

УДК 549.451.1:539:1.03.06:548.4

ВПЛИВ γ -ОПРОМІНЕННЯ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАЛІТУ

В. Сьомка¹, А. Литовченко¹, В. Мельников¹, С. Шехунова²

¹Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення НАН України
03680 м. Київ, просп. акад. Паладіна, 34
E-mail: syomka@igmr.relc.com
svik 77@hotmail.com

²Інститут геологічних наук НАН України
01601 м. Київ, вул. Олесь Гончара, 55б

Досліджено вплив γ -опромінення на механічні властивості природних та штучно вирощених кристалів галіту. З'ясовано, що під час опромінення кристалів в обох випадках відбувається зміцнювання, яке супроводжується зменшенням та втратою їхньої пластичності. Найпомітніші зміни міцнісних властивостей простежуються в штучних кристалах. Доведено, що ступінь зміцнювання кристалів значно залежить від концентрації радіаційних точкових дефектів та їхніх комплексів, які взаємодіють з дислокаціями.

Ключові слова: галіт, γ -опромінення, радіаційні точкові дефекти, механічні властивості.

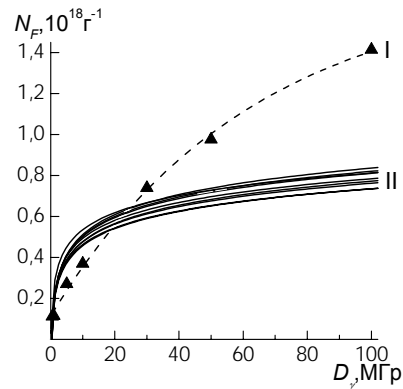
Відомо, що γ -опромінення кам'яної солі призводить до утворення нейтральних френкелівських дефектів (F - H -пар) [5, 8], тобто аніонної вакансії з локалізованим електроном (F -центр) і міжвузлового атома галюїду, що утворює квазімолекулу Cl_2^- з одним із найближчих іонів Cl^- (H -центр). Подальша доля первинних радіаційних дефектів залежить від того, з якими учасниками реакції вони зіткнуться в процесі дифузії по кристалу. Якщо H -центр зіткнеться з F -центром, то відбудеться взаємна рекомбінація з відновленням ґратки. В разі зіткнення подібних дефектів відбудеться їхня агрегація з формуванням більших комплексів. Утворення F_n -агрегатів (у випадку F -центрів) призводить до формування колоїдного натрію; H -центри реагують парами, утворюючи два аніони хлору та нейтральну молекулу Cl_2 . Це обов'язково трапляється на лінійних дислокаціях, розмір яких унаслідок цього збільшується.

У наших попередніх дослідженнях [7] під час вивчення методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) динаміки формування F_n -центрів у зразках природного та штучного галіту виявлено відмінність у накопиченні радіаційних дефектів (рис. 1). Характер поведінки кінетичної кривої I , яка виходить на стадію насичення, є результатом вияву сильнішої рекомбінації F_n -центрів у природній солі, на відміну від синтетичного зразка. Відомо, що рухливість френкелівських дефектів різна і дуже залежить від температури [4, 9]. Зокрема, міжвузлові атоми й молекули (H -центри), біля яких пружна деформація ґратки значно вища, більш рухливі і можуть дифундувати по кристалу вже при 20–50 К. При 300 К, коли в лужно-галюїдних кристалах рухливі й інтерстиціали, і вакансії, а нерухомі лише F -центри, відбувається ефективний вихід інтерстиціалів на лінійні дислокації та міжблокові по-

верхні зі зростанням дислокаційних петель [4]. Для ефективнішої реалізації цього механізму необхідно, щоби в об'ємі кристала не було точкових дефектів-домішок, які є пастками для H -центрів.

Рис. 1. Кінетика накопичення F_n -центрів у зразках природного (I) і штучного галіту (II) після γ -опромінення. Розмір частинок 0,3–0,4 мм. Температура опромінення 300 К.

Кінетична крива II представлена зразками галіту різного генезису, які описано у праці [6].



