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

Том 140

1965

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] $K = \frac{D}{2}$

где δ — толщина тонкого пограничного слоя перемешиваемого раствора, прилегающего к кристаллу. Заметим, что реальное существование покоящегося 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 кристалла равномерно участвует в обмене частицами с раствором. Тогда скорость растворения

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

ИЛИ

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

146

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 раст-

ворении кристаллов β велико и $\frac{1}{\beta} \rightarrow 0$. При этом уравнение (3) пере-

ходит 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 плостности 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 оказыватьразличные 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-галоидных монокристаллов в растворах различных концентраций. Пластинки $(3 \times 20 \times 20 \text{ мм})$ предварительно отжигались при 873°К в течение 42 часов с последующим охлаждением (10 градусов/час). С помощью радиевобериллиевого источника образцы облучались нейтронами средней энергии 4,5 *Мэв* и γ -квантами энергией около 2 *Мэв*. Активность источника по нейтронам 4,8·10⁶ нейтрон/сек. Облучение протонами энергией 4,5 *Мэв* проводилось на циклотроне Томского политехнического института. Интенсивность пучка протонов 6·10¹⁴ 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°К). Предварительными опытами было установлено, что при указанной скорости падения струи не происходит вымывания частиц кристалла за счет гидродинамического удара.

10*.

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) $v_{(100)} = K_1 \sigma^n$, (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 $0,2 \le \sigma \le 1$ n = 1. K_1 — константа для указанного интервала недосыщений. При $0,035 \le \sigma \le 0,090$ n = 1,65. Отличие n от единицы указывает на переход к диффузионно-кинетическому механизму растворения.

Таблица 1

σ	$v_{(100)} \cdot 10^6, \frac{M}{ce\kappa}$	U ₍₁₁₀₎ · 106, <u>м</u> 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

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

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 3,8·10⁵ рад значительно увеличивает скорость растворения (рис. 1). Абсолютная разница скорости растворения облученного и необлученного кристаллов возрастает с увеличением относительного недосыщения о водного раствора NaCl (рис. 1). Отношение этих скоростей $V_o/V_{\rm H}$ 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 148 противоположным для растворов различной концентрации внутри структурно-чувствительной области недосыщений.

При дозах поглощенной энергии рентгеновских лучей $Q < 1,5 \cdot 10^5 \text{ раd}$ (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 облулученной (верхняя кривая) грани (100) монокристалла NaCl в водном растворе NaCl при различных недосыщениях раствора. Доза облучения рентгеновскими лучами энергией 8 кэв равна 3,8 · 10⁵ 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 · 10⁴ рад; 2—1,2 · 10⁵ рад; 3—1,9 · 10⁵ рад; 4—3,8 · 10⁵ рад; 5—8 · 10⁵ 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], микрои 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 $Q = 5,8\cdot10^5 \ pad$, проходит ниже кривой 4 для кристаллов

149

с дозой $Q = 3,8\cdot10^5 \ pad$. Это указывает на возможность протекания процессов радиактивного 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 ($Q < 1,5 \cdot 10^5$ рад) вызывают уменьшение скорости растворения грани (100) кристалла NaCl, а больше ($Q > 1,5 \cdot 10^5$ 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. З дана зависимость скорости растворения грани (100) монокристалла NaCl от дозы облучения нефильтрованным излучением от вольфрамового анода при приложенном к рентгеновской трубке напряжении в 57 кв. Первая кривая построена при $\sigma = 0,0036$, т. е. в области малого 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 нефильтрованным рентгеновским излучением от вольфрамового анода при приложенном к рентгеновской трубке напряжения в 57 кв. 1—5=3,6·10³; 2—5=

 $\begin{array}{rcl} -\sigma = 3, 6 \cdot 10^{\circ}; & 2 - \sigma = \\ = 5, 8 \cdot 10^{3}; & 3 - \sigma = 0, 01. \end{array}$



Рис. 4. Зависимость отношения скорости растворения облученной и необлученной грани (100) монокристалла КСІ от величины недосыщения водного раствора КСІ. Дозы облучения рентгеновскими лучами энергией 8 кэв равны: 1—2,5·10⁶ рад; 2—1,2·10⁵ рад; 3—8·10⁴ рад.

