

РАСТВОРЕНИЕ ОБЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. Ф. НАУМОВ, П. А. САВИНЦЕВ

Распространенное положение, заключающееся в том, что большинство природных солей характеризуется диффузионным типом процесса растворения [1, 2], справедливо для случая, когда кристаллы этих солей растворяются в слабо перемешиваемых растворах, далеких от насыщения. При этом скорость растворения, рассчитанная на единицу поверхности кристалла, $V=K(C_0-C)$, (1) где C_0 —концентрация равновесного раствора над кристаллом, C —концентрация раствора; K —постоянная, зависящая от интенсивности перемешивания раствора и коэффициента диффузии вещества в растворе. Обычно принимают [1] $K=\frac{D}{\delta}$

где δ —толщина тонкого пограничного слоя перемешиваемого раствора, прилегающего к кристаллу. Заметим, что реальное существование походящего диффузионного слоя вызывает сомнение, но понятие о нем вводят для упрощения картины растворения [1, 2]. Скорость растворения определяется уравнением (1), когда с достаточной степенью точности оправдывается предположение о том, что у поверхности кристаллов в очень тонком слое раствор всегда бывает насыщен. В действительности при малых недосыщениях и сильном перемешивании раствора концентрационные поля, образующиеся возле центров стока вещества из кристалла в раствор, не перекрываются. Растворение кристалла протекает по диффузионно-кинетическому механизму. Для его описания пользуются понятием приведенной концентрации C_p растворенного вещества в растворе на фазовой границе кристалл-раствор, выведенным в предположении, что вся поверхность кристалла равномерно участвует в обмене частицами с раствором. Тогда скорость растворения

$$v = \beta (C_0 - C_p) = \frac{D}{\delta} (C_p - C) \quad (2)$$

или

$$v = \frac{1}{\frac{1}{\kappa} + \frac{1}{\beta}} (C_0 - C), \quad (3)$$

где K — постоянная из равенства (1), β — коэффициент обмена частицами между поверхностью кристалла и раствором приведенной концентрации C_p .

Коэффициент β тем больше, чем выше плотность активных центров растворения на растворяющейся поверхности. При диффузионном растворении кристаллов β велико и $\frac{1}{\beta} \rightarrow 0$. При этом уравнение (3) переходит в уравнение (1). При диффузионно-кинетическом механизме растворения число центров стока вещества из кристалла в раствор сравнительно невелико: β и K — являются величинами одного порядка.

В работах [3, 4] показано, что сток вещества из кристалла в раствор идет по активным перемещающимся центрам растворения, источниками которых могут быть ребра кристалла, поры, границы крупных макродефектов, винтовые и краевые дислокации; зародыши, образующиеся на поверхности, остающейся плоской (в атомном масштабе). При очень малом недосыщении раствора процесс растворения кристалла начинается с его ребер, крупных макродефектов и пор, по границам блоков мозаики или со ступеней, образуемых винтовыми дислокациями. С увеличением недосыщения раствора ямки травления, образующиеся в местах выхода дислокаций, становятся активными источниками ступеней на растворяющихся гранях кристалла. И скорость растворения всего кристалла зависит от плотности дислокаций. Скопления межузельных дефектов тоже, вероятно, могут быть в этой области недосыщения раствора активными центрами растворения. При еще большем увеличении недосыщения раствора начинается растворение с образованием активных центров растворения по всей поверхности растворяющейся грани. Чем меньше энергия образования дефекта, тем больше необходимо недосыщение раствора, чтобы этот дефект проявил себя как активный центр растворения. Таким образом, при различных недосыщениях раствора влияние на скорость растворения будут оказывать различные виды дефектов структуры кристалла. Вследствие этого влияние облучения на скорость растворения данного кристалла может зависеть от недосыщения раствора.

