

Белорусский государственный университет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета
Белгосуниверситета

_____ (Д.В. Свиридов)

(дата утверждения)

Регистрационный № УД- __ /уч.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА

Учебная программа для специальности
1-31 05 01 Химия (по направлениям)
31 05 01-01 научно-производственная деятельность
специализация 1-31 05 01-01 13 (Радиохимия)

2011 г.

СОСТАВИТЕЛЬ:

В.И. Гергалов, доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент.

РЕЦЕНЗЕНТ:

Отдел радиометрических измерений Белорусского государственного института метрологии:
В.И. Макаревич, начальник отдела радиометрических измерений

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой радиационной химии и химико-фармацевтических технологий Белорусского государственного университета (протокол № 3 от 10.10.2011);

Учебно-методической комиссией химического факультета Белгосуниверситета

(дата, номер протокола)

Председатель:

(_____) (Е.И. Василевская)

Ответственный за редакцию: В.И. Гергалов

Ответственный за выпуск: В.И. Гергалов

УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА
курса «Радиационная химия твёрдых тел»

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Дисциплина «**Радиационная химия твёрдых тел**» представляет собой один из важных разделов радиационной химии. Курс читается для специалистов, готовящихся для работы в области ядерной энергетики, и обеспечивает понимание последствий действия излучения на топливные элементы и конструкционные материалы ядерных реакторов. Предметом этого раздела является область, пограничная между ядерной физикой, радиационной химией, химией твердого тела и радиационным материаловедением. Курс обеспечивает понимание сути процессов, вызывающих изменение электрических, электромагнитных, тепловых и механических свойств конструкционных материалов, раскрывает причины наблюдаемых изменений, специфику и законы накопления дефектов, рассматривает энергетику процессов, закладывает основы понимания последствий, наблюдаемых явлений.

В курсе рассматриваются современные представления об особенностях радиационно-химических реакций в кристаллах, стекловидных телах, керамике, металлах и сплавах, полупроводниках и диэлектриках, достоинства и недостатки тех или иных материалов. При чтении курса, обращается внимание на требования, предъявляемые к тем или иным материалам, в зависимости от специфики их работы.

Важная роль принадлежит оценке особенностей воздействия на твердое тело различных видов ионизирующих излучений. Затрагиваются вопросы технологии подготовки топлива, условия, позволяющие свести к минимуму размерную неустойчивость используемых материалов

Наконец, при чтении курса, обращается внимание на химические последствия облучения твердотельных органических материалов.

Определенное внимание уделяется рассмотрению воздействия ионизирующих излучений на соли кислородных и безкислородных кислот, и специфике радиационной коррозии.

Получаемая в данном курсе информация закладывает основы осознанного понимания не только материала курса «Радиационная химия», но и других специальных курсов, таких как, «Взаимодействие излучений с веществом», «Источники ионизирующих излучений», «Радиационная полимеризация и модификация материалов» и др.

Задачи курса:

- дать представление о предмете и содержании радиационной химии твёрдых тел;
- раскрыть особенности действия ионизирующих излучений на структуру твердых материалов и обусловленные этим физико-химические, электрические, электромагнитные, механические и другие свойства вещества;
- пояснить подходы, обеспечивающие безопасную эксплуатацию конструкционных и топливных материалов ядерной энергетики;
- ознакомить учащихся со свойствами и спецификой поведения в условиях облучения твердотельных материалов, причинами возникновения и видами дефектов, общими закономерностями их возникновения, вопросами практического использования и управления свойствами;
- обратить внимание на химические последствия и механизм наблюдаемых явлений;

В результате изучения дисциплины обучаемый должен знать:

- природу дефектов, возникающих в кристаллических и стеклообразных телах при действии различных видов ионизирующих излучений и обусловленные этими дефектами изменения;
- механизм, физические и химические последствия разнообразных воздействий;
- методы оценки концентрации возникающих дефектов;
- отличия в характере и уровне воздействия различных видов излучений;
- возможные пути использования или устранения наблюдаемых изменений;

Обучаемый должен понимать, что:

- в основе безопасной работы с делящимися и конструкционными материалами, применяемыми в ядерной энергетике, лежит глубокое понимание законов взаимодействия этих материалов с ионизирующими излучениями и продуктами радиоактивного распада;
- безопасная работа с β - и γ - излучениями с одной стороны, и потоками нейтронов или тяжелых заряженных частиц, с другой, при использовании одинаковых материалов, требует различных подходов;
- использование различных комбинаций одних и тех же материалов в условиях ядерного реактора выдвигает дополнительные требования, которые находятся в прямой зависимости от специфики их работы и требуют разных подходов и приемов организации безопасной работы;
- параметры природной среды могут существенно влиять на эксплуатационные свойства изделий, выполненных из твердых материалов.

