

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **63, №1, 2010** Химический журнал Армении

УДК 54 – 148 + 541.15

**НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, ПОДВЕРГ-
НУТЫХ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОВАКУУМНОЙ
ОБРАБОТКИ**

К. М. ТАМАРЯН,^а А. М. АРУСТАМЯН^б и Г. А. КАЗАРЯН^а

^аВанадзорский государственный педагогический институт

Армения, Ванадзор, ул. Тиграна Меца, 36

Факс: (374-322) 4-18-56. E-mail: kristina2211@list.ru

^бИнститут химической физики им А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения

Армения, 0014(Ереван, ул. П.Севака, 5/2

Факс: (374-10) 29-73-09. E-mail: armarustam@gmail.com

Поступило 23 XII 2009

Исследовано влияние малых доз гамма-облучения на некоторые характеристики неорганических оксидов (TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO , Cr_2O_3 , SiO_2 , CuO , MnO_2 , каолин) без предварительной термовакuumной обработки. Используя ферросульфатную дозиметрическую систему, были рассчитаны коэффициенты и дозы поглощения для всех изученных образцов. На основе коэффициентов поглощения, определенных впервые, удалось подтвердить справедливость объяснения ранее полученных экспериментальных результатов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 13.

Известно, что при воздействии ионизирующего излучения на твердые тела возникают различного рода дефекты. Как и в случае газов и жидкостей, главными первичными процессами при облучении твердых тел являются возбуждение и ионизация. Однако имеется существенное отличие. При действии ионизирующего излучения на твердые тела важную роль во многих случаях играют также нарушения структуры или образование дефектов. Возникновение дефектов оказывает значительное влияние на физические и физико-химические свойства облученных твердых тел.

В металлах и стехиометрических полупроводниках образовавшиеся неравновесные электроны и дырки после прекращения облучения обычно очень быстро рекомбинируют. В оксидах же, обладающих различными нарушениями кристаллической решетки, неравновесные электроны и дырки захватываются дефектами, образуя активные центры, сохраняющие-

ся долго и после прекращения облучения. Известно также, что указанные оксиды находятся в поле зрения научных исследований в качестве каталитических систем [1-5]. В частности, облученные оксиды без предварительной термовакuumной обработки нашли свое применение в качестве наполнителей для получения стойких полимерных систем [6,7].

Следует отметить, что использование оксидов без предварительной термовакuumной обработки преследует цель уменьшить число трудоемких процессов в подготовке наполнителей к применению.

В настоящей работе изучено влияние малых доз гамма-облучения на вышеприведенные оксиды без предварительной термовакuumной обработки с целью изыскания возможности расчета коэффициентов и доз поглощения. Использованы методы парамагнитного резонанса (ЭПР) [5,8] и рентгеноструктурного анализа с целью получения прямых данных для подтверждения собственных результатов, представленных в [9].

Методика эксперимента

Облучению подвергались неорганические оксиды (TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO , Cr_2O_3 , SiO_2 , CuO , MnO_2 , каолин) без предварительной термовакuumной обработки в бумажных или полиэтиленовых пакетах при комнатной температуре в воздушной среде на источнике γ -облучения Co^{60} с интенсивностью 0,28 Гр/с. Для обеспечения равномерного облучения образцов толщина слоя порошка составляла примерно 1 см. Область исследованных доз облучения лежала в интервале 50-500 Гр. В настоящей работе была применена ферросульфатная дозиметрическая система, представляющая собой $(1 \div 5) \cdot 10^{-3}$ М раствор сернокислого закисного железа в 0.4М H_2SO_4 , содержащий 10^{-3} моль/л NaCl . При действии ионизирующего излучения на этот раствор двухвалентное железо окисляется в трехвалентное. Концентрация последнего и служила мерой поглощенной дозы облучения.

Величину дозы, поглощенной дозиметрической системой(рассчитывают исходя из степени химического превращения и значения G этого превращения [10]. Если в результате облучения системы происходит образование или разложение какого-либо соединения, то формула для расчета дозы имеет следующий вид:

$$D = \frac{6.024 \times 10^{22} \times c}{G \times \rho} \text{ эв/г}$$

или

$$D = \frac{9.64 \times 10^8 \times c}{G \times \rho} \text{ рад},$$

где D - доза (эВ/г или рад); c - концентрация продукта (моль/л); G - радиационно-химический выход; ρ - плотность системы (г/см³).

Соотношение между поглощенной в каком-либо объеме и начальной энергиями излучения выражается формулой:

$$E = E_0 (\mu_a / \rho) m,$$

где m - масса, г/см², μ_a / ρ - массовый коэффициент поглощения, который представляет собой сумму коэффициентов фотоэффекта, комптоновского эффекта и эффекта образования пар.