Для проверки данных предположений сопоставлялась скорость растворения облученных и необлученных пластинок щелочно-галогидных монокристаллов в растворах различных концентраций. Пластины ($3 \times 20 \times 20$ мм) предварительно отжигались при 873°K в течение 42 часов с последующим охлаждением (10 градусов/час). С помощью радиоводебориллиевого источника образцы облучались нейтронами средней энергии 4,5 Мэв и γ -квантами энергией около 2 Мэв. Активность источника по нейтронам $4,8 \cdot 10^6$ нейтрон/сек. Облучение протонами энергией 4,5 Мэв проводилось на циклотроне Томского политехнического института. Интенсивность пучка протонов $6 \cdot 10^{14}$ протон/м² сек.

Для облучения рентгеновскими лучами использовались трубки типа БСВ с медным, молибденовым и вольфрамовым анодом.

Для выявления интересующих нас объемных радиационных дефектов разрушенные при облучении приповерхностные слои [5, 10] толщиной в 50 микрон удалялись растворением в воде и полирующих водных растворах. Растворению подвергались одновременно две пластинки (облученная и необлученная) за счет падения по нормали к поверхности двух струй водного раствора, имеющих одинаковую скорость (7 м/сек), концентрацию и температуру (293°K). Предварительными опытами было установлено, что при указанной скорости падения струи не происходит вымывания частиц кристалла за счет гидродинамического удара.

За линейную скорость растворения принималось отношение толщины растворенного слоя вещества в месте падения струи на кристалл ко времени растворения. Погрешность из 10 измерений составляла 3% при малом и 1% при большом недосыщении раствора.

По нашим опытам (табл. 1) скорость растворения кристалла NaCl по грани (100)

$$v_{(100)} = K_1 \sigma^n, \quad (4)$$

где $\sigma = \frac{C_0 - C}{C_0}$ — относительное недосыщение раствора, рассчитанное

по мольным %; C_0 — равновесная концентрация раствора над кристаллом; C — концентрация раствора в струе. При $0,2 \leq \sigma \leq 1$ $n = 1$. K_1 — константа для указанного интервала недосыщений. При $0,035 \leq \sigma \leq 0,090$ $n = 1,65$. Отличие n от единицы указывает на переход к диффузионно-кинетическому механизму растворения.

Т а б л и ц а 1

Скорость растворения монокристалла NaCl по грани (100) и по грани (110) в водном растворе NaCl

σ	$v_{(100)} \cdot 10^6, \frac{м}{сек}$	$v_{(110)} \cdot 10^6, \frac{м}{сек}$
1,000	60,2	64,4
0,500	29,5	32,7
0,250	14,6	17,1
0,100	5,40	6,95
0,050	1,80	3,18
0,025	0,59	1,42
0,012	0,171	0,45
0,006	0,050	0,140
0,003	0,015	0,046
0,002	0,010	0,032

Полученные данные по анизотропии растворения показывают, что наименьшую скорость растворения имеет грань (100), принадлежащая к равновесной форме кристаллов.

Предварительное облучение грани (100) монокристалла NaCl рентгеновскими лучами энергией 8 кэв при общей дозе поглощенного излучения $3,8 \cdot 10^5$ рад значительно увеличивает скорость растворения (рис. 1). Абсолютная разница скорости растворения облученного и необлученного кристаллов возрастает с увеличением относительного недосыщения σ водного раствора NaCl (рис. 1). Отношение этих скоростей V_0/V_n стремится к единице (рис. 2, кривая 4). Это связано с переходом при повышении недосыщения к той области концентраций раствора, где скорость растворения кристалла становится неструктурно чувствительной величиной, т. е. с переходом к диффузионному механизму растворения.

По нашим исследованиям можно приближенно определить, что для NaCl структурно-чувствительная область недосыщений находится при $\sigma < 0,030$; для KCl при $\sigma < 0,025$; для KBr при $\sigma < 0,011$ и для KJ при $\sigma < 0,007$.

