

после 42-летней эксплуатации свойства графита в целом сохранились на уровне, обеспечивающем возможность дальнейшей эксплуатации при восстановительном ремонте отдельных ячеек;

изменение параметра кристаллической решетки в процессе эксплуатации графита подтвердило расчетную температуру кернов; плотность, прочность при сжатии, динамический модуль упругости медленно снижаются вследствие окисления графита, термическое сопротивление превышает таковое у облученных неокисленных образцов, тепловой коэффициент линейного расширения в интервале 520—650 °С повышается по мере увеличения флюенса с нейтронов.

Динамика изменения перечисленных свойств (с учетом различного уровня окисления) по своему характеру соответствует наблюдаемой для кернов, систематически высверливаемых из кладки водо-графитового реактора [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виргильев Ю.С. Реакторный графит и его свойства. М., ЦНИИЭкономинформ цветной металлургии, 1990. 52 с.
2. Платонов П.А., Бурдаков Н.С., Карпухин В.И. и др. Исследование графита кладок действующих реакторов. — В кн.: Межд. конф. по радиационному материаловедению (Алушта, 22—25 мая 1990 г.). Харьков, 1990, т. 3, с. 172—179.
3. Нормы расчета на прочность типовых узлов и деталей из графита уран-графитовых канальных реакторов НТР-01-90. М., 1990. 255 с.
4. Бурдаков Н.С., Виргильев Ю.С., Турдаков В.Н., Чурилов Ю.С. Исследование окислительной способности конструкционного графита. — В сб.: Конструкционные материалы на основе графита, вып. VI. М.: Металлургия, 1971, с. 80—84.
5. Виргильев Ю.С. Ресурс графита в кладках реакторов. — Неорг. мат., 1994, т. 30, № 11, с. 1392—1398.
6. Виргильев Ю.С., Иванова Р.Н. Изменение микротвердости углеродных материалов при термическом и радиационном воздействии. — Изв. АН СССР. Сер. Неорг. мат., 1975, т. XI, № 10, с. 1769—1773.
7. Виргильев Ю.С. Тепловый коэффициент линейного расширения конструкционных графитов. — Физика и химия обработки материалов, 1995, № 4, с. 84—103.
8. Виргильев Ю.С. О взаимосвязи радиационного изменения физических свойств конструкционных углеродных материалов. — Изв. АН СССР. Сер. Неорг. мат., 1991, т. 27, № 5, с. 953—959.

Поступила в Редакцию 26.05.97

УДК 539.2

ПОРОГОВАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СУБКАСКАДОВ

Метелкин Е.В., Рязанов А.И. (РНЦ «Курчатовский ин-т»)

Облучение твердых тел быстрыми частицами (нейтронами, ионами, электронами) приводит к тому, что атомы кристаллической решетки, получившие от налетающей частицы энергию, большую некоторой пороговой, вылетают из своих равновесных положений. В дальнейшем обмен энергией в результате упругих столкновений между первично выбитым атомом и атомами, находящимися в узлах кристаллической решетки, приводит к образованию каскада атомных столкновений. В результате развития каскада в твердом теле образуются точечные дефекты: вакансии и межузельные атомы, определяющие накопление радиационных повреждений в облучаемых материалах.

Исследования, проведенные ранее [1, 2] для некоторых материалов, показали, что область повреждений может состоять из неперекрывающихся подобластей (или субкаскадов). Один из основных вопросов, возникающих при анализе исследований, состоит в определении минимальной энергии первично выбитого атома, начиная с которой образуются субкаскады. Его решение [1] для веществ, состоящих из одинаковых атомов, основывалось на анализе макроскопического дифференциального се-

чения межатомного взаимодействия. Длина свободного пробега первично выбитого атома энергией E по отношению к столкновениям с передачей покоящемуся атому энергии, большей T [$l(E, T)$], сопоставлялась [1] с характерным размером области повреждений, образованной выбитым атомом энергией T [$R(T)$]. При этом предполагалось, что если при данной энергии E выполняется соотношение $l(E, T) > R(T)$ для любых значений T , то при таких последовательных соударениях образуются субкаскады. В качестве граничной энергии образования субкаскадов выбиралось такое значение E , при котором кривые $l(E, T)$ и $R(T)$ начинали пересекаться, т.е. $l(E, T)$ становилась меньше $R(T)$ с уменьшением T .

