

С 4138
Р-338

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

9/11-74



4754/2-74

P12-8096

Т.Реец, Б.Айхлер, Г.Байер

**УЛЕТУЧИВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ
ИЗ ОБЛУЧЕННОЙ ОКСИ ТОРИЯ**

1974

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

P12-8096

Т.Реец, Б.Айхлер, Г.Байер

**УЛЕТУЧИВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ
ИЗ ОБЛУЧЕННОЙ ОКСИ ТОРИЯ**

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Reetz T., Eichler B., Beyer J.

P12-8096

Улетучивание продуктов ядерных реакций из облученной окиси тория

Исследовалось улетучивание продуктов ядерных реакций из окиси тория в интервале температур 1350–1800°C. Показано, что скорость улетучивания зависит от радиуса диффундирующего иона и свободной энтальпии образования его окиси. Эффективные коэффициенты диффузии в окиси тория уменьшаются в порядке $Se > Ag > Te, Be > Sb, Cs > Bi, Pb > J > Ra > In > Nb$.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований
Дубна, 1974

Reetz T., Eichler B., Beyer J.

P12-8096

Release of Nuclear Reaction Products from Thorium Oxide

The frictional release of nuclear reaction products from sintered thorium oxide has been investigated over the temperature range 1350 to 1800 C. It was shown, that the rate of release depends on the ionic radius of the diffusing impurity ions and on the free enthalpie of its oxides. The effective diffusion coefficients of the products in thorium oxide decrease by the following line $Se > Ag > Te, Rb, Be > Sb, Cs > Bi, Pb > J > Ra > In > Nb$.

Communications of the Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1974

Исследование поведения улетучивания продуктов ядерных реакций, образующихся в массе мишени, важно для решения многих практических задач ядерной физики и химии и, прежде всего, при выборе условий проведения экспериментов.

В литературе приведены результаты исследования транспортировки в окиси тория для следующих элементов: Th /1,2,3/, O /4,5/, Pa /6/, U /6,7/, Kr /8,9/, Ra /8,10/, Xe /7,11,12/, Br, Rb и Cs /13/, J /10/, Ce, Nb и Zr /14/. Вследствие различных структур исследуемых образцов и экспериментальных условий трудно сравнивать данные отдельных работ.

Целью настоящей работы является определение максимально допустимой температуры мишени, при которой не происходит заметных потерь продуктов ядерных реакций, более летучих, чем материал мишени. Кроме того, оценивались наиболее благоприятные условия для количественного выделения из облученной мишени предполагаемых сверхтяжелых элементов. Выделение какого-либо элемента из матрицы окиси тория является двухступенчатым процессом: за счет диффузии ионы или атомы достигают поверхности матрицы и затем происходит их испарение. Каждая из этих ступеней тоже является комплексным процессом.

Если процесс испарения с поверхности матрицы является достаточно быстрым по сравнению с процессом переноса исследуемых элементов из массы матрицы к поверхности, то концентрация этих элементов на поверхности практически равна нулю. Приняв, что это условие выполняется и распределение инородных атомов в матрице является гомогенным, можно представить выражение второго закона Фика для прямоугольного параллелепипеда в следующем виде /15/:

$$F = 100 - \frac{512000}{\pi^6} \prod_{\nu=1}^3 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^2 \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 D t \pi^2}{a_{\nu}^2}\right) / 1/$$

где F - процент улетучивания, D - коэффициент диффузии, t - время, a_{ν} - размеры параллелепипеда. Уравнение справедливо, если структура матрицы однородна, что в случае поликристаллических и пористых материалов не выполняется. Границы зерен и поры в образце могут ускорять или замедлять выход продуктов в зависимости от механизма диффузии. В случае преобладания объемной диффузии параметр a_{ν} в уравнении /1/ определяется размерами зерен, но не гармоническими размерами образца. Поэтому значения величин, входящих в уравнение /1/, вычисленные с использованием геометрических размеров образца, позволяют сделать количественные выводы только для исследуемого материала. /В связи с этим коэффициент диффузии, определенный из уравнения /1/ по геометрическим размерам образца, в дальнейшем будет обозначаться $D_{\text{эфф.}}$ /. В качественном отношении данные, полученные для окиси тория, можно применять и для других окисей, имеющих структуру фторидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для облучения готовились следующим образом:

1/ оксалат тория переводился в окись путем кальцинирования на воздухе при 850°C ;

2/ из полученной окиси тория методом холодного прессования с добавлением органического связующего вещества при давлении 1500 кг/см^2 изготавливались стержни размером $50 \times 4 \times 4 \text{ мм}$;

3/ заготовки прокаливались в атмосфере аргона в течение двух часов при температуре $1780 \pm 50^{\circ}\text{C}$;

4/ С помощью алмазного круга заготовки разрезались на образцы размером $4 \times 1,5 \times 1,5 \text{ мм}$.

В табл. 1 представлены результаты масс-спектрометрического анализа прокаленной окиси тория. Плотность ртутной керамики равнялась $9,3 \text{ г/см}^3$, что составляет 93% теоретической плотности; открытая пористость - около 15% от объема.

Таблица 1
Содержание примесей окиси тория $/10^{-4}$ вес %/

Na	40
K	10
Mg	20
Ca	15
Si	75
Al	10
Zr	60
Cu, Zn, Pb	< 2
Fe	20
Ni	3
Cr, Mn, V	< 0,5

Образцы облучались либо пучком протонов с энергией 660 МэВ на синхроциклотроне ОИЯИ /ЛЯП/, либо пучком γ -квантов с энергией 10 МэВ на микротроне ОИЯИ /ЛЯР/. При таких энергиях продукты ядерных реакций равномерно распределены по всему объему матрицы. После облучения образцы выдерживались в течение 10-150 дней. Образцы нагревались в вольфрамовой вакуумной печи /рис. 1/ и выдерживались 30 минут при разных температурах между 1350 и 1800 C . Содержание различных изотопов в матрицах до и после нагревания определялось γ -спектрометрическим методом с исполь-

зованием Ge(Li)-детектора /разрешение 2 кэВ/. Поскольку суммарный γ -спектр всех продуктов, образующихся при облучении образцов, чрезвычайно сложен, было проведено термохроматографическое разделение элементов, улетучивающихся из матрицы при нагревании с использованием кварцевых^{16/} и танталовых /рис. 1/ хроматографических колонок. Количественные определения баланса наиболее летучих элементов не могли быть выполнены, так как конструктивные особенности экспериментальной аппаратуры препятствовали их полному улавливанию.

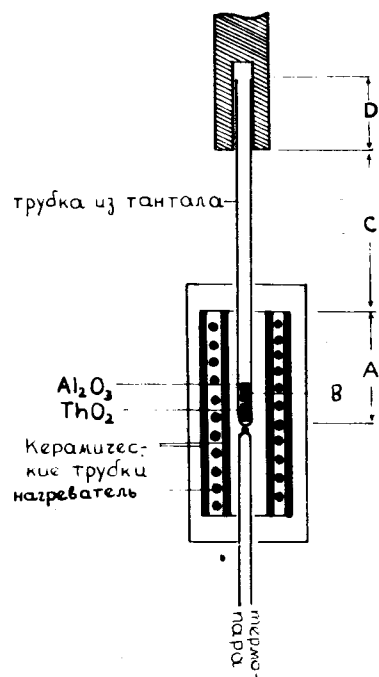


Рис. 1. Схема аппаратуры

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В табл. 2 приведено распределение некоторых продуктов ядерных реакций, улетучивающихся из облученного образца при температуре эксперимента, вдоль танталовой колонки. Rb и Nb адсорбировались на колонке в зоне самых высоких температур /рис. 1, зона А /; Sr и Be поглощались на окиси алюминия /рис. 1, зона В /, находящейся непосредственно над образцом. При температуре опыта Ru, по-видимому, адсорбируется в виде металла; Nb, улетучивается из образца в виде окиси и затем восстанавливается на тантале до металлического состояния; Sr и Be, вероятно, также улетучиваются в виде окисей, но, вследствие их основных свойств, реагируют с окисью алюминия. Причина равномерного распределения изотопов Sn и In по участкам В, С и D не установлена. Выход продуктов ядерных реакций из образца увеличивается с повышением температуры. Однако величины F, определенные для различных образцов, нельзя сравнивать из-за зависимости этих величин от размеров образцов. Поэтому на основании значений F были получены из уравнения /1/ величины D_{эфф.}. На рис. 2 и 3 показаны зависимости логарифмов величины D_{эфф.} для различных элементов от обратной абсолютной температуры. Аналитический вид кривой удалось определить достаточно точно только для серебра в области высоких температур.