В пределах точности эксперимента повышение растворимости кристаллов вследствие облучения не обнаружено. Из рис. 2 следует, что эффект влияния облучения на скорость растворения может быть прямо

противоположным для растворов различной концентрации внутри структурно-чувствительной области недосыщений.

При дозах поглощенной энергии рентгеновских лучей $Q < 1,5 \cdot 10^5 \text{ рад}$ (кривые 1 и 2, рис. 2) облучение вызывает ускорение растворения при $\sigma < 0,007$ и его замедление при $\sigma > 0,007$. Такие данные подтверждают высказанное выше предположение о том, что при различных недосыще-

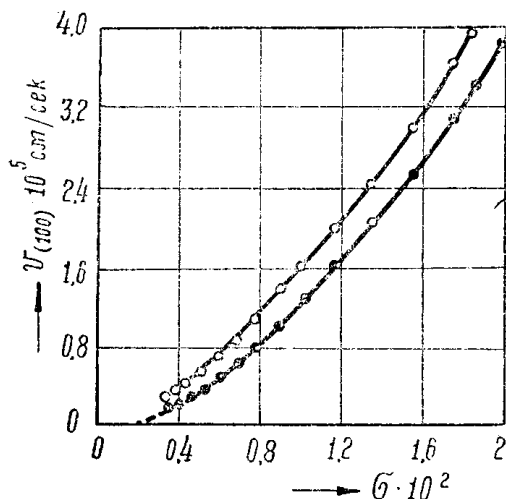


Рис. 1. Скорость растворения необлученной (нижняя кривая) и облученной (верхняя кривая) грани (100) монокристалла NaCl в водном растворе NaCl при различных недосыщениях раствора. Доза облучения рентгеновскими лучами энергией 8 кэв равна $3,8 \cdot 10^5 \text{ рад}$.

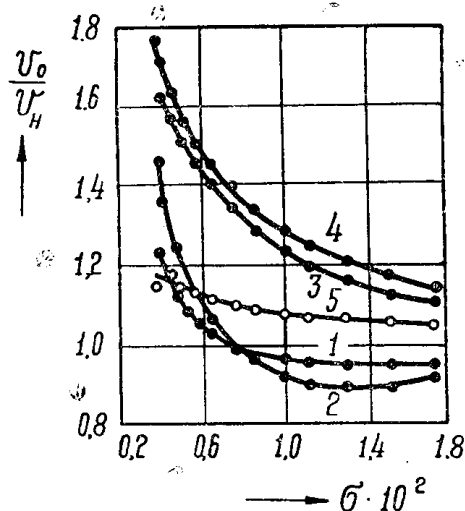


Рис. 2. Зависимость отношения скорости растворения облученной грани (100) к скорости растворения необлученной грани (100) монокристалла NaCl от величины относительного недосыщения водного раствора NaCl. Дозы облучения рентгеновскими лучами энергией 8 кэв равны: 1— $4,8 \cdot 10^4 \text{ рад}$; 2— $1,2 \cdot 10^5 \text{ рад}$; 3— $1,9 \cdot 10^5 \text{ рад}$; 4— $3,8 \cdot 10^5 \text{ рад}$; 5— $8 \cdot 10^5 \text{ рад}$.

ниях раствора на скорость растворения будут оказывать влияние различные виды дефектов структуры кристалла. При величине относительного недосыщения раствора больше 0,006—0,007 в месте падения струи раствора на грань (100) кристалла образуется углубление в виде тарелочки, часто со ступенчатыми краями.

