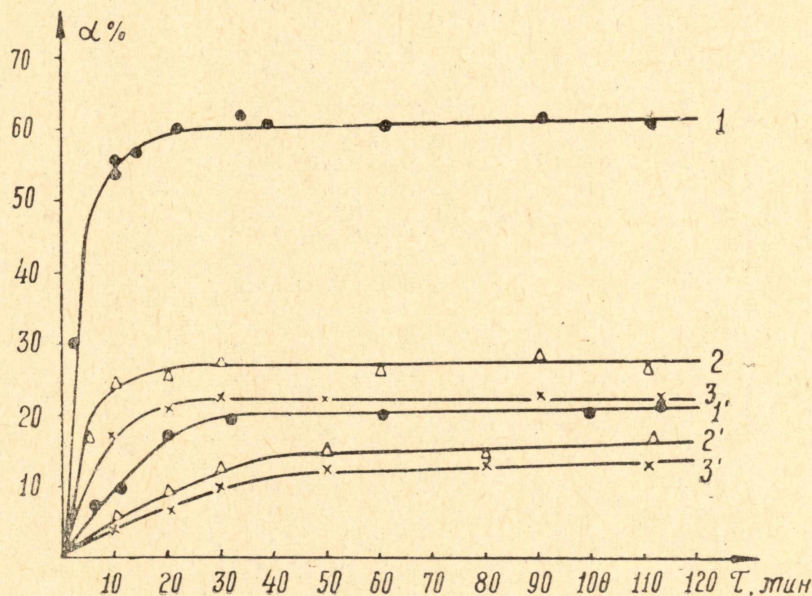


Рис. 1. Термический отжиг радиационных нарушений в нитратах щелочных металлов.

Кривые 1, 2, 3 — отжиг при 185°C; кривые 1', 2', 3' — отжиг при 80°C; кривые 1, 2, 3 — соответственно для CsNO₃, RbNO₃, NaNO₃

Полученные данные свидетельствуют о закономерном увеличении скорости и полноты отжига в ряду нитратов NaNO₃ — RbNO₃, CsNO₃ параллельно с возрастанием по ряду величины свободного объема кристалла. Наличие установленной корреляции между склонностью к отжигу и свободным объемом кристалла может быть, естественно, связано с облегчением условий диффузии продуктов радиолиза по мере возрастания свободного объема кристалла. Термический отжиг в облученных нитратах, вероятнее всего, складывается из процессов окисления радиолитическим кислородом азотокислых продуктов (NO₂⁻, NO) до нитрат-аниона. Облегчение условий диффузии радикалов и молекул-продуктов радиолиза — в этом случае, естественно, должно вести к ускорению процесса отжига.

Таким образом, в соединениях с относительно большим свободным объемом облегчены как процессы накопления, так и процессы отжига продуктов радиолиза. Ввиду того, что последние развиваются при повышенных температурах и имеют большую энергию активации, ряд радиационной стабильности нитратов в этих условиях может быть менее

отчетливо выраженным или даже обратным по сравнению с низкотемпературным рядом стабильности. Эта же причина может быть одной из вероятных при объяснении того факта, что ряд радиационной стабильности нитратов при облучении их α -частицами (высокие температуры) выражен менее отчетливо, чем для случаев радиоллиза γ -лучами или быстрыми электронами [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев. Настоящий сборник, стр. 60.
 2. А. П. Обливанцев, В. М. Лыхини др. Настоящий сборник, стр. 116.
-