

к поверхности катализатора благодаря малому расстоянию между ними.

Способность  $NiF_2$  образовывать нестехиометрические неустойчивые высшие фториды позволяет предположить, что их разложение протекает с выделением атомарного фтора, который и является такой активной частицей. Об этом же свидетельствует факт использования никеля при более высокой температуре для термокаталитической генерации атомарного фтора [20]. Описанные катализаторы имеют относительно малую активность; для практического применения в процессах фторирования необходим поиск и исследование более активных веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин Н. П. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. М., Атомиздат, 1961.
2. Schmets J. «Atomic Energy Rev.», 1970, v. 8, N 1, p. 3.
3. Labaton V., Jonson K. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1959, v. 10, N 1/2, p. 74.
4. Iwasaki M. Ibid., 1964, v. 26, N 11, p. 1853.
5. Yahata T., Iwasaki M. Ibid., p. 1863.

6. Мухаметшина З. Б. и др. В кн.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 75. 1973, с. 42.
7. Sakurai T. «J. Phys. Chem.», 1974, v. 78, N 12, p. 1140.
8. Науменко Н. А. и др. В кн.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 85. 1975, с. 52.
9. Раков Э. Г., Колзунов В. А. «Журн. неорг. химии», 1977, т. 22, вып. 5, с. 1165.
10. Maeda T., Yagi E. «Inorg. Nucl. Chem. Lett.», 1978, v. 14, N 10, p. 341.
11. Ekstrom A., Batley G. Ibid., 1973, v. 9, N 11, p. 1157.
12. Ekstrom A., Batley G., Jonson D. «J. Catalysis», 1974, v. 34, N 1, p. 106.
13. Batley G., Ekstrom A. Ibid., N 3, p. 360.
14. Batley G., Ekstrom A., Jonson D. Ibid., p. 368.
15. Ягодин Г. А. и др. «Журн. неорг. химии», 1978, т. 23, вып. 3, с. 832.
16. Ягодин Г. А. и др. В кн.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 99. 1978, с. 127.
17. Ягодин Г. А. и др. Там же, с. 11.
18. Гончаров В. В., Хаустов С. В. Там же, 1977, вып. 97, с. 95.
19. Watanabe N., Takashima M. «Kogyo Kagaku Zasshi», 1971, v. 74, N 3, p. 321 (цит. по «Chem. Abstr.», 1971, v. 75, abstr. 10540).
20. Лерасов В. А. «Вест. АН СССР», 1976, вып. 12, с. 3.

Поступила в Редакцию 09.07.79

УДК 539.4:666.3/7:621.039.534

## Длительная прочность электротехнической керамики при малом флюенсе

ЗВЕРЕВ Ю. Б., ПОНОМАРЕВ В. И., КОСТЮКОВ Н. С., ТУТУРОВ Ю. Ф.

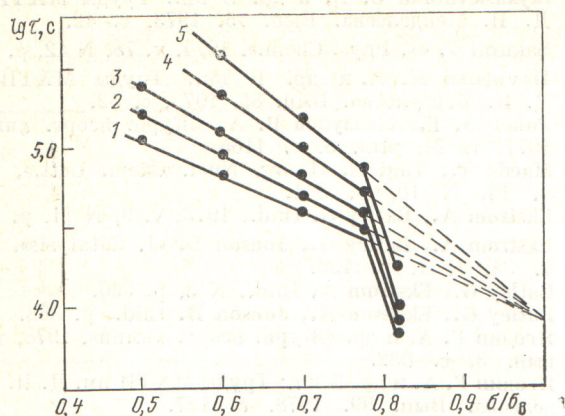
Проведено экспериментальное исследование длительной прочности семи марок электрокерамики в условиях стационарного и импульсного  $\gamma$ -нейтронного и стационарного  $\gamma$ -излучения. Установлены закономерности снижения длительной прочности под воздействием различных видов излучений и рассмотрено влияние напряженного состояния облучаемого материала.

Как известно, временное сопротивление и модуль упругости керамических материалов под воздействием стационарного  $\gamma$ -нейтронного излучения не изменяются при флюенсе до  $10^{19}$ — $10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup> [1,2]. Однако прочность керамики в условиях длительных механических нагрузок снижается под влиянием коррозионных процессов, протекающих в вершинах поверхностных технологических микротрещин [3,4], а облучение может ускорять и стимулировать химические реакции, вызывая тем самым снижение длительной прочности. Исследовали влияние стационарного и импульсного  $\gamma$ -нейтронного и стационарного  $\gamma$ -излучения на длительную прочность семи марок электрокерамики: стеатитов СК-1 и СНЦ, фарфора М-23, ультрафарфора УФ-46, кордиерита Л-24, микролита и высокоглиноземной керамики ГБ-7.