Унаслідок цього легко відбувається гетерогенне формування дефектів: F -центри агрегують у металеві колоїди, вакансії – у пори, галоїдні міжвузлові атоми – у дислокаційні петлі, кількість яких у реальній структурі кристала досягає 10^5 см^{-2} [8]. Очевидно, тривалий вплив γ -опромінення на структуру природної солі призводить до формування на місцях дислокаційних петель локальних ділянок з великою концентрацією H -інтерстиціалів, усередині яких імовірність рекомбінації з F -центрами вища, ніж у штучних кристалах з гомогенним розподілом дефектів по всьому об'єму кристала (рис. 2).

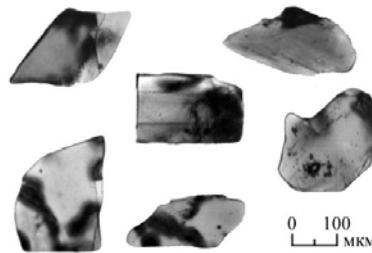


Рис. 2. Гетерогенність розподілу F_n -центрів у неоднорідній структурі галіту і зумовлена ним нерівномірність забарвлення кристалів.

Вплив γ -опромінення на фізичні властивості лужно-галоїдних кристалів визначений типом, густиною і станом дефектів, що виникли в них під час опромінення. Відомості про зміну різних властивостей штучних кристалів NaCl під впливом γ -опромінення є у багатьох працях [1, 6 та ін.]. Що стосується галіту, то неоднорідність його структури, яка, насамперед, позначається на процесах дифузії (по дислокаціях, радіаційно стимульована та ін.), очевидно, впливатиме на фізико-механічні властивості кристалів. Для з'ясування цього потрібні спеціальні дослідження на конкретних мінералах кам'яної солі.

Наша мета – вивчити вплив γ -опромінення на деякі міцнісні властивості природного і синтетичного галіту, що становить практичний інтерес для з'ясування стійкості солі в умовах радіаційних навантажень.

Об'єкти і методи досліджень. Широкий діапазон досліджень виконано на зразках галіту з кам'яної солі верхньодевонської та нижньопермської соленосних фор-

мацій Дніпровсько-Донецької западини. Оптично чистий галіт становив понад 99 % зразків кам'яної солі, з якої його відбирали. У дослідженнях використано виколоті за спайністю фрагменти великих зерен галіту розміром $6 \times 6 \times 6$ мм, опис яких наведений у [7]. Для порівняння досліджено синтетичні кристали. Гамма-опромінення виконано на ^{60}Co -джерелі потужністю 7,22 Гр/с за кімнатної температури. Сумарна поглинута доза – 100 МГр.

З метою з'ясувати радіаційну стійкість солі виконано цикл експериментів з вивчення її механічних властивостей, а саме: досліджено мікротвердість, пластичність, декрепітацію (розтріскування). Для отримання інформації про дефектну структуру кристала використано рентгеноструктурний аналіз, за допомогою якого визначено ступінь мозаїчності та розмір мікрODEформаций вихідних і опромінених кристалів.

Рентгеноструктурний аналіз. Відомо, що в реальній структурі кристала ґратка недосконала – наявні дислокації, точкові та планарні дефекти, блоки мозаїки. Мозаїчна структура (наявність дезорієнтованих ділянок-блоків, повернутих один щодо одного на кути в декілька секунд і хвилин) – характерна особливість реального зерна кристалічної речовини. Така структура (першого роду) складається з блоків мозаїки, які є ділянками досконалої кристалічної ґратки. Ці блоки когерентно розсіюють рентгенівські промені і мають певний розмір D . У великих кристалах завжди є блоки мозаїки великого розміру і з великим кутом взаємної дезорієнтації. Така мозаїчна структура (другого роду) притаманна практично всім кристалам незалежно від походження (природного чи штучного) [2]. Блоки мозаїки другого роду мають розміри від кількох до 10 мм та дезорієнтовані відносно деякого середнього напрямку (нормалі до певної кристалографічної площини) на кут $7\text{--}10^\circ$. Блоки мозаїки з великим кутом дезорієнтації складені з блоків мозаїки першого роду, однак їхній розподіл в інтервалі кутів $\Delta\Phi$ у більшості випадків дискретний. Кількість n таких блоків може сягати 3–5 на 1° . На межах блоків мозаїки першого роду виникають лінійні дислокації, густина яких залежить від загальної поверхні меж і зростає зі збільшенням середнього розміру ділянок когерентного розсіяння D та ступеня дезорієнтації $\Delta\psi$ (рис. 3).

