

УДК 543.42+543.429.3

О.М. Поп¹, М.В. Стець¹, В.Т.Маслюк¹, В.М.Бузаш²

¹Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21

²Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: oksana_pop@i.ua

ЯДЕРНА ГАММА-СПЕКТРОМЕТРІЯ КАЛІЮ - 40 В ДОСЛІДЖЕННЯХ ТЕРМІЧНОГО ВПЛИВУ НА ЗРАЗКИ КЕРАМІКИ

Нами розглянуто динаміку вмісту К40 «незалежного» від ГАН рядів Th232, U235 та U238, який може бути використаний як свідок процесів термічної обробки. Встановлено, що крім збільшення значень $\Delta K = K_0 - K$ (ΔK – зменшення маси зразка; K_0 , K – стартова і кінцева його маси) спостерігається зменшення значень ΔK (збільшення маси зразка) внаслідок температурного впливу ($T^\circ = 300^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$). Аналіз залежностей вмісту К40 від значень температурної дози D ($D = T^\circ \cdot$ тривалість термічного впливу) та маси K вказує на кореляцію між вмістом К40 та зміною маси ΔK в зразкові.

Ключові слова: ядерна гамма-спектрометрія, термічний вплив, кераміка, калій 40.

Вступ

Основною стартовою проблемою в наших дослідженнях термічного впливу на вміст гамма-активних нуклідів (ГАН) в технологіях отримання зразків кераміки є пошук відповіді є чи нема реєстрованого методами прикладної ядерної гамма-спектрометрії (ПЯГС) ефекту цього впливу. Нами не виключалось, що дослідження термічного впливу на вміст ГАН в технологіях отримання зразків кераміки, можливо, треба виконувати в двох напрямках: дослідження зміни маси зразків під дією цього впливу та дослідження динаміки вмісту ГАН.

Найбільш очевидною і очікуваною є зменшення (втрата) маси зразка під час термічного впливу ($300^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$) за рахунок втрати сорбованої та гідратної води, а також газів, що знаходяться в зразкові. Можливі і інші джерела втрат.

Зміна маси K зразка, до якої належать і маси ГАН, є функцією термічного впливу: функцією температурної дози D : добутку «температура T° · тривалість впливу (випікання)». Однак динаміка вмісту ГАН може бути безпосередньо спричинена дією термічного впливу, тобто теж є функцією

доз D . Важливим є вибір величин, що характеризують ці зміни.

Ці питання (проблеми), які на початку дослідження є гіпотезами, зокрема масштаб цих можливих ефектів термічного впливу, реалізований в лабораторних умовах, ми хочемо деякою мірою прояснити.

В цьому напрямку було здійснено підготовку зразків. В якості ГАН, як об'єкта дослідження, був вибраний К40.

Експеримент

Зразки. Зразки кераміки (виготовлені з промислової глини Ужгородського цегольняного заводу) були однакової (попередньо зволоженої) стартової маси K_0 , діаметром 10 см та двох товщин d – 3 мм та 10 мм. Випікання зразків здійснювалось в двох режимах : режим О – у газовій духовій печі (не герметичний об'єм; температура T° : 300°C ; тривалість випікання = 1, 3, 5 годин); режим С – у муфельній печі (закритий об'єм; тривалість випікання = 5 годин; температури T° : 600, 800, 1000°C). Це дозволило задати точки значень температурних доз $D = T^\circ$ (Кгод) - 573; 1719; 2865; 4365; 5365; 6375. В кожній із цих

точок дози випікались одночасно 3 зразки, котрі одночасно і вимірювались.

Позначення. Таким чином, ми розглядали по суті 4, можливо різні, технології отримання кераміки – 2 товщини d і 2 режими (печі). Ці режими ми позначили вище, як О та С відповідно. Тоді технології ми для зручності позначимо ОЗ, О10, СЗ, С10 для d , мм: 3, 10. Кожна із точок дози може розглядатись як окрема реалізація технології. Зразки отриманої нами кераміки не гомогенізувались.

