Conference Proceedings. Copenhagen. 6-17 September 1960



Jointly sponsored by the IAEA and UNESCO

Radioisotopes in the Physical ciences and Industry



TERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, VIENNA 1962

RADIOISOTOPES IN THE PHYSICAL SCIENCES AND INDUSTRY

VOL. I

RADIOISOTOPES IN THE PHYSICAL SCIENCES AND INDUSTRY I

PROCEEDINGS OF THE CONFERENCE ON THE USE OF RADIOISOTOPES IN THE PHYSICAL SCIENCES AND INDUSTRY HELD BY THE INTER-NATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, WITH THE CO-OPERATION OF THE UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION, AT COPENHAGEN, 6-17 SEPTEMBER 1960

In three volumes

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY VIENNA, 1962

RADIOISOTOPES IN THE PHYSICAL SCIENCES AND INDUSTRY, IAEA, VIENNA, 1962 STI/PUB/20

Printed in Austria by Globus, Druck- und Verlagsanstalt, Vienna January 1962

FOREWORD

The Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, which took place in Copenhagen in September 1960, was the latest of a series of isotope conferences which began in 1951 at Oxford and continued with those held in 1954, again at Oxford, and in 1957 in Paris. The development of the uses of radioisotopes had been so rapid and many-sided that this Copenhagen Conference, organized by the IAEA with the co-operation of UNESCO, had to be restricted to applications in the physical sciences and industry. Applications of radioisotopes in animal biology and the medical sciences were discussed at the Conference held in Mexico City in November 1961. Even so, more than 500 scientists attended the Conference in Copenhagen and over 140 contributions were presented and discussed by this international gathering. Many more papers of great interest were submitted but could not be fitted into the programme.

The proceedings of this Conference demonstrate the advances which had taken place since the earlier meetings in Oxford and Paris. It is hoped that this publication will contribute towards the stimulation of further research in the application of radioactive techniques.

The Agency wishes to express grateful acknowledgement for the co-operation of UNESCO in organizing the Conference, to the authors of papers, to the scientists who kindly consented to act as Chairmen of Sessions, and to the external scientific secretaries who ably supported its own staff by acting as scientific secretaries of the Conference and by assisting with the scientific editing of these Proceedings.

Sincere appreciation is due to the Danish Government for their kindness in providing the facilities for this Conference.

EDITORIAL NOTE

The papers and discussions incorporated in proceedings published by the International Atomic Energy Agency are checked for scientific accuracy by the Agency's experts in the subjects concerned and edited by the Agency's editorial staff to the extent considered necessary for the reader's assistance. The views expressed and the general style adopted remain, however, the responsibility of the named authors or participants.

The units and symbols employed are to the fullest practicable extent those standardized or recommended by the competent international scientific bodies.

The affiliations of authors are those given at the time of nomination.

The names of States mentioned in connection with authors' or participants' names in the titles of papers, the discussions and the list of participants are those of the Member States which nominated the participants. They do not necessarily reflect the nationality of the participants or the countries of their affiliations. In some cases, participants are nominated by international organizations, the names of which appear in place of those of Member States.

The use in these and other circumstances of particular designations of countries or territories does not imply any judgement by the Agency as to the legal status of such countries or territories, of their authorities and institutions or of the delimitation of their boundaries.

CONTENTS OF VOLUME I

A. RADIOISOTOPES IN GEOPHYSICS Meteorites as space probes for cosmic rays	3
O. A. Schaeffer, R. W. Stoenner and K. Davis Jr. (United States of America) The radiation age of meteorites	13
Os ¹⁸⁷ -isotope abundances in terrestrial and meteoritic osmium and an attempt to determine Re/Os-ages of iron meteorites	29
(Federal Republic of Germany) Direct measurement of the half-life of Rb ⁸⁷	37
60° N et 70° S	45
Radioactive rare earths from fallout for study of particle movement in the sea . Thomas T. Sugihara and Vaughan T. Bowen (United States of America) Latitudinal effect in the transport of radiocarbon from stratosphere to tropo-	57
sphere	67
Датирование по C^{14}	75
Жидкие сцинтилляторы для радиоуглеродного датирования в археологии И. Е. Старик, С. И. Руденко, В. В. Артемьев, С. В. Бутомо, В. М. Дрожжин и F. H. Романова (СССР)	91
Ядерная геофизика при разведке рудных и угольных месторождений Ю. П. Булашевич, Г. М. Воскобойников и Л. В. Музюкии (СССР)	101
Применение методов ядерной физики для разведки и разработки нефтяных и газовых месторождений	117
Application of nuclear physics methods to potassium-salts prospecting J. Czubek, B. Dziunikowski, J. Krzuk, J. Niewodniczanski, K. Przewlocki, A. Zuber, L. Jurkiewicz and Z. Werner (Poland)	123
B. RADIOISOTOPES IN METALLURGY AND SOLID STATE PHYSICS Diffusion rates in the region close to the free surface of a metal L. W. Barr, D. A. Blackburn and A. F. Brown (United Kingdom)	137
Diffusion in moving grain-boundaries	145
Mass dependence of intermetallic diffusion	159
Измерение коэффициентов самодиффузии катионов в силикатных расплавах с по- мощью радиоактивных изотопов Na ²⁴ , K ⁴² и Ca ⁴⁵	169
Autodiffusion en volume et aux joints de grains du fer γ de haute pureté (99,99%)	179
Г. Lacombe, Р. Guiraidend et C. Leymonie (France) Диффузия, рекристаллизация и фазовые превращения	193
C. 3. Bokurtenn, M. A. I yoapesa, C. I. KNUKKH N JI. M. Mopo3 (CCCP) Application des radioéléments à l'étude de la pénétration du soufre dans le fer lors du chargement en hydrogène cathodique	207
A study of inclusions and segregation in metals by autoradiography	217
Определение термодинамической активности сурьмы в альфа-железе	225
Study of reactions of metals with sulphur and phosphorus compounds by pulsed temperatures	235
The use of radioactive inserts in the study of metal deformation during tube- making processes	251
W. H. T. Davison (United Kingdom) Radioactive preparation of defects in solids	261

ransmittation doping and recon enects in semiconductors exposed to thermal	
ieutrons	269
J. н. Стамого, Jr. and J. w. Cleand (United States of America) Асследование диффузии и растворимости некоторых примесей в германии F Г. Мисельок В. F. Косенко. П. А. Хоменко и В. Л. Игнатков (СССР)	287
Application of radioisotopes to studies of crystal imperfections R. L. Sproull, G. A. Slack, M. Moss, R. O. Pohl and J. A. Krumhansl (United States of America)	295
2. RADIOISOTOPES IN NUCLEAR PHYSICS	
The use of oxygen-14 in the study of positron polarization in a Fermi-type	303
F. H. Schmidt, J. B. Gerhart, J. C. Hopkins, H. Bichsel and J. Stroth (United States of America)	
Resonance absorption of nuclear gamma radiation	313
S. G. Hamina and G. J. Ferlow (United States of U ²³³ , U ²³⁴ , U ²³⁵ and Np ²³⁷ isotopes L. D. Roberts, J. W. T. Dabbs, F. J. Walter, S. H. Hanauer and G. W. Parker (United States of America)	329
D. INDUSTRIAL APPLICATIONS OF RADIOISOTOPES, PART I. TRACER APPLICATIONS	
The use of radiotracer techniques to study lubrication and wear in large diesel	949
J. E. Howes, Jr., W. J. Braun and D. N. Sunderman (United States of America)	343
The use of radioactive tracers in lubrication and wear research R. B. Campbell, L. Grunberg, A. A. Milne and K. H. R. Wright (United Kingdom)	355
Радиоиндикаторные методы исследования эксплуатационных свойств смазочных	260
Ю. С. Заславский и Г. И. Шор (СССР)	209
Контроль износа подвесного подшипника крупных турбогенераторов методом радио- изотолов	381
3. Фрынта, Ф. Кхоль и В. Копецкий (ЧССР) Wear studies in the shearing process by means of irradiated tools Toshio Sata, Kunio Abe and Kivoshi Nakajima (Japan)	387
Measurement of the wear rate of cast grinding balls using radioactive tracers . J. D. Keys and G. G. Eichholz (Canada)	397
Les problèmes de sécurité dans l'emploi des sources radioactives pour l'étude le l'usure des revêtements réfractaires	405
Some recent developments in the applications of radioisotope techniques in Australia	415
 Gregory (Australia) High-dilution on-stream isotopic tracer techniques W. H. Johnston, A. F. Findeis and M. Vestal (United States of America) 	433
d'eau	453
G. Courtois, P. Jaffry et M. Heuzel (France) The use of Kr ⁸⁵ for the measurement of leaks in hermetically sealed components . P. F. Berry, J. F. Cameron and E. J. Wilson (United Kingdom)	467
A modification of the method for determining the current efficiency of aluminium electrolytic cells	477
Применение радиоактивных изотопов для исследования флотационных процессов И. Н. Плаксин, С. Н. Заицева, Г. Н. Хажинская и Р. Ш. Шафеев (СССР)	483
C.C. Clouten and I.W. Wohh (United Kingdom)	499
Application of tritiated water as a tracer for quantitative determination of water flow distribution in an oil-field	511
E. Kuyper, A. Hofstra and H. Nauta (Netherlands)	519
	010

A

RADIOISOTOPES IN GEOPHYSICS (Session 1)

METEORITES AS SPACE PROBES FOR COSMIC RAYS*

O. A. Schaeffer, R. W. Stoenner and R. Davis Jr. Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, L. I., New York United States of America

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Meteorites as space probes for cosmic rays. An experiment has been performed to test the spatial constancy of high-energy cosmic radiation within the solar system by measuring a short-lived and a long-lived cosmic-ray-induced radioactivity in a recently fallen meteorite. This test depends on the fact that meteorites have highly eccentric orbits and therefore serve as space probes over the region between the earth's orbit and the asteroidal belt. The short-lived activity is produced while the meteorite is in the vicinity of the earth's orbit, while the long-lived activity is produced over the entire orbit of the meteorite.

The measurement was performed on the chondrite that fell at Hamlet, Ind., on 13 October 1959. The 35-day argon-37 and the 325-year argon-39 activities were observed in the meteorite. The relative amounts of these avtivities are compared with the production rates of these isotopes derived from bombarding a sample of the meteorite with 3-GeV protons.

It was concluded that the cosmic-ray flux within the limits of error is the same in the asteroidal belt as it is near the earth's orbit.

Les météorites en tant que sondes spatiales pour les rayons cosmiques. Les auteurs ont essayé de contrôler la constance spatiale des rayonnements cosmiques de grande énergie à l'intérieur du système solaire en mesurant la radioactivité — induite par les rayons cosmiques — d'un élément de courte période et d'un élément de longue période dans une météorite récemment tombée. Ce contrôle est fondé sur le fait que les météorites ont des orbites très excentriques et jouent par conséquent le rôle de sondes spatiales dans la région située entre l'orbite de la terre et la zone des astéroïdes. L'activité de courte période est produite pendant que la météorite est à proximité de l'orbite de la terre tandis que l'activité de longue période est produite sur toute l'orbite de la météorite.

Les auteurs ont procédé à des mesures sur la chondrite Hamlet, qui est tombée le 13 octobre 1959. Ils ont en particulier évalué l'activité imputable à l'argon-37 (période: 35 jours) et à l'argon-39 (période: 325 ans). Ils comparent ces activités relatives aux taux de production de ces isotopes que l'on obtient en bombardant un échantillon de la météorite avec des protons ayant une énergie de 3 GeV.

Les auteurs concluent que, dans les limites d'erreur, le flux de rayons cosmiques est le même dans la ceinture astéroïde que dans le voisinage de l'orbite terrestre.

Метеориты в качестве проб межпланетного пространства для изучения космических лучей. Был произведен опыт испытания пространственного постоянства космического излучения высоких энергий в солнечной системе путем замера искусственной короткоживущей и долгоживущей радиоактивности космических лучей в недавно упавшем метеорите. Этот опыт основывается на том обстоятельстве, что метеориты имеют очень эксцентрические орбиты и поэтому могут служить в качестве проб межпланетного пространства между земной

^{*} Research performed under the auspices of the United States Atomic Energy Commission.

орбитой и звездным поясом. Во время пребывания вблизи от земной орбиты возбуждается короткоживущая активность, тогда как на всей орбите метеорита возбуждается долгоживущая активность.

Замеры были произведены на хондрите "Гамлет", упавшем в Индиане 13 октября 1959 года. В этом метеорите наблюдалась активность 35-дневного аргона-37 и 325-годичного аргона-39. Относительные количества этой активности сопоставляются со скоростью образования этих изотопов при бомбардировке образца метеорита протонами с энергией в 3 GeV.

В итоге был сделан вывод, что поток космических лучей в пределах допустимой погрешности одинаков как в астероидном поясе, так и вблизи земной орбиты.

Los meteoritos como sondas espaciales para evaluar la actividad inducida por los rayos cosmicos. Para determinar la constancia espacial de la radiación cósmica de elevada energía en el interior del sistema solar, los autores midieron la radiactividad, inducida por los rayos cósmicos, de un elemento de período corto y de un elemento de período largo en un meteorito caído recientemente. El experimento se basa en el hecho de que los meteoritos siguen órbitas muy excétricas y, por ello, pueden ser utilizados como sondas espaciales en la región situada entre la órbita terrestre y el cinturón de asteroides. La actividad de período corto se produce mientras el meteorito se encuentra en las proximidades de la órbita terrestre, en tanto que la actividad de período largo es inducida en toda la órbita descrita por el meteorito.

Los autores efectuaron las mediciones en el condrito Hamlet que cayó en Indiana el 13 de octubre de 1959. Evaluaron las actividades astribuibles al argón-37 (período: 35 días) y al argón-39 (período: 325 años). Compararon los valores relativos de estas actividades con los índices de producción de esos isótopos que se alcanzan bombardeando una muestra del meteorito con protones de 3 GeV.

Se llega a la conclusión de que la intensidad de la radiación cósmica es igual, dentro de los límites de error, en el cinturón de asteroides que en las proximidades de la órbita terrestre.

1. Introduction

It has been proposed by TELLER and RICHTMYER [1] and by ALFVÉN [2] that the sun is the source of cosmic radiation. More recently, MORRISON [3] has advanced arguments that cosmic rays are extra-solar in origin. A knowledge of the spatial distribution of cosmic rays within the solar system would be of importance in understanding the source of cosmic rays. It is possible to study the variation of cosmic rays over vast distances within the solar system by using meteorites as space probes.

On an average, about a ton of meteoritic material falls to the earth's surface each day. Meteorites are our only source of extra-terrestrial matter and, as such, furnish clues about conditions in other parts of the solar system. There is good reason to suppose that most meteorites are in elliptical orbits with a greatest distance from the sun of some four or five astronomical units radius. On the other hand, just before a meteorite hits the earth it is about one astronomical unit from the sun. If one measures a short- and a long-lived cosmic-ray-induced activity, one has a way of comparing the intensity of cosmic rays near the earth to the intensity near the average distance of the meteorite from the sun, probably three or more astronomical units away.

A particularly useful pair of isotopes is furnished by 35-d Ar³⁷ and 325-yr Ar³⁹. The Ar³⁷ activity measured is that produced near the earth while the Ar³⁹ activity measured is that produced over the entire orbit of the meteorite.

On 13 October 1959, a meteorite fell near the small town of Hamlet, Ind. Professor Anthony Turkevich of the University of Chicago kindly provided us with a piece of this meteorite, and it was thus possible to test the spatial constancy of cosmic rays by comparing the ratio Ar^{37}/Ar^{39} in the Hamlet meteorite to that produced in the meteorite by 3-GeV protons at the Brookhaven Cosmotron.

2. Experimental

The apparatus shown in Fig. 1 was designed for the extraction of the argon isotopes and tritium from meteorites. The sample of 20-40 g was contained in an alumina crucible which in turn was inside either a molybdenum or a graphite crucible. After evacuation, measured amounts of argon and hydrogen were added



Fig. 1

Apparatus for extracting argon-31, argon-37 and tritium from meteorites.

as carriers. A radio-frequency induction heater was used to melt the sample. The sample was maintained between $1400-1500^{\circ}$ C, and the carrier gases were circulated through the apparatus and returned to the furnace by means of the Toepler pump on the far right.

After operation in this manner for one hour, the copper-oxide furnace was heated to 1000° C to combust hydrocarbons, if any, and convert all the hydrogen to water. The water was trapped with dry ice in the U-tube adjacent to the copper-oxide furnace, after which the argon was collected in the same Toepler pump which was used to circulate the gases, and transferred to the small storage bulb. The complete process required approx. 2 h; the sample was molten throughout this period.

The water was converted to hydrogen by pumping it into the magnesium furnace, which was heated to 580° C. Later experiments showed that beryllium metal at 900° C gave quantitative recovery of hydrogen, in contrast to magnesium which always showed a variable retention of hydrogen. Beryllium is therefore to be preferred, and was used for those samples bombarded with 3-GeV protons. The hydrogen produced was leaked through a palladium thimble maintained at 870° C, and collected and measured in the Toepler pump on the far right. Hydrogen

yields could not be directly determined because the amount of hydrogen collected was always many times greater than the amount of carrier added.

Before counting, the collected argon was purified on a second vacuum-line by contact with titanium metal at 1000° C, adsorption on charcoal at liquid-nitrogen temperature, followed by desorption at dry-ice temperature. The volume was then measured and the yield of extracted argon was obtained by comparison with the volume of carrier-argon added. Yields of more than 90% were generally obtained.

The argon samples were counted in gas counters with a volume of approx. 0.5 cm³. To lower background effects the counters were placed inside a shield consisting of 1 in of mercury surrounded by an anticoincidence ring, all of which was enclosed in 6 in of iron. The counters were operated as Geiger counters, and in this arrangement the various counters used had backgrounds of 10-20 counts/d. Argon-37 was determined by following its decay until only argon-39 remained.

In order to obtain the high-energy proton-production ratio of argon-37 to argon-39 in the Hamlet meteorite, a 6-g sample of the latter was bombarded with 3-GeV protons of the external beam from the Cosmotron at Brookhaven National Laboratory. In addition, samples of calcium as CaF₂, potassium as KF, chlorine as NaCl, and non-magnetic stainless steel were bombarded in the same manner. These elements were considered to be the primary sources of the argon isotopes resulting from interaction of cosmic rays with a stone meteorite. The target arrangement was as follows: the beam entered a 7.5×7.5 -cm block of stainless steel 10 cm long, passed through the meteorite sample behind the stainless steel block, and entered the salt samples contained in small lucite cells. Since the beam passes through 79 g/cm^2 of stainless steel giving an attenuation of the beam of 18%, the conditions of the bombardment represent closely the cosmic-ray bombardment. Aluminium foils were used to monitor the flux, sodium-22 being the measured activity. The length of the bombardment was about three days, during which time approximately 10^{14} protons passed through the samples. After bombardment, the argon and the tritium were extracted and purified in the same manner as before.

Since the bombardment yielded 10^3 to 10^5 times as much argon-37 as argon-39, the counting technique necessarily differed from that used to count the argon



Fig. 2 Counting arrangement for measuring Ar³⁹, Ar⁴² and K⁴² activities.

isotopes extracted from the meteorite. Argon-37 activity from a measured fraction of the sample was counted with conventional gas-proportional counters. The argon-39 activity was too low to make a significant contribution to this counting rate. To determine the argon-39 activity, advantage is taken of the difference in mode of decay of the two isotopes. The remainder of the extracted argon was put in the cell shown in Fig. 2. The cell was fitted with a 0.002-in stainless-steel window and was fastened directly on an end-window proportional counter, which, when placed in the shield described above, gave a background counting rate of 0.75 counts/min.

Argon-42 was determined with this same arrangement by allowing it to come to equilibrium with its daughter, potassium-42, whereupon the gas sample was removed from the cell, the cell was immediately returned to the end-window counter and the potassium-42 alone was counted.

Counting efficiencies of all counters were determined by counting a measured volume of an argon-39 standard.

The half-life of argon-39 was redetermined for this investigation and a preliminary value of 325 yr was obtained. This will be reported elsewhere at a later date.

3. Results and discussion

ARGON ACTIVITIES FROM THE HAMLET METEORITE

Before measuring the Hamlet meteorite, a sample of a surface rock was melted to give an overall test of the apparatus and the purification procedures. A rock sample exposed to cosmic radiation at low altitude would be expected to have a very low level of Ar^{37} or Ar^{39} activity. A 21-g sample of hypersthene gabbro from Essex County, N. Y., was used and was found to contain less than 0.3 disintegrations/min kg of total argon activity.

Two samples of the Hamlet meteorite were measured. The first sample weighed 39.8 g and the first count was measured 38 d after the meteorite fell. The gross counting data for this sample is shown in Fig. 3, and the decay of Ar^{37} activity after subtracting the Ar^{39} activity is shown in Fig. 4. It may be observed that the activity decays with the 35-d period of Ar^{37} .



Fig. 3

Counting results for argon from the Hamlet meteorite fall of 13 October 1959



Fig. 4 Argon-37 from the Hamlet meteorite fall of 13 October 1959

A second 22.8-g sample of the meteorite was melted and the counting started 47 d after the fall. In the analysis of the data, only Ar^{37} and Ar^{39} were considered. It will be shown later that the production rate of the long-lived Ar^{42} ($t_{1/2} \sim 7$ yr) is less than 1% of the production rate for Ar^{39} . A summary of the results for these two samples is given in Table I. The disintegration rates were calculated from the

TABLE I

ARGON ACTIVITIES IN THE HAMLET METEORITE

Sample weight	Activities at	time of fall in	disintegrations/min kg*
(g)	Ar ³⁷	Ar^{39}	Ar ³⁷ /Ar ³⁹
$\begin{array}{c} 39.8\\ 22.8\end{array}$	${17.5 \pm 1.8 \atop 13.4 \pm 1.2}$	$\begin{array}{c} 7.6 \pm 0.3 \\ 7.9 \pm 0.4 \end{array}$	${\begin{array}{c} 2.3 \pm 0.2 \\ 1.7 \pm 0.2 \end{array}}$

* Errors listed are a standard deviation based on the number of counts accumulated.

counter efficiencies and the efficiency of recovery of argon from the melted sample. The recovery of argon from the meteorite sample was taken to equal the efficiency of recovery of the carrier-argon introduced. To test whether all the activity was removed from the specimen by the procedure used, the second of the Hamlet meteorite samples was removed from the crucible, fragmented, placed in a new crucible and remelted. The argon recovered from this second melting was found to contain $4\pm 2\%$ of the activity extracted in the first melting.

The Ar³⁷/Ar³⁹ ratios for the two samples may be averaged giving a ratio

$$Ar^{37}/Ar^{39} = 2.0 + 0.3$$
,

that must be compared to the production ratio for these activities at constant particle flux. The error indicated is the average deviation of the two independent results. Measurement of the relative production rates of ${\rm Ar^{37}}$ and ${\rm Ar^{39}}$ in meteoritic matter

To test the spatial constancy of cosmic radiation one must know the relative production rates of Ar³⁷ and Ar³⁹ under a constant cosmic-ray flux. This ratio may be approximated by bombarding a sample of meteorite with 3-GeV protons. The use of 3-GeV protons as a satisfactory substitute for cosmic radiation may be justified by the following considerations: The argon isotopes Ar^{37} and Ar^{39} were produced in the meteorite by high-energy particles interacting with elements of higher atomic mass than argon. The only elements above argon in sufficient abundance in stone meteorites that need be considered are Ni, Fe, Ca and K. The argon isotopes formed from iron and nickel are spallation products resulting from the evaporation of nucleons and heavier particles from the excited nuclei. This process is a high-energy process and the ratio of the production rates for these two isotopes should be essentially independent of the energy of the bombarding particle. For example, the ratio Ar³⁷/Ar⁴¹ produced by high-energy protons on copper was studied by PERLMAN and MISKEL [4] at 0.4 to 3.0 GeV, and by BARR [5] at 5.7 GeV. They found this ratio to be 7.4, 7.4, 7.4 and 6.8 at proton energies 0.4, 1.0, 3.0and 5.7 GeV respectively. The particular ratio of interest here, Ar³⁷/Ar³⁹, has been measured mass-spectroscopically [6] on an iron target and found to be 0.80 at 0.45 GeV proton energy. In addition, from a previous comparison [6] it has been shown that 3-GeV proton-production-ratios reproducing the cosmic-ray-produced rare-gas contents of iron meteorites.

Ar³⁷ and Ar³⁹ can also be produced from the abundant isotopes of calcium and potassium by the high-energy proton reactions

$$Ca^{40}$$
 (p, 3pn) Ar^{37} (1)

$$K^{39}$$
 (p, 2pn) Ar^{37} (2)

and the secondary neutron reactions

$$Ca^{40}(n, \alpha) Ar^{37}$$
 (3)

$$Ca^{40}$$
 (n, 2p) Ar³⁹ (4)

$$K^{39}$$
 (n, p) Ar^{39} (5)

One would expect that the relative rates of these processes would be energydependent, and furthermore that the rates of the above reactions would depend upon the ratio of the flux of high-energy protons to the flux of secondary particles. Also the ratio of Ar^{37}/Ar^{39} should be relatively high for calcium since the rate of the primary reaction (1) plus secondary neutron reaction (3) producing Ar^{37} . Should be much greater than the secondary neutron reaction (4) producing Ar^{39} . The Ar^{37}/Ar^{39} ratio from potassium should be lower than this ratio for calcium. However, since the potassium content is low the contribution to the gross Ar^{37}/Ar^{39} ratio for the meteorite would be small. It is important, then, in the bombardment to attempt to simulate the conditions of the cosmic-ray bombardment of the meteorite in space in order that secondary reactions be properly represented. For this reason, the meteorite sample and the salt samples were placed in the proton beam behind 10 cm of stainless steel as described above.

The measured atom ratios Ar^{37}/Ar^{39} for all the samples except NaCl are given in Table II. The atom ratios were computed from the counting data using 35.0 d

TABLE II

PRODUCTION OF ARGON ACTIVITIES IN THE HAMLET METEORITE BY COSMIC RAYS AND ACCELERATOR-PRODUCED PROTONS

			Atom Ratio Ar ³⁷ /Ar ³⁹
Hamlet	Cosmic Radiation		$2.0 \pm 0.3^{\mathrm{a}}$
Hamlet	3-GeV Proton Bombardment		$1.5\pm0.2^{ m b}$
Fe			$0.81 \pm 0.08^{ m o}$
Ca }	3-GeV Proton Bombardment		11.4 ± 1.0^{10}
K J	Synthetic Hamlet	20.2 % Fe	$3.24 \pm 0.3^{\circ}$
		1.8 % Ca	0.94
		$0.008\%~{ m K}$	0.01
		Total	$1.7\pm0.2^{ m o}$

a The error is the average deviation of two independent results.

b The error is based on counting statistics plus estimates for other experimental uncertainties.

^c The error is based mainly on the uncertainty of the calcium content.

for the half-life of Ar^{37} and 325 yr for the half-life of Ar^{39} . The Ar^{37} activity for the sodium chloride sample was a factor of 220 below the Ar^{37} from the CaF_2 target, therefore the total effect of secondary protons and high-energy protons producing Ar^{37} by the Cl^{37} (p, n) Ar^{37} was very small. Since the chlorine content of stony meteorites is low, one would expect the Ar^{37} produced from chlorine to be a factor of at least 1000 below that formed from calcium or iron.

In obtaining the counting rate of Ar^{39} from the Hamlet meteorite and stainless steel targets, account must be taken of the Ar^{42} produced. Absorption experiments indicated the end point of the beta spectrum from Ar^{42} to be probably between 0.6—1.0 MeV, which is comparable to, or slightly greater than, that of Ar^{39} . Hence, the contribution of Ar^{42} to the total counting rate must have been more than zero, but less than the counting rate of K^{42} , the daughter of Ar^{42} , and it was arbitrarily taken to be one-half the counting rate of K^{42} , a rate which could be directly measured. The magnitude of this correction for A^{42} was 7.5%.

The Ar³⁷/Ar³⁹ ratio for the stainless steel target of 0.81 ± 0.08 agrees well with the mass spectrometer value [6]. The ratio for calcium is very high showing the high-energy reaction (1) plus the secondary neutron reaction (3). It occurs at over ten times the rate of the secondary neutron reaction (4).

The atom ratio $\operatorname{Ar^{37}/Ar^{39}}$ measured for the bombarded samples of the Hamlet meteorite is 1.5 ± 0.2 . Another value for this ratio may be derived for a meteorite of the same composition as the Hamlet one using the individual ratios for the elements Fe, Ca and K normalized for the relative abundance of these elements in the meteorite. The total iron content was found to be 20.2%. The calcium content of 1.8% was taken as a mean of the values for low iron chondrites published by WIIK [7] which range from 1.66 to 1.94%. The atom ratio $\operatorname{Ar^{37}/Ar^{39}}$ computed from these values for the composition and the measured activity ratios is given in Table II. It can be seen that the contribution of calcium to the ratio is actually greater than the contribution of iron, even though the calcium of the meteorite is a factor of 11 below the iron content. The $\operatorname{Ar^{37}/Ar^{39}}$ ratio derived in this way agrees well with the ratio obtained with the bombarded meteorite samples. From the bombardment data the value for the production ratio is therefore:

$$Ar^{37}/Ar^{39} = 1.5 \pm 0.2.$$

From a comparison of this value with the ratio 2.0 ± 0.3 , measured on the Hamlet meteorite from cosmic-ray bombardment, we may conclude that the cosmicray flux within the limits of error is the same in the asteroidal belt as it is in the vicinity of the earth's orbit.

REFERENCES

- [1] TELLER, E. and RICHTMYER, R. D., Phys. Rev., 75 (1949) 1729.

- [1] I.B.B.BUR, E. and ROTHERTBRO, D. D., They, Theor., G. (1949) 1725.
 [2] ALFVEN, H., Phys. Rev., 75 (1949) 1732.
 [3] MORRISON, P., Revs. Modern Phys., 29 (1957) 235.
 [4] PERLMAN, M. L. and MISKEL, J., private communication.
 [5] BARR, D. W., Univ. of California Report UCRL 3793 (1957).
 [6] SCHAEFFER, O. A. and ZÄHRINGER, J., Phys. Rev., 113 (1959) 674.
 [7] WILK H. B. Connection of Computing Mathematical Action 10 (1959) 270.
- [7] WIIK, H. B., Geochim. et Cosmochim. Acta, 9 (1956) 279.

DISCUSSION

J. Pahissa Campa (Argentina) inquired what nuclear reactions produced the isotopes Ar³⁷ and Ar³⁹.

0. Schaeffer said that in the case of iron meteorites they were high-energy spallation reactions. A high-energy particle interacted with the iron or nickel nucleus and a number of neutrons, protons, alpha particles and other simple particles were emitted, leaving an argon isotope. In the case of argon production from calcium or potassium in the stone phase of meteorites, a simple reaction of relatively low energy occurred; for example, argon-37 was the result of a (n, α) reaction on calcium-40, and similar simple reactions produced the argon-39.

Replying to a question by W. Herr (Federal Republic of Germany), O. Schaeffer said that the Hamlet meteorite was a relatively small chondrite weighing about 2 kg. It had been found that the abundance of argon isotopes in iron meteorites was fairly constant, which indicated that the proportion of argon produced by means of spallation reactions did not depend to any large extent on whether the reactions took place near the surface of the meteorite or deep down inside. On the other hand, the production of argon isotopes from calcium probably did depend upon the depth inside the sample.

The proton bombardment was therefore carried out to simulate the conditions in a typical small meteorite.

THE RADIATION AGE OF METEORITES

K. GOEBEL and P. SCHMIDLIN

EUROPEAN ORGANISATION FOR NUCLEAR RESEARCH, GENEVA EUROPEAN ORGANISATION FOR NUCLEAR RESEARCH

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

The radiation age of meteorites. Radioisotopes produced by cosmic radiation in meteorites while travelling through space can be used to trace the history of these meteorites. The radioisotopes and the accumulated daughter-elements in the meteorite must be determined in order to evaluate how long the meteorite was exposed to cosmic radiation. (It must be assumed for this calculation that the flux of the cosmic radiation is constant with time.) Most often gaseous isotopes have been used for these measurements as they can be easily separated from the meteoric substance. In the reported work tritium and argon have been mainly used. From the ratio H³/He³, radiation ages from a few millions to several hundred millions of years have been found. The recent measurements made at the European Organisation for Nuclear Research (CERN) agree in principle with results from other sources. The probable errors from diffusion-losses of gas and the influence of shielding in the pre-atmospheric meteorite are discussed in the paper. By taking into consideration the measured cross-section for tritium production in the elements which form the meteorite, the values of the cosmic-ray flux in outer space can be determined.

L'âge des météorites. Les radioisotopes produits par les rayonnements cosmigues dans les météorites circulant dans l'espace peuvent servir à reconstituer l'histoire de ces corps. Il faut mesurer les radioisotopes et les produits de filiation accumulés dans la météorite pour évaluer le temps pendant lequel la météorite a été exposée aux rayonnements cosmiques. (On considère alors que le flux des rayonnements cosmiques ne varie pas dans le temps.) Pour ces mesures, on se fonde le plus souvent sur les isotopes gazeux parce qu'il est facile de les séparer de la substance météorique. Dans les recherches qui font l'objet du présent mémoire, il s'agissait surtout du tritium et de l'argon. En partant du rapport ³H/³He, on a pu évaluer des âges allant de quelques millions à plusieurs centaines de millions d'années. Les mesures récemment effectuées au CERN concordent en principe avec les résultats auxquels ont abouti d'autres auteurs. Le mémoire traite des erreurs probables qui peuvent résulter des pertes de gaz par diffusion, et de la protection dont la météorite bénéficie dans la préatmosphère. En tenant compte de la section efficace pour la production de tritium dans les éléments qui constituent la météorite, on peut déterminer les valeurs du flux des rayons cosmigues dans l'espace extra-atmosphérique.

Определение возраста метеоритов с помощью радиации. Радиоизотопы, возникающие в результате космической радиации в метеоритах во время их движения в космосе, могут быть использованы для того, чтобы проследить историю этих тел. Радиоизотопы и аккумулированные дочерние элементы в метеорите должны быть определены для выражения времени, в течение которого метеорит подвергался космической радиации. (Для вычисления необходимо допустить, что поток радиации является постоянным в течение всего времени). Для измерения обыкновенно используются изотопы газов, поскольку они могут быть легко отделены от самого метеорита. В данном исследовании использованы, главным образом, тритий и аргон. По коэффициенту радиации H³/He³ определялся возраст метеорита от нескольких миллионов лет до нескольких сотен лет. Последние измерения в ЦЕРНе в принципе согласуются с результатами других исследований. В работе обсуждаются вопросы возможных отклонений ввиду диффузионных потерь газа и влияния экранировки в атмосферном метеорите. Величина потока космических лучей во внешнем пространстве может быть определена, если принять во внимание замеренное поперечное сечение продуктов трития в элементах, которые образуют метеорит.

Edad de los meteoritos. Los radioisótopos formados por la acción de los ravos cósmicos sobre los meteoritos durante el recorrido de éstos a través del espacio pueden utilizarse para reconstruir el historial de estos cuerpos. Para evaluar el tiempo durante el cual el meteorito estuvo expuesto a los rayos cósmicos, es preciso determinar cuantitativamente los radioisótopos y los elementos descendientes que se han acumulado en el mismo. (A fin de poder efectuar el cálculo, hay que suponer que el flujo de ravos cósmicos ha permanecido constante en el tiempo.) Estas mediciones se basan con frecuencia en los isótopos gaseosos, ya que éstos pueden separase con facilidad del resto de la materia meteorítica. En los trabajos objeto de este informe, se han empleado principalmente el tritio y el argón. A partir de la razón ${}^{3}H/{}^{3}He$ se han podido calcular edades que abarcan de algunos millones a varios cientos do millones de años. Las mediciones recientemento efectuadas en el CERN concuerdan esencialmente con los resultados obtenidos por otros investigadores. Los autores discutirán los errores probables debidos a las pérdidas de gases por difusión, así como el efecto de blindaje del meteorito en su recorrido preatmosférico. Si se tienen en cuenta los valores medidos de la sección eficaz para la producción de tritio a partir de los elementos de que se compone el meteorito, es posible determinar el flujo de rayos cósmicos en el espacio sideral.

Introduction

This short survey of the radiation age of meteorites deals with our own findings and those of other laboratories. It shows the importance of determining radioisotopes in meteorites for estimating their production-rates by cosmic radiation. A knowledge of these production-rates would then enable us to calculate the radiation age of meteorites. The first measurements and discussions in this field have dealt with the production of the stable isotopes in meteorites [1]. But this production can only be estimated from, on the one hand, a known energy distribution and a known intensity of the cosmic radiation, and, on the other hand, a complete production cross-section of the particular isotopes measured in the laboratory. The determination of the very low activity of some cosmogenic isotopes, however, leads directly to an establishing of the production-rates in the particular place in the meteorites from which the sample was taken, averaged over a time equivalent to about three half-lives of the isotopes in question. In this way, by determining the radioisotopes in meteorites, a big advance is made in the research of the history of meteorites. In this paper we shall try to show to what conclusions these results can lead and to what extent the experimental procedure has been developed, although not many systematic measurements have yet been made. However, no detailed description of the techniques will be given. As an introduction some general remarks about meteorites might be useful.

Meteorites

One of the great difficulties in analysing meteorites is that over the world only a comparatively small number of meteoric falls are known. Of these, one has mostly to limit oneself to definite samples, i. e., meteorites of which a good knowledge of their chemical components, size and the circumstances of their fall is available. In most cases, small meteorites are preferred because their pre-atmospheric mass can be approximately estimated. On the other hand, recently fallen meteorites are more interesting as they are not weathered or influenced by the earth's atmosphere.

When a meteorite falls through the atmosphere it is heated by friction to a very high surface-temperature. The meteoric substance which is melted by this process will then be blown away by convection. But this process is so fast that there is no time for the heat to penetrate the interior. The net result of the impact with the atmosphere is a considerable loss of mass. In some cases the enormous kinetic energy of the meteorites causes explosions in the lower part of the atmosphere. Until the meteorite comes close to the earth it represents a much bigger mass. which we shall call the "pre-atmospheric mass". The meteorite is thought to have travelled through space (solar system) before it comes into the influence of the gravitational field of the earth. During this period the meteorite is exposed to cosmic radiation, which consists of protons, alpha particles and heavier particles of a wide energy-band. The time during which it is travelling (without collisions) is equal to the time of exposure to cosmic radiation. This period is often called "radiation age" or "exposure age". Besides this age, there is another age which is usually understood to be the age of the material forming the meteorite. It could be, for instance, that the meteorite was part of a planetoid before travelling as an individual body. In this case the radiation age would represent the time after the breaking-up of this planetoid.

We believe that the solar system is filled with cosmic radiation, and we shall assume that this radiation is constant in time and place. It is well known that the high-energy particles (the primaries) produce nuclear reactions in the earth's atmosphere. Similar reactions also occur between the primaries of cosmic radiation and the nuclei of meteoric atoms. As the primaries of cosmic radiation are absorbed in a layer of some hundred g/cm^2 , their effect on these nuclear reactions is dependent on the size of the meteorite. For instance, reactions would not occur inside a large planetoid body.

In the nuclear reaction caused by cosmic radiation, light particles are produced by evaporation processes and direct momentum transfer. Heavier isotopes are produced in the mass-region below the target nuclei. They are normally called the residual nuclei. As a result of this permanent production under the influence of cosmic radiation, considerable amounts of all types of isotopes accumulate in the meteorites. If these quantities could be measured and the production-rate were known, one could calculate the time of exposure of the meteorite. To be able to make these calculations, one has to assume certain things which have already been mentioned in part:

- 1. The energy spectrum and intensity of cosmic radiation is constant in time and space.
- 2. Isotopes produced in meteorites can accumulate during the exposure period without loss.
- 3. The production-rate is known for the isotopes in question, which involves a knowledge of the cosmic energy spectrum and the energy dependance of the cross-sections.

We will see in the following that, under certain conditions, the third assumption can be replaced by direct measurement of the production-rates in the meteorite.

Stable isotopes

The first indication that isotopes produced by cosmic radiation could be measured in meteorites was given by Bauer. He stated that some of the He⁴ and all the He³ were of cosmogenic origin. The first measurements in this field were carried out by PANETH et al. [2] [3]; later in quick succession, REASBECK et al. [4] found neon, GENTNER et al. [5] argon, and some years later, FIREMAN et al. [6] and BEGEMANN et al. [7] found tritium to be a first radioactive isotope in meteorites.

Before going into details we would just like to resume the ordinary age-determinations in meteorites. Here, as in the field of geology, the U/Th \rightarrow Pb, U/Th \rightarrow He⁴, Rb \rightarrow Sr and the K \rightarrow Ar methods have been used with success. As some of these decay isotopes are also produced by high-energy particles, the two classes of age-determination methods interfere with each other; i.e. in some meteorites one finds He⁴ of radiogenic origin (U \rightarrow He) and as a spallation product (Washington County meteorite).

The investigation of stable isotopes in the meteorites were, with some few, very recent, exceptions [8] [9], undertaken with inert gases. Here isotope ratios can be measured by the use of a mass spectrometer. The sensitivity of such a modern instrument lies in the region of 10^{-10} to 10^{-11} cm³ [10]. Other procedures make use of isotopes which are added as carrier. This so-called "isotopic dilution method" [11] [12] enables one to determine 10^{-9} to 10^{-10} cm³ of rare-gas isotopes (or other traces of elements).

The main advantage of using inert gases is that they are quantitatively separable from the meteorite samples by simple methods. But as rare gases can escape from the sample, by diffusion one has to select the material to get a low diffusion constant. This will restrict certain measurements to meteorites with crystal structures favouring low diffusion losses (e.g. ataxite among the iron meteorites.)

If the production-rate for the stable isotopes is known, one can, for a given intensity of cosmic radiation and with the measured quantity of the stable isotope, determine the radiation age using the simple formula*:

$$N_{\mathbf{a}} = 4\pi \,\overline{\sigma}_{\mathbf{a}} \,I_{\mathbf{0}} \cdot T \cdot L/A \tag{1}$$

or

$$T = \frac{N_{\rm a}}{\bar{\sigma}_{\rm a}} \cdot \frac{A}{4\pi I_0 L} \tag{2}$$

where: $\overline{\sigma}_a$ is the mean cross-section for production of the isotope "a";

 $N_{\rm a}$ is the number of atoms of the isotope "a" produced; and

 I_0 is the average intensity of cosmic radiation in particles/cm² sec sr.

As the dependence of the particular cross-section on energy is not normally known for the whole region, the mean cross-section is often uncertain. I_0 can only be derived from measurements at the top of the atmosphere [14—18], but it may be possible that the average intensity in outer space is different from this value due to the absence of solar effects.

^{*} For more detailed calculation see particularly reference [13].

Radioactive isotopes

When there is insufficient data on production-rates and energy of cosmic radiation, measurements of radioactive isotopes are of assistance by providing, in conjunction with the stable isotopes, additional information. These isotopes nearly all have a half-life which is assumed to be much shorter than the "exposure age". In this case, decay of isotopes is balanced by cosmic radiation production. (We already assumed in point 1 that cosmic radiation is constant in time.) The decay rate has been measured for certain isotopes. Besides the above-mentioned work of Fireman and Begemann on tritium, determinations of Cl³⁶ [19], Ar³⁹ [13], [20-22], Co⁶⁰, Al²⁶ [23], K⁴⁰ [24] and Ar³⁷ [25] have been reported. If we consider now that one of these nuclei has been measured and is not very different in mass from the stable product, we get:

$$D_{\rm b} = 4\pi \,\overline{\sigma}_{\rm b} \, I_0 \, L/A \text{ which we insert in (2). Thus:} \, \frac{A}{4\pi \, I_0 \, L} = \frac{\overline{\sigma}_{\rm b}}{D_{\rm b}}$$
$$T = \frac{\overline{\sigma}_{\rm b}}{\overline{\sigma}_{\rm a}} \cdot \frac{N_{\rm a}}{D_{\rm b}} \tag{3}$$

where: $D_{\rm b}$ = the decay rate at the time of fall = the production rate in outer space

If $\overline{\sigma}_{b}$, and $\overline{\sigma}_{a}$ are proportional for the energy region in question, for instance if the related isotopes have about the same distance in mass number from the target nucleus, the last equation is valid for the whole energy range. If the stable isotope is a daughter of the radioactive one (as for instance He³ and H³), this equation is reduced to $T = N_{a}/D_{b}$. In such a case, however, the radioactive decay product is also often produced directly by cosmic radiation, as in the case of He³. An age calculation therefore requires a knowledge of the ratio of the isotopes produced directly to the production by decay. It is then

$$T = \frac{\overline{\sigma}_{\rm b}}{\overline{\sigma}_{\rm c}} \cdot \frac{N_{\rm c}}{D_{\rm b}} = \frac{\overline{\sigma}_{\rm b}}{\overline{\sigma}_{\rm a} + \overline{\sigma}_{\rm b}} \cdot \frac{N_{\rm c}}{D_{\rm b}} = \frac{1}{\frac{\overline{\sigma}_{\rm a}}{\overline{\sigma}_{\rm b}} + 1} \cdot \frac{N_{\rm c}}{D_{\rm b}}$$
$$T = \frac{1}{c+1} \cdot \frac{N_{\rm c}}{D_{\rm b}}, \text{ where } c = \frac{\overline{\sigma}_{\rm a}}{\overline{\sigma}_{\rm b}}$$

where: $\overline{\sigma}_b$ is the production cross-section of the radioactive isotopes;

 $\overline{\sigma}_c$ is the production of the isotope c by decay and by high-energy interaction;

$$\sigma_{\rm c} = \sigma_{\rm b} + \sigma_{\rm a}.$$

Isotopes that lie close to each other, as for instance a radioactive isotope and its daughter, normally show the same energy dependence in their production cross-section. In these cases, therefore, the condition that the cross-section should behave similarly with varying energy is always fulfilled.

