

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, А. В. БОЧКО,
А. В. КОЧЕРГИН

ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИХ МЕДЛЕННЫМИ НЕЙТРОНАМИ

При облучении алмазов потоком медленных нейтронов физические свойства последних заметно меняются. Это явление наблюдалось рядом авторов (1-4). В частности, в работе (2) было отмечено, что после непродолжительного (6-16 час.) облучения алмазов в ядерном реакторе заметно изменяются спектры абсорбции и спектры э.п.р. окрашенных якутских алмазов. Увеличение времени обработки нейтронами усиливает обычно эффект. В работе (3) указывается, что после 110 час. облучения алмазы приобрели густой темно-зеленый, практически черный цвет.

В настоящее время общепризнано, что изменение окраски и спектров поглощения алмазов под влиянием нейтронного облучения связано, вероятно, с образованием смещенных атомов и вакансий.

Смещение атомов в узлах кристаллической решетки должно неизбежно приводить к изменению объема элементарной ячейки и, в конечном счете, к изменению плотности всего кристалла. Изменение плотности кристалла может быть также результатом появления таких макроскопических дефектов, как дислокации и микротрещины, возникающие при радиационном воздействии. Алмаз, являясь одним из самых совершенных монокристаллов, достаточно удобен для изучения влияния облучения на его плотность. Однако из-за малой величины эффекта, особенно при непродолжительном облучении, определение плотности должно производиться с высокой степенью точности.

Для установления степени воздействия медленных нейтронов на плотность алмаза при продолжительности облучения, не превышающей 110 час., нами были использованы установка и методика прецизионного определения плотности алмазов, описанные в (5, 6). Методически безупречным было бы определение плотности одних и тех же алмазов до облучения и после. Мы располагали коллекцией кристаллов, которые были уже облучены в реакторе к моменту создания нашей установки. Определение плотности этих облученных алмазов оправдывалось тем, что ранее на нашей установке (6) было освоено определение плотности природных алмазов ювелирного качества (якутское месторождение), так что поместив вместе с облученными несколько необлученных ювелирных алмазов, мы могли сразу же оценить влияние облучения на плотность.

В нашей методике определения плотности использовался принцип флотации. В качестве эталона плотности был использован «поплавок» с плотностью $\rho_F = 3,51568 \text{ г/см}^3$, определенной по методу гидростатического взвешивания. В качестве флотационной жидкости был выбран 13% раствор жидкости Клеричи (смесь манолово- и муравьинокислого таллия). Плотность флотационной жидкости окончательно подбиралась путем изменения температуры, «поплавок» при этом служил для определения плотности раствора.

Исходя из условий равновесия «поплавок» и исследуемого образца с жидкостью, можно получить выражение для плотности образца при некоторой заданной температуре (например, 25° С) в виде

$$\rho_s(25) =$$
$$= \rho_F(25) + (d\rho_L/dt - d\rho_F/dt)(t_r - 25) - d\rho_L/dt - d\rho_s/dt)(t_s - 25), \quad (1)$$

где $d\rho_L/dt$, $d\rho_F/dt$ и $d\rho_S/dt$ — температурные коэффициенты флотационной жидкости, «поплавка» и исследуемого образца соответственно; t_F и t_S — равновесные температуры «поплавка» и исследуемого образца.

Наибольшее значение имеет температурный коэффициент плотности жидкости $d\rho_L/dt = (0,00138 \pm 0,00001)/\text{град}$, в то время как $d\rho_F/dt = (0,00001 \pm 0,000002)/\text{град}$ и $d\rho_S/dt = (0,0000145 \pm 0,00000126)/\text{град}$ (по данным работы (6)). Поэтому флотационная жидкость, приготовленная для проведения опытов, должна обязательно исследоваться на определение $d\rho_L/dt$. В работе (6) этот коэффициент определялся с помощью

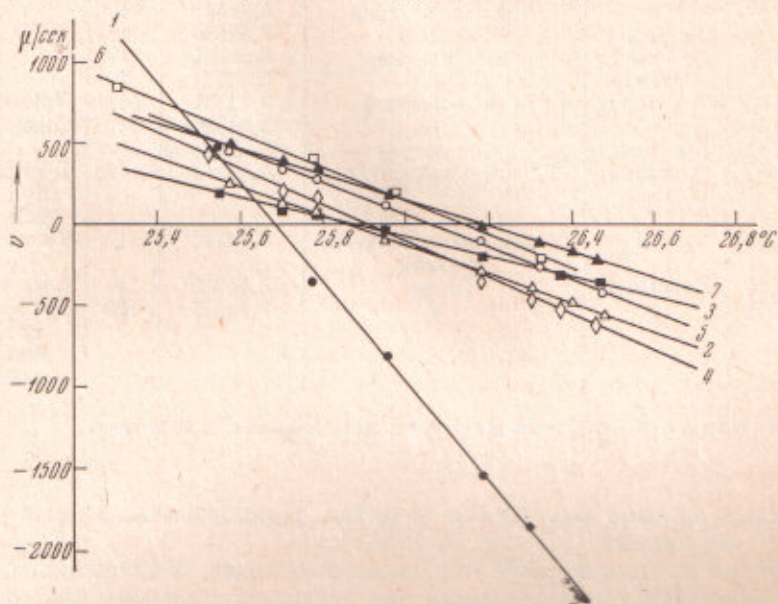


Рис. 1. Зависимость скорости всплывания (погружения) образцов от равновесной температуры: 1 — «поплавка», 2 — образец № 1, 3 — № 3, 4 — № 4, 5 — № 6, 6 — № 10, 7 — образец № 11

двухкапиллярного dilatометра. В наших опытах для этой цели использовался капилляр, заполненный столбиком флотационной жидкости, изменение линейных размеров которого определялось с помощью компаратора, а вычисление температурного коэффициента проводилось по формуле

$$\frac{d\rho_L}{dt} = \frac{\rho_0}{l_0} \frac{dl}{dt}, \quad (2)$$

где l — длина столбика. Значение $d\rho_L/dt$, полученное в нашем случае, равнялось $(0,00138 \pm 0,00002)/\text{град}$, что удовлетворительно совпадает с результатом, полученным в работе (6).