Після випікання кожен із зразків щільно герметизувався, що дозволило елімінувати неконтрольовані втрати Радону.

Гамма-спектрометрія. Ядерна гамма-спектрометрія зразків здійснена на спектрометричному комплексі «напівпровідниковий Ge(Li) детектор ДГДК-100В + аналізатор SBS-40». Кожен зі зразків вимірювався багаторазово протягом тривалості одного виміру $ТСх = 0,5$ год; 1 год; 2 год.

Розрахунки. Внаслідок програмної обробки АГС аналізатором SBS-40 отримуються потрібні експериментальні значення інтенсивностей I ліній ГАН.

Робочим виразом для розрахунків питомої активності An в об'ємних зразках з використанням лінії ГАН є вираз :

$$An = \frac{I}{n \cdot K \cdot TB} \quad (1),$$

де: $I = \Delta S / TCж$ – інтенсивність лінії ГАН;
 n – квантовий вихід цієї лінії; ΔS – площа фотопіка лінії; $TCж$ – живий час виміру. TB – метрологічний коефіцієнт для цієї лінії та цієї маси K гомогенного зразка.

Вибір величин для оцінки динаміки вмісту ГАН. Величинами, які можуть характеризувати динаміку вмісту ГАН методами ПЯГС, можуть бути інтенсивність I , активність A та питома активність An ($An = A/K$), кожна з яких пропорційна кількості ядер ГАН і які слід розглядати як функції термічного впливу, напр., як функції температурної дози D . Аналіз залежностей (статистичний, графічний) дозволяє в межах точності встановити динаміку вмісту.

Вибір ГАН – К40. Для розгляду проблематики ми вибрали ГАН К40, який не є членом природних радіоактивних рядів Th232 та U238. К40 (енергія гамма-квантів 1460,75 KeV) є ізотопом природного Калію і зустрічається практично у всіх зразках. К40, розпадаючись в $^{18}Ar40$ (електронний захват) та в $^{20}Ca40$ (β -розпад) отримує додатковий імпульс, достатній, щоб розірвати молекулярні зв'язки та здатність покинути місце локації (ефекти ядер віддачі та Спіларда-Чалмерса). Завдяки великому періоду напіврозпаду ($1,28 \cdot 10^9$ років) можна вважати його активність постійною.

Похибки. Постійна активність К40 в зразку дозволяє отримати досить точні її значення. Для дослідження часових залежностей вмістів ГАН здійснювались повторні виміри зразків. Тому є можливість здійснити подвійне усереднення значень інтенсивностей I К40: усереднення отриманих даних багаторазових вимірів (див. вище); усереднення даних повторних (теж багаторазових) вимірів. Надалі під $I_{сс}$ будемо розуміти подвійно усереднені значення інтенсивностей I . Відносна похибка (відношення «стандартне відхилення/середнє значення») становила 1-10%; в поодиноких випадках вона сягала 25%, однак на характер залежностей це не впливало. Похибки визначення мас K зразків – менше 1%.

Аналіз даних

Результати дослідження, яке є продовженням досліджень [1, 2]), приведено на рис. 1-16.

Примітка. На цих рисунках технології ОЗ, О10, СЗ, С10 позначені так: ОЗ (трикутники), О10 (ромби), СЗ (кружки), С10 (квадрати).

Дослідження зміни маси K та втрати маси ΔK зразків під дією термічного впливу. Як видно з рис.1 підтверджується гіпотеза: різні технології – різні залежності.

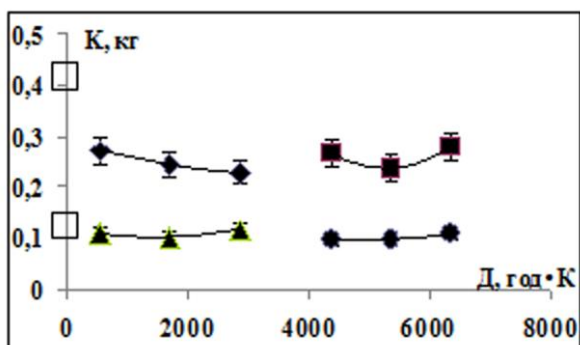


Рис. 1. Залежності $K = f(D)$ для технологій O10, C10, O3, C3.