For practical application one is restricted to stable isotopes produced by high-energy cosmic radiation, which fulfil the following conditions:

1. The isotope should not be present in the meteoric material before the meteorite is exposed to cosmic radiation, or the concentration of the isotope at "zero time" should be known and should be of the same order of magnitude as the subsequent production.

- 2. The production-rate of the isotope should be high enough to provide it in measurable quantities.
- 3. It should be technically simple to isolate the isotope quantitatively.

The inert gases normally fulfil these conditions. Their isotopic ratios in our earth atmosphere are very different from the ratios in the meteorite. A considerable excess has been found of He³, Ne²¹, Ne²², Ar³⁶ and Ar³⁸.

Iron meteorites

PANETH et al. [2] were first to find He^3/He^4 ratios in meteorites up to 0.32. As one can learn from irradiations of iron and nickel [26-31], the energy dependence of the production-rate is different for the light evaporated particles and for the residual nuclei [32-34]. The former can be produced even by secondary particles of lower energy (according to WÄNKE et al. the secondary particles have an average of 600 MeV), while the production of some residual nuclei requires a higher threshold energy. The number of secondary particles in meteorites increases with depth. In connection with this effect the He^3/He^4 , Ne²¹/He³, and Ar³⁶/He³ etc. ratios show a pronounced depth-dependence. Table I opposite (given by FISHER and SCHAEFFER [35]), lists the samples according to their probable original depth in the meteorites. This depth has been deduced from the rare-gas ratios accounting for certain anomalies in the abundance of particular isotopes. In columns 5, 8 and 11, production-rates for Ar³⁸, Ne²¹ and He³ are given, which have all been calculated from the decay rate of Cl³⁶ and known cross-section ratios. These ratios can be derived from results of laboratory experiments. If one divides the quantity of the stable isotopes by the production-rate, one obtains the "radiation age" which is listed under He-, Ne- and Ar-radiation age in Table II.

In some cases these ages disagree, but then the particular isotope may be produced from a target nucleus lying near it in the meteorite. If, for example, the meteorite contains more of such an element than the "average meteorite" the production of certain spallation isotopes may be anomalously high. A Neisotope, for example, can predominantly be produced when a higher concentration of magnesium is present*.

The only cases of iron meteorites in which a tritium determination was possible were the Norfolk [6] and the Sikhote-Alin [25] [21], although in the latter the concentration was very low. All other experiments give only an upper limit which is fairly low. In the iron meteorites, measurements of Ar^{39} and Cl^{36} are preferable, because diffusion losses of Ar^{39} are not high compared with tritium, and Cl^{36} does not get lost by diffusion at all, because it is chemically bound. Ar^{39} and Cl^{36} , however, give an average production for the last 600 yr and 1 million yr respectively, whereas tritium gives a more recent productionrate of 40 yr. These figures are based on the assumption that within three halflives production and decay of the radioisotopes will reach an equilibrium.

Stone meteorites

In the case of stone meteorites the former considerations are still valid in general. Stone meteorites, however, are normally smaller than iron meteorites, or rather, the material collected from stone falls, is less than the average from

^{*} See Appendix (p. 26) for further discussion of the He/Ar ages.

TABLE I

PRODUCTION RATES AND ISOTOPIC RATIOS OF INERT GASES IN IRON METEORITES

from D. E. Fisher and O. A. Schaeffer [35]

All production-rates are calculated in relation to the decay rate of Cl³⁶

Name	Cl ³⁶ (d/m kg)	aver- age	<u>Ar³⁸</u> <u>Cl³⁶</u>	Ar ³⁸ productionrate (cm ³ /10 ⁶ yr g)	<u>Ne²¹</u> Ar ³⁸	aver- age	Ne^{21} productionrate $(cm^3/10^6yr g)$	He ³ Ar ³⁸	aver- age	He ³ productionrate (cm ³ /10 ⁶ yr g)	$\frac{\mathrm{He}^{3}}{\mathrm{Ne}^{21}}$	He ³ He ⁴	Anomalous	
Toluca		8 ± 3	2	0.031	0.33	0.31	0.0096	42	39	1.2	125	0.34		
Casas Grandes	}				0.28			36			130	0.35		
Arispe)				0.26			30			120	0.29		
Odessa	7.8				0.19			18			96	0.31	Ar ³⁸	•
Sikhote-Alin	6.9				0.37	Ì		32			86	0.27	Ne ²¹	l
	}	7 ± 2	2	0.027		0.25	0.0068		26	0.70				
Washington Co					0.28			26			94	0.07	He^{4}	
Canon Diablo	6.8				0.23			23			95	0.30		
Smithland	J				0.25			22	}		94	0.28		
Williamstown	3.3				0.23			18			80	0.25		
Santa Rosa					0.19	[21			107	0.26	$\rm Ne^3$	l
Santa Catherina	Ì				0.19			22			121	0.25	He ³	
Carbo	3.6				0.19			19			100	0.24	He ³	l
								ļ						1 + +

THE BADIATION AGE OF METEORITES

N²

61

			T_{A}	BLE I	Ι					
DIFFERENT	RAD]	IATION	AGES	BASI	ED	ON	THE	ACTIVITY	$\mathbf{0F}$	Cl ³⁶
						~ •		1073		

from D. E. Fisher and O. A. Schaeffer [35]

Meteorite	Production Rate (10 ^{~8} cm ³ /g 10 ⁶ yr)	He^{3} (10 ⁻⁸ cm ³)	He ³ Age (10 ⁶ yr)	$A^{1^{-38}}$ (10 ⁻⁸ cm ³)	Ar ^{as} Ago	$\frac{Ne^{21}}{(10^{-8} \text{ cm}^3)}$	$\frac{\mathrm{Ne^{21}}}{\mathrm{Age}(10^6\mathrm{yr})}$	Average Age	${ m Ar}^{36}$ (10 ⁻⁸ cm ³)	Cl ³⁶ (d/m kg)	Ar ³⁶ /Cl ³⁶ Age
Toluca Casas Grandes	$ \left. \begin{array}{l} {\rm A}^{38} \colon \ 0.031 \\ {\rm He}^3 \colon \ 1.2 \\ {\rm Ne}^{21} \colon \ 0.0096 \end{array} \right. $	100 130	83 108	2.4 3.6	78 115	0.8 1.0	83 104	81 109			
Arispe	Ar ³⁸ : 0.027	270 220	350 290	8.9 12	330 450	2.3 2.3	340 340	340 320	7	7.8	370
Sikhote-Alin	He ³ : 0.76	130 193	$\frac{170}{250}$	$\begin{array}{c} 4.1 \\ 7.5 \end{array}$	150 280	$\begin{array}{c} 1.5\\ 2.06\end{array}$	220 300	$\frac{160}{277}$	2.8	6.9	170
Canon Diablo Smithland	Ne ²¹ : 0.0068	95 58	125 76	$\begin{array}{c} 4.3\\ 2.6\end{array}$	160 96	$\begin{array}{c} 0.97 \\ 0.62 \end{array}$	140 91	142 88	2.7	6.8	160
Williamstown Santa Rosa S. Catherina	$\begin{cases} Ar^{38}: 0.016 \\ He^3: 0.32 \\ No^{21} = 0.0022 \end{cases}$	480 47 57	1500 147 178	264 2.3 2.8	1600 140 170	6.0 0.44 0.52	1870 140 162	1660 140 166	17.4	3.3	2200
Carbo) Ne-: 0.0032	350	1100	18	1100			1100	11	3.6	1200

.

iron falls. If we assume that stone meteorites, on the average, have a smaller pre-atmospheric mass, then they are much better objects for analysis, since shielding of the material is of less importance. As most recorded falls in recent years have been stone meteorites, we have concentrated our tritium measurements on this type. The first tritium measurements of stone meteorites are reported by BEGEMANN *et al.* [7].



DP	Diffusion Pump	\mathbf{Pd}	Palladium thimble	Ca	Ca-oven
TP	Toepler Pump	$\mathbf{R}\mathbf{h}$	Cracking unit	CuO	CuO-oven
ML	McLeod Gauge	\mathbf{C}	Charcoal trap	Mg	Mg-oven
Х	Mercury stop-cock		•	-	0

Our own measurements of tritium in stone meteorites [36 - 38] have been carried out using the method of degassing the sample by induction heating in vacuum. The apparatus is shown in Fig. 1. After the gas has been pumped into the separation part of the line, the tritium and the carrier hydrogen diffuse through a palladium tube and are pressed into a tritium counter. Before the diffusion starts, water is decomposed in a magnesium furnace at 450° C and the hydrocarbons are cracked on a hot rhodium wire. The gas which does not diffuse through the palladium is purified in a calcium furnace and transferred to the rare-gas part of the vacuum line. Here a final cleaning of the rare gases takes place. Then the gas is pumped into a container for mass spectroscopical analysis, or in a small low-level counter for the argon-39 measurements. The counting is done in an iron shield to reduce the background radiation and the counter placed in an anti-coincidence ring of 36 guard-counters to veto the counting if a cosmic ray particle penetrates the system. This technique is in principle the same as that normally used in other laboratories. The data given in the third table are, with some exceptions, obtained from small meteorites (Table III). The ages are calculated with a ratio of 1.5 for the He^3/H^3 production — this value will be discussed later. For the Ramsdorf meteorite, the He^3/Ne^{22} ratio was found to be 8.2/2.1 = 4. Cross-section data at 600 MeV agree well with these figures, e.g.

Name	H ³ (dpm/g) at time of fall	He ³ (10 ⁻¹⁸ cm ³ /g)	Hc ⁴ (10 ⁻⁸ cm ³ /g)	Age in 10 ⁶ yr*	Ref.
Breitscheid	$\begin{array}{c} 0.54\\ 0.57\\ 0.26\\ 0.70\\ 0.20\\ 0.71\\ 0.68\\ 0.48\\ 0.47\\ 0.41\\ 0.28\\ 0.14\\ 0.23\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 47.0\\ 11.0\\ 3.0\\ 8.2\\ 30.0\\ 40.0\\ 105.0\\ 8.7\\ 5.0\\ 38.0\\ 227.0\\ \end{array}$	945 137 226 1850	$18.0 \\ 4.0 \\ 12.0 \\ 2.4 \\ 31.0 \\ 11.0 \\ 31.5 \\ 3.6 \\ 2.2 \\ 19.5 \\ 165.0 \\ 165.0 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ $	$egin{array}{c} [38] \\ [38] \\ [38] \\ [38] \\ [38] \\ [38] \\ [38] \\ [40] \\ [40] \\ [40] \\ [7] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\ [25] \\$

TABLE III RADIATION AGE OF STONE METEORITES

* ratio for production of $He^3/H^3 = 1.5$

 He^3/Ne^{22} for Al = 4, Si = 4 and Mg = 3.7. [41]. This indicates that production in meteorites is induced by particles whose mean-energy is not very different from 600 MeV.

Discussion

Between the different laboratories tritium measurements of stone meteorites differ by about a factor of two. In the case of the Norton County meteorite the discrepancy may be due to a considerable difference in size, as "Norton

Name	Activ- ity	(dpm/g)	Cross- section mb	Nucle- ons/sec cm² sr	Parti- cles/sec cm² sr	Solid angle	Weight	Ref.
Breitscheid	H ³ H ³ H ³ Ar ³⁹ Ar ³⁹ Ar ³⁹ Ar ³⁹ Ar ³⁹ Ar ³⁹ Ar ³⁹ Cl ³⁶ Cl ³⁶	$\begin{array}{c} 0.54\\ 0.57\\ 0.70\\ 0.71\\ 0.68\\ 0.0065\\ 0.024\\ 0.024\\ 0.020\\ 0.020\\ 0.020\\ 0.018\\ 0.013\\ 0.013\\ 0.0058\\ 0.007 \end{array}$	$ \begin{array}{c} 40 \\ 40 \\ 36 \\ 40 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4$	$\begin{array}{c} 0.78\\ 0.82\\ 1.00\\ 0.97\\ 0.98\\ 0.41\\ 0.66\\ 1.32\\ 0.62\\ 1.24\\ 1.10\\ 0.40\\ 0.80\\ 0.36\\ 0.43\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.58\\ 0.61\\ 0.75\\ 0.72\\ 0.73\\ 0.31\\ 0.49\\ 0.98\\ 0.46\\ 0.92\\ 0.82\\ 0.30\\ 0.60\\ 0.27\\ 0.32\\ \end{array}$	$ 4 \pi 4 \pi 4 \pi 4 \pi 4 \pi 2 \pi 2 \pi 4 \pi 2 \pi 3 \pi $	$\begin{array}{c} 2 & \mathrm{kg} \\ 107 & \mathrm{kg} \\ 8 & \mathrm{kg} \\ 2 & \mathrm{kg} \\ 4 & \mathrm{kg} \\ 6 & \mathrm{t} \\ 63 & \mathrm{kg} \\ 150 & \mathrm{kg} \\ 63 & \mathrm{kg} \\ 6 & \mathrm{t} \\ 6 & \mathrm{t} \end{array}$	$\begin{matrix} [38] \\ [38] \\ [38] \\ [38] \\ [38] \\ [21] \\ [13] \\ [13] \\ [38] \\ [38] \\ [38] \\ [25] \\ [25] \\ [42] \\ [19] \end{matrix}$

 TABLE IV

 COSMIC-RAY FLUX FROM TRITIUM, Cl³⁶ AND Ar³⁹ ACTIVITIES IN METEORITES

County" is the biggest known achondrite, being about 1 t, whereas the other falls lie mainly between 2 and 20 kg; only two meteorites weigh as much as 100 kg. In Table IV, a cosmic ray flux, given in nucleons/sec cm² sr, is obtained by taking known cross-sections for the tritium production. These cross-section measurements have been carried out using protons to irradiate different target materials principally found in the meteorites. These cross-sections are given in Table IV. To give a cross-section for the meteorites one has to average for different elements and for the whole energy spectrum of cosmic radiation. In Table V, mean cross-sections are given for iron meteorites, chondrites and achondrites for 650 MeV and 2.2 GeV. These cross-sections do not vary much with increasing energy, especially for the light particles such as He and H^3 .

TABLE V

PRODUCTION CROSS-SECTIONS IN DIFFERENT TARGET-MATERIAL

Energy in GeV	0.05	0.16	0.43	0.65	1.0	2.2	3.0	6.0
Cu				63d				
Ni		22^{d}		70d		90°		
Fe	4.0^{a}	7.1^{b}		46 ^d	60^{b}	85^{b}	90 ^b	$110^{\rm b}$
		6.6^{a}	28°	44^{a}		64 ^c		57^{e}
Al		18 ^d	23^{e}	30^{a}		44 ^e		50^{e}
Si				20^{a}		30^{e}		
Mg				28^{d}		36 ^e		
0			38°			35 ^{c,e}		38^{e}
Meteori	te:							
Ni-Fe-P	hase			50		75		
Si-Phase	e			33		36		
				34		40		
Chondri	ite							
Chondri for	Cl ³⁶	I	Production 4.0 ⁱ	of Ar ³⁹ ar	nd Cl ³⁶ in	mb		
Chondri for Fe for	Cl ³⁶ Ar ³⁹	H	Production 4.0 ⁱ 4.1 ^g	of Ar ³⁹ ar	ad Cl ³⁶ in 4.5 ^j	mb		5.3 ^b
Chondri for Fe for	Cl ³⁶ Ar ³⁹	H	Production 4.0 ¹ 4.1 ^g Product	of Ar ³⁹ ar tion-ratios	nd CI ³⁶ in 4.5 ^j in iron (h	mb		5.3 ^b
Chondri Fe for Ar ³⁹ /Cl ³	Cl ³⁶ Ar ³⁹	I	Production 4.0 [†] 4.1 ^g Product	of Ar ³⁹ ar iion-ratios	nd Cl ³⁶ in 4.5 ¹ in iron (h	mb		5.3b
Chondri for Fe for Ar ³⁹ /Cl ³ He ³ /H ³	Cl ³⁶ Ar ³⁹	I	Production 4.0 ⁱ 4.1 ^g Product 0.7 ^f 1.4 ^g	of Ar ³⁹ ar	nd Cl ³⁶ in 4.5 ^j in iron (h	mb	2.45	5.3 ^b
Chondri for Fe for Ar ³⁹ /Cl ³ He ³ /H ³ (He ³ + F	Cl ³⁶ Ar ³⁹	0.15	Production 4.0 ¹ 4.1 ^g Product 0.7 ^f 1.4 ^g 0.17	of Ar ³⁹ ar tion-ratios	nd Cl ³⁶ in 4.5 ^j in iron (h	mb	2.4 ^g 0.27	5.3 ^b
Chondri for Fe for Ar^{39}/Cl^3 He^3/H^3 $(He^3 + H^3)$	Cl ³⁶ Ar ³⁹ 6 H ³)/He ⁴ H ³)/Ar ³⁸	0.15	Production 4.0 ¹ 4.1 ^g Product 0.7 ^f 1.4 ^g 0.17 9.6	of Ar ³⁹ ar tion-ratios	nd Cl ³⁶ in 4.5 ^j in iron (h	mb	2.4 ^g 0.27	5.3 ^b
Chondri for Fe for Ar^{39}/Cl^3 He^3/H^3 $(He^3 + I)$ $(He^3 + I)$	Cl ³⁶ Ar ³⁹ 6 ⁶ ⁷⁶ ⁷⁶ ⁷⁶ ⁷⁶ ⁷⁶ ⁷⁶ ⁷	H 0.15	Production 4.0 ⁱ 4.1 ^g Product 0.7 ^f 1.4 ^g 0.17 9.6 770	of Ar ³⁹ ar lion-ratios 0.25 8.9 85	nd Cl ³⁶ in 4.5 ^j in iron (h	mb	2.4g 0.27	5.3 ^b 0.35 10 38

Tritium production in mb

a Goebel, K. [29] and unpublished data.

b Fireman E. L. et al. [43]

c Fireman, E. L. [31] d Kuznetzov, V. V. *et al.* [28] e Currie, L. A. [27] [26]

f Martin G. R. et al. [44] g Schaeffer, O. A. et al. [30] h Fisher D. E. et al. [35] i Sprenkel, E. L. [19]

j Wänke H. et al. [13]

23

At the top of our atmosphere the cosmic-ray spectrum cuts off at about 1 GeV. However measurements have been made which show that particlestreams of much lower energy can reach the earth under favourable conditions [15]. It may be that the observed cut-off does not exist at all in outer space. We have, therefore, taken as an average values between 650 MeV and 2.2 GeV. If we insert this in the equation: $I_0 = \frac{D_l \cdot A}{4\pi \cdot \sigma \cdot L}$

where:

 $D_t = \text{tritium decays per unit time}; \frac{L}{A} \approx 27 \cdot 10^{21}; \ \sigma: \text{see Table IV},$

we obtain a nucleon flux at the place where our sample was taken from, which for small meteorites is equivalent to the cosmic-ray flux in outer space. To be able to compare the flux with the normal data from the top of the atmosphere, we have to convert the evaluated number of nucleons to a number of particles. To do this, we assume a composition of the cosmic ray of 87% protons, 12% alpha-particles and 1% particles with Z > 2, [45] [17]. We will then treat the production caused by one alpha-particle as equivalent to the production of four protons with the kinetic energy $E_{\alpha}/4$. The production cross-sections for alpha-particles have not been measured directly at higher energies, but it is clear that tritons can also be produced by stripping one proton from an alphaparticle. On the other hand, an alpha-particle will possibly not always produce four times as many tritons as a proton of a corresponding energy, and we should take this figure as the upper limit. To account for this we will make 130 nucleons equivalent in production to 100 particles of cosmic radiation.

FIREMAN and ZÄHRINGER [43] have irradiated thick iron targets with 6-GeV protons and have been able to show that the transition effect in tritium- and argon-39-production occurs at a depth of about 4 to 6 cm. They calculated the equivalent effect on spheres of 10 and 30-cm radius, omni-directionally irradiated by particles of 6, 3 and 1 GeV. They found that in the smaller sphere no transition effect will be observed at higher energies (at 3 and 1 GeV the production rate will drop towards the centre of the sphere). In larger bodies transition effects should be observed, but the meteorites lose a considerable fraction of their mass in falling through the atmosphere. For mean geocentrical velocities of the meteorite, one finds the ratio r/R = 0.6 (r = post-atmospherical radius) [46] [47] [3]. This is equivalent to a loss of three-quarters the pre-atmospheric mass. For our consideration, this means that the part of the meteorite which should show a transition effect has been lost in passage through the atmosphere. To account for a slight increase of tritium production by secondaries, we have to reduce the calculated cosmic-ray flux by about 10%. Until now no transition effect in meteorites has been found, but an interior decrease in tritium and He³ production has frequently been established.

WÄNKE [13] stated that in the "Treysa" meteorite a big fraction of the Ar^{39} was produced by protons of energies below 700 MeV. He found this contribution of the low-energy protons by examining the production ratio of Sc and Ne, which is known to be between 1 and 5 GeV, equal to

$$\sigma_{\rm Se}/\sigma_{\rm Ne} = 21 \text{ mb/5 mb} = 4.2,$$

but which has been found in the "Treysa" to be 16.5. Neon is not produced by protons of an energy below 1 GeV, but the production of Sc and Ar at 340 MeV

is still half that at 2.2 GeV. Wänke concludes that three-quarters of the Sc and Ar production in the Treysa meteorite is caused by low-energy particles. This 63-kg meteorite may have in its interior a large amount of secondaries having an average energy of about 600 MeV which may be responsible for the high Sc and Ar production. In the small meteorites we studied, however, a high contribution of secondaries is not likely to play a role. Here (as, perhaps, also in the case of the Treysa fall) a low-energy component of cosmic radiation may account for the high production of H³, He³ and He⁴ etc. For the Treysa meteorite, Wänke reaches agreement with the known cosmic-ray flux > 1 GeV by assuming that only a quarter of the Ar³⁹ is produced by the upper part of the cosmic-ray spectrum. If we do the same for the tritium production and assume that only a quarter of the highest tritium production-rate a particle flux of only a little less than 0.2 particles/ sec cm² sr. This would agree with the cosmic-ray data obtained from measurements in the upper atmosphere.

The last point of this discussion is the problem of diffusion losses. The radiation age based on an H^3/He^3 ratio depends to a large extent on the He^3 diffusion in the meteorite. Measurements of tritium diffusion have been made on the Alfianello meteorite [48], but they do not give much information about He³ diffusion, and can only be accepted as an upper limit for stone meteorites. In view of the different materials of the meteorite, it is obvious that the diffusion losses must also be quite different. As it is difficult to make laboratory tests for the diffusion of He³, it is better to compare the H^3/He^3 radiation ages with argon radiation ages. For this purpose it would be sufficient to measure the two ages for typical specimens of the different types of meteorites. (The argon-39 measurements are much more time-consuming than the tritium determinations and need more material for the same accuracy). If it could be shown under which conditions the helium-ages agree with the argon-ages, it would be possible to estimate the diffusion losses. Unfortunately, there are not yet enough good Ar^{39} data available to give a survey of the diffusion losses in meteorites. Even if there were, there is the possibility that argon is also lost by diffusion, although this is much less probable. However, one can still concentrate on solid radioactive isotopes $(C|^{36})$ and on solid stable spallation products (Sc^{45}).

The radiation age of the small stone meteorites has been evaluated by assuming that the ratio for direct production between He³ and H³ is 1.5, disregarding any correction for diffusion (as explained above). These values are listed in column 5 of Table III and show a wide spread from a few million years to several hundred million years. By comparing these ages with the radiation ages of iron meteorites (Table II, column 9), we find that at least the H³/He³-ages of stone meteorites are smaller than the exposure ages of the siderites. Most of the stone meteorites are known to have an argon-potassium age of several thousand million years. (An exception is "Nadiabondi" with 370 million yr). This proves that for its whole "life" the meteoric material has not been exposed to cosmic radiation. A later break-up of a bigger body is the most probable explanation for that.

OEPIK [49], has calculated the time expected for bodies the size of meteorites to travel in the asteroidal belt before undergoing collisions or being captured by the earth's gravitation field. He found that for stone meteorites, this time is of the order of hundreds of millions of years. The values obtained by the method described are not inconsistent with this theory.

From this survey of the "radiation ages of meteorites", one can see that only

a combination of the different measurements can clarify the many problems connected with this field of research. All possible determinations of stable and radioactive spallation products, and all the measurements of natural radioactivity and the accumulated decay products, should be tried on a few selected specimens. The data described in the references are spread over too large a number of different meteorites, and very seldom have several measurements been made on the same samples. Previous results have encouraged many laboratories to undertake systematic measurements, and there is a real hope that in the near future much better and clearer information will become available about the "radiation age" and the history of meteorites.

APPENDIX

SCHAEFFER and FISHER [51] pointed out that a comparison of all available data from different laboratories for Cl³⁶ and Ar³⁹ measurements, together with He³/Ar³⁸ determinations, can be combined in a diagram. In such a graph the ratio He^3/Ar^{38} depends linearly on the He^3 production-rate. If such a relation can be taken for granted, then it is possible to find the corresponding He³ production-rate for a meteorite for which only the He³/Ar³⁸ ratio is known. This consequently leads to a He³-radiation-age. This is a very practical procedure as many more data on rare gases are available from the literature than from activity measurements.

REFERENCES

- [1] BAUER, C. A., Phys. Rev. 74 (1948) 225.
- [2] PANETH, F. A., REASBECK, P. and MAYNE, K. I., Nature 172 (1953) 200.
- [3] MARTIN, G. R., Geochim et Cosmochim. Acta 3 (1953) 288.
- [4] REASBECK, P. and MAYNE, K. I., Nature 176 (1955) 733.
 [5] GENTNER, W. and ZÄHRINGER, J., Geochim et Cosmochim. Acta 11 (1957) 60. GENTNER, W. and ZÄHRINGER, J., Zeitschrift für Naturf. 10a (1955) 498.
- [6] FIREMAN, E. L. and SCHWARZER, D., Geochim et Cosmochim. Acta 11 (1957) 252.
- [7] BEGEMANN, F., GEISS, J. and HESS, D. G., Phys. Rev. 107 (1957) 540.

- [1] DECEMANN, F., GEISS, J. and HESS, D. G., Phys. Rev. 107 (1937) 540.
 [8] WÄNKE, H., Zeitschrift für Naturf. 13a (1958) 645.
 [9] VOSHAGE, H. and HINTENBERGER, H., Zeitschrift für Naturf. 14a (1959) 828.
 [10] SCHAEFFER, O. A. and ZÄHRINGER, J., Phys. Rev. 113 (1959) 674.
 [11] INGHRAM, M. G., J. Phys. Chem. 57 (1953) 809.
 [12] GEISS, J. and HESS, D. G., Ap. J. 127 (1958) 224.
 [13] WÄNKE, H. and VILCSEK, E., Zeitschrift für Naturf. 14a (1959) 929.

- [14] NEHER, H. V., Phys. Rev. 103 (1956) 228.
 [15] NEHER, H. V. and ANDERSON, H., Phys. Rev. 109 (1958) 608.
 [16] MEREDITH, L. H., VAN ALLEN, F. A. and GOTTLIEB, M. B., Phys. Rev. 99 (1955) 198.

- [17] NEHER, H. V., Ann. Rev. Nuc. Sci. 8 (1958) 217.
 [18] McDONALD, F. B. and WEBBER, W. R., Phys. Rev. 115 (1959) 194.
 [19] SPRENKEL, E. L., "Cosmic-ray-produced chlorine-36 activities in iron meteorites", Thesis, Brookhaven.
- [20] FIRÉMAN, É. L. and DE FELICE, J., Geochim et Cosmochim. Acta 18 (1960) 183.
- [21] GERLING, E. K. and LEWSKIJ, L. K., Dokladi Nauk. 130 (1960) 45.
- [22] SCHAEFFER, O. A. and DAVIS, J. R., Ann. meeting of the American Geophys. Union (16) (1960).
- [23] EHMAN, W. D. and KOHMAN, T. P., Geochim et Cosmochim. Acta 14 (1958) 340.
 [24] VOSHAGE, H. and HINTENBERGER, H., Zeitschrift für Naturf. 14a (1959) 194.
 [25] FIREMAN, E. L. and DE FELICE, Y., Ann. meeting of the American Geophys.
- Union (17) (1960). [26] CURRIE, L. A., LIBBY, W. F. and WOLFGANG, L. R., Phys. Rev. 101 (1956) 1557.
- [27] CURRIE, L. A., Phys. Rev. 114 (1959) 878.

- [27] COURTE, L. A., *Phys. Rev.* 114 (1953) 313.
 [28] KUZNETZOV, V. V., *J. Exp. Theor. Phys.*, U.S.S.R. 35 (1958) 587.
 [29] GOEBEL, K., CERN Report 58/2.
 [30] SCHAEFFER, O. A. and ZÄHRINGER, J., *Zeitschrift für Naturf.* 13a (1958) 346.
 [31] FIREMAN, E. L. and ROWLAND, F. S. *Phys. Rev.* 97 (1955) 1303.
 [32] BARR, D. W., Thesis, University of California (1957).
 [33] BATZEL, R. E., MILLER, D. R. and SEABORG, G. T., *Phys. Rev.* 84 (1951) 671.
- [34] FRIEDLANDER, G., MILLER, J. M., WOLFGANG, R., HUDIS, R. and BAKER, R., Phys. Rev. 94 (1954) 727.
- [35] FISCHER, D. E. and SCHAEFFER, O. A., BNL Report 9537, to be published in Geochim et Cosmochim. Acta.
- [36] GOEBEL, K. and SCHMIDLIN, P., Geochim et Cosmochim. Acta 17 (1959) 342.
- [37] GOEBEL, K., SCHMIDLIN, P. and ZÄHRINGER, J., Zeitschrift für Naturf. 14a (1959) 996.
- [38] GOEBEL, K. and SCHMIDLIN, P., Zeitschrift für Naturf. 15a (1960) 79.
 [39] BEGEMANN, F., EBERHARDT, P. and HESS, D. C., Zeitschrift für Naturf. 14a (1959) 500.
- [40] GEISS, J., preliminary results in a personal communication. [41] GOEBEL, K. and ZÄHRINGER, J., unpublished results.
- [42] GFELLER, C., HERR, W., HOUTERMANS, F.G. and OESCHGER, H., Helv. Phys. Acta 32 (1959) 278.
- [43] FIREMAN, E. L. and ZÄHRINGER, J., Phys. Rev. 107 (1957) 1675.
 [44] MARTIN, G. R., MAYNE, K. I., THOMPSON, S. J. and WARDLE, G., Phil. Mag. 45 (1954) 410. [45] NEY, E. P. and THON, D. M., Phys. Rev. 81 (1951) 1069.
- [46] EBERT, K. H. and WÄNKE, H., Zeitschrift für Naturf. 12a (1957) 766.
- [47] WHIPPLE, F. L., Rev. mod. Phys. 15 (1943) 246.
- [48] FECHTIG, H., GENTNER, W. and ZÄHRINGER, Geochim. et cosmochim. Acta 19 (1960) 70.
- [49] OEPIK, E. J., Proc. Roy. Irish Acad. 54 (1951) 165.
- [50] KISTNER, G., Thesis, Freiburg University, Germany (1958). [51] SCHAEFFER, O. A. and FISCHER, D. E., BNL Report 4620.

DISCUSSION

T. Grjebine (France) asked to what extent it was possible, in determining the time spent by the meteorite in the radiogenic region, to take account of the fact that solar activity was not constant.

K. Goebel said it seemed hardly necessary to take that factor into account, seeing that the cycle of solar activity (11 yr) was very close to the half-life of tritium (12 yr).

J. L. Putman (United Kingdom) asked whether it was possible to reproduce the atmospheric heating of the meteorite in the laboratory so as to assess the relative diffusion of He³ and tritium from the centre during the passage of the meteorite through the atmosphere—probably a very important factor for the accuracy of the results obtained.

K. Goebel said that it had not been thought necessary to do as Mr. Putman suggested, since it was now known that meteorites did not heat up to more than a few hundred degrees during their passage through the atmosphere. Diffusion was equally important throughout the whole period of movement, and the very short time of fall through the atmosphere was not of particular interest.

Os¹⁸⁷-ISOTOPE ABUNDANCES IN TERRESTRIAL AND METEORITIC OSMIUM AND AN ATTEMPT TO DETERMINE Re/Os-AGES OF IRON METEORITES

W. HERR, W. HOFFMEISTER AND J. LANGHOFF MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR CHEMIE (OTTO-HAHN-INSTITUT) MAINZ, AND KERNFORSCHUNGSANLAGEN JÜLICH, GERMANY

AND

J. GEISS, B. HIRT AND F. G. HOUTERMANS Physikalisches Institut der Universität Bern, Switzerland Federal Republic of Germany

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Os¹⁸⁷-isotope abundances in terrestrial and meteoritic osmium and an attempt to determine Re/Os-ages of ironmeteorites. The isotopic composition of a large number of Os-samples from terrestrial platinum ores and from iron meteorites has been investigated by mass-spectrometry. The observed isotope-ratios Os¹⁸⁷:Os¹⁸⁶ in Os/Ir-ores and in Os-samples, extracted quantitatively from iron meteorites, vary in limit from 0.88 to 1.41. These variations may be explained by the production of radiogenic Os following the decay of Re¹⁸⁷, a natural β -emitter with the lowest known β -energy. Neutron activation analysis proves that Re and Os are common trace elements in iron meteorites.

As dating of these bodies by conventional methods suffers from enormous difficulties, the application of the Re/Os method has been studied.

From our experiments a primordial Os^{187} : Os^{186} ratio is assumed and "minimum ages" are discussed. They differ widely and are found presumably in the range from 3.7 to 5.6×10^9 yr.

Anomalies dans l'abondance isotopique de l'osmium-187 dans l'osmium terrestre et météoritique — Essai de détermination de l'âge des météorites de fer au moyen du rapport Re/Os. Les auteurs ont étudié au moyen de la spectrométrie de masse la composition isotopique d'un grand nombre d'échantillons d'osmium provenant de minerais terrestres de platine et d'holosidères. Le rapport isotopique osmium-187/ osmium-186 observé dans l'osmiure d'iridium et dans les échantillons d'osmium extraits en quantité mesurable des holosidères varie entre 0,88 et 1,41. Ces variations peuvent être expliquées par la production d'osmium radiogénique résultant de la désintégration du rhénium-187, émetteur naturel de rayonnements bêta connu comme ayant la plus faible énergie bêta. L'analyse par activation des neutrons montre que le rhénium et l'osmium se trouvent communément à l'état de traces dans les holosidères.

Comme il est extrêmement difficile d'évaluer l'âge de ces corps en recourant aux méthodes classiques, les auteurs du mémoire ont examiné la possibilité d'utiliser le rapport Re/Os.

Après avoir assumé de leurs expériences le rapport osmium-187/osmium-186, ils examinent la question des «âges minimums». Ceux-ci diffèrent sensiblement et semblent être de l'ordre de 3,7 à $5,6 \cdot 10^9$ ans.

Аномалии в распространенности изотопа осмия-187 в земном и метеоритном осмие и попытка определения возрастов рения/осмия в железных метеоритах. При помощи массовой спектрометрии был изучен изотопный состав большого числа проб осмия земных платиновых руд и железных метеоритов. Полученное соотношение между изотопами осмия-187 и осмия-186 в рудах осмия и железа и в пробах осмия, количественно, извлеченных из железных метеоритов, изменяется в пределах от 0,88 до 1,41. Эти изменения могут быть объяснены образованием радиогенного осмия вслед за распадом рения-187, являющегося природным бета-излучателем с наиболее низкой известной бета-энергией. Активационный анализ при помощи нейтронов доказывает, что рений и осмий являются общими элементами железных метеоритов, содержащимися в них в ничтожных количествах.

Так как определение возраста этих тел обычными методами представляет очень большие затруднения, был изучен метод использования рения/осмия.

Из наших исследований было выведено преобладающее соотношение между осмием-187 и осмием-186; обсуждается их "минимальный возраст". Этот возраст изменяется в значительных пределах и вероятно заключается в интервале от 3,7 · 10⁹ до 5,6 · 10⁹ лет.

Anomalias en la abundancia isotopica del ¹⁸⁷Os en el osmio terrestre y meteoritico. Ensayo para determinar la edad de los meteoritos de hierro por medio de la razon Re Os. Los autores han investigado por espectrometría de masas la composición isotópica de gran número de muestras de osmio procedentes de minerales terrestres de platino y de meteorites de hierro. Las razones isotópicas ¹⁸⁷Os :¹⁸⁶Os observadas en los minerales de Os/Ir y en las muestras de Os, extraídas cuantitativamente de meteoritos de hierro, varían entre 0,88 y 1,41. Estas variaciones pueden explicarse por la formación de Os radiogénico a consecuencia de la desintegración del ¹⁸⁷Re, que es el emisor natural β que posee la energía β más baja conocida. Los análisis por activación neutrónica demuestran que en los meteoritos de hierro se suelen encontrar vestigios de Re y Os.

Como la determinación de la edad de estos cuerpos con ayuda de los métodos clásicos tropieza con enormes dificultades, los autores han estudiado la posibilidad de aplicar un método basado en la evaluación de la razón Re/Os.

Después de haber deducido experimentalmente una razón básica ¹⁸⁷Os : ¹⁸⁶Os, los autores examinan la cuestión de las edades mínimas. Estas varían sensiblemente y están al parecer comprendidas entre 3,7 y $5,6 \times 10^9$ años.

In 1947, NALDRETT and LIBBY [1] discovered β -radioactivity in rhenium, as was to be expected from Mattauch's isotopic rules. Because of the low energy of the emitted β particles, a determination of the half-life by counting is difficult and has given controversial results so far [2].

Some years ago we found traces of osmium in geologically old, rhenium-containing molybdenites [3], which, from a geochemical point of view, should not



Fig. 1

Comparison of normal osmium and osmium from a rhenium-bearing molybdenite

occur in this type of mineral. The isotopic abundances of "common osmium" and of osmium extracted from a molybdenite [4] are shown in Fig. 1.

It can be seen that practically only one isotope, the rare Os¹⁸⁷, is present in the ore. The experiment confirmed the β -decay of Re¹⁸⁷ and showed that the formerly accepted half-life of Re¹⁸⁷ had to be lowered considerably. Our attempts to evaluate the true half-life of Re¹⁸⁷ by radiochemical analyses were severely hampered by our lack of knowledge of the true geological age of the rheniumbearing molybdenites. In fact, it is well known to geologists that these minerals rarely coexist with U, Th, K or Rb-containing minerals. Therefore dating by conventional methods of co-genetic minerals seemed impossible, and we were compelled to estimate the ages of our molybdenites indirectly by geological evidence [5]. As a result of these investigations the following limits for the half-life of Re¹⁸⁷ could be derived: $5.5 < T < 6.8 \times 10^{10}$ yr [6]. In order to prove the usefulness of the method, a number of molybdenites was dated by the Re-Os method, taking 6.2×10^{10} yr as the half-life of Re¹⁸⁷. In these investigations the rhenium content of the sample was determined by neutron activation, the osmium content chemically by means of the red-coloured thiurea-complex. The contamination of common osmium was checked by neutron activation.

More recently we have begun to apply the rhenium-osmium method to iron meteorites.

Attempts to determine the ages of these objects by the usual methods have led to ambiguous results [7] [8] [9] [10] [11]. This is mainly due to the low contents of the radioactive elements uranium, thorium, rubidium and potassium. The

No.	Meteorite	Os-content (average)** ppm	Re-content '(average)** ppm	ratio Os/Re
1	Odessa	2.61 ± 0.12	$0.25. \pm 0.005$	104
$\frac{1}{2}$	Xiquipileo	2.54 ± 0.05	$0.22_{1} \pm 0.007$	11.5
3	Casas Grandes	3.22 ± 0.12	$(0.25)^{*}$ 0.45 ± 0.042	7.2
4	Tocopilla	1.29 ± 0.08	$0.25_{2}\pm0.014$	5.2
5a	Henbury I	2.25 ± 0.09	$0.21_5 \pm 0.010$	10.5
5b	Henbury II***	13.25	1.31_{5}	10.1
	-		(1.4)*	
6	Cañon Diablo	2.07 ± 0.07	$0.25_{2}\pm 0.008$	8.2
			$(0.28)^*$	
7	Treisa	0.58 ± 0.015	$0.09_4 \pm 0.007$	6.2
8	Bethany (Krantz)	3.20 ± 0.10	0.271 ± 0.011	11.8
9	Gibeon (Hamburg)	2.52 ± 0.13	$0.23^{-}_{7} \pm 0.005$	10.6
10	Carbo	15.7 ± 0.21	$1.27_{9} \pm 0.026$	12.3
11	Tlacotepec	39.5 ± 0.83	$2.86^\circ\pm0.05$	13.8
12	Negrillos	50.4 ± 2.9	4.80 ± 0.07	10.5
13	Linwood	3.52 ± 0.05	$0.28_{4} + 0.008$	12.4
14	Sichote-Alin	< 0.025	≪0.01	l.
15	Brenham	< 0.07	< 0.004	
16	Davton, Ohio	0.05 ± 0.005	0.005 ± 0.001	10
		_		

TABLE I

OSMIUM AND	RHENIUM	CONTENT	0F	IRON	METEORITES
------------	---------	---------	----	------	------------

* ppm Re found by H. BROWN and E. D. GOLDBERG [12] ** The values are averages from up to six independent measurements.

*** Sample by courtesy of H. Brown.

lead concentration in the sulphide phase is relatively high. Lead-lead ages can be derived by comparing the isotopic composition of lead from iron meteorites with that of chondrites. However, the uranium content in chondrites cannot account for the amounts of radiogenic lead found in these meteorites. Lead-lead ages derived in this way are therefore still open to question.

The Re- and Os-contents of the iron meteorite samples were measured by neutron activation. The results are summarized in Table I.

The reproducibility is better than $\pm 9\%$. This demonstrates that the trace elements in question are fairly homogeneously distributed in the iron samples. The Os-content is always 5 to 14 times higher than the corresponding Re-content, as can be seen in the last column of Table I. Extremely low osmium and rhenium values are observed in the Sichote-Alin, Brenham and Dayton Ohio meteorites. On the other hand, some meteorites such as Carbo, Tlacotepec and Negrillos show high Os- and Re-contents. In two different Henbury specimens, the Re- [12] and Os-contents differ strongly, but the ratio of the two elements is constant. The Pd-content in the two samples is the same, 2.12 ppm and 2.04 ppm respectvely [13].

Our analytical procedure makes use of the volatility of the higher oxidation states of rhenium and osmium. The Os¹⁹³ and Re¹⁸⁶ activities serve as tracers. Decay curves and absorption characteristics were taken for control. The analytical method is described in more detail [14].

The isotopic composition of the osmium extracted from meteorites and from terrestrial samples was measured as osmium-tetroxide in a Nier-type mass-spectrometer. 50 to 200 µg of osmium were used. Os⁺, OsO₂⁺, OsO₃⁺, OsO₄⁺ ions were measured by means of an electron-multiplier [15]. The errors given are three times the standard error. In all samples the abundances of the Os-isotopes 186, 188, 189, 190 and 192 agree with NIER's values [16] within the limits of error.

Table II summarizes the Os¹⁸⁷/Os¹⁸⁶ ratios of the meteorite and terrestrial samples. The two Henbury samples (I and II) are from different specimens of this meteorite, the two Xiquipilco samples are taken from the same specimen, while the Casas Grandes and Tocopilla were run twice. The results agree excellently. The Os¹⁸⁷ abundances in terrestrial "common osmium" vary widely [17]. These variations are exceeded only by those observed in the isotopic composition of common lead, whereas, in terrestrial common strontium and common calcium, the differences in the isotopic composition are not so pronounced.

A surprisingly high Os^{187}/Os^{186} ratio is measured in the meteorite Tocopilla with $a_0 = 1.41$. Only in four irons, Tlacotepec, Negrillos, Piñon and Linwood, is the ratio as low as 1.01. Thus in most meteorites a measurable amount of radiogenic Os^{187} is present.