Исходя из этого поглощенную дозу для исследуемой системы можно рассчитать из величины поглощенной дозы для дозиметрической системы на основе следующего выражения:

$$D_{\text{сист.}} = \frac{(\mu_a / \rho)_{\text{сист.}}}{(\mu_a / \rho)_{\text{дозиметр.}}} D_{\text{дозиметр.}},$$

где $D_{\text{сист.}}$ и $D_{\text{дозиметр.}}$ - поглощенные дозы для исследуемой и дозиметрической систем, соответственно (в одинаковых единицах); $(\mu_a / \rho)_{\text{сист.}}$ и $(\mu_a / \rho)_{\text{дозиметр.}}$ - массовые коэффициенты истинного поглощения для тех же систем.

Для сложных веществ массовые коэффициенты истинного поглощения рассчитываются из значений массовых коэффициентов истинного поглощения для элементов, составляющих данное вещество:

$$(\mu_a / \rho) = P_1 (\mu_a / \rho)_1 + P_2 (\mu_a / \rho)_2 + \dots$$

где $P_1, P_2, \dots$ (весовые доли элементов, входящих в состав вещества [11]).

Следует указать, что описанная выше дозиметрическая система находит широкое применение, поскольку она очень чувствительна и охватывает большой интервал, равный $10^{-3} - 10^8$ Гр [12].

Результаты и их обсуждение

По приведенной ниже формуле был рассчитан массовый коэффициент поглощения энергии дозиметрической системой $(\mu_a / \rho)_{\text{дозиметр.}}$:

$$(\mu_a / \rho)_{\text{дозим.}} = P_{H_2O} (\mu_a / \rho)_{H_2O} + P_{H_2SO_4} (\mu_a / \rho)_{H_2SO_4} + P_{FeSO_4} (\mu_a / \rho)_{FeSO_4} + P_{NaCl} (\mu_a / \rho)_{NaCl}.$$

Подставляя в уравнение массовые доли реагентов и массовые коэффициенты поглощенной энергии (по табличным данным [11]), получаем:

$$(\mu_a / \rho)_{\text{дозиметр}} = 0.0295026 \text{ см}^2/\text{г},$$

а поглощенная доза в системе может быть оценена по формуле:

$$D_{\text{сист.}} = \frac{(\mu_a / \rho)_{\text{сист.}}}{0.0295026} \cdot D_{\text{дозиметр.}}$$

В результате проведенных расчетов получили следующие значения коэффициентов поглощения исследуемых образцов, $\text{см}^2/\text{г}$:

$$\begin{aligned} (\mu_a / \rho)_{\text{ZnO}} &= 0.0248463; (\mu_a / \rho)_{\text{CuO}} = 0.024852; \\ (\mu_a / \rho)_{\text{MnO}_2} &= 0.0255197; (\mu_a / \rho)_{\text{TiO}_2} = 0.026054; \\ (\mu_a / \rho)_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 0.0261247; (\mu_a / \rho)_{\text{SiO}_2} = 0.0262323; \\ (\mu_a / \rho)_{\text{MgO}} &= 0.026444; (\mu_a / \rho)_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.0265852; \\ (\mu_a / \rho)_{\text{каолин}} &= 0.0266606. \end{aligned}$$

Расчеты коэффициентов поглощения исследуемых оксидов показали, что наименьший коэффициент поглощения имеет ZnO, а наибольший - каолин. Установлено также, что в порядке возрастания коэффициентов исследованные оксиды можно разложить в ряд:

$$\text{ZnO} < \text{CuO} < \text{MnO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{MgO} < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{каолин}.$$

В таблице представлены расчетные значения дозы поглощения для каждой системы в области 50-500 Гр.

Таблица

Расчетные значения дозы поглощения в области 50-500 Гр

Вещество	D _{дозиметр.} , Гр					
	50	100	150	200	300	500
ZnO	42.10866	84.21732	126.32598	168.30114	252.65196	421.0866
CuO	42.11832	84.23664	126.35496	168.47328	252.70992	421.1832
MnO ₂	43.249915	86.49983	129.74974	172.99966	259.49949	432.49915
TiO ₂	44.15543	88.31086	132.46629	176.62172	264.93258	441.5543
Al ₂ O ₃	44.27525	88.5505	132.82575	177.101	265.6515	442.7525
SiO ₂	44.457605	88.91521	133.37281	177.83042	266.74563	444.57605
MgO	44.816385	89.63277	134.44915	179.26554	268.89831	448.16385
Cr ₂ O ₃	45.05569	90.11138	135.16707	180.22276	270.33414	450.5569
каолин	45.183475	90.36695	135.55042	180.7339	271.10085	451.83475

Таким образом, настоящим исследованием определены поглощающая способность и доза γ -облучения для всех образцов в изученной области (50-500 Гр) доз.

Методом ЭПР были изучены свойства как исходных, так подвергнутых облучению образцов. Эксперименты показали идентичность ЭПР спектров независимо от доз облучения и природы оксидов.

Исследованы также структуры облученных оксидов методом рентгеноструктурного анализа на установке “ДРФ-2.0”. Как и в случае ЭПР исследований- рентгенограммы облученных и необлученных порошков полностью идентичны.

