

P-338

4529/2-77

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



21/11-77

P12 - 10881

Т.Реетц, Б.Айхлер, Х.Геггелер, И.Звара

УЛЕТУЧИВАНИЕ АТОМОВ - ПРОДУКТОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ - Hg, Tl, Pb, и Bi
ИЗ МЕДИ, ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ГРАФИТА

1977

P12 - 10881

Т.Реетц, Б.Айхлер, Х.Геггелер, И.Звара

УЛЕТУЧИВАНИЕ АТОМОВ - ПРОДУКТОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ - Hg, Tl, Pb. И Bi
ИЗ МЕДИ, ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ГРАФИТА

Направлено в "Radiochimica Acta"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Реец Т. и др.

P12 - 10881

Улетучивание атомов - продуктов ядерных реакций - из меди, золота, никеля и графита

Показано, что элементы Hg, Tl, Pb и Bi (следовые количества) и, вероятно, их гомологи - сверхтяжелые элементы 112-115 улетучиваются из Cu-, Au- и Ni-фольг толщиной 2-10 мкм и графита (500 мкм) при 1000°C в атмосфере водорода или гелия в кварцевой аппаратуре с высоким выходом за 30 мин. Коэффициент отделения от актиноидов (Am) выше 10^9 .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Keetz T. et al.

P12 - 10881

Volatilization of Hg, Tl, Pb and Bi Atoms
Produced by Nuclear Reactions, From
Copper, Gold, Nickel and Graphite

It was found that tracer quantities of Hg, Tl, Pb and Bi as well as probably also homologous superheavy elements 112 to 115 can be extracted from Cu, Au and Ni foils 2 to 10 μm thick or from graphite (500 μm) with high yield by volatilization at 1000°C in hydrogen or helium atmosphere (apparatus made of silica) within 30 min. Separation from actinides with a factor higher than 10^9 was obtained.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

Продукты ядерных взаимодействий тяжелых ионов приобретают значительный импульс в направлении пучка, что можно использовать для их отделения от вещества мишени, если взять мишень толщиной меньше пробега. Атомы отдачи нужно затем затормозить в газе или в каком-либо твердом стопере /сборнике/.

В настоящей работе мы использовали сборники из меди, золота, никеля и графита и исследовали возможность относительно быстрого выделения элементов 6-го периода от Hg до Po и их более тяжелых гомологов - "сверхтяжелых элементов" /СТЭ/ от $Z = 112$ до 116 из сборника за счет их улетучивания при повышенной температуре. В этом случае требуется, чтобы имела место быстрая диффузия СТЭ в материале и полное их испарение с поверхности сборника. В то же время для опытов по поиску СТЭ необходимо количественное удержание актиноидов в материале сборника. По данным Мура /1/, энергия активации диффузии /объемной/ Q является функцией атомного объема V_2 . С другой стороны, в известном уравнении для коэффициента диффузии

$$D = D_0 \exp(Q/RT) \quad /1/$$

существует корреляция между Q и предэкспоненциальным множителем $D_0^{1/2-4/}$.

Таким образом, D в первом приближении зависит только от V_2 . Корреляция между Q и D_0 заметно улучшается, если кроме атомного объема диффундирующего атома принять во внимание электроотрицательность элемента-матрицы $E_1^{1/4}$. При использовании новых литературных данных о диффузии элементов-примесей в

металлах Al, Cu, Ag, Au и Ni для Q непереходных элементов получено выражение

$$\lg Q = k_Q \lg[V_2 - 6(E_2 - E_1)] + k'_Q, \quad /2/$$

где параметры k_Q и k'_Q зависят только от материала матрицы ^{/5/}. Предсказанные значения атомных объемов и электроотрицательностей элементов 112-116 сравнимы со значениями для гомологов от Hg до Po ^{/6-8/}. Таким образом, из общего характера зависимости D от V_2 явствует, что скорость диффузии СТЭ должна быть близка скорости диффузии их гомологов.