For the discussion of our results we shall define the following terms:

 $\begin{aligned} &a_0 = [\operatorname{Os}^{187}/\operatorname{Os}^{186}] \text{ today}; \\ &a_l = [\operatorname{Os}^{187}/\operatorname{Os}^{186}] \text{ at time } l; \\ &\mu = [\operatorname{Re}^{187}/\operatorname{Os}^{186}] \text{ today}; \\ &\lambda = \operatorname{decay \ constant \ of \ Re}^{187}; \text{ and} \\ &t = \operatorname{age \ of \ the \ meteorite.} \end{aligned}$

TABLE II

ISOTOPIC COMPOSITION

of osmium extracted from iron-meteorites

of terrestrial osmium

Meteorite	ratio Os ¹⁸⁷ /Os ¹⁸⁶	Origin of Samples	ratio Os ¹⁸⁷ /Os ¹⁸⁶
Xiquipilco (a) Xiquipilco (b) Cañon Diablo Henbury I (a) Henbury I (b) Tocopilla (a) Tocopilla (b) Odessa Odessa Triolite Phase Casas Grandes (a) Casas Grandes (b) Bethany Gibeon Mucerop . Carbo Treisa Tlacotepec	$\begin{matrix} 0.8^{187}/0.8^{189}\\ \hline 1.064 \pm 0.016\\ 1.062 \pm 0.019\\ 1.127 \pm 0.019\\ 1.125 \pm 0.030\\ 1.073 \pm 0.011\\ 1.409 \pm 0.012\\ 1.43 \pm 0.07\\ 1.086 \pm 0.010\\ \hline 1.091 \pm 0.016\\ 1.128 \pm 0.006\\ 1.127 \pm 0.008\\ \hline 1.094 \pm 0.008\\ 1.110 \pm 0.012\\ 1.056 \pm 0.011\\ 1.20 \pm 0.11\\ 1.004 \pm 0.018\\ \end{matrix}$	Fa. Merck Standard (a) (b) (c) Osmiridium Ural, USSR Osmiridium Australia I Osmiridium Australia II Osmiridium Witwatersrand Osmiridium South Africa Crude platinum, Alaska South American crude platinum A. O. NIER (1937) [16]	$\begin{array}{c} 0.8^{187}/0.8^{186}\\ \hline 1.063 \pm 0.010\\ 1.071 \pm 0.005\\ 1.070 \pm 0.004\\ 1.023 \pm 0.009\\ 1.086 \pm 0.010\\ 1.014 \pm 0.012\\ 0.882 \pm 0.007\\ 0.890 \pm 0.008\\ 1.082 \pm 0.009\\ 1.053 \pm 0.006\\ 1.036 \pm 0.040\\ \end{array}$
Negrillos Piñon Linwood	$\begin{array}{c} 1.015 \pm 0.023 \\ 1.015 \pm 0.019 \\ 1.016 \pm 0.014 \end{array}$	•	

Then the following general equation holds:

$$\boldsymbol{\alpha}_{0} - \boldsymbol{\alpha}_{t} = \boldsymbol{\mu} \cdot (\mathbf{e}^{\lambda t} - 1) ,$$

subject to three basic assumptions:

- The decay law is valid. (Because of the low decay energy of Re¹⁸⁷, there might be a slight dependence of the decay constant on the chemical state of rhenium);
- (2) Any change in the chemical ratio Re/Os after the formation of the iron meteorite was due solely to radioactive decay; and
- (3) After the formation of the elements, all osmium had the same Os^{187} abundance.

Each meteorite analysis yields one equation of the type given above, containing two unknowns, α_t and t. In order to find solutions for the equations one has to make additional assumptions.

In such a situation the usual procedure is to assume that two meteorites have the same age t.

Fig. 2 gives an $\alpha_0 - \mu$ diagram from which such ages can be readily obtained. The slope of a straight line between two meteorites represents the age (slope equal to $(e^{\lambda t} - 1)$). If all meteorites were of the same age, their results would all lie on a straight line in the $\alpha_0 - \mu$ -diagram. Unfortunately the differences in μ -values of the meteorites measured so far are relatively small, so that it is still difficult to say whether all the results in fact lie on a straight line or not. Thus,



Fig. 2 $\alpha_0 - \mu$ diagram of iron meteorites. 1. Tocopilla; 2. Treysa; 3. Mucerop/Gibeon; 4. Bethany; 5. Casas Grandes; 6. Cañon Diablo; 7. Carbo; 8. Linwood; 9. Tlacotepec; 10. Henbury; 11. Xiquipilco.

age determination obtained by comparing the results of two or more meteorites [18], assuming equal age, is not possible at the moment.

Another possible way of estimating ages from our results would be to make an assumption about the original composition, a_t .

The lowest a_0 value which has been measured so far comes from a terrestrial source, the Witwatersrand osmiridium mineral. If we take this value for a_t in the calculation of rhenium-osmium ages of the meteorites, we get individual lower age-limits for each iron meteorite. These are given in Table III.

Moteorites	$a_t - a_0$	μ	Re/Os age (t 10 ⁹ yr)
Tocopilla Bethany Gibeon Linwood Carbo Odessa Xiquipilco Cañon Diablo Henbury Treysa Tlacotepec Casas Grandes	$\begin{array}{c} 0.527 \pm 0.014 \\ 0.212 \pm 0.011 \\ 0.228 \pm 0.014 \\ 0.130 \pm 0.015 \\ 0.174 \pm 0.013 \\ 0.204 \pm 0.012 \\ 0.181 \pm 0.018 \\ 0.245 \pm 0.020 \\ 0.191 \pm 0.013 \\ 0.318 \pm 0.110 \\ 0.118 \pm 0.020 \\ 0.246 \pm 0.011 \end{array}$	$\begin{array}{c} 8.10 \pm 0.99 \\ 3.50 \pm 0.23 \\ 3.88 \pm 0.48 \\ 3.26 \pm 0.41 \\ 3.36 \pm 0.26 \\ 3.99 \pm 0.19 \\ 3.55 \pm 0.50 \\ 5.02 \pm 0.24 \\ 3.96 \pm 0.44 \\ 6.62 \pm 1.10 \\ 2.98 \pm 0.19 \\ 5.77 \pm 0.97 \end{array}$	$5.65 \pm 0.70 \\ 5.26 \pm 0.44 \\ 5.10 \pm 0.68 \\ 4.77 \pm 0.60 \\ 4.52 \pm 0.48 \\ 4.48 \pm 0.34 \\ 4.40 \pm 0.83 \\ 4.26 \pm 0.41 \\ 4.23 \pm 0.54 \\ 4.10 \pm 1.80 \\ 4.02 \pm 0.40 \\ 3.73 \pm 0.64 \\ \end{bmatrix}$

TABLE III "MINIMUM AGES" OF IRON METEORITES

It should be pointed out, however, that the figures given in Table III do not represent minimum ages under all conceivable circumstances. Fig. 3 illustrates an example of this kind. If both the Witwatersrand osmiridium and the material of the Tocopilla meteorite were subjected to a relatively high cosmic μ -value before their formation, then the a_t of Tocopilla could be larger than 0.88 and the true age of Tocopilla would be lower than that of Witwatersrand. Because there is not yet any conclusive information about the cosmic abundances of osmium and rhenium, all the ages that may be calculated from our data are to be regarded as tentative.



 α (e^{2t}-1) diagram of iron-meteorites. 1. Tocopilla; 2. Treysa; 3. Mucerop/Gibeon; 4. Xiquipilco; 5. Bethany; 6. Odessa; 7. Carbo; 8. Casas Grandes.

We have already seen that the rhenium and osmium data obtained so far are not sufficient to calculate true ages by one of the two methods discussed here.

The first method needs a meteorite with a μ -value quite different from those we have obtained so far; we have therefore begun to measure μ -values in a variety of different meteorite classes.

The second age-calculating method calls for more information about the cosmic μ -value and also for estimates of terrestrial μ -values. For the cosmic μ -values, measurements of rhenium and osmium contents in chondrites and other meteorites would have to be made.

The range of terrestrial μ -values can be obtained by measuring the isotopic composition of a number of common osmium deposits of known ages or by directly measuring rhenium and osmium contents in such rock material as is considered a source of common osmium.

It should, however, be mentioned that in recent experiments we have found evidence that the accepted value for the half-life of Re¹⁸⁷ ($T\frac{1}{2} = 6.2 \times 10^{10}$ yr) is still too high. A figure of 4.5×10^{10} yr would give a better understanding of the observations. This work is in progress and will form the subject of a later publication.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft and the Schweizerische Kommission für Atomwissenschaften.

We are much indebted to Dr. P. Henderson, Washington, D.C., Dr. H. H. Nininger, Winslow, Ariz., Dr. Nicolaisen of the Johannesburg Consolidated Instrument Company, Johannesburg, South Africa, H. H. Mortimer of Engelhard Industries, Inc., Refining Division, Newark, N. J., and to Professor E. L. Krinov, Moscow, for supplying us with the valuable samples.

REFERENCES

- [1] NALDRETT, S. N. and LIBBY, W. F., Phys. Rev. 73 (1948) 487, 929.
- [2] SUTTLE, A. D. and LIBBY, W. F., Phys. Rev. 95 (1954) 866.
- [3] HERR, W., HINTENBERGER H. and VOSHAGE H., Phys. Rev. 95 (1954) 1691.
- [4] HINTENBERGER, H., HERR, W. and VOSHAGE, H., Phys. Rev. 95 (1954) 1691.

- [5] HERR, W. and MERZ, E., Zeitschrift für Naturf. 10a (1955) 613.
 [6] HERR, W. and MERZ, E., Zeitschrift für Naturf. 13a (1958) 231.
 [7] PATTERSON, C., BROWN, H., TILTON, G. and INGHRAM, M. G., Phys. Rev. 92 (1953) 1234.
- [8] PATTERSON, C., Geochim. et Cosmochim. Acta 7 (1955) 151.
- [9] STOENNER, R. W. and ZÄHRINGER, J., Geochim. et Cosmochim. Acta 15 (1958) 40.
- [10] STARIK, J. E. and SOBOTOVICH, E. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR 128 (1959) 688.
- [11] MARSHALL, R. R. and HESS, D. C., *Helv. Phys. Acta* 32 (1959) 276.
 [12] BROWN, H. and GOLDBERG, E. D., *Phys. Rev.* 76 (1956) 1260.
 [13] BROWN, H. and GOLDBERG, E. D., *Science* 109 (1949) 347.

- [14] HERR, W., HOFFMEISTER, W. and LANGHOFF, J., Zeitschrift für Naturf. 15a (1960) 99.
- [15] GEISS, J., HIRT, B. and SIGNER, P.; HERR, W. and MERZ, E., Helv. Phys. Acta 31 (1958) 324.
- [16] NIER, A. O., Phys. Rev. 52 (1937) 855.
- [17] HERR, W. and MERZ, E.; GEISS, J., HIRT, B. and HOUTERMANS, F. G., Helv. Phys. Acta 32 (1959) 277.
 [18] SCHUMACHER, E., Zeitschrift für Naturf. 11a (1956) 206.

DISCUSSION

In reply to a question by **0.** Schaeffer (United States of America), W. Herr said that it was impossible to say much about the maximum age of the meteorites concerned. The lowest α_0 found in terrestrial osmiridium occurred in the Witwatersrand sample. That low ratio could not mean that the material was older than the iron meteorites. The primordial Os¹⁸⁷/Os¹⁸⁶ ratio must be smaller than 0.88.

L. C. Myerscough (United Kingdom) pointed out that there were considerable mineralogical differences between the platinum metal ores found in the Witwatersrand and those of the Ural Mountains; that might indicate some difference in origin as well as age.

W. Herr said that the osmiridium ores from the Witwatersrand sample were complex and of secondary origin. They were estimated to be 2000 million yr old; the Os-Ir grains, however, might be considerably older. The ratio α_0 also depended on the trace element (Re) composition of the ores in question.

DIRECT MEASUREMENT OF THE HALF-LIFE OF Rb⁸⁷

A. MCNAIR AND H. W. WILSON

UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, ALDERMASTON, BERKS. UNITED KINGDOM

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Direct measurement of the half-life of Rb^{87} . The half-life of Rb^{87} has been measured directly by determining the specific activity by a counting method. The half-lives previously obtained lie in the range $4 - 6 \times 10^{10}$ years, a value of 5×10^{10} years being taken usually. Direct counting is rather difficult because of the presence of a large number of very-low-energy electrons in the Rb^{87} spectrum. However, it is clearly very desirable to obtain a precise value by the counting method and this the authors have tried to do.

In these measurements special attention must be paid to the reduction of thickness of source and of source backing.

To increase the accuracy of the measurements, the following methods were used. The source thickness was reduced by use of (i) a $4-\pi$ proportional counter of large source area (up to 100 cm²), (ii) anti-coincidence operation to reduce background, and (iii) enriched Rb⁸⁷ which permits a four-fold reduction in source thickness for a given activity. By these methods, sources down to 5 μ g/cm² have been measured. Also the relationship between half-life and source thickness was examined so that correction could be made for the very small absorption which remained. The effect of source backing thickness is not so great and can be calculated from (i) the difference in count-rates on either side of the thin supports used and (ii) a study of dependence of half-life on source support thickness. These experiments give a value of about 5.25×10^{10} years for the half-life.

Mesure directe de la période du rubidium-87. On a mesuré la période du rubidium-87 directement, en déterminant l'activité spécifique par comptage. Les périodes obtenues antérieurement se situent entre 4 et $6 \cdot 10^{10}$ ans; la valeur habituellement adoptée est de $5 \cdot 10^{10}$ ans. Le comptage direct est d'un emploi assez difficile par suite de la présence d'un grand nombre d'électrons de très faible énergie dans le spectre du rubidium-87. Il n'en serait pas moins très utile d'obtenir une valeur précise par comptage direct, et c'est ce que les auteurs se sont efforcés de faire.

En procédant à ces mesures, il faut veiller particulièrement à réduire l'épaisseur de la source et celle du support de la source.

Les auteurs ont procédé comme suit pour augmenter l'exactitude des mesures. Ils ont réduit l'épaisseur de la source: a) en utilisant un compteur proportionnel 4π à grande surface utile (jusqu'à 100 cm²); b) en effectuant un montage en anticoïncidence pour réduire le bruit de fond; c) en employant du rubidium-87 enrichi, qui permet de ramener au quart l'épaisseur de la source pour une radioactivité donnée. Ils ont ainsi pu mesurer des sources ramenées à 5 µg/cm? Ils ont en outre étudié le rapport entre la période et l'épaisseur de la source, afin de pouvoir effectuer les ajustements nécessaires pour tenir compte de la très faible absorption restante. L'épaisseur du support de la source n'a pas d'effet aussi notable; celui-ci peut être calculé d'après: a) la différence entre les taux de comptage obtenus de part et d'autre des minces supports utilisés; b) les résultats d'une étude sur les liens entre la période et l'épaisseur du support de la source. Ces expériences donnent une valeur de 5,25 · 10¹⁰ ans environ comme période du rubidium-87. Прямое измерение полураспада рубидия-87. Период полураспада Rb^{87} измерялся непосредственно путем определения специфической активности методом счета. Полученные ранее периоды полураспада находятся в пределах $4-6 \times 10^{10}$ лет с величиной, которая берется обычно в 5×10^{10} лет. Метод прямого счета является довольно сложным из-за наличия большого числа электронов очень малой энергии в спектре рубидия-87. Однако весьма актуальным является получение точной величины методом счета, т.е. то, что авторы пытались проделать.

В этих измерениях следует уделить особое внимание уменьшению толщины источника и его подкладки.

Для увеличения точности измерений были использованы следующие методы. Толщина источника уменьшалась путем использования: і) 4- π пропорционального счетчика для источника с большой поверхностью площади (до 100 см²), іі) операции антисовпадения для уменьшения фона и ііі) обогащенного рубидия-87, который уменьшает толщину источника для данной активности. Этими методами измерялись источники до 5 микрограмм/см². Исследовалась также связь между периодом полураспада и толщиной источника с тем, чтобы можно было внести поправку для очень незначительного оставшегося поглощения. Эффект подкладки толщины источника не так уж большой и может быть вычислен из: і) разности в скоростях счета на любой стороне используемых тонких опор и іі) исследования зависимости периода полураспада от толщины опор источника. Эти эксперименты дают величину около $5,25 \times 10^{10}$ лет для периода полураспада.

Medicion directa del periodo del ⁸⁷Rb. El período de semidesintegración del ⁸⁷Rb se ha medido directamente determinando la actividad específica del núclido con ayuda de un método de recuento. Los períodos de semidesintegración obtenidos previamente oscilaban entre 4×10^{10} y 6×10^{10} años, adoptándose por regla general 5×10^{10} años como valor medio. El recuento directo ofrece dificultades debidas a la presencia de un gran número de electrones de muy baja energía en el espectro del ⁸⁷Rb. No obstante, los autores han procurado obtener un valor preciso siguiendo dicho método, por la gran utilidad que ello representa.

Al efectuar estas mediciones, debe prestarse especial atención a una reducción del espesor de la fuente y de su soporte.

Los autores han recurrido a diversos procedimientos para aumentar la precisión de las mediciones. El espesor de la fuente se redujo empleando: i) un contador proporcional 4π de gran superficie útil (hasta 100.cm²), ii) un circuito de anticoincidencias para disminuir la intensidad de la radiación de fondo, y iii) ⁸⁷Rb enriquecido, lo que permite reducir a la cuarta parte el espesor de la fuente para una actividad dada. De esta forma, se han podido medir fuentes hasta de 5 µg/cm². También examinaron la relación entre el período de semidesintegración y el espesor de la fuente, a fin de poder introducir una corrección para tener en cuenta la débil absorción remanente. El efecto del espesor del soporte de la fuente no es tan considerable y puede calcularse partiendo: i) de la diferencia entre la velocidad de recuento en ambos lados de los delgados soportes utilizados, y ii) de un estudio de la fuente. Estos experimentos dan un valor aproximado de 5,25 × 10¹² años para el período de semidesintegración del ⁸⁷Rb.

1. Introduction

The rubidium-strontium method of measuring geological ages is becoming increasingly important and hence it is essential that the half-life of Rb⁸⁷ be accurately known. This has been measured a number of times over the past thirty years but there still remains some uncertainty as to the exact value.

There are two principal methods of making this measurement. In the first, or geological, method, the age of a rubidium-bearing rock or mineral is determined by the uranium-lead or potassium-argon method and, assuming that the halflives of uranium and potassium are well known, the half-life of Rb^{87} can be deduced. Such measurements yield a value in the neighbourhood of 5×10^{10} yr.

It is not very satisfactory to have to rely solely on a relative measurement of this nature and it is clearly desirable to have an accurate direct measurement by counting methods. A number of such experiments have been made yielding half-lives in the range 4.3×10^{10} to 6.4×10^{10} yr, and these are summarized in reference [1]. The most recent measurement by HUSTER and RAUSCH [2], HUSTER [3] and FLYNN and GLENDENIN [4] give results of 4.95, 4.6 and $(4.7 \pm 0.1) \times 10^{10}$ yr respectively.

2. Experimental method

The difficulty in making this measurement accurately is due to the shape of the beta spectrum, which rises steeply at low energies. This means that corrections for absorption in the source and source-support are of considerable importance. There are several ways in which we have tried to improve the precision of the measurements and these are as follows:

A 4 π proportional counter of large source-area was employed (up to 100 cm²). This permitted the use of fairly large amounts of rubidium for a given source thickness, thus giving better counting statistics. The use of enriched Rb⁸⁷ in a number of measurements corresponded to a reduction of source-thickness by a factor of four. By these methods, sources less than 5 µg/cm² thick were measured. Sources were evaporated under vacuum on to thin VYNS* foils, rendered conducting by an evaporated gold coating on either side (total thickness ~40 µg/cm²), or alternatively on to thin aluminium foil (~180 µg/cm²). Vacuum evaporation gave a very uniform source-thickness and the total amount of rubidium deposited was measured by the isotope-dilution technique with a Metropolitan-Vickers M.S. 5 mass-spectrometer. Anti-coincidence counter shielding was employed to reduce the background and the counting system was surrounded by 8 in of steel.

A block diagram of the counter circuitry (excluding that of the anticoincidence shield) is shown in Fig. 1a. The discriminators were calibrated by observing the pulses arising from the X-rays of germanium. A discriminator bias-curve was



Fig. 1*b*

^{*} Co-polymer vinyl acetate and vinyl chloride (90 %:10 %): Bakelite Ltd., Durham, United Kingdom.

drawn as a function of nergy over an energy range of about 300 eV—1.5 keV, and the count-rate at zero energy was estimated by extrapolation. It turned out that the curves obtained from background and from background-plus-sources were fairly flat and this extrapolation involved a correction of only 1 or 2%. Count-rates corresponding to five different energy values were measured in each case.

In later experiments, each discriminator and scaler unit was replaced by a kicksorter. This enabled us effectively to measure all five points simultaneously and thus speed up the work, which was important from the standpoints of stability and duration of experiment. The statistical accuracy of counting was also improved.

Allowance must be made for the still finite effects of absorption by the source and source-backing, reflection by the source-backing and for scattering by the counting-gas of an electron from one half of the counter into the other half. To understand how this was done, reference should be made to Fig. 1 b. N_1 is the count-rate (extrapolated to zero energy) for the half of the counter facing the source, N_2 that for the other half and N_s the rate obtained when the two rates are added.

Suppose now that N electrons actually leave the source and that the source support transmits a fraction a of the electrons entering it. Of the electrons entering the foil and not transmitted let a fraction b be back-scattered and let a fraction s of the electrons entering either half of the counter be scattered backwards in the direction of the other half (cross-scattered electrons). Then

$$\begin{split} N_{1} &= \frac{N}{2} + b \, \left(1 - a\right) \frac{N}{2} + s \cdot a^{2} \frac{N}{2} \\ N_{2} &= \frac{a \, N}{2} + s \, a \left[\frac{N}{2} + b \, \left(1 - a\right) \frac{N}{2}\right] \\ N_{s} &= \frac{N}{2} + b \, \left(1 - a\right) \frac{N}{2} + \frac{a \, N}{2} \end{split}$$

These equations assume that the degradation of the energy spectrum in traversing matter does not seriously interfere with the values of a, s or b. As will be shown later, essentially the same value for the half-life can be deduced by a completely independent method without making any assumptions about absorption or scattering, so that the assumptions appear to be valid. Absorption in the source is allowed for by making measurements with different source weights and extrapolating to zero source-thickness.

N, the number of particles/sec escaping from the source (note, not the total number of disintegrations, which is deduced as described in the previous paragraph) can be written

$$N = \frac{2\,N_{\mathrm{s}}}{2\,N_{\mathrm{s}} - (N_1 + N_2)} \left[\mathrm{N}_{\mathrm{s}} - \frac{N_1 b + N_2}{1 + b} \right] \label{eq:N_s_lambda}$$

 N_1 , N_2 and N_8 are known and a value for *b* must be estimated to enable us to calculate *N*. For *b*, previously determined values of the saturation back-scattering factor of electrons into 2π geometry were used since, for electrons which are *not transmitted*, the source-support thickness appears to be of saturation-thickness. Values used were 0.33 for aluminium and 0.5 for the gold-VYNS support.

3. Results

Two types of source-support were used: $12 \,\mu g/cm^2 \,VYNS$ coated with $15 \,\mu g/cm^2$ of gold on either side and aluminium leaf of mean thickness $180 \,\mu g/cm^2$. The difference in thickness between these foils allowed us to confirm the correction for support-absorption.



Fig. 2 shows the results obtained if no corrections are made for back-scattering and support-absorption. Source-absorption is allowed for by extrapolation to zero thickness, as described previously. It will be noted that the 180 μ g/cm² foil gives a higher value for the half-life than does the VYNS support, (5.79 instead of 5.53×10^{10} yr.) It is interesting to note that the difference is small and hence the corrections to be made are also relatively small.



Fig. 3

Apparent half-lives of Rb⁸⁷ corrected for back-scattering and absorption of electrons in the source support.

Fig. 3 is a graph of the half-lives calculated by making all the corrections mentioned previously. It will be noted that the aluminium foil results fall on the same line as the VYNS-support values. The line is a least-mean-squares fit to the points and yields a value for the half-life of $(5.37+0.02) \times 10^{10}$.

Confirmation of this figure is given by the following approximate treatment of the data, which does not involve any support-absorption or scattering corrections. In Fig. 2 we have two values of the half-life for source-support thicknesses of ~42 and ~180 µg/cm². If we assume that the half-life is a linear function of the support-thickness then an extrapolation to zero support-thickness gives a half-life of 5.45×10^{10} yr, which is in fair agreement with the value of 5.37×10^{10} yr quoted above.

Corrections must be made to this value for the effects of dead time and departure from 4π geometry. The dead time of the system was 1 ms and the effect of this is to reduce the half-life by 1%.

The geometry of the counter was determined by carrying out a separate betagamma coincidence experiment with a Hg^{203} source. The beta radiation of this isotope has an end-point energy of 210 keV and rises steeply at low energies in a manner similar to the spectrum shape of Rb^{87} . The beta-gamma coincidence method is in principle absolute and the result of this experiment is to reduce the half-life by a further 1%.

The half-life thus obtained is 5.25×10^{10} yr. The error of $\pm 0.02 \times 10^{10}$ yr quoted previously is that due to counting statistics alone. We feel that an error of $\pm 0.10 \times 10^{10}$ yr is more realistic, since it takes into account all possible sources of uncertainty, and conclude that the half-life of Rb⁸⁷ is $(5.25 \pm 0.10) \times 10^{10}$ yr.

4. Discussion

The value obtained for the half-life of Rb⁸⁷ is rather higher than the most recent published figures [1][2][4]. It is believed to be genuine but, if it is not, then the only possible explanation would appear to be a reduction of countrate in the proportional counter caused by quenching of the discharge by gaseous impurities from the counter itself. However, this is believed to be a negligible effect because the total count-rate does not vary with time for periods up to 24 h, after which slight deviations become just perceptible. Any one countingperiod was limited, therefore, to 15 or 16 h and the counter refilled before the next run. Secondly, the counter was operated as a continuous-flow counter for about half the measurements with complete agreement in the results. Losses in the external pulse-registers appear unlikely, since correspondence is obtained between results from the discriminator and scaler and those from a 100-channel kicksorter. Nor can the high value for the half-life be caused by inactive impurities in the source, since the mass-spectrometric method of estimating the source measures only the Rb⁸⁵ and the Rb⁸⁷ contents. Complete agreement is also found between values obtained from sources of enriched Rb⁸⁷ Cl and those from sources of the natural material.

An appreciably higher count-rate (and hence lower half-life) was obtained in some earlier experiments than in later ones. This effect was traced to thorium impurity in the tantalum metal used for the evaporating boats. On heating the boat, a small quantity of ThB (Pb²¹²), rather less than 10^4 atoms, boiled off on to our source holders. This difficulty was overcome by heating the boat to a high temperature before using it to evaporate gold or RbCl, and freedom from short-lived impurities was checked by counting background and background-plus-source over at least four separate periods of 15 h each.



Fig. 4

Plot of number of counts observed in sum channel against number of atoms of Rb⁸⁷ in the source.

- (i) The experimental values have been adjusted to what would have been obtained had all the rubidium in the source been Rb⁸⁷.
- (ii) The size of the rectangle represents the statistical error in the measurements.

An effort was made to see if there was likely to be any zero point error in the experiment, i.e. a sudden increase in count-rate for very thin sources, below the thinnest of just under $5 \mu g/cm^2$. To do so, in Fig. 4, is plotted the sum countrate obtained (using the VYNS supports) as a function of the number of atoms of Rb⁸⁷ in the source. In order to allow for source thickness, when natural RbCl was used, the measured sum count has been scaled to what would be obtained if the source were 100% Rb⁸⁷ Cl, and the number of atoms of Rb⁸⁷ scaled up accordingly. The relationship is linear and can be extrapolated through the origin, as would be expected if there were no zero error.

) As a result of this investigation, we conclude that the half-life of Rb^{87} is (5.25 $+0.10) \times 10^{10}$ vr.

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to thank the Director of AWRE for permission to publish this paper. We are indebted to the AERE, Harwell for the supply of enriched Rb⁸⁷ and to Mrs. R. C. Jeffery for carrying out the mass-spectrometric analysis.

REFERENCES

- [1] ALDRICH, L. T. and WETHERILL, G. W., Ann. Rev. Nuc. Sci. 8 (1958) 257.

- [2] HUSTER, E. and RAUSCH, W. (1956) quoted in ref. [1].
 [3] HUSTER, E. (1957) quoted in ref. [1].
 [4] FLYNN, K. F. and GLENDENIN, L. E., Phys. Rev. 116 (1959) 744.

DISCUSSION

A. H. W. Aten (Netherlands) inquired whether it would in fact be more difficult to correct for incomplete counting of $Rb^{87}\beta$ -particles in a liquid scintillator than for absorption and scattering in solid samples. If a counting technique were used with two photo-multipliers in coincidence, it should be possible to get down to less than about 8 keV, as was done regularly in tritium counting with that technique. Extrapolation to zero beta-energy should give a satisfactory result. In addition, a correction could be made by means of Hg²⁰³.

In the course of beta-calibration experiments he and his colleagues had recently determined the specific activity of potassium in a liquid scintillator and a value within the range of the best literature figures had been easily obtained.

H. W. Wilson said that the decision to use gas-counters was due to the wellknown peculiar shape of the rubidium spectrum. The gas counter was in principle more sensitive to low-energy radiation than was the scintillation counter. In view, however, of the slow increase in half-life with source-thickness, a liquid scintillator should be equally satisfactory.

S. Hanna (United States of America) asked the speaker to give some information about the problem of radioactive contamination in the surroundings in an experiment of that type.

H. W. Wilson said that in the early stages he and his colleague had been faced with contamination from thorium B from the boat during vacuum evaporation; they had later worked under conditions of high chemical purity and had used completely different rubidium sources with identical results.

D. B. Smith (United Kingdom) asked how the value of b had been determined and what percentage error in N would arise from an error in b.

H. W. Wilson replied that the values of *b* which he had quoted in the paper had been obtained from literature sources. Having first calculated the absorption of the foil, they had assumed that a fraction *b* of the electrons which did not penetrate the foil had been back-scattered. A 10% change in *b* gave rise to a change in *N* of only $\frac{1}{2} - 1\%$.

RADIOACTIVITÉ DE L'AIR DANS L'ANTARCTIQUE EN 1958 ET PROFIL RADIOACTIF ENTRE 60° N ET 70° S

E. Picciotto, S. Wilgain, P. Kipfer et R. Boulenger Université libre de Bruxelles et Centre d'études nucléaires de Mol Belgique

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Air radioactivity in the Antarctic in 1958 and radioactive profile between 60° N and 70° S. The results of measurements of atmospheric radioactivity during the International Geophysical Year (1958) as part of the programme of the 1957/58 Belgian Antarctic Expedition are briefly described. The measurements in question are related to the concentration of fission products and natural radioelements (radon, thoron, radium D) in the air and in precipitations, and to the intensity of radioactive fall-out.

A description is also given of the distribution of fission products along the 24th meridian East, between 60° North and 70° South.

It is shown that fission products are present in the Antarctic atmosphere and precipitations. Their average concentration in 1958 corresponded to an activity of $0,12 \text{ dpm/m}^3$, i.e. was about 2 % of the concentration in the Northern hemisphere. The Po-concentration in the air was 10^{-16} c/m^3 . These radionuclides can be used for dating the formation of the different layers of névé and ice during recent decades and for measuring the rates of accumulation on the continent.

The distribution of fission products along a meridian and a knowledge of their average age yield certain data on the meridional exchange of air masses.

Radioactivité de l'air dans l'Antarctique en 1958 et profil radioactif entre 60° N et 70° S. Les résultats des mesures radioactives de l'atmosphère effectuées pendant l'Année géophysique internationale (1958) dans le programme de l'Expédition antarctique belge 1957—1958 sont brièvement présentés. Ces mesures portent sur la concentration en produits de fission et en radioéléments naturels (radon, thoron, radium D) de l'air et des précipitations et sur l'intensité de la retombée radioactive.

On présente également la distribution de produits de fission, le long du 24° méridien E, de 60° N à 70° S.

On démontre la présence des produits de fission dans l'atmosphère et dans les précipitations antarctiques. Leur concentration moyenne en 1958 correspond à une activité de 0,12 dpm/m³, soit 2% environ de la concentration de l'hémisphère N. La concentration en Po dans l'air est de 10^{-16} c/m³. Ces radionucléides peuvent être utilisés pour dater les couches de névé et de glace durant les dernières décades et mesurer les taux d'accumulation sur le continent.

La distribution des produits de fission le long d'un méridien et la connaissance de leur âge moyen permettent de tirer certaines informations sur l'échange méridional des masses d'air.

Радиоактивность воздуха в Антарктике в 1958 г. и распределение радиоактивности в атмосфере между 60° северной широты и 70° южной широты. Кратко излагаются результаты измерения радиоактивности в атмосфере, проведенные Бельгийской антарктической экспедицией 1957—58 гг. во время Международного геофизического года (1958 г.). Эти измерения касаются концентрации продуктов деления и естественных радиоизотопов (радон, торон, радий-D) в воздухе и осадках, а также интенсивности радиоактивных выпадений.

Излагаются также результаты измерения распределения продуктов деления вдоль 24-го восточного меридиана, от 60° северной широты до 70° южной широты.

Установлено наличие продуктов деления в атмосфере и осадках в Антарктиде. В 1958 г. их средняя концентрация соответствовала активности в 0,12 распада в минуту на кубический метр, т.е. приблизительно 2% от их концентрации в северном полушарии. Концентрация Ро в воздухе равняется 10⁻¹⁶ кюри/м³. Эти радионуклиды могут использоваться для определения возраста слоев фирна и льда в течение последних десятилетий и измерения их скорости накопления на континенте.

Распределение продуктов деления вдоль меридиана и знание их среднего периода жизни позволяет получить некоторые сведения об обмене воздушных масс вдоль меридиана.

Radioactividad atmosférica en la Antártida en 1958 y perfil radiactivo entre 60 N y 70 S. Los autores presentan en forma resumida los resultados de las mediciones de la radiactividad atmosférica efectuadas duranto el Año Geofísico Internacional (1958) en el marco del programa de la Expedición Antártica belga 1957—1958. Dichas mediciones se refieren a la concentración de productos de fisión y de radioelementos naturales (radón, torón, radio D) en el aire y en las precipitaciones, así como a la intensidad de la precipitación radiactiva.

Los autores tratan asimismo de la distribución de los productos de fisión a lo largo del meridiano 24 E desde 60° N hasta 70° S.

Demuestran la presencia de productos de fisión en la atmósfera y en las precipitaciones antárticas. Su concentración media en 1958 corresponde a una actividad de 0,12 desintegraciones por minuto/m³, esto es, a alrededor de un 2 por ciento de la concentración registrada en el hemisferio norte. La concentración de Po en el aire asciende a 10-¹⁶ curies/m³. Estos radionúclidos pueden utilizarse para teterminar la edad de las capas de nieve y de hielo formadas durante las últimas décadas y para medir sus índices de acumulación sobre el continente.

La distribución de los productos de fisión a lo largo de un meridiano y el conocimiento de su edad promedio permiten obtener ciertos datos sobre el intercambio meridional de las masas de aire.

I. Introduction

Durant ces dernières années, un intérêt croissant a été porté à l'étude de la radioactivité de l'atmosphère et notamment à la partie de cette radioactivité due aux produits de fission libérés lors des explosions nucléaires.

Deux points de vue dominent dans cette étude:

- a) L'action biologique de ces produits radioactifs;
- b) La distribution et l'évolution des produits de fission dans l'atmosphère et à la surface du globe.

Ce dernier problème intéresse principalement la météorologie. Les questions relatives au sort des produits de fission après leur production dans l'atmosphère ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Nous pouvons seulement renvoyer à quelques revues récentes du sujet pour la bibliographie [3, 4, 6, 8 et 10]. Une impressionnante quantité de données ont été accumulées depuis 1957, dans le cadre du programme de l'Année géophysique internationale.

Le travail présenté ici a été réalisé dans le cadre de l'Expédition antarctique belge 1957—1958, dirigée par Gaston de Gerlache et placée sous l'égide du Comité national belge de l'Année géophysique internationale.

Il comporte deux parties:

1. Les mesures effectuées à la Base Roi Baudouin, située sur la côte de la Princesse Ragnhild, par 70° 26' S et 24° 19' E, pendant l'année 1958. Ces mesures se subdivisent en:

- a) Mesure continue de la concentration des produits de fission dans l'air, au niveau du sol, à la Base Roi Baudouin, de février 1958 à janvier 1959:
- b) Mesures intermittentes des radioéléments naturels: radon, thoron et polonium;
- c) Retombée radioactive à la Base Roi Baudouin en 1958.
- 2. Le profil radioactif effectué à bord du SS *Polarhav*, durant son voyage de Norvège à l'Antarctide et retour. Cette partie comprend la mesure continue des radioéléments artificiels et naturels sur le trajet Ostende (51° N) Antarctide (70° S) et Antarctide Aalesund (62° N) , approximativement entre le 10^o méridien W et le 20^o E. Ces mesures s'étendent du 17 novembre 1958 au 5 avril 1959, avec une interruption du 31 janvier au 25 février 1959.



Trajet effectué par le SS Polarhav: Ostende (17/11/1958) — Antarctide (26/12/1958) et Antarctide (27/2/1959) — Aalesund (6/4/1959).

Ce travail représente une très modeste contribution, à l'échelle du réseau mondial, mais il nous a semblé utile de le présenter car les données sur la radioactivité de l'atmosphère antarctique sont très pauvres. Avant 1958, il n'y avait, à notre connaissance, aucune donnée publiée. Depuis, ont paru les résultats préliminaires obtenus en 1957 et 1958 à la base américaine de Little America [5] et en 1958 à la Base Roi Baudouin [9].

L'intérêt d'amplifier ces études dans cette région du globe est évidente si on considère le rôle important que joue le continent antarctique dans la circulation atmosphérique générale et aussi la position privilégiée de ce continent, qui est la région la plus éloignée en latitude des sites d'explosions nucléaires.

La radioactivité de l'atmosphère et des précipitations peut donner lieu à d'importantes applications glaciologiques. Les précipitations antarctiques ne subissent pratiquement pas de fusion, surtout sur le plateau polaire; les produits de fission ne risquent pas de diffuser et devraient «marquer» sans mabiguïté les niveaux correspondant aux années 1952—1954, des premiers tests thermonucléaires [8].

Les possibilités de chronologie à l'échelle de quelques dizaines d'années, par le tritium et le RaD, sont encore mal connues et toute information sur la distribution de ces deux nuclides est très précieuse également.

Quant au profil radioactif réalisé au cours du voyage du *Polarhav*, on peut objecter qu'il ne donne que des indications fragmentaires. En effet le temps consacré à chaque station est trop court pour donner une statistique valable et le temps total du voyage est trop long pour en tirer un tableau synoptique de la radioactivité atmosphérique au niveau de la mer, à un moment donné. Néanmoins ces mesures, faites avec le même équipement et dans les mêmes conditions, présentent l'intérêt d'être parfaitement comparables entre elles et de raccorder d'une façon continue la station Antarctique aux stations de Belgique.

II. Méthodes de mesure

Nous donnons ici une description sommaire des méthodes utilisées; les détails seront publiés ailleurs.

A. RADIOACTIVITÉ DE L'AIR

La méthode utilisée est désormais classique (6). Elle est basée sur le fait que les nuclides radioactifs dans l'atmosphère sont liés aux poussières en suspension dans l'air (à l'exception des éléments gazeux: radon (Rn), thoron (Tn), produits de fission gazeux).

a) Mesures à la Base Roi Baudouin

L'air a été aspiré avec un débit de 30 m^3 par heure à travers un filtre en papier. La pompe, le filtre et les appareils de mesure sont placés à l'intérieur du bâtiment. L'air, aspiré à 10 m du sol, est amené à la pompe par un tuyau, fait de polythène opaque chargé de graphite, de 9 cm de diamètre. Les essais effectués en Belgique ont montré que les poussières ne sont pas adsorbées sur les parois de ce tube. Par contre il y a une perte considérable dans le cas du polythène transparent, par adsorption de pousières.

Un compteur de Geiger à fenêtre mince (2 mg/cm^2) est monté au-dessus du filtre et mesure l'activité du filtre *pendant* la filtration. Le compteur est relié à un intégrateur suivi d'un enregistreur. Le débit de la pompe est également contrôlé et enregistré d'une façon continue.

En principe, il suffit de connaître les valeurs de l'activité à trois temps différents à partir du début de la filtration, pour obtenir un système de trois équations permettant de calculer les trois inconnues qui sont les activités dues respectivement au Ra B, au Th B et aux produits de fission. En pratique, les activités dues au Tn et au Rn dans l'Antarctique se sont révélées négligeables devant celles des produits de fission, ce qui est l'inverse de la situation habituelle. L'activité croît d'une façon linéaire en fonction du temps pour un débit de pompage constant. Après un jour de pompage, l'activité nette du filtre correspond à 8 imp./min par rapport à un bruit de fond de 30 imp./min. Pour avoir une précision suffisante, il a été nécessaire de pomper l'air à travers le même filtre pendant plusieurs jours.

Dans un petit nombre de cas, l'activité α des filtres a été mesurée en appliquant les filtres contre des émulsions photographiques nucléaires avec des délais variables, après l'arrêt de la filtration. On a pu ainsi estimer la concentration en Rn (Ra C'), en Tn (Th C + Th C') et en émetteurs α de longue période (attribués provisoirement au Polonium).

b) Mesures sur le bateau

Les techniques de mesure employées sur le bateau ont été modifiées, par rapport à l'équipement utilisé à la Base, pour atteindre une sensibilité plus grande, tant pour les produits de fission que pour les radioéléments naturels.

L'air a été aspiré à environ 25 m au-dessus de la surface de l'eau par une pompe à palettes de débit constant $(30 \text{ m}^3/\text{h})$.

Le filtre est changé toutes les 24 heures et sa radioactivité α et β est mesurée avec trois délais différents après l'arrêt de la filtration: une heure, dix heures et cinq jours. Sur 118 jours de présence à bord du bateau, ce programme a été réalisé pendant 80 jours.

L'activité α a été mesurée à l'aide d'un compteur à scintillations à écran de ZnS (bruit de fond: 2 imp./h).

Pour mesurer l'activité β , le filtre a été enroulé autour d'un compteur de Geiger cylindrique à paroi mince (43 mg/cm²) entouré d'une couronne de 16 compteurs montés en anticoïncidence avec le détecteur (bruit de fond : 8 imp./min).

Chaque comptage d'activité α et β a été encadré d'une mesure de bruit de fond et d'une mesure d'un échantillon de référence (standard).

c) Détermination des activités β absolues

Les résultats sont exprimés en désintégrations par minute et mètre cube d'air. L'obtention de cette donnée à partir des mesures expérimentales décrites est un problème difficile. Il y a trois causes principales d'incertitude:

1. Les variations du volume total filtré.

Cette cause d'erreur semble peu importante dans nos mesures. Le débit de la pompe aspirante a été enregistré d'une façon continue pendant les mesures à la Base et a montré des variations tout à fait négligeables. Sur le bateau, le débit a été vérifié régulièrement.

2. L'estimation de l'efficacité de rétention des filtres.

Il est peu probable que l'incertitude due à ce facteur introduise une erreur par défaut supérieure à 30%.

3. La mesure du rendement des détecteurs.

4

L'autoabsorption du rayonnement dans les filtres est négligeable. L'etalonnage absolu de la mesure repose essentiellement sur le choix d'un standard. Ce choix est compliqué par le fait que l'énergie moyenne du rayonnement β des produits de fission varie avec l'âge de ces derniers. Les valeurs suivantes, calculées d'après les courbes de HUNTER et BALLOU [1], donnent une idée de ces variations. On a admis que l'énergie moyenne pour chaque émetteur β est égale à 1/a de l'énergie maximum.

TABLEAU I

Age des produits de fission	Energie moyenne en MeV
10 jours	0,32
80 jours	0,30
150 jours	0,28
1 an	0,40
2 ans	0,48

Nous avons utilisé deux types de compteurs: un compteur à fenêtre très mince (2 mg/cm^2) pour les filtres de la Base et un compteur à paroi de 43 mg/cm² pour les filtres du voyage.

Les rendements de ces compteurs pour les deux étalons généralement utilisés sont les suivants:

		${ m K^{40}}~({ m E_{max}}:1,\!40~{ m MeV})$	${ m Tl^{204}}~({ m E_{max}}:0,77~{ m MeV})$
2	mg/cm^2	31 %	20 %
43	mg/cm^2	17,5%	8,0%

Les produits de fission mesurés ont des âges apparents qui s'échelonnent entre 0,2 et 2 ans (voir plus loin). Leur énergie moyenne varie donc de 0,30 à 0,48 MeV environ.

Tous nos résultats sont exprimés par rapport à un standard de K^{40} en *couche* mince. En effet, les produits mesurés sur la totalité des filtres de la Base et la majorité des filtres du voyage ont des âges correspondant à des énergies très proches de celles du ⁴⁰K.

Seuls, les produits de fission prélevés sur les dix premiers filtres, entre Ostende et l'Equateur, en novembre 1958, ont un âge beaucoup plus jeune qui correspond à une énergie moyenne de 0,30 MeV. Le choix du potassium comme standard dans ce petit nombre de cas peut introduire une erreur maximum par défaut d'un facteur 2.

d) Estimation de l'âge apparent des produits de fission

L'activité d'un ensemble de produits de fission provenant d'une seule explosion décroît au cours du temps suivant une loi du type: $A(t) = A^0 \cdot t^{-x}$, A^0 étant l'activité au moment de l'explosion et t le temps écoulé depuis l'explosion.

La valeur de x varie de 1,2 à 1,8, selon l'âge des produits. Nous avons utilisé les valeurs exactes de A(t) données par les graphiques de HUNTER et BALLOU [1].

En principe, il suffit de mesurer les activités globales A_1 et A_2 à 2 temps t_1 et t_2 pour en tirer la date de l'explosion et l'âge des produits recueillis.

En pratique, on a affaire à un mélange de produits provenant de diverses explosions, et le calcul conduit à un «âge apparent» qui peut néanmoins donner d'utiles indications.

Après le retour en Belgique, tous les filtres ont été remesurés après un délai variant entre 0,5 et 2 ans depuis la filtration, en les comparant au même standard. L'âge apparent des produits déposés sur chaque filtre a été calculé d'après le rapport des activités mesurées après quelques jours et après 0,5 à 2 ans.

B. RADIOACTIVITÉ DES PRÉCIPITATIONS

Les échantillons de neige (entre 0,5 et 2 kg) ont été distillés complètement. Le résidu a été repris par NO_3H et $HClO_4$. La contamination par les réactifs s'est montrée complètement négligeable. L'activité α et β totale du résidu a été mesurée. On peut considérer que le résidu est en couche mince pour la mesure de l'activité β . L'activité a été rapportée à un standard de ⁴⁰K en couche mince. L'activité mesurée est de l'ordre de 10 imp./min au-dessus d'un bruit de fond de 7 imp./min.