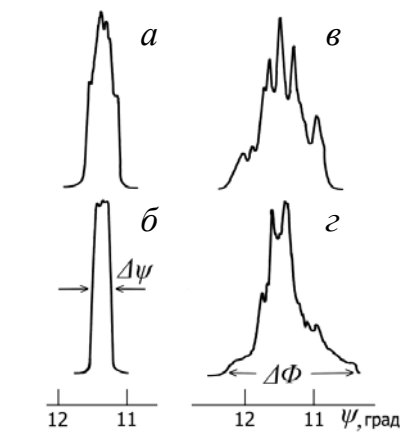


Рис. 3. Рентгенограми коливання $I(\psi)$ кристалів NaCl різного ступеня мозаїчності: a – менш досконалий синтетичний кристал з водного розчину ($D \approx 10\,000 \text{ \AA}$); $б$ – синтетичний кристал досконалої структури з розплаву ($D \approx 20\,000 \text{ \AA}$); $в$ – зр. № 12; $з$ – зр. № 9.

Дислокаційна будова меж блоків сприяє сегрегації в них домішок та міграції точкових дефектів уздовж цих меж. Зрозуміло, що дислокації на межах блоків – не єдиний тип дефектів у кристалі, що зумовлюють спотворення геометрії ґратки. Блоки з більшим кутом дезорієнтації так само генерують межі з дислокаціями, однак їхня частка в загальній густині значно менша.

Монокристалічні пластинки галіту (природні та вирощені штучно) встановлювали на дифрактометрі ДРОН-2 так, щоби площина спайності кристала збігалася з головною віссю дифрактометра. Точну орієнтацію кристала проводили за максимумом рентгенограми коливання. Сканування профілю рефлексів 200, 400 та 600 виконували із кроком $0,05^\circ$. Результати визначень мозаїчності структури галіту наведені у табл. 1.

Таблиця 1
Характеристики дефектно-мозаїчної структури кристалів NaCl

Номер зразка	D_γ , МГр	$\varepsilon \times 10^{-4}$, відн. од.	D , Å	$\Delta\Phi$, град	n , шт.
1	0	0,1	4000	4	15
9	0	1,9	8000	2	7
11	0	0,2	4000	4	15
12	0	0,1	3200	4,8	9
	100	1,1	3000	5	15
Синтетич-	0	0,3	10050	0,8	2
ний	100	2,1	8000	–	–

Ці дані свідчать про суттєву відмінність неопромінених синтетичних кристалів NaCl від природних. Природні зразки завжди виявляють грубу мозаїчну структуру другого роду, тоді як штучні кристали мають менше спотворення геометрії ґратки (див. рис. 3): інтервал кутів $\Delta\Phi$, у якому розподілені нормалі до дискретних блоків мозаїки, коливається від $2,0$ до $4,8^\circ$, а кількість блоків досягає 15. Розмір блоків мозаїки першого роду в природних кристалах галіту менший у два–три рази порівняно зі штучними кристалами. Проте мікродформації ($\varepsilon = \Delta d/d$) у цих різних за мозаїчністю зразках однаково невеликі – менше $0,3 \cdot 10^{-4}$. Винятком є зразок № 9. Як видно із отриманих результатів, значення D не виявляє якої-небудь кореляції з мікродформаціями.

Опромінення кристала впливає на мікродформації (значення ε зростає на порядок), проте не впливає на мозаїчну структуру. Незважаючи на порівняно велике збільшення ε , абсолютне значення мікродформацій невелике.

Мікротвердість і пластична деформація. Застосування різних методів визначення твердості в радіаційній фізиці іонних кристалів пов'язане, передусім, із вивченням впливу радіаційних дефектів на механізм пластичної деформації. Як метод дослідження мікротвердості використовували так званий метод нерухомого зосередження навантаження, прилад – серійний мікротвердомір ПМТ-3. Під час вимірювання мікротвердості в досліджуваній зразок вдавлювали алмазну піраміду (індентор) з навантаженням 10 гс. Після підняття індентора і вимірювання діагонали отриманого відбитка обчислювали мікротвердість. Результати вимірювань мікротвердості кристалів NaCl зображені на рис. 4.