Однак достатньо надійно зафіксоване зростання в деяких випадках значень $Ancc$ та Icc вказало, що зміна маси та її вплив на значення I відбуваються складніше, ніж очікувалось. Тому розглянемо динаміку зміни маси K із зростанням дози D . Значення стартової маси $K0$ приведені у вигляді прозорих квадратів (розмір квадрата приблизно рівний розкиду значень $K0$) на осі K рис. 1. Тому в нашому випадку значення $K0$ визначались із залежностей $K = f(D)$; отримавши регресійні рівняння для цих залежностей можна отримати значення $K0$, якщо $D = 0$ або $D = \min$. Отримавши, таким чином, оцінку значення $K0$ зразків, визначалась величина втрати $\Delta K = K0 - K$, де $K0$, K – стартова і фінішна їх маси, відповідно.

Позаяк зміни втрат ΔK маси зразка пов'язані з масою K , тому ми розглядатимемо тільки залежності $K = f(D)$. На рис. 2 приведені залежності $K = f(D)$ для технологій O3, O10, C3, C10; на рис. 3-6 ці залежності приведені для кожної технології окремо. Ми спостерігаємо як зменшення мас $K = f(D)$ зразка, так і їх зростання. Видно, що для технології O10 (невеликі дози; товщина зразка – 10 мм; рис. 3) спостерігається тільки зменшення маси зразка із збільшенням величини D . Технологія C10 (великі дози; товщина зразка – 10 мм; рис. 4) свідчить, що після зменшення маси, розпочинається її зростання. Для технології O3 (невеликі дози; товщина зразка – 3 мм; рис. 5)

спостерігається така ж тенденція, але при менших дозах (що зрозуміло, тому що товщина зразка – менша) – зменшення маси; потім – її зростання. В технології C3 (великі дози; товщина зразка – 3 мм; рис. 6) ми спостерігаємо вже тільки зростання маси зразка.

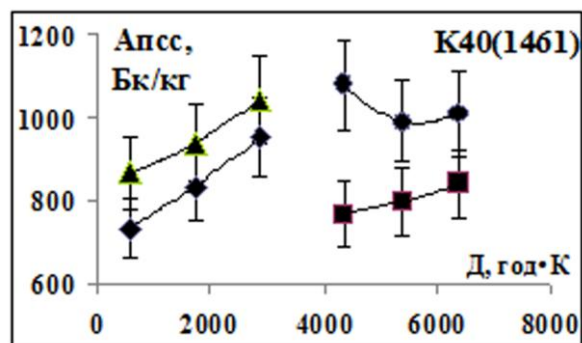


Рис. 2. Залежності $Ancc = f(D)$ для технологій O10, C10, O3, C3.

Експериментальні регресійні залежності (тренди – жирні лінії) лягають в різні місця на розрахованих залежностях (тонкі лінії), вирази для розрахунку котрих взяті із цих трендів і приведені на рис. 3-6. (Значення y – це значення K ; x – D). Всі розрахунки виконано в електронних таблицях MS EXCEL [3, 4].

Розрахунок втрат маси. На рис. 1 приведені експериментальні значення $K = f(D)$; отримавши регресійні рівняння для цих залежностей, можна отримати значення $K0$, якщо $D = 0$ або $D = \min$. Вибравши, таким чином, оцінку значення $K0$ зразків, визначалась величина втрат $\Delta K = K0 - K$, де $K0$, K – стартова і фінішна їх маси, відповідно. При такому підході, коли $K0 = \text{const}$, зміни втрати ΔK маси зразка пов'язані тільки з масою K .

