

Расчет запасенной энергии в облученном графите по рентгенографическим данным

М. С. КОВАЛЬЧЕНКО, В. В. ОГОРОДНИКОВ

УДК 621.039.553:621.039.532.2

В работе [1] методом гармонического анализа размытия рентгеновских дифракционных отражений (110) облученного графита при дозах до $5 \cdot 10^{19}$ нейтр/см² вычислены значения упругой энергии, связанной с появлением микронапряжений, и показано, что эти значения по порядку величины согласуются с результатами, полученными в других работах. При отжиге значения упругой энергии закономерно уменьшаются с повышением температуры. На основании этих результатов, а также данных подробного исследования облученного графита [2] можно предположить, что запасенная энергия в облученном графите складывается из упругой энергии микронапряжений и потенциальной энергии статических смещений атомов в решетке. Первая из этих величин связана с возникновением линейных дефектов (по-видимому, в основном дислокаций), вторая — с появлением точечных дефектов, причем в облученных материалах последние должны играть основную роль как в изменении, так и в восстановлении свойств при термическом отжиге [3].

Статические смещения, связанные главным образом с появлением межузельных атомов, приводят к изменению параметров решетки [4]. На основании аналогии между расширением решетки за счет статических смещений атомов в облученных материалах и динамических смещений атомов при тепловых колебаниях можно оценить запасенную энергию, обусловленную образованием межузельных атомов. Вакансии в значительно меньшей степени влияют на изменение параметров решетки, поэтому их влиянием можно пренебречь.

Аналогия между статическими смещениями при повреждении твердых тел и динамическими смещениями наряду с термодинамическими предпосылками [5] подтверждается также тем обстоятельством, что как при нагреве, так и при облучении смещение атомов приводит к анизотропному расширению решетки. В обоих случаях для графита наблюдается сильное изменение параметра c и незначительное изменение параметра a . Поэтому при расчетах можно учитывать лишь изменение параметра c в зависимости от температуры, которое дается формулой

$$c = c_0 \exp \left(\int_{T_0}^T \alpha_c dT \right), \quad (1)$$

где c_0 — начальное значение параметра c , соответствующее температуре T_0 ; α_c — коэффициент термического расширения по оси c . Для небольшого интервала изменения температуры $\Delta T = T - T_0$ изменение параметра выразится формулой

$$c = c_0 (1 + \alpha \Delta T). \quad (1a)$$

Использование соотношения (1a) позволяет определять по изменению параметра облученного графита эффективную температуру ΔT . Энергия, запасенная в виде статических смещений атомов, может быть оценена по формуле, аналогичной формуле для изменения энтальпии тела при нагреве [6]:

$$\Delta U = \frac{1}{2} C_P \Delta T, \quad (2)$$

где C_P — теплоемкость при постоянном давлении (в рассматриваемом случае при отсутствии внешних напряжений [7]), а коэффициент $1/2$ берется в связи с тем, что учитывается только потенциальная энергия. При больших значениях эффективной температуры необходимо учитывать температурную зависимость α_c и C_P , тогда запасенную энергию можно рассчитать по формуле

$$\Delta U = \frac{1}{2} \int_{T_0}^T C_P(T) dT. \quad (2a)$$

Параметр решетки c и запасенная энергия, измеренная при отжиге калориметрическим методом, изменяются одинаково в зависимости от температуры отжига облученного нейтронами графита [2]. Предварительная оценка эффективной температуры по формуле (1a) показала, что изменение параметра решетки в работе [2] соответствует нагреву графита выше температуры плавления. Для получения приемлемых значений эффективной температуры, а также правильных значений запасенной энергии необходимо использовать выражения (1) и (2a), учитывающие температурную зависимость α_c и C_P .

Термическое расширение графита в области температур 400—1000° К подробно исследовано в работе [8]. В соответствии с теорией, развитой Райлем [9] для графита, зависимость α_c от температуры описывается уравнением

$$\alpha_c = LC_{V_x} + MC_{V_z} + NT, \quad (3)$$

где L , M и N — постоянные; C_{V_x} и C_{V_z} — компоненты удельной теплоемкости при постоянном объеме C_V , относящиеся к тепловым колебаниям атомов перпендикулярно и параллельно гексагональной оси кристалла графита.

Компоненты удельной теплоемкости выражаются через функции Дебая

$$D \left(\frac{\theta}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad [10];$$

$$C_{V_x} = 3RD \left(\frac{\theta_x}{T} \right); \quad C_{V_z} = 3RD \left(\frac{\theta_z}{T} \right), \quad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная; $\theta_x = 2280^\circ \text{K}$, $\theta_z = 760^\circ \text{K}$ — характеристические температуры, относящиеся к колебаниям атомов перпендикулярно и параллельно гексагональной оси.

Экспериментальные данные работы [8] с учетом температурного хода α [11] согласуются с результатами расчета по уравнению (3) при следующих значениях коэффициентов: $L = -1,640 \cdot 10^{-9}$ кг-атом/дж; $M = 1,314 \cdot 10^{-9}$ кг-атом/дж; $N = 3,090 \cdot 10^{-8}$ град⁻².