Экстраполяция энергий сублимации по группам периодической системы ^{/6-12/} показывает, что летучесть СТЭ, вероятно, больше летучести Hg-Po, и, в частности, в термохроматографической колонке СТЭ должны осаждаться при более низкой температуре. Из тяжелых элементов главных подгрупп самые высокие энергии сублимации наблюдаются у свинца и висмута; соответственно, эти элементы имеют наиболее высокие температуры осаждения на кварце, меди и никеле ^{/13/} см. также табл. столб. 3/. Температура осаждения элементов от 112-го до 116-го на этих материалах очевидно, будет ниже 600° ^{/13/}. Так как летучесть элементов выше и скорость диффузии близка величинам для гомологов, улетучивание элементов 6-го периода следует считать нижним пределом достижимого выхода СТЭ.

Из эксперимента ^{/13/} известно, что быстрое испарение с поверхности происходит при температуре, на 150-250°С выше температуры осаждения. На основании данных таблицы можно ожидать, что для быстрого испарения Pb и Bi нужны температуры от 800 до 1000°С. Температура плавления стоппера должна быть выше этого уровня. Известно, что коэффициенты самодиффузии всех "нормальных" металлов при одинаковой относительной температуре ($T/T_{пл}$) приблизительно равны. Можно предположить, что это справедливо и для диффузии инородных атомов. С другой стороны, температура плавления стоппера не должна сильно превышать границы 1000°С, иначе следует ожидать более медленной объемной диффузии при температурах, достаточных с точки

Таблица
Температурная зависимость улетучивания
/В скобках - экстраполированные температуры/

Испарившийся элемент	Материал матрицы 1	Температура осаждения в °С	Температура для 50% улетучивания в °С	Энергия активации по (4) в кДж/моль	Энергия активации для объемной диффузии в кДж/моль /16/
Hg	Au	24 ²	510	59±5	156
Hg	Cu	-	450	30±3	184
Pb	Au	-	610	81±5	-
Pb	Cu	230	670	121±6	181
Pb	Ni	220	810	88±10	-
Pb	C	-	580	-	-
Pb	Au	-	940	180±50	-
Pb	Cu	680	790	300±40	-
Pb	Ni	710	(1060)	-	-
Pb	C	-	680	-	-
Bi	Au	800 ²	880	88±10	-
Bi	Cu	830	840	140±20	-
Bi	C	-	(730)	-	-
Po	C	-	(450)	-	-
Se	Ni	810	1120	240±30	199 ³
Zn	Ni	680	(1270)	200±20	195 ³
Ga	Ni	920	(1530)	-	-

1/ Толщина в мкм: Au - 3, Cu - 3, Ni - 10, C - 500.

2/ Температура осаждения на никеле.

3/ Диффузия в меди.

зрения испарения с поверхности. Указанным критериям удовлетворяют металлы Cu, Ag, Au и Ni, имеющие температуры плавления в пределах 960-1460°С.

Мы предположили, что хорошим стоппером может оказаться также графит. Известно^{/14/}, что элементы, не образующие карбидов, имеют высокую скорость транспортировки в графите.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фольги из Au толщиной 3 мкм облучались ионами ¹²C /энергия 83 МэВ/ или ⁴⁰Ar /225 МэВ/, интегральным потоком порядка 10¹⁶ частиц на пучке дубненского циклотрона У-300. Среди продуктов ядерных реакций находятся изотопы элементов Hg, Tl, Pb и Bi. В качестве стоппера применялись фольги из Cu /толщиной 2 и 3 мкм/, Ni /10 мкм/ и пластины из реакторного графита /500 мкм/. Эти материалы, а также сама мишень (Au) нагревались в течение определенного времени в кварцевой трубке, через которую продувался чистый гелий или водород.

Летучие продукты в токе газа пропускались через нагретый слой кварцевого порошка и осаждались на холодной стенке трубки непосредственно за зоной нагрева. Содержание различных изотопов в образцах до и после нагревания и в возгоне определялось γ-спектрометрическим методом с использованием Ge(Li)-детектора /объем 24 см³, разрешение 2 кэВ при 500 кэВ/.

