

## Влияние температуры на структурные изменения двуокиси $\text{Pu}^{238}$ при самооблучении

И. И. КАПШУКОВ, Л. В. СУДАКОВ, Г. Н. ЯКОВЛЕВ

УДК 621.039.542.342+546.799

Исследовалось изменение параметра кристаллической решетки (ПКР) двуокиси  $\text{Pu}^{238}$  под действием внутреннего облучения при температурах жидкого азота, комнатной и  $500^\circ\text{C}$  для двух серий образцов, различающихся содержанием примесей.

При рентгенографировании использовались тонкостенные герметичные кварцевые капилляры, содержащие 1—2 мг двуокиси плутония. Рентгенограммы хорошего качества получали за 30—40 мин на медном излучении при режиме 35 кВ и 20 мА. На рентгенограммах образцов с малым содержанием примесей  $K_\alpha$  (<1%) дублеты оставались резкими до самых задних углов, что позволяло измерять ПКР этих образцов (серия I с ошибкой  $\pm 0,0005 \text{ \AA}$ ). В случае образцов с примесью железа (серия II) качество рентгенограмм было не сколько ниже и ПКР определялся с ошибкой  $\pm 0,001 \text{ \AA}$ . В процессе самооблучения качество рентгенограмм практически не менялось\*. Результаты исследования при комнатной температуре, а также данные о составе образцов приведены ранее [1]. Капилляр с образцом выдерживали в течение всего эксперимента в жидком азоте или в печи, нагретой до  $500^\circ\text{C}$ , и один раз в сутки извлекали примерно на 1 ч для проведения рентгено съемки. Исследование образцов одной серии начинали сразу после кристаллизации двуокиси  $\text{Pu}^{238}$  и проводили параллельно при трех температурах. Первые рентгенограммы получали через 8—12 ч.

Отмеченный ранее [1] характерный вид кривых самооблучения четко проявляется для образцов серии I при всех трех температурах (см. рисунок). Поскольку глубина минимума на кинетических кривых невелика, для однозначного заключения о существовании такого минимума было исследовано при комнатной температуре около 20 образцов, приготовленных из нескольких партий двуокиси с содержанием примесей  $\sim 1\%$ . Во всех случаях максимумы и минимумы на кинетических кривых проявлялись совершенно четко, а их различия по величине и положению были весьма незначительными. Для образцов серии II существование «ямки» на кинетических кривых не вызывает сомнения [1]. Из рисунка видно, что при повышении температуры кривые в целом смещаются вниз, а характерные точки (максимумы и минимумы) смещаются влево. Те же закономерности четко проявляются для образцов серии II. Они сходны с температурной зависимостью ПКР двуокиси урана, облученной нейтронами при температурах  $70^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$  [2].

Кривые изохронального ступенчатого отжига до  $1000^\circ\text{C}$  после длительной выдержки образцов в жидком азоте аналогичны кривой, приведенной в работе [1]; после выдержки образцов при  $500^\circ\text{C}$  кривые отжига характеризуются монотонным уменьшением параметра кристаллической решетки.

\* Исследование формы и относительной интенсивности линий образцов серии I, проведенное при комнатной температуре на дифрактометре, показало незначительное ослабление интенсивности и уширение линий, причем эти изменения имеют монотонный характер.

Полученные данные, а также результаты работы [1] позволяют сделать качественные выводы о релаксационных явлениях в процессе самооблучения двуокиси  $\text{Pu}^{238}$ . Изменения ПКР при самооблучении связаны с образованием и релаксацией точечных дефектов (пар Френкеля). Наличие стационарного состояния указывает на динамическое равновесие между образованием и аннигиляцией точечных дефектов.

