

### О КИНЕТИКЕ РАСТВОРЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

П. А. САВИНЦЕВ, А. Ф. НАУМОВ, И. Г. БЕРЗИНА

Образование дефектов в кристалле при облучении ведет к увеличению потенциальной энергии решетки [1, 2] и термодинамического потенциала кристалла. Запасенная при этом энергия должна изменить условия термодинамического равновесия кристалла с раствором. Повышение термодинамического потенциала  $\Phi$  при облучении вызывает увеличение концентрации  $C_0$  равновесного раствора над облученным кристаллом. Таким образом, облучение кристаллов увеличивает их растворимость и соответственно скорость растворения  $v$ .

При очень малых недосыщениях или пересыщениях  $\sigma$  маточного раствора и его интенсивном перемешивании скорость растворения и роста кристаллов становится пропорциональной  $\sigma^2$  [3], где  $\sigma = \frac{C_0 - C}{C_0}$ ,  $C$  — концентрация растворенного вещества в объеме раствора.

Пусть облученный и необлученный кристаллы растворяются в одинаковых условиях в одном и том же растворе. Недосыщение для необлученного кристалла обозначим через  $\sigma_{\text{необл.}}$ , а для облученного — через  $\sigma_{\text{обл.}}$ . Отношение скорости растворения облученного кристалла  $v_{\text{обл.}}$  к скорости растворения необлученного кристалла  $v_{\text{необл.}}$  будет равно

$$\frac{v_{\text{обл.}}}{v_{\text{необл.}}} = \frac{\sigma_{\text{обл.}}^2}{\sigma_{\text{необл.}}^2}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{\text{обл.}} - \sigma_{\text{необл.}}$  является величиной постоянной, не изменяющейся при изменении концентрации раствора.

Уравнение (1) показывает, что отношение  $v_{\text{обл.}}/v_{\text{необл.}}$  должно резко возрасти при приближении концентрации раствора к концентрации насыщения относительно необлученного кристалла.

Изложенные соображения были подтверждены экспериментально при растворении облученных и необлученных кристаллов NaCl, KCl, KBr в их водных растворах. Растворение кристаллов осуществлялось следующим образом. В кристалле просверливалось цилиндрическое отверстие, сквозь которое проходила струя растворителя. Режим растворения изменялся путем изменения скорости протекания раствора через отверстие, а также при изменении длины и диаметра отверстия. Переход вещества из кристалла в раствор происходил через ламинар-

ный подслоя, прилегающий к поверхности растворения, толщина которого в конце участка стабилизации турбулентного течения равна

$$n = 64,2 \frac{d}{Re^{0,875}}, \quad (2)$$

где  $d$ —диаметр отверстия,  $Re$ —критерий Рейнольдса [4].

При нестационарном течении струи раствора через отверстие в тонкой пластинке кристалла толщина ламинарного подслоя становится меньше определяемой по этой формуле.

Кристаллы щелочно-галогидных солей готовились для опытов в виде пластинок толщиной  $0,93 \pm 0,01$  мм. Скорость прохождения струи водного раствора соответствующих солей через цилиндрическое отверстие в центре пластинки диаметром 1,2 мм бралась такой, чтобы независимо от концентрации раствора критерий Рейнольдса оставался постоянным и равным 4000. При этом скорость струи раствора оказалась равной, примерно 4 м/сек.

Линейная скорость растворения находилась по формуле  $v = \frac{d-d_0}{\tau}$ ,

где  $d-d_0$ —приращение диаметра цилиндрического отверстия во время растворения кристалла,  $\tau$ —время растворения. Концентрация раствора измерялась с помощью определения плотности раствора, которую находили путем взвешивания 100 мл раствора. Опыты проводились в термостатированном помещении при температуре 20°C.

Для облучения кристаллов использовалась рентгеновская установка УРС-70 с трубкой типа БСВ-4-Си. На трубку подавалось напряжение в 47,5 кВ при анодном токе 16 мА. Облучаемый кристалл находился на расстоянии 5 см от центра трубки и получал за одну минуту дозу в 130 p (пластинка кристалла устанавливалась перпендикулярно к направлению лучей).

Кроме облучения рентгеновскими лучами, были проведены опыты по исследованию таким же образом приготовленных пластинок кристаллов щелочно-галогидных солей, облученных нейтронами и  $\gamma$ -лучами от Ra- $\alpha$ -Be-источника. Образцы помещались в парафиновый блок, замедляющий нейтроны на расстоянии 15 см от источника. Активность источника  $4 \cdot 10^6$  нейтронов в секунду. Время облучения от 40 до 70 часов. Растворение кристаллов проводилось сразу после конца облучения.