Отдельные образцы нагревались несколько раз. При этом каждый раз повышали температуру на 80-100°С. В этом случае суммировали процент улетучивания на всех стадиях нагрева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 показана зависимость улетучивания F от температуры /время нагревания 15 мин/. В 4-м столбце таблицы представлены температуры, при которых

улетучивание в течение 15 мин достигает 50% /определены по кривым рис. 1 и 2/. Из этого следует, что улетучивание данного элемента падает в ряду материалов: графит, медь, золото, никель.

Можно далее оценить температуры, необходимые для практически полного улетучивания изученных элементов. Оказывается, что для 90%-ного извлечения элемента в течение 15 мин необходимо нагревать образец на 100-150° выше температуры, приведенной в 4-м столбце таблицы. Разница зависит от энергии активации улетучивания данного элемента.

Если определяющей стадией скорости улетучивания является диффузия, из данных по F можно вычислить коэффициент D. Для этого нужно знать еще исходное распределение продуктов ядерной реакции в толщине сборника. В общем случае это распределение неизвестно. Оно зависит от толщины фольг, энергии пучка и типа ядерной реакции. Все же оценить энергию активации можно. Дело в том, что в процессе диффузии образуется новое распределение, которое все меньше зависит от начальных условий, а все больше - от краевых. В работе^{/15/} доказывалось, что при значениях улетучивания F > 0,3 установившееся за счет диффузии распределение в матрице практически не зависит от исходного. Если для расчета Q использовать большие значения F, то можно исходить из любой первоначальной функции распределения, которая удовлетворяет краевым условиям.

Так, например, при исходном гомогенном распределении для больших величин F получается приближенная формула^{/17/}

$$F = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Dt}{h^2}\right) \quad /3/$$

/h - толщина фольги/.

Двойное логарифмирование и дифференцирование по 1/T при использовании /1/ дает

$$\frac{\partial \ln\left\{-\ln\left[\frac{8}{\pi^2}(1-F)\right]\right\}}{\partial(1/T)} = -\frac{Q}{R} \quad /4/$$

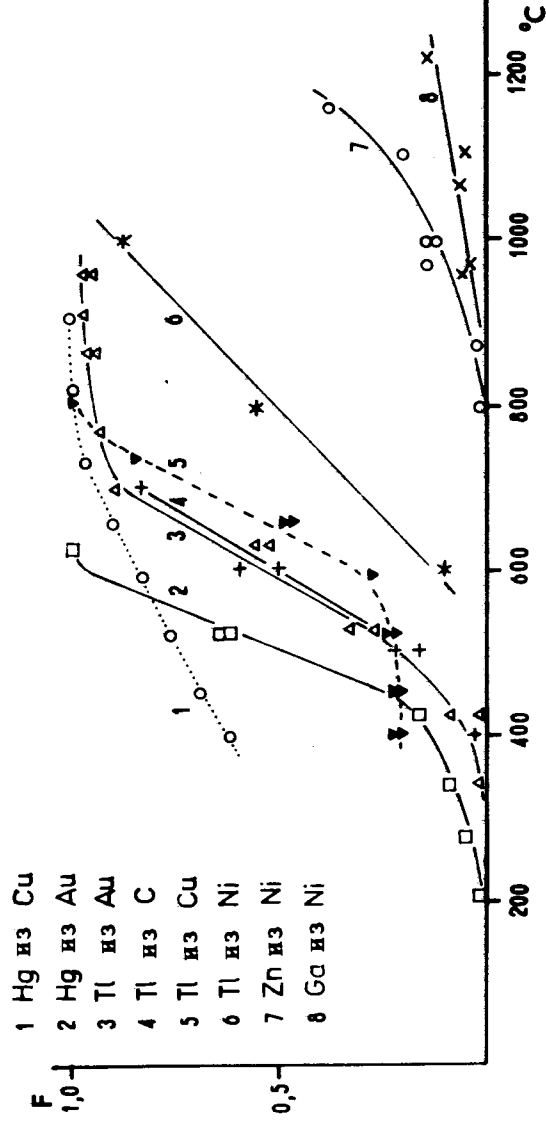


Рис. 1. Зависимость улетучивания Ti из Cu, Au, Ni, C и Se из Ni от температуры при нагревании образца в течение 15 мин.