В связи с использованием такого подхода возникает несколько вопросов. Прежде всего, какую переданную энергию необходимо выбирать при анализе отдельного соударения. Далее, как видно из результатов [1], даже если пересечение кривых $l(E', T)$ и $R(T)$ происходит при каком-то значении T , то всегда можно найти такое значение T_1 , что $l(E', T)$ будет больше $R(T)$ при любых значениях $T_1 < T < (E'/2)$, так как $l(E', T) \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow (E'/2)$. Кроме того, один из существенных недостатков подхода [1] состоит в следующем. Дифференциальное сечение рассеяния движущегося атома энергией E' [$\Sigma(E' \rightarrow E)$] характеризует лишь вероятность того или иного исхода процесса соударения. Иначе говоря, с помощью $\Sigma(E' \rightarrow E)$ можно определить лишь вероятность передачи движущимся атомом энергией E' какую-либо энергию атому, находящемуся в узле кристаллической решетки. При этом каждое последующее столкновение движущегося атома происходит независимо от предыдущего и может приводить к любому результату. Так, если одно соударение характеризовалось передачей покоящемуся атому энергии большей некоторого фиксированного значения T , что важно для образования субкаскада [1], то последующее соударение может сопровождаться передачей любой энергии, в том числе и меньше T .

Последнее обстоятельство указывает на то, что последовательную цепочку соударений с передачей в каждом из них определенного значения энергии (из некоторого интервала) покоящемуся атому нельзя установить только из анализа отдельного столкновения двух атомов. Для этого, очевидно, необходима информация о функции распределения движущихся атомов по энергии. В связи с этим граничная энергия формирования субкаскадов, определяемая в исследованиях [1, 2], является, на наш взгляд, лишь ориентировочным подгоночным параметром, который необходимо варьировать всякий раз при сопоставлении результатов расчета с экспериментом. Более того, сам способ его определения не даст и явной зависимости граничной энергии от параметров материала.

В настоящей работе предпринята попытка сформулировать критерий для определения граничной энергии формирования субкаскадов, используя идеи, изложенные в работах [1, 2]. Предлагаемый подход основывается на анализе последовательной цепочки соударений, использующем линеаризованное кинетическое уравнение Больцмана, которое применяли ранее для описания развития каскада атомных столкновений в различных материалах [3]. Важным результатом такого подхода является тот факт, что сам критерий удалось сформулировать в виде аналитического выражения, содержащего единственный безразмерный параметр. Некоторую неточность в его определении, связанную с неизбежными упрощениями, возникающими по ходу вычислений, легко устранить, сопоставляя с результатами экспериментов для отдельного материала. Используя их, можно уточнить этот безразмерный параметр и применять далее найденный критерий для теоретического анализа образования субкаскадов в любом материале, состоящем из одинаковых атомов.

Рассмотрим взаимодействие движущегося первично выбитого атома с атомом кристаллической решетки, который в дальнейшем будем называть атомом мишени. Вероятность того, что в результате столкновения первично выбитый атом энергией E' перейдет в состояние с энергией E в интервале dE , выбив атом мишени из положения равновесия, определяется выражением [4]

$$P_0(E' \rightarrow E)dE = \frac{dE}{\Sigma(E')} \Sigma(E' \rightarrow E), \quad (1)$$

где $\Sigma(E' \rightarrow E)$ — макроскопическое дифференциальное сечение упругого рассеяния двух атомов, в результате которого энергия налетающего атома изменяется от E' до E ; $\Sigma(E')$ — полное сечение взаимодействия с передачей энергии, большей энергии связи ε_d атома мишени:

$$\Sigma(E') = \int_0^{(E' - \varepsilon_d)} \Sigma(E' \rightarrow E)dE. \quad (2)$$