Les mesures de ⁹⁰Sr et RaD, après séparation chimique, sont en cours.

III. Résultats et discussion

1) Base Roi Baudouin - Air

Les résultats des mesures de la radioactivité de l'air à la Base Roi Baudouin en 1958 et leur comparaison avec d'autres résultats sont présentés à la figure 2 et au tableau ci-dessous:

TABLEAU II

ÉLÉMENTS RADIOACTIFS DANS L'AIR AU NIVEAU DU SOL

En μµc/m³

	Produits de fission	Radon	Thoron	Polonium
Base Roi Baudouin 1958 Little America 1957 [5] Hémisphère Nord 1958 (Aires continentales pour Rn, Tn et Po)	0,054 0,019 2	~ 1	${<}0,05 \\ {0,01} \\ {\sim}1$	$\sim 10^{-4}$ $\sim 10^{-2}$

La concentration des produits de fission varie peu au cours de l'année (figure 2). Elle passe par un minimum durant l'hiver austral et remonte au printemps. Les mesures à Little America en 1957 montrent la même allure. Il y a là l'indice d'un effet saisonnier, qu'il serait important de confirmer et de mettre en relation avec la remontée printanière bien connue dans l'hémisphère Nord et à propos de laquelle diverses théories ont été formulées [8]. L'âge apparent des produits décroît régulièrement au cours de l'année 1958.

2) Base Roi Baudouin - Précipitations

La figure 3 montre la concentration en produits de fission dans les échantillons de neige recueillis en 1958 (précipitations, givre et blizzard). On y retrouve l'accroissement d'activité à partir de septembre.

La retombée annuelle par unité de surface est très incertaine vu la difficulté de distinguer entre la neige réellement précipitée et la neige transportée par le vent. Nous donnons les estimations suivantes à titre indicatif.

Ces valeurs sont plus basses que celles qui sont données par LIBBY [2] et MARTELL [8] pour l'année 1955.

L'activité des produits de fission est aisément mesurable sur un kilogramme de neige environ. Dans les régions où la stratigraphie de la neige n'est pas trop perturbée par des effets secondaires, on devrait retrouver facilement le niveau d'activité zéro correspondant approximativement à 1953, ce qui permettrait d'évaluer



Fig. 2

Concentration des produits de fission dans l'air au niveau du sol à la Base Roi Baudouin et à Mol (Belgique) en 1958. Moyennes mensuelles.

Courbe 1: activité des produits de fission mesurée immédiatement après la fin de la filtration.

Courbe 2: activité des produits de fission mesurée avec un délai d'un an environ après la fin de la filtration.

Courbe 3: activité des produits de fission dans l'air à Mol (Belgique), à titre de comparaison.

Au-dessous de la courbe 2, on a indiqué les âges apparents des produits de fission, groupés en moyennes quadrimensuelles.



Fig. 3

Concentration en produits de fission (activité β totale) dans les échantillons de neige recueillis en 1958. L'erreur indiquée est la déviation standard sur la mesure radioactive.

TABLEAU III ÉLÉMENTS RADIOACTIFS DANS LA NEIGE EN 1958

Produits de fission — Activité β totale a)	16 dpm/1
Produits de fission — Activité β totale b)	6 dpm/1
P^{0} Sr (2)	0,6 dpm/1
Activité a totale (BaD + Po?) a)	0,5 dpm/1
Activité α totale (RaD + Po?) b)	0,05 dpm/1
Retombee ³⁰ Sr en 1958	$0,06 \text{ a} 0,2 \text{ mc/km}^2$

a) Moyenne non pondérée de tous les échantillons de neige de mars 1958 à février 1959.
 b) Couche 0 - 40 cm représentant l'accumulation de 1958.

l'accumulation moyenne durant ces sept dernières années. Ces mesures, ainsi que celles du tritium et du RaD, sont en cours sur des carottes ramenées par l'Expédition belge 1959.

3) Mesures pendant le voyage du SS Polarhav

Les figures 4 à 7 montrent les résultats de ces mesures. Malgré les grandes variations journalières, on retrouve dans la figure 4, correspondant à la situation à l'automne de l'hémisphère Nord, les principales caractéristiques de la distribution des produits de fission, en fonction de la latitude: forte dissymétrie entre les deux hémisphères, maximum marqué aux latitudes moyennes Nord; on retrouve même le léger maximum vers 10° S; correspondant au reste des pro-



Fig. 4

Profil de la radioactivité β des produits de fission dans l'air, au niveau de la mer, entre 51° N et 70° S.

La courbe l représente la concentration en produits de fission mesurée après un délai de 5 jours. Chaque valeur représente l'activité mesurée sur un filtre après 24 heures de filtration. La courbe 2 représente l'activité des mêmes filtres remesurés avec un délai d'environ un an après la fin de la filtration. Le rapport entre les deux courbes permet d'estimer l'âge apparent des produits de fission recueillis sur chaque filtre. E. PICCIOTTO et al.

duits de fission des tests équatoriaux à Bikini—Eniwetok (HARDTACK, juillet 1958) et de Christmas Island (septembre 1958) comme on le voit clairement sur les profils méridiens de LOCKHART et KING [7]. Nos valeurs absolues de l'activité β concordent remarquablement avec celles qui sont données par ces auteurs pour novembre et décembre.

La figure 5, correspondant à la situation au printemps de l'hémisphère Nord, montre aussi une forte dissymétrie entre les deux hémisphères et des valeurs absolues du même ordre.



Fig. 5

Profil de la radioactivité β des produits de fission dans l'air, au niveau de la mer, entre 70° S et 62° N. Voir légende de la figure 4.

Les figures 6 et 7 donnent les âges apparents des produits de fission recueillis sur chaque filtre. On y voit que les deux séries de mesures à l'aller (novembredécembre 1958) et au retour (mars-avril 1959) correspondent à des situations fort différentes:

— En novembre-décembre 1958, on trouve à 50° N des produits dont l'âge apparent (80 jours) correspond raisonnablement aux explosions soviétiques d'octobre. Au Sud de 50°, ces produits sont déjà fortement dilués par des produits plus anciens. L'âge apparent croît d'une façon continue, en allant vers le Sud, pour atteindre environ un an à 70° S.

- En mars 1959, on trouve essentiellement deux groupes d'âges: 1 an environ dans l'hémisphère Sud et 9 mois dans l'hémisphère Nord. Cinq mois après les derniers tests nucléaires, on a indubitablement affaire à une retombée purement stratosphérique partout.



Age apparent des produits de fission entre 51° N et 70° S en novembre-décembre 1958. L'erreur indiquée représente la déviation standard sur les mesures radioactives. Le dernier point (70° S) représente une moyenne calculée sur 35 filtres journaliers.



Age apparent des produits de fission entre 70° S et 51° N en mars-avril 1959. Voir légende de la figure 6.

L'ensemble des résultats indique que la dissymétrie dans la radioactivité artificielle de l'air entre les deux hémisphères et le maximum vers 40° N ne sont pas dus à la retombée troposphérique, mais bien à une dissymétrie dans la retombée stratosphérique et fort probablement à une réserve stratosphérique très différente entre les deux hémisphères.

Comme la majorité des produits de fission ont été relâchés dans l'hémisphère Nord, on en conclut que l'équateur représente une barrière efficace, non seulement pour les échanges troposphériques, mais aussi pour les échanges stratosphériques.

Les figures 6 et 7 montrent de plus que l'homogénisation des produits de fission dans la stratosphère entre 60° N et l'Equateur est complète en 5 mois.

L'ensemble des résultats entre bien dans le cadre du modèle proposé par MARTELL [8]. L'augmentation de la retombée au printemps austral, dans l'Antarctique, indiquerait cependant qu'il existe un réel effet saisonnier dans l'augmentation printanière de l'hémisphère Nord, effet saisonnier qui viendrait s'ajouter aux facteurs spéciaux démontrés par Martell, qui sont les dates et emplacements des tests thermonucléaires soviétiques.

RÉFÉRENCES

- HUNTER, H. F. and BALLOU, N. E., Nucleonics 9, C2 (1951).
 LIBBY, W. F., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 42 (1956) 365.
 LIBBY, W. F., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 44 (1958) 800.
 LIBBY, W. F., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 45 (1959) 959.
 LOCKHART, L. B. Jr., BAUS, R. A., PATTERSON, R. L. Jr., and BLIFFORD, I. M. Jr., NRL Report 5208 (1958).
- [6] LOCKHART, L. B. Jr., BAUS, R. A., KING, P. and BLIFFORD, I. M. Jr., J. Chem. Educ., 36 (1959) 291.
- [7] LOCKHART, L. B. Jr. and KING, P., Amer. Scientist, 47 (1959) 386.

- [7] DOCHIARLE, E. A., Science, 129 (1959) 1197.
 [8] MARTELL, E. A., Science, 129 (1959) 1197.
 [9] PICCIOTTO, E., Nuovo Cim., (1958) 190.
 [10] STEWART, N. G., OSMOND, R. G. D., CROOKS, R. N., FISHER, E. M., UK Atomic Energy Research Establishment, AERE HP/R 2354 (Oct. 1957).

DISCUSSION

I. Griebine (France) said that measurements made by a French team from Saclay on a similar voyage during the spring of 1960 had indicated that the previous striking difference in activity between the Northern and Southern Hemispheres had diminished considerably, perhaps even disappeared.

RADIOACTIVE RARE EARTHS FROM FALLOUT FOR STUDY OF PARTICLE MOVEMENT IN THE SEA

THOMAS T. SUGIHARA CLARK UNIVERSITY, WORCESTER, MASS. AND

VAUGHAN T. BOWEN Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Mass. United States of America

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Radioactive rare earths from fallout for study of particle movement in the sea. As part of an extensive study of the distribution of long-lived radionuclides from fallout in the Atlantic Ocean, a large number of measurements of cerium-144 and promethium-147 concentration have been made. Comparison of these concentrations as they vary both horizontally and vertically, with simultaneously measured concentrations of strontium-90, indicates that the rare earths are generally depleted in surface water, by comparison with the nuclides known to be soluble. This observation, coupled with frequent observation of rare-earth enrichment at depth, leads us to postulate rapid vertical transport of rare earths by attachment to particles undergoing sedimentation. This is completely plausible in terms of the "radiocolloid" behaviour generally observed for rare earths at sea-water pH.

An attempt is made to interpret this study in the overall picture of the marine geochemistry of the trivalent cations, as well as to emphasize the unique and generally useful aspects of the fallout tracer experiment.

Etude du mouvement des particules dans la mer à l'àide de terres rares radioactives provenant de retombées. Dans le cadre d'une vaste étude sur la répartition dans l'Océan Atlantique des radionuclides de longue période provenant de retombées, on a procédé à de nombreuses mesures de la concentration du cérium-144 et du prométhéum-147. En comprenant les variations horizontales et verticales de ces concentrations avec les concentrations, mesurées simultanément, du strontium-90, on constate que les terres rares sont en général moins abondantes en surface que les nuclides connus pour être solubles. Cette observation, jointe au fait que l'on a souvent constaté un enrichissement des eaux profondes en terres rares, amène les auteurs à considérer qu'il s'effectue un transport vertical rapide des terres rares, par adhésion aux particules qui subissent une sédimentation. Cette hypothèse est entièrement compatible avec le comportement «radiocolloïdal» que les terres rares ont généralement dans un milieu ayant le pH de l'eau de mer.

Les auteurs du mémoire essaient d'interpréter les résultats de cette étude dans le cadre général de la géochimie marine des cations trivalents, et de mettre en évidence les aspects particuliers et l'utilité générale de cet essai d'utilisation des retombées comme indicateurs.

Использование осаждающихся при выпадении радиоактивных редких земель для исследования движения частиц в море. В качестве части подробного исследования распределения долгоживущих радиоизотопов, осевших при выпадении в Атлантическом океане, было проделано значительное число замеров концентрации церия-144 и прометия-147. Сопоставление этих концентраций по мере их изменения как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях с одновременно замеренными концентрациями стронция-90 показывает, что редкие земли находятся обычно в меньших количествах на поверхности воды, чем изотопы, известные как растворимые. Это замечание совместно с частым наблюдением обогащения редкими землями на глубине приводит нас к предположению, что редкие земли быстро переносятся в вертикальном направлении, благодаря прилипанию к оседающим частицам. Это предположение вполне вероятно в свете "радиоколлоидального" поведения, обычно наблюдаемого для редких земель при рН морской воды.

Делается попытка истолковать настоящее исследование в связи с общей картиной морской геохимии тривалентных катионов, а также подчеркнуть исключительные и обычно полезные аспекты опытов изучения выпадения при помощи радиоактивных индикаторов.

Estudio del movimiento de las particulas en el mar con ayuda de tierras raras radiactivas procedentes de las precipitaciones. En el marco de un vasto estudio sobre la distribución en el océano Atlántico de los radionúclidos de período largo procedentes de precipitaciones radiactivas, se han efectuado numerosas mediciones de la concentración del cerio-144 y del promecio-147. Una comporación de las variaciones horizontales y verticales de estas concentraciones con las concentraciones del estroncio-90, que fueron medidas al mismo al mismo tiempo, demuestra que las tierras rasas suelen abundar menos en las aguas superficiales que los núclidos que se sabe son solubles. Esta observación, unida al hecho de que se ha observado a menudo un enriquecimiento de las aguas profundas en tierras raras, permite afirmar que esos elementos experimentan un rápido transporte vertical al fijarse a partículas en vías de sedimentación. Esta hipótesis es perfectamente compatible con el comportamiento "radiocoloidal" característico de las tierras raras al pH del agua de mar.

En la memoria se procura interpretar este estudio en el contexto de las propiedades generales de los cationes trivalentes en geoquímica marina; asimismo, se ponen de manifiesto los aspectos característicos y la utilidad general de este ensayo de utilización de las precipitaciones como indicadores radiactivos.

Introduction

In earlier reports [1—3] we have outlined the basis for drawing geochemical and hydrodynamic conclusions from the study of vertical and horizontal distributions of long-lived fission-product radioactivities in the Atlantic Ocean. Most of the earlier discussions have dealt primarily with strontium-90, although the outlines of a rationale for interpreting cerium-144 and promethium-147 analyses have been worked out provisionally [2]. The present report will deal primarily with analyses of these two rare-earth radioisotopes.

The analytical procedures used in previous years have been reported [4]. Some changes have been made, resulting in improved precision and yields, as well as a saving in time. These will be reported in a manuscript now being prepared. The data reported here have been obtained by using all our various methods. During the past year, it has been possible to run several series of very detailed blank determinations, as well as of careful, step-wise, measurements of recovery. These have justified making estimates of the probable confidence limits of the rare-earth determinations, including both chemical uncertainties and counting statistics. Numbers subject to this qualification are marked with asterisks in the following tables; those not marked show only the variation to be expected from counting statistics.

In the discussion below, only the lanthanide radioactivities are known and discussed, even when the element name alone is used. This is generally true of strontium as well.

Sta.	Collection Date	Lat.	Long.	Radioactivity (dpm/100 l)		Ce/Pm	Ce/Sr ⁹⁰	Notes:
				Ce ¹⁴⁴	Pm ¹⁴⁷			
	9-XII-56	17° 49′ N	60° 07' W	$31.0\pm~0.9$	$3.5 ext{ }\pm 0.5 ext{ }$	8.9	3.0	
	12-XII-56	24° 50′ N	$61^{\circ}~55^{\prime}~\mathrm{W}$	91.1 ± 1.8	11.6 ± 0.8	7.8	7.6	
80A	13–II –57	21° 08′ N	33° 20′ W	$14.7 \pm 1.2*$	$2.20\pm0.26*$	6.7	3.1	
	16–II –57	36° 26′ N	72° 10′ W	$25.8\pm~0.7$	7.1 ± 0.9	3.6	2.5	
	7–III –57	8° 18′ S	7° 43′ W	$9.5\pm~0.4$	$2.1 ext{ }\pm 0.2 ext{ }$	4.5	1.9	
	20–III –57	8° 18′ S	31° 17′ W	$8.8\pm~0.5$	$2.2 ext{ }\pm 0.5 ext{ }$	4.0	2.6	
176	17–V –57	8° 17′ N	49° 15′ W	$18.1 \pm 1.3*$	$2.03 \pm 0.24*$	8.9	3.3	
	23-VII-57	36° 23′ N	70° 33' W	$42.2\pm~1.2$	$8.8 \pm 0.9 $	4.8	4.0	
	15–XI –57	$15^{\circ} 26' \mathrm{N}$	68° 30′ W	$18.1\pm~0.5$	3.7 ± 0.6	4.9	3.1	
	18–XI –57	$15^{\circ} 23' \mathrm{N}$	$70^\circ~48'~{ m W}$	$20.5\pm~0.5$	$5.5 ext{ }\pm ext{ }0.6 ext{ }$	3.7	3.4	
	20–XI –57	17° 38′ N	$76^\circ~02'~{ m W}$	$14.1\pm~0.5$	$6.2 ext{ }\pm 0.5 ext{ }$	2.3	1.3	~
297	23–XI –57	16° 14′ N	45° 01' W	$33.3 \pm 2.8*$	$6.5 \pm 1.0*$	5.1	5.3	
311	8–XII–57	$31^\circ~15'~{ m N}$	68° 10′ W	$107 \pm 13*$			9.8	
	10-XII-57	36° 51′ N	$69^\circ \ 30.5' \ W$	29.0 ± 2.2	12.3 ± 2.2	2.4	2.0	
	30-XII-57	25° 30′ N	$78^{\circ} \mathrm{W}$	$11.0 \pm 0.9*$	1.22 ± 0.17 *	9.0	1.4	Mangrove Cove-
Bimini								Bimini
	30–XII–57	25° 30′ N	$78^{\circ} \mathrm{W}$	$44.5 \pm 3.6*$	$3.30\pm0.46*$	13.5	4.0	N. E. Well-Bimini
	12-VII-58	34° 30′ N	$65^\circ~42'~{ m W}$	$51.2 \pm 1.0*$			6.7	
	16-VII-58	34° 39′ N	$67^\circ~24'~{ m W}$	$54.4\pm~1.0$	$7.2 ext{ }\pm ext{ }0.7 ext{ }$	7.5	6.0	
	17-VII-58	36° 20′ N	$70^\circ 18' \mathrm{W}$	$71.8 \pm 5.0*$	$9.4\ \pm 0.8*$	7.6	1.5	Surf. Sal. 31.35-near
				.				Gulf Stream
	6–IX –58	$39^\circ 47.7' \mathrm{N}$	71° 13′ W	$144 \pm 9*$	$31 \pm 3*$	4.7	5.1	

TABLE I FALLOUT RARE EARTH RADIOACTIVITY IN SURFACE OCEAN

* Standard error includes uncertainty from chemical separations; cf. Introduction

Results

The analyses which we wish to discuss here are set out in three tables: Table I containing analyses of surface samples of sea-water obtained on various cruises from late 1956 to late 1958; Table II containing analyses taken during 1957 from five stations which yielded analysable samples of deep water; and Table III containing analyses taken during 1958 from four similar stations. In all cases the activity reported for cerium-144 and for promethium-147 has been adjusted to allow for radioactive decay since the date of collection. Such correction has not been applied to the strontium-90 data with which these numbers are compared.

The data reported for deep samples are always for samples on which salinity determination showed proper operation of the sampling devices.

Discussion

The ratios Ce: Pm and Ce: Sr are interpretable in relation to these same ratios as inferred for production in nuclear fission explosions [2], and subject to certain assumptions, can be employed to indicate the age of the fission-product mixture in question. In this application, of course, the critical assumption is that no chemical separation of the fission products has occurred in their atmospheric or marine geochemistry. Initially this assumption was held to be valid for the pair cerium-promethium, and not valid for the pair cerium-strontium.

From recently released data presented by DUNHAM [5], we can obtain roughly the pattern over time of radioactivity production by fission. These estimates run as follows: during 1945—1951, 760 kt equivalent; during 1952—1954, 60000 kt; during 1955—1956, 28000 kt; and during 1957—1958, 85000 kt. Making the simplest possible assumptions about fallout mechanisms and rates, we may infer from this that for sea-water samples taken in 1956 and early 1957, some two-thirds of the fission mixture, at least, should be two years old; for late 1957 and the first half of 1958, at least one-half the fission mixture should be three years old. In addition to suiting present theories of the rate of removal of fallout from the stratosphere [6], this short stratospheric residence time is supported by the Ce¹⁴⁴: Sr⁹⁰ ratios in upper air [7]. These reported ratios rarely fall below 9 and rarely rise above 18. Unfortunately, promethium-147 is not measured as a part of this or of any other publicized program.

Turning now to Tables I, II and III, we see that both the given Ce: Sr ratios and the Pm: Sr ratios, which are easily obtainable, but have been omitted to save space, indicate general depletion of the two rare earths with respect to strontium. This is as expected, since strontium, as we have emphasized [2] [3], moves in the sea only as a solute, while the lanthanides, in the very low concentrations which occur in sea-water, should be present very largely as radiocolloids [8] and rapidly become associated with any solid surfaces available. It is evident from our data, however, that promethium has been depleted in comparison with cerium. Most of the Ce: Pm ratios are higher than would be reasonable even for fresh fission mixtures. The mechanism for this depletion has yet to be established. We believe it to lie in the marine geochemistry of cerium, and suspect it to relate to our observation that at pH values not far removed from neutrality, tracer amounts of cerium undergo rapid air oxidation to the four-valent state. This is a common observation in our ion-exchange separations, and if extrapolated to sea-water and combined with radiocolloid

TABLE II

FALLOUT RARE EARTH RADIOACTIVITY PENETRATION TO DEPTH IN ATLANTIC OCEAN---I

Station	Collection	Lat.	Long.	Sample depth	Radios (dpm)	activity /100 l)	Ce/Pm	Ce/Sr ⁹⁰
	Date			(m)	Ce144	Pm147		
86	1– III–57	8° 26′ S	7° 45′ E	~ 0	(9.0 ± 1.0)	(2.1 ± 0.5)	4.3	1.8
				295	4.6 ± 0.4	1.7 ± 0.5	2.7	1.9
			,	795 [°]	2.4 ± 0.8	2.5 ± 0.5	1.0	8
116	20- III-57	8° 18′ S	$31^\circ~17'~{ m W}$	10	8.8 ± 0.5	2.2 ± 0.5	4.0	2.6
				985	4.1 ± 0.5	0.9 ± 0.5	4.5	6.8
124	2- IV-57	15° 49′ S	$35^\circ~50'~{ m W}$	30				
				910	$7.3 \pm 0.9 *$	$0.63 \pm 0.38*$	11.5	4.8
296	22- XI-57	16° 15′ N	43° 37.5′ W	~0	$(33.3 \pm 2.8)*$	$(6.5 \pm 1.0)*$	5.1	5.3
				90	$20.0 \pm 1.0*$	5.3 ± 1.3 *	3.8	3.7
				350	$25.6\pm2.4*$	$2.6 \pm 1.2*$	9.8	11.6
				1100		$2.9 \pm 1.0*$		
311	8-XII-57	31° 15′ N	68° 10′ W	0	$107 \pm 13*$			9.8
				97	$31.3 \pm 1.0 *$	$8.6\pm1.7*$	3.6	4.1
				400	$11.7 \pm 0.6*$	$3.5\pm0.9*$	3.3	3.4
	1	1						

* Standard error includes uncertainty from chemical separations; cf. Introduction

FALLOUT RARE EARTH RADIOACTIVITY PENETRATION TO DEPTH IN ATLANTIC OCEAN-II

Station	Collection Date	Lat.	Long.	Sample depth	Radio (dpm	activity /100 l)	Ce/Pm	Ce/Sr ⁹⁰
				(m)	Ce144	Pm147		
408	11/12 - VII - 58	34° 30′ N	$65^\circ~42'~{ m W}$	0	$51.2\pm5.1*$			6.7
				300	$39.4 \pm 2.0*$	$6.8\pm0.6*$	5.8	3.3
				500	$23.3 \pm 1.0 *$	$2.4\pm1.2*$	9.7	3.2
				675	$10.9\pm0.7*$	$2.0\pm0.7*$	5.5	3.0
				975	$14.9 \pm 1.2*$	$1.6\pm0.6*$	9.3	16.5
	15/16-VII-58	34° 39′ N	$67^\circ~24'~{ m W}$	0	54.4 ± 1.0	7.2 ± 0.7	7.5	6.0
				98	32.8 ± 0.7	6.0 ± 0.7	4.0	5.5
				300	21.4 ± 0.7	3.0 ± 0.7	7.1	3.9
				700	7.2 ± 0.2		—	2.1
				1000	38.7 ± 1.0			22.8
	17-V1I-58	36° 20′ N	70° 12' W	0	$71.8\pm5.0*$	$9.4\pm0.8*$	7.6	1.5
				80	$24.8 \pm 2.2 *$	5.4 ± 0.5 *	4.6	1.7
				250	$7.3\pm0.7*$	$2.7\pm0.3*$	2.5	1.9
				420	$6.1\pm0.7*$	$1.2\pm0.2*$	4.9	4.0
533	6- IX-58	$39^\circ~47.7'~{ m N}$	$71^\circ~13'~{ m W}$	0	$144 \pm 9.0*$	$31 \pm 3*$	4.7	5.1
				75	$14.3\pm0.8*$	$2.3\pm0.3*$	6.2	4.0
ſ				100	$15.1\pm0.9*$	$1.7\pm0.4*$	8.9	4.4
				200	$16.0 \pm 1.0 *$	$4.0\pm0.6*$	4.0	4.6

* Standard error includes uncertainty from chemical separations; cf. Introduction.

62
behaviour of the trivalent lanthanides, offers a sufficient explanation of the ratios observed.

We take the low Pm:Sr values of the two Bimini samples as further supporting evidence. The Great Bahama's Bank, from which these came, is an area of great biological activity, and also of extensive wave-reworking of the oölitic sediments covering the bank. From the Mangrove Cove sample, which is reasonably accepted as being the most thoroughly particle-swept, we reported a Sr^{90} value of 7.6 disintegrations/min per 100 l (in the range of most surface sea-water for late 1957). The Ce:Sr ratio, however, is only 1.4, and the Pm:Sr value is 0.15: this is the greatest lanthanide depletion we have observed. The Ce:Pm ratio of 9.0 is one of the highest we have seen, confirming that even with very efficient lanthanide removal, preferential retention of cerium occurs in the water. The other Bimini sample, from a more open well on the reef, again showed normal Sr^{90} , and not unusually low Ce¹⁴⁴, but the third lowest Pm:Sr (0.3) that we have observed.

The Pm:Sr ratios in deeper water from the first four 1957 stations (Table II) are consistent, being highest in the 800 to 1100-m samples, intermediate at 300 and 350 m, and lowest at the surface. The cerium values, in relation to the others, do not show comparable regularity; only in the two southerly stations from March 1957 do we see Ce:Sr ratios increasing with depth, and even here the Ce:Pm ratio increases slightly with depth at one station, while decreasing at the other. The only other station showing this pattern of increase with depth of both lanthanides, relative to strontium, is the third station (Table III) from July 1958. This was an attempt to obtain a profile in the Gulf Stream, and not a wholly successful one: most of the column, although moving at Gulf Stream velocities, was shelf water with a rather low surface salinity. It appears to show the effects both of silt and biological purging of lanthanides. Here too, the Ce:Pm ratio, though diminishing regularly as anticipated in the upper three samples, is high at 400m.

In the late 1957 and 1958 stations, with the one exception noted, two tendencies appear: high Ce:Sr ratios at the surface, diminishing with increasing depth; and secondary maxima, at depth, of Ce¹⁴⁴ or Pm¹⁴⁷ or both, generally resulting in the highest Ce:Sr ratio occurring at this depth. In these stations a tendency is also seen for a minimum in Pm:Sr ratio at intermediate depths, but not coinciding with the highest cerium radioactivity. If these maxima at depth are real, which is our provisional assumption, then some are quite narrow bands: a sample from the first station of Table III, but about 960 m deep, shows 4.2 disintegrations/min Ce¹⁴⁴ and 0.7 disintegrations/min Pm¹⁴⁷. Unfortunately, none have so far been observed from stations from which replicate aliquots are available for analysis.

To us, it seems likely however, that these double maxima, at surface and at depth in late 1957 and 1958 and at mid-northern latitudes, are related to the very high injection of fission material which occurred in early 1957 [7]. This appeared as an extremely high monthly amount of Sr^{90} over New York City in April of that year, and may reasonably be expected to account for the high Ce^{144} and Pm^{147} in the 30° to 40° N surface samples collected subsequently. Such an addition should have resulted, as it appears likely to have done, in a reversal of the direction of the gradient of lanthanide: strontium ratios. Although striking a balance for Ce^{144} or Pm^{147} is even more difficult than for Sr^{90} , the increase in surface ratios is generally not so high as might have been

expected, nor does the content in the water columns appear to correspond to the total that might have been added. This line of argument includes the assumption that the injection of fission material which produced the high New York City values of April, May and June 1958 had not yet appeared in the three ocean stations of July 1958, although it is thought to have contributed to that of September 1958.

Given then the assumption of high surface fallout of relatively fresh fission mixture sometime between June and August 1957, and its direct relation to secondary maxima of lanthanide radioactivity at depth, we can discern, dimly, the progress of populations of labelled surfaces downward through the sea. Some particles, labelled with Ce¹⁴⁴, appear to have sunk some 300 m in about four months at 16° N (Table II). Others, at about 34° N (Table III) appear to have sunk 1000 m in about a year. The very high Pm:Sr ratio at 1100 m at 16° N (Table II) may indicate a more rapid sinking for promethium-labelled particles. This is supported by the much-more-distinct Pm maximum at 200 m from the fourth station of Table III, as well as by the general promethium depletion shown by all the water columns.

The high lanthanide: strontium ratios at 800 to 1000 m from the 8° S stations (Table II) may be taken to indicate a residue of very slowly sinking particles labelled during 1954, and representing a vertical velocity of about 2.5 yr/1000 m.

On the basis of our earlier discussion, it is not unreasonable to assume that promethium should associate preferentially with the more rapidly sinking particle populations. Should Ce (IV) require to be reduced before adsorption of cerium, this may well occur in the neighbourhood of organic debris of lower density, whereas promethium should associate with all types of surface, in proportion only to the areas represented by each. JERLOV [9] has shown that ocean water masses can be characterized by their particle content; in other words, that measurable populations of particles have vertical velocities no different from that of the water in which they lie. Ultimately, we hope to ascertain whether, as anticipated, a residue of promethium is associated with these; and if this proves indeed true, to be able from its magnitude to estimate the relative surface per m³ represented by sinking and non-sinking particles.

Thus far our analyses show that the surfaces of large zooplankton, even filter feeders, are rarely of immediate significance in lanthanide sinking. These organisms—0.1 mm or larger—are easily separable, by netting, from detritus, phytoplankton or smaller animals. In the dozen or so samples thus far examined, less than 0.1% of the cerium-144 has been removed in this fraction. Unfortunately the Pm¹⁴⁷ has not been carefully examined, but we can set an upper limit of no more than a few per cent of this nuclide.

Satisfactory division of fine-particle samples into detritus, phyto- and zooplankton fractions has not yet been achieved in radiochemically useful amounts. This problem looms large on our horizon.

Conclusions

In addition to demonstrating that in the sea considerable discrimination takes place between cerium and promethium tracers, we have presented data consistent with the idea that these elements are removed from surface seawater by becoming associated with sinking particles. It appears likely that most promethium is removed on particles sinking faster than 100 m/month,

whereas most cerium is removed on particles sinking at about 100 m/month or a little slower. It has been reported that there are indications of another, still significant, particle population sinking at no more than 50 m/month. Should nuclear weapons testing be resumed at any future date, these studies provide a basis for the use of other, shorter-lived lanthanides to examine particle sinking rates in much greater detail.

ACKNOWLEDGEMENTS

These studies form contribution No. 1136 from the Woods Hole Oceanographic Institution, and have been supported by the United States Atomic Energy Commission under contracts AT (30-1)-1930, AT (30-1)-1918, AT (30-1)-2174 and AT (30-1)-2078; by the United States Office of Naval Research under contracts NONR-2196 and NONR-1238; by the National Science Foundation; and by the United States Program for the International Geophysical Year under grant NSF Y/9.12/143.

It is a real pleasure to express our best thanks to the many collaborators on whose efforts this study has depended.

REFERENCES

- [1] BOWEN, V. T. and SUGIHARA, T. T., "Strontium-90 in North Atlantic Surface Water", Proc. Natl. Acad. Sci. 43 (1957) 576-580.
- [2] BOWEN, V. T. and SUGIHARA, T. T., "Marine geochemical studies with fallout
- [2] DOWEN, V. T. and SUGHMARA, T. T., Mathing goothing studies with failed and the studies of the studies. *Nature* 186 (1960) 71-72.
 [4] SUGIHARA, T. T., JAMES, H. I., TROIANELLO, E. J. and BOWEN, V. T.,
- "Radiochemical separation of fission products from large volumes of sea water", Anal. Chem. **31** (1959) 44-49.
- [5] DUNHAM, C. L., Fallout from Nuclear Weapons Tests 1 United States Govt. Printing Office (1959) 23.
- [6] ALEXANDER, L. T., JORDAN, R. H., DEVER, R. F., HARDY, E. P., JR., HAMODA, G. H., MACHTA, L. and LIST, R. J., "Strontium-90 on the earth's
- HAMODA, G. H., MACHTA, L. and ELIST, K.J., "Stronthim-90 on the earth's surface", *Science*, to be published (1960).
 [7] HARDY, E. P. JR. and KLEIN, S., "Fallout Program", Quarterly Summary Report, USAEC, bulletin HASL S4 and S8 (1960).
 [8] SCHWEITZER, G. K., "The radiocolloidal properties of the rare-earth elements". ORINS—12 (1956) 31-34.
 [9] JERLOV, N.G., "The particulate matter of the sea as determined by means of the Tyndall meter". *Tellus* 7 (1955) 218-225.

• 1

LATITUDINAL EFFECT IN THE TRANSPORT OF RADIOCARBON FROM STRATOSPHERE TO TROPOSPHERE

HENRIK TAUBER

CARBON-14 DATING LABORATORY, DEPT. OF NATURAL SCIENCES, NATIONAL MUSEUM, COPENHAGEN

Denmark

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Latitudinal effect in the transport of radiocarbon from stratosphere to troposphere. The large amount of bomb-produced carbon-14 (approx. 3 Mc), which has been released chiefly in the stratosphere, offers possibilities of investigating the routes of transport of carbon dioxide from the stratosphere to the troposphere, as well as the mixing times within the stratosphere and the troposphere. This is done by measuring the rates of increase in the C¹⁴ content of atmospheric CO₂ and of plant material. Such measurements are available from many different localities.

Carbon-14 measurements in Denmark on cereals have shown that during 1958 and 1959 the increase in C¹⁴ content was several per cent higher in this country than the average increase for the hemisphere. By the summer of 1959 the C¹⁴ content was 33 % above the 1954 level. The large increases in 1958 and 1959 are probably a C¹⁴ parallel to the spring peaks in Sr⁹⁰ fallout found in the North Temperate Zone in the same years.

The additional increase in the C¹⁴ content of Danish cereals above the average for the hemisphere suggests latitudinal variations in C¹⁴ contamination. This is in keeping with the findings for particulate fallout, which is brought down from the stratosphere by a similar circulation mechanism. Latitudinal effects of this magnitude make it possible to track the routes of transport from the stratosphere to the troposphere by direct measurements of the C¹⁴ activity of tropospheric CO₂ from a number of widespread sampling stations.

The magnitude of a possible latitudinal effect in the pre-bomb steady state is estimated. Such an effect may be part of the explanation of the short-term oscillations in carbon-14 activity found in tree-rings from the last 1300 years.

Effet de la latitude sur le transport du radiocarbone de la stratosphère à la troposphère. Les grandes quantités de carbone-14 (environ 3 Mc) que l'explosion de bombes a libérées, principalement dans la stratosphère, offrent la possibilité d'étudier les voies suivies par le gaz carbonique entre la stratosphère et la troposphère, ainsi que les temps de mélange à l'intérieur de la stratosphère et de la troposphère. A cet effet, on mesure le taux d'accroissement de la teneur en carbone-14 du CO_2 atmosphérique et de certains végétaux. Ces données sont actuellement recueillies dans de nombreuses localités différentes.

Il ressort des mesures effectuées au Danemark sur des céréales qu'en 1958 et 1959 la teneur en carbone-14 de ces céréales y accusait une augmentation supérieure de plusieurs centièmes à l'augmentation moyenne pour l'hémisphère nord. Au cours de l'été 1959, la teneur en carbone-14 était supérieure de 33% au niveau de 1954. Les accroissements considérables ainsi intervenus en 1958 et 1959 sont sans doute un phénomène parallèle aux «pointes», printanières des retombées de strontium-90, enregistrées au cours de ces mêmes années dans la zone tempérée boréale.

Ayant ainsi constaté que la teneur en carbone-14 des céréales danoises est supérieure à la moyenne relevée pour l'hémisphère, on peut supposer que la contamination par le carbone-14 varie selon la latitude. Cela concorde avec les observations faites au sujet de la retombée de particules qui descendent de la stratosphère par un mécanisme circulatoire analogue. Des effets latitudinaux de cette importance permettent de déterminer les voies empruntées par le CO_2 entre la stratosphère et la troposphère, en mesurant directement la radioactivité du carbone-14 que contient le CO_2 troposphérique recueilli par un certain nombre de stations d'échantillonnage disséminées.

L'auteur évalue l'ordre de grandeur de l'effet possible de la latitude lors de l'état stable avant la bombe. Cet effet peut expliquer en partie les variations à court terme de l'activité du carbone-14, constatées dans les cercles annuels des arbres au cours des 1300 dernières années.

Влияние географической широты на перемещение радноактивного углерода из стратосферы в тропосферу. Большое количество выделенного взрывами бомб углерода-14 (приблизительно 3 Мс), который был выброшен главным образом в стратосферу, дает возможность исследовать пути перенесения углекислого газа из стратосферы в тропосферу, а также определить время смешивания в стратосфере и в тропосфере. Это достигается путем замера темпа увеличения содержания С¹⁴ в атмосферном СО₂ и в тканях растений. Такие замеры существуют для многих мест.

Измерение количества углерода-14 на хлебных злаках в Дании показало, что в Дании за 1958—59 гг. содержание C^{14} увеличилось на много процентов больше, чем среднее увеличение для всего западного полушария. К лету 1959 года содержание C^{14} превысило на 33% уровень 1954 года. Значительные увеличения содержания C^{14} в 1958 и 1959 годах, вероятно, являются параллелью с пиковым выпадением стронция-90, обнаруженного весною в те же самые годы в северной умеренной зоне.

Превышение содержания C^{14} в датских злаках свыше уровня для всего западного полушария заставляет думать, что загрязнение C^{14} изменяется в зависимости от географической широты. Это соответствует заключениям, связанным с выпадением частиц, которые приносятся из стратосферы аналогичным циркуляционным механизмом. Такое воздействие географической широты дает возможность проследить пути перенесения радиоактивного углерода из стратосферы в тропосферу путем непосредственного замера активности C^{14} тропосферического CO₂ из целого ряда образцов, собираемых на широко рассеянной сети станций.

В докладе дается оценка масштаба возможного воздействия географической широты в отношении устойчивого положения до взрыва бомбы. Это воздействие может явиться частью объяснения краткосрочных осцилляций в активности углерода-14, обнаруженной в древесных кольцах с возрастом до 1300 лет.

Efecto de la latitud sobre el transporte del carbono radiactivo de la estratosfera a la troposfera. La gran cantidad de carbono-14 (aproximadamente 3 Mc) que las explosiones atómicas han liberado, principalmente en la estratosfera, permite estudiar los caminos seguidos por el anhídrido carbónico al descender de la estratosfera a la troasí posfera, como la velocidad de mezcla en la estratosfera y la troposfera. Estos estudios pueden efectuarse midiendo la velocidad con que aumenta el contenido de ¹⁴C en el CO₂ atmosférico y en muestras de origen vegetal. Se dispone de los resultados de mediciones de esa índole, efectuadas en muchos lugares diferentes.

Las mediciones del carbono-14 contenido en los cereales, que se han llevado a cabo en Dinamarca han permitido comprobar que durante los años 1958 y 1959 el aumento del contenido de ¹⁴C era en ese país superior en varias unidades de por ciento al aumento medio correspondiente al hemisferio norte. En el verano de 1959, el contenido de ¹⁴C superó en un 33 por ciento al valor obtenido en 1954. Es probable que los grandes aumentos observados en 1958 y en 1959 constituyan un fenómeno paralelo a los máximos primaverales de precipitación del ⁹⁰Sr registrados en los mismos años en la zona templada del hemisferio norte.

Como el aumento del contenido de ¹⁴C de los cereales de Dinamarca es superior al promedio correspondiente al hemisferio noret, puede suponerse que la contaminación por el ¹⁴C varía con la latitud. Esto concuerda con las observaciones efectuadas al estudiar la precipitación de partículas, que descienden de la estratosfera en virtud de un mecanismo de circulación análogo. Los efectos en función de la latitud, cuando son de esta importancia, permiten identificar los caminos seguidos en el transporte de la estratosfera a la troposfera, por medición directa de la actividad del ¹⁴C contenido en el CO₂ troposférico recogido por una serie de estaciones de muestreo repartidas por una vasta zona.

Los autores determinan la influencia de un posible efecto de la latitud sobre el estado de equilibrio anterior a los ensayos de armas nucleares. Tal efecto podría explicar en parte las oscilaciones de corto período en la actividad del ¹⁴C que se observan en los anillos concéntricos de los árboles de los últimos 1300 años.

1. Introduction

Up to the suspension of nuclear weapon testing in November 1958, approximately 24×10^{27} bomb-produced C¹⁴ atoms [1] [2], corresponding to 3 Mc, had been released in the atmosphere, chiefly in the stratosphere. The addition of this large activity to the carbon exchange system offers an exceptional opportunity of investigating transfer problems in the atmosphere and oceans by measuring the distribution of additional C¹⁴ atoms in the various reservoirs of the system.

Measurements of the rise in the tropospheric C^{14}/C^{12} ratio in the Northern Hemisphere due to bomb-generated C^{14} have been reported by several investigators [3 — 9]. Most values were derived from assays of plant material. From 1955 and up to the summer of 1957, an annual linear increase of approximately 5% was indicated at all stations; deviations from this rate of increase were only



Fig. 1

Rise in C^{14} activity of Danish cereals [8] (continuous line), and average rise in samples from the United States and in atmospheric CO₂ over the North Atlantic [9] (dotted line).

small. From 1957 the rate of increase in C^{14} activity of tropospheric carbon dioxide shows marked differences at various localities in the Northern Hemisphere.

The highest tropospheric C^{14}/C^{12} ratios so far reported were derived from a series of Danish cereals [8] which were collected between 1956 and 1959 in places about 10 miles north of Copenhagen (Lat. 55° 50' N; Long. 12° 30' E). Only the ears of the cereals were assayed. These had developed and grown during the months of June and July of the years in question. In June the house-heating season in Denmark has ended and, since the area is not very heavily industrialized, the results have not been influenced by a locally increased Suess-effect. This is shown by the fact that the pre-bomb decrease in C^{14} in Denmark as compared to 19th century wood is $2.5\pm0.5\%$, whilst the average world-wide decrease is calculated to be $2.03\pm0.15\%$ [10].

Another series of tropospheric C^{14}/C^{12} measurements were made by BROECKER and WALTON [6] and by BROECKER and OLSON [9]. The annual rate of increase was here derived from samples of plant material and from atmospheric CO_2 collected at stations scattered over the United States and the North Atlantic Ocean in latitudes from 25° N to 41° N and at longitudes from 30° W to 120° W. Their values may be regarded as being close to the average values for the Northern Hemisphere.

2. Possible latitudinal effect in the descent of bomb-produced C¹⁴

The rise curves from Denmark [8] and from the United States and the North Atlantic [9] are plotted in Fig. 1. The activities are expressed in ΔC^{14} units $^{0}/_{00}$ [11]:

$$\Delta C^{14} = \delta C^{14} - 2 \delta C^{13} (1 + \delta C^{14}/1000) - 50.0$$

In this expression the activity is normalized to a common C^{13}/C^{12} ratio and given as the per mille difference from 0.95 times the activity of the United States National Bureau of Standards oxalic acid standard, a value which falls close to the mean activity of 19th century wood.

The ΔC^{14} values attained in the two series about July lst in 1956—1959 are listed in Table I. It follows that in the summers of 1958 and 1959 the C¹⁴ concentration at Copenhagen had risen to $\Delta C^{14} = 172^{0}/_{00}$ and $\Delta C^{14} = 308^{0}/_{00}$, respectively. The large increase in 1958 and 1959 undoubtedly was caused by the extensive nuclear testing during 1957 and 1958. Almost all bomb-produced C¹⁴ from

TABLE I

C¹⁴ CONTENT OF DANISH CEREALS [8] AND AVERAGE C¹⁴ CONTENT IN SAMPLES FROM THE UNITED STATES AND IN ATMOSPHERIC CO₂ OVER THE NORTH ATLANTIC BY 1 JULY [9], IN \triangle C¹⁴ UNITS $^{0}/_{00}$

Year	Copenhagen 56° N	United States and North Atlantic 25°-41° N	Difference
$\begin{array}{c} 1956 \\ 1957 \\ 1958 \\ 1959 \end{array}$	$\begin{array}{r} {39 \pm 8} \\ {89 \pm 7} \\ {172 \pm 7} \\ {308 \pm 6} \end{array}$	$30 \\ 80 \\ 135 \\ 245$	9 9 37 63

these test series were injected into the stratosphere. The high summer values are thus a C¹⁴ parallel to the spring peaks in Sr⁹⁰ fallout found in the North Temperate Zone in the same years [12] [13].