Можливі причини зміни маси. Якщо причина втрати маси зрозуміла, то зростання маси (можливо – повернення її до значень $K0$) потребує пояснення. Відомо, що кераміка – чудовий матеріал для фільтрів, які мають розвинену сорбційну поверхню внаслідок великої пористості кераміки. Не виключено, що вже в процесі отримання

нами кераміки розпочинається сорбція; вона може продовжуватись і після закінчення процесу випікання. Інша можлива причина – особливості процесів випікання в різних технологіях. При великих дозах втрати можуть бути зменшені завдяки перевазі процесів, де відбувається фіксація маси (які умовно можна назвати кристалізацією). Зрозуміло, що можуть діяти обидва чинники, а також і інші, нам не відомі.

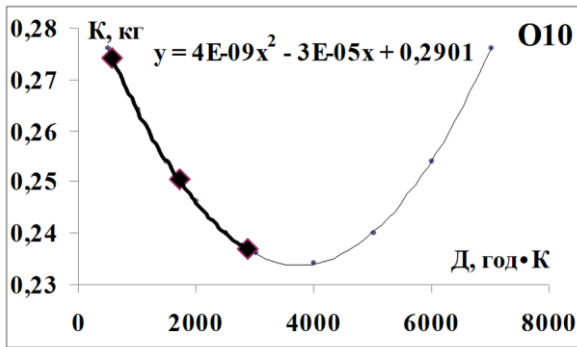


Рис. 3. Залежність $K = f(D)$ для технології O10.

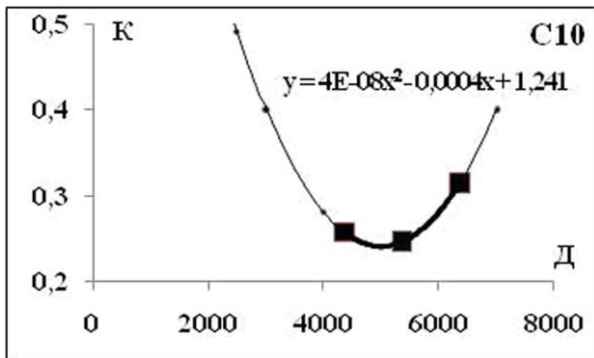


Рис. 4. Залежність $K = f(D)$ для технології C10.

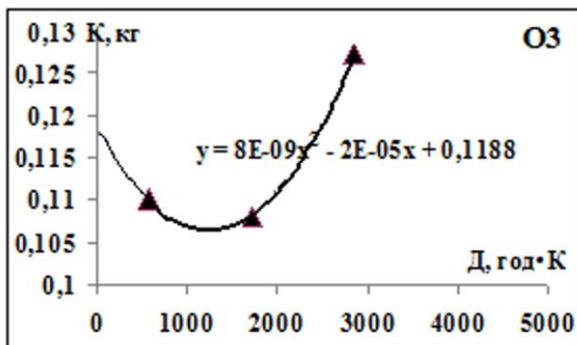


Рис. 5. Залежність $K = f(D)$ для технології O3.

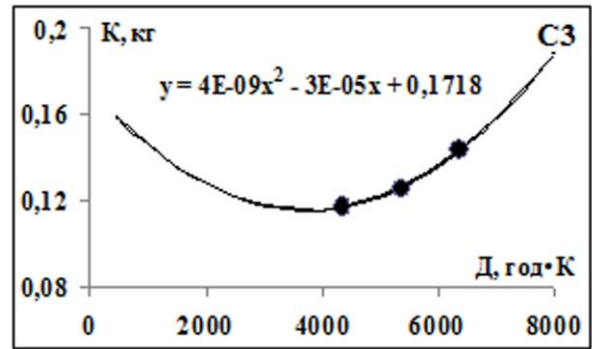


Рис. 6. Залежність $K = f(D)$ для технології C3.

На рис. 7 приведені залежності інтенсивностей $I_{cc} = f(D)$ для технологій O3, O10, C3, C10; на рис. 8-11 ці залежності приведені окремо. Тут також спостерігається як зменшення інтенсивностей $I_{cc} = f(D)$ зразка, так і їх зростання.