Обучаемый должен уметь:

- проводить количественную оценку концентрации различных типов дефектов, возникающих в твердых телах;
- математически описать взаимосвязь между свободной энергией Гиббса и числом дефектов, возникших в кристаллической решетке;
- оценить реальное и потенциальное влияние излучения на механические свойства облученных элементов;
- прогнозировать возможное изменение тепловых, электромагнитных, электрических и других свойств твердых материалов, связанных с использованием мощных источников ионизирующих излучений;
- оценить возможность возникновения тех или иных дефектов в зависимости от типа и мощности излучения.

Программа устанавливает объем подлежащего изучению материала и определяет уровень подготовки обучаемого, достаточный для понимания и успешного усвоения дисциплины.

Преподавание курса предусматривает проведение лекций, практических и семинарских занятий, а также самостоятельную работу студентов.

Контроль самостоятельной работы студентов осуществляется в ходе текущего и итогового контроля знаний, в форме устного опроса, в форме коллоквиумов, в форме письменных контрольных работ. Для контроля используются индивидуальные задания. Для общей оценки усвоения учебного материала рекомендуется использовать рейтинговые системы оценки.

Объем аудиторных занятий по дисциплине 36 часов, в том числе: 20 часов лекций, 10 часов семинарских и практических занятий, 6 часов КСР.

При реализации учебной программы допускается изменение последовательности изучения, а также перенесение отдельных вопросов программы на практические занятия или на самостоятельное изучение без нарушения целостности курса.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел I. Введение. Место радиационной химии твердого тела в общей системе знаний об особенностях и последствиях действия ионизирующих излучений на вещество. Основные отличия и особенности действия излучения на твердое тело, по сравнению с действием на газы и жидкости.

1.1. Дефекты кристаллической решетки.

Природа дефектов, образованных в кристаллических телах под действием излучения. Кристаллографические структурные дефекты и повреждения химической природы. Дефекты, связанные со смещением атомов, и дефекты, связанные с изменением электронных конфигураций. Электронные явления в кристаллах и переохлажденных жидкостях.

Полосы проводимости. Фотопроводимость. Электронно-дырочная проводимость. Нарушения, обусловленные наличием посторонних атомов, отсутствием одного из атомов решетки, смещением одного из атомов в межатомные промежутки или наличием других нерегулярностей. Термолюминесценция. Радиационное потемнение стекол. Изменения, связанные с действием температуры. Зависимость предельного потемнения стеклянных пластинок от их толщины.

Изменения кристаллической решетки под действием ионизирующего излучения: вакансии, внедрения, чужеродные примесные атомы. Влияние на образование дефектов решетки типа облучающих частиц и сечения реакций. Специфика термализации нейтронов различных энергий. Влияние структуры кристаллической решетки на механические, термические, электрические и магнитные свойства облучаемого вещества. Действие на технологические свойства (потеря прочности на растяжение, увеличение объема, потеря эластичности, изменение жесткости, увеличение предела текучести, уменьшение прочности на сжатие, уменьшение теплопроводности и др.)

Процессы, обуславливающие внедрение в решетку чужеродных атомов (застревание потерявших скорость бомбардирующих частиц; радиоактивный распад; ядерные реакции; процесс деления). Дефекты Френкеля и дефекты Шоттки. Точечные дефекты (вакансии и атомы внедрения) и дислокации (объемные или линейные). Расчет числа дефектов Шоттки. Изменение энтропии и энергии кристалла, связанное с образованием дефектов Шоттки. Вычисление равновесной концентрации дефектов по Френкелю. Изменение энтропии и энергии кристалла, связанное с образованием дефектов Френкеля. Краевые и винтовые дислокации. Условия смещения (переползания) дислокаций.

Центры окраски. Природа центров окраски. Центры окраски в ионных кристаллах, изоляторах и полупроводниках. Механизм образования центров окраски. F -, F' -центры. Характеристики F -полос в щелочно-галогидных кристаллах. Природа центров окраски в более сложных ионных кристаллах, (нитраты, перхлораты и др.). Расчет числа центров окраски по уравнению Шмакулы, Пшибрама. Другие типы дефектов: V -, V_1 -, F_2 -, F_2^+ -, U -, M -, D - и др. центры окраски.

2. Основные механизмы радиационных повреждений в твердых телах.