Равновесные температуры t_F и t_S определялись из графика, представленного на рис. 1 и изображающего зависимость всплывания (погружения) от температуры для нескольких образцов. Каждая точка на этом графике является усреднением по 3—6 значениям скорости и температуры.

Объектами исследования являлись алмазы якутского и уральского месторождений, облученные в реакторе при разных экспозициях, потоком нейтронов $9 \cdot 10^{12}$ п/см²·сек. В качестве контрольных были использованы два кристалла из трубки «Мир», не подвергавшиеся облучению.

Результаты расчета плотности по формуле (1) на основании полученных экспериментальных данных представлены в табл. 1.

Плотности необлученных образцов алмазов № 1 и № 2 хорошо согласуются с точностью до ошибки измерения со значениями плотности для

Таблица 1

№ образца	Вес, мг	Морфологическая характеристика	Цвет	Плотность, г/см ³	Время, час	Примечание
1	121	Октаэдр	Прозрачный	3,51542	—	Совершенный
2		»	»	3,51541	—	»
3	119	»	Лимонно-желтый	3,51540	10	»
4	92	Округлый	Желтый	3,51536	10	»
5	138	Додекаэдр	Коричневый	3,51534	10	»
6	83	Октаэдр	Серый	3,51524	10	»
7	106	»	Темно-зеленый	3,51534	110	Уплотненный
8	145	»	»	3,51530	110	Совершенный
9	196	Додекаэдр	»	3,51528	110	»
10	104	Октаэдр	Густой темно-зеленый	3,51518	110	Деформирован при облучении
11	98	»	Темно-зеленый, почти черный	3,51510	110	То же
12	124	Додекаэдр	То же	3,51495	110	Совершенный
13	141	»	»	3,51475	110	Деформирован при облучении (трещина)

Примечание. Ошибка в измерении плотности составляет $\pm 0,00002$ г/см³.

прозрачных алмазов ювелирного качества, установленными нами ранее в работе (5) и равными $3,51541 \pm 3,51544$ г/см³.

Значение плотности слабо окрашенных алмазов, облучавшихся 10 час., хорошо согласуется со значениями для прозрачных алмазов или совпадает со значением плотности желтых алмазов, указанным в (5, 6).

Образцы алмазов, облучавшиеся 110 час. и оказавшиеся после облучения темно-зелеными или почти черными, имели значительно меньшую плотность. Некоторые из них были с ясно видимыми дефектами, полученными в результате облучения. Различие в окраске и значениях плотности у этих алмазов несмотря на одинаковую экспозицию (110 час.) обусловлено их исходным видом: прозрачные алмазы приобрели темно-зеленый цвет, окрашенные — черный.

Таким образом, при малых экспозициях (до 10 час.) плотность облученных алмазов практически не отличается от плотности аналогичных необлученных алмазов, изменяясь в меньшую сторону в пятом десятичном знаке после облучения. При больших экспозициях (110 час.) плотность алмазов как окрашенных, так и неокрашенных изменяется в четвертом и даже третьем десятичных знаках. Отсюда видно, что только прецизионное определение плотности алмаза способно дать дополнительную информацию о характере воздействия нейтронного облучения на физические свойства последних.

Отжигая облученные алмазы, мы попытались выяснить, действительно ли изменение окраски алмазов под воздействием облучения связано со смещением атомов углерода из своих равновесных положений. Оказалось, что после отжига при температуре 550—600° С образцы № 7 и № 10 посветлели и дали значение плотности 3,51540 (до отжига — 3,51530) и 3,51516 г/см³ (до отжига 3,51518). Образец № 7, имевший до отжига темно-зеленую окраску, стал просматриваться напросвет и приобрел зеленовато-бурый оттенок. Образец № 10 изменился мало, но все же стал светлее. Плотность образца № 10 не изменилась (с точностью до ошибки измерений) после отжига из-за больших необратимых нарушений, которые

произошли в структуре этого кристалла после облучения и привели к появлению выколов и трещин.

Отклонение плотности образца № 7 после отжига в сторону больших значений свидетельствует о частичной обратимости нарушений в структуре алмаза после облучения и доказывает, что изменение окраски облученных алмазов происходит за счет смещения углеродных атомов из узлов кристаллической решетки.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Pringsheim, R. Voreck, Zs. Phys., 133, 2 (1952). ² В. И. Спицын, Г. Н. Пирогова, Изв. СО АН СССР, № 3, 40 (1965). ³ П. Н. Кадочигов, Ю. Л. Орлов, Новые данные о минералах СССР, сборн. тр. Минералогич. музея АН СССР, в. 18, 1968. ⁴ Г. О. Гомон, Алмазы, М.—Л., 1966. ⁵ А. В. Бочко, Ю. Л. Орлов, ДАН, 191, № 2 (1970). ⁶ R. Mykoljewycz, O. Kalnajs, A. Smakula, J. Appl. Phys., 35, 1773 (1964).