Зависимость α_c от температуры приведена на рис. 1. Она позволяет построить график изменения параметра c

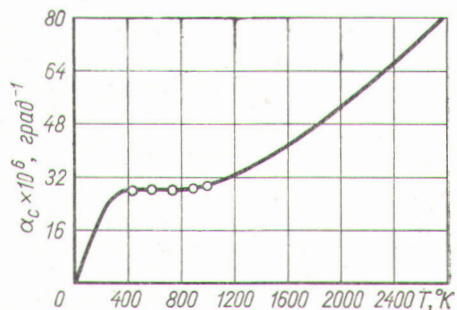


Рис. 1. Зависимость коэффициента линейного расширения графита в направлении c от температуры.

○ — экспериментальные данные работы [8].

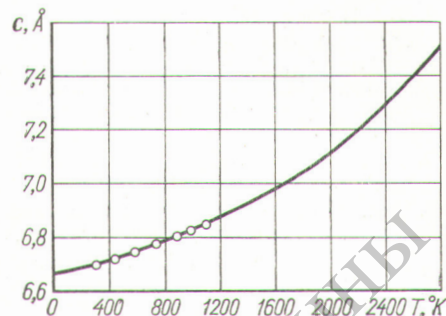


Рис. 2. Зависимость параметра c графита от температуры:

○ — экспериментальные данные работы [8].

в зависимости от температуры нагрева (рис. 2) и тем самым определить эффективную температуру для расчета запасенной энергии вследствие статических искажений. Облучение графита нейтронным потоком $\sim 10^{21}$ нейтр/см² вызывает увеличение параметра c от 6,70 до 7,45 Å, что соответствует увеличению температуры от 300 до 2650° К, т. е. $\Delta T = 2350^\circ$ К. Средне-квадратичное смещение атомов при нагреве в направле-

где для графита $a = 17165,88$; $b = 4,27054$; $c = 8792,28 \cdot 10^5$ [11]. При таких значениях коэффициентов запасенная энергия выражается в дж/кг·моль.

Вычисленная таким образом запасенная энергия составляет $2,7 \cdot 10^7$ дж/кг·моль, или 525 кал/г [2]. Для расчета изменения запасенной энергии в процессе отжига облученного графита использованы данные той же работы [2] по термическому возврату парамет-

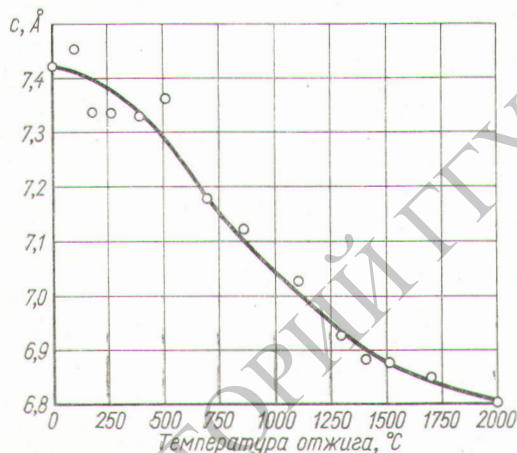


Рис. 3. Зависимость параметра c облученного графита от температуры отжига.

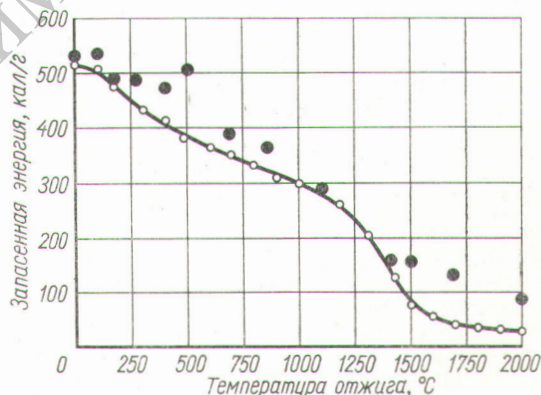


Рис. 4. Изменение запасенной энергии в облученном графите в зависимости от температуры отжига:

○ — эксперимент; ● — расчет.

нии гексагональной оси, оцененное по формуле

$$x = \sqrt{\frac{9\hbar^2 T}{Mk\theta_z^2 r_c^2}}, \quad (5)$$

(x — смещение в долях $r_c = \frac{1}{2}c$; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ — постоянная Планка; M — масса атома; k — постоянная Больцмана) [12], составляет величину $\sqrt{u^2} = 0,8 \text{ \AA}$.

Поскольку температурная зависимость теплоемкости определяется выражением $C_p(T) = a + bT + cT^{-2}$, то выражение (2а) после интегрирования принимает вид

$$\Delta U = \frac{1}{2} \left[a + \frac{1}{2} b (T_1 + T_0) + \frac{c}{T_1 T_0} \right] \Delta T, \quad (6)$$

ра c (рис. 3). Сопоставление результатов расчета с экспериментальными величинами (рис. 4) показывает удовлетворительное совпадение данных. Некоторое отклонение расчетных значений от экспериментальных в области высоких температур отжига может быть связано с тем, что при этих температурах наряду с отжигом точечных дефектов происходит отжиг линейных дефектов, который вносит свой вклад в снижение запасенной энергии.