Видно, що під час опромінення кристалів γ -квантами дозою 100 МГр відбувається зміцнювання, тобто збільшується твердість; причому зміцнення штучних кристалів становить 65 %, а для природних зразків спостережено незначне (на ≤ 30 %) підви-

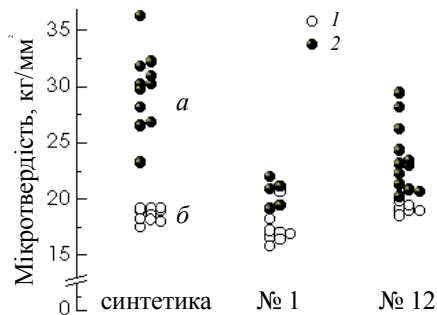


Рис. 4. Кореляція мікротвердості для різних зразків галіту внаслідок γ -опромінення, МГр: 1 – 0; 2 – 100.

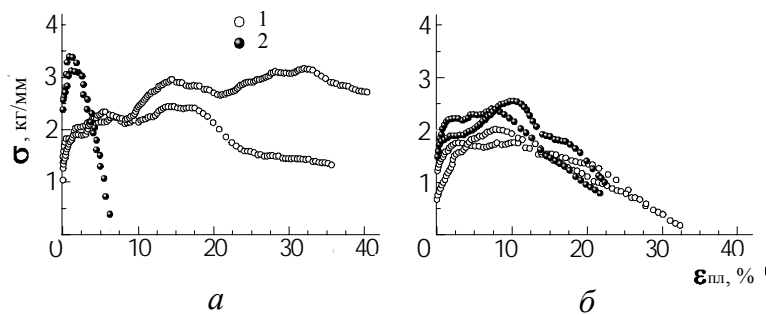
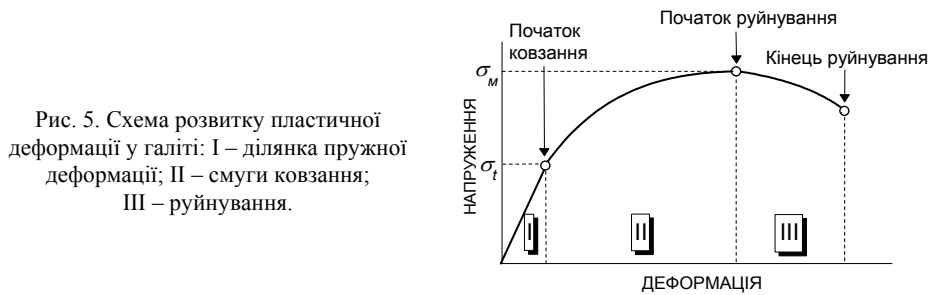
щення мікротвердості. Ефект зміцнювання може бути пов'язаний як зі створенням різноманітних структурних дефектів, що блокують дислокації в площинах ковзання і перешкоджають їхньому руху (так зване дислокаційне внутрішнє тертя), так і з тим, що міжвузлові атоми й вакансії формують ділянки, жорсткість яких відмінна від жорсткості непошкоджених ділянок кристала. Зокрема, у працях Г. Дінеса (1952) і Ф. Набарро (1952) доведено, що наявність міжвузлових атомів (H -центрів) збільшує, а наявність вакансій (F -центрів) зменшує твердість кристала. Причому збільшення жорсткості кристала завдяки першим дефектам більше, ніж зменшення, зумовлене такою ж кількістю других дефектів. Очевидно, яскравіше виражений радіаційний ефект зміцнювання зразків синтетичного галіту, ніж природного, є виявом накопичення більшої концентрації зміцнювальних дефектів – міжвузлових атомів галоїду (F - H -пар) (див. рис. 1).