$$\log D_{\text{эфф.}} = -1 \pm 0,4 - (10350 \pm 830) \frac{K}{T} \quad (1780 < \frac{T}{K} \leq 2070).$$

В табл. 3 представлены значения $\log D_{\text{эфф.}}$ при 1400, 1600 и 1800 С в порядке их уменьшения. Количественно определить выход Cd, Sn, Tl, Sr, ¹⁴⁰Ba / ¹⁴⁰La и Mo из окиси тория γ -спектрометрическим методом невозможно, так как их γ -линии совпадают с линиями других элементов в суммарном γ -спектре образца, однако эти элементы были идентифицированы после термохроматографического разделения возгона из матрицы. Элементы Y, Ac и Pa не были обнаружены в возгонах,

Таблица 2
Распределение в танталовой трубке

	элемент	процент
A	Rb	100
	Nb	96
B	Sr	100
	Be	100
	Ra	65
	Sn/Jn ($^{113}\text{Sn}/^{113}\text{In}$)	30
	Pb (^{212}Pb)	10
	Nb	4
	Te	3
C	Sb	88
	Te	35
	Ra	35
	Sn/Jn ($^{113}\text{Sn}/^{113}\text{In}$)	35
	Ag	33
	Pb (^{212}Pb)	10
	Se	5
D	Bi	100
	Jn (^{114m}Jn)	100
	Rb	100
	Se	95
	Pb (^{212}Pb)	80
	Te	65
	Ag	67
	Sn/Jn ($^{113}\text{Sn}/^{113}\text{In}$)	25

Таблица 3
Коэффициент диффузии $D_{эфф}$ /см² сек⁻¹ /

Элемент	- log $D_{эфф}$				
	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C
Se	-	6,1	5,8	-	-
Ag	8,5	7,3	6,5	6,2	6,0
Te	8,9	7,8	6,9	6,5	6,3
Rb	-	-	6,9	6,5	-
Pt/Jr	-	7,7	6,9	6,7	-
Be	-	7,8	6,9	-	-
Sb	-	7,9	7,2	6,5	-
Cs	-	-	7,4	-	-
Bi	-	8,4	7,7	7,2	-
Pb	-	9,2	7,7	6,9	6,7
?	-	-	7,8	7,0	-
Ra	-	-	7,9	7,2	-
Jn	-	8,9	8,1	7,3	6,7
Po	-	-	8,2	6,9	-
Ru	-	9,2	8,3	7,5	-
Nb	-	9,4	8,4	7,6	6,8
Tl, Sn, Cd Sr, Ba/La Xe, Mo	< 10				
Y, Nd, Ac Tc, Zr Pa, U	> 10				

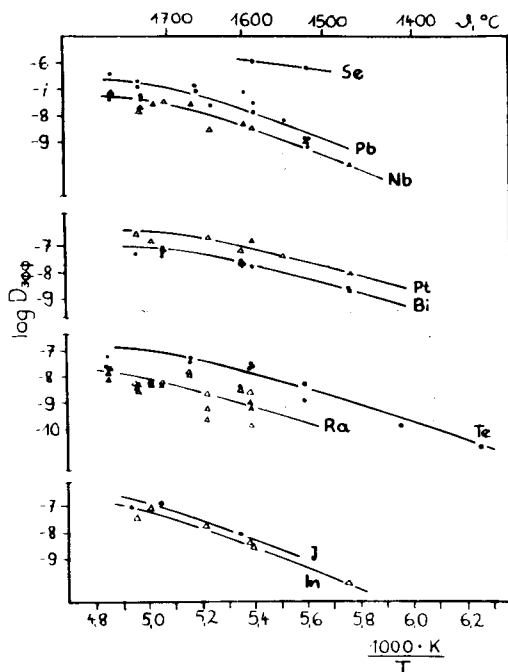


Рис. 2. Температурная зависимость диффузии в ThO_2 .