Первоначально исследовали влияние облучения на время до разрушения в условиях импульсного  $\gamma$ -нейтронного излучения. Для этой цели исполь-

зовали образцы цилиндрической формы диаметром 5 и длиной 50 мм, которые подвергали трехточечному изгибу постоянным механическим напряжением, составляющим от 0,4 до 0,9 временного сопротивления, определенного путем испытаний не менее 50 образцов данной партии. Затем нагруженные образцы облучали  $\gamma$ -нейтронным импульсом колоколообразной формы с полушириной 2 мс. Спектр нейтронов был близок к спектру нейтронов деления. Максимальная плотность потока нейтронов в импульсе энергией  $\geq 0,1$  МэВ не превышала  $(1,5-2,5) \cdot 10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup>·с, а мощность дозы сопутствующего  $\gamma$ -излучения  $(0,7-1,3) \times 10^5$  Кл/кг. Флюенс нейтронов составлял  $10^{12}$ — $4,5 \cdot 10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Испытания проводили на воздухе при комнатной температуре.

Вследствие большого (сотни процентов) разброса экспериментальных значений время до разрушения оценивали по графику зависимости  $\ln(1-P) = f(\tau)$ , где  $P$  — вероятность разрушения, равная отношению числа разрушившихся образцов к полному числу образцов, подвергнутых испытанию, а  $\tau$  — экспериментально найденное время до разрушения. Среднее время до разрушения определяли по результатам для 16—25 образцов при каждом уровне приложенного напряжения как величину, обратную тангенсу угла наклона прямой данного графика.



Р и с. 1. Зависимость среднего времени до разрушения от приложенного напряжения для стеатита СК-1: 1 — флюенс  $4,3 \cdot 10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>; 2 =  $3,5 \cdot 10^{13}$  нейтр./см<sup>2</sup>; 3 —  $10^{13}$  нейтр./см<sup>2</sup>; 4 —  $10^{12}$  нейтр./см<sup>2</sup>; 5 — необлученные образцы

По усредненным результатам испытаний для всех материалов построены зависимости  $\ln \tau$  от приложенного напряжения (рис. 1). Эти зависимости представляют собой семейство прямых с переломом при достаточно большом напряжении, и если их продолжить (пунктир), то они сойдутся в одной точке при напряжении, равном временному сопротивлению. В области напряжения за точкой перелома облучение практически не влияет на время «жизни» образцов, которое определяется только приложенной нагрузкой. После обработки экспериментальных кривых получено следующее эмпирическое соотношение, справедливое для всех исследованных материалов, кроме микролита:

$$\tau = t_0 (F_0/F)^k (1 - \sigma/\sigma_B)^{\alpha} \exp[\alpha(1 - \sigma/\sigma_B)], \quad (1)$$

где  $\tau$  — среднее время до разрушения, с;  $\sigma$  — приложенное напряжение;  $F$  — флюенс нейтронов с  $E \geq 0,1$  МэВ;  $\sigma_B$  — временное сопротивление;  $F_0$  — пороговое значение флюенса, ниже которого материал ведет себя как необлученный;  $t_0$ ,  $k$ ,  $\alpha$  — эмпирические коэффициенты. Численные значения эмпирических коэффициентов и  $F_0$  приведены в таблице.

Сравнение значений среднего времени до разрушения, полученных по описанной выше методике при облучении в напряженном состоянии со

Значения  $F_0$  и коэффициентов  $t_0$ ,  $k$ ,  $\alpha$

Материал	$F_0$ , нейтр./см <sup>2</sup>	$t_0$ , с	$k$	$\alpha$
Стеатит	$10^{11}$	$8 \cdot 10^3$	0,5	9,0
Стеатит СНЦ	$10^7$	$1,5 \cdot 10^4$	0,67	17,5
Фарфор М-23	$2,25 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^3$	1,93	27
Ультрафарфор УФ-46	$4,6 \cdot 10^{11}$	$1,26 \cdot 10^4$	0,435	9,5
Корддерит Л-24	$4 \cdot 10^{12}$	$3,54 \cdot 10^4$	1,54	20,45
Керамика ГБ-7	$10^{13}$	$1,74 \cdot 10^4$	3,24	8,82

средним временем до разрушения, найденным для образцов, предварительно облученных до таких же значений флюенса и затем подвергнутых воздействию тех же напряжений, показало, что при испытаниях на длительную прочность не играет роли, в каком — ненагруженном или нагруженном — состоянии облучается материал, и что на уменьшение времени до разрушения влияет лишь значение флюенса.