Согласно изложенной модели [1], при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  релаксационные процессы в кристалле осуществляются за счет миграции по решетке межузельных ионов; вакансии же считаются неподвижными. Естественно предположить, что основным результатом повышения температуры будет ускорение диффузионных процессов. При этом возрастает подвижность межузельных ионов и, как следствие этого, увеличивается скорость выхода точечных дефектов из решетки путем рекомбинации. Кроме того, с увеличением подвижности предельно допустимая концентрация одиночных межузельных ионов в решетке будет снижаться, так как условия для образования дислокационных петель ионов становятся более благоприятными. Все это приводит к тому, что с повышением температуры кривые самооблучения располагаются ниже (при постоянной скорости образования дефектов их аннигиляция ускоряется) и максимумы на кривых смещаются влево (образование зародышей дислокационных петель начинается при меньшей концентрации одиночных межузельных ионов).

Однако некоторые особенности экспериментальных результатов не могут быть объяснены, если считать, что релаксационные процессы сводятся целиком к термическому отжигу дефектов. Как видно из рисунка, кривые самооблучения двуокиси  $\text{Pu}^{238}$  при температурах —196, 20 и  $500^\circ\text{C}$  расположены весьма близко друг к другу, хотя различия между подвижностями межузельных ионов при таких температурах должны быть очень большими. Результаты изохронального ступенчатого отжига показывают [1], что при отжиге до  $200^\circ\text{C}$  уменьшения ПКР практически не наблюдается. Следовательно, релаксационные процессы включают в себя кроме термического отжига также и радиационный отжиг дефектов, причем при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  роль радиационного отжига преобладает.

Механизм радиационного отжига сводится, по-видимому, к активации диффузионных процессов в областях локального разогрева (термопиках). Хотя акты  $\alpha$ -распада в различных участках кристалла происходят в разное время, за достаточно большой промежуток времени диффузионные процессы во всех областях кристалла будут одинаковое число раз (в среднем) активированы внутренним облучением. Образование термопиков под действием атомов отдачи убедительно показано для  $\text{NpO}_2$  методом эффекта Мессбауэра на ядре  $\text{Np}^{237}$  [3, 4]. Вторая возможность активации диффузии под облучением связана со значительной кинетической энергией образующихся дефектов (десятки и сотни электронвольт). Эта энергия намного выше средней кинетической энергии атомов кристалла, поэтому дефект будет мигрировать по решетке до достижения равновесия, растрачивая энергию при столкновениях с атомами. Особенно благоприятны для ухода дефекта

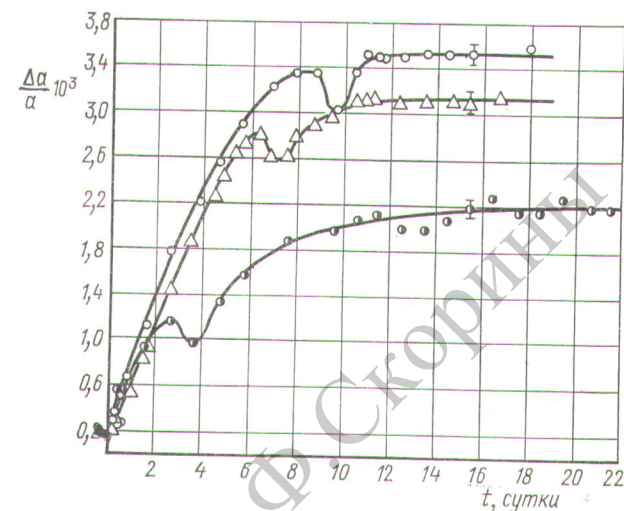
от места своего образования динамические крутионы [5]. В реальных условиях как локальный разогрев, так и динамические факторы должны действовать на диффузионные процессы одновременно. Оценить порознь их вклады в радиационный отжиг в настоящее время, по-видимому, невозможно.