Временная характеристика процессов. Среднее число смещений N , вызываемых быстрыми нейтронами. Энергия, затрачиваемая на атомное смещение. Максимальная

энергия первично смещенного атома. Расчет числа смещений. Облучение твердых тел тяжелыми заряженными частицами (α -частицы, протоны и др.). Средняя энергия, передаваемая первичному смещенному атому и её оценка. Среднее число вторичных атомов, выбитых первичным атомом из узлов решетки. Облучение твердых тел электронами и γ -квантами. Смещение атомов, вызванное действием высокоэнергетических электронов ($\sim 1\text{—}2\text{ Мэв}$) или γ -излучения ($>1\text{ Мэв}$). Действие продуктов деления и ядер отдачи. Другие механизмы образования радиационных повреждений в твердых телах. Парные дефекты, вызванные действием β -излучения. Основные типы процессов, приводящих к резкому локальному повышению температуры. Локальное выделение тепла («тепловой спайк» и «электронный спайк»).

Конверсия энергии электронного возбуждения в колебания решетки. Многократная ионизация. Механизм Варли. Образование возбужденных молекулярных ионов. Общая картина механизмов радиационных повреждений твердого тела.

2.1. Характеристики твердых тел, чувствительные к повреждающему действию радиации. Изменение физических, тепловых, электромагнитных, электрических и механических свойств. Общее нарушение сил кристаллического поля и обусловленное этими нарушениями изменение плотности. Химические изменения. Измельчение образцов, увеличение твердости и предела текучести.

Изменение тепловых свойств: снижение теплопроводности вследствие рассеяния фононов на дефектах; запасание энергии в виде дефектов кристаллической решетки и возможные последствия вследствие её внезапного выделения (авария в Уиндскейле, Англия). Тепловой отжиг.

Изменение электромагнитных свойств, вызванное изменением электрического потенциала, увеличение электрического сопротивления, образование свободных радикалов и сольватированных электронов в стекловидной матрице

Влияние облучения на электрические свойства твердых тел. Фотопроводимость. Методы оценки фотопроводимости. Химическое неорганических веществ. Изменение дифракции, обусловленное общими искажениями взаимных ориентаций плоскостей решетки. Изменения поверхностных свойств, растворимости, сдвиг точки плавления и др.

Влияние на характер распределения продуктов радиолиза и глубину радиационно-химического разложения неорганических и органических твердых веществ, кристаллографических параметров решетки. Примеры, свидетельствующие о влиянии фазовых переходов на поведение вещества, подвергнутого облучению ионизирующей радиацией.

Основные механизмы переноса энергии. Влияние на перенос энергии электронных состояний. Перенос энергии посредством миграции экситонов. Значение экситонного переноса энергии. Определение энергии экситонов из спектров поглощения твердого тела. Влияние на процессы миграции примесей.

2.2. Радиационные эффекты в твердых органических соединениях. Образование радикалов, новых стабильных молекул, захваченных в ловушки электронов, образование дырок, различных возбужденных состояний, атомов внедрения и т. д. Влияние на выходы радикалов величины поглощенной дозы, наличия кратных сопряженных связей, положения низшего возбужденного состояния, температуры и др. Методы, используемые для изучения этих явлений.

Исследование радиационных эффектов в органических стеклах.

2.3. Радиационные эффекты в твердых неорганических соединениях. Связь между выходом продуктов радиолиза и температурой облучения. Эффект клетки. Влияние ЛПЭ.

Радиолиз нитратов, перхлоратов, броматов, хлоратов. Продукты радиолиза нитратов натрия, калия, рубидия, цезия, бария, свинца, серебра. Кинетическая схема радиолиза. Центры окраски в нитратах. Данные ЭПР-спектроскопии. Влияние давления и температуры.

Радиолиз перхлоратов. Продукты радиолиза перхлоратов щелочных и щелочно-земельных металлов. Общий характер изменений выходов продуктов радиолиза, связанных с изменением температуры. Данные ЭПР-спектроскопии. Влияние давления. Кинетика радиолиза.

Радиолиз броматов щелочных и щелочноземельных металлов. Общий характер изменений выходов продуктов радиолиза, связанных с изменением температуры. Данные ЭПР-спектроскопии. Влияние давления. Кинетика радиолиза.

Радиолиз сульфатов железа, никеля, кобальта, хрома, меди, цинка, марганца. Предположительно механизм радиолиза

Радиолиз хлоратов калия и натрия. Продукты радиолиза. Влияние температуры. Механизм радиолиза.

Радиолиз щелочных галоидов. Образование молекулярных частиц и ионов. Важнейшие реакции.

Радиолиз азидов. Важнейшие продукты радиолиза. Действие на азиды УФ-излучения.