Далее будем рассматривать лишь мишени, состоящие из одинаковых атомов. В результате взаимодействия первично выбитого атома с атомом мишени может реализоваться одна из двух ситуаций: либо он после соударения имеет большую энергию, чем вторичный, либо наоборот. Поскольку атомы между собой неразличимы, то, следуя [1], первично выбитым атомом будем далее считать тот, который после соударения имеет большую энергию. Вероятность перехода таким образом определенного первично выбитого атома из состояния с энергией E' в состояние с энергией E будет определяться двумя процессами. В первом из состояний с энергией E' в состоянии с энергией E переходит налетающий атом, во втором в состоянии с энергией E переходит атом мишени. Причем согласно принятой договоренности как в первом, так и во втором случае должно выполняться условие

$$E > E' - E - \varepsilon_d \quad \text{или} \quad E > (E' - \varepsilon_d)/2. \quad (3)$$

С учетом сказанного вероятность перехода первично выбитого атома в результате соударения из состояния с энергией E' в состояние с энергией E будет определяться выражением

$$\begin{aligned} P(E' \rightarrow E) &= \frac{1}{\Sigma(E')} \left[\Sigma(E' \rightarrow E) + \Sigma(E' \rightarrow E' - E - \varepsilon_d) \right] = \\ &= P_0(E' \rightarrow E) + P_0(E' \rightarrow E' - E - \varepsilon_d), \end{aligned} \quad (4)$$

которое, очевидно (см. уравнения (1)–(3)), нормировано на единицу

$$\int_{(E' - \varepsilon_d)/2}^{E' - \varepsilon_d} dEP(E' \rightarrow E) = \int_0^{E' - \varepsilon_d} dEP_0(E' \rightarrow E) = 1.$$

Используя выражения (3)–(4), для средних потерь энергии первично выбитого атома в отдельном соударении $\Delta(E')$ и его тормозной способности атомами мишени (dE/dx) получим

$$\Delta(E') = \int_{(E' - \varepsilon_d)/2}^{E' - \varepsilon_d} dE(E' - E) \left[P_0(E' \rightarrow E) + P_0(E' \rightarrow E' - E - \varepsilon_d) \right]; \quad (5)$$

$$\left(\frac{dE}{dx} \right) = \Delta(E') \Sigma(E') = \int_{(E' - \varepsilon_d)/2}^{E' - \varepsilon_d} dE(E' - E) \left[\Sigma(E' \rightarrow E) + \Sigma(E' \rightarrow E' - E - \varepsilon_d) \right]. \quad (6)$$

Соответственно энергетический спектр выбитых атомов мишени будет определяться выражением

$$S(E', T) = \frac{1}{\Sigma(E')} \left[\Sigma(E' \rightarrow E' - T - \varepsilon_d) + \Sigma(E' \rightarrow T) \right], \quad (7)$$

где энергия выбитого атома мишени (T) $0 \leq T \leq (E' - \varepsilon_d)/2$.

Используя выражение (7), можно найти среднюю кинетическую энергию выбитого атома мишени

$$T(E') = \int_0^{(E' - \epsilon_d)/2} dTTS(E', T),$$

которая, как легко убедиться (см. уравнения (5), (7)) удовлетворяет очевидному соотношению $T(E') = \Delta(E') - \epsilon_d$.

В качестве характерного размера зоны повреждений, образованной выбитым атомом мишени энергией T , возьмем пробег этого атома до полной остановки (см. формулу (6))

$$r(T) = \int_0^T \frac{dE}{(dE/dx)}. \quad (8)$$

Отметим, что в соотношении (8) в выражении для (dE/dx) не учитывается вклад тормозных потерь на электронах. Для определения среднего размера зоны повреждений, образованной при отдельном соударении первично выбитого атома энергией E' , необходимо уравнение (8) усреднить по спектру выбитых атомов (7):