Облучение рентгеновскими лучами грани (100) монокристалла КСІ в области малых недосыщений раствора так же, как и облучение NaC!, вызывает увеличение скорости растворения (рис. 4). В области боль-150

ших недосыщений раствора скорость растворения облученных кристаллов KCl во всем исследованном интервале доз облучения до Q == = 1,5.106 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 $Q = 1, 2 \cdot 10^5$ рад рентгеновских лучей энергией 8 кэв. Из табл. 2 видно, что облучение влияет меньше на скорость растворения КВг и КЈ при указанных в таблице недосыщениях, чем на скорость растворения кристаллов NaCl и KCl. При $\sigma > 0,009$ это связано с выходом кристаллов КВг и КЈ за пределы структурно-чувствительной области недосыщений. Энергия решетки кристаллов, указанных в первом столбце табл. 2, повышается от КЈ 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) $\frac{v_0}{v_{\rm H}}$ для различных щелочно-галоидных кристаллов получивших дозу облучения Q = 1,2 : 10⁵ рад рентгеновскими лучами энергией 8 кэв.

Таблица 2

б Кристалл	0,003	0,006	0,009	0,012	0,015	0,018
NaC1	1,65	1,10	0,90	0,90	0,90	0,93
KC1	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
КJ	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 MCl, 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-галоидных 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 = $1,2\cdot10^5$ рад (табл. 2, рис. 2 / и 4) скорость растворения KCl уменьшается на бо́льшую 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

151

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 1,5·10⁵ 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-галоидных кристаллов аналогично большим дозам рентге-



Рис. 5. Сопоставление действия протонов (кривая 1), нейтронов (кривая 2) и рентгеновских лучей (кривая 3) на скорость растворения грани (100) монокристалла КСІ. Доза облучения протонами равна 10¹⁹ протон/м², нейтронами—10¹⁴ нейтрон/м² и рентгеновскими лучами—10⁵ рад.

новского излучения. Протоны энергии 4,5 Мэв уже при дозах порядка 1018 протон/м² 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 2.10 -4 м. Слой толщиной 50 мк удалялся перед опытом с облученной поверхности, как об этом сказано выше. В процессе опытов с помощью струи 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 КСІ. Кристаллы, облученные рентгеновскими лучами дозой $Q=10^5 \ pad$ и нейтронами дозой 10^{14} нейтрон/м² (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} протон/м² 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. З видно, что небольшое изменение температуры опыта не влияет на характер этой зависимости.

Таблица З

Q10-18 Т°, К пр/м ²	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

Зависимость скорости растворения грани (100) кристалла фтористого · 107 м/сек в воде от дозы облучения Q протонами лития U энергией 4,5 Мэв и от температуры

В то же время LiF, облученные нейтронами дозой порядка 2.10¹³ 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 повторимо растущей гладкой грани (100) исследованных монокристаллов NaCl, KCl, LiF, KBr и KJ.

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

3. При малых недосыщениях (для NaCl $\sigma < 0,007$) облучение щелочно-галоидных монокристаллов приводит к увеличению скоростирастворения грани (100). Для области больших недосыщений знак изменения скорости растворения кристаллов зависит от величины дозы облучения. Малые дозы облучения (до 1,5·10⁵ рад при облучении NaCl рентгеновскими лучами) вызывают уменьшение скорости растворения. Большие дозы облучения приводят к увеличению скорости растворения кристаллов.

4. Для ряда щелочно-галоидных 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. М. Davion, Ann. chimica, 8, *12*, 259—295, 1953. 3. N. Cabrera, 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 туго-плавкие 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.