Радиолиз гетерогенных систем. Влияние дефектов, возникающих в твердом теле, на перенос энергии. Общие выводы о процессах в гетерогенных системах.

3. Радиационная полимеризация. Общие замечания о природе и основных свойствах полимеров. Цепные (тефлон и полиэтилен, целлюлоза, каучуки) и трехмерные (фенолформальдегидные и мочевино-формальдегидные смолы, вулканизированный каучук) полимеры. Типичная кривая зависимости относительной деформации от напряжения для полимера. Термохимические кривые. Изменение ударной прочности. Электрические свойства полимеров (диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность, диэлектрические потери, удельная электропроводность). Молекулярный вес Среднечисленный молекулярный вес и среднечисленная степень полимеризации. Средневесовой молекулярный вес M_w и средневесовая степень полимеризации SP_w . Изменения агрегатного состояния полимеров. Кристалличность и ориентация молекул в полимерных образцах. Упаковка полимерных молекул в образце. Стереоспецифическая полимеризация. Атактические, изотактические и синдиотактические полимеры. Полимеризация и сополимеризация. Основные стадии процесса полимеризации. Отличия между ионной и радикальной полимеризацией. Способы проведения полимеризации. Кинетика радиационно-инициируемой полимеризации. Механизмы полимеризации в твердой фазе: Влияние добавок. Преимущества радиационно - стимулированной полимеризации. Деструктурирующие и сшивающиеся полимеры. Важнейшие эффекты, наблюдаемые при облучении полимеров (конденсация и разрыв связей, газовыделение, образование двойных связей, окисление, возникновение центров окраски и т.д. Действие излучений на полиэтилен и полиметилметакрилат, как пример действия на сшивающийся и деструктурирующий полимеры.

4. Влияние радиоактивного излучения на коррозию металлов в различных условиях их эксплуатации. Рост требований к коррозионной устойчивости объектов атомной промышленности. Причины, по которым даже незначительное количество продуктов коррозии может привести к серьезным нарушениям технологических процессов.

Искажения кристаллической решетки, обусловленные упругими столкновениями атомов с элементарными частицами. Условия для адиабатического передвижения атома с его нормального места в решетке в междуузлии и последующего образования вторичных атомов отдачи. Условия, необходимые для возбуждения или *ионизации* атомов и молекул вещества. Превращения заряженных частиц в нейтральные, в случае облучения среды, содержащей ионы. Распределение затрат энергии излучения на упругие столкновения и на возбуждение и ионизацию.

Энергия (в эв) первично выбитых атомов, образующихся при бомбардировке различных элементов нейтронами с энергией 1 Мэв. Среднее число смещенных атомов в единице объема металла при бомбардировке тяжелыми частицами. «Зоны смещения» Бринкмана.

Гипотеза «тепловых пиков» и связанные с этим необратимые пластические деформации, вызывающие процессы разупорядочения и деформацию кристаллической решетки. Изменение эффектов действия излучения на металлы при повышении температуры. Рост электросопротивления металлов для упорядоченных сплавов и снижение для неупорядоченных. Специфика влияния быстрых нейтронов на электро-сопротивление разупорядоченного и упорядоченного сплава. Ускоряющее влияние излучения на процессы диффузии в металлических системах.

Фазовые превращения под воздействием излучения. Действие излучения на коррозионную среду.

4.1. Влияние ионизирующего излучения на свойства ядерного топлива и конструкционные материалы. Аллотропические формы урана и их изменения в условиях эксплуатации. Газовое распухание урана (свеллинг). Формы разрушения матрицы, вызванные свеллингом. Изменения в материале, не имеющем текстуры. Факторы, влияющие на величину распухания. Требования к зернистости материалов и размерам зерна. Увеличение скорости ползучести урана под действием облучения. Изменение механических и физических свойств урана. Изменение твердости, хрупкости, теплопроводности, удельного электросопротивления и коррозионной стойкости. Размерная нестабильность. Рост урана под облучением. Влияние размера α -зерна и преимущественной ориентации на радиационный рост урана. Механизм изменения размеров урана под действием нейтронного облучения. Влияние чистоты металла, величины интегрального потока, температуры образца во время облучения, преимущественной ориентации и т. п. Влияние на кинетику β - α -превращения некоторых видов добавок. Радиационное распухание урана. Отжиг дефектов. Влияние температуры и длительности отжига на степень восстановления.

Образование микроскопических трещин, вызывающих снижение предела прочности облученного урана и приводящих к невозможности восстановления пластичности при отжиге.

Использование сплавов и соединений урана с неметаллами. Легирование урана хромом, молибденом, ниобием, рутением, титаном, ванадием и цирконием. Роль легирующих добавок. Керамическое ядерное горючее. Группы керамических материалов.