Скорость растворения в этом случае не зависит от размеров грани. При меньшем недосыщении раствора углубления в месте падения струи не образуется и скорость растворения зависит от размеров грани. Большую роль здесь играет растворение слоев кристаллической решетки, начинающееся с краев кристалла. Это указывает на малочисленность дефектов, которые могут быть в этой области недосыщения активными центрами растворения. Чтобы исключить возможность растворения, начинающегося с ребер кристаллов, их приходилось покрывать лаком. Двумерные нарушения, вызывающие фрагментацию кристалла [5], микро- и макропоры, большие скопления вакансий [6, 7] ответственны в этой области за повышение скорости растворения при облучении кристаллов. Энергия возмущений, создаваемых ими в правильной кристаллической решетке, сопоставима с увеличением потенциальной энергии слоев решетки у краев и ребер кристалла. С увеличением дозы поглощенных рентгеновских лучей увеличивается число двумерных нарушений в кристалле NaCl и увеличивается скорость растворения (рис. 2, кривые 1, 2, 3, 4). Кривая 5 рис. 2, характеризующая кристаллы, получившие дозу облучения $Q = 5,8 \cdot 10^5 \text{ рад}$, проходит ниже кривой 4 для кристаллов

с дозой $Q = 3,8 \cdot 10^5 \text{ рад}$. Это указывает на возможность протекания процессов радиоактивного отжига, сопровождающихся укрупнением дефектов и уменьшением их общего количества. Влияние времени хранения кристаллов после облучения рентгеновскими лучами на скорость растворения замечено не было при времени хранения до 2 недель.

Для области $\sigma > 0,007$ изменение скорости растворения при предварительном облучении кристаллов следует отнести за счет изменения числа скоплений точечных дефектов различного вида, которые вызывают появление шероховатости протравленной поверхности облученного кристалла [5, 8]. Малые дозы облучения ($Q < 1,5 \cdot 10^5 \text{ рад}$) вызывают уменьшение скорости растворения грани (100) кристалла NaCl, а больше ($Q > 1,5 \cdot 10^5 \text{ рад}$) увеличение (рис. 2).

Облучение более жесткими рентгеновскими лучами не меняет описанной выше общей картины. Характеристическое излучение медного (энергией 8 кэв) и молибденового (энергией 17,5 кэв) анодов дает аналогичные зависимости.

На рис. 3 дана зависимость скорости растворения грани (100) монокристалла NaCl от дозы облучения нефилтрованным излучением от вольфрамового анода при приложенном к рентгеновской трубке напряжении в 57 кв. Первая кривая построена при $\sigma = 0,0036$, т. е. в области недосыщения раствора. Она показывает, что облучение кристалла с последующим растворением в области растворов, близких к насыщенным, дает увеличение скорости растворения. Третья кривая построена при $\sigma = 0,010$, т. е. в области большого недосыщения раствора. При этом недосыщении малые дозы облучения вызывают уменьшение скорости растворения, а большие — увеличение. Общая картина качественно аналогична изображенной на рис. 2.

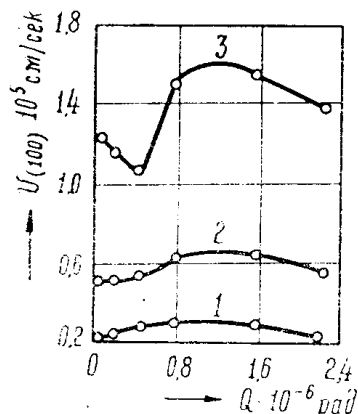


Рис. 3. Зависимость скорости растворения грани (100) монокристалла NaCl от дозы облучения Q нефилтрованным рентгеновским излучением от вольфрамового анода при приложенном к рентгеновской трубке напряжении в 57 кв.
1— $\sigma = 3,6 \cdot 10^3$; 2— $\sigma = 5,8 \cdot 10^3$; 3— $\sigma = 0,01$.