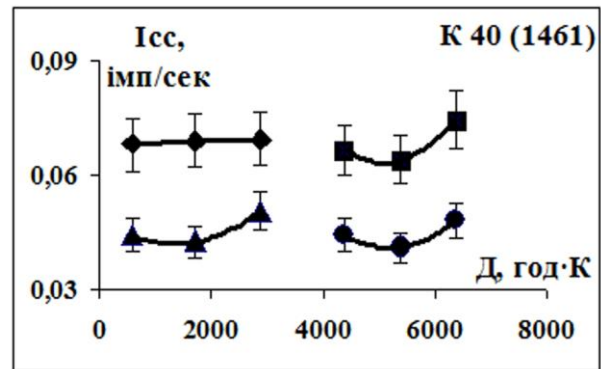


Рис. 7. Залежності $I_{cc} = f(D)$ для технологій O10, C10, O3, C3.

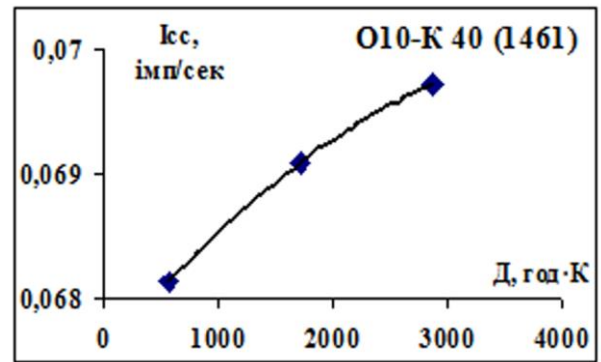


Рис. 8. Залежність $I_{cc} = f(D)$ для технології O10.

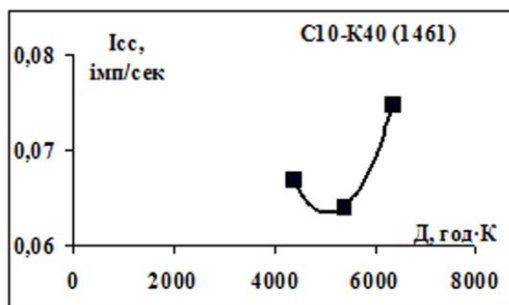


Рис. 9. Залежність $I_{cc} = f(D)$ для технології С10.

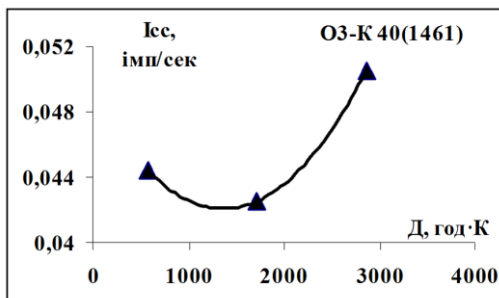


Рис. 10. Залежність $I_{cc} = f(D)$ для технології О3.

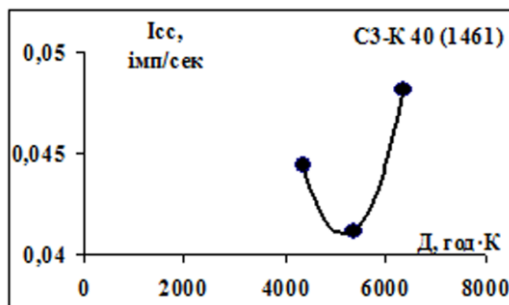


Рис. 11. Залежність $I_{cc} = f(D)$ для технології С3.

Можливі причини зростання значень інтенсивності I_{cc} . Масу K зразка можна розглядати як суму маси $K0$ абсолютно сухої глини і маси ΔK , що втрачається зразком: $K = K0 + \Delta K$. Вважаємо також, що саме вода є найбільш доступним та ймовірним транспортом (носієм) ГАН. Це не виключає існування інших способів втрати ГАН зразком.