In 1958 and 1959 the average values measured in the United States and over the North Atlantic were $\Delta C^{14} = 135^{0}/_{00}$ and $\Delta C^{14} = 245^{0}/_{00}$ respectively. The highest single measurement from this area in 1959 was $\Delta C^{14} = 259 \pm 8^{0}/_{00}$ for tree leaves collected 5 June 1959.

It follows that in 1958 the C¹⁴/C¹² ratio at Copenhagen was $37^{0}/_{00}$ higher than the supposed hemispheric average measured in samples from the United States and over the North Atlantic, whilst in 1959 this difference had risen to $63^{0}/_{00}$. It is noted that as late as 12 to 18 October 1959, the C¹⁴/C¹² ratio in atmospheric CO₂ collected in Alpine, N.J. was not higher than Δ C¹⁴ = 246 \pm 6⁰/₀₀ [9].

The higher C^{14}/C^{12} ratio in temperate latitudes in Europe in 1959 was confirmed by measurements of cereals from Cambridge (Lat. 52°12′ N, Long. 0° 07′ E). The C^{14}/C^{12} ratio in the summer of 1959 was here measured to 31.8 ± 0.7 % above the 1953 ratio [7]. If it is assumed that the Suess effect at that point is 2.5% and that the isotopic fractionation of the sample is similar to the fractionation found in the Danish cereals, the Cambridge measurements for 1959 correspond to a ΔC^{14} value of approximately $298^{0}/_{00}$.

The measured differences indicate that the dominant descent of bomb-generated C¹⁴ from the stratosphere was situated closer to Copenhagen and Cambridge than to the United States and the North Atlantic south of 41° N. For lack of sample stations geographically more spaced it cannot be decided unambiguously whether the additional increase in C¹⁴/C¹² ratio in temperate latitudes in Europe, as compared to the increase measured in the United States and in CO₂ over the North Atlantic, is due to different distances from the test sites located in high northern latitudes (the USSR testing grounds) or to latitudinal variations in the descent of CO₂. However, particulate fallout and carbon dioxide are most probably brought down from the stratosphere via the same exchange routes. The strong latitudinal dependence for fallout, which is presumably caused by a selective downward mixing from the stratosphere in middle latitudes via the gap in the tropopause [2] [14], therefore suggests similar variations for bomb-produced C¹⁴ in carbon dioxide.

The extent and the pattern of a possible belt of elevated C^{14} concentration will depend on the mechanism of CO_2 exchange. If a downward mixing from the stratosphere continues at nearly the same latitudes and at an approximately constant rate throughout the year, a more or less permanent latitudinal gradient in C^{14} concentration will be established. If the mixing from the stratosphere shows seasonal variations [14] [15] the gradient will appear in the periods of descent and vanish again at other times. In the case of such seasonal variations, plant material will only exhibit latitudinal variations if the periods of descent coincide with periods of assimilation. In certain areas a latitudinal effect may be masked by a locally increased Suess effect, the two effects being of comparable magnitude and of opposite direction.

Further measurements of the C^{14}/C^{12} ratios in tropospheric carbon dioxide from a number of latitudinally widespread sampling stations are needed in order to track the routes of transport from stratosphere to troposphere and to gain information on the detailed pattern of possible latitudinal variations. However, the comparatively large additional increase in C^{14} at Copenhagen, above the average for the hemisphere, together with the low activity found in atmospheric CO₂ over the United States as late as October 1959 ($\Delta C^{14} = 246 \pm 6^{0}/_{00}$) suggests that the higher C¹⁴ concentration can only prevail in a narrow belt or during short time periods.

3. Pre-bomb latitudinal effect for natural C¹⁴

Latitudinal variations may likewise have occurred in the pre-bomb steady state. The magnitude of such an effect can be estimated from the net transfers of C^{14} atoms from the stratosphere to the troposphere, if it is supposed that the relative distribution of C^{14} atoms in the lower stratosphere has been similar in the pre-bomb state and in 1958 and 1959.

In the pre-bomb state an excess of approx. 10^{26} C¹⁴-atoms were annually transferred from the stratosphere to the troposphere of each hemisphere. In the period July 1957 to July 1958 the net transfer to the troposphere of the Northern Hemisphere was 10^{26} C¹⁴-atoms plus the number of transferred artificial C¹⁴-atoms. This last figure may be evaluated to 7×10^{26} C¹⁴-atoms on the basis of the measured rise of 5% in tropospheric C¹⁴-activity. The total net transfer in this period thus becomes 8×10^{26} C¹⁴-atoms. For the period July 1958 to July 1959 the total net transfer of C¹⁴-atoms to the troposphere of the Northern Hemisphere is evaluated from the 11% rise [9] in C¹⁴ activity to a total of 16×20^{26} C¹⁴-atoms.

Assuming that the magnitude of the latitudinal effect is proportional to the net transfer of C¹⁴ atoms from stratosphere to troposphere, and using the 1958 values of $37^{0}/_{00}$ difference and a net transfer of 8×10^{26} C¹⁴-atoms, the pre-bomb steady-state latitudinal effect is calculated to be $5^{0}/_{00}$. Using the 1959 values of $63^{0}/_{00}$ difference and a net transfer of 16×10^{26} C¹⁴-atoms, the pre-bomb latitudinal effect is calculated to be $5^{0}/_{00}$.

Since a fraction of the bomb-produced C¹⁴ is added directly to the troposphere, and, therefore, may not contribute to a latitudinal effect in plant material, or may even tend to counterbalance it, the above estimates tend to be lower limits. Moreover, it is not known whether the C¹⁴-concentrations measured in Copenhagen represent the peak values for the hemisphere. In view of this, the most likely range for the magnitude of a latitudinal effect in the steady-state distribution of the natural radiocarbon is 5 to $10^{0}/_{00}$.

The same magnitude is suggested by a different way of estimating. 10^{26} C¹⁴atoms are annually produced by cosmic rays in the stratosphere of the Northern Hemisphere. Approx. 75% of these are produced in the lower stratosphere north of 45° N. If, within a few months during spring, two-thirds of these 75% (0.5×10^{26} C¹⁴-atoms) are mixed into a belt of the troposphere (e.g. 45° to 65° N) containing 3×10^{27} C¹⁴-atoms, and, if the time-constant for growth of concentration is roughly equal to the time-constant for leakage out of the belt, an average rise in C¹⁴-concentration of $5^{0}/_{00}$ is temporarily produced in the belt, and the peak concentration may attain a somewhat higher value.

Slightly elevated C¹⁴-concentrations due to a latitudinal effect may therefore prevail in a belt around middle latitudes, at least during some part of the year. If the geographic position of this belt is closely related to the position of the tropopause gap or gaps, the belt has a rather irregular course around the hemisphere.

With changing climates the position of the belt of elevated C¹⁴-concentration may have shifted, following shifts in the position of the tropopause gap. This may partly explain the rather sudden variations in C¹⁴ activity traced in tree-rings from the last 1300 years [16] [17]. The C¹⁴ activity of tree-rings has been found to vary both with time and with location. The variations with time appear to be composed of short-time oscillations of 1 to 2% superimposed upon an oscillation having a longer period [17]. The variations with location are up to 1% [16]. The oscillations seem to be correlated with climatic phenomena.

Latitudinal variations as estimated above may have contributed substantially to the short-term oscillations in the C¹⁴ activity of the three-rings, and in addition may account for the minor differences found in the C¹⁴ activity of plant material from different locations. Changes in cosmic-ray flux, or climatically induced changes in the exchange rate of CO_2 between the ocean and the atmosphere, may likewise contribute to the oscillations occurring with time, as previously proposed [16], but cannot account for geographical variations.

The present explanation of these oscillations may be tested by assaying series of tree-rings collected at different latitudes. The interpretation of such measurements, however, may be complicated due to the irregular, meandering course of the tropopause gap.

REFERENCES

- [1] FERGUSSON, G. J., "Preliminary report on radiocarbon from nuclear tests", United Nations (UNSCEAR), A/AC. 82/R. 77 (Limited), 7 Dec. 1959. (Mentioned in [9]).

- [6] BROECKER, W. S. and WALLON, A., Science 130 (1959) 505.
 [7] WILLIS, E. H., Nature, 185 (1960) 552.
 [8] TAUBER, H., Science, 131 (1960) 921.
 [9] BROECKER, W. S. and OLSON, E. A., Science 132 (1960) 712.
 [10] FERGUSSON, G. J., Proc. Roy. Soc. (London), A 243 (1958) 561.
 [11] BROECKER, W. S. and OLSON, E. A., Am. J. Sci. Radiocarbon Suppl. 1 (1959) 111.
- [12] MARTELL, E. A., Science 129 (1959) 1197.
- [13] EISENBUD, M., Science 130 (1959) 76.
- [14] STEWART, N. G., OSMOND, R. G. D., CROOKS, R. N. and FISHER, E. M., AERE HP/R 2354 (1957).
- [15] MÜNNICH, K. O. and VOGEL, J. C., paper presented at the C¹⁴ symposium,
- [16] DE VRIES, E. H., Koninkl. Nederl. Akademie v. Westensch., Proc., B61, 2 (1958) 1.
 [17] WILLIS, E. H., TAUBER, H. and MÜNNICH, K. O., Am. J. Sci., Radiocarbon Suppl. 2 (1960) 1.

DISCUSSION

T. Grjebine (France) recalled that United States and USSR experts had previously differed in their estimates of the number of C^{14} atoms produced, and asked if agreement on the point had now been reached.

He further asked whether the difference between the Danish and United States measurements might not be due to different methods of collection.

H. Tauber said that estimates of the amount of C¹⁴ resulting from atomic bombs varied considerably and there were therefore great uncertainties in the evaluation of stratospheric inventories of bomb-produced C¹⁴. For that reason the estimate of a pre-bomb latitudinal effect had been based on the net transfer of C^{14} atoms from stratosphere to troposphere, which could be ascertained from the rise in the tropospheric C^{14} level.

Replying to the second question, he said that the United States samples consisted of plant material and of CO_2 from the atmosphere. A correction for possible isotopic fractionations had been made by C^{13}/C^{12} measurements. A similar correction had been made in the case of the Danish samples, which were exclusively of plant material.

ДАТИРОВАНИЕ ПО С¹⁴

А. П. ВИНОГРАДОВ Союз Советских Социалистических Республик

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Dating by C^{14} . This report summarizes the results of studies made with two assemblies for dating geological and archaeological objects with C^{14} .

The advantages and drawbacks of three ways of determining C^{14} activity in solid, liquid and gaseous substances are discussed.

Data are given of the chemical preparation and cleaning of the gaseous carbon compounds ethane, acetylene and carbon dioxide, and the calculation of their C^{14} activity.

The report assesses the mistakes that can be made in determining age by C^{14} , and gives data for geological and archaeological objects in the Soviet Union.

Evaluation de l'âge au moyen du carbone-14. Le mémoire expose brièvement les résultats de recherches effectuées dans deux installations sur l'évaluation, au moyen du carbone-14, de l'âge de spécimens géologiques et archéologiques.

L'auteur examine les avantages et les inconvénients de trois méthodes permettant de déterminer l'activité du carbone-14 dans les substances solides, liquides et gazeuses.

Il donne des renseignements sur la préparation chimique et la purification du carbone-14 et sur le comptage de son activité dans les composés gazeux du carbone: éthane, acétylène, acide carbonique.

Le mémoire évalue les erreurs possibles dans la détermination de l'âge au moyen du carbone-14 et fournit des renseignements sur des spécimens géologiques et archéologiques trouvés en URSS.

Датирование по С¹⁴. В докладе кратко излагаются результаты исследований, проведенных на двух установках для датирования по С¹⁴ геологических и археологических объектов. Рассматриваются преимущества и недостатки трех способов определения активности

 C^{14} в твердом, жидком и газообразном материалах.

Приводятся данные по химической подготовке, очистке и счету активности C¹⁴ газообразных соединений углерода — этана, ацетилена, углекислоты.

В работе оцениваются возможные ошибки определения возраста по C^{14} и приводятся данные для геологических и археологических объектов СССР.

Determinacion de edades con carbono-14. En esta memoria se resumen los resultados de los estudios realizados con dos aparatos para determiner edades de objetos geológicos y arqueológicos mediante ¹⁴C.

Se examinan las vontajas e inconvenientes de tres métodos de determinación de la actividad del ¹⁴C on sustancias sólidas, líquidas y gaseosas.

Se ofrecen datos sobre la preparación química y la purificación de los siguientes compuestos de carbono gaseosos: etano, acetileno y anhídrido carbónico. Se calcula la actividad del ¹⁴C en dichos compuestos.

En la memoría se estudian los errores que pueden cometerse al determinar edades mediante ¹⁴C y se indican datos correspondientes a objetos geológicas y arqueológicos encontrados en la Unión Soviética.

Радиоуглеродный метод в настоящее время широко используется для определения абсолютного возраста в четвертичной геологии, археологии, океанологии. Известны многочисленные данные, полученные во многих лабораториях. В сообщении освещается метод датирования по C^{14} с помощью пропорционального счетчика, когда в качестве счетного газа были испытаны CO_2 и этан.

Применяемый метод описан в работе [1] и в более ранних статьях [2, 3]. Эталоны С¹⁴. Как известно нормально исходя из данных по космическому фону (числа образующихся $\sim_0 n^2$ в атмосфере) в каждую секунду образуется \sim^2 атомов С¹⁴ на квадратный сантиметр поверхности Земли или $\sim^{3,5 \cdot 10^{26}}$ С¹⁴ в год, т.е. около 60—70 тонн С¹⁴ в так называемом обменном резервуаре Земли.

При этих расчетах мы принимаем активность $C^{14} = \sim 15$ расп/г. мин. Период полураспада 5568±30 лет. Мне не хотелось бы дискутировать вопрос об отсутствии флуктуаций в образовании C^{14} (в связи, например, с нарушением интенсивности космического облучения Земли и т.п.). За относительно длительный период времени — например 100000 лет, имеется достаточно оснований (см. напр. данные по определению C^{14} в древесине деревьев 500 лет и больше возраста, или прекрасное совпадение дат по C^{14} и по данным на монетах и т.п. при археологических исследованиях для Египта, а так же наши, для Хорезма и т.д.) чтобы сегодня считаться с постоянством в образовании C^{14} за этот длительный период времени и тем самым иметь оправдание в смысле практического применения метода датирования по C^{14} .

Однако в настоящее время появились другие причины, которые значительно нарушают естественный процесс генерирования и равновесия по С¹⁴ в обменном резервуаре Земли.

Во 1-х эффект разбавления CO_2 атмосферы за счет CO_2 образующейся в результате усиленного сжигания топлива, в связи с развитием индустриализации. По различным оценкам этот эффект не велик и, по-видимому, не превышает 1-2% снижения содержания C^{14} за счет разбавления, т.е. это лежит в пределах наблюдаемых многовековых колебаний.

Значительно более серьезным является добавление С¹⁴ в результате взрывов атомных и водородных бомб. По данным BROECKER [4] этот прирост примерно с 1953 года ежегодно составит +5%, а за последние 7—8 лет прирост С¹⁴ на 25—30%. Недавно TAUBER [5] по анализам злаков за последние 5 лет обнаружил прирост С¹⁴ почти в два раза больше чем считал BROECKER. Следовательно сегодня генерация С¹⁴ в результате взрывов примерно в 15 раз больше, чем естественным путем. Таким образом выбор современного эталона для С¹⁴ связан с рядом условий. Мы за образец с современным содержанием С¹⁴ выбрали дерево возраста около 30 л., срубленное в 1908 году в Сибири (береза). Число распадов составляло 13,6/мин на 1 г. С.

Древним эталоном для С¹⁴ был выбран антрацитовый уголь из Донбасса. Практически фон счетчика является счетом древнего углерода.

Методы определения С14

LIBBY [6] для возрастных определений предложил определить β -частицы природного C¹⁴ в твердом углероде — угле. Органическое вещество датируемого образца — например, дерево сжигалось до CO₂, подвергалось очистке от вредных примесей и восстанавливалось Mg при t_0 900° до элементарного углерода (аморфный углерод) — сажа наносилась тонким слоем (20 мг/см²) на внутренней поверхности металлического цилиндра сеточностенного счетчика. Измерение β -частиц С¹⁴ осуществлялось на этом счетчике, работающем в гейгеровской области, для которой характерна независимость амплитуды импульса от ионизации. Для снижения фона от космических частиц — счетчик окружался кольцом защитных счетчиков Гейгера и помещался в стальной, тяжелый экран: Импульсы от счетчика (и защитного кольца) усиливались (до 20 раз) и после преобразования поступали на схему антисовпадения. Этим методом у нас был сделан ряд определений [7] в 1952—54 г.г. Но этот метод имел ряд крупных недостатков. Подготовка образца также весьма сложна и велась открыто на воздухе, что могло вести к загрязнению. На угле легко сорбировались газообразные радиоактивные вещества и прежде всего Rn. Метод имел низкий эффективный счет — считалось ~5% всех частиц.

В связи с усовершенствованием фотоумножителей появился метод счета β^- -частиц С¹⁴ с помощью жидких сцинтилляционных счетчиков. Метод основан на свойствах определенных веществ, находящихся в растворе, преобразовывать часть поглощаемой ими энергии β^- -частиц С¹⁴ в видимый свет. Для этого необходимо углерод датируемого образца перевести в это определенное органическое соединение (сцинтиллятор) паротерфенил или др. полиарилы и т.п. и растворить в подходящем органическом растворителе, например, в бензоле и т.п. Метод весьма прецизионный, по-видимому, приобретет значение для определения очень малых количеств С¹⁴ и тем расширит диапазон определения возрастов, но метод требует сложных химических синтезов, весьма длительных.

Наконец третьим методом является определение β^- С¹⁴ в газообразной фазе. С этой целью были испытаны различные счетные газы — CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₆. Наш опыт показал, что счет β^- -С¹⁴ (эффективный счет ~100%) в газе имеет значительные преимущества по сравнению с другими при определении возраста в пределах до 40000 лет и его техника легко унифицируется.

Дальнейшее расширение диапазона возрастной шкалы связано с созданием "бесфонового" счетчика, над которым многие исследователи как и мы работают. В Таблице I приведены для сравнения данные по различным установкам, работающим газовым методам.

Счетные газы. Мы работали с СО₂ и С₂Н₆ и пробовали С₂Н₂. Наиболее простым казалось было использовать в качестве счетного газа СО₂. Однако требовалась высокая очистка СО₂ от электроотрицательных примесей (которые взывали ложные импульсы) О₂ (до 1:10⁶), Cl₂ (до 1:10⁷), H₂O и др. От Rn можно было освободиться путем выдержки подготовленного газа в течение 2–3 недель (4–5 периодов распада Rn). С этими примесями таким образом боролись либо путем схем гашения ложных импульсов [21], либо сложной химической обработкой.

Метан не представляет больших преимуществ по сравнению с CO_2 . Значительно более интересно было использовать молекулы углеродных соединений с содержанием двух и больше атомов. В сочетании с повышенным давлением газа в счетчике представляет огромный выигрыш для того же объема и t_0 . Как известно при повышении давления газа (в пропорциональном счетчике) увеличение полезной скорости счета не пропорционально увеличению фона, который растет незначительно. Поэтому мы работали в начале с C_2H_2 , но при объемах в 2–3 литра и при давлении 3 и больше атмосферы это было небезопасно. Проще было использовать C_2H_6 , который

Таблица І

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ УСТАНОВОК, РАБОТАЮЩИХ ГАЗОВЫМ МЕТОДОМ

Автор	Тип счетчика	Раб. объем литр.	Газ	Давл. атм.	Экранирование	Фон имп/м	Совр. угле- род имп/м	Максим. возраст 4 о при счете 48 час. годы	Показатель качества №/N ф
DE VRIES [8]	Пропорц.	0,3 0,7 2,0	$\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2 \\ \mathrm{CO}_2 \\ \mathrm{CO}_2 \end{array}$	3 3 3	60 см Fe+15 сн парафина с борной кислотой+10 см Fe; 3,2 см Рb	2,4 0,92 2,44	5,64 14,6 37	31000 42000 47000	3,6 15,2 24
Fergusson [9]	Пропорц.	6 6	$\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2 \\ \mathrm{CO}_2 \end{array}$	3	20 см Fe; 2,5 см Hg	14 9,8	103 37,5	47000 41000	28 12
BRANNON [10]	Пропорц.	0,7	CO ₂	10	10 см Fe; 2,5 см Hg	13,5	45,2	41 000	12
NYDAL [11]	Пропорц.	2,5	$\overline{CO_2}$	4	Бомбоубеж. 20 см Fe	14,9	58	43 000	15
Olsson [12]	Пропорц.	0,45	CO ₂	3	40 см Fe+15 см парафина с бор- ной кислотой + 10 см Fe, 3 см Hg	0,98	9	38000	9,2
BURKE [13]	Пропорц.		CH ₄	2	20 см Fe; 2,5 см Hg	2,6	7,5	33000	4,7
DIETHORN [14]	Пропорц.		CH₄	5	35 см Fe; 2,5 см Hg	13,6	30,7	38 000	8,3
SUESS [15, 16]	Пропорц.		C_2H_2		21 см Fe; 1,5 см Hg	2,3	15,8	40 000	10
PRESTON [17]	Пропорц.		C_2H_2	0,895	21 см Fe; 1,25 см Hg	8,2	28,4	39000	9,9
HAUTER- MANS [18, 19]	Пропорц.	1,5	C_2H_2	0,93		0,95	15,15	43 000	15,9
[20]	Пропорц.		C_2H_6	2,7		98	20	26000	2,0
Виноградов А.П. и др.	Пропорц.	0,9 0,9 1,9	$\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2\\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6\\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6\end{array}$	2 2 2	23 см Fe; 2,5 см Нg	8,9 14,3 19,1	9,5 18,6 26,2	27000 31000 32000	3,2 4,9 6,0
		1,9	C_2H_6	2	30 см Fe+15 см парафина с бор- ной кислотой + 10 см Fe; 2, 5 см Hg	15,6 9,3	26,2 9,9	33 000 27 000	6,6 3,2

обладает лучшим счетным свойством по сравнению с CO₂. Был разработан метод получения этана через карбид кальция.

Подготовка образца к определению С14 и получение счетного газа

а) Этан

Для определения достаточно даже 2 г углерода. Уголь, торф, древесина и т.п. полностью сжигались в токе чистого O_2 , после предварительного выделения CO_2 из образцов (разложением с HCl) как это показано на схеме (рис. 1). CO_2 поглощалось раствором NH_3 (свободным от CO_2) и затем прибавлением $CaCl_2$ осаждался $CaCO_3$.



Рис. 1

Система сожжения, разложения и поглощения. 1 — Лодочка с образцом; 2 — Окислительные слои; 3 — Электропечи; 4 — Предохранительный клапан; 5 — Склянка со щелочным раствором; 6 — Ловушка для вымораживания влаги; 7 — Калда для разложения карбоната; 8 — Делительная воронка с HCl.; 9 — Ловушка с раствором AgNO₃; 10 — Ловушка с H₂SO₄; 11 — Ловушка для замораживания CO₂; 12 — Колба с раствором NH₄OH; 13 — Делительная воронка с раствором CaCl₂; 14 — Холодильник.

 $CaCO_3$ с порошком Mg в металлической пробирке нагревали до t_0 800°. Образовавшийся CaC_2 разлагался, H_2O и ацетилен гидрировался. Этот процесс гидрирования заключается в многократком прохождении C_2H_2 и H_2 при помощи циркуляционного насоса под Ni-катализатором при комнатной температуре (рис 2).

Все операции были изолированы от воздуха. Перевод газов CO_2 , C_2H_2 и C_2H_6 из одного реактора в другой, а также в счетчик совершался путем конденсаций этих газов путем замораживания жидким азотом и последовательным размораживанием. Дистиллированную воду следует готовить из воды артезианских скважин. Компрессированный водород должен быть исследован на отсутствие следов T.





Установка для получения этана.

1 — Колба с карбидом; 2 — Ловушка для вымораживания влаги; 3 — Многоколенчатая ловушка для улавливания тумана; 4 — U-образная трубка с Р₂О₅; 5 — Ловушка с раствором пирогаллола; 6 — Ловушка с раствором КМпО₄; 7 — Ловушка с H₂SO₄; 8 — Пористый фильтр; 9 — Реактор; 10 — Ловушка для замораживания С₂H₂ и С₂H₆; 11 — Термопарная лампа ПТ-2; 12 — Шар для сбора этана; 13 — Съемная пробирка для передачи в систему наполнения счетчика.

б) CO₂

В этом случае образец также освобождается предварительно от СО₂, сжигается в токе чистого O2. Затем CO2 для очистки от примесей поглощается CaO при t_0 700—800°, а далее при \bar{t}_0 разложения CaCO₃ ~1000° C CO₂ освобождается. Путем замораживания и откачки примесей в вакууме СО, переводится наконец таким же путем в пропорциональный счетчик. Очистка путем конденсации газа и откачки (и замораживание в свою очередь примесей) — наиболее ответственна (рис. 3).



Система очистки СО. 1 — Сосуды хранения СО₂; 2 — Трубка с СаО; 3 — Кварцевая труба; 4 — Электропечь; 5 — Пористый фильм; 6 — Съемная пробирка; 7 — Манометр; 8 — Термопарная лампа ПТ-2; 9 — Холодильник.

ДАТИРОВАНИЕ ПО C¹⁴



Рис. 4 Наполнение счетчика счетным газом.





Рис. 5а и б Вид пропорционального счетчика.

6

Обычно мы выдерживали газы до счета $\sim 2-3$ недель, чтобы распался Rn. В процессе подготовки счетного газа велась проверка при помощи определения C^{12}/C^{13} масс-спектральным путем на отсутствие фракционирования изотопов (рис. 4).

Пропорциональный счетчик

Вид его дан на рис. 6. Материалы, которые были использованы для счетчиков, были выбраны с наименьшими радиоактивными загрязнениями. Счетчики изготовлены были из нержавеющей стали — трубы длиной 340 мм (катод). Объемы счетчиков были от 0,6 до 2 литров (рис. 5).

Анодом служила натянутая вольфрамовая нить — 0,028 мм. Торцы счетчика были из изоляционного материала фторпласт-4. Для лучшей герметизации счетчика по окружности торцов имелись болты. В центре торцов укреплены штуцера. Они же являются охранными кольцами для анода. Счетчик имеет кран (соединенный со штуцером) для вакуумирования или наполнения счетчика счетным газом. Были испытаны счетчики того же типа — разного объема. Счетчики перед работой тщательно чистились. В табл. 2 приведены в качестве примера результаты их испытания.

Счетчик	Газ	Рабочнй объем в литрах	Давление в атм	Длина счетчика в мм	Чистый счет № имп/мин	Фон Nф имп/мин	Показатель качества №/ √ Nф
1 2 3 4 5	$\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2\\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6\\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6\\ \mathrm{CO}_2\\ \mathrm{CO}_2\\ \mathrm{CO}_2\end{array}$	0,85 0,9 1,9 0,5 1,2	2 2 2 2 2 2	450 450 350 425 350	9,5 18,6 26,2 5,6 —	8,9 14,3 19,1 6,7 14,5	3,2 4,9 6 2,2 —

Таблица II

Экранирование счетчика

Оно составлялось из стального и ртутного экранов и кольца защитных счетчиков. Экран из мягкой стали (Ст. - 3) защищает от γ -лучей и мягкой компоненты космических лучей. Он слагался из плит толщиной в 20 и 25 мм. Толщина основания 235 мм, стенки 250 мм и крыша 340 мм. Размер камеры $500 \times 800 \times 896$ мм. Они установлены на бетонном фундаменте (рис. 6).

Мы имели две подобные камеры.

Для снижения нейтронной компоненты фона в одной из камер дополнительно были установлены блоки парафина, спрессованного с борной кислотой (75% парафина и 25% борной кислоты).

Для защиты от γ -излучения самого стального экрана был сделан ртутный экран (рис. 7). Толщина ртутного слоя, окружающего счетчик, 24 мм. Наконец для исключения счета космических частиц использовалось кольцо счетчиков Гейгера вокруг пропорционального счетчика (на ртутном экране), включенные с ним по схеме антисовпадения.



Рис. 6 Общий вид установки для счета β -частиц С¹⁴.



Рис. 7 Вид счетчика, ртутного экрана и кольца защитных счетчиков.

Измерение С14

6*

Ниже приводится блок-схема счетной аппаратуры (Рис. 8), которую мы не описываем здесь, а все сведения о ней можно почеркнуть из названной мною выше работы [1]. Импульсы от пропорционального счетчика усиливаются предусилителем, затем усилителем, анализируются по амплитудам

83



Рис. 8 Блок-схема счетной аппаратуры.

в одноканальном анализаторе и формируются в прямоугольные импульсы. Последние поступают на схемы совпадений и антисовпадений. С импульсами идущими от кольца защитных счетчиков повторяется тоже. Регистрация импульсов ведется по четырем каналам:

а) счет антисовпадений между пропорциональным счетчиком и кольцом защитных счетчиков.

б) Интегральный счет пропорционального счетчика.

в) Счет совпадений между пропорциональным счетчиком и кольцом защитных счетчиков.

г) Счет импульсов кольца защитных счетчиков.

Электронная аппаратура — усилитель импульсов, специальный амплитудный анализатор импульсов для счета и слабых активностей, защитные счетчики (со схемой гашения), а также высоковольтный источник питания пропорционального счетчика был смонтирован из деталей выпускаемых промышленностью и подвергались длительному испытанию, в смысле хорошей стабилизации работы двух установок. Обе установки работали круглосуточно и результаты счета могли быть записаны самописцами (ЭПП-09). Работа пропорционального счетчика достаточно хорошо описана в литературе. Напомню некоторые основные положения. Когда напряжение на счетчике превышает значение, при котором начинается образование вторичных электронов соударения, то величина импульса на аноде будет расти, т.к. при столкновении образуются добавочные ионы. Напряженность поля dv/dr создает условия для ионизации из-за столкновений вблизи нити счетчика. Накопление ионизации приводит к образованию "лавины" электронов. Если на своем пути к нити каждый электрон при соударении с молекулами газа создаст А пар ионов, то величина импульса напряжения в вольтах на нити определяется уравнением

 $\Delta V = 1, 6 \cdot 10^{-7} (A n/C),$

где *n* — число первичных электронов, и

C — емкость в $\mu\mu$ F.

Величина A называется коэффициентом газового усиления и может изменяться от A=1 до 10^4 и более в зависимости от рода газа, от напряжения, геометрических и др. факторов счетчика. Если A остается постоянным, то счетчик дает импульсы ΔV , величины которого пропорциональны числу ионов, образованных при первичной ионизации. Область напряжений, в которой A постоянно, называется пропорциональный областью, а счетчик, работающий в этой области, называется пропорциональным.

На рис. 9 показан счет С¹⁴ с экраном и без него.



Рис. 9

Характеристики пропорционального счетчика (для CO₂). 1 — Космические частицы + бета-частицы от C¹⁴; 2 — Космические частицы; 3 — остаточный фон + бета-частицы от C¹⁴; 4 — остаточный фон.

На кривых видны горизонтальные участки, так называемые плато. Из-за ложных импульсов плато может уменьшиться в длине и увеличивать наклон. Определение С¹⁴ производилось по сравнению с современным эталоном.

При работе с этаном в качестве счетного газа можно было повторить счет через несколько месяцев и при этом характеристика счетчика полностью воспроизводилась.

Были проанализированы источники ошибок при счете $\beta^- C^{14}$. Они складывались из статистической ошибки (при измерениях в течение 48 часов), нестабильности электронной аппаратуры ошибок при наполнении счетчика и др. и в общем составили $\sim 1\%$. Основной вклад вносит статистическая ошибка счета. Результаты расчитывались по формуле:

$$\frac{\text{Bospact}}{\text{b годах}} = (T^{1}/_{2}/\ln 2) \cdot \ln \frac{N_{0}}{N_{t}} = T \cdot \ln \frac{N_{0}}{N_{t}} = 8033 \ln \frac{N_{0}}{N_{t}},$$

где N_0 = среднее арифметическое значение скорости счета в имп/мин соврем. С¹⁴ (по 3 и больше измерениям).

N₁=средняя скорость счета образца в имп/мин (2-3 измерен).

Некоторые результаты

Ниже приводятся некоторые результаты полученные на двух установках для определения возраста по С¹⁴.

Интересно сравнить некоторые параллельные определения, полученные по разным методам или по разным счетным газам, например:

№№ п/п	Обознач. образцов	Описание образцов	Возраст в годах	Счетный газ
9	Mo 3	Древесина ископаем. дерева (Salix) из мамонтового гори- зонта Сев. б. Таймырского озера Тоже (остатки мамонта шерсть)	11700±300	С ₂ Н ₆ Твердый
	Mo.46			углерод
2	MO 46	Клайпедск. р. Литовской ССР Тоже	${}^{6100\pm230}_{6000\pm300}$	$\substack{C_2H_6\\CO_2}$
3	Mo 141	Торф, Левый берег р. Вилюй, Якутия Тоже	> 30000 24800	$\begin{array}{c} \mathrm{C_2H_6}\\ \mathrm{CO_2} \end{array}$
13	Mo 91	Уголь. Хорезмские раскопки Тоже	$\frac{1780\pm180}{1950\pm180}$	

Таблица III

Из таблицы видны хорошие совпадения данных полученных на разных установках с разным счетным газом.

Таблица IV

№№ п/п.	Наимено- вание образца	Описание материалов	Возраст в годах	Счетный газ	Предполагеамый возраст
1	Mo-34	Образец древесины, БССР, дер. Гожа, правый берег, р. Неман, обнажение № 76 по сборам 1956 г. Западного геолог. упр. Представлен П. И. Воридикам до № Б.	8 500 ± 300	CO_2	По геологиче- ским данным 18-20 тыс. или более 100000 лет.
2	Mo-46	Образец торфа с древесиной. Литовская ССР, Клайпед- ский район, пос. Пурмалей. Образец взят из пласта мощ- ностью 0,4–0,6 м. на глубине 15 см. Представлен Гудели- сом В. К. за № 2 (Ин-т геологии и географии АН Литовской ССР)	$ \begin{array}{c c} 6100 \pm 230 \\ 6000 \pm 300 \end{array} $	C ₂ H ₆ CO ₂	

ДАТИРОВАНИЕ ПО С14

№№ п/п.	Наимено- вание образца	Описание материалов	Возраст в годах Счетный газ	Предполагаемый возраст
3	Mo-6 Mo-137	Образец древесины. Яро- славская обл. Образец взят из обнажения на правом берегу р. Долгополки в 3 км на восток-северо-восток от г. Тутаево. Представлен ка- федрой геологии Ярослав- ского пединститута Образец древесины. Якутия. Левый берег р. Вилюй, 1 км ниже устья р. Бырыкан. Образец взят с грубины	>30000 C_2H_6 1920 ± 120 C_2H_6	Из межморен- ных отложе- ний озерно-бо- лотного типа, относится к се- редине послед- ней межледни- ковой эпохи. 2-10 тыс. лет.
5	Mo-138	2,5 м ог поверхности из от- ложения высокой поймы, образовавшейся частично во время термического опти- мума в голоцене. Обнару- жение № 4, сбор 1955 г. А. В. Трофимова. Представлен М. А. Алексеевым за № 423 Образец древесины. Якутия, левый берег р. Вилюй, в 5 км. выше пристани Лан- холох, Обнажение № 10, сбор 1955 г. Представлен М. Н.	>30000 C ₂ H ₆	12–30 т. лет
6	Mo-139	Алексеевым за № 441 Образец древесины из гуму- сированного горизонта. Якутия, левый берег р. Вилюй в 4 км к северо- западу от устья р Тангнары. Обнажение № 3. Сбор 1955	>30000 C ₂ H ₆	12–30 т. лет
7	Mo-140	г. Представлен М. Н. Алек- сеевым за № 420 Обломок дерева и торфа из суглинков. Якутия, левый берег р. Вилюй в 5 км к северу от устья р. Тангнары. Сбор 1953 г. Характер осад- ка указывает на усиление континентальности климата. Представлен М. Н. Алек-	>30 000 C ₂ H ₆	Конец О
8	Mo-141	сеевым за № 125 Торф из озерных суглинков, смятых криотурбациями. Якутия, левый берег р. Вилюй, образец взят с глу- бины 10 м в 13 км ниже устья р. Чебыды. Сбор 1953 г. Представлен М. Н.	>30000 24800 C ₂ H ₆ CO ₂	Конец верхне- го плейстоце- на. Соответ- ствует пример- но последней Сартанской стадии оледе-
9	Mo-3	Древесина ископаемого дерева, ива. Из мамонтового горизонта, северный берег Таймыр- ского озера, раскопки 1949 г. Представлен Б. А. Тихо- мировым	11700 ± 300 C ₂ H ₆	около 12000 лет.

А. П. ВИНОГРАДОВ

№№ п/п.	Наимено- вание образца	Описание материалов	Возраст в годах	Счетный газ	Предполагаемый возраст
10	Mo–4	Образец древесины. Район Игарки. Слой вечно-мерз- лой породы с глубины 6,5 м от поверхности. Предста- влен А. М. Пчелинцевым (ин-т мерзлотоведения им Обручева АН СССР)	>24800	CO2	3-5 тыс. лет.
11	Mo-1	Древесина ископаемого де- рева из стоянки "6-й разрез" на Горбуновском торфянике близ Тагила. Раскопки 1949 г. Представлен Б. А. Рыбаковым.	4360±200	C ₂ H ₆	Конец III ты- сячелетия до н. э.
12	Mo-2	Ископаемое дерево из сто- янки "Стрелка" на Горбу- новском торфянике близ Тагила. Представлен Б. А. Рыбаковым.	4800±200	C_2H_6	Конец III ты- сячелетия до н. э.
13	Mo-91	Образец угля. Раскопки Хо- резмской экспедиции (Кара- Калпакская АССР). Канга- Кала, центральное здание, помещение № 1. Взят в 1955 г. Представлен С. П. Толстовым.	1780±180	CO_2	IV- в. н. э.
14	Mo-96	Образец угля. Раскопки Хо- резмской экспедиции. Кой- Крылган-Кала, восточный сектор, помещение № 13-В. Яма № 7. Взят в 1955 г. Представлен С. П. Толсто- вым	2100±180	CO2	IV–II в. до н. э.
15	Mo-100	Образец угля. Раскопки Хо- резмской экспедиции. Кала- ды-Гор, башня 15 у входа в топку большой (нижней) об- жигательной камеры. Взят в 1953 г. Представлен С. П. Толстовым	1 780 ± 180	CO ₂	II–III в. н. э.
16	Mo-129	Часть обгорелого бревна из слоя пемзы древнего извер- жения вулкана Шивелуча, ниже морены последнего оледенения. Камчатка. Взят в 1955 г. Представлен Горш- ковым Г. С. за № 738	1500 ± 170	CO2	10-12 тыс. лет
17	Mo-130	Уголь из очага стоянки дре- вних камчадалов. Образец взят с глубины 2,7 м. Отло- жения перекрыты несколь- кими слоями пепла и песка гигантских извержений вул- кана Шивелуча. Сбор 1955 г. Представлен Горшковым Г. С. № 744.	3 100±200	CO ₂	1000 лет

88

Таким образом, в заключение можно сказать, что метод счета β^{-} С¹⁴ с помощью счетных газов СО₂ и С₂Н₆ может быть широко и надежно использован для определения абсолютного возраста геологических и археологических образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ВИНОГРАДОВ А. П., ДЕВИРЦ А. Л., ДОБКИНА Э. И., МАРКОВА Н. Г. и МАРТИЩЕНКО, Л. Г., Определение абсолютного возраста по С¹⁴ с помощью пропорционального счетчика, Изд. АН СССР (1960).
- [2] Те же Геохимия, **8** (1956) 3. [3] Те же Геохимия **8** (1959) 663.
- [4] BROECKER, W. S. and WALTON, A., Science 130 (1959) 309.
- [5] TAUBER, H., Science 131 (1960) 921.
- [6] LIBBY, W. F., "Radiocarbon Dating", Univ. Chem. Press (1952). [7] ВИНОГРАДОВ, А.П., Вестник АН СССР, 5 (1954) 33.

- [8] DE VRIES, N. I., Nuclear Physics 3 (1957) 65.
 [9] FERGUSSON, G. I., Nucleonics 13 (1955) 18.
 [10] BRANNON, H. R., TASGART, M. S. and WILLIAMS, M., Rev. Sci. Instr., 26 (1955) 269.

- [11] NYDAL, R. and SIGMOND, R. S., Appl. Sci. Res. B. 6 (1957) 393.
 [12] OLSSON, I., Arkiv. für Physik 13 (1958) 37.
 [13] BURKE, W. H. and MEINSCHEIN, W. C., Phys. Rev. 23 (1954) 915.
- [14] DIETHORN, W. A., "Methane Proportional Counter System for Natural Radiocarbon Measurements", Carnegie Inst. (1956).
- [15] SUESS, H. E., Science 122 (1955) 415.

- [16] Tot we, Science 120 (1954) 5.
 [17] PRESTON, R. S., PERSON, E. P. and DOLKEY, E. S., Science 122 (1955) 954.
 [18] HOUTERMANS, F. G. and OESCHGAR, H., Helv. Phys. Acta 28 (1955) 464.

- [19] Te æ Helv. Phys. Acta 31 (1958) 117.
 [20] FALTING, V., Naturwissenschaft 39 (1952) 378.
 [21] NOSCICKI, W., Acta Phys. Polon, 12 (1953) 238.

ЖИДКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ ДЛЯ РАДИОУГЛЕРОДНОГО ДАТИРОВАНИЯ В АРХЕОЛОГИИ

И. Е. СТАРИК, С. И. РУДЕНКО, В. В. АРТЕМЬЕВ, С. В. БУТОМО, В. М. ДРОЖЖИН, Е. Н. РОМАНОВА СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Liquid scintillators for radiocarbon dating in archaeology. A simple scintillator counter with one photomultiplier and no cooling is used for determining the absolute age of archaeological specimens by means of radiocarbon. Background is reduced by using a steel- and lead-laminated shield and amplitude pulse-height selection, and by making the detector from selected "clean" materials.

Ethyl benzene is synthesized from the carbon contained in the archaeological specimen.

From 18 to 72 ml of liquid scintillator was used in the measurements, corresponding to the introduction of 3 - 12 g of carbon from the specimen. With 40 ml of scintillator the background-count speed and the contemporaneous carbon speed (without background) were respectively 23.5 and 37 counts/min and with 70 ml, 28 and 57 counts/ min. The statistical error of 48-h measurements of specimens 5500 yr old is respectively 65 and 35 yr with 40 and 70 ml of the scintillator.

Archaeological specimens from various regions of the Soviet Union were measured.

Scintillateurs liquides pour l'évaluation de l'âge au moyen du radiocarbone en archéologie. Pour déterminer l'âge absolu de spécimens archéologiques au moyen du radiocarbone, on emploie un simple compteur à scintillations avec un seul photomultiplicateur sans refroidissement. On parvient à diminuer le bruit de fond en employant un écran formé de lames d'acier et de plomb, en sélectionnant les impulsions selon leur amplitude et en choisissant des matières «pures» pour la construction du détecteur.

A partir du carbone contenu dans le spécimen archéologique, on obtient, par synthèse, de l'éthylbenzène.

Pour effectuer les mesures, on a utilisé de 18 à 72 ml de scintillateur liquide, ce qui équivalait à l'introduction de 3 à 12 g de carbone provenant de l'échantillon. Pour une quantité de 40 ml de scintillateur, la vitesse de comptage du bruit de fond et celle de carbone contemporain (sans bruit de fond) étaient de 23,5 et 37 imp/min respectivement, et, pour 70 ml, de 28 et 57 imp/min. L'erreur statistique que comportent les mesures effectuées pendant 48 heures sur des échantillons vieux de 5500 ans représente, pour des quantités de 40 et 70 ml de scintillateur, 65 et 25 ans respectivement.

Les auteurs ont effectué des mesures sur des spécimens archéologiques provenant de diverses régions de l'URSS.

Жидкие сцинтилляторы для радиоуглеродного датирования в археологии. Для определения абсолютного возраста археологических образцов по радиоуглероду используется простой сцинтилляционный счетчик с одним фотоумножителем без охлаждения. Снижение фона достигается применением защиты из слоев стали и свинца, амплитудной селекции импульсов и выбором "чистых" материалов для изготовления детектора.

Из углерода, содержащегося в археологическом образце, синтезируется этилбензол. При измерениях использовалось от 18 до 72 мл жидкого сцинтиллятора, что соответствовало введению от 3 до 12 г углерода образца. Для 40 мл сцинтиллятора скорость счета фона и современного углерода (без фона) была равна 23,5 и 37 имп/мин, а для 70 мл — 28 и 57 имп/мин, соответственно. Статистическая ошибка 48 часовых измерений образцов возраста 5,5 тысяч лет составляет для 40 и 70 мл сцинтиллятора 65 и 35 лет. Произведены измерения археологических образцов из различных районов СССР.

Centelleadores líquidos para la determinación de edades con carbono-14 en arqueología. Con el objeto de determinar mediante carbono radiactivo la edad absoluta de muestras arqueológicas, los autores utilizan un contador de centelleo sencillo con un fotomultiplicador, sin refrigeración. Consiguen reducir la actividad de fondo empleando un blindaje formado por láminas de acero y de plomo, procediendo a una selección de los impulsos según su amplitud y construyendo el detector con materiales seleccionados y "purificados".