Для определения влияния  $\gamma$ -излучения на уменьшение времени до разрушения образцы всех материалов облучали на стационарной гамма-установке источником  $^{60}\text{Co}$  при мощности экспозиционной дозы  $0,12$  Кл·кг<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> до значения  $260$  Кл/кг (максимальная доза сопутствующего  $\gamma$ -излучения в импульсе не превышала  $130$  Кл/кг). Затем образцы испытывали при двух различных нагрузках и определяли среднее время до разрушения, которое сравнивали с полученным для необлученных образцов. Результаты сравнения показали, что  $\gamma$ -излучение в указанных пределах не влияет на среднее время до разрушения. Поэтому снижение долговечности материала целиком определяется импульсным нейтронным потоком.

В целях сопоставления воздействия стационарного и импульсного  $\gamma$ -нейтронного излучений образцы стеатита СНЦ и фарфора М-23 подвергали стационарному облучению. Среднее время до разрушения определяли для двух различных нагрузок при флюенсе  $3,5 \cdot 10^{13}$  и  $4,3 \cdot 10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Стационарное облучение проводили при двух близких по спектру значениях плотности потока нейтронов в течение 1 и 20 ч. В результате оказалось, что при предварительном облучении как в импульсном, так и в стационарном режиме время до разрушения одинаковым образом зависит от напряжения и от флюенса, но не зависит от плотности потока нейтронов и характеризуется соотношением (1).

Однако стационарное облучение керамики в напряженном состоянии может привести к иным результатам. В этом случае на материал под нагрузкой воздействуют два процесса: коррозия под напряжением и накопление дефектов в процессе облучения. Скорость коррозии будет непрерывно возрастать по мере увеличения концентрации дефектов и при малой интенсивности излучения будет ограничиваться скоростью накопления дефектов, т. е. может зависеть от плотности потока нейтронов. В качестве параметра для сравнения удобно взять вероятность разрушения в течение заданного интервала времени ( $24$  ч), которая связана с временем до разрушения соотношением

$$1 - P = \exp(-\lambda t), \quad (2)$$

где  $t$  — время, а  $\lambda$  — параметр распределения Пуассона; для необлученных образцов

$$\lambda_0 = 1/\tau = (1/t_0) \exp[-\alpha(1 - \sigma/\sigma_B)], \quad (3)$$

а для образцов, облученных в импульсном режиме,  
 $\lambda_F = 1/\tau = 1/t_0 (F/F_0)^{k(1-\sigma/\sigma_B)} \exp[-\alpha(1-\sigma/\sigma_B)]$ . (4)

В итоге можно сказать, что как в исходном состоянии, так и после облучения разрушение образцов происходит с конечной скоростью, характеризующейся постоянным параметром  $\lambda$ , определяемым из формул (3) и (4). При стационарном облучении начальная скорость разрушения будет соответствовать наблюдаемой в необлученном состоянии, причем параметр  $\lambda_0$  при облучении будет увеличиваться до значения  $\lambda_F$  и после прекращения облучения останется постоянным. Схематически зависимость вероятности разрушения от времени при постоянном напряжении изображена на рис. 2. Здесь  $t_1$  обозначает время, в течение которого набирается пороговое значение флюенса  $F_0$ ,  $t_1 = F_0/\varphi$ , где  $\varphi$  — плотность потока нейтронов. Время  $t_2$  обозначает прекращение облучения,  $t_2 = F/\varphi$ , где  $F$  — флюенс нейтронов;  $t_3$  — базовое время испытаний (в данном случае равно 24 ч). Зависимость  $-\ln(1-P) = f(t)$  в интервале  $t_1 < t < t_2$  хорошо аппроксимируется функцией вида  $bt^a$ , откуда следует  $\lambda = bat^{a-1}$ . Используя граничные условия и решая уравнения относительно  $a$  и  $b$ , получим

$$a = 1 + k(1 - \sigma/\sigma_B); \quad (5)$$

$$b = \left(\frac{\varphi}{F_0}\right)^{k(1-\sigma/\sigma_B)} \frac{1}{t_0 [1+k(1-\sigma/\sigma_B)]} \times \exp[-\alpha(1-\sigma/\sigma_B)], \quad (6)$$