На рис. 1 показан рост отношения  $v_{обл.}/v_{необл.}$  линейных скоростей растворения облученных и необлученных рентгеновскими лучами кристаллов каменной соли с увеличением дозы облучения при концентрации раствора NaCl в воде, равной 24, 25 и 26 % вес. По оси абсцисс кроме дозы облучения в рентгенах отложено также время, за которое кристалл получал соответствующие дозы. Как видно из рис. 1, рост скорости растворения облученных кристаллов при увеличении времени облучения замедляется. Это говорит вероятно о том, что скорость своеобразного отжига дефектов, появляющихся в кристалле при облучении, сравнивается при определенном времени облучения со скоростью образования новых дефектов в кристалле. Отношение  $\frac{v_{обл.}}{v_{необл.}}$  растет с увеличением концентрации раствора (рис. 1, 2)

в то время, как абсолютная величина разности этих скоростей уменьшается.

Непосредственное измерение увеличения равновесной концентрации раствора  $\Delta C_0$  над кристаллом при его облучении затрудняется

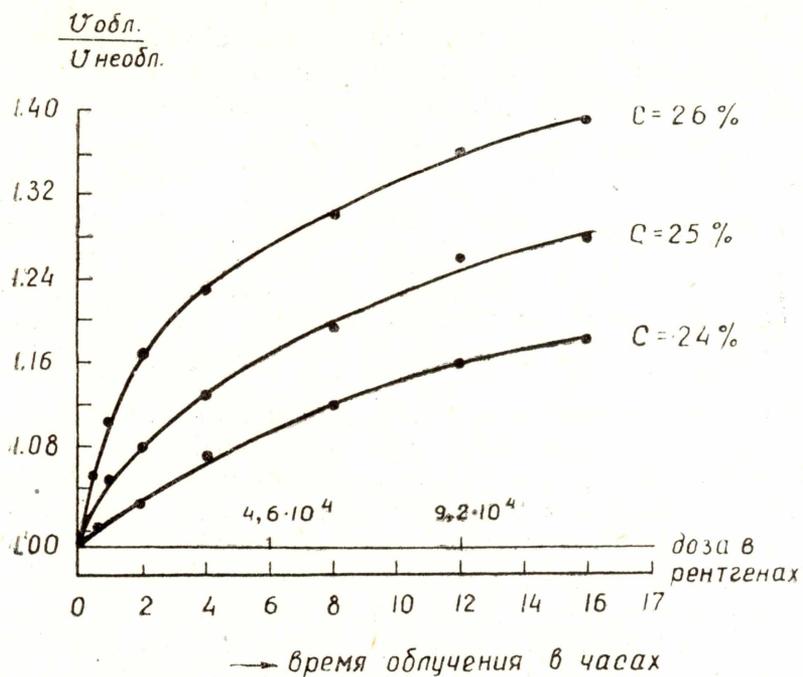


Рис. 1. Зависимость отношения скоростей растворения облученного рентгеновскими лучами и необлученного кристаллов NaCl от дозы облучения.