A partir del carbono contenido en la muestra arqueológica, se sintetiza etil benceno. Para efectuar las mediciones, se han utilizado de 18 a 72 ml de centelleador líquido.

cantidad que corresponde de 3 a 12 g de carbono en la muestra. Empleando 40 ml de centelleador, la velocidad de recuento de la actividad de fondo y la del carbono contemporáneo (sin fondo) fueron respectivamente de 23,5 y 37 impulsos/min; con 70 ml, estas velocidades fueron de 28 y 57 impulsos/min. El error estadístico correspondiente a mediciones de 48 horas de duración de muestras de 5500 años de edad asciende a 65 y 35 años cuando se emplean 40 ml y 70 ml de centelleador, respectivamente.

Se midieron muestras arqueológicas procedentes de diversas regiones de la Unión Soviética.

Метод установления абсолютного возраста по радиоуглероду (С¹⁴), предложенный Либби [1], нашел широкое применение в археологических исследованиях. Первые измерения С¹⁴ были произведены с помощью сеточностенных счетчиков [1, 2]. Однако, ввиду низкой эффективности счета в этом случае (\sim 5%) и возможности попадания в счетчик вместе с образцом современного углерода, большинство радиоуглеродных лабораторий используют пропорциональные счетчики. Высокая эффективность счета С¹⁴ (70-80%), а также быстрота химической обработки проб привели к широкому применению пропорциональных счетчиков для радиоуглеродного датирования [3, 4, 5, 6, 7].

Исследования [8, 9, 10, 11] показали возможность применения для измерения активности природного радиоуглерода сцинтилляционных счетчиков. При сцинтилляционном методе счета С¹⁴ в жидком сцинтилляторе можно создавать высокую концентрацию исследуемого углерода. Это позволяет определять содержание С¹⁴ в более древних образцах и повысить точность определения.

При сцинтилляционном методе счета C^{14} исследуемый углерод поступает для определения его удельной активности в виде растворителя или разбавителя жидкого сцинтиллятора. Применение сцинтилляционного метода требует, чтобы, во-первых, синтезированное вещество мало влияло на эффективность жидкого сцинтиллятора и, во-вторых, содержало в своем составе максимально возможное количество исследуемого углерода. Кроме того, существенное значение имеет простота синтеза меченого радиоуглеродом соединения. Исходя из указанных требований, углерод пробы целесообразно переводить в органическое соединение, которое может служить хорошим растворителем для сцинтиллирующей системы (например, алкилбензолы) или вызывать незначительное уменьшение сцинтилляционной эффективности (некоторые предельные углеводороды, спирты, эфиры), [9]. Сложность химической обработки проб, идущих для определения радиоуглеродного возраста, обусловленная спецификой сцинтилляционного счета, является серьезным препятствием для широкого использования данного метода измерения C¹⁴.

Первые результаты работ по применению жидких сцинтилляторов для измерения природного C¹⁴ показали возможность использования сцинтилляционного метода для радиоуглеродного датирования [10]. Было показано, что бензол, являющийся эффективным растворителем для жидкого сцинтиллятора, может успешно применяться при измерении природного радиоуглерода [12]. В настоящее время задачи получения бензола из углеродсодержащих веществ успешно решена [13].

Наряду с бензолом было предложено вводить исследуемый углерод в виде этилбензола [13], синтез которого оказался достаточно простым [14]. Этилбензол является хорошим растворителем для жидких сцинтилляторов, не уступающим толуолу. Несмотря на то, что в молекуле этилбензола содержится лишь 23% исследуемого углерода пробы, простота химического синтеза служит достаточным основанием для использования этого соединения в радиоуглеродном датировании.

Синтез этилбензола из образцов дерева и древесного угля осуществляется по схеме:

образец — уголь, —
$$Ca\overset{*}{C}_2 \rightarrow \overset{*}{C}_2H_2 \rightarrow C_6H_5\overset{*}{C}_2H_5$$

Подлежащие датированию образцы очищались от посторонних углеродистых соединений. Видимые глазом загрязнения, например, корни растений или комки приставшей к образцу почвы, удалялись механическим путем. Отложенные в образцах карбонаты и бикарбонаты разрушались кипячением их в 5% растворе HCl. Гуминовые вещества почв, часто встречающиеся в пробах угля и дерева, удалялись действием 3% горячего раствора NaOH.

Первая стадия обработки древесных образцов заключалась в сухой перегонке древесины. Выход угля, содержащего 80—90% углерода, составлял при этом 20—30% по весу от древесины в зависимости от породы дерева и его влажности.

Для синтеза карбида кальция составлялась шихта из 5 частей угля и 3 частей кальция, которая заключалась в реактор из жаростойкой стали. Загруженный реактор помещался в высокотемпературную печь, присоединялся к вакуумной системе, и после звакуирования последней, нагревался при 1050° С в течение 1,5 часа. При указанных условиях карбид кальция получался с 80—90% выходом от теоретического.

Процесс химической обработки углерода образцов завершался синтезом этилбензола из ацетилена, получаемого разложением карбида кальция водой. Синтез этилбензола производился следующим образом.

Реакционная колба заполнялась предварительно осушенным "мертвым" бензолом (500 мл бензола на 15 л ацетилена). В колбу вносилось 20 г сухого порошка алюминия и 1 г AlCl₃, которые являются катализаторами процесса гидроалкалирования бензола. Колба помещалась в водяную баню, снабженную терморегулятором, позволяющим поддерживать требуемую температуру (60—70° C). До начала реакции через раствор в течение 30 минут

И. Е. СТАРИК И ДР.

пропускался ток хлористого водорода (со скоростью ~3 л/час). Не прекращая подачи HCl, начинали подавать ацетилен со скоростью 2 л/час. Как C_2H_2 , так и HCl предварительно осушивались концентрированным раствором H_2SO_4 ; остатки влаги поглощались в U-образной трубке, наполненной P_2O_3 (рис. 1). По окончании реакции полученная реакционная смесь разлагалась ледяной водой и отделялся углеводородный слой. Смесь аромати-



Ри.с 1 Схема установки для получения этиблензола

ческих углеводородов разгонялась на колонке и собиралась фракция, кипящая при $132-138^{\circ}$ С. Полученный сырой этилбензол обрабатывался концентрированной H_2SO_4 , насыщенным раствором Na_2CO_3 , промывался водой и сушился над CaCl₂, а затем над металлическим натрием. При повторной разгонке отбиралась фракция, кипящая при $134-135^{\circ}$ С, являющаяся чистым этилбензолом. Выход сырого и чистого этилбензола по ацетилену составлял соответственно 35% и 28%.

В полученном этилбензоле растворялся 2,5-дифенилоксазол (4 г/л), 1,4-ди — (2, 5-фенилоксазолил) — бензол (0,1 г/л) и нафталин (130 г/л).



Рис. 2 Блюк-схема сцинтилляционной установки для измерений С¹⁴

Жидкий сцинтиллятор указанного состава использовался для измерения радиоуглерода.

Измерения С¹⁴ производились на сцинтилляционной установке. Для достаточно точного определения содержания в образце радиоуглерода счетная аппаратура должна обладать высокой чувствительностью и стабильно работать в течение многих суток. Установка состоит из детектора с одним фотоумножителем, неперегружающегося линейного усилителя с коэффициентом усиления 40000, амплитудного дифференциального анализатора [15], регистратора и источников стабилизированного питания (рис. 2).

Точно измеренный объем жидкого сцинтиллятора помещался в кювету из фторопласта-4, жестко смонтированную с фотоумножителем. Конструкция кюветы обеспечивала непосредственный контакт сцинтиллятора с окном фотокатода умножителя и позволяла легко изменить ее рабочий объем без ухудшения условий собирания света на фотокатод умножителя. Замена стеклянной кюветы фторопластовой, благодаря устранению К⁴⁰ стекла, снизила фон в 2,5 раза.

Для регистрации сцинтилляций использовался отобранный экземпляр фотоумножителя с весьма низким уровнем шумов, а также высокой стабильностью в течение длительных измерений. Многократные проверки уровня шумов на протяжении многих месяцев не показали отклонений, превышающих статистическую ошибку измерений. Однако, уровень шумов является чувствительным к чистоте поверхности баллона фотоумножителя. Поэтому были предприняты меры к герметизации окружающего умножитель кожуха.

Для снижения фона установки использовалась защита из 30 см стали. Снизу находился слой свинца толщиной 10 см. Защита с детектором, с которого снят верхний кожух, показана на рис. 3.



Рис. 3 Защита из стали и детектор со снятым кожухом

Кроме массивной защиты, для снижения фона применялась амплитудная селекция импульсов. В регистратор попадали только те импульсы, амплитуда которых соответствовала энергиям β -частиц С¹⁴.

Питание осуществлялось от стабилизированных источников напряжения. Все измерения производились при комнатной температуре 18–20° С.

При выборе условий измерений напряжения на фотоумножителе и пороги амплитудной селекции подбирались так, чтобы обеспечить не только наилучшее соотношение скоростей счета образца и фона, но и добиться максимальной стабильности измерения. Арнольдом было замечено [7], что при некоторых выбранных порогах дискриминация есть такое напряжение на фотоумножителе, при котором скорость счета С¹⁴ достигает максимума, а скорость счета фона — минимума. В этой точке небольшие изменения коэффициента усиления меньше всего сказываются на изменении скорости счета, что соответствует "плато" в характеристике сцинтилляционного счетчика. Полученные результаты подтвердили существование такого плато, достигавшееся у нас при напряжении на умножитель в 1000 в. Нижний и верхний пороги амплитудной селекции были выбраны так, что они соответствовали энергиям β -частиц приблизительно от 33 до 140 кэв. При этом достигалось наилучшее соотношение скоростей счета образца и фона.

Для удаления растворенного в жидком сцинтилляторе кислорода, тушащего сцинтилляцию, через раствор перед началом измерений продувался аргон. Это приводило к увеличению сцинтилляционных импульсов в 1,5 раза.

При массовых измерениях возраста археологических и геологических образцов необходимо поддерживать неизменными параметры установки (коэффициенты усиления, пороги дискриминации и т.д.) так, чтобы скорость счета сохраняла постоянство в течение многих дней. Для обеспечения этого необходимо не только использовать высокостабильные отдельные узлы установки, но и иметь возможность точного контроля за состоянием параметров установки. Такой контроль осуществлялся нами с помощью стандартного источника Со⁶⁰, позволяющего проверять эффективность жидкого сцинтиллятора, чувствительность и усиление фотоумножителя, а также всю последующую электронную аппаратуру. Кроме того, процесс счета контролировался с помощью подробной статистической обработки поступающей и накапливаемой информации.

Определение средней скорости счета каждого образца состояло из двух или трех измерений по 18—20 часов. Для повышения надежности результатов эти измерения проводились как непрерывно, так и с интервалам в 2—3 недели, в течение которых измерялись другие образцы, Отсчеты числа набранных импульсов производились каждые 10 мин. "Чистота" статистики проверялась с помощью графиков накопленных частот, нанесенных на вероятностной бумаге [16]. При этом, если отсчеты распределены в соответствии с нормальным законом, то все точки должны лежать на прямой. Систематические или случайные отклонения за сутки приводят к искажению графика. Кроме того, удается отбросить те отсчеты, во время которых были зарегистрированы электрические помехи от соседних лабораторий, а также космические ливни. Фон измерялся один раз в неделю. Не было замечено каких-либо систематических изменений.

Точность счета радиоуглерода определяется, при других равных условиях, количеством углерода образца, вводимого для измерений. Конструкция нашего счетчика позволяет вести измерения с этилбензолом в количестве от 10 до 200 мл, что соответствует введению от 2 до 40 г углерода образца. Это позволяет получить в несколько раз лучшие условия счета, чем с газонаполненными счетчиками. Для объемов этилбензола от 10 до 75 мл была подробно изучена зависимость скорости счета фона и современного образца от количества этилбензола (рис. 4). Обнаружилась нелинейность изменения скорости счета фона. Условия счета значительно улучшаются при больших объемах сцинтиллятора, что связано, по-видимому, с тем, что заметную долю в фоне составляет фон за счет К⁴⁰ стекла баллона фотоумножителя. При 40 мл фон составляет 23,5 имп/мин, современный — 43,9 имп/мин, а при 75 мл — фон и современный составляют 28,0 имп/мин и 77,9 имп/мин соответственно.

При использовании для определения возраста 200 мл этилбензола и 48часовых измерениях, как показывают подсчеты, предельный возраст соста-



Рис. 4 Зависимость скоростей счета современного и фонового этилбензола от объема. А — современный этилбензол. В — фоновый этилбензол

вляет 5000 лет (при использовании критерия 46). Для образцов возраста в 5,5 тыс. лет и при тех же количествах этилбензола ошибка датировки за счет статистического характера радиоактивного распада составит 20 лет. Результаты показывают, что по сравнению с пропорциональными счетчиками, сцинтилляционный метод позволяет расширить границы датировок по C¹⁴, повышает их точность и дает более широкие возможности для изучения геохимических процессов с участием C¹⁴.

Ниже приводятся результаты измерений образцов, произведенные в сентябре 1959 г. по апрель 1960 г. Измерения первых 11 образцов произведены с 18 мл этилбензола, а последних трех с 40 мл. Ошибка определения возраста вычислена из стандартных отклонений для скоростей счета фона, современного эталона и образца. Период полураспада С¹⁴ принимался равным 5568 лет. К вычисленным датам прибавлялось везде 80 лет, соответствующие возрасту эталонного образца. Полученные значения возрастов приведены в таблице I.

Таблица I

ВОЗРАСТ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ ПО РАДИОУГЛЕРОДУ

№ № ПП	Образец	Возраст по С ¹⁴ (лет)
1	Часть балки из перекрытия II Пазырыкского кургана (Гор- ный Алтай), представлен С. И. Руденко. Возраст по архе- одогическим дариним — последнея нетверать У в до и а	2350 ± 140
2	Часть деревянного перекрытия Туэктинского кургана (Горный Алтай), представлен С. И. Руденко. Возраст по архе-	2550 <u>+</u> 140
3	ологическим данным — вторая половина VI в. до н. э. Часть ствола березы из грабительского лаза Туэктинского кургана (Горный Алтай), представлен С. И. Руденко. Пред-	2450 ± 120
4	полагаемый возраст соответствует образцу № 2 Часть блаки из перекрытия Катандинского кургана (Гор-	$2450 {\pm} 120$
5	ныи Алтаи), представлен С. И. Руденко. Возраст по архе- ологическим данным — VI-IV в. до н. э. Уголь из поселения эпохи бронзы Дальверзии (Средняя	$2420\!\pm\!130$
c	Азия), представлен Ю. А. Заднепровским. Датируется ру- бежом II-I тысячелетия до н. э.	$2720 {\pm} 120$
0	часть ствола лиственницы из вошадарского кургана (гор- ный Алтай), представлен С. И. Руденко. Предполагаемый возраст — вторая половина VI в. до н. э.	2 500?
7	Уголь из землянки эпохи бронзы из Кобяковского горо- дища (Ростовская область), представлен С. И. Капошиной. Латируется рубежом II-I тысячелетия до н. э	2850+110
8	Обугленное дерево с Кобыльего городица (Центр Евро- пейской части СССР), представлен А. П. Раппопортом.	
9	Возраст по историческим данным — 1462 год Древесина из кургана "Гиреева Могила" (Ростовская область), представлен А. Н. Мелентьевым. Предполага-	600 ± 120
10	емый возраст — рубеж III-II тысячелетия до н. э. Древесина из межледниковых отложений (Японславская область) преисторие Р. А. Суконевии Патиристов Рисс	3870±130
	Вормским временем	17200 ± 2500
11	Остатки морского льва (Антарктида), представлен Инсти- тутом Арктики АН СССР	1800 + 130
12	Уголь из поселения Тилькин-Тепе (Трукменская ССР), представлен В. М. Массоном	6590+110
13	Обугленные злаки из нижнего слоя поселения эпохи нео- пита (Урбниси, Грузия), представлен Б. Б. Пиотровским	4760 + 90
14	Уголь из поселения Кюльтапа (Кавказ) представлен А. А. Иессеном	4880±90

ЛИТЕРАТУРА

- [1] LIBBY, W. F., "Radiocarbon Dating", Chicago, 1955.
 [2] ANDERSON, E. C. and LIBBY, W. F., Phys. Rev. 81 (1951) 64.
 [3] DE VRIES, H. and BARENDSEN, G., Physica 19 (1953) 987.
 [4] FERGUSSON, G. L., Nucleonics 13 (1955) 12.
 [5] SUESS, H., Science 120 (1954) 5.
 [6] BURKE, W. H. and MEINSCHEIN, W. G., Rev. Sci. Instr. 25 (1955) 1137.
 [7] BИНОГРАДОВ, А. П., ДЕРИРЦ, А. Л., ДОБКИНА, Э. И., МАРКОВА Н. Г., МАРТИЩЕНКО, Л. Г. Геохимия, 8 (1959) 3.
 [8] ABNOLD J. B. Science 119 (1954) 155.
- [8] ARNOLD, I.R., Science 119 (1954) 155.
- [9] ХЕЙС, Ф. Н., АРНОЛЬД, И. Р., АНДЕРСОН, Е. С., Материалы 1 Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, 14 (1956) 227.
- [10] PRINGLE, R. W., TURCHINETZ, W. and FUNT, B. L., Rev. Sci. Instr. 26 (1955) 859.
- [11] PRINGLE, R. W., TURCHINETZ, W., FUNT, B. L. and DANYLUK, S. S., Science 125 (1957) 69.
- [12] ПРОТОПОПОВ, Х. В., БУТОМО С. В., Советская Археология, 2 (1959).
- [13] СТАРИК, И.Е., АРСЛАНОВ, Х.А., ЖАРКОВ, А.П., Радиохимия, 5 (1960).
- [14] КУЧКАРЕВ, А. Б., КОНДРАТЕНКО, Е. С., ДАН Уз. ССР, 10 (1955).
- [15] ВЯЗЕМСКИЙ, В. О., ДРАПЧИНСКИЙ, Л. В., ПИСАРЕВСКИЙ, А. Н., ТРИФО-НОВ, В., ФИРСОВ, Е. Н., Приборы и техника эксперимента, 5 (1958) 40.
- [16] ХАЛЬД, А., Математическая статистика с техническими приложениями М., ИЛ (1956).

DISCUSSION

B. E. Gordon (United States of America) asked what was the background in counts/min of the apparatus used.

He also asked whether the photomultipliers were of a normal commercial type or had been specially selected for low noise-level.

V. Baranov, replying on behalf of the authors, said that commercial photomultipliers were normally used, but he could not say whether they were specially selected.

The background was 25.3 counts/min with a 40-ml scintillator and 28.0 counts/ min with a 75-ml scintillator. The contemporary carbon standard gave a countrate of 77.9 counts/min.

J. F. Cameron (United Kingdom) asked if it was possible to have details of the background components, i.e. noise, contamination, γ - and cosmic-radiation.

V. Baranov said the paper contained no information on that point and he was afraid he was not in a position to answer.

ЯДЕРНАЯ ГЕОФИЗИКА ПРИ РАЗВЕДКЕ РУДНЫХ И УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ю. П. БУЛАШЕВИЧ, Г. М. ВОСКОБОЙНИКОВ, Л. В. МУЗЮКИН СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Nuclear geophysics in prospecting for ore and coal deposits. Nuclear geophysics is applied to ore and coal deposits principally in the form of exploratory bore-hole logging.

The following types of radioactive or nuclear logging (RL) are in wide industrial use at Soviet ore and coal deposits: density or gamma-gamma logging (GGL) with a Co^{60} source; selective gamma-gamma logging (SGGL) with a soft-radiation source of the Se⁷⁵ type; neutron-neutron logging (NNL) and neutron-gamma logging with a Po-Be neutron source; activation (particularly continuous activation) logging with the same source; and photo-neutron logging with the gamma-emitter Sb¹²⁴.

The chief purpose of RL at ore deposits is to distinguish ore bodies in the borehole section, thus reducing assaying intervals, and to furnish on the site an approximate estimate of the useful content.

In coal deposits RL is used to determine the depth of the occurrence and the thickness and structure of the coal seams.

The GGL and SGGL methods are based on recording the scattered gamma-radiation emitted by the source. Where the source emits sufficiently hard radiation and the sensitivity of the detector is low, the intensity of the scattered radiation is governed only by the density of the rock strata and the distance between source and detector. This applies to GGL, with which coal seams are distinguished by the maximum scattered-radiation levels. The essential feature of SGGL is the recording of the soft portion of the scattered-radiation spectrum, the intensity of which falls off steeply with an increase in the average atomic number of the elements in the medium. Its sensitivity is of the order of 0.01%, and it can be used successfully to distinguish ore bodies containing heavy elements (lead, tungsten, mercury etc.), and also at iron ore (siderite) deposits.

The exceptionally large thermal neutron capture cross-section of boron enables boron ore bodies in the bore-hole section to be distinguished by the NGL and NNL methods. Interference by water can be eliminated by inverse probes. These neutron methods, and similarly neutron-activation logging, have also been applied at deposits of copper, manganese, aluminium and various other ores.

Continuous-activation logging is appropriate where the occurring radioisotope has a suitable half-life. It is then possible to determine the optimum logging conditions (rate, length of probe, etc.) theoretically.

Neutron recording during photo-neutron logging makes it possible to distinguish ore bodies containing beryllium, and to estimate the beryllium content from 0.001% upwards.

Experience is confirming the effectiveness and economic expediency of nuclear geophysical methods in prospecting for ore and coal deposits.

Géophysique nucléaire et prospection des gisements de charbon et autres minéraux. Les méthodes de géophysique nucléaire s'emploient surtout pour l'exploration des gisements de charbon et autres minéraux par radiosondage.

Dans le cas des gisements de charbon et d'autres minéraux de l'Union soviétique, les types suivants de prospection par sondage **r**adioactif ou nucléaire (SR) trouvent une large application pratique : détermination de la densité ou sondage gamma-gamma (S.G.G.) avec le ⁶⁰CO comme source de rayonnements, sondage gamma-gamma sélectif (S.G.G.S.) avec une source de rayonnements mous du type ⁷⁵Se, sondage neutronsneutrons (S.N.N.) et sondage gamma-neutrons (S.G.N.) avec une source de neutrons Po-Be, sondage par activation — surtout par activation continue — avec emploi de la même source, et sondage photo-neutronique avec l'émetteur gamma ¹²⁴Sb.

L'objet essentiel du S.R., dans les gisements de minerais, est de reconnaître les différentes couches de minerais que l'on rencontre dans le trou de sonde, ce qui réduit le temps d'analyse, ainsi que d'évaluer approximativement, sur place, la teneur en éléments utiles.

Dans les gisements de charbon, le S.R. permet de déterminer la profondeur, l'importance et la structure des veines.

Les méthodes dites S.G.G. et S.G.G.S. sont fondées sur l'enregistrement du rayonnement gamma diffusé provenant de la source. Lorsque le rayonnement émanant de la source est suffisamment dur et le détecteur peu sensible, l'intensité du rayonnement diffusé dépend uniquement de la densité des strates et de la distance entre la source et le détecteur. C'est le cas pour le S.G.G., où les veines de charbon sont délimitées d'après les valeurs maxima du rayonnement diffusé. Le S.G.G.S. consiste surtout à enregistrer la partie molle du spectre des rayonnements diffusés, dont l'intensité tombe brusquement avec l'augmentation du nombre atomique moyen des éléments du milieu étudié. Cette méthode, dont la sensibilité est de l'ordre de 0,01 %, permet de déterminer l'existence de minerais qui renferment des éléments lourds (plomb, tungstène, mercure, etc), et l'on peut l'utiliser aussi pour les gisements de minerais de fer (sidérite).

Le bore ayant une section efficace de capture des neutrons thermiques exceptionnellement grande, on peut déterminer dans le trou de sonde la présence de zones borifères par les méthodes du S.G.N. et du S.N.N. L'interférence de l'eau peut être éliminée par des sondages inverses. Ces méthodes neutroniques, de même que le sondage par activation neutronique, ont ainsi trouvé une application dans les gisements de cuivre, de maganèse, d'aluminium et de certains autres minerais.

La méthode du sondage par activation continue est utilisable lorsque la période du radioisotope formé s'y prête. On peut alors déterminer en théorie les conditions optima du sondage (taux d'activation, durée du sondage, etc.).

L'enregistrement neutronique effectué lors du sondage photo-neutronique permet de déterminer les zones riches en béryllium et d'évaluer la teneur en béryllium à partir de 0.001%.

L'expérience confirme l'efficacité technique et économique des méthodes de géophysique nucléaire pour la prospection des gisements de charbon et d'autres minéraux.

Ядерная геофизика при разведке рудных и угольных месторождений. На рудных и угольных месторождениях методы ядерной геофизики применяются главным образом при каротаже разведочных скважин.

На рудных и угольных месторождениях Советского Союза находят широкое производственное применение следующие виды радиоактивного или ядерного каротажа (РК): плотностной или гамма-гамма каротаж (ГГК) с источником излучения Со⁶⁰, селективный гамма-гамма каротаж (СГГК) с источником мягкого излучения типа S⁷⁵, нейтрон-нейтронный каротаж (ННК) и нейтронный гамма каротаж с Ро-Ве источником нейтронов, активационный, в частности непрерывный, каротаж с тем же источником, а также фото-нейтронный каротаж с гамма-излучателем Sb¹²⁴.

Основная задача РК на рудных месторождениях — выделение рудных зон в разрезе скважин, что сокращает интервалы опробования, и ориентировочная оценка содержания полезного компонента in situ.

На угольных месторождениях РК решает задачу определения глубины залегания, мощности и строения угольных пластов.

Методы ГГК и СГГК основаны на регистрации рассеянного гамма-излучения источника. При достаточной жесткости излучения источника и слабой чувствительности индикатора интенсивность рассеянного излучения зависит только от плотности породы и расстояния между источником и индикатором. Это случай ГГК, которым угольные пласты выделяются по максимумам рассеянного излучения. В СГГК существенна регистрация мягкой части спектра рассеянного излучения, интенсивность которой резко ослабляется с увеличением среднего атомного номера элементов среды. Этим методом успешно выделяются рудные зоны с тяжелыми элементами (свинец, вольфрам, ртуть и др.). Чувствительность метода порядка 0,01% СГГК успешно применяется на железорудных (сидеритовых) месторождениях.

Аномально большое сечение захвата тепловых нейтронов бором позволяет выделять в разрезе скважин бороносные зоны методами НГК и ННК. Мешающее влияние воды исключается инверсионными зондами. Эти нейтронные методы, а также нейтронно-активационный каротаж нашли применение также на месторождениях меди, марганца, алюминия и некоторых других.

Непрерывный активационный каротаж целесообразен при подходящем периоде полураспада возникающего радиоактивного изотопа. При этом теория позволяет установить оптимальные условия каротажа (скорость, длина зонда и т.д.).

Регистрация нейтронов при фото-нейтронном каротаже позволяет выделять зоны, обогащенные бериллием, и оценивать содержания этого элемента, начиная с 0,001%.

Опыт подтверждает эффективность и экономическую целесообразность применения методов ядерной геофизики при разведке рудных и угольных месторождений.

Geofísica nuclear y prospección de yacimientos de carbón y otros minerales. La exploración de perfiles por sondeo constituye la principal aplicación de la geofísica nuclear en los yacimientos de carbón y otros minerales.

Los siguientes tipos de exploración radiactiva, o nuclear (E.R.), encuentran una vasta aplicación industrial en las minas de la Unión Soviética: exploración de densidades, o gamma-gamma (E.G.G.), con una fuente de 60 Co; exploración gamma-gamma selectiva (E.G.G.S.) con una fuente de radiaciones blandas que emplea 75 Se; exploración neutrón-neutrón (E.N.N.) y exploración gamma-neutrón con una fuente neutrónica de Po-Be; exploración por activación (sobre todo por activación continua) empleando la misma fuente, y exploración fotón-neutrón con el emisor gamma 124 Sb.

El empleo de la ER en los yacimientos de mineral tiene por principal objeto detectar criaderos en masa en la zona de sondeo, con lo que se consigue reducir los intervalos entre los análisis, así como valorar aproximadamente los elementos útiles que contiene el sector.

La E.R. permite determinar la presencia, el espesor y la estructura de los filones en los yacimientos de carbón.

Los métodos denominados E.G.G. y E.G.G.S. consisten en registrar las radiaciones gamma dispersas. Cuando la fuente emite radiaciones de dureza suficiente y el detector es poco sensible, la intensidad de las radiaciones dispersas depende solamente de la densidad de los estratos rocosos y de la distancia entre la fuente y el detector. Este es el caso de la E.G.G., en la que se localizan las capas de carbón por las intensidades máximas de las radiaciones dispersas. La característica fundamental de la E.G.G.S. es que registra la zona blanda del espectro de las radiaciones dispersas, cuya intensidad se debilita bruscamente al aumentar el número atómico medio de los elementos presentes en la región explorada. La sensibilidad de este método es del orden del 0,01 por ciento y permite localizar con nitidez los criaderos en masa que contienen elementos pesados (plomo, wolframio, mercurio, etc.), así como aycimientos de mineral de hierro (siderita).

La elevada sección eficaz de captura de neutrones térmicos del boro hace posible determinar estratos boríferos en la zona del sondeo empleando los métodos E.G.N. y E.N.N. La influencia del agua se elimina mediante sondeos inversos. Este método, así como otros sistemas de exploración por activación neutrónica, han sido aplicados también en diversos yacimientos de cobre, manganeso, aluminio y otros minerales.

La exploración por activación continua está indicada cuando el período de semi-

desintegración del radioisótopo que se produce se presta a ello. Este método permite establecer teóricamente las condiciones óptimas de exploración (frecuencia, duración de cada sondeo, etc.).

Mediante el registro gráfico de los neutrones durante la exploración fotón-neutrón, es posible localizar criaderos en masa que contienen berilio y evaluar la riqueza en este elemente, siempre que se concentración sea superior al 0,001 por ciento.

La práctica está demostrando la eficacia y las ventajas económicas de los métodos de geofísica nuclear en la prospección de yacimientos de carbón y otros minerales.

1. Введение

В настоящее время различные виды так называемого радиоактивного каротажа (РК) с применением источников излучения находят непрерывно расширяющуюся область применения при поисках и разведке месторождений полезных ископаемых. Увеличивается как список полезных ископаемых, на месторождениях которых ставится РК, так и детальность получаемой этим методом информации.

На рудных и угольных месторождениях находят производственное применение следующие виды РК: плотностный или гамма-гамма каротаж (ГГК) с источником излучения Со⁶⁰, селективный гамма-гамма каротаж (СГГК) с источником мягкого излучения типа Se⁷⁵, нейтрон-нейтронный (ННК) и нейтронный гамма-каротаж (НГК) с Ро-Ве источником нейтронов, активационный, в частности непрерывный, каротаж (АК) с тем же источником, а также фото-нейтронный каротаж с гаммаизлучателем Sb¹²⁴ (ФНК).

Основная задача рудного РК — выделение рудных зон в разрезе скважин, что сокращает интервалы опробования, и ориентировочная оперативная оценка содержания полезного компонента в руде.

Основная задача на угольных месторождениях — определение глубины залегания, мощности и строения угольных пластов, а также определения зольности.

2. Предпосылки применения нейтронных методов исследования скважин

Ро-Ве — источники нейтронов, а также импульсные нейтронные генераторы, дают быстрые нейтроны с энергией порядка 10 Мэв, которые замедляются при столкновениях с атомами среды.

Длина торможения определяет пространственную область вокруг источника нейтронов, в которой происходит взаимодействие медленных и тепловых нейтронов с ядрами атомов. Влияние на размеры этой области диффузии замедлившихся нейтронов в породах, содержащих водород, сравнительно мало.

Для выделения интересующего интервала геологического разреза скважины методом НГК необходимо, чтобы существовало различие между регистрируемыми интенсивностями гамма-излучения в этом интервале и в остальной части разреза.

В основном это может быть обусловлено двумя причинами: различием длин торможения и разным спектром излучения реакций (n, γ).

Водородосодержащие интервалы (водоносные и нефтеносные пласты, бокситы, уголь) при больших зондах отмечаются минимумами на диаграммах НГК, т.к. на длине зонда излучение (n, γ) значительно ослабляется. При

малых зондах происходит инверсия, обращение диаграммы и водородосодержащим интервалам соответствуют максимумы интенсивности.

При одинаковой тормозной длине, аномалии НГК могут быть вызваны только различием спектра (n, γ) . Так, например, при одинаковой обводненности разреза марганцевые руды выделяются по максимумам НГК. Сечение реакции (n, γ) на марганце $\sigma = 13,3$ барна аномально велико, а излучение более жесткое сравнительно с водородом. Поглощение нейтронов марганцем уменьшает долю захватов на водороде и увеличивает жесткость суммарного узлучения. Аналогично обстоит дело при разделении водоносных и нефтеносных пластов по растворенному в воде хлору.

Реакция (n, α) на боре при значительном сечении $\sigma_3 = 755$ барн уменьшает вероятность радиационного захвата нейтронов другими элементами и, таким образом, сокращает число гамма-квантов, приходящихся на поглощенный нейтрон. Поэтому бороносные пласты характеризуются пониженными значениями интенсивности.

Аномалии НГК типа марганцевых или борных практически не обладают инверсией и должны сохранять знак при любых зондах.

Аномалии на диаграммах ННК обусловлены дифференциацией разреза по длине торможения и сечению захвата. Тип реакции поглощения не играет роли. Если определяющим фактором является изменение по разрезу длины торможения, то переход от больших к малым зондам вызывает инверсию. При изменении только сечения захвата инверсия отсутствует.

Возникновение искусственной радиоактивности под действием нейтронов создает большие перспективы развития активационного каротажа, а также замены химического анализа активируемых элементов методами радиометрии. В настоящее время исследования в скважинах подтвердили возможность выделения и ориентировочной оценки содержания, по крайней мере, следующих элементов — алюминия, марганца, меди.

При активации время половинного насыщения равно периоду полураспада возникающего изотопа. Поэтому производительность АК ограничивает набор активируемых элементов. Периоды полураспада не должны быть слишком большими. В то же время техника каротажных операций дает нижною границу. При активации по точкам с обычной аппаратурой требуется некоторое время для перемещения индикатора в точку активации. Периоды полураспада активированных элементов должны быть больше этого времени. Для идентификации активируемого элемента необходимо снять кривую спада активности во времени и определить период полураспада. Увеличение водородосодержания резко усиливает наблюдаемый активационный эффект. Область активации в этом случае стягивается к источнику и поглощение гамма-излучения уменьшается. Поэтому в общем случае имеется неоднозначность количественной интерпретации даже при значительном макроскопическом значении сечения активации (произведение плотности активируемых атомов на элементарное сечение).

Непрерывный активационный каротаж

Для элементов с периодом полураспада примерно не больше 10 минут возможен непрерывный активационный каротаж с длиной зонда, исключающий эффект НГК. Теория (Ю. П. Булашевич, С. А. Шулятьев, 1959 г.) показывает, что существуют оптимальные условия непрерывного АК. Распределение плотности активированных атомов *n* вдоль скважины можно получить из приближенного уравнения.

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} + \lambda n = A \,\mathrm{e}^{-\frac{|Z-\nu t|}{L}} \tag{2.1}$$

где: *Z* — координата неподвижной точки наблюдения;

- *vt* текущая координата источника нейтронов (*v*—скорость источника);
- L параметр распределения тепловых нейтронов;
- А скорость активации в точке источника;
- λ постоянная распада.

При надлежащих начальных условиях решения уравнения имеют вид — впереди источника (по направлению скорости)

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{L\lambda}{v + \lambda L} e^{-d/l}, \qquad (2.2)$$

за источником

$$\frac{n_2}{n_0} = \frac{L\lambda}{v - L\lambda} \left(\frac{2v}{L\lambda + v} e^{-\lambda d/v} - e^{-d/l} \right), \qquad (2.3)$$

где: n₀ — максимальная плотность активированных атомов при неподвижном источнике;

d — длина зонда (расстояние между источником и точкой регистрации).

Как следует из (2.3) точка с максимальной концентрацией активированных атомов при заданной скорости смещена за источник на расстояние d_0 , определяемое выражением

$$\frac{d_0}{L} = \frac{1}{\frac{L\lambda}{v} - 1} \ln \frac{2}{1 + \frac{v}{\lambda L}}$$
(2.4)

d₀ — является оптимальной длиной зонда.

Практически при каротаже со стационарным источником нейтронов длина зонда подбирается такой, при которой исключается регистрация излучения захвата (n, γ). В этом случае может быть определена оптимальная скорость при которой на заданном расстоянии *d* активация будет максимальной. Для $v \gg L\lambda$ оптимальная скорость $v = \lambda d$.

Экспериментальные исследования в скважинах на месторождении бокситов подтвердили не только качественную, но и количественную справедливость теории непрерывного АК.

Аналогично (2.2) и (2.3) получены выражения для плотности активированных атомов для импульсного источника нейтронов. В частности в точке источника имеем

$$\frac{n}{n_0} \frac{\lambda}{q} \frac{1 - e^{-qT_1}}{1 - e^{-qT}} e^{-q\Delta t}$$
(2.5)

где: $q = \lambda + \frac{v}{L}$; $T = T_1 + T_2$ — время полного цикла; T_1 — время активации; T_2 — время измерения и $0 \le \Delta t \le T_2$. Выражение (2.5) справедливо после некоторого числа циклов, достаточного для исключения влияния начальных условий.

Из (2.5) следует, что при T = const максимальное число распадов активированных атомов за измерительную часть цикла будет при условии T_1 = T_2 и равно

$$N = \frac{n_0 \lambda^2}{\left(\lambda + \frac{v}{L}\right)^2} \operatorname{th} \frac{\left(\lambda + \frac{v}{L}\right)T}{4}$$
(2.6)

Так как средний пробег гамма-квантов $l \le L$, то, приближенно, регистрируемая интенсивность гамма-излучения пропорциональна концентрации радиоактивного изотопа в точке измерения, т.е. I = kn.

Суммируя все сказанное выше, можно сформулировать следующие общие предпосылки применимости нейтронометрии на месторождениях рудных и нерудных полезных ископаемых.

1. Дифференциация полезного ископаемого и вмещающих пород по водородосодержанию (уголь, бокситы, водоносные пласты).

2. Аномально большие сечения захвата медленных и тепловых нейтронов элементами, входящими в состав полезного ископаемого и различие в спектрах радиационного захвата, т.е. в энергии и числе квантов, приходящихся на поглощенный (любым способом) нейтрон (бор, марганец и др.).

3. Аномально большие сечения активации элементов полезного ископаемого на быстрых и тепловых нейтронах при подходящих периодах полураспада возникающих радиоактивных изотопов.

4. Достаточно высокая концентрация атомов с аномальными сечениями используемых реакций (захват, активация). Достаточность концентрации, с учетом аппаратуры, определяется параметром

$$\alpha = \frac{\nu \sigma}{\nu \sigma + \Sigma \nu_i \sigma_i}$$

где: v - плотность атомов с аномальным сечением используемой реакции σ ; $v_i - плотность$ атомов *i* сорта с сечением поглощения σ_i .

Измерение интегральных эффектов и стационарность источника нейтронов сокращает объем информации о геологическом разрезе. Переход к дифференциальным спектрометрическим исследованиям и мощным (10⁸ и более нейтронов/сек) импульсным генераторам нейтронов позволит использовать в разведочных целях особенности спектров радиационного захвата и разделить эффекты, связанные с процессом торможения быстрых нейтронов и эффекты взаимодействия с веществом медленных и тепловых нейтронов.

3. Предпосылки применения плотностного и селективного каротажа

Метод ГГК и СГК основан на регистрации рассеянного гамаизлучения источника, находящегося в каротажном снаряде. Механизм явления здесь значительно проще, чем при НГК, и качественно хорошо выясняется на основе диффузионной теории в приложении к распространению излучения.

Зависимость интенсивности рассеянного излучения от свойств среды и энергии первичного излучения выражается следующей полуэмпирической формулой

$$I = rac{A}{l}
ho \, \exp \, (-k \,
ho \, l)$$

где: р — плотность пород;

l — длина зонда;

k — массовый коэффициент поглощения.

Если коэффициент K не зависит от состава среды и имеет постоянное значение, то имеет место плотностный каротаж или ГГК. Практически он осуществляется при достаточно жестком источнике излучения типа Со⁶⁰ (1,17 и 1,33 Мэв) и слабой чувствительности индикатора к мягкой части спектра рассеянного излучения (меньше 0,1—0,2 Мэв). При этом $K=0,06 \text{ см}^2/\text{г}$.

Селективный вариант ГГК представляет обратный случай, когда при постоянной плотности меняется состав среды (средний атомный номер). В чистом виде СГГК реализуется, например, при концентрациях тяжелых элементов, не меняющих плотность пород. Индикатор при СГГК должен быть чувствительным к мягкой части спектра. Источник должен давать излучение малых энергий, например как Se⁷⁵.

Значение массового коэффициента поглощения в этом случае можно представить в виде

$$k = k(0) + \Delta k(P)$$

где P — процентное содержание тяжелого элемента [$\Delta k(0)$ =0]. В таблице I даны численные значения Δk при разных концентрациях свинца.

Таблица I

.

Pb~%	$\Delta k \cdot 10^2$
0,1	0,15
0,5	0,75
1,0	1,4
1,5	2,0
2,5	2,7
5,0	4,0

Конечно, в случае одинакового по знаку изменения плотности и среднего атомного номера, в СГГК регистрируется суммарный эффект при более резкой дифференциации разреза сравнительно с ГГК.

При регистрации в ГГК интегральной интенсивности излучения невозможна идентификация тяжелого элемента рудной зоны. Это же, следовательно, относится и к ориентировочной оценке его содержания. Последняя возможна, если элемент известен из других данных.

Значительно большие возможности открывает дифференциальная спектрометрия рассеянного излучения (Соколов М. М.). По положению скачка К-поглощения может быть установлен в некоторых случаях элемент, а измерения интенсивности в мягкой и жесткой частях спектра открывают перспективы оценки содержания тяжелого элемента и определения плотности.

4. Практические результаты РК на рудных и угольных месторождениях

При описании практических результатов РК мы ограничиваемся случаем, когда применяемая аппаратура обеспечивала регистрацию только инте-

108

гральных эффектов при стационарных источниках нейтронного или гаммаизлучения.

Применительно к отдельным полезным ископаемым получены следующие результаты.

Уголь

Электрические методы каротажа не могли однозначно решить задачу выделения пластов бурых и каменных углей в разрезе скважин. В 1955 г. был предложен и внедрен метод ГГК при разведке угольных месторождений.

Угольные пласты отмечались ГГК интенсивными аномалиями рассеянного излучения. Мешающим фактором явилась кавернозность скважин. Поэтому была разработана комплексная методика, включающая ГГК и КС, позволяющая выделять в разрезе угли, породы высокого и низкого электросопротивления и каверны. Снаряд с выносным блоком и односторонней свинцовой экранировкой уменьшает влияние каверны. Обобщение опыта показывает, что выделение угольных пластов, определение их мощности и строения производится однозначно комплексом ГГК и КС.

Возможность выделения угольных пластов методом НГК была обоснована еще в 1948 г. (Ю. П. Булашевич). Опробование метода подтвердило прогноз и дало положительные результаты. Аномальный эффект — понижение гамма-интенсивности против углей, составляет 10—30%. Это значительная меньшая дифференциация чем с ГГК (сотни процентов). Кроме того, аналогичными аномалиями в НГК отмечаются обводненные пласты вмещающих пород и каверны. Поэтому НГК при разведке угольных месторождений имеет вспомогательное значение. Однако для определения зольности углей в условиях естественного залегания целесообразно применение метода активационного каротажа.

Свинец и другие тяжелые элементы

Селективный каротаж теоретически разработан в 1956 г. СГГК решает следующую геологическую задачу: выделение и уточнение мощности рудных зон и ориентировочную оценку содержания в них свинца. Задача имеет существенное значение при разведке месторождений в связи с часто имеющим место неполным выходом керна, а также — в связи с наблюдаемым частичным обогащением или, наоборот, обеднением содержания рудного минерала в керне в процессе бурения; каротажные данные позволяют также уточнить интервалы, подлежащие химическому опробованию. Для устранения влияния каверн в скважине и неравномерной плотности пород СГГК должен ставиться в комплекс с кавернометрией и плотностным каротажем. СГГК применяется на свинцовых, а также вольфрамовых и ртутных месторождениях. Запись диаграмм выполняется радиометром КРТ со специальным глубинным снарядом. Длина применяемого зонда 20—25 см, источник излучения — 2—5 милликюри.

Применительно к свинцу СГГК дает ярко выраженные аномалии для всех кондиционных содержаний металла, как это видно на рис. 1. Более четкая количественная дифференциация руд по содержанию металла наблюдается при относительно низких содержаниях (до 2—3%). Для вольфрама, ртути и других тяжелых элементов СГГК обладает теми же характеристиками чувствительности (регистрирует содержание 0,2% и выше).



Рис. 1

Селективный гамма-гамма каротаж на месторождении свинца. І — геологический разрез: II — содержание свинца по данным геологического опробования: III — относительное содержание свинца по данным селективного каротажа; IV — диаграмма селективного каротажа (зонд 23 см, источник Se⁷⁵ ~ 1,5 мк). 1 — конгломераты; 2 — андезит-дацитовые порфириты; 3 — галенит; 4 — сфалерит; 5 — халькопирит; 6 — пирит. Вертикальные линии в IV соответствуют значениям фона рассеянного излучения в породах.

ЖЕЛЕЗО

СГГК целесообразно применять на месторождениях немагнитных или слабомагнитных железных руд. Впервые на месторождении сидеритовых и бурожелезняковых руд поставлен в 1958 г. применялся снаряд с выносным блоком (источник-счетчик), источник Se⁷⁵ 2-5 милликюри, длина зонда до 25 см. Метод позволяет опредлять границы зон, выделять разубаживающие руду породные прослои и, как это иллюстрируется на рис. 2, производить оценку содержания железа.