$$R(E') = \int_0^{(E' - \epsilon_d)/2} dTr(T)S(E', T). \quad (9)$$

В таком случае в качестве граничной энергии образования субкаскадов при каждом отдельном соударении ($E_{sf}^{(1)}$) естественно выбрать энергию E' , выше которой выполняется условие

$$R(E') < 1/\Sigma(E'), \quad (10)$$

т.е. средний размер зоны повреждений становится меньше длины свободного пробега первично выбитого атома, что и свидетельствует об образовании субкаскадов. Используя выражения (7) и (9), (10), получим соотношение

$$\int_0^{\frac{E_{sf}^{(1)} - \epsilon_d}{2}} dTr(T) \left[\Sigma(E_{sf}^{(1)} \rightarrow E_{sf}^{(1)} - \epsilon_d - T) + \Sigma(E_{sf}^{(1)} \rightarrow T) \right] = 1, \quad (11)$$

определяющее энергию первично выбитого атома $E_{sf}^{(1)}$, начиная с которой субкаскады образуются при каждом соударении. Поскольку $E_{sf}^{(1)} \gg \epsilon_d$, в последней формуле везде будем полагать $\epsilon_d = 0$.

При проведении расчетов по формуле (11) для дифференциального сечения упругого рассеяния будем использовать аналитическое выражение, полученное для потенциала межатомного взаимодействия Томаса—Ферми (см., например, [3]):

$$d\Sigma(E' \rightarrow E) = N_0 \left(\frac{\pi a^2}{2} \right) \frac{dt}{t^{3/2}} \frac{pt^{1/6}}{[1 + (2pt^{2/3})^{2/3}]^{3/2}}, \quad (12)$$

где $t = E'(E' - E)/\epsilon_0^2$; $\epsilon_0 = 2\sqrt{2}e^2Z^{7/3}/(0,885a_b)$; $p = 1,309$; $a_b = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см; e — заряд электрона; Z — заряд атомного ядра; N_0 — плотность атомов мишени.

Используя выражения (8), (12), легко убедиться, что в уравнение (11) искомое значение энергии входит в виде отношения $(E_{sf}^{(1)}/\epsilon_0)$, и его численное решение приводит к результату $E_{sf}^{(1)} \simeq 2,8\epsilon_0$.

Анализируя образование субкаскадов при дальнейшем замедлении первично выбитого атома (при $E < E_{sf}^{(1)}$), разделим соударения на две группы: с передачей атому мишени энергии, большей некоторого значения T_0 и меньшей этого значения. Сечение, характеризующее процессы первого типа (площадь кольца [1]), имеет вид (см. уравнение (4))

$$\Sigma_1(E', T_0) = \int_{T_0}^{E'/2} dT [\Sigma(E' \rightarrow E - T) + \Sigma(E' \rightarrow T)],$$

средний размер области повреждений, образованной выбитым атомом мишени при таком соударении, описывается выражением

$$R_1(E', T_0) = \frac{1}{\Sigma_1(E', T_0)} \int_{T_0}^{E'/2} dTr(T) [\Sigma(E' \rightarrow E' - T) + \Sigma(E' \rightarrow T)].$$

Из последних двух формул вытекает, что увеличение переданной энергии T_0 приводит к уменьшению сечения и соответствующему росту длины свободного пробега $l_1 = 1/\Sigma_1$, причем $l_1 \rightarrow \infty$ при $T_0 \rightarrow (E'/2)$. В то же время $R(E', T_0)$ при $T_0 \rightarrow (E'/2)$ остается конечной величиной. Отсюда следует, что всегда (при любой энергии первично выбитого атома) можно подобрать такое значение T_0 , начиная с которого области повреждений будут разделены расстоянием l_1 , большим их характерного размера R_1 , т.е. образуется субкаскад. Эта минимальная переданная энергия находится из решения уравнения

$$\int_{T_0}^{E'/2} dTr(T) [\Sigma(E' \rightarrow E' - T) + \Sigma(E' \rightarrow T)] = 1. \quad (13)$$

Уравнение (13) определяет T_0 как функцию от E' , т.е. $T_0(E')$. Его решение определялось численно в виде $T_0 = \alpha(E')E'$. Расчеты показали, что с уменьшением энергии первично выбитого атома α возрастает. Так, при изменении E' от ϵ_0 до $0,01\epsilon_0$ α увеличивается от 0,01 до 0,17.