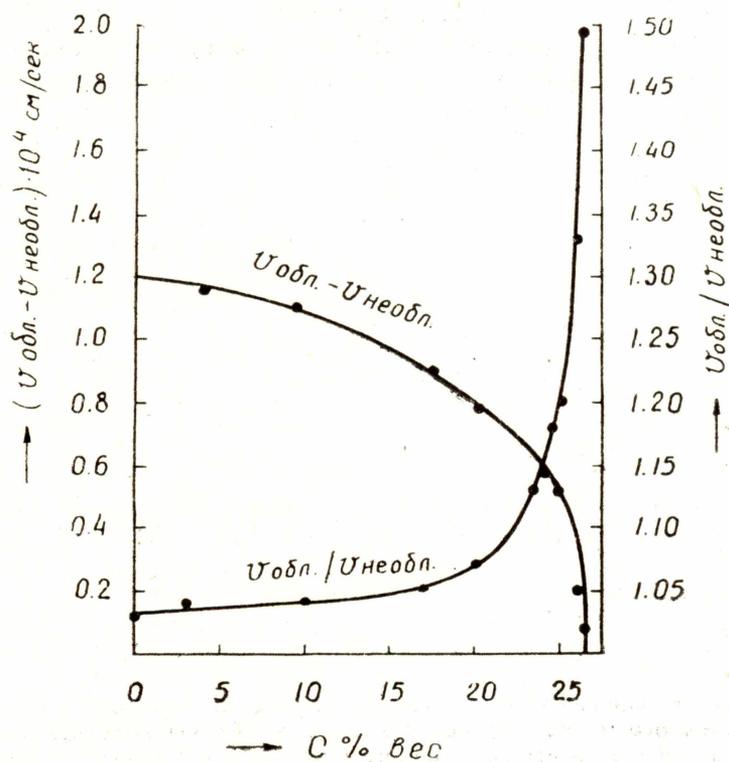


Рис. 2. Зависимость отношения и разности скоростей растворения облученного и необлученного кристаллов каменной соли от концентрации раствора.

тем, что в результате обмена частицами между облученным кристаллом и раствором происходит изменение слоев кристаллической решетки, контактирующих с раствором. Но приближенно вычисление можно провести по уравнению (1), используя данные рис. 2 по зависимости

$\frac{v_{обл.}}{v_{необл.}}$  от концентрации раствора. Приняв концентрацию раствора  $C=25\%$  вес. ( $\sigma_{необл.}=0,053$ ),  $\frac{v_{обл.}}{v_{необл.}}=1,12$ , получим  $\Delta C_0 \cong 0,08\%$  вес.

Таким образом при температуре  $20^\circ\text{C}$  равновесная концентрация раствора NaCl в воде будет  $26,40\%$  вес. над необлученным кристаллом и  $26,48\%$  вес. над облученным (доза облучения рентгеновскими лучами  $6 \cdot 10^4 \text{ p}$ ).

Из этих данных можно подсчитать приращение термодинамического потенциала кристалла NaCl при указанной дозе облучения. Величина  $\Delta\Phi$  будет равна разнице между химическими потенциалами NaCl в растворах концентрации  $26,48\%$  и  $26,40\%$  вес., так как термодинамический потенциал  $\Phi$  кристалла, рассчитанный на грамм/моль вещества, равен химическому потенциалу этого вещества  $\mu$  в растворе равновесной концентрации. Описывая химический потенциал в обычной для реального вещества форме  $\mu = \mu_0 + RT \ln fC$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $f$  — коэффициент активности,  $C$  — концентрация вещества в объеме, получим

$$\Delta\Phi = \mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{fC_1}{fC_2} = RT \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (3)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — химические потенциалы растворенного вещества в растворе концентрации  $C_1$  и  $C_2$  соответственно.

Подставляя в уравнение (3) числовые данные нашего примера, получим увеличение термодинамического потенциала кристалла, приблизительно равное  $2 \text{ кал/моль}$ .

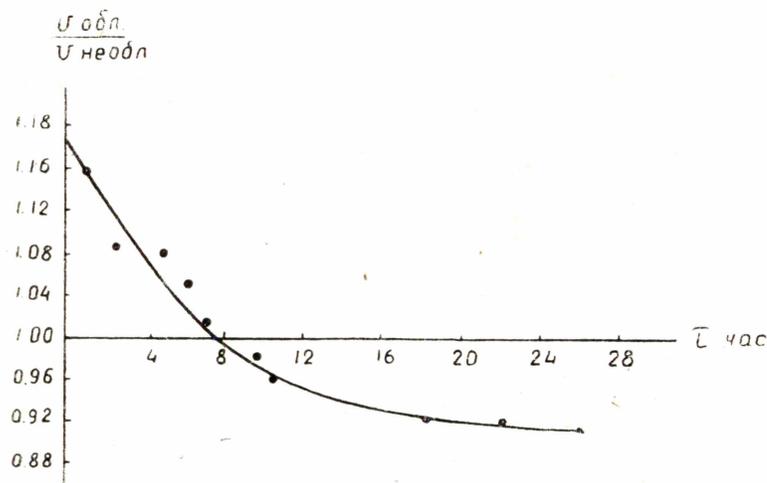


Рис. 3. Зависимость отношения скоростей растворения облученного от Ra- $\alpha$ -источника и необлученного кристаллов NaCl от времени хранения образца при комнатной температуре.

Аналогичные результаты получены при растворении монокристаллов KCl и KBr, выращенных искусственно по методу Киропулоса.

Облучение рентгеновскими лучами вызывает в этих кристаллах увеличение скорости растворения тем более сильное, чем меньше энергия кристаллической решетки вещества.