где  $t_0, k, \alpha$  — константы (см. таблицу). В общем виде вероятность разрушения записывается как  $P = 1 - \exp\{-[\lambda_0 t_1 + b(t_2 - t_1)^a + \lambda_F(t_3 - t_2)]\}$ . (7)

При импульсном облучении, а также при большой плотности потока стационарного облучения  $t_1 \ll t_3$  и  $t_2 \ll t_3$ , поэтому выражение (7) переходит в (2). На рис. 3 показаны зависимости вероятности разрушения от плотности потока нейтронов для стеатита СНЦ. Точки на кривых соответствуют экспериментальным значениям при облучении в напряженном состоянии, а сами кривые построены по расчетным данным. Эксперименты проводили при флюенсе  $3,5 \cdot 10^{13}$  и  $4,3 \cdot 10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>, время облучения в импульсном режиме составляло  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-4}$  с, а в стационарном режиме —

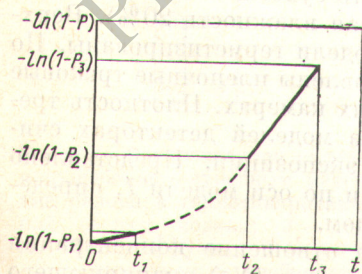


Рис. 2. Зависимость логарифма вероятности разрушения от времени при одновременном воздействии напряжения и стационарного  $\gamma$ -нейтронного излучения

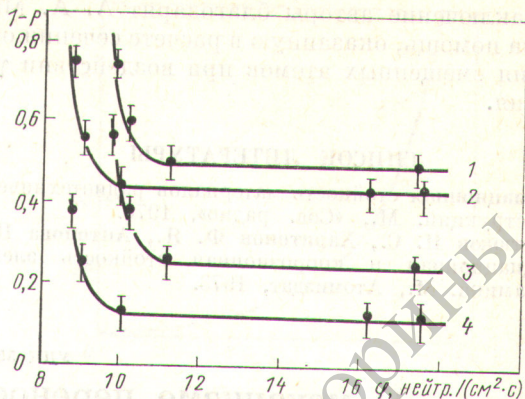


Рис. 3. Зависимость вероятности разрушения от плотности потока нейтронов для стеатита СНЦ: 1 — напряжение  $0,65\sigma_B$ ,  $F = 4,3 \cdot 10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>; 2 — напряжение  $0,65\sigma_B$ ,  $F = 3,5 \cdot 10^{13}$  нейтр./см<sup>2</sup>; 3 — напряжение  $0,75\sigma_B$ ,  $F = 4,3 \cdot 10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>; 4 — напряжение  $0,75\sigma_B$ ,  $F = 3,5 \cdot 10^{13}$  нейтр./см<sup>2</sup>

1, 10 и 20 ч. Аналогичные результаты получены и для фарфора М-23.

Критическая плотность потока нейтронов, после достижения которой вероятность разрушения остается постоянной, определяется из условия  $\exp[-b(t_2 - t_1)^a] \geq \Delta P$ , где  $\Delta P$  — погрешность определения вероятности разрушения. Учитывая, что в нашем случае  $t_1 \ll t_2$  и подставляя значения  $a$  и  $b$  из выражений (6) и (7), получаем уравнение в компактной форме

$$\varphi_{\text{крит}} = \frac{F\lambda_F}{a \ln(1/\Delta P)}. \quad (8)$$

Сравнение результатов облучения  $\gamma$ -нейтронным излучением и стационарным  $\gamma$ -излучением повышенными дозами проводили в предположении, что снижение времени до разрушения у облучаемой керамики пропорционально концентрации смещенных атомов. Концентрацию смещенных атомов при нейтронном излучении приблизительно оценивали по модели Кинчина — Пиза [5], а при  $\gamma$ -излучении рассчитывали известными методами [6].

Вычисления на ЭВМ с учетом химического состава исследуемых материалов и средних сечений показали, что при мощности дозы  $0,12$  Кл/(кг·с) и энергии  $\gamma$ -квантов  $1,25$  МэВ экспозиционная доза, эквивалентная флюенсу  $3,5 \cdot 10^{13}$  нейтр./см<sup>2</sup> при средней энергии  $1$  МэВ, составляет  $\sim 15500$  Кл/кг.

Экспериментальная проверка подтвердила эквивалентность воздействия  $\gamma$ - и  $\gamma$ -нейтронного излучения на длительную прочность электрокерамики.