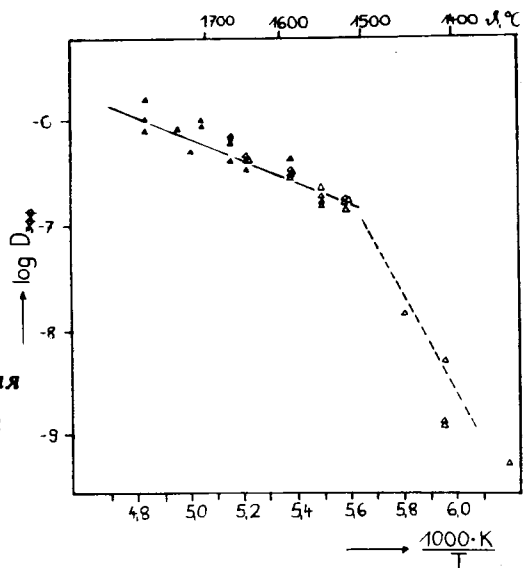


Рис. 3. Температурная зависимость диффузии Ag в ThO_2 .

что позволяет предположить для этих элементов значение величины $\log D_{\text{эфф}}$ меньше 10.

Процент улетучивания уменьшается внутри отдельных групп периодической системы с увеличением атомного номера / Rb - Cs, Sb - Bi, Se - Te - Po /. Вероятно, увеличение радиусов ионов затрудняет их движение внутри решетки окиси тория. Кроме того, на транспортировку влияет взаимодействие с ионами кислорода решетки.

На рис. 4 представлены величины $\log D_{\text{эфф}}$ элементов главных групп в зависимости от

$$\frac{\Gamma_{\text{ИОН}}}{\log(\Delta G_{\text{Me}_{2/n}\text{O}} - \sigma \Delta G_{\text{Th}_{1/2}\text{O}})}$$

где $\Delta G_{\text{Th}_{1/2}\text{O}}$ - свободная энтальпия образования окиси тория при 1600°C / ккал/г-атом O /, $\Delta G_{\text{Me}_{2/n}\text{O}}$ - свободная энтальпия образования самых устойчивых соединений с кислородом / ккал/г-атом O /, $\Gamma_{\text{ИОН}}$ - радиус иона (А).

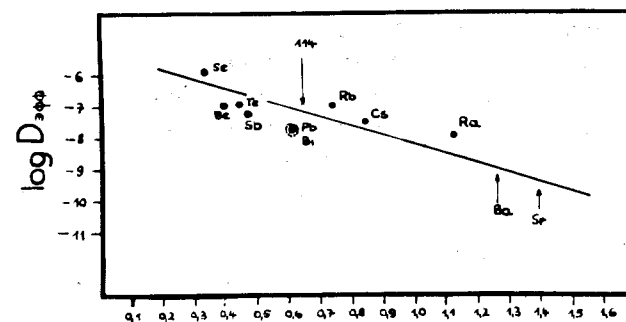


Рис. 4. Зависимость $\log D_{\text{эфф}}$ от $\frac{\Gamma}{\log(\Delta G_{\text{Me}_{2/n}\text{O}} - \sigma \Delta G_{\text{Th}_{1/2}\text{O}})}$

Свободные энтальпии образования для температуры 1600°C определялись из данных /17,18/ в немногих случаях экстраполяции.

Как видно из рис. 4, между этими величинами существует корреляция.

Между значениями $\log D_{\text{эфф}}$ и параметрами летучести соответствующих исследуемых элементов такой корре-

ляции не обнаруживается. Это указывает на то, что процент выхода продуктов ядерных реакций из матрицы не зависит от их летучести, а определяется скоростью их транспортировки к поверхности образца.

На основании зависимости, иллюстрируемой рис. 4, можно оценить коэффициент диффузии элементов главных групп в окиси тория, если известны свободные энтальпии образования окисей и радиусы ионов. Для сверхтяжелого элемента 114 получаются следующие значения:
 $n = +2$, $r_{\text{ион}} = 1,31 \text{ \AA}$, $\Delta G_{(114)O} = 8 \pm 10 \text{ ккал/мол}$,
 $\log D \sim 7,3$.