Сравнение результатов самооблучения двуокисей  $Pu^{239}$ ,  $Pu^{240}$ ,  $Am^{241}$  и  $Pu^{238}$  при комнатной температуре [6—8, 1] также убедительно свидетельствует о преобладающей в этих условиях роли радиационного отжига. Если относительное изменение ПКР выразить как функцию от относительного количества распавшихся атомов, то кривые самооблучения, несмотря на огромные различия удельных активностей  $\alpha$ -излучателей, будут очень близки друг к другу. Существенный вклад радиационного отжига объясняет и низкую величину (0,15 эв) энергии активации перемещения межузельных ионов, определенную по результатам термического отжига двуокиси  $Pu^{238}$  [9]. В этом случае истинная (эффективная) температура отжига благодаря радиационным эффектам, по-видимому, значительно выше, чем температуры термостата 300 и 400°С, использованные в расчетах.

Поступило в Редакцию 27/VIII 1970 г.  
В окончательной редакции 5/IV 1971 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Капшук и др. «Атомная энергия», 27, 337 (1969).
2. L. Roberts et al. Proc. 3 Inter. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy. New York, 1965, Vol. 11, p. 464.
3. A. Stone, W. Pillinger. Phys. Rev. Letters, 13, 200 (1964).
4. J. Mullen. Phys. Letters, 15, 15 (1965).



Изменение параметра кристаллической решетки двуокиси  $Pu^{238}$  под действием самооблучения при температурах жидкого азота (□), комнатной (△) и 500°С (○).

5. С. Т. Конобеевский. Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967.
6. C. Griffin et al. Proc. 3 Inter. Conf. on Plut., London, 1965.
7. T. Chicalla, L. Eyring. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1, 133 (1968).
8. C. Keller. In «Lanthanide/Actinide Chemistry». Adv. in Chem. Ser. No. 71, Amer. Chem. Soc. W.D.C., 1967, p. 228.
9. И. И. Капшук, Л. В. Судаков, Г. Н. Яковлев. «Физика твердого тела», 12, 7, 2157 (1970).

## Тройные системы, содержащие хлориды натрия, калия, кальция, три- и тетрахлорид урана

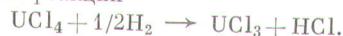
В. Н. ДЕСЯТНИК, Ю. Т. МЕЛЬНИКОВ, С. П. РАСПОПИН, В. И. СУШКО

УДК 541.123.3.5:546.32'33'41'791.0'4

Отсутствие сведений о диаграммах плавкости тройных систем, содержащих хлориды натрия, калия, кальция, три- и тетрахлорид урана, а также необходимость знать поведение этих расплавов как для выбора соответствующих электролитов, так и для объяснения некоторых процессов, протекающих при кальциетермическом восстановлении хлоридов, послужили основанием для изучения диаграмм плавкости систем  $NaCl - UCl_3 - UCl_4$ ,  $KCl - UCl_3 - UCl_4$  и  $CaCl_2 - UCl_3 - UCl_4$ .

Для проведения исследований были приготовлены исходные вещества. Хлористый натрий и калий марки х.ч. дважды перекристаллизовывали, сушили в вакууме, а затем сплавляли. Температуры плавления, определенные дифференциально-термическим методом, соответственно равнялись  $800 \pm 2$  и  $770 \pm 2^\circ C$ . Тетрахлорид урана готовили по методике, описанной ранее [1], а трихлорид получали, восстанавливая  $UCl_4$

водородом по реакции



Температура плавления полученного трихлорида урана была определена равной  $834 \pm 2^\circ C$ , атомное отношение  $[Cl]:[U] = 3,05$ . Хлорид кальция готовили по известной методике [2]. Температура плавления полученного  $CaCl_2$  равнялась  $775 \pm 2^\circ C$ . Все операции с хлоридами урана, отличающиеся высокой гигроскопичностью, проводили в сухой камере.

Поверхность первичной кристаллизации тройных систем изучали дифференциально-термическим методом с записью кривых охлаждения. Для опыта брали навеску 2,5—3,0 г, переносили в кварцевую ячейку, которую закрывали резиновой пробкой, вакуумировали, заполняли очищенным аргоном, помещали в печь сопротивления и сплавляли. Расплавленную смесь выдерживали 60—90 мин для выравнивания состава. Гомогенизированный таким образом состав охлаждали со