Інтенсивність I_{cc} , з одного боку, пропорційна кількості ядер ГАН і тому пропорційна масі $K0$ зразка; з іншого боку, зміна ΔI її значень пропорційна $K0$, а також масі втрат ΔK . Ці пропорційні зв'язки між значеннями інтенсивності I_{cc} та значеннями $K0$ і ΔK – різні. При термічній обробці

можна передбачити, що швидкість втрат більш легких компонент, зокрема молекул води, може бути суттєвішою, ніж швидкість втрат більш важких нуклідів.

Зміна маси зразків K призводить також і до зміни їх густини та зміни розмірів, зокрема до зменшення їх товщини і, відповідно, до зміни значень метрологічних коефіцієнтів TB і в свою чергу, до зміни значень I_{cc} (див. [5]).

На рис. 12 приведені залежності інтенсивностей $I_{cc}/\Delta K = f(D)$ для технологій О3, О10, С3, С10; на рис. 13-16 ці залежності приведені окремо. Нормуванням значень інтенсивностей I_{cc} на значення втрат ΔK ми зробили спробу встановити причину зміни їх (інтенсивностей) значень. Інтенсивності I_{cc} залежать від маси K і, можливо, як ми вказали, від втрат ΔK . Однак і тут ми спостерігаємо як зменшення нормованих інтенсивностей $I_{cc}/\Delta K = f(D)$ зразка, так і їх зростання. Можливою причиною зростання є різний характер зміни I_{cc} та ΔK при зростанні дози D . Зрозуміло, що деталізація залежностей, зокрема за рахунок збільшення кількості точок з різними значеннями дози D , допоможе прояснити цю цікаву ситуацію

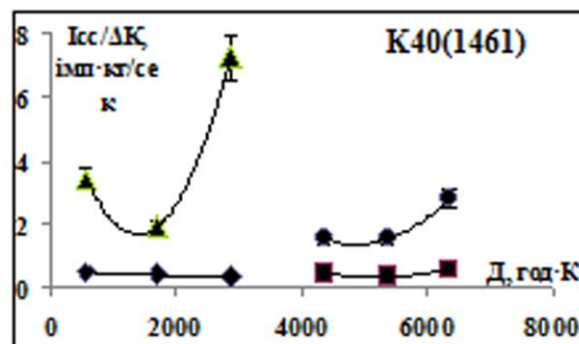


Рис. 12. Залежності $I_{cc}/\Delta K = f(D)$ для технологій О10, С10, О3, С3.

Складний характер залежностей $I_{cc} = f(D)$ приведений на рис. 2, дозволяє висвітлити проблему, пов'язану з відмінністю значень метрологічних коефіцієнтів TB для гомогенних зразків, використаних нами для розрахунку активностей (див. вираз (1)) та значень

метрологічних коефіцієнтів ТВ для негомогенних зразків, з якими ми загалом повинні в багатьох випадках працювати [5, 6].

Висновки

Аналіз отриманих нами даних вказує, що загалом залежність величин має поліноміальний характер – це параболи (поліноми 2 порядку), на яких в різних їх (і логічно зрозумілих) місцях і розташовані залежності для кожної технології (див., зокрема, рис. 1, 3-6).

Гамма-спектрометрія зразків підтвердила дію розглянутих нами факторів для К40 в зразках кераміки, дозволила отримати кількісні характеристики його вмісту (зокрема – інтенсивності, активності, питомі активності) та залежності цих величин від значень температурної дози D , маси K , втрати ΔK . Зміна маси зразка під дією термічного впливу повинна впливати на густину та розміри зразка і, відповідно, на значення метрологічних коефіцієнтів ТВ. Потребує розгляду роль дифузії К40 в зразку, зокрема на його поверхні, під час дії термічного впливу.