Окисные топливные материалы (UO_2 , PuO_2 , ThO_2) и их смеси, с другими оксидами (CeO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , BeO , ZrO_2 , SiO_2 , MgO и др.). Образование дефектов, не свойственных металлическому топливу. Поведение оксидов при температурах, близких к точке плавления. Специфика аккумуляции продуктов деления и особенности миграции газообразных продуктов деления. Общая информация о топливных элементах на основе тория, плутония и их сплавов.

5. Воздействие ионизирующих излучений на интегральные микросхемы.

Характеристика радиационных эффектов, вызывающих отказы радиоэлектронной аппаратуры (РЭА). Действие на РЭА естественных и искусственных радиационных сред. Дозовые и интегральные эффекты, вызванные упругими и неупругими взаимодействиями.

Проявление эффектов в аналоговых и цифровых микросхемах. Радиационная стойкость изделий. Критерии радиационной стойкости микросхем. Граничные значения, в пределах которых допустимы изменения при воздействии ИИ. Особенности действия нейтронов. Изменения, обусловленные ростом энергии бомбардирующих нейтронов. Микро- и макроэффекты. Действие на микросхемы заряженных частиц. Изменение характера взаимодействия с изменением энергии частиц. Действие γ - и рентгеновского излучения. Затраты энергии первичного излучения на образование заряженных частиц и на энергию вторичного фотонного излучения. Основные виды радиационных эффектов в микросхемах. Специфические механизмы дефектообразования в микросхемах (образование глубоких уровней в запрещенной зоне кремния). Увеличение удельного объемного сопротивления полупроводниковых материалов. Деградация электрических параметров биполярных транзисторов в составе микросхем. Способы повышения радиационной стойкости дискретных или интегральных транзисторов за счет уменьшения времени жизни неосновных носителей в тонкой базе за счет легирования золотом.

6. Практическое использование достижений радиационной химии твердого тела.

Применение достижений радиационной химии твердого тела, основанное на эффектах, связанных с действием на живые клетки, в т.ч. стерилизация, дезинсекция, радиационная обработка семян и продуктов питания, воздействие на злокачественные опухоли и др.

Направление - радиационной обработки материалов, которое основано на явлении изменения под воздействием радиации физико-химических свойств веществ. Особенности, возможности и преимущества радиационной технологической обработки материалов. Эффект «памяти» и его использование для герметизации изделий и упаковки. Радиационное отверждение покрытий на дереве и металле потоком ускоренных электронов. Отверждение типографской краски на бумажных денежных банкнотах. Обработка хлопчатобумажных тканей. Облагораживание драгоценных камней. Литография и получение изделий электронной техники. Легирование материалов. Создания тонких слоев вещества с разнообразными наперед заданными свойствами. Ионная имплантация в электронике. Получение полупроводников. Легирование за счет ядерных процессов. Радиационно-стимулированная диффузия. Вакуумное напыление тонких пленок и др.

Литература:

1. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. Пер. с англ. Атомиздат, 1974.- 416 с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Гостехиздат, 1957.- 524 с.
3. Реакторное материаловедение. Под. ред. д.т.н. Скорова Д.И. М.: Атомиздат 1968,- 386 с.
4. Радиационная полимеризация. Учебное пособие. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. - 145 с.
5. Загорец П.А., Мышкин В. Е. Радиационная химия полимеров. Образование полимеров под действием ионизирующего излучения.- М: РХТУ, 1987. - 72 с.
6. Радиационная химия полимеров. Под ред. В.Л.Карпова, - М.:Наука, 1966.- 408 с.
7. Владимирова В.И.Физика ядерных реакторов. Практические задачи по их эксплуатации.М.: Либроком., 2008.- 480 с.
8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.- 448 с.

9. Коршунов Ф.П., Богатырев Ю.В., Вавилов В.А. Воздействие радиации на интегральные микросхемы. Под ред. Е. А. Ладыгина. - М.: Сов. Радио, 1980. - 224 с.
10. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. М.: Физматлит, 2003.- 780 с.

Примерная тематика семинаров

- 1. Дефекты кристаллической решетки и механизм их образования в условиях облучения.**
- 2. Действие радиоактивных излучений на неорганические твердотельные материалы.**
- 3. Действие радиоактивных соединений на твердофазные органические соединения. Процессы полимеризации и сополимеризации.**
- 4. Влияние радиоактивного излучения на коррозию металлов, свойства ядерного топлива и конструкционные материалы.**
- 5. Практическое использование достижений радиационной химии твердого тела.**