Відомо, що для анізотропних матеріалів простежується залежність мікротвердості як від кристалографічних напрямів (анізотропія мікротвердості першого роду), так і від орієнтації досліджуваної кристалічної площини кристала (анізотропія мікротвердості другого роду) [1]. Для неопромінених кристалів NaCl при кімнатній температурі анізотропія мікротвердості першого та другого роду виявляється слабо. Опромінення приводить до збільшення мікротвердості граней (001) і (111) кристалів галіту. Зміцнення грані (111) виявляється більше, ніж грані (001), що пов'язано з анізотропією розподілу радіаційних дефектів та особливостями деформування цих граней [1]. Цим пояснюють спостережуваний експериментально достатньо великий розкид значень мікротвердості, який становить 20 %, що перевищує похибку вимірів у шість разів (див. рис. 4).

Межі плинності σ_l та міцності σ_m монокристалів NaCl вимірювали у процесі їхньої пластичної деформації. Вважають, що пластична течія кристала визначена кількістю та швидкістю дислокацій, які беруть участь у русі [1]. Ці параметри дислокацій залежать від типу й густини дефектів ґратки. Тому опромінення (через взаємодію точкових радіаційних дефектів із дислокаціями) буде суттєво впливати на непружні властивості кристалів.

Зразки галіту випробовували на стиснення із визначенням механічних влас-

тивостей на установці КЕРАМ-2. Отримано залежності між напруженням σ , що виникає у зразку внаслідок сил (навантаження), які прикладають до нього, та його відносним скороченням ε ($\varepsilon = \Delta l/l_0 \times 100$ %, де Δl – абсолютне скорочення, Δl_0 – початкова висота кристала). Пластична деформація в галіті в разі збільшення напруження має такі стадії: пружна деформація, смуги ковзання, руйнування (рис. 5). На експериментально отриманих діаграмах напруження–деформація (рис. 6) по осі абсцис відображені необхідні для вимірювань меж плинності й міцності складові пластичної деформації (смуги ковзання та руйнування). Пружну деформацію ми не розглядали, хоча в експериментах її вимірювали.



У дослідженнях використовували по два кристали, виколоті з кожного зразка. Вивчення кривих пластичної деформації засвідчило, що наслідком γ -опромінення кристалів галіту є зміцнення, яке супроводжується зменшенням і втратою їхньої пластичності. Вплив опромінення виявився найпомітнішим на штучно вирощених кристалах: межа плинності зросла на 100 %, а межа міцності – на 32 %; збільшення цих параметрів для природного зразка становило, відповідно, 52 і 26 % (табл. 2, див. рис. 6).

Штучні зразки руйнувалися без помітної пластичної течії, подібно до типово крихких тіл: розтріскування й розколювання зразка відбувалося за граничної деформації 6 %. Таке погіршення пластичних властивостей синтетичних кристалів, очевидно, пов'язане з настільки сильним закріпленням дислокацій точковими

радіаційними дефектами, що вони стали неспроможними рухатись. У природних опромінених кристалах густина дислокацій значно більша (див. Рентгеноструктурний аналіз), і формується менша кількість дефектів (точок закріплення), ніж у штучно вирощених.

Таблиця 2

Збільшення меж плинності σ_f та міцності σ_m кристалів галіту під впливом γ -опромінення (усереднені дані щодо двох кристалів)

Зразок	D_γ , МГр	σ_f , кгс/мм ²	σ_m , кгс/мм ²
Синтетичний	0	1,2	2,5
	100	2,4	3,3
№ 12	0	1,1	1,9
	100	1,6	2,4

Як наслідок – рухомі дислокації зазнають меншої гальмівної дії з боку міжвузлових атомів, що призводить до незначного зменшення пластичності (граничної деформації) – всього на 30 %.

Декрепітація. Декрепітаційний аналіз виконували на декрептографі Д-1. Окрім монокристалів (6×6×6 мм), використовували галіт із фракції 0,3–0,4 мм. Вимірювання декрепітаційної активності монокристалів NaCl засвідчили суттєву відмінність дії опромінення на природні та штучно вирощені кристали. На рис. 7 показано отримані криві, зображені у вигляді гістограм в координатах імпульси розтріскування–температура.