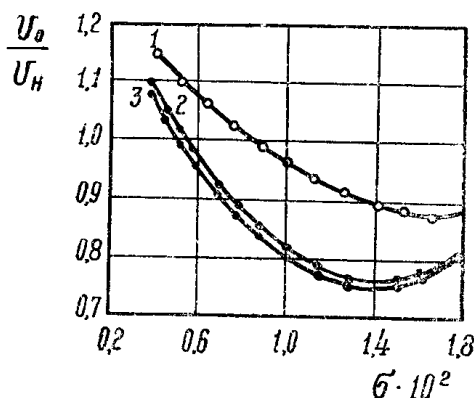


Рис. 4. Зависимость отношения скорости растворения облученной и необлученной грани (100) монокристалла KCl от величины недосыщения водного раствора KCl. Дозы облучения рентгеновскими лучами энергией 8 кэв равны:
1— $2,5 \cdot 10^6 \text{ рад}$; 2— $1,2 \cdot 10^5 \text{ рад}$; 3— $8 \cdot 10^4 \text{ рад}$.

Облучение рентгеновскими лучами грани (100) монокристалла KCl в области малых недосыщений раствора так же, как и облучение NaCl, вызывает увеличение скорости растворения (рис. 4). В области боль-

ших недосыщений раствора скорость растворения облученных кристаллов KCl во всем исследованном интервале доз облучения до $Q = 1,5 \cdot 10^6 \text{ рад}$ меньше скорости растворения необлученных кристаллов (рис. 4). В табл. 2 для сравнения приведены данные по скорости растворения грани (100) кристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ в соответствующих водных растворах при различных недосыщениях. Все кристаллы получили одинаковую дозу $Q = 1,2 \cdot 10^5 \text{ рад}$ рентгеновских лучей энергией 8 кэв. Из табл. 2 видно, что облучение влияет меньше на скорость растворения KBr и KJ при указанных в таблице недосыщениях, чем на скорость растворения кристаллов NaCl и KCl. При $\sigma > 0,009$ это связано с выходом кристаллов KBr и KJ за пределы структурно-чувствительной области недосыщений. Энергия решетки кристаллов, указанных в первом столбце табл. 2, повышается от KJ к NaCl. При $\sigma < 0,006$ изменение скорости растворения возрастает с энергией кристаллической решетки. Полученная зависимость, вероятно, объясняется тем, что концентрация радиационных дефектов, устанавливающаяся в ионном кристалле при определенной дозе облучения, может зависеть от энергии решетки.

Отношение скорости растворения облученной грани (100) к скорости растворения необлученной грани (100) $\frac{v_0}{v_n}$ для различных щелочно-галогидных кристаллов получивших дозу облучения $Q = 1,2 : 10^5 \text{ рад}$ рентгеновскими лучами энергией 8 кэв.

Т а б л и ц а 2

σ Кристалл	0,003	0,006	0,009	0,012	0,015	0,018
NaCl	1,65	1,10	0,90	0,90	0,90	0,93
KCl	1,15	0,97	0,83	0,78	0,76	0,82
KBr	1,06	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
KJ	0,94	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Разрушение накопившихся радиационных дефектов затруднено в кристаллах с большой энергией связи. Поэтому в области малых недосыщений раствора при одинаковой дозе облучения наибольшее увеличение скорости растворения будет приходиться на кристаллы с большей энергией кристаллической решетки. Так в ряду хлора, как видно из табл. 2 и рис. 2 и 4, повышение скорости растворения NaCl значительно больше, чем повышение скорости растворения KCl. Из табл. 2 ($\sigma = 0,003$) видно, что в ряду калия из изученных кристаллов наибольшее увеличение скорости растворения имеет кристалл KCl, как кристалл с наибольшей энергией кристаллической решетки.

Малые дозы ионизирующего излучения, разбивая скопления вакансий [6], должны уменьшать скорость растворения кристаллов в области большого недосыщения растворов.

Этот процесс в применении к одному ряду щелочно-галогидных кристаллов будет более активно протекать в кристаллах с меньшей энергией кристаллической решетки вследствие менее прочной связи между частицами в кристаллах и вакансиями в их связках.