Из изложенного следует, что при уменьшении энергии первично выбитого атома сечение $\Sigma_1(E') = \Sigma_1(E', T_0(E'))$ убывает и становится малым по сравнению с полным сечением $\Sigma(E')$. Поэтому процесс замедления будет происходить, в основном, в результате последовательности соударений второго типа с переданной энергией, меньшей $T_0(E')$, прерываемой столкновениями первого типа, приводящими к разделению областей повреждения. В таком случае минимальную граничную энергию образования субкаскадов E_{sf} можно определить следующим способом: она должна являться минимальной энергией первично выбитого атома, начиная с которой он испытает при замедлении по крайней мере одно соударение первого типа (с переданной энергией, большей $T_0(E')$).

Для определения E_{sf} рассмотрим замедление первично выбитого атома, характеризующееся соударениями с сечением рассеяния $\Sigma_2(E') = \Sigma(E') - \Sigma_1[E', T_0(E')]$ (процессы второго типа) и сечением поглощения $\Sigma_1[E', T_0(E')]$ (процессы первого

типа), и найдем их функцию распределения по энергии. Поскольку средние потери энергии при таких соударениях малы, для ее определения можно воспользоваться приближением непрерывных потерь. В этом приближении функция распределения замедляющихся первично выбитых атомов, испущенных моноэнергетическим источником энергией E_0 , нормированным на единицу, имеет вид [4]

$$\Phi(E) = \frac{1}{(dE/dx)_2} G(E_0, E),$$

где $\Phi(E) = \nu f(E)$ — поток; $(dE/dx)_2$ — тормозная способность вещества для соударений с передачей энергии, меньшей $T_0(E)$:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_2 = \int_0^{T_0(E)} dT T [\Sigma(E \rightarrow E - T) + \Sigma(E \rightarrow T)],$$

функция $G(E_0, E)$ имеет вид

$$G(E_0, E) = \exp \left[- \int_E^{E_0} dE' \frac{\Sigma_2(E')}{(dE/dx)_2} \frac{\Sigma_1(E')}{\Sigma(E')} \right].$$

Функция $G(E_0, E)$ представляет собой вероятность движущимся первично выбитым атомом избежать поглощения при замедлении от энергии E_0 до энергии E [4].

В анализе пренебрегалось энергией связи атомов в узлах решетки, т.е. полагалось $\epsilon_d = 0$. Такое приближение справедливо, если найденная из уравнения (13) переданная энергия удовлетворяет условию $T_0(E) = \alpha(E)E \gg \epsilon_d$. Поэтому в качестве начальной энергии при определении E_{sf} положим $E_m \simeq 50\epsilon_d \simeq 1$ кэВ. E_{sf} определим из условия

$$G(E_{sf}, E_m) = 0,01. \quad (14)$$

Таким образом, нижней границей образования субкаскадов будем считать энергию, начиная с которой при замедлении до E_m первично выбитый атом испытает соударение первого типа с вероятностью 0,99.

Используя дифференциальное сечение (12), легко убедиться, что искомое решение уравнения (14) зависит лишь от отношения (E_{sf}/ϵ_0) , т.е. нижняя энергетическая граница образования субкаскадов описывается выражением

$$E_{sf} = \beta \epsilon_0, \quad (15)$$

где β — одна и та же постоянная для любого материала, состоящего из одинаковых атомов.

Результат (15) достаточно очевиден, поскольку ϵ_0 является единственным характерным значением энергии, входящим в уравнение (12). Однако сам способ вычисления пороговой энергии образования субкаскадов может быть использован и для анализа других потенциалов межатомного взаимодействия. В настоящей работе он реализуется для потенциала Томаса—Ферми (12), что приводит к простому выражению (15), позволяет вычислить постоянную β и сопоставить результат с экспериментом.