Поступило в Редакцию 26/V 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Austin, R. Harrison. Phys. Rev., **100**, 1225 (1955).

2. В. Вудс, Л. Буп, Дж. Флетчер. В кн. «Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы». Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). М., Metallurgizdat, 1956, стр. 563.
3. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 250.
4. Дж. Эшелби. Континуальная теория дислокаций. М., Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 57.
5. М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Ф. Я. Харитонов. «Неорганические материалы», 2, 395 (1966).
6. Г. С. Жданов. Физика твердого тела. М., Изд-во МГУ, 1961, стр. 447.
7. Г. Лейбрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.—Л., Физматгиз, 1963, стр. 188.
8. J. Nelson, D. Riley. Proc. Phys. Soc., 57, 477 (1945).
9. D. Riley. Proc. Phys. Soc., 57, 486 (1945).
10. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М., «Мир», 1965, стр. 220.
11. Г. В. Самсонов и др. Физико-химические свойства элементов. Киев, «Наукова думка», 1965, стр. 202, 236.
12. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. М., «Мир», 1966, стр. 82.

Эманирование радона из урановых руд и минералов в жидкости

М. И. ПРУТКИНА, В. Л. ШАШКИН

УДК 553.495

Эманирование радона из твердых веществ в жидкости — процесс относительно слабо изученный. По данным Вл. И. Спицына [1] и И. Е. Старика [2], эманирование минералов и руд в воздух и воду одинаково, а наблюдающееся иногда влияние влажности связывается с растворимостью урановых минералов. Так же объясняется повышенное выделение радона при продувании пробы влажным воздухом в работе [3]. И. Е. Старик и О. С. Меликова [4] пришли к выводу, что эманирование порошковых проб при изменении влажности не изменяется. В работе [1] отмечено меньшее эманирование проб в органические жидкости, но не дано этому никакого объяснения.

Нами было исследовано эманирование радона в воду, спирт и керосин из измельченных проб некоторых урановых минералов и руд.

Исследуемая проба (навеска не более 5 г) помещалась в барботер и заливалась 10—20 мл жидкости. В запаянном барботере радон накапливался в течение месяца. Измерения осуществлялись α-спиритилляционным методом [5].

Опыты показали, что коэффициент эманирования монацитов в воздух равен 0,17—0,33%, а в воду на 10—20% выше. Отношение коэффициентов эманирования в воду и воздух для крупных зерен урановой смолки составляет 1,3, но по мере измельчения пробы оно увеличивается до 2,2 при одновременном увеличении коэффициентов эманирования.

При измельчении силикатной урановой пробы крупностью — 1 + 2,4 меш до порошка коэффициенты эманирования в воздух и воду соответственно увеличиваются в 1,45 и 2,12 раза.

В таблице приведены коэффициенты эманирования рудных проб, измельченных до 150 меш. Для всех проб коэффициенты эманирования в воду выше, чем в воздух, а коэффициенты эманирования в спирт и керосин практически равны и имеют промежуточные значения.

Заметного растворения радия при этом не наблюдалось.

Другие опыты показали, что увеличение влажности проб до 5% и выше приводит к увеличению коэффициента эманирования в воздух до значений, практически равных коэффициентам эманирования в воду, причем изменение влажности в пределах 5—15% не меняет коэффициента эманирования. Если пробы сильно увлажнить, а затем высушить при 105° С, то восста-

навливается коэффициент эманирования, характерный для сухой пробы.

Продувание проб влажным воздухом приводит к дополнительному выделению радона [3]. Такой эффект был подтвержден нами на опыте В. И. Баранова с труднорастворимыми в воде минералами.

Это доказывает, что наблюдаемый эффект не связан с растворением минералов.

Следует отметить также наличие переходного эффекта, который заключается в дополнительном выделении радона при воздействии воды на сухую деэманированную пробу. Если тщательно продутую в барботере порошковую пробу залить водой, то из пробы выделяется дополнительное количество радона, которое для различных руд составляет 5—23% от количества радона, связанного в сухой пробе. Выделение радона под воздействием воды происходит по экспоненциальному закону с периодом полувыделения 30—45 мин. При этом дополнительное выделение радона не зависит от продувания пробы во время опыта. Такой эффект

Коэффициенты эманирования рудных проб в воздух и жидкости

Минералогический состав пробы	Коэффициент эманирования, %			
	в воздух	в воду	в керосин	в спирт
Известняки	14	38	19	18
Песчаники с углем	26	41	34	33
Глины, песчаники с органическим веществом	37	54	35	34
Углисто-глинистые сланцы с карбонатами и сульфидами	16	32	23	22
Алюмосиликаты с карбонатами	13	29	22	20
Альбититы железные	9	26	15	16
Кварцево-сульфидная руда	20	24	28	26
Алюмосиликаты	31	60	42	40
Глины с песчаниками	32	48	38	40