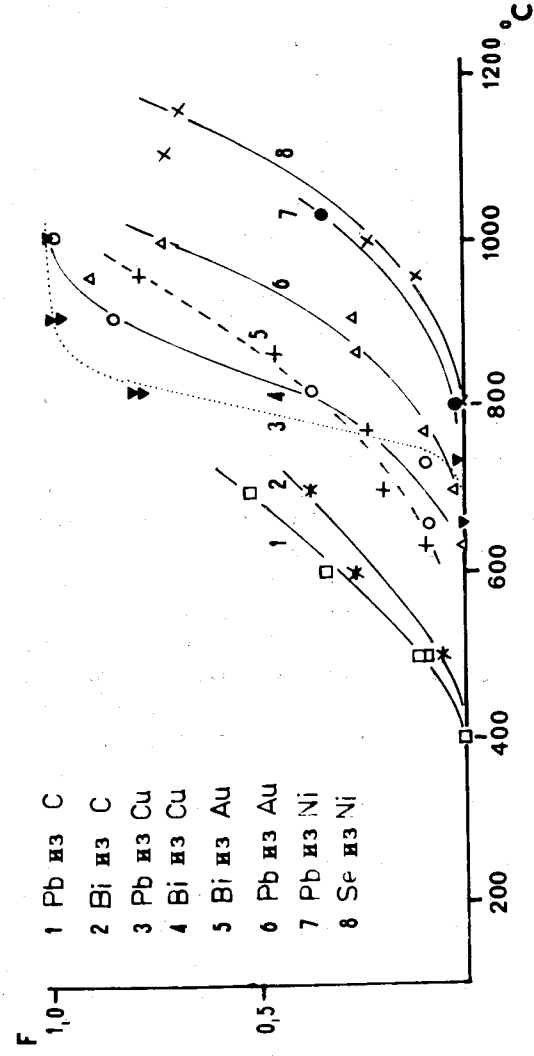


Рис. 2. Зависимость улетучивания Hg, Pb, Bi из Cu, Au, Ni и C и улетучивания Ga, Zn из Ni от температуры.

В столбце 5 таблицы представлены величины Q , вычисленные из данных по F на рис. 1 и 2 с помощью уравнения /4/.

Скорость улетучивания Hg и Tl из металлов Cu, Au и Ni определяется, вероятно, только диффузией. Испарение с поверхности происходит быстро, как это следует из разницы температуры осаждения /столбец 3 таблицы/ и температуры улетучивания /столбец 4/. Энергия активации, вычисленная по уравнению /4/, однако, намного меньше энергии объемной диффузии /столбец 6/. Это можно объяснить тем, что диффузия происходит прежде всего по границам зерен и по дислокациям. Энергия активации пограничной диффузии значительно ниже, чем при обычном процессе; для металлов Cu, Au, Ni отношение этих величин составляет 0,35-0,45 /18/.

Для Pb и Bi разница между температурой осаждения и температурой улетучивания мала. Это означает, что адсорбция продуктов на поверхности образцов сильно влияет на скорость улетучивания. Энергия активации, вычисленная по уравнению /4/, относится в этом случае к суммарному процессу.

На рис. 3 представлены результаты опытов по определению скорости улетучивания Tl из Cu /фольга 2 мкм, 610°C/ и Se, Ga из Ni /1160°C/. При $F = 0,7$ улетучивание растет приблизительно пропорционально квадратному корню из времени. При более высоких значениях F скорость значительно уменьшается.

О возможности удержания актинидов в процессе термического улетучивания СТЭ мы убедились в специальных опытах:

При нанесении нитратов Am и Cm на поверхность никеля и нагревании в токе гелия или водорода при температуре 1200°C в течение 30 мин Am и Cm с поверхности Ni испарялись меньше, чем на 0,1% /чувствительность определения/, т.е. коэффициент отделения летучих элементов от актинидов больше 10^3 . Чтобы точнее оценить достигаемый коэффициент очистки от актинидов во всем процессе улетучивания, включая влияние кварцевой колонки, мы наносили $0,1 \text{ мкюри}^{243, 241}\text{Am}$ на золотую фольгу и нагревали в кварцевой трубке /внут-