При анализе результатов одновременно было установлено, что снижение времени до разрушения при облучении одинаковыми дозами пропорционально содержанию стеклофазы в керамике.

В заключение авторы благодарят А. А. Макарова за помощь, оказанную в расчете сечения образования смещенных атомов при воздействии  $\gamma$ -излучения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций. М., «Сов. радио», 1976.
2. Костюков Н. С., Харитонов Ф. Я., Антонова Н. П. Радиационная и коррозионная стойкость электрокерамики. М., Атомиздат, 1973.

3. Wiederhorn S. In: Fracture Mechanics of Ceramics. V. 2. N.Y., Plenum, 1974, p. 613.
4. Кингери У. Введение в керамику. М., Стройиздат, 1962.
5. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М., «Мир», 1971.
6. Динс Дж., Винийард Дж. Радиационные дефекты в твердых телах. М., Изд-во иностр. лит., 1960.

Поступила в Редакцию 12.03.79

УДК 550.835:553.262.4:546.296

## О механизме переноса радона в горных породах и глубинности эманационных методов поисков радиоактивных руд

СОКОЛОВ М. М., ТИТОВ В. К., ВЕНКОВ В. А., СОЗАНСКАЯ Е. Е., АВДЕЕВА Т. Л., КУВШИННИКОВА Е. И.

Последние годы характеризуются возросшим интересом к использованию эманационных методов при поисках радиоактивного сырья. Частично это объясняется внедрением в поисковую практику экспозиционных методов измерений концентрации радона, таких, как эманационный трековый метод и электронная альфаметрия, на результатах которых в меньшей степени, чем в классической эманационной съемке с использованием анометров, сказываются погрешности, связанные с отбором газовых проб, и временные вариации концентрации радона в почвах. С применением этих методов неоднократно отмечались случаи выявления ураноносных рудных тел, залегающих на глубине десятков метров, а в некоторых случаях — до 100—150 м. Такая глубинность \* эманационных методов необъяснима с точки зрения существующих представлений о миграции радона и поэтому заслуживает самостоятельного обсуждения. По этим представлениям, глубинность эманационных методов не превышает первых метров даже для крупных тел. При этом считается, что диффузия является одним из основных процессов, иногда практически единственным, способствующим перемещению радона от рудного тела к поверхности [1].

При конвекции дальность переноса эманации возрастает, однако это явление оказывает заметное влияние на перенос эманации только при скорости конвекции выше  $2 \cdot 10^{-6}$  м/с, что считается маловероятным. Джетером [2] выполнено моделирование процессов миграции газообразных радионуклидов в почвах, перекрывающих урановое

оруденение, в предположении, что в основе их лежит молекулярная диффузия и конвективный перенос. Согласно расчетам, постоянная скорость перемещения почвенного воздуха  $1 \cdot 10^{-6}$  м/с приводит к увеличению активности газообразных радионуклидов на несколько порядков по сравнению с диффузионной моделью. По мнению Джетера, глубинность эманационного метода, если подтвердится наличие этого процесса, существенно увеличивается по сравнению с глубинностью, оцениваемой по диффузионной модели. Вопросу глубинности эманационных методов и механизма переноса радона была посвящена самостоятельная дискуссия на симпозиуме в Вене [3], в результате которой участники пришли к выводу, что для объяснения эмпирического материала диффузионный механизм переноса радона недостаточен.

Оценку глубинности эманационных методов с определением скорости переноса радона в различных рыхлых образованиях целесообразно выполнить прямым экспериментом на моделях. На рис. 1 представлены результаты одного из экспериментов. Модель представляет собой установленный вертикально полый цилиндр диаметром 0,2 м и высотой 13 м. В центральной части модели располагается эманлирующий объект (урановая руда массой 60 кг с массовой долей урана 0,2% и  $K_{эм} = 30\%$ ), выше и ниже — щебенисто-супесный материал (пористость 40% и массовая влажность 20%). Верхняя и нижняя части модели герметизированы. По оси модели были установлены пленочные трековые детекторы в стандартных камерах. Плотность треков на извлеченных из моделей детекторах считали после месячной экспозиции. Представлено распределение эманации по оси модели 1, определенное трековым методом.

На рис. 2 показано отношение концентрации эманации выше ( $N^+$ ) и ниже ( $N^-$ ) эманлирующего

\* В настоящей работе под глубинностью метода понимается то расстояние по вертикали, на котором при существующем уровне техники может быть зафиксировано аномальными индикаторами залегающее ниже оруденение.