МЕДЬ

Электрокаротаж (МЭП, МСК и др.) на сульфидных месторождениях выделяют зоны сульфидной минерализации, которые могут быть представлены как серным, так и медным колчеданом. Для определения последнего и ориентировочной оценки содержания меди применяется метод нейтронной активации (Возженников Г. С., Ровинский М. С., Музюкин Л. М., 1958 г.). Медь представлена двумя изотопами Cu⁶³ (69,1%) и Cu⁶⁵ (30,9%), сечения активации которых соответственно равны 4,3 и 1,8 барна. Возникающие в



Рис. 2

Селективный гамма-гамма-каротаж на месторождении железа. І — геологический разрез; II — содержание железа по данным геологического опробования; III — относительное содержание железа по данным селективного каротажа; IV — диаграмма селективного каротажа (зонд 23 см, источник Se⁷⁵ ~ 3 мк). 1 — сланцы песчано-углисто-глинистые; 2 — сланцы доломито-углисто-глинистые; 3 — доломиты; 4 — сидериты

результате реакции (n, γ) радиоактивные изотопы имеют периоды полураспада 12,8 часа и 5,1 минуты. Практически применяется методика активации короткоживущего изотопа. Значительное осложнение вносится алюминием, имеющим сравнимое с медью макросечение активации и период полураспада 2,3 минуты. В связи с этим по наблюденной кривой распада приходится определять содержание алюминия и исключить его влияния. По оставшейся активности идентифицируется медь и находится ее содержание.

Для перехода от измеренной гамма-интенсивности, соответствующей насыщению при источнике 10⁷ нейтронов/сек, к содержанию меди был определен пересчетный коэффициент путем сопоставления химических анализов керна с данными активации. Ниже даны значения пересчетных коэффициентов, полученные путем усреднения значений для ряда скважин по каждому из месторождений.

<u>№№</u> П/П.	Месторождение	Имп/мин,1% Си, 107 нейтр/сек
1.	Медно-колчеданное	220 ± 45
2.	Контактово-метасоматическое	140 ± 35
3.	Контактово-метасоматическое (зона выветривания)	440 ± 90

Данные таблицы указывают на отсуствие универсального пересчетного коэффициента. Это связано с различным химизмом сред и изменением доли нейтронов, поглощенных медью. По-видимому, также влияет переменное содержание водорода за счет хлоритов и серицитов. Однако в пределах каждого из указанных месторождений пересчетный коэффициент достаточно устойчив. Имеющийся опыт применения АК на медных месторождениях показывает, что этот метод выделяет из электрокаротажных аномалий



Рис. 3

Активационный каротаж на месторождении меди. І — геологическая колонка; ІІ — интерпретационная колонка; ІІІ — колонка выхода керна. 1 — кривая МЭП (метод электродных потенциалов); 2 — н-каротаж (каротаж магнитной восприимчивости); 3 — содержание меди по данным геологического опробования,; 4 — содержание меди по АК; 5 — скарны; 6 — медная руда с вкрапленностью магнетита; 7 — магнетит; 8 — медно-рудные зоны по данным АК; 9 — точки активации

те, которые связаны с медью, и дает ориентировочные содержания меди в руде, как показано на рис. 3. Тем самым сокращаются интервалы геологического опробования и повышается оперативность производства поисковоразведочных работ на медь.

Бокситы

В промышленных бокситах алюминий имеет достаточно большое макросечение активации. Период полураспада радиоактивного изотопа 2,3 минуты. Таким образом алюминий очень удобный элемент для обнаружения методом нейтронной активации, в том числе и непрерывным АК.

Активационный каротаж в большом объеме и с положительными результатами был проведен как на палеозойских, так и на мезозойских месторождениях бокситов.

Палеозойские бокситы

В некоторых бокситах девонского возраста распространен моногидрат глинозема Al_9O_3 · H_9O .

Пласты бокситов выделяются гамма-каротажем (ГК) по повышенному содержанию естественно-радиоактивных элементов. Уточнение границ рудной зоны, выделение интервалов с кондиционным содержанием и ориентировочная оценка содержания производится методом АК (рис. 4), с той же аппаратурой, что и на месторождениях меди. Пересчетный коэффициент, определенный для двух месторождений, имел постоянное значение

*K*_{Al}=197+20 имп/мин, 1% Al, O₃, 10⁷ нейтр./сек.



Рис. 4

Активационный каротаж на месторождении палеозойских бокситов. I — геологическая колонка; II — интерпретационная колонка; III — колонка выхода керна. 1 — ГК; 2 — ГК—АК; 3 — АК; 4 — содержание Al_2O_3 по данным геологического опробования; 5 — известняки; 6 — боксит

МЕЗОЗОЙСКИЕ БОКСИТЫ

Для выделения бокситовой рудной зоны применялся НГК. Так как в состав боксита входит гибсид $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O_3$, то бокситы связаны с повышенным



Непрерывный активационный каротаж на месторождении мезозойских бокситов

8

Ю. П. БУЛАШЕВИЧ

водородосодержанием и отмечаются минимумами на диаграммах НГК. Для уточнения границ рудных зон и ориентировочной оценки содержания служит АК. Для ускорения АК по точкам, использовались три нейтронных источника, помещенных на кратных расстояниях впереди гамма-датчика (Сенько-Булатный И. Н.). Непрерывный АК ставился с целью проверки теории; диапазон скоростей от 8,4 м/час до 91 м/час. Диаграмма непрерывного АК при скорости 53 м/час дана на рис. 5. Экспериментальные работы на скважинах подтвердили качественную и количественную правильность теоретических выводов. Оптимальная скорость для зонда 2 м была порядка 30 м/час, а наблюдаемый при этой скорости эффект активации составлял 7% от насыщения.

Бор

Первые эксперименты по выделению методом НГК бороносных зон и скважинах были поставлены в 1956 г. хотя предпосылки для этого давно были известны. Уточнение методики и опыт работ показывают, что разделение бороносных и водородосодержащих зон может быть достигнуто проведением НГК на двух зондах — малом (12, 5см) и большом — 40 см. Для водородосодержащих зон при этом наблюдается инверсия (обращение) диаграммы, бороносным зонам соответствуют совпадающие минимумы, как это следует из диаграмм на рис. 6. Известная нелинейность измеряемого эффекта в зависимости от содержания борного ангидрида и насыщение осложняют определение концентрации бора при больших содержаниях. Однако опыт показывает, что до 10% борного ангидрида такие оценки возможны.



Рис. 6

Нейтронный гамма-каротаж на месторождении бора. Против водоносных горизонтов наблюдается инверсия каротажных кривых. І — геологическая колонка; ІІ — колонка выхода керна; ІІІ — интерпретационная колонка; ІV — колонка глубин. І — НГК — 40; 2 — НГК — 17,5; 3 — порфирит секущий; 4 — порфирит; 5 — бороносные зоны; 6 — скарны; 7 — кремнистослоистые известняки; 8 — диоритовые порфириты; 9 — туфопесчаник

Бериллий

Исследования по применению фотонейтронных реакций для определения содержания бериллия в пробах начали проводиться сравнительно давно. За последние годы началось применение фотонейтронного каротажа (ФНК) для выделения рудных зон с бериллием в условиях естественного залегания. Имеющийся опыт (Музюкин Л. М.) показывает, что ФНК, с источником гамма-излучения — сурьма-124 и нейтронными счетчиками решает задачу выделения рудных зон с оценкой содержания ВеО, как это показано на рис.7.



Рис. 7

Количественная интерпретация фото-нейтронного каротажа на месторождении бериллия. I — геологическая колонка; II — колонка выхода керна; III — колонка глубин. 1 — содержание ВеО по данным геологического опробования; 2 — содержание ВеО по данным ФНК; 3 — известняк; 4 — углисто-карбонатные сланцы; 5 — биотитовый гнейс; 6 — жильный кварц

Марганец

Исследования, проведенные на месторождении марганца показывают, что рудные зоны выделяются в методе НГК повышенными значениями гаммаполя. Это является следствием аномально большого сечения радиационного захвата у марганца и большей жесткости излучения, сравнительно с водородом. Активационный каротаж уточняет границы зон с различным содержанием марганца и дает ориентировочную оценку концентрации. Сравнительно большой период полураспада возникающего изотопа (2,6 часа) исключает постановку непрерывного АК при источниках малой мощности (10⁷ нейтр/сек). Мешающим фактором при оценке содержания марганца может являться бор. Весьма перспективно применение на месторождениях марганца селективного гамма-гамма-каротажа. В периодической системе марганца находится рядом с железом, на месторождениях которого СГГК оправдал себя в качестве метода, выделяющего рудные зоны.

Ю. П. БУЛАШЕВИЧ

DISCUSSION

C. Burckhardt (Switzerland) asked whether the investigators had used X-ray fluorescence logging methods with radioisotopes as X-ray sources.

U. P. Bulashevich replied that the isotopes had been used as gamma-radiation sources only.

I. Novacek (Austria) asked whether Geiger-Müller counters had been used in addition to scintillation methods and what kind of cooling system had been adopted for the scintillation counters.

U. P. Bulashevich said that in solving the geological problems mentioned in the paper it was sufficient to measure the integral effects with Geiger-Müller counters. For more specific problems, such as the identification of particular elements, scintillation counters with a normal air-cooling system were employed.

J. N. Gregory (Australia) asked what strength of gamma and neutron sources was required to obtain the accuracy and speed of measurement described.

U. P. Bulashevich said that the activity of the gamma sources was of the order of a few mc, but for the neutron sources a strength of several curies of polonium/ beryllium was required.

0. Bizzell (United States of America) asked whether the principal measurements in neutron logging were of prompt gamma-radiation or decay gamma-radiation.

U. P. Bulashevich said that for activation logging the measurements were of decay gamma-radiation, but for other types of logging they were of radiation resulting from neutron capture.

D. B. Smith (United Kingdom) asked whether the author had had the opportunity to use an electrical neutron generator using the D-T reaction.

U. P. Bulashevich said that neutron generators using the D-T reaction were used in petroleum logging. For the bore-hole logging of ores, smaller dimensions were required. The D-D reaction was also of interest in solving specific problems.

F. H. Hale (United Kingdom) asked whether slow-neutron counters were used in logging for beryllium with antimony-124, and, if so, whether they were scintillation counters. He also asked whether, in the case of slow-neutron counters, any moderator material was introduced or reliance was placed on the rock material.

U. P. Bulashevich replied that counters enriched with a boron isotope were used for recording slow neutrons thermalized by the rock and the water of the bore-holes. No additional moderators were used.

C. G. Clayton (United Kingdom) asked if it was possible to give some details of the practical arrangement of the gamma-gamma system.

U. P. Bulashevich replied that the ordinary method was used to record gamma radiation in the bore-holes. A Co^{60} or Se^{75} source was added to the apparatus and the detector screened against direct radiation from the source.

J. F. Cameron (United Kingdom) asked whether some details could be given of the method used for determining the ash content of coal.

U. P. Bulashevich said that the problem of determining the ash content of coal in bore-holes was a fairly complicated one. A partial solution could be reached by the use of selective gamma-gamma logging and activation logging, but that took no account of a number of relevant factors, which varied according to the nature of the deposit.

J. Pahissa-Campa (Argentina) asked whether, in gamma-gamma logging, bremsstrahlung sources had been used instead of selenium-75.

U. P. Bulashevich replied in the negative.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ДЛЯ РАЗВЕДКИ И РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Г. Н. Флеров

Союз Советских Социалистических Республик

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Use of nuclear physical methods in prospecting and working oil and gas deposits. The paper reviews nuclear physical methods used in the USSR for the prospecting, exploration and working of mineral resources.

Application de méthodes de physique nucléaire à la prospection et à l'exploitation des gisements de pétrole et de gaz naturel. Le mémoire donne un aperçu des méthodes de physique nucléaire appliquées en Union soviétique à la prospection et à l'exploitation des gisements de minéraux.

Применение методов ядерной физики для разведки и разработки нефтяных и газовых месторождений. В докладе дается обзор методов ядерной физики, применяемых в СССР при поисках, разведке и разработке полезных ископаемых.

Aplicación de métodos de física nuclear para la prospección y explotación de yacimientos de petróleo y de gas. En el trabajo se describen los métodos de física nuclear, aplicados en la U.R.S.S. para la prospección, exploración y explotación de yacimientos minerales.

Несмотря на все более расширяющиеся возможности энергетического использования цепных ядерных реакций значение нефти и газа, как топлива, по-прежнему чрезвычайно велико. Вместе с тем появляются все новые и новые пути использования нефти для нефтехимического синтеза при изготовлении пластмасс, синтетических тканей и т.д.

Развитие производства изотопов и усовершенствование ряда методов ядерной физики представляют исключительные возможности разведке и разработке нефтяных месторождений для удовлетворения непрерывно растущей потребности в нефтии газе.

Основными задачами нефтяной геофизики являются: 1) Отыскание нефтяного месторождения 2) Отбивка нефтяного горизонта при бурении скважины и 3) Наиболее рациональная разработка нефтяного пласта — интенсивная, дешевая, с большим коэффициентом извлечения нефти. В результате ряда исследований, проводимых в Советском Союзе, а также и в других странах, разработаны ядернофизические методы, позволяющие решать все эти три задачи.

В земной коре все пористые пласты-песчаники, карбонаты, алевролиты и др. насыщены жидкостями — в большинстве случаев водой и лишь в отдельных случаях нефтью или газом. При бурении скважин сначала необходимо отыскать продуктивные горизонты, насыщенные водой или нефтью. Эта задача решается методом, впервые предложенным профессором Понтекорво и лишь несколько модифицированным в последующие годы. В скважину опускается прибор — герметическая гильза, в котором находится полониевый источник нейтронов и счетчик Гейгера для счета гамма-лучей.

Этот метод обнаружения водородосодержащих пластов давно используется в Советском Союзе и ряде стран, и я не ошибусь, если оценю, что таким методом уже исследовано много миллионов метров скважин.

Таким образом, у нас имеется надежный способ выделения продуктивных водородосодержащих пластов и остается только найти столь же надежный метод определения, в каком из пластов находится вода, в каком — нефть.

Эта задача оказалась исключительно трудной. Если взять два сосуда — один, содержащий нефть, второй — воду, то и в этом предельно легком случае, не так-то просто методами ядерной физики найти сосуд, содержащий нефть. В реальных условиях задача значительно труднее.

После бурения скважины, вскрыв пласты, содержащие нефть и воду, мы стремимся, как можно скорее их "запломбировать", установив стальную трубу и зацементировав затрубное пространство. И вот через толщу стальной трубы и цемента необходимо различать пласты с 15—20% пористостью, насыщенные водой или нефтью.

В первых работах была сделана попытка дифференцировать нефть и воду с помощью стандартных методов. В этом методе, как и во всех последующих используется то обстоятельство, что вода вблизи нефтяных месторождений содержит большие количества NaCl (до двухсот грамм на литр).

Таким образом, если в нефти нейтроны поглощаются в основном водородами $H+n \rightarrow D+\gamma$ (2,2 Mev) то в воде, содержащей NaCl Cl+ $n \rightarrow Cl+\gamma$ (8 Mev).

Если проводить каротаж при очень малых расстояниях между счетчиками и источником нейтронов, то против водяного пласта интенсивность γ лучей будет несколько больше, чем против нефтенасыщенного пласта. Испытания метода в промысловых условиях показали, что различие между нефте — и водонасыщенными пластами невелики, не выше 10—15%. В отдельных, особо удачных случаях, (высокая минерализация воды, литологическая однородность пластов и т.п.) этот метод успешно применяется. Однако для большинства случаев результаты недостаточно четкие.

Значительно лучшие результаты удается получить, применяя другой метод — метод измерения наведенной нейтронами радиоактивности натрия при использовании кристаллического спектрометра. В этом случае при минерализации пластовой воды двести граммов на литр показания приборов против водоносного пласта в несколько раз больше, чем в случае нефти. Однако этот метод требует многочасового цикла облучения и измерений на каждой точке даже при применении полониевых источников интенсивностью в десятки кюри. Недостатком этого метода, как и предыдущих, является его малая "глубинность". На результаты измерений в большой степени влияют параметры скважины (толщина цементного кольца, степень его осолонения, буровой раствор и т.п.). Все это ограничивает практические возможности указанных методов, использующих стационарные поля тепловых нейтронов.

Весьма перспективным для исключения всех перечисленных трудностей представляется импульсный нейтронный метод, подобный в какой-то степени импульсным методам в сейсморазведке или радиолакационному методу. Для этой цели наиболее подходящим является ускорительная трубка, в которой ионы дейтерия ускоряются до высокой разности потенциалов, около ста тысяч вольт, и, попадая на мишень из трития, дают нейтроны с энергией до четырнадцати миллионов вольт. В таком генераторе нейтронов легко может быть создан импульсный режим, и это дает возможность использовать методы нейтронной физики, основанные на изучении нестационарных процессов, взаимодействия нейтронов со средой.

Наиболее исследована в настоящее время методика индикации тепловых нейтронов через сравнительно большие времена после окончания нейтронного импульса — пятьсот, тысяча микросекунд. Разработка метода проводилась на лабораторной импульсной трубке и модели пластов. На Рис. 1







	— В 7,5 А 0,75 М ~~ ПС	∼HГК 50 ~ ГК	ННК-Т-35 ИМПУЛЬСНЫЙ ~~- ПОВТОРНЫЙ ЗАМЕ	Р ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОНЫ ВНК ПО ТОЧКАМ
콜	15. IV-55 r	12, VII-58 r	17. IX-59 r	
IVEN		3AMEP G 50POM	BPEMR JAAEPHIN-780 WKGEN OKHO-200 WKGEN	3AAEPHKA- 680 wKCTH CKHD-200 WKCTH
	D 25 50 75 100	5400 6000 6600 7200 7800 mm 0 400 800 1200 1600 mm	0 20 40 60 80 100 120 MM	10 ³ 2 3 4 5 6 7 8 9 10 ² 11 12 13 14 15 JANT
1608	-25 81			
1612	0 2125			
1616		5		• هم
1620		1 22		
1624	Martin States			1
1628	5			
1632	5	3.5	3	
1636	72			
1540	5.			
1544				
1648				
1652				ПЕСЧАНИК НЕФТЕНОСНЫЙ
1656	12-1			222222 ПЕСЧАНИК ВОГОНОСНЫЙ



показана зависимость числа отсчетов индикатора тепловых нейтронов $B\Gamma_3$ — счетника в зависимости от времени задержки между нейтронным импульсом и началом счета. В результате экспонециального затухания плотности тепловых нейтронов дифференциация нефть-вода для задержки — тысяча микросекунд достигает 10—20 раз, во много раз больше, чем в других методах. Ряд дальнейших экспериментов показал, что импульсный метод обладает значительной глубинностью; дифференциация не зависит от затрубного цемента, положения прибора и других обычно мешающих факторов.

На основании проведенных опытов был сконструирован скважинный импульсный генератор нейтронов. Эти генераторы испытывались в промысловых условиях и дали столь же хорошие результаты. На Рис. 2 показаны результаты отбивки нефти на водонефтяном контакте Туймазинского месторождения как при непрерывной записи при скорости сто метров в час, так и по точкам.

В целом метод полностью себя оправдал и сейчас на основании лабораторных и промысловых испытаний будет широко внедряться, давая возможность различать пласты, содержащие нефть и воду, следить за продвижением водонефтяного контакта для наиболее рациональной эксплуатации месторождения. Кроме того, имеются дополнительные возможности, позволяющие использовать импульсную методику и для определения пористости пластов и их продуктивности.

В заключение остановимся на вопросе о возможности разведки нефтяных месторождений, по аномалии распределения радиоактивных элементов. Со времени появления работы Лундберга (1952 г.), указавшего, что нефтяные месторождения отмечаются пониженными значениями радиоактивности, собран большой экспериментальный материал, подтвердивший данные Лундберга. Примером могут служить результаты, полученные на Шкаповском месторождении Рис. 3. Механизм образования аномалий до сих пор полностью не разъяснен, и я не хотел бы излагать имеющиеся гипотезы. Однако можно считать твердо установленным, что радиометрическая съемка на местности при разумном учете литалогических факторов уже сейчас в 60—70% случаев дает возможность указать местоположение нефтяного месторождения.

Нам представляется, что радиоактивные аномалии являются частным случаем общих геохимических аномалий над нефтяным месторождением. Поэтому в Советском Союзе в настоящее время проводятся работы по активационному анализу с помощью нейтронного мультипликатора образцов почв на содержание марганца, кобальта, меди и др. элементов. Однако



выбор наиболее подходящей методики для поисков нефти и газа, так же как и выяснение причин, наблюдающихся аномалией, цель будущего, будем надеяться, не столь далекого.

В настоящий момент ядерно-физические методы разведки и разработки нефтяных и газовых месторождений настолько разработаны, что могут быть широко и эффективно внедрены. Значение изложенных здесь методов выходит за пределы интересов нефтяников.

Поиски водных горизонтов, содержащих пресную воду в пустынях, разведка ряда полезных ископаемых методами импульсной активизации и т.п., безусловно, будут проводиться с использованием описанных здесь методов.

DISCUSSION

C. G. Clayton (United Kingdom) asked the speaker to indicate the total fastneutron output of the neutron tube and also to indicate what development work was being undertaken in the USSR with a view to the production of neutron tubes with higher outputs.

G. N. Flerov replied that at present the tubes gave 10^6 to 10^7 neutrons/sec, which was fully adequate for the clear differentiation of oil and water. However, the intensity of the neutron flux could be increased if it were desired to use the tubes for solving other problems.

H. Seligman (International Atomic Energy Agency) asked what advantage the method described by the speaker presented over the published method, using a Po/Be source and measuring the spontaneously emitted gamma-rays from chlorine.

G. N. Flerov replied that the Po/Be method gave rise to great difficulties owing to the background of high-energy rays in the same energy region as the gamma-rays resulting from the capture of thermal neutrons by iron, manganese, silicon etc.

M. J. Aitken (United Kingdom) asked how far from the neutron generator the detector could be located.

G. N. Flerov said the experiments had in fact been carried out with a probe 150—200 mm in length, but that altering the length of the probe produced no substantial change in the curves shown on the diagram.

T. Schönfeld (Austria) asked for how long the counters were activated in the pulsed-neutron method. He also enquired whether the speaker considered borehole gamma-spectrometry of neutron-capture gamma-radiation a promising method for mineral prospecting and whether studies of that type were being carried out in the USSR.

G. N. Flerov said that the resolving time of the counter was 100 μ s. That gave a perfectly acceptable counting-rate. Moreover, the intrinsic background from the BF₃ counter was reduced by a factor of 10—12, and could be ignored.

For activation logging a rather higher flux of the ions in the bore-hole was necessary. This was due to the fact that the 14-MeV neutrons obtained from the D—T reaction yielded large quantities of radioisotopes as a result of the $(n, 2n) n, \alpha$) and (n, p) reactions on the steel and cement used in the borehole. The D—D reaction was more suitable for the purpose. However, the yield of this reaction was 100 times less than for the D—T reaction and it was therefore essential to increase the flux of ions in the bore-hole. L. Wiesner (Federal Republic of Germany) asked the speaker's views on the oxygen activation method for differentiating between oil and water, as compared to his own pulsed-neutron method.

G. N. Flerov said that the use of the oxygen activation method was greatly complicated by the fact that oxygen was present equally in the cement of the bore-hole columns and in the SiO_2 and the $CaCO_3$ impurities in the cil.

APPLICATION OF NUCLEAR PHYSICS METHODS TO POTASSIUM-SALTS PROSPECTING

J. CZUBEK, B. DZIUNIKOWSKI, J. KRZUK, J. NIEWODNICZANSKI, K. PRZEWLOCKI AND A. ZUBER,

Physics Dept. II, Academy of Mining and Metallurgy, Cracow,

L. JURKIEWICZ,

DEPT. VI, INSTITUTE OF NUCLEAR RESEARCH OF THE POLISH ACADEMY OF Sciences, Cracow

AND

Z. WERNER,

GEOLOGICAL INSTITUTE, WARSAW

Poland

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Application of nuclear physics methods to potassium-salts prospecting. Radiation logging has proved to be a very useful method for identification of the main types of salt rocks in mines.

Quantitative interpretation of gamma logs allows the potassium content to be estimated directly in the bore-hole.

Comparison of the quantitative analysis for potassium, by a chemical method and a gamma-ray logging method, shows that the latter gives quite satisfactory results. It should be taken into account that chemical analysis of bore-core material concerns only the actual volume of the sample, while the radiation method gives information on the average potassium concentration of volumes about 10 times greater.

Radiation logging proves to be useful not only for differentiation between sylvites and carnallites, but also enables some of the non-radioactive-salt minerals, such as kieserite or anhydrite, to be detected. It is possible by means of this method to estimate the content of the latter in potassium-salt rocks. Differentiation of clay salts from poor carnallites is also possible. Thus, a full geological profile of a given bore-hole may be obtained by applying the various radiation logging methods. Any doubts about the interpretation may be eliminated by the quantitative analysis of the neutron-gamma and gamma-gamma logs.

The application, on an industrial scale, of radiation well-logging in potassiumsalt mining is of great economic value.

Application des méthodes de physique nucléaire à la prospection des sels de potassium. Le radiosondage s'est révélé une méthode des plus utiles pour l'identification des principaux types de formations salifères dans les mines.

L'interprétation quantitative des sondages gamma permet d'évaluer la teneur en potassium directement dans le trou de mine.

Une comparaison entre l'analyse quantitative du potassium par la voie chimique et l'analyse par sondage gamma montre que cette dernière méthode donne des résultats fort satisfaisants. Il ne faut pas perdre de vue que l'analyse chimique des matières de forage ne porte que sur le volume de l'échantillon, tandis que le radiosondage renseigne sur la teneur moyenne en potassium de volumes environ dix fois plus importants.

On a constaté l'utilité du radiosondage, non seulement pour faire le départ entre les sylvites et les carnallites, mais encore pour le dépistage des minéraux salins non radio-

actifs, tels que la kiesérite ou l'anhydrite. Cette méthode permet d'évaluer la teneur de ces derniers dans les minerais salins de potassium. On peut l'appliquer aussi pour différencier les sels argileux des carnallites pauvres. Ainsi, l'application des diverses méthodes de radiosondage permet d'obtenir un profil géologique complet d'un trou de mine donné. Toute incertitude quant à l'interprétation pourra être éliminée grâce à l'analyse quantitative des sondes neutrons-gamma et gamma-gamma.

L'application, à l'échelle industrielle, du radiosondage dans l'extraction des sels de potassium présente une valeur économique considérable.

Использование методов ядерной физики по изысканию калийных солей. Радиоактивный каротаж оказался весьма полезным методом при определении основных видов соляных пород в рудниках.

Количественное объяснение гамма-каротажа позволяет учитывать содержание калия непосредственно в буровой скважине.

Сравнение количественного анализа на калий химическим методом и гамма-каротажным методом показывает, что последний метод дает вполне удовлетворительные результаты. Следует учесть, что химический анализ материала буровой скважины относится лишь к фактическому объему образца, тогда как метод радиоактивного каротажа дает сведения о средней концентрации калия, которая в десять раз превышает объем образца.

Радиоактивный каротаж оказывается полезным не только для дифференцирования сильвитов и карналлитов, но также позволяет обнаружить некоторые нерадиоактивные минеральные соли, такие, как кизерит или ангидрит. Благодаря этому методу можно определить содержание последних в калийных рудниках. Возможно также дифференцирование глиноземных солей из чистых карналлитов. Таким образом с помощью различных методов радиоактивного каротажа можно получить полный геологический профиль данной буровой скважины. Всякие сомнения относительно интерпретации можно устранить количественным анализом нейтрон-гамма и гамма-гамма каротажами.

Использование радиоактивного каротажа при добыче калийной соли в промышленном масштабе имеет большое экономическое значение.

Aplicación de los métodos de la física nuclear a la prospección de yacimientos de sales potásicas. Se ha comprobado que el sondeo con registro del perfil radiactivo constituye un método muy útil para identificar los principales tipos de rocas salinas presentes en las minas.

La interpretación cuantitativa de los registros gamma permite evaluar directamente el contenido de postasio en la zona del orificio de sondeo.

La comparación entre los análisis cuantitativos de potasio realizados por un procedimiento químico y por el método de sondeo con registro gamma, indica que este último da resultados bastante satisfactorios. Cabe señalar que el análisis químico de los testigos de sondeo sólo se refiere al volumen real de la muestra, mientras que el método basado en la radiación proporciona datos relativos a la concentración media del potasio que se halla en volúmenes unas diez veces mayores.

El sondeo con registro del perfil radiactivo no sólo resulta útil para distinguir entre silvitas y carnalitas, sino que permite también detectar ciertos minerales salinos inactivos como la kieserita o la anhidrita. Con este método es posible evaluar el contenido de anhidrita en las rocas de sales potásicas y distinguir entre sales arcillosas y carnalitas pobres. Por lo tanto, se puede trazar el perfil geológico completo de una perforación mediante el uso de los diversos procedimientos de sondeo con registro de la radiactividad. Las anbigüedades en la interpretación pueden eliminarse estudiando cuantitativamente los registros hechos con los métodos nuetrón-gamma y gamma-gamma.

La aplicación en escala industrial del sondeo radiactivo presenta un gran valor económico en la explotación de los yacimientos de sales potásicas.

1. Introduction

Prospecting for potassium salts to assess our resources of this precious raw material is an important problem in Poland. According to the geological data, the only likely source is the salt dome at Klodawa, to the NW of Warsaw.

The geological documentation of potassium salt resources in the Klodawa mine can, however, be carried out only with great difficulty because of the complicated geological structure of the salt dome. The bore-holes (horizontal, vertical and inclined at different angles) drilled in the mine have up to now been the only prospecting method for this purpose. This method proved to be insufficient due to the rather poor yield of bore-cores, especially for the parts of bore-holes containing potassium salts. Frequently we obtain no more than a few per cent of the drilled rock (see Figs. 4, 5 and 6).

To solve this problem we have applied the known methods of radiation welllogging [1] [2]. We make use of such phenomena as natural gamma-radiation of the salt rocks, the differences in the content of water-of-crystallization in various salt minerals, and differences in density (see Table I).

 TABLE I

 THE CHARACTERISTICS OF SOME MINERALS OF SALT ROCKS [13]

Kind of Minoral	Chemical Symbol	Content (%) of			Density
ixing of Milleral		K	H ₂ O	Cl ₂	(g/cm ³)
Rock salt Sylvite Carnallite Kieserite Anhydrite	$\begin{array}{c} NaCl \\ KCl \\ KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O \\ MgSO_4 \cdot H_2O \\ CaSO_4 \end{array}$	$ \begin{array}{c}$		$ \begin{array}{c} 60.6 \\ 47.5 \\ 38.3 \\ \\ \\ \\ \end{array} $	$2.1-2.2 \\ 1.97-1.99 \\ 1.60 \\ 2.57 \\ 2.8-3.0$

2. Apparatus

The equipment employed for the measurements comprised the following parts: (1) the probe, (2) the recording equipment, (3) the cable pulley, (4) the cable drum, (5) the necessary device for introducing the probe into horizontal boreholes, (6) two drum-winches with a steel rope and (7) the standardization tank.

The apparatus shown in block-diagram form in Fig. 1 has been adjusted for well-logging in boreholes of 66 mm diam. and maximum range (or "depth") up to 300 m (the deepest boreholes in the mine were about 260 m). There was no casing in the boreholes.

The probe is of a conventional design. It contains the G-M counter (all-metal brass counter) as a detector of gamma rays, a high-voltage generator, a preamplifier and an output circuit. For neutron-gamma or gamma-gamma logging, the probe is also fitted with a Po-Be neutron source or a gamma-ray source. The probe is enclosed in a water-tight steel case.

The three-core cable connects the probe with the recording equipment consisting of the count-rate meter, the control oscilloscope and the power packs. The gammaradiation is measured continuously by means of a recording milliammeter. The chart of the latter is moved synchronously with the movement of the probe in



Fig. 1

Apparatus for neasuring potassium-salt content of bore-hole.

the borehole. This synchronization is achieved by mechanically coupling the axle of the cable pulley near the borehole with the mechanism moving the chart in the milliammeter. The whole apparatus had to be protected against a possible explosion of mine gas during the operation, as the Klodawa mine has a serious gas leak (CH_4 and H_2S).

To take the measurements in horizontal or in slightly inclined boreholes it was necessary to solve the technical problem of introducing the probe at a suitable depth into the borehole. A special self-wedging steel "bung", provided with a pulley around which a steel rope could be drawn, was pushed to the far end of the borehole by means of a stiff duralumin rod [2]. This arrangement enabled the probe to be moved along the borehole in both directions as required. The probe could be moved at a speed of about 1-5 m/min.

To standardize the measurements it was necessary to calibrate the apparatus under standard geometrical conditions. For this purpose, a special cylinder tank filled with powdered sylvite, having a suitable hole along its axis, was used.

3. Quantitative interpretation of gamma-ray well-logs

To interpret the gamma-ray logs quantitatively, the problem of locating the layer boundaries for different geological situations, and especially the problem of the proper estimation of thin layer thicknesses had to be solved [7]. The degree of radiation anomaly for thin layers depends not only on their thickness but also, to a great extent, on the length of the detector, the diameter of the borehole, the speed of movement of the probe, and the time constant of the counting ratemeter. A nomogram (Fig. 2) has been developed, by means of which it is possible to find the thicknesses of thin layers.

At a given point within an infinite medium of density ρ and of constant radioactive content q (in % of K₂O per g of rock) the intensity of gamma-rays may be calculated [8] from the formula:

$$I_{\infty} = \frac{4\pi k \varrho q}{\mu} \tag{1}$$



Fig. 2 Nomogram for calculating thickness of thin layers.

where K is a characteristic constant for natural gamma-rays of a given energy, and μ is their absorption coefficient in the rock.

For most sedimentary rocks we may assume the value of μ/ϱ to be essentially constant [9]. Therefore, we may consider the intensity of gamma rays as a linear function of q, quite independent of the density of the rock. The calculations and the experiments performed by HEYMAN *et al.* [8] showed that for boreholes free of drilling fluid, the intensity of gamma-rays proved to be concordant with the values given by the formula (1), and to be independent, in practice, of the diameter of the borehole.

The authors calibrated the probe in a small shaft of dimensions $1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 1.5 \text{ m}$, filled with powdered potassium salts of different known potassium contents. This model simulated an infinite potassium-salt layer.

To estimate the concentration of potassium in a layer of rock of finite thickness it was necessary to know, for this layer, the ratio I_{\max} . I_{∞} , where I_{\max} is the maximum value of the static radiation anomaly. (The probe is motionless while measurements are being made. The shape of the anomaly depends only on the distribution of the radioactive admixture in the rock along the borehole axis, on the length of the detector, and on the absorption coefficient of gamma-rays in barren rocks adjacent to the radioactive layer). This ratio can be evaluated theoretically for layers of rock with a constant radioactive content. From the known values of this ratio it is possible to evaluate I_{∞} for each thin layer. Taking into account the figures given by the calibration of the detector, one can calculate the potassium content of the rock.

In the majority of cases the potassium-salt layers are of varying potassium content along their thickness. It is not possible to determine, for such layers, the representative value I_{max} directly from the gamma-ray logs. Under these circumstances we used Bulashevich's formula [10] [11]:

$$S = H_p \times I_{\infty} \tag{2}$$

where S is the area of the static radiation anomaly measured in the gamma-ray log, and H_p is the true thickness of the layer. If the bore-hole pierces the layer at an angle $\alpha \neq 90^{\circ}$ the right-hand side of formula (2) should be multiplied by sin α . We obtain from formulae (1) and (2):

$$S = C \times H_p \times q \tag{3}$$

where C is a proportionality constant.

The experiments of ZUBER [6] show that the area of the dynamic radiation anomalies (the probe is moving continuously while measurements are being made) and those of the static ones are equal. This equality has also been proved theoretically by CZUBER [12]. Thus we may state that the area of the anomaly is independent of the parameters of the gamma-ray logs.

We may express the constant C from equation (3) as a product $C = C_1 \times C_2 \times C_3 \times C_4$, where C_1 is a constant obtained from the calibration, C_2 depends on the scale of the gamma-ray log, C_3 takes into account the absorption of gamma-rays in drilling mud [5], and C_4 is responsible for small changes in the sensitivity of the whole apparatus.

The potassium content for a given layer from the area of the anomaly in the gamma-ray log can be calculated with an error influenced by the following causes:

- 1. The statistical character of measurements,
- 2. The dynamics of measurement (dependence of the area of the anomaly on big changes of the speed of the probe by the manual operation of the winch),
- 3. The inaccuracy of background estimation,
- 4. The sensitivity of the recording milliammeter,
- 5. The statistical error in the estimation of the thickness from the gammaray log,
- 6. Inaccuracies in planimetry.

The problem of all these sources of error is treated in detail elsewhere [12]. The authors estimate roughly the total relative error of the quantitative interpretation of the gamma-ray logs to be about 10%. It is difficult to define this error precisely, as it is not possible to correlate the interpretation discussed above systematically with the chemical analyses for a great number of bore-holes.

It is obvious that the method described above may be applied in prospecting for uranium ores.

4. Physical basis of neutron-gamma logging in potassium prospecting

By the differences in water content, neutron-gamma well logging allows discrimination between various layers pierced by the borehole. For very compact salt rocks, containing no pores or cracks filled with water, this discrimination may be obtained from the differences in the water-of-crystallization of some of the salt minerals.

The gamma-radiation induced by the neutron capture may be detected with a G-M counter. To make the measurements, the probe is fitted with a neutron source (about 1 c Po + Be) and a suitable lead screen. The distance between the centres of the detector and of the neutron source is called the "length" of the neutron probe.

The range of neutrons in the rock depends on the mineralogical composition of the latter.

There are two main types of potassium minerals in the salt mine of Klodawa carnallite and sylvite. The fact that the first contains water and the second is free of it induced the authors to attempt their discrimination by neutron-gamma logging. On applying this method together with the gamma-ray logging we were able, not only to discern and locate the potassium salt layers, but also to define the kind of mineral contained in them.

It was necessary to consider the influence of the chlorine content of salt rocks on the neutron-gamma logs. On account of the rather high absorption crosssection of this element for slow neutrons, one might suspect that the difference in its concentration in various salts would hinder a proper interpretation of the neutron-gamma logs, but calculation of the migration-length of neutrons in various minerals of the salt rocks showed that their neutron properties are more strongly influenced by the content of water-of-crystallisation than by their chlorine content (Table II). Our measurements proved this conclusion.

TABLE II

MIGRATION LENGTHS OF NEUTRONS OF AN INITIAL ENERGY OF 3 MeV IN SOME SALT ROCK MINERALS AND IN WATER

Kind of Mineral	Chemical Symbol	Migration length (cm)
Rock salt	$\begin{array}{c} NaCl \\ KCl \\ CaSO_4 \\ KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O \\ MgSO_4 \cdot H_2O \\ H_2O \end{array}$	$ \begin{array}{c} 62\\ 106\\ 36\\ 9.4\\ 11.4\\ 7.2 \end{array} $

5. Principles of interpretation of neutron-gamma logs

In neutron-gamma logging we obtain curves showing maxima (positive effects) or minima (negative effects). The change in sign of the effect on passing from a layer poor in hydrogen to a layer rich in this element depends on the length of the probe.

It should be stressed that the amplitude of the neutron-gamma log is strongly affected by the diameter of the borehole. The measured effects are higher the smaller the diameter of the borehole becomes. In addition, when we reduce the diameter of the borehole we see that the positive effect is observed with probes of smaller length than for boreholes of greater diameter. Thus, a probe giving a positive effect in some dry boreholes may give a negative effect in a dry borehole of smaller diameter.

The measurements in the Klodawa salt mine have been made mostly in dry boreholes, although some were partly filled with drilling fluid. The presence of water in the borehole is shown by the increase of the recorded effect in neutron-gamma logs [3] [4].

As in all our neutron-gamma logs, the sign of the effect recorded with a probe 20-25 cm long did not depend on the presence or absence of water in the borehole; we adopted this length of the neutron probe in all further measurements.

The authors have noticed, by comparing the gamma-ray logs with the neutrongamma logs for the same borehole, that there are discrepancies in the anomalies for the two curves. It has been stated that these differences are due to some admixtures of kieserite in the potassium salts. It is thus possible to study in a more detailed manner the mineralogical composition of rocks directly in a borehole by the quantitative interpretation of both these logs.

6. Gamma-gamma logging

In sedimentary rocks composed of light elements, the attenuation of applied gamma-rays depends mainly on the Compton scattering. The Compton scattering cross-section of light materials depends only on density. Thus the intensity of scattered gamma-radiation in light rocks is a function of density. The authors made use of the difference in density of the salt rock (*cf* Table I), and applied the gamma-gamma logging for potassium salt prospecting.

The method employed proved to be useful in differentiating between carnallite and sylvite layers (cf Fig. 4). It proved to be an alternative method to neutrongamma logging in prospecting for potassium salts. A Co^{60} source (10 mc) was used for this purpose.

The carnallite rock, being a mixture of two minerals—carnallite and halite has a density of between 1.60 and 2.17 g/cm³. The average density is a function of the carnallite content. The density of sylvinite is in the range 1.98 to 2.17 g/cm^3 . Fig. 3 shows the theoretical dependence of the density of carnallite and sylvinite rocks on their potassium content. As can be seen, the differences



Theoretical dependence of the density of carnallite and sylvinite rocks on their potassium content

in density are so large that even a qualitative interpretation of the gamma and gamma-gamma logs is sufficient to differentiate these two rocks.

The method of quantitative interpretation of the two logs obtained in a given borehole (gamma and gamma-gamma), may also be applied to estimating the magnesium content of kieserite.



Typical radiation-logging results obtained by the authors

7. Examples of results obtained by radiation logging

Fig. 4 shows a typical example of the results obtained by us. Here are two geological profiles—one obtained from bore-core samples, the other from our measurements. Also shown are diagrams representing the bore-core yield and the average concentration of potassium estimated from the gamma-ray log. In addition we have three curves: a gamma-ray log, a neutron-gamma log (obtained with a probe 20 cm long), and a gamma-gamma log (obtained with a probe 60 cm long).



Fig. 5

Results obtained through potassium salt layers of varying potassium content

A sequence of potassium salt layers with interlayers of rather pure rock-salt is marked here by very distinct anomalies in all three curves. The neutron and the density properties of the potassium salts up to a depth of some 120 m show positive effects both in the neutron-gamma and in the gamma-gamma logs. We interpret these salts as carnallite. The potassium salts deeper than 120 m show no anomalies, neither in neutron-gamma nor in gamma-gamma logs. The mineral present in them contains no water and has almost the same density as rock salt. It should be sylvinite.

Fig. 5 shows another example of results obtained in a borehole through potassium salt layers of varying potassium content. We see here distinct anomalies in both the gamma-ray and neutron-gamma logs. The gamma-gamma curve does not differentiate clearly. This is due to the fact that the carnallite, in this case, contains a proportion of kieserite.

It is easy to see that the kieserite content is less in layers containing carnallite of higher potassium concentration.



Results comparing the chemical and radiation methods of quantitative analyses of potassium

Fig. 6 shows three curves: a gamma-ray and two neutron-gamma logs. The latter were obtained by means of probes 20 cm and 60 cm long. As there was no water in the borehole up to a depth of about 80 m, the effects in both the neutron-gamma logs have the same sign. Beyond that depth the borehole contained drilling fluid, and we see that the effects in that part of the borehole are rather small and their signs are reversed. The gamma log shows a very distinct differentiation between layers. We explain the relatively constant level of the neutron-gamma logs as being due to carnallite containing various proportions of kieserite and halite.

Fig. 6 also compares the results of the quantitative analysis for potassium using the chemical and radiation methods. The results obtained by both methods are in quite good agreement. Some small discrepancies are partly due to difference in the manner of sampling in the two methods.

It should be mentioned here that the geological profiles obtained from the interpretation of radiation logs were proved directly by excavation along some of the boreholes investigated previously by the method described.

REFERENCES

- [1] PRZEWLOCKI, K., KRZUK, J., JURKIEWICZ, L. and OWSIAK, T., Przeglad Geologiczny, 10 (1957) 469.
- [2] PRZEWLOCKI, K., KRZUK, J., JURKIEWICZ, L. and OWSIAK, T., Acta Geophysica Polonica 5 (1957) 283.
- [3] CZUBEK, J., DZIUNIKOWSKI, B., JURKIEWICZ, L., KRZUK, J., NIEWODNICZANSKI, J., OWSIAK, T., PRZEWLOCKI, K. and ZUBER, A., Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, 3 (1958) 83.
- [4] WERNER, Z., Freiberger Forschungshefte (1959) A 114.
 [5] CZUBEK, J. and ZUBER, A., Acta Geophysica Polonica 7 (1959) 41.
- [6] ZUBER, A., "Analysis of the natural radiation log in a borehole by means of model measurements", (unpublished).
- [7] CZUBEK, J., DZIUNIKOWSKI, B., JURKIEWICZ, L., KRZUK, J., NIEWODNICZANSKI, J., PRZEWLOCKI, K., WERNER, Z. and ZUBER, A., "Kompleksowe profilowanie radiometryczne kierunkowych odwiertow kopalnianych za solami potasowymi", Acta Geophysica Polonica 8 (1960) 73.
 [8] HEYMAN, S. C., MINUSHKIN, B. and CERTAINE, J., Nucleonics 2 (1955) 13.
- [9] POLAK, P. S. and RAPAPORT, M. B., Prikladnaya Geofizika 15 (1956).
 [10] BULASHEVITCH, J. P., Izvestia A.N. USSR, Seria geofiz. 3 (1955).