На рис. 3 изображена зависимость отношения  $\frac{v_{обл.}}{v_{необл.}}$  для кристаллов неотожженной каменной соли, облученной нейтронами и  $\gamma$ -лучами от Ra- $\alpha$ -Be-источника по описанной выше методике, от времени отжига образца при комнатной температуре, равной 20°C, после облучения. Концентрация раствора 25,85 % вес. NaCl в воде. При времени отжига до 8 часов  $v_{обл.} > v_{необл.}$ . При дальнейшем отжиге  $v_{обл.} < v_{необл.}$ .

Такой же характер имеет зависимость разности времен растворения необлученного и облученного поликристалла индия в жидком расплаве индия-олово от времени отжига индия при температуре 20°C. Кристаллы индия подвергались облучению от Ra- $\alpha$ -Be-источника при описанных выше условиях. Методика эксперимента описана в работе [5]. На рис. 4 изображена зависимость разности времен расплавления

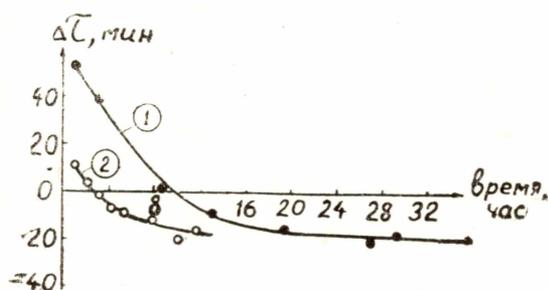


Рис. 4. Зависимость разности времен растворения необлученного и облученного от Ra- $\alpha$ -Be-источника кристаллов индия от времени хранения при комнатной температуре: 1—предварительно закаленный образец, 2—предварительно отожженный образец.

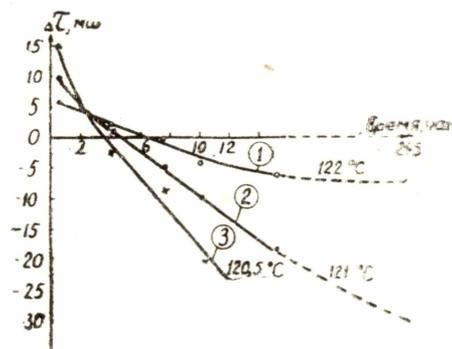


Рис. 5. Зависимость разности времен расплавления необлученного и облученного от Ra- $\alpha$ -Be-источника кристаллов индия от времени хранения при комнатной температуре для различных температур опыта.

ления необлученного и облученного индия  $\Delta\tau = \tau_n - \tau_0$  от времени отжига при комнатной температуре для закаленных (1) и отожженных (2) при комнатной температуре в течение месяца до облучения кристаллов индия. Температура опыта 121,5°C. Время облучения 40 часов. Как видно из графика, разность времен расплавления необлученного и облученного кристаллов, а следовательно, и число наводимых дефектов при одинаковых условиях облучения в закаленных кристаллах индия значительно больше, чем в отожженных. Движение дефектов в кристаллах, блокирование ими со временем дислокаций [6] приводит к упрочнению кристаллов NaCl (рис. 3) и кристаллов индия (рис. 4), хотя механизм образования дефектов в этих двух случаях видимо различен.

На рис. 5 показана зависимость  $\Delta\tau$  от времени отжига при 20°C для различных температур опыта для облученных и необлученных кристаллов индия. Как видно из рисунка, при приближении температуры опыта к температуре начала контактного плавления [7] величина  $\Delta\tau = \tau_n - \tau_0$  со временем увеличивается по абсолютной величине и происходящий процесс достигает равновесия через большие промежутки времени.

Таким образом, радиационные дефекты в кристаллах приводят к увеличению скорости растворения твердых тел в жидкостях. Это яв-

ление можно использовать для определения  $\Delta\Phi$  в облученных кристаллах. Для кристалла каменной соли, облученного рентгеновыми лучами ( $6 \cdot 10^4$  рентген),  $\Delta\Phi \cong 2$  кал/моль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Динс Д., Биньярд Д. Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, М., 1960.
2. Newgard I. I., I. Appl. Phys., 30, № 9, 1449—1451, 1959.
3. Чернов А. А. ДАН СССР, 133, № 6, 1960.
4. Воронин Г. И. Основы термодинамики и теплопередачи. Оборонизд., стр. 290, 1958.
5. Берзина И. Г., Савинцев П. А. Действие излучения на контактное плавление кристаллов (статья помещена в этом томе).
6. F. Seitz., Rev. Mod. Phys., 26, 7, 1954.
7. Берзина И. Г., Наумов А. Ф., Савинцев П. А. Кристаллография, 6, 460, 1961.