Данные настоящей работы дают дополнительную возможность объяснения экспериментальных результатов, представленных в [13], где проведено сравнение изменения вязкости суспензий γ — облученного каолина и ZnO в зависимости от дозы облучения. Следует подчеркнуть, что установленный в [13] факт экстремального падения вязкости суспензий облученного каолина, по сравнению с ZnO, находится в полном согласии с данными настоящей работы по коэффициентам поглощения, а именно- соответствует значению коэффициента поглощения в случае каолина.

В заключение следует отметить, что полученные в данной работе результаты приводят к следующим основным выводам: а) поглощенные дозы исследуемых систем при одинаковой дозиметрии и величины поглощенных доз облучения меняются в зависимости от природы оксида; б) установлен ряд активности в порядке возрастания коэффициентов поглощения изученных оксидов, не подвергнутых предварительной термовакуумной обработки; в) экстремальный характер падения вязкости суспензий каолина и ZnO приписан большему значению коэффициента поглощения в случае каолина.

**ԱՌԱՅ ՆԱԽԱՊԵՍ ԶԵՐՄԱՎԱԿՈՒՈՒՄՅՈՒՆ ՄՇԱԿՄԱՆ
ԳԱՄՄԱ-ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԵՆԹԱԴԿՎԱԾ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՈՐՈՇ
ԲՆՈՒԹԱԳՐԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐ**

Ք. Մ. ԹԱՄԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ և Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է փոքր դոզաներով զամմա-ճառագայթման ազդեցությունը առանց նախապես ջերմավակուումային մշակում անցած որոշ անօրգանական օքսիդների (TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO , Cr_2O_3 , SiO_2 , CuO , MnO_2 , կաոլին) վրա: Ֆերրոսուլֆատային դոզիմետրիական համակարգի հիման վրա հաշվվել են բոլոր հետազոտվող նմուշների կլանման գործակիցները և կլանված դոզաները: Շնորհիվ առաջին անգամ որոշված կլանման գործակիցների, հնարավոր եղավ հաստատել նախկինում ստացված փորձնական արդյունքների բացատրման ճշմարտացիությունը:

SOME PERFORMANCES OF THE INORGANIC OXIDES SUBJECTED TO GAMMA - IRRADIATION WITHOUT THERMOVACUUM TREATMENT

K. M. TAMARYAN,^a A. M. ARUSTAMYAN^b and H. A. KAZARYAN^a

^a State Pedagogical Institute

36 Tigran Mets str., Vanadzor, Armenia

Fax: (374-322) 4-18-56. E-mail: kristina2211@list.ru

^b A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2 P.Sevak str., Yerevan, 0014, Armenia

Fax: (374-10) 29-73-09. E-mail: armarustam@gmail.com

The influence of small doses of gamma irradiation on some inorganic oxides (TiO₂, Al₂O₃, MgO, ZnO, Cr₂O₃, SiO₂, CuO, MnO₂, kaoline) without previous thermovacuum treatment has been investigated. Using of ferrosulphuric dosimetric system the absorption coefficients and the absorbed doses for all investigated samples have been measured. For the first time on the basis of measured absorption coefficients it was possible to confirm the validity of explanation of the earlier obtained experimental results.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манучарова Л.А., Царукян С.В., Варданян И.А. // ДНАН РА(2009, т. 109, №3, с. 221.
- [2] Манучарова Л.А., Царукян С.В., Варданян И.А. // ДНАН РА(2007, т. 107, №3, с. 239.
- [3] Behnke W., Hollander W., Koch W., Nolting F., Zetzsch C. // *Atm. Envir.*, 1988, v. 22, p. 1113.
- [4] Behnke W., Nolting F., Zetzsch C. // *J. Aerosol Sci.*, 1987, v. 18, №1, p. 65.
- [5] Казанский В.Б. // *Кинетика и катализ*, 1978, т.19, вып. 2, с. 279.
- [6] Казарян Г.А., Баклачев Э.А., Дадаян А.А., Бейлерян Н.М. // Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Состояние, перспективы и проблемы развития полимерных клеев до 2000 года», Кировакан, 1984, с. 218.
- [7] Казарян Г.А., Баклачев Э.А., Ширинян А.А., Израелян С.Дж. // *Арм. хим. ж.*, 1981, т. 34, №11, с. 914.
- [8] Налбандян А.Б., Манташян А.А. *Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях*. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1970.
- [9] Тамарян К.М., Казарян Г.А. // Материалы Республиканской научной сессии, Армения, Гюмри, 2009, раздел 2, с. 248.
- [10] Пикаев А.К. *Современная радиационная химия*. М., Наука 1985, т. 1, с.288.
- [11] Вещенский И.В., Пикаев А.К. *Введение в радиационную химию*. М., Изд. АН СССР, 1963, с. 334.
- [12] Пикаев А.К. *Современная радиационная химия*. М., Наука, 1985, т. 2, с. 251.
- [13] Казарян Г.А., Баклачев Э.А., Бейлерян Н.М. // *ЖФХ*, 1981, т.55, №9, с. 2432.