Численные расчеты, проведенные по формуле (14), дали $\beta \simeq 1,55 \cdot 10^{-2}$. Для меди, используя уравнение (15), получим $E_{sf} \simeq 3,47$ кэВ, что по порядку величины согласуется с $E_{sf} \simeq 10$ кэВ, найденным в исследовании [2] при сопоставлении результатов расчетов с экспериментом. Отметим, что увеличение функции $G(E_{sf}, E_m)$ в уравнении (14) в 10 раз уменьшает E_{sf} лишь в 1,8 раза.

Отличие представленного результата от аналогичного из работы [2] может объясняться приближенным характером оценок. Так, для сечения $\Sigma_1(E, T_0(E))$ в расчетах использовалась переданная энергия, найденная из уравнения (13). Однако при этом значении $T_0(E)$ $l_1 = R_1$ и в расчетах нужно использовать большую переданную энергию, что, очевидно, приведет к уменьшению Σ_1 и росту E_{sf} .

Несмотря на расхождение, следует обратить внимание на следующее важное обстоятельство. Поскольку постоянная β не зависит от параметров материала, то ее значение можно уточнить, используя данные единственного эксперимента. Так, полагая для меди $E_{sf} \approx 10$ кэВ [1, 2], найдем, что $\beta \approx 4,46 \cdot 10^{-2}$.

Таким образом, из представленных результатов вытекает, что при замедлении первично выбитого атома до энергии $E = E_{sf}^{(1)}$ субкаскады образуются при каждом отдельном соударении. При дальнейшем замедлении (в области энергии $E < E_{sf}^{(1)}$) образование субкаскадов происходит лишь при соударениях, в которых энергия, переданная атому мишени, превосходит $T_0(E)$ (см. уравнение (13)). В этом случае длина свободного пробега первично выбитого атома становится больше характерного размера области повреждений, образованной выбитым атомом мишени.

Нижнюю границу энергии образования субкаскадов для любого материала, состоящего из одинаковых атомов, можно представить в универсальном виде (см. уравнение (15)), откуда вытекает, что ее значение зависит лишь от заряда ядра:

$$E_{sf} = \epsilon_s Z^{7/3}. \quad (16)$$

Воспользовавшись согласованным с экспериментом $\beta \approx 4,46 \cdot 10^{-2}$ и выражением для ϵ_0 , получим, что $\epsilon_s \approx 3,88$ эВ. Если при определении E_{sf} по формуле (16) получим значение, меньшее 1 кэВ, то можно полагать, что субкаскады образуются во всем энергетическом интервале.

Работа выполнена в рамках международного проекта МНТЦ № 295. Авторы выражают благодарность за поддержку при проведении этих исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sato Y., Kojima S., Yoshiie T., Kiritani M. Criterion of subcascade formation in metals from atomic collision calculation. — J. Nucl. Mater., 1991, v. 179—181, p. 901.
2. Sato Y., Yoshiie T., Kiritani M. Binary collision calculation of subcascade structure and its correspondence to observed subcascade defects in 14 MeV neutron irradiated copper. — Ibid., 1992, v. 191—194, p. 1101.
3. Ryazanov A.I., Metelkin E.V. Concerning the theory of radiation cascades of atomic collisions in a solid with an arbitrary interatomic interaction potential. — Rad. Eff., 1980, v. 52, p. 15.
4. Исаков А.И., Казарновский М.В., Медведев Ю.А., Метелкин Е.В. Нестационарное замедление нейтронов. Основные закономерности и некоторые приложения. М.: Наука, 1984.

Поступила в Редакцию 11.06.97

УДК 541.15:541.127:621.039

ПОВЕДЕНИЕ АЗОТИСТО-ВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Белова Е.В., Егоров Г.Ф. (Ин-т электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН)

Азотисто-водородная кислота (HN_3) образуется при химическом или радиационно-химическом разложении гидразина в водных растворах HNO_3 [1]. Азотно-кислые растворы гидразиннитрата применяются на отдельных операциях экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива и высокоактивных отходов. Так, техноло-