ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 139 1965

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ НАРУШЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ НИТРАТА КАЛИЯ

В. М. ЛЫХИН, А. Н. ОБЛИВАНЦЕВ, В. В. БОЛДЫРЕВ

(Представлена научным семинаром лаборатории диэлектриков и полупроводников)

В ряде работ показано, что дефекты в кристаллах влияют на поведение ядер отдачи, генерируемых в твердых ионных солях при захвате тепловых нейтронов по реакции Сцилларда—Чалмерса, а также влияют на последующий процесс термического отжига [1—3]. Однако почти нет данных по влиянию дефектов на отжиг химических нарушений, происходящих в твердых ионных солях под действием ионизирующего излучения [4], а влияние примесей на отжиг радиационно-химических изменений совсем не изучено, хотя известно [5], что при получении радиоактивных изотопов в ядерном реакторе по реакции Сцилларда—Чалмерса под действием гамма-фона реактора происходит также радиационно-химическое разложение облучаемых соединений, что вносит затруднение в разделение получаемых изотопов.

В данной работе изучено влияние гетеровалентных примесей Sr^{++}, Pb^{++} и SO_4^{--}, введенных в кристаллы нитрата калия, на кинетику изотермического отжига его радиационно-химических нарушений после гамма-облучения.

Экспериментальная часть

Для введения примесей нитрат калия марки «чистый для анализа» доводился до плавления, после чего при температуре 340°С к нему при перемешивании добавлялось рассчитанное количество добавки нитрата стронция, нитрата свинца и сульфата калия. Полученный расплав охлаждался до комнатной температуры. Были приготовлены препараты с содержанием 2,5/мол/% Sr^{++}, 2,5/мол/% Pb^{++} и 1,5/мол/% SO_4^{--}. Выбранные по диаграммам плавкости солевых систем добавки [6] при сплавлении с нитратом калия могут образовывать твердые растворы замещения с генерированием в случае добавок стронция и свинца катионных, а в случае сульфат-иона анионных вакансий подобно тому, как это имеет место при введении сплавлением добавок таллия, кальция и лантана в хромат калия [1].

Измельченные образцы фракции меньше 0,02 мм запаивались в стеклянные ампулы размером 3×10 см и облучались на изотопной кобальтовой гамма-установке дозой 208 Мрад. Мощность поглощенной дозы составляла 400 рад/сек., температура облучения 35°С. Облученные

образцы хранились в эксикаторе над P_2O_5. В нитрате калия, дающем при радиационно-химическом разложении нитрит и кислород, после растворения в воде фотоколориметрически [7] определялось содержание нитрита, количество которого уменьшалось при термическом отжиге в результате рекомбинации нитрит-иона с кислородом, образовавшимся при радиолизе и захваченным решеткой. Изотермический отжиг проводился в термостате *U*-8 в атмосфере воздуха. Точность регулирования температуры при этом составляла $\pm 0{,}1$°C. Доля отжига вычислялась как отношение (8)

$$\alpha = \frac{(NO_2^-)_0 - (NO_2^-)_t}{(NO_1^-)_0},$$

где $(NO_2^-)_0$ — начальное содержание нитрит-иона в облученных кристаллах,

$(NO_2^-)_t$ — содержание нитрит-иона по истечении времени отжига.

Результаты отжига при 130°C в координатах доля отжига — время отжига показаны на рисунке. Из рисунка видно, что практически не наблюдается отжига в чистом нитрате калия, введение анионной добавки также не влияет на процесс отжига. Введение же катионных добавок очень сильно сказывается на процессе отжига, увеличивая скорость отжига в начальный момент, после чего наблюдается замедление процесса, приводящее к насыщению, и долю отжига. Доля отжига после 3 часов нагревания при температуре 130°C составила 0,55 в случае добавки нитрата стронция и 0,75 в случае добавки нитрата свинца.

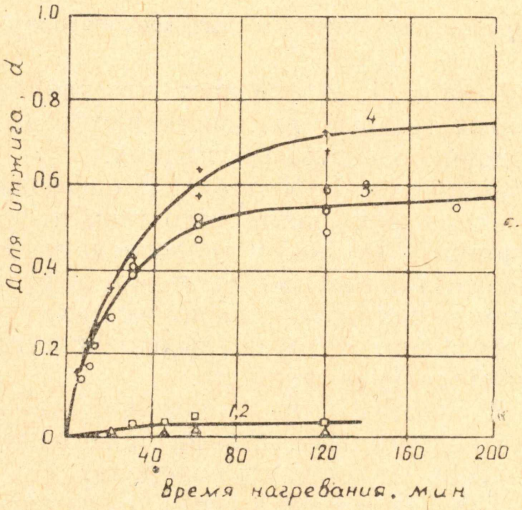

Рис. 1. Изотермический отжиг при 130°C нитрата калия, облученного дозой 208 Мрад:
1 — чистый KNO_3; *2* — KNO_3 + 1,5 мол% K_2SO_4; *3* — KNO_3 + 2,5 мол% $Sr(NO_3)_2$; *4* — KNO_3 + + 2,5 мол% $Pb(NO_3)_2$.

Выводы

Показано, что введение гетеровалентных катионных добавок в нитрат калия повышает его чувствительность к послерадиационному термическому отжигу.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Andersen, A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc., **59**, 2362, 1963.
2. A. G. Maddock, J. I. Vargas, Nature, **184**, 1932, 1959.
3. T. Andersen, A. G. Maddock, Nature, **194**, 371, 1962.
4. S. R. Mohanty, S. R. Upaghyay, Nature, **199**, 4889, 1963.
5. А. Н. Мурин, Р. В. Богданов, С. М. Томилов. Успехи химии, т. 33, вып. 5, 1964.
6. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, т. 1, Изд-во АН СССР, 1961.
7. Б. В. Михальчук и Р. Е. Ошерович. Заводская лаборатория, **9**, 8, 1940.
8. S. R. Mohanty, S. R. Upaghyay, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 3, 1963.