Поэтому, например, при $\sigma > 0,009$ и $Q = 1,2 \cdot 10^5 \text{ рад}$ (табл. 2, рис. 2 и 4) скорость растворения KCl уменьшается на большую величину, чем скорость растворения NaCl. Увеличение дозы облучения может привести к повышению скорости растворения даже в области больших недосыщений за счет увеличения числа межузельных дефектов и их скоплений, которые могут в этой области концентраций раствора быть активными

центрами растворения. Такое повышение скорости растворения более вероятно для кристаллов с большей энергией решетки, так как в них затруднено разрушение накопившихся радиационных дефектов. Этим объясняется то, что увеличение дозы облучения рентгеновскими лучами энергией 8 кэв свыше $1,5 \cdot 10^5 \text{ рад}$ (рис. 2) приводит в этой области недосыщений раствора к повышению скорости растворения кристалла NaCl. Такого эффекта на кристаллах KCl, KBr и KJ не наблюдалось, что, по-видимому, связано с большей легкостью разрушения накопившихся в процессе облучения радиационных нарушений.

Опыты показали, что предварительное облучение кристаллов NaCl, LiF, KCl, KBr и KJ рентгеновскими лучами с энергией кванта излучения от 8 до 30 кэв изменяет скорость растворения только грани (100). Скорость растворения облученных кристаллов во всех других направлениях, кроме [100], оказалась совпадающей в пределах ошибок опытов со скоростью растворения необлученных кристаллов. Последние результаты указывают на незначительное относительное увеличение плотности центров растворения на этих гранях при нарушении целостности кристаллической решетки и близость механизма их растворения к диффузионному. Изменение скорости растворения, вызываемое облучением кристалла, гораздо меньше изменения скорости растворения за счет изменения кристаллографической ориентации при постоянной величине недосыщения (табл. 1, 2, рис. 1—5). Поток нейтронов изменяет скорость растворения щелочно-галогенидных кристаллов аналогично большим дозам рентгеновского излучения. Протоны энергии

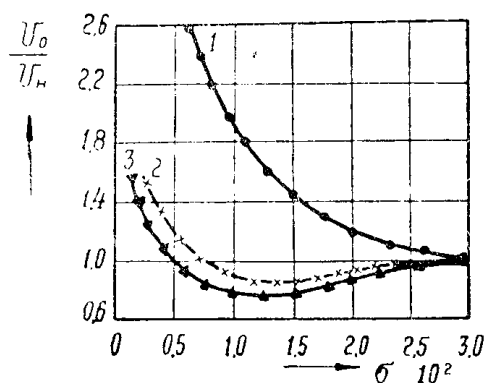


Рис. 5. Сопоставление действия протонов (кривая 1), нейтронов (кривая 2) и рентгеновских лучей (кривая 3) на скорость растворения грани (100) монокристалла KCl. Доза облучения протонами равна $10^{19} \text{ протон/м}^2$, нейтронами— $10^{14} \text{ нейтрон/м}^2$ и рентгеновскими лучами— 10^5 рад .

4,5 Мэв уже при дозах порядка $10^{18} \text{ протон/м}^2$ приводят к очень сильному увеличению скорости растворения. Вероятно, это вызывается образующимися в кристаллах многочисленными зонами смещения [7, 9], по которым и происходит первоначальный сток вещества из кристалла в раствор. Глубина проникновения протонов, измеренная по глубине окрашивания, составляла в среднем для исследованных монокристаллов величину порядка $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Слой толщиной 50 мк удалялся перед опытом с облученной поверхности, как об этом сказано выше. В процессе опытов с помощью струн ненасыщенных растворов растворялся слой около 150 мк. Таким образом, глубина проникновения протонов была достаточна для исследования облученных протонами кристаллов по описанной методике.