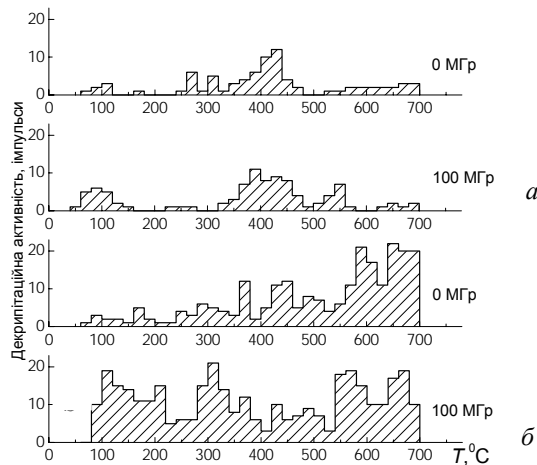


Рис. 7. Декрепітаційна активність природного (зр. № 1) (а) та синтетичного (б) кристалів NaCl залежно від дози γ -опромінення.

Як видно з рис. 7, особливістю природного галіту є його невисока декрепітаційна активність, яка практично не залежить від γ -опромінення. Єдиний добре виражений максимум імпульсів приурочений до інтервалу температур 340–480°C. Однак детальне вивчення форми декрепітаційної кривої дало змогу виявити зміщення максимуму імпульсів розтріскування T_{\max} для природного галіту; досліджено його поведінку під час опромінення (рис. 8).

На рис. 9 показана залежність положення максимуму декрепітації від поглинутої дози для зразка № 8 з фракції 0,3–0,4 мм. З нього видно, що T_{\max} в процесі опромінення зміщується в бік нижчої температури, а для повної дози 100 МГр зміщення становить 40°C. На відміну від природного галіту, опромінення синтетичного кристала супроводжується сильним розтріскуванням, що рівномірно відбувається у всьому температурному діапазоні від 70 до 700°C (див. рис. 7,б).

Рис. 8. Гістограми розтріскування природного галіту (зр. № 8, 0,3–0,4 мм, наважка 0,5 г) за різних доз γ -опромінення.

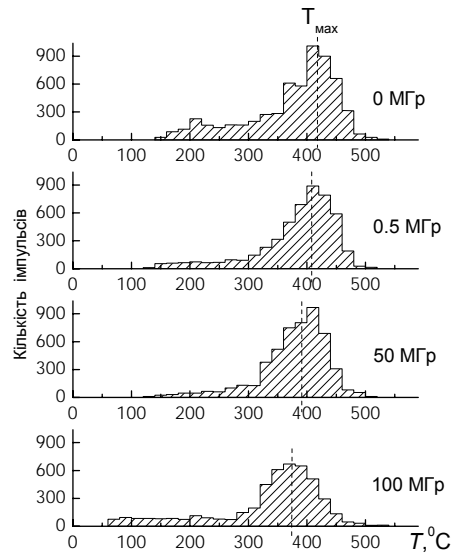
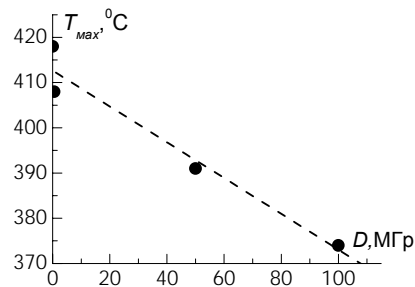


Рис. 9. Залежність T_{\max} декрепітації природного галіту від поглинутої дози.



Спостережувані явища свідчать про те, що поряд зі зміцненням під час опромінення кристалів NaCl (див. Мікротвердість і пластична деформація) збільшуються внутрішні напруження внаслідок накопичення радіаційних порушень. Ці напруження послаблюють зв'язки в кристалах і сприяють росту тріщин. Тому радіаційний ефект розтріскування штучного галіту, в якому накопичується велика кількість дефектів (F_n -центрів) (див. рис. 1), більший, ніж природного.

Серед можливих чинників, здатних впливати на точність ресстрації та інтерпретацію імпульсів мікровибухів і так спотворити реальну декрепітаційну активність зразка, назовмо газово-рідинні включення, власне до яких насамперед і застосовують метод декрепітації (розтріскування) [3].