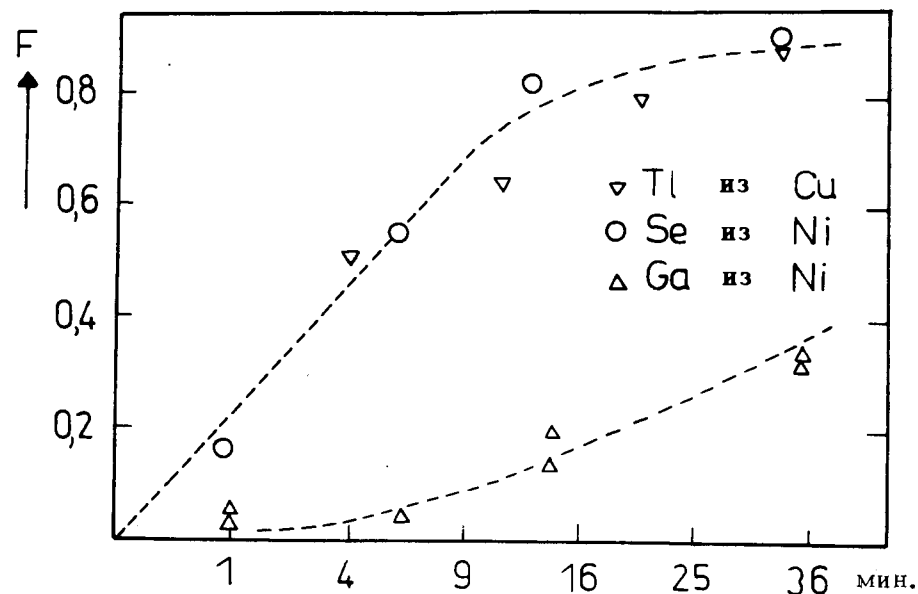


Рис. 3. Зависимость улетучивания от времени.

ренний диаметр 3 мм/ в течение 60 мин при температуре 1020°C в токе гелия /2 л/ч/. За зоной кварцевого порошка /длина - 5 см, крупность зерен - 100-250 мкм/ в трубке находилась охлажденная металлическая фольга для абсорбции летучих продуктов. На фольге не был обнаружен Am / α -спектрометрия/ с чувствительностью, соответствующей коэффициенту отделения от Am больше 10^9 .

Авторы благодарны академику Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе. Мы признательны Б.Л.Жуйкову за помощь при проведении экспериментов и Г.М.Тер-Акопьяну - за ценные конструктивные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мур Р.Х. Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой. М., Металлургия, 1969, с.93.
2. Леклер А.Д. Там же, с. 11.

3. Kosaka M., Yesue K. *Rep. Government Industr. Res. Inst. Nagoya, Japan*, 1972, 21, p.329.
4. Reetz T., Eichler B. *Kernenergie*, 1975, 18, p.162.
5. Reetz T. *Dissertation, TU Dresden*, 1977.
6. Herrmann G. In *Internat. Rev. Sci., Inorg. Chem. Ser.2, vol. 8. Radiochemistry*, London, Butterworth, 1974.
7. Fricke B. In *Structure and Bonding*, vol. 21. Berlin, Springer-Verlag, 1975.
8. Medeiros J.A., Miekeley N. *J.Inorg. Nucl.Chem.*, 1974, 36, p.3659.
9. Keller O.L. e.a. *J.Phys. Chem.*, 1970, 74, p.1127.
10. Аїхлер Б. ОИЯИ, P12- 7767, Дубна, 1974.
11. Pitzer K.S. *J.Chem. Phys.*, 1975, 63, p.1032.
12. Eichler B. *J.Inorg. Nucl.Chem.*, 1973, 35, p.4001.
13. Аїхлер Б., Реетц Т., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-10047, Дубна, 1976.
14. Weisweiler W., Nageshuar G.D. *Carbon*, 1975, 13, p.175.
15. Matzke H. *J.Nucl.Mat.*, 1967, 23, p.209.
16. Naumann G., Hirschwald W. *phys. stat. sol.*, 1973, 55, p.99.
17. Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London, 1975.
18. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*. М., Металлургия, 1974.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 июля 1977 года.