Исходя из полученных результатов, можно предсказать поведение сверхтяжелых элементов в мишенях из окисей, имеющих фторидную структуру. Однако для получения этих элементов мишень предполагается облучать пучком тяжелых ионов, и оценить количественные изменения улетучивания при воздействии пучка не представляется возможным из-за сложности происходящих при этом процессов /полное разрушение решетки в поверхностном слое до аморфности при интегральном токе около 10^{15} -частиц, горячие зоны, восстановление дефектов и процессы рекристаллизации, химическое взаимодействие с граничной атмосферой/.

Диффузия примесей ускоряется под действием пучка тяжелых ионов. Из этого следует, что расчет максимальной возможной температуры мишени из приведенных выше данных может дать только верхний предел возможного значения этой величины.

1. Процент улетучивания из поверхностного слоя можно оценить по формуле /20/

$$F = 100 \operatorname{erfc} (R_p / (2D t)^{1/2}),$$

так как R_p /глубина проникновения/ примерно одинакова для всех атомов. Задавая значения $R_p = 5 \mu$, $t = 10 \text{ г}$ и $\log D = \log D_{\text{эфф}} - 12$ и требуя, чтобы $F \leq 1\%$, можно рассчитать, что окись тория является вполне пригодным материалом для мишени, если поверхностная температура ее не будет превышать $1100-1300^\circ \text{C}$.

2. Из облученной окиси тория можно выделить при нагревании до 1550°C за 1 минуту около 50% сверхтя-

желых элементов. При этом коэффициент разделения сверхтяжелых элементов и актиноидов (Th, Pa) больше 10^{10} . Эти эффекты могут быть использованы как для разделения масс-сепаратором на линии, так и для термохроматографического разделения.

3. Поведение инородных элементов в окиси тория сравнимо с поведением этих элементов в других окисях, имеющих структуру фторидов, как, например, кубического ZrO_2 и UO_2 . Из-за эффективного разделения от актинидных элементов кубический ZrO_2 особенно хорош для применения в качестве стоппера при высоких температурах.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность академику Г.Н.Флерову и члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за постоянное внимание к работе.

Литература

1. L.E.Poteat, C.S.Morgan. Report ORNL-4370 S.31-33; Amer. Ceram. Soc. Bull., 47, 413 (1968).
2. J.R.Rawkins, C.B.A.Lcock. J.Nucl. Mater., 26, 112 (1968).
3. A.D.King. J.Nucl. Mater., 38, 347 (1971).
4. C.S.Morgan, C.S.Yust. Report ORNL-3160 (1961).
5. H.S.Edwards, A.F.Rosenberg, J.T.Bittel. Report ASD-TDR-63-635 (1963).
6. H.Furuja. J.Nucl. Mater., 26, 123 (1968).
7. H.J.Matzke. J.Nucl. Mater., 21, 190 (1967).
8. R.Kelly, H.J.Matzke. J.Nucl. Mater., 17, 179 (1965).
9. H.J.Matzke, R.Lindner. Z.Naturforsch. 16a, 1255 (1961).
10. H.J.Matzke. Z.Naturforsch. 15a, 647 (1960).
11. H.J.Matzke. J.Nucl. Mater., 23, 209 (1967).
12. F.Felix, T.Lagerwall, P.Schmeling, K.E.Zimen. 3. Genfer Konferenz, A/CONF.28/P472, 363 (1964).
13. G.Long, W.P.Stanaway, D.Davies. Report AERE-M 1251 (1964).
14. R.Thomas, R.Lindner. Radiochimica Acta, 4, 170 (1965).
15. K.E.Zimen. Report HMI-B; 16 (1962).
16. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ, P12-6662, Дубна, 1972.
17. C.E.Wicks, F.E.Block. Bulletin 605, Bureau of Mines, USA, (1963).
18. И.Д.Веряжин. Термодинамические свойства неорганических веществ. Москва, Атомиздат, 1965.
19. B.Fricke, J.T.Wader. Actinides Rev., 1, 433 (1971).
20. R.Kelly, H.J.Matzke. J.nucl. Mater., 20, 171 (1966).

Рукопись поступила в издательский отдел
11 июля 1974 года.