Для визначення вмісту H_2O в зразках $NaCl$ використали метод ядерно-магнітного резонансу, за допомогою якого виявили невелику кількість водних включень, наявних як у вихідних, так і в опроміненних зразках (усього 0,05–0,10 %). Як додатковий метод вивчення механічних властивостей опроміненних зразків використовували також акустичний спосіб фіксації мікробухів під час розчинення зразка. Імпульси реєстрували за допомогою мікрофона, розташованого разом із посудиною з водою у зачиненій звукоізолювальній камері. На рис. 10 зображено активність руйнування штучно вирощеного кристала $NaCl$ під час розчинення у воді. Добре видно, що розчинення опроміненого зразка (порівняно з вихідним) супроводжується інтенсивнішим розтріскуванням, пов'язаним із вивільненням внутрішніх напружень (тисків), що виникли під час γ -опромінення (див. також рис. 7,б).

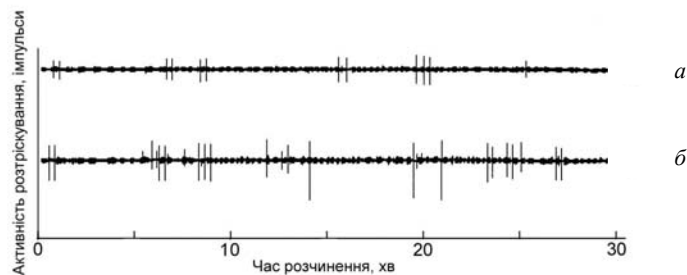


Рис. 10. Ростріскування вихідного (а) та опроміненого дозою 100 МГр (б) кристалів синтетичного галіту під час розчинення у воді.

Отже, γ -опромінення не впливає на мозаїчну структуру кристалів галіту, однак збільшує мікродформації кристалічної структури, яка залежить від концентрації дефектів. Під дією опромінення збільшується мікротвердість кристалів $NaCl$, що зумовлене взаємодією міжвузлових атомів з порівняно рухомими дислокаціями. Аналогічно поведуть себе межі плинності та міцності. Дослідження пластичності й декрепітаційної активності природних і штучно вирощених зразків засвідчило, що поряд зі зміцнюванням під час опромінення кристалів простежується зростання внутрішніх напружень, що призводить до втрати їхніх пластичних властивостей (окрихчування). Механічні властивості галіту визначені характером накопичення точкових радіаційних дефектів. Найпомітніші зміни механічних властивостей наявні у зразках синтетичного галіту, що пов'язано з формуванням великої кількості радіаційних дефектів (F_n -центрів).

1. Ботаки А.А., Воробьев А.А., Ульянов В.Л. Радиационная физика ионных кристаллов. М., 1980.
2. Джеймс Р.Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., 1950.
3. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М., 1979.
4. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Радиационное дефектообразование в щелочно-галогидных кристаллах при 2–600 К // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1987. № 5. С. 41–51.

5. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с рождением дефектов в твердых телах. М., 1989.
6. Сидорова Н.А., Князева В.К. Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций. М., 1976.
7. Семка В.В., Литовченко А.С., Мельников В.С., Шехунова С.Б. Исследование радиационных дефектов в γ -облученном галите методом ЭПР // Минерал. журн. 2003. Т. 25. № 2/3. С. 35–40.
8. Шварц К.К., Экманиц Ю.А. Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость. Рига, 1989.
9. Gies H., Hild W., Kühle T., Mönig J. Radiation effects in rock salt: a status report. Munich, 1994.

THE INFLUENCE OF γ -IRRADIATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF HALITE

V. Syomka¹, A. Lytovchenko¹, V. Mel'nykov¹, S. Shekhounova²

¹*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU
Palladin Av. 34, UA – 03680 Kyiv, Ukraine
E-mail: syomka@igmr.relc.com
svik 77@hotmail.com*

²*Institute of Geological Sciences of NASU
Olesya Honchara St. 55b, UA – 01601 Kyiv, Ukraine*

The influence of γ -irradiation on mechanical properties of natural and synthetic halite crystals has been investigated. It was determined that during the irradiation such processes as crystal strengthening, decreasing and loosing of their plasticity occurred in both cases. The most significant alterations of mechanical properties are observed in synthetic crystals. It was also shown that the extent of crystal strengthening largely depended on the concentration of radiation point defects and their complexes interacted with dislocations.

Key words: halite, γ -irradiation, radiation point defects, mechanical properties.

Стаття надійшла до редколегії 17.01.2004

Прийнята до друку 12.05.2004