На рис. 5 проведено сопоставление действия рентгеновских лучей, нейтронов и протонов на монокристалл KCl. Кристаллы, облученные рентгеновскими лучами дозой $Q=10^5 \text{ рад}$ и нейтронами дозой $10^{14} \text{ нейтрон/м}^2$ (с сопутствующим облучением γ -квантами энергией 2 Мэв дозой 18000 рентген), растворяются медленнее необлученных кристаллов при $\sigma > 0,007$. Кристаллы, облученные протонами дозой $10^{19} \text{ протон/м}^2$ во всей структурно-чувствительной области недосыщений, растворяются быстрее необлученных.

Кристаллы LiF, облученные протонами, растворяются в чистой дистиллированной воде значительно быстрее, чем необлученные, причем из табл. 3 видно, что небольшое изменение температуры опыта не влияет на характер этой зависимости.

Таблица 3

Зависимость скорости растворения грани (100) кристалла фтористого лития $v \cdot 10^7$ м/сек в воде от дозы облучения Q протонами энергией 4,5 Мэв и от температуры

$Q \cdot 10^{-15}$ пр/м ²	T°, K	292	293	294	295	296	297	298
0		0,99	1,02	1,06	1,11	1,18	1,25	1,33
0,2		1,02	1,22	1,28	1,32	1,40	1,49	1,58
0,4		1,27	1,33	1,38	1,43	1,48	1,60	1,71
0,8		1,43	1,49	1,54	1,60	1,69	1,80	1,92
1,6		1,60	1,67	1,73	1,80	1,87	1,94	2,14
3,2		1,74	1,80	1,87	1,93	2,03	2,21	2,3

В то же время LiF, облученные нейтронами дозой порядка $2 \cdot 10^{13}$ нейтрон/м², растворяются в аналогичных условиях медленнее необлученных на 10%. Качественный характер зависимости скорости растворения кристаллов LiF и KCl от облучения нейтронами и протонами одинаков. Только структурночувствительная область недосыщений сдвинута для LiF до чистой воды.

Выводы

1. Предварительное облучение влияет на скорость растворения только одной повторно растущей гладкой грани (100) исследованных монокристаллов NaCl, KCl, LiF, KBr и KJ.

2. Изменение скорости растворения щелочно-галогидных кристаллов под действием облучения значительно меньше изменения скорости растворения, вызываемого переменной кристаллографической ориентации.

3. При малых недосыщениях (для NaCl $\sigma < 0,007$) облучение щелочно-галогидных монокристаллов приводит к увеличению скорости растворения грани (100). Для области больших недосыщений знак изменения скорости растворения кристаллов зависит от величины дозы облучения. Малые дозы облучения (до $1,5 \cdot 10^5$ рад при облучении NaCl рентгеновскими лучами) вызывают уменьшение скорости растворения. Большие дозы облучения приводят к увеличению скорости растворения кристаллов.

4. Для ряда щелочно-галогидных солей радиационный отжиг дефектов протекает с меньшей скоростью в кристаллах с большей энергией кристаллической решетки, что приводит к большему влиянию облучения на скорость растворения этих кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Здановский. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. Госхимиздат, Ленинград, стр. 52—55, 1956.
2. M. Davion, App. chimica, 8, 12, 259—295, 1953.
3. N. Sabrega, J. Chim. Phys. 53, 675, 1956.
4. Сб. статей «Элементарные процессы роста кристаллов», ИЛ, Москва, стр. 153—247, 1959.
5. Е. В. Колонцова и А. Кулявик. Кристаллография. 7, 3, 353, 1962.
6. Сб. «Вакансии и точечные дефекты». Металлургиздат, Москва, стр. 123—159, 1961.
7. В. В. Пеньковский. Действие облучения на металлы и некоторые тугоплавкие материалы. Изд. АН УССР, Киев, 1962.
8. Е. В. Колонцова, М. И. Жестковская. Кристаллография. 5, 1, 56, 1960.
9. J. A. Brinkman, Amer. J. Phys., 4, 246, 1956.
10. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. ИЛ, Москва, стр. 462, 1962.