Динаміка зміни маси зразка корелює з динамікою вмісту К40. Це означає, що можливо дійсно водна фаза є основним носієм (транспортом) ГАН, а динаміка вмісту К40 є певним маркером процесів термічної обробки глини. Не виключено, що більш детальний аналіз цієї цікавої, на наш погляд, проблеми, дозволить зробити висновок, що вміст К40 змінюється тільки в певному діапазоні (напр., $\pm 5\%$), для розглянутого нами діапазону значень температурної дози D . Тому, будучи «незалежним», зокрема від ГАН рядів Th232, U235, U238 та значень дози, К40, після здійснення певних метрологічних дій (зокрема розробки певних еталонних технологій термічного впливу) може бути використаний як «гамма-спектрометричний» свідок процесів термічної обробки. Про значення К40 в задачах геології, геохімії і калій-уранторієвої систематики вказано в [7, 8].

З «фізико-хімічної» точки зору втрати маси і втрати ГАН (як нуклідів) – це одне і теж. Тому, можливо, що динаміку вмістів

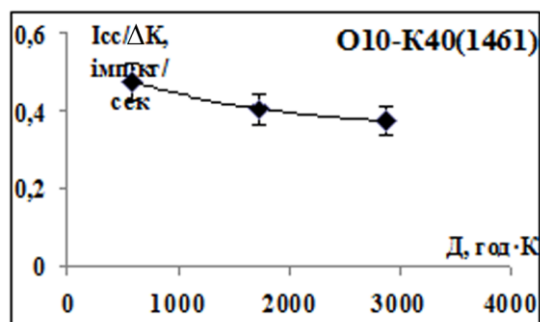


Рис. 13. Залежність $I_{cc}/\Delta K = f(D)$ для технології O10.

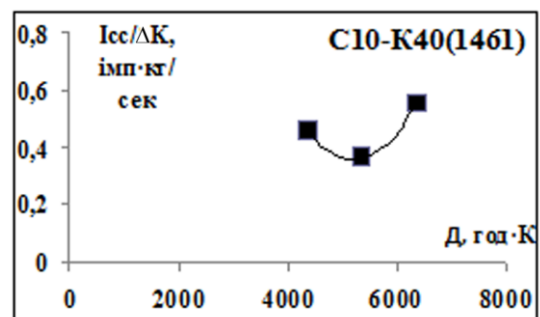


Рис. 14. Залежність $I_{cc}/\Delta K = f(D)$ для технології C10.

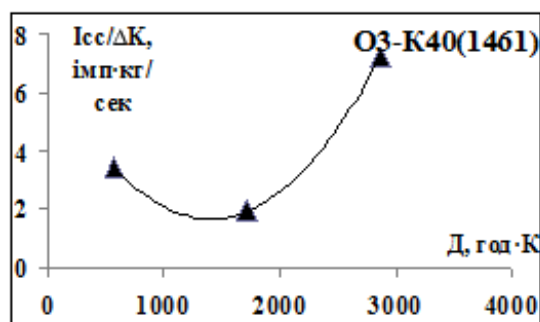


Рис. 15. Залежність $I_{cc}/\Delta K = f(D)$ для технології O3.

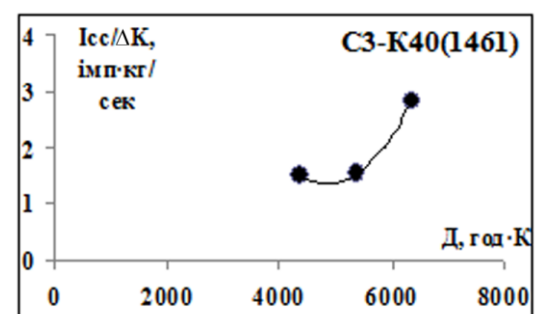


Рис. 16. Залежність $I_{cc}/\Delta K = f(D)$ для технології C3.

ГАН і динаміку зміни маси в прямих задачах дослідження термічного впливу в процесах

отримання кераміки методами ПЯГС слід розглядати як єдиний процес.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Поп О.М., Стець М.В. Статистичні характеристики термічного впливу на вміст нуклідів рядів Торію 232, Урану 238 та К 40 в процесах отримання кераміки // Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія». – 2010. – Вип. 24. – С. 197 – 203.
2. Стець М.В., Матьовка О.М. Пошук залежностей в масивах даних природньої гамма-активності зразків доквілля. // Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія». – 2009. – Вип. 22. – С. 158 – 165.
3. Сингалевская Г.И. Функции в Excel. – «Диалектика», 2005. – 880 с.
4. Минько А.А. Статистический анализ в MS Excel. – «Диалектика», 2004. – 448 с.
5. Поп О.М., Стець М.В. Експериментальне визначення метрологічних коефіцієнтів ядерної гамма-спектрометрії об'ємних зразків // Науковий вісник УжНУ. Серія «Фізика». – 2010. – Вип. 28. – С. 93 – 98.
6. Стець М.В., Стець М.М., Яцків С.С. Методика метрологічного забезпечення гамма-спектрометрії зразків // Зб. Проблеми економічного та соціального розвитку регіону і практика наукового експерименту. – Київ–Ужгород–Ніредьгаза. – Вип. 18, 2002. – С. 172-176.
7. Амирханов Х.И., Батырмурзаев А.С., Омарова М.Р., Гаджиев С.З. Диффузия калия из минералов группы слюд // Доклады Академии Наук. – 1978– Т.243. – №3. – С. 750 – 751.
8. Пузанков Ю.М. Калий-уран-ториевая систематика вулканических пород Курило-Камчатской зоны // Доклады Академии Наук. – 1979– Т.249. – №2. – С. 455 – 456.

О.М. Поп¹, М.В. Stets¹, V.T. Maslyuk¹, V.M. Buzash²

¹Institute of Electron Physics, Ukr.Nat.Acad.Sci., Uzhgorod

²Uzhgorod National University, Uzhgorod

NUCLEAR GAMMA-SPECTROMETRY OF POTASSIUM – 40 IN STUDYING THE THERMAL INFLUENCE ON CERAMIC SAMPLES

We have analyzed the K40 content dynamics independent of GAN of the Th232, U235 and U238 series, which can be used as the witness of thermal treatment processes. It has been found that, besides the increase of the $\Delta K=K_0-K$ values (ΔK -sample mass reduction, K_0 , K being the initial and final sample masses, respectively), the decrease of the ΔK values (sample mass increase) is observed due to the temperature influence ($T^{\circ}=300^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C}$). The analysis of the K40 content dependences on the temperature dose D ($D="T^{\circ}$ thermal influence duration") and K mass indicates correlation between the K40 content and ΔK mass variation in the sample.

Key words: nuclear gamma-ray spectrometry, thermal impact, ceramics and Potassium 40.

О.М. Поп¹, М.В. Стець¹, В.Т.Маслюк¹, В.М.Бузаш²

¹Ужгородский национальный университет, г. Ужгород,

²Институт электронной физики НАН Украины, г. Ужгород

ЯДЕРНАЯ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИЯ КАЛИЯ - 40 В ИССЛЕДОВАНИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ НА ОБРАЗЦЫ КЕРАМИКИ

Нами рассмотрена динамика содержания К40 «независимого» от ГАН рядов Th232, U235 и U238, который может быть использованный как свидетель процессов термической обработки. Установлено, что кроме увеличения значений $\Delta K = K_0 - K$ (ΔK – уменьшение массы образца; K_0 , K – стартовая и конечная его массы) наблюдается уменьшения значений ΔK (увеличение массы образца) вследствие температурного влияния ($T^0 = 300^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$). Анализ зависимостей содержания К40 от значений температурной дозы D ($D = T^0 \cdot \text{продолжительность термического влияния}$) и массы K указывает на корреляцию между содержанием К40 и изменением массы ΔK в образце.

Ключевые слова: ядерная гамма-спектрометрия, термическое воздействие, керамика, калий 40.