- [11] SHASHKIN, W. L., Atomnaya Energia 2 (1957) 157.
 [12] CZUBEK, J., "Some problems from the theory of interpretation of the gammaray logs", Acta Geophysica Polonica 9 (1961). [13] BIETIECHTIN, A. G., Podstawy mineralogii, Warsaw (1955).
B

RADIOISOTOPES IN METALLURGY AND SOLID-STATE PHYSICS

(Sessions 2 and 3 [Part])

DIFFUSION RATES IN THE REGION CLOSE TO THE FREE SURFACE OF A METAL

L. W. BARR, D. A. BLACKBURN AND A. F. BROWN Solid State Laboratory, University of Edinburgh United Kingdom

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Diffusion rates in the region close to the free surface of a metal. Chemical sectioning methods are developed by which sections down to 1 μ m thick can be removed from the surface of copper single crystals. By these means diffusion coefficients are obtained using diffusion depths of only 10—15 μ m. The accuracy is comparable with that achieved by mechanical sectioning methods using diffusion depths of the order of 1 mm.

Using these techniques, the diffusion temperature curve for antimony in copper is extended down to 540° C.

A comparison of the results with those obtained by mechanical sectioning shows that the diffusion coefficient obtained from the small diffusion depths at the lower temperatures is significantly lower than that obtained using conventional diffusion depths. Hence it is suggested that the region of a metal near a free surface is deficient in vacancies.

Vitesses de diffusion dans la zone proche de la surface libre d'un métal. Les auteurs ont mis au point des méthodes de sectionnement chimique permettant d'enlever aux monocristaux de cuivre des sections très minces n'ayant qu'une épaisseur de 1μ . Par ce moyen, ils ont déterminé des coefficients de diffusion en utilisant des profondeurs ne dépassant pas 10 à 15 μ . La précision est comparable à celle des méthodes de sectionnement mécanique qui utilisent des profondeurs de l'ordre de 1 mm.

Ces techniques ont permis d'étendre la courbe qui exprime le coefficient de diffusion de l'antimoine dans le cuivre en fonction de la température, vers les températures inférieures jusqu'à 550° C.

La comparaison des résultats avec ceux du sectionnement mécanique montre que le coefficient de diffusion que l'on obtient en utilisant de faibles profondeurs aux températures inférieures est sensiblement moins élevé que celui que l'on obtient en utilisant les profondeurs de diffusion classiques. Les auteurs du mémoire émettent donc l'hypothèse que la zone d'un métal proche de la surface libre possède relativement moins de lacunes que les parties plus profondes.

Скорости диффузии вблизи свободной поверхности металла. Были разработаны химические методы разобщения, позволяющие снимать с поверхности слой единичных медных кристаллов до 1 микрона толщиной. Этим способом были получены коэффициенты диффузии при глубине в 10—15 микронов. Точность сопоставима с точностью, получаемой механическими методами разобщения при диффузии на глубину порядка 1 мм.

Использование этих методов позволило продолжить до 550° С кривую диффузии сурьмы в меди в зависимости от температуры.

Сопоставление этих результатов с результатами, полученными с помощью механического разобщения, показывает, что коэффициент диффузии, полученный при более низких температурах для малых глубин диффузии, значительно ниже, чем коэффициент, получаемый для обычных глубин диффузии. Из этого делается вывод, что в близкой к свободной поверхности металла зоне отсутствуют вакансии. Velocidades de difusión en la zona próxima a la superficie libre de un metal. Se han ideado métodos químicos de seccionamiento que permiten separar secciones de hasta $l\mu$ de espesor de la superficie de monocristales de cobre. Por este procedimiento se han podido determinar coeficientes de difusión para profundidades de tan sólo 10 a 15μ . La exactitud es comparable a la lograda con métodos mecánicos de seccionamiento, en que se utilizan profundidades de difusión del orden de 1 mm.

Estos procedimientos han permitido ampliar hasta 550°C la curva de difusión/ temperatura del antimonio en el cobre.

Si estos resultados se comparan con los obtenidos por los métodos mecánicos de seccionamiento, puede observarse que el coefficiente de difusión correspondiente a pequeñas profundidades y a bajas temperaturas es sensiblemente inferior al obtenido para profundidades corrientes. Por ello, cabe suponer que en la zona de un metal próximo a la superficie libre el número de huecos es inferior al normal.

Introduction

We have been attempting to observe whether there is a change of diffusivity when a metal specimen is subjected to mechanical plastic strain during the period of diffusion anneal. If we assume that the mechanism of diffusion is an exchange of atoms with vacancies, then any such change of diffusivity must occur because the concentration of vacancies is changed by the atom movements associated with plastic strain. Since on this assumption the diffusivity is proportional to the number of vacancies, the best conditions for observing a change of D will be obtained if the number of thermal vacancies is kept as low as possible and the number of strain-produced vacancies is as large as possible. The former condition requires that the temperature of the diffusion anneal be as low as possible. The latter condition requires that the strain rate be as large as possible. It will be desirable to use single crystals in order to avoid the complications associated with grain-boundary diffusion and to deform them in uniaxial tension to avoid recrystallization.

Now a large strain rate can only be maintained for a short time, since the total plastic strain which can be given to a specimen is limited. For example, if we confine ourselves to monocrystalline specimens deformed in tension, a reasonable maximum value of total strain is 10%. Diffusion anneals of duration less than a few hours are not practicable because of the difficulty of allowing for the time taken to reach the diffusion temperature (complicated in the case of diffusion under strain by the necessity to know at which times to start and stop the straining device). Thus the maximum strain rate which can be maintained is $\sim 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$.

The temperature of the diffusion anneal must be high enough for the vacancies to be mobile but not so high that the mechanically produced vacancies are swamped by the thermally produced vacancies. For copper, suitable temperatures are likely to be under 600° C.

At such temperatures, $D \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ cm²/sec and since $t \sim 10^4 - 10^5$ sec, $\sqrt{Dt} \sim 10 - 100 \,\mu$ m with the certainty that the more interesting results will be obtained at the lower temperatures and higher strain rates, viz. under conditions such that $\sqrt{Dt} \sim 10 \,\mu$ m.

Strains larger than 10% can be obtained in compression or in torsion, but these forms of deformation invariably lead to recrystallization: the new grain

boundaries then complicate the problem by creating additional sites at which vacancies may be trapped and by creating easy paths for diffusion.

We are thus faced with the problem of measuring accurate values of the diffusivity using mean diffusion depths of the order of only $10 \,\mu\text{m}$. Rough values such as can be obtained by autoradiography are not sufficient, since preliminary results indicate that any change of D with strain or strain rate will be small.

The most reliable techniques for the measurement of diffusion coefficients are all based on sectioning methods: successive slices are machined off parallel to the diffusion interface, the thickness of each slice is checked by weighing and its activity measured by counting. To obtain diffusion coefficients with $\pm 5\%$ accuracy about ten slices are required, and since it is not practicable to machine off accurately parallel slices of soft metal with thicknesses less than about 20 μ m, it is clear that the minimum mean-diffusion-depth (\sqrt{Dt}) which can be used is about 100 μ m. The sectioning methods can however be modified, at least in the case of copper, by the use of chemical means for removal of the sections.

Experimental

CHEMICAL SECTIONING OF COPPER

Chemical polishes recommended by TEGART [1] for copper consist of varying proportions of phosphoric, nitric and acetic acids. We find that a successful bath consists of:

Concentrated nitric acid:	l part	
Concentrated orthophosph	oric acid: 1 part	
Glacial acetic acid:	1 part	

At this concentration and used at $60-70^{\circ}$ C, this polishing bath removes $20-30\mu$ m from the surface of a copper specimen in about 10 sec. If the copper surface is reasonably planar, a mirror finish is obtained all over the surface. If the bath described above is diluted with an equal volume of water, the thickness of the layer removed in 10 sec at $60-70^{\circ}$ C is about 3μ m. We find moreover that once a mirror finish has been obtained on the face of a monocrystalline block of copper the $3-\mu$ m slices remain accurately parallel to the face for at least the 10 sections needed to determine a diffusion coefficient.

The amount of copper in a sample is conveniently determined by an absorptiometric method using hydrochloric acid as colouring agent. The activity of each is determined by counting, e.g. in a liquid counter.

DIFFUSION OF ANTIMONY IN COPPER

We have used the chemical sectioning method to measure a few points at the low-temperature ($< 600^{\circ}$ C) end of the diffusivity/temperature curve for antimony diffusing into copper and also a few values of the same diffusivity in specimens subjected to constant-rate extension during the diffusion anneal.

Details of the method

Single crystals of 99.99%-pure electrolytic copper were grown by the Bridgman method in the form of flat bars 0.9 cm wide $\times 0.3$ cm thick. To make specimens for the static experiments (i.e. those not involving plastic strain) the crystals

were mounted in paraffin wax and cut into convenient lengths by means of a high-speed water-cooled carborundum wheel. The faces were then chemically polished by means of the bath described above at full strength. After washing and degreasing, the polished surfaces were coated with a layer of antimony approximately 80 Å thick containing Sb¹²⁴ in a specially designed vacuum evaporator [2].

After the antimony evaporation, the crystals were coated with about 100 Å of copper by vacuum evaporation in order to prevent antimony loss from the surface during the anneal.

Specimens for experiments involving plastic extension were prepared in the same way, except that the copper crystals were grown in the shape of ordinary rectangular-cross-section tensile specimens, i.e. with broad (1.6 cm) ends and a narrow (0.65 cm) region 2 cm long in the middle. The orientation of the crystals was such as to produce duplex slip from the beginning of strain, since we believed that slip on intersecting systems would give the best conditions for the creation of excess vacancies or such other defects as may assist diffusion. This condition does not uniquely define a crystal orientation, so it was also arranged that the slip direction should lie in the side face of the specimen, i.e. in a plane parallel to the tension axis and normal to the broad surface. This orientation gives well-defined slip steps on the broad face. It also simplifies the geometry of deformation and the calculation of the correction to the diffusion coefficient which arises from change of specimen shape during the diffusion anneal.

Diffusion anneals for the specimens which were not being simultaneously deformed were carried out in an atmosphere of oxygen-free nitrogen. For the specimens subjected to extension at constant strain rate during the diffusion anneal, the anneal took place in a vacuum of 2×10^{-5} cm Hg.

After the diffusion anneal the extended specimens were cut into lengths in the same way as the static specimens.

The procedure for chemical removal of sections was as follows:

A chemical polishing solution was made up, diluted 1:1 as described above and divided equally among a dozen small beakers which stood on an electric hot-plate maintained at 70° C. The specimen was dipped in the first beaker for about 10 sec, withdrawn, and washed off into the beaker with water. It was then dipped into the second beaker and so on until about 10 sections had been obtained. A control beaker was left containing no copper.

The series of solutions so obtained were then evaporated by means of an infrared lamp till only phosphoric acid was left. No great care is required in this evaporation since phosphoric acid is not evaporated by an infra-red lamp. It is, however, necessary to be sure that all the nitric acid has been evaporated to prevent the formation of the coloured nitrosyl chloride. The residues were made up to 10 ml with concentrated hydrochloric acid.

The absorptiometric measurements were made by means of a spectrophotometer (Unicam SP600) at a wavelength of 920 mµ. Preliminary experiments had shown that, provided the hydrochloric acid was of sufficient strength, the solution of copper in hydrochloric acid obeyed Beer's law with an absorption coefficient of 108.6 cm²/mole at 25° C. The small (< 0.1%) amounts of antimony present had no effect on the calibration. Since the mass and density of copper removed and the surface area of the specimen were known, the thickness of each slice could be calculated. The antimony content was determined by measuring the activity of solutions of polishing residues in hydrochloric acid in a liquid counter.

Accuracy

Besides the usual sources of error to be expected in diffusion data obtained by mechanical sectioning methods, the chemical sectioning method has other uncertainties. We believe that the spectrophotometric measurement of copper concentration is accurate to $\pm 1\%$ and the density of the copper is believed also to be known to $\pm 1\%$; however, the area of the flat face of the specimen is uncertain by about $\pm 3\%$. In addition, the chemical sectioning is not confined to a flat surface where the diffusion is normal to the surface but includes small regions at the edges where the concentration of antimony is increased because of diffusion from two perpendicular directions. If these regions are taken to be of the same width as the mean diffusion depth ($\sim 10 \,\mu$ m) then the uncertainty in the area of a 2-cm² specimen is $\pm 1\%$.

Taking all these into account as well as the usual errors, we believe that our values of the diffusion coefficients are reliable to $\pm 12\%$.

Results

Some typical plots of the logarithm of specific activity against square of penetration distance are shown in Figs. 1, 2 and 3. It will be noted that the linearity of the experimental points is much better for the specimen subjected to strain





(Fig. 3) than for the static specimens (Figs. 1 and 2). This result was consistently found and we believe that it is because the vacuum anneal of monocrystalline specimens retains a surface finish specially favourable to uniform chemical attack, whereas the anneal in nitrogen develops a thermal etch structure on the surface [3], which is not so suitable for fine chemical polishing.

From these and similar plots of log activity against square of penetration distance, diffusion coefficients were computed in the usual way and the usual corrections applied for lattice expansion and for the time taken to reach the annealing temperature. In the case of the specimens extended during the diffusion anneal, a special correction was required to allow for the change of dimensions of the specimen resulting from the extension. That is, in the one-dimensional diffusion equation $\partial c/\partial t = D (\partial^2 c/\partial x^2)$, x is now a function of time. The solution of such an equation in the general case [4] is complex, but for the simple strain



Temperature variation of the diffusion coefficient of antimony in copper

conditions used in our experiments the corrected value of the diffusion coefficient D is obtained from the value D' obtained from the gradient of lines such as that in Fig. 3 by the simple relation $D = D' (1 - \varepsilon)^{-1}$, where ε is the longitudinal strain.

Fig. 4 sums up the results on the copper-antimony system. The solid line is the diffusivity/temperature relation determined by conventional methods of mechanical sectioning and corresponds to $D = 0.43 \exp(-42000/RT)$ [5].

The black dot at 600° C corresponds to the lowest temperature at which D for this system was determined by mechanical sectioning; hence the solid line to the left of this point is extrapolated.

THE EFFECT OF STRAIN ON DIFFUSION

The position relative to the solid line of points on Fig. 4 which correspond to diffusion under strain (triangles) show that we have failed to produce any evidence for the enhancement of diffusivity by the action of plastic strain during the diffusion anneal. Only one of the points (Δ^1) shows even a small increase (by a factor of 2.5), and we believe that this increase can be entirely accounted for by the fact that in this specimen the concentration of Sb was too high.

This negative result for the enhancement of diffusivity with strain in the Cu-Sb system is in agreement with INMAN [6] who used polycrystalline-tapered specimens deformed in creep at 652 and 805° C at strain rates from 10^{-8} to 5×10^{-7} sec⁻¹. It is also in agreement with experiments on self-diffusion of silver single crystals deformed in tension and compression and reported by DARBY *et al.* [7]. It is in complete disagreement with experiments by FORESTIERI and GRIFALCO [8], who examined silver polycrystals deformed in compression, and with LEE and MADDIN [9], who deformed silver single crystals in torsion using total strains of up to 0.91. Both groups [8] [9] reported enhancement of D by factors of up to 15 at strain rates and temperatures similar to ours.

Now, in our experiments the specimens were single crystals deformed in uniaxial tension; no recrystallization occurred. In the experiments of DARBY *et al.* [7], in which a negative result was also obtained, the specimens were single crystals deformed in tension and compression; most of the specimens recrystallized during the anneal. The groups which obtained positive results used either polycrystalline specimens [8] or single crystals deformed in a complex stress system [9]. INMAN [6] also used polycrystals, but his strain rates were probably too low to give a measureable effect.

If therefore appears that complex stress systems are essential for strain-enhanced diffusion.

DIFFUSION CLOSE TO A FREE SURFACE

If then we accept the result that the effect of uniaxial plastic extension on diffusivity is small, we can look at the points of Fig. 4 (triangles and open circles) as a whole: All these points relate to measurements of diffusion in the 10–20 μ m immediately under the free surface and all fall low in the temperature range below 600° C. Now, if it is assumed that diffusion is a vacancy mechanism, a low diffusion coefficient implies a low concentration of vacancies. Such a low concentration in the region immediately below a free surface could be explained if the vacancies were generated in the interior of the metal and were collected by the surface, producing some change in surface topography. It is known that surface changes take place in the process of approach to equilibrium known as thermal

etching [3]. The kinetics of thermal etching of copper are not known to us, but it is known that complete thermal-etch structures are developed on silver at 500° C in times of the order of 0.5 d [3]. If similar rates apply to copper, then it can be qualitatively explained why diffusivities in the surface region fall off at temperatures below 600° C, for at these low temperatures the time required to reach surface equilibrium is greater than the time of our diffusion anneal. Only when equilibrium is reached will the surface cease to act as a collector of vacancies.

The depth d of the surface zone thus temporarily depleted of vacancies will be of the order of $a\sqrt{n}$, where a is the lattice spacing and n is the number of jumps made by a vacancy in its lifetime. Since $n \sim 10^8 - 10^{10}$, $d \sim 3 - 30 \,\mu\text{m}$.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has received financial assistance from the United Kingdom Atomic Energy Authority.

REFERENCES

- TEGART, W. J. McG., The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals. Pergamon Press, London (1956).
 BARR, L. W. and BLACKBURN, D. A., J. Sci. Instruments 36 (1959) 197.
- [3] CHALMERS, B., KING, R. and SHUTTLEWORTH, R., Proc. Roy. Soc. A 193
- (1948) 465.
- [4] FARA, H. and BALLUFFI, R. W., J. Appl. Phys. 29 (1958) 1133.
 [5] INMAN, M. C. and BARR, L. W., Acta. Met. 8 (1960) 112.
 [6] INMAN, M. C., "Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys." The
- Institute of Metals, London (1958) 227.
 [7] DARBY, J. B. Jr., TOMIZUKA, C. T. and BALLUFFI, R. W., Bull. Am. Phys. Soc. 3 (1958) 124; also ASTIA AD 158363 (July 1958).
- [8] FORESTIERI, A. F. and GIRIFALCO, L. A., J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 99.
- [9] LEE, C. H. and MADDIN, R., Trans. AIME 215 (1959) 397.

(This paper and the following one were discussed together; for discussion, see p. 156)

DIFFUSION IN MOVING GRAIN-BOUNDARIES

D. A. BŁACKBURN AND A. F. BROWN Solid State Laboratory, University of Edinburgh, Edinburgh United Kingdom

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Diffusion in moving grain-boundaries. Bicrystals of copper have been sheared along the common boundary at rates of $0.06-0.3 \,\mu$ m/h at temperatures around 725° C. Penetration of Ag¹¹⁰ into static boundaries and boundaries moving in this way was studied by autoradiography.

For both moving and static boundaries good agreement is obtained with Fisher's formula. The ratio of the diffusivities in the grain boundary and the bulk crystal (D'/D) is about 10⁶. For the boundaries studied D'/D appears to increase slightly with total shear and with shear rate, but only by a factor of not more than two over the ranges investigated.

Diffusion aux joints de grains en mouvement. Des bicristaux de cuivre ont été sectionnés le long du joint commun à raison de 00,6 à 0,3 μ par heure, à des températures d'environ 725° C. La pénétration de l'argent-110 aux joints fixes et aux joints en mouvement a été étudiée par autoradiographie.

Pour les joints en mouvement et pour les joints fixes, les auteurs ont obtenu des résultats qui concordent avec la formule de Fisher. Le coefficient d'autodiffusion intergranulaire et massique (D'/D) est d'environ 10⁶. Pour les joints étudiés, le rapport D'/D semble augmenter légèrement avec le sectionnement total et la vitesse de sectionnement, mais sans doubler pour les valeurs considérées.

Диффузия на перемещающихся граничных поверхностях зерен. Спаренные кристаллы меди перемещались вдоль общей граничной поверхности со скоростью в 0,06—0,3 µ/ч при температурах около 725° С. При помощи авторадиографии было изучено проникновение Ag¹¹⁰ в неподвижные и в перемещаемые граничные поверхности.

Как для перемещающихся, так и для неподвижных граничных поверхностей было получено хорошее совпадение с формулой Фишера. Отношение коэффициентов диффузии на граничной поверхности зерна и коэффициента диффузии в массе кристалла (D'/D) порядка 10^6 . Для исследованных граничных поверхностей $D'/D-10^6$, оказывается, что D'/D слегка возрастает по мере увеличения общего сдвига и его скорости, но на протяжении обследованного интервала это соотношение не увеличивалось больше чем в два раза.

Difusión de los límites intergranulares en movimiento. Los autores han cizallado bicristales de cobre a lo largo de su límite común a velocidades de $0,06-0,3 \mu/h$ y a temperaturas del orden de los 725° C, a fin de estudiar por autorradiografía la penetración del ¹¹⁰Ag wen los límites estacionarios y en los límites en movimiento.

Los resultados obtenidos para ambos tipos de límites concuerdan satisfactoriamente con la fórmula de Fisher. La razón D'/D entre los coeficientes de difusión en los límites intergranulares y en la masa del cristal es del orden de 10⁶. En el caso de los límites estudiados, este cociente parece crecer ligeramente con el esfuerzo total y con la velocidad de cizallamiento, pero el aumento no supera el 100% en los intervalos estudiados.

Introduction

It is generally accepted that diffusion in solids proceeds by the interchange of atoms with crystal defects. It is also accepted that plastic deformation of crystalline solids involves the creation and movement of the same lattice defects. It is therefore of interest to see whether the one process affects the other, and in particular whether the defects created during plastic-deformation change diffusion rates.

If we assume, for the moment, that the only process operative in diffusion is the exchange of atoms with vacant lattice sites (point defects) then the diffusivity (D) is proportional to the number (N_v) of vacancies. The equilibrium concentration of vacancies in a given lattice is a function of temperature only, but it is believed that additional vacancies are created by the processes of plastic deformation at a rate which depends on the strain rate. Thus D may be expected to be increased by plastic deformation. However, the lifetime of vacancies is short (≤ 1 sec), so that the excess concentration can only be maintained as long as the deformation is continued. On this model, therefore, if values of D enhanced by plastic deformation are to be observed, it is necessary that the deformation should take place throughout the diffusion anneal.

Now, experiments designed to measure a change of D in specimens subjected to plastic deformation during the diffusion anneal have led to conflicting results: LEE and MADDIN [1] deformed single crystals of silver in torsion and obtained enhancement of D by factors of up to 100. Similar results were obtained by FORES-TIERI and GIRIFALCO [2], who deformed silver polycrystals in compression. Contrary results were reported by groups who deformed their metals under more nearly uniaxial conditions. Thus DARBY *et al.* [3] measured D in single crystals of silver deformed in tension and compression and BARR *et al.* [4] measured diffusion of antimony in copper single crystals undergoing slow uniaxial extension.

In general these experiments suggest that enhancement of diffusivity by simultaneous plastic strain requires complex stress systems. Now, complex stress systems give specially favourable conditions for the creation of excess vacancies, but it is difficult to believe that supersaturation of vacancies as large as ten or a hundred times equilibrium are possible, since BALUFFI [5] has shown that supersaturations of only a few per cent lead to the formation of porosities. The inference is that enhanced diffusion coefficients are observed, not because excess vacancies are created by plastic deformation, but because the same processes create easy paths for diffusion. Such easy paths are line and sheet defects, dislocation cores and new grain-boundaries, the diffusivities along which are known [6] to be some 10^6 times greater than the diffusivity in the bulk material.

On the other hand dislocations and grain boundaries have much longer lives than vacancies and would be expected to be effective in increasing D long after the deformation had stopped. Now, such measurements as have been made of diffusion in heavily deformed specimens, where the deformation has been done before the diffusion anneal, give sometimes enhancement, sometimes reduction, of diffusion [7]. It is therefore interesting to see whether the actual movement of line and sheet defects during deformation has any effect on D.

The defect most easily prepared under controlled conditions is the bicrystal boundary; moreover bicrystals can be deformed under conditions which approximate to pure shear along the common boundary. We have therefore attempted to compare diffusion rates down moving grain-boundaries with diffusion rates down static grain-boundaries.

Theory

In FISHER's analysis of grain-boundary diffusion [8], the grain boundary is thought of as a narrow slot of width w ($w \sim 3$ atoms) down which material diffuses with diffusivity D'. The material diffusing down the boundary slot diffuses out into the bulk of the metal with diffusivity D, where D is the ordinary bulk-diffusion coefficient of the metal and $D' \gg D$ ($D'/D \sim 10^6$). If a thin layer of radioactive material is plated on to the surface of a bicrystal, as shown in Fig. 1, and if the



Fig. 1 Model for grain-boundary diffusion used by FISHER [8]

surface is taken to be impermeable except where the grain boundary intersects it, then FISHER'S solution for the concentration c(x, y, t) radioactive material at the point (x, y) at time t is

$$c = \exp\left\{-\frac{y\left(\frac{2}{w\sqrt{\pi Dt} (D'/D)}\right)^{1/2}\right\} \operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$
(1)

Thus a plot of $\log c$ against depth below the free surface should give a straight line, the slope of which is

$$\frac{2^{1/2}}{\left(w\left(D'/D\right)\sqrt{\pi Dt}\right)^{1/2}}.$$
 (2)

In actual practice the free surface is nowhere impermeable and the distribution in Eq. (1) above is superposed on another given by an equation of the form $c' = \alpha' \exp(-\frac{y^2/4Dt}{})$, which is due to bulk diffusion from the surface inwards. In the Fisher treatment it is assumed that one does not affect the other.

Thus in a real case of a crystal boundary, the logarithm of the concentration of radioactive material will be expected to vary as the square of the penetration depth for a distance of the order of \sqrt{Dt} from the surface. At greater distances from the surface the logarithm of the concentration will vary as the depth directly.

The effect of movement on the boundary during the diffusion anneal may be to alter the quantity wD'/D or it may be that some process other than pure diffusion may be superposed on the random atom movements. In this case a linear dependence of $\log c$ on the penetration may not be found. If in fact the linear dependence is established, then the measured quantity wD'/D will be a direct measure of changes of the relative rates of grain boundary and bulk diffusion, since the grain-boundary-damping experiments of K $\hat{\mathbf{E}}$ [9] show that w is very nearly constant in grain-boundary movements at reasonable temperatures.

Experimental

PREPARATION OF BICRYSTALS

Long copper bicrystals 3 mm thick and 15 mm wide were grown by the Brigdman method. The bicrystal boundary was arranged to be a plane parallel to the thickness and bisecting the 15-mm-wide face. The orientations of the two crystals were determined by seeding and were as follows: one common [100] direction was parallel to the length; this direction was also the direction of slide. Another [100] direction was set at 22.5° to the normal to the 15-mm-wide face in one of the crystals, and at 22.5° on the other side of the normal in the other crystal.

After the bicrystals had been grown, the orientations were checked by an optical method and the long bicrystals cut up into 12-mm lengths by means of a water-cooled carborundum wheel.

The 15×12 -mm faces of the resulting $15 \times 12 \times 3$ -mm bicrystals were polished chemically and coated with a 100-Å evaporated layer of silver containing Ag¹¹⁰. The silver layer was then covered with about 100 Å of copper to prevent possible loss of silver during the diffusion anneal.



Fig. 2 The Straining Machine. (a) Elevation, (b) Plan.

The apparatus for sliding the grains over each other is shown schematically in Fig. 2. The specimen is gripped in two chucks, one fixed to each grain: one of the chucks is fixed, the other can be moved in a direction parallel to the grain boundary at rates of $0.06-0.3\mu$ m/hr. The diffusion anneal and simultaneous deformation take place in an atmosphere of nitrogen or hydrogen at a pressure of two atmospheres and at temperatures in the range 550-800° C. The temperature has to be raised very slowly in order to avoid differential expansion of the parts of the straining machine and consequent uncontrolled deformation of the specimen. Another bicrystal of the same orientation is annealed beside the actual specimen but is not deformed.

Diffusion anneals lasted 4—12 days, after which the specimen and dummy were sectioned perpendicularly to the common [100] direction by means of the carborundum slitting wheel. The specimens were then mounted in Araldite casting resin with their common [100] faces parallel to the face of the mount and polished with diamond paste. All specimens were examined microscopically for grainboundary voids; in the few cases where these were observed, the fraction of boundary length occupied by voids was measured. About two-thirds showed signs of recrystallization in the boundary region. These were rejected.

AUTORADIOGRAPHIC TECHNIQUE

The distribution of Ag¹¹⁰ was analysed by means of a dry autoradiographic technique. Two layers of stripped Kodak AR 50 emulsion were laid on the specimen, emulsion-sides downwards, and covered with two layers of polythene sheet. This assembly was then placed in a vacuum cassette consisting of an airtight brass can with one end closed by a sheet of rubber. With atmospheric pressure in the cassette the distance between the rubber sheet and the top layer of polythene was about 1.5 cm. When the pressure in the can was reduced, the rubber stretched and made first contact with the centre of the specimen. On further reduction of pressure, the area of contact spread radially until the whole emulsion was uniformly pressed against the specimen. This device effectively avoided wrinkling of the emulsions; the polythene sheets served to prevent the rubber stretching the emulsion since the sheets slid freely over each other.

After exposure the emulsion layers were gripped by their edges in Perspex holders, processed in the usual way, floated on to glass slides and allowed to dry. The expansion of the emulsion during processing was calculated from measurements of the distance between radioactive ink reference-lines on the specimen surface and on the processed emulsions. It was found that, provided the emulsions were carefully handled, expansion was constant to 1% at different points of the same emulsion and in all directions. This accuracy is adequate for the present work. As compared with the more usual technique, where the emulsion is mounted wet and processed in contact with the specimen, the technique described here has the advantages that no protective layer is necessary between specimen and emulsion and that a slight increase in speed is obtained by keeping the emulsions dry. The disadvantages, that registry with the specimen is lost and that expansion of the emulsion occurs, are not important in this work since the grain-boundary radioactivity pattern and the pattern of radioactive-ink lines were easily identifiable and, as shown above, the expansion is easily allowed for.

Visually the autoradiographs showed parallel dense lines corresponding to the activated surfaces. Perpendicular to these lines were black V-shaped regions of blackening corresponding to grain-boundary penetration.

INTERPRETATION OF THE AUTORADIOGRAPHS

End-point methods have commonly been used [10] [11] to interpret autoradiographs of grain-boundary diffusion. We did not, however, wish to rely on this method for these experiments, since we did not know whether diffusion along moving grain-boundaries followed an ordinary diffusion law: there might, for example, have been some bulk transport of material down the boundary. We therefore set out to determine the complete curve of concentration of radioactive material against depth. The autoradiographs were analysed by means of a Joyce Loebl recording microdensitometer which directly compares the photographic density with a calibrated optical-density wedge. Analysing traces were taken down the grain boundary V's on both strained and unstrained specimens. Further traces were taken at points remote from the V's with the idea of checking the bulk diffusion. The minimum useful slit-width was calculated to be 15-20 µm. The slit length was conveniently set at about $4\sqrt{Dt}$, since this was the visual width of the base of the V. In fact the slit length is not critical, since most of the signal comes from the region close to the grain boundary, but it should not be too long or the boundary signal will be swamped by random signals from the background.

The assumption that photographic density is proportional to exposure in the range used (0-0.5 above background) appears to be justified, since a series of autoradiographs of the same specimen but using different exposures all gave the same results. Thus the density traces could be used as reasonable approximations to the curve of mean tracer concentration against depth and the readings directly substituted in Eqs. (1) and (2) above.

We also tried the method of double autoradiography described by FORESTIERI et al. [2]. This method compensates for the X-ray background by subtracting the density in the outer of the two autoradiographic films from that in the inner one. The method appears to be a good one but, with the very thin stripped emulsions which we used, the difference in density between the two autoradiographs was too small. The results achieved by this method in fact turned out to be consistent with those obtained with single autoradiographs, but the scatter of points was much greater.

RESULTS OF THE ANALYSIS: GRAIN BOUNDARY AND BULK DIFFUSION

Some plots of log relative concentration against penetration are shown in Figs. 3 and 4. In Fig. 3 (567° C), the linear portion, which corresponds to grainboundary diffusion (equation 1) is clearly visible; the square-law part, which corresponds to bulk diffusion, is only represented by a few points. In Fig. 4 (731° C) the bulk-diffusion region extends to 100 µm and the grain-boundary region is less clearly marked. Fig. 5, which corresponds to an intermediate (623° C) temperature, is a plot of the same variables as in Figs. 3 and 4 but on a double logarithmic scale; here the slopes of the lines show clearly the regions corresponding to the bulk diffusion: $c' = \alpha' \exp(-\frac{y^2}{4Dt})$ and to the grain-boundary diffusion: $c = \alpha \exp(-\frac{y}{t}(D'/D))$.

It would have been satisfying and a useful check to have been able to measure D from the square-law parts of these and similar plots of log (concentration) against penetration. In particular we would have liked to have been able to obtain values of D from such curves taken from parts of the autoradiographs remote from the V's. However, only at the highest temperature did we obtain good agree-



Graph of log relative concentration against depth for an unstrained specimen at low temperature. $T=567.5^{\circ}$ C, $t=9.51\times10^{5}$ sec.



Graph of log relative concentration against depth at high temperature showing effect of straining. $T=731^{\circ}$ C, $t=3.4\times10^{5}$ sec., slide distance=28 μ m.

ment with the values of D for the Cu-Ag system obtained by MERCER [12] using sectioning techniques. The reason for this is that the emulsion can only cope with values of d log c/dy less than a limiting value which can be estimated as follows: At 794° C the value of D calculated from our data is approximately in agreement with MERCER [12]. At 731° C our value of D is 80% too high. Thus the

TABLE I

1	2	.3	4	5	6	7	89	10	11	12	13
Annealing Temp. T (°C)	Annealing time t (sec)	Expected Diffusion Coeff. DE (cm ² sec ⁻¹)	Measured Diffusion Coeff. D_m (cm ² sec ⁻¹)	$\sqrt{D \mathrm{E} t}$ (µ m)	Surface*		$\left \sqrt{\frac{w}{2} \frac{D'}{D_{\rm E}}} \sqrt{\frac{D}{\pi} D_{\rm E} t} \right _{(\mu \ \rm m)}$	$D' D{ m E}$	Grain- Boundary Diffusion Coeff. D' (cm ² sec ⁻¹)	Slide Distance (µ m)	Fractional Void Length
					,	111		10.9	0.410-7	17	
	9.51×10^{3}				1	111	90	18.3 × 10°	8.4 × 10 ^{-,}	17	0
567.5		$4.6 imes 10^{-13}$		7	2	113	89	$17.6 \times 10^{\circ}$	8.1×10^{-7}	Un-	0
					3	116	86	$16.8 imes10^5$	$7.7 imes10^{-7}$	stramed	—
				·							
	$9.97 imes10^5$				2	104	96	$8.7 imes10^5$	$2.2 imes10^{-6}$	-0	0.3
					6	120	83	$6.6 imes10^5$	$1.65 imes10^{-6}$	70	0.9
623		$2.5 imes10^{-12}$		16	3	95	105	$10.5 imes10^{5}$	$2.6 imes10^{-6}$	Un	
-					4	103	97	$8.9 imes10^5$	$2.2 imes10^{-6}$	strained	
								·			
	3.43×10^{5}				2	83	121	$5.7 imes10^5$	$2.45 imes10^{-5}$	28	0.02
731	0.10 / 10	$4.3 imes 10^{-11}$	7.7×10^{-11}	38	-	96	105	3.6×10^{5}	1.55×10^{-5}	Un-	
					*	50	100	5.0 × 10	1.55 × 10	strained	
704	$5.20 imes10^5$	1.6 × 10-10	1.65×10^{-10}	01	6	57	176	$5.0 imes10^5$	$8.0 imes10^{-5}$	48	0
194		1.0 × 10 - 20	1.05 × 10 **	91	4	76	131	$2.8 imes10^5$	$4.5 imes10^{-5}$	Un- strained	—
										Sarchitect	

SUMMARY OF RESULTS

* Surfaces Nos. 1, 2, 5, 6 are on the sheared specimen; Nos. 3, 4 are on the control (static) specimen.

152

maximum slope which the emulsion can resolve must be not less than that which gave our value of D at 794° C. Then

$$\frac{\mathrm{d}\log_{\mathrm{e}} c}{\mathrm{d} (y^2)} = m \,,$$

where m is the slope of the $\log_e c/y^2$ straight line i.e.

$$\frac{\mathrm{d}\,\log_\mathrm{e}\,c}{\mathrm{d}\,y} = 2\,y\,m\,.$$

For the 794° C specimen, $m = 2.15 \times 10^3$ cm⁻² and y may be taken as the penetration corresponding to the last usable point on the log c/y^2 plot for a part of the specimen which did not include the grain boundary, i.e. $y \sim 4\sqrt{Dt} \sim 400 \,\mu\text{m}$ whence:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,\log_{\mathrm{e}}\,c}{\mathrm{d}\,y}\right)_{\mathrm{max}} < 80\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

At 731° C the corresponding slope is 150 cm^{-1} .

In Table I, the measured values of the slopes of the linear parts of the $\log c/y$ curves are given in column 7. Some of these values at the lower temperatures are obviously a little too high, but the consequent error is not likely to exceed a few per cent.

Thus our autoradiographic results cannot be used to find bulk-diffusion coefficients; to do so would require much longer anneals. Since the maximum shear which can be given to a grain boundary is limited, longer anneals would have required smaller strain-rates and this was contrary to the main object of the experiments. For these reasons we have used the expected values of bulk diffusivity (D) given by Mercer in all calculations. These values of D have been called $D_{\rm E}$ in all graphs and tabular matter. MERCER [12] gives

$$D_{\rm E} = 0.846 \exp(-47290/RT) \, {\rm cm^2/sec}$$

for Ag diffusing into Cu.

In studies of bulk diffusion, it is customary to use the mean diffusion depth $2\sqrt{Dt}$ as a parameter which measures the depth to which the variation of concentration can be followed. A corresponding parameter for grain boundary diffusion is [from Eq. (1)]

$$\left(rac{w}{2} rac{D'}{D_{\mathrm{E}}} \sqrt{\pi \, D_{\mathrm{E}} \, t} \,
ight)^{\mathrm{h}/2}$$

This quantity is, of course, the reciprocal of the slope of the linear part of the $\log_e c/y$ curve.

The final values of this slope of the curve were determined by computing from all points at depths between $2\sqrt{D_{\rm E}t}$ and $2\left(\frac{w}{2}\frac{D'}{D_{\rm E}}\sqrt{\pi D_{\rm E}t}\right)^{1/2}$. The computed lines are those drawn on Figs. 3 and 4. In Fig. 5 the distances $2\sqrt{D_{\rm E}t}$ and $2\left(\frac{w}{2}-\frac{D'}{D_{\rm E}}\sqrt{\pi D_{\rm E}t}\right)^{1/2}$ are indicated, and from this figure it is clear that these parameters are approximate measures of, respectively, the length of the square-law part and the distance from the surface to the point where the blackening of the emulsion becomes indistinguishable from the background.



Fig. 5

Graph on double logarithmic scale of log relative concentration against depth for an unstrained specimen at intermediate temperature showing the extents of grain boundary and bulk-diffusion effects. $T=623^{\circ}$ C, $t=9.97 \times 10^{5}$ sec.

Results

Table I summarizes the results for grain-boundary diffusion in all the specimens which have been analysed and which did not recrystallize. In each case the measured quantity is $wD'/D_{\rm E}$ and from this we have calculated $D'/D_{\rm E}$ assuming a grain-boundary width of 3 copper atoms or 7.6×10^{-8} cm and assuming Mercer's values of $D_{\rm E}$.

GRAIN-BOUNDARY DIFFUSION IN UNSTRAINED SPECIMENS

In Fig. 6 log D' is plotted against T^{-1} (° K)⁻¹. From the data for the unstrained specimens (circles) the activation energy for grain-boundary diffusion of Ag into Cu is estimated at 31.7 kcal/mole, that is about 2/3 of the activation energy for bulk diffusion in the same system. This is reasonable according to the following argument (due to GERTSRIKEN [13]).

The activation energy for diffusion, $E_{\rm D}$, is made up of the energies to create a vacancy ($E_{\rm C}$) and to move it ($E_{\rm M}$); i.e., $E_{\rm D} = E_{\rm C} + E_{\rm M}$. For a number of metals, Gertsriken has shown $E_{\rm C} \sim 1/_3 E_{\rm D}$. Now, at a grain boundary $E_{\rm C} = 0$, since the vacancies are already there; hence the activation energy for grain-boundary diffusion $E_{\rm D}'$ is $E_{\rm D}' \sim 2/_3 E_{\rm D}$.

The value of 31.7 kcal/mole that we find for the activation energy of grainboundary diffusion may be compared with the value of 23.8 kcal/mole found by ACHTER *et al.* [14]. The discrepancy may be reconciled if we note that what is really measured in both cases is the difference between the activation energies for lattice and grain-boundary diffusion. This difference is 14.5 kcal/mole according to ACHTER, and this is in acceptable agreement with the 15.6 kcal/mole which we find. The absolute value of the activation energy for grain-boundary diffusion



Fig. 6 Graph log grain-boundary diffusion-coefficient against reciprocal of absolute temperature.

then depends on the value used for the activation energy for lattice diffusion. We think that our value, that given by Mercer, is more reliable than that used by Achter.

DIFFUSION ALONG MOVING GRAIN-BOUNDARIES

The points on Fig. 6 which were obtained from sheared grain-boundaries are shown as crosses. It is clear that the only reliable deductions from this figure are:

- (1) that grain-boundary diffusion in large-angle boundaries sheared at creep rates obeys the same law as grain-boundary diffusion in static boundaries; and
- (2) that in large-angle grain-boundaries, the effect of boundary shear at creep rates on the grain-boundary diffusivity is small; in no case is the enhancement of D'/D greater than 50%.

The points obtained from specimen 23 (623° C) actually show a small reduction of D'/D and it may be significant that micrographic examination of this specimen revealed a large number of pores along the grain boundary of the sheared specimen. For comparison, the pore concentration on the boundaries of the other specimens is recorded in column 13 of Table I.

ACKNOWLEDGEMENT

We wish to thank the United Kingdom Atomic Energy Authority for generous assistance.

REFERENCES

- [1] LEE, C. H. and MADDIN, R., Trans. AIME 215 (1959) 397.
- [2] FORESTIERI, A. F. and GIRIFALCO, L. A., J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 99.
- [3] DARBY, J. E., TOMIZUKA, C. T. and BALUFFI, R. W., Bull. Amer. Phys. Soc. 3 (1958) 124; also ASTIA, AD 158363 (1958).

- [4] BARR, L. W., BLACKBURN, D. A. and BROWN, A. F., These proceedings, p. 137.
- [5] BALUFFI, R. W., Acta Met., 2 (1954) 194.
- [6] DALOFFI, K. W., Acta Met., 2 (1954) 194.
 [6] TURNBULL, D. and HOFFMAN, R. E., Acta Met. 2 (1954) 419.
 [7] PRESNYAKOV, A. A., Zhur. Tekhn. Fiziki 27 (1957) 575; BOKSHTEIN, S. Z., GUDKOVA, T. I., ZHUKHOVITSKY, A. A. i KISHKIN, S. T., Doklady Akad. Nauk SSSR 121 (1958) 1015.
 [8] FISHER, J. C., J. Appl. Phys. 22 (1951) 74.

- [8] FISHER, J. C., J. Appl. Phys. 22 (1951) 74.
 [9] KÊ, T. S., J. Appl. Phys. 20 (1949) 274.
 [10] ACHTER, M. R. and SMOLUCHOWSKI, R., J. Appl. Phys. 22 (1951) 1260.
 [11] YUKAWA, S. and SINNOTT, M. J., Trans. AIME 203 (1955) 996.
 [12] MERCER, L., Thesis, Leeds University (1955). The value for D is almost the same as that given by C. T. TOMIZUKA and quoted by D. LAZARUS in Solid State Physics, 10 Academic Press, New York and London (1960) 117.
 [13] GERTSRIKEN, S. D., Fizika Metallov i Metallovedenie 2 (1956) 378; see also comment on this paper by ARKHAROV, V. 1., ibid p. 379.
 [14] ACHTER, M. R. and SMOLUCHOWSKI, R., The Physics of Powder Metallurgy, McGraw Hill New York (1951) 77
- McGraw Hill, New York (1951) 77.

DISCUSSION

D. Lazarus (United States of America), referring to the first paper*, asked whether the fact that impurity-diffusion rather than self-diffusion had been measured had any bearing on the fact that no dependence of the diffusion rate on plastic deformation had been noted. In the case of impurity diffusion, it was possible that the tracer was preferentially segregated near grain boundaries at the outset, and was thus already in a highly disordered region which was not appreciably altered by subsequent plastic deformation.

A. F. Brown said that all the experiments had been made on good single crystals; none of the specimens had recrystallized under extension. It would, however, be better to study self-diffusion systems.

B. Verkerk (Netherlands), referring to the second paper, said that the paper showed that good results had been obtained with the chemical sectioning method. In his opinion, however, there was an important limitation to the applicability of that method. It would only work in cases where the diffusing element was less noble than the matrix element, because of possible plating-out effects.

A. F. Brown said that the concentrations of the impurity element (antimony) in the matrix (copper) did not exceed 0.1%. He was, however, grateful for the warning.

M. Inman (United Kingdom) said that the two papers under discussion provided further evidence that plastic strain had no effect upon the rate of diffusion. That was not in agreement with earlier work where the rate had been found to increase by factors of 10 to 100. If diffusion proceeded by vacancy-atom interchange, that entailed vacancy supersaturations of that order, but such values were very unlikely and would lead to strong porosity in the specimens. So far as he knew, such porosity had not been observed. Since increased diffusion rates appeared to occur only with complex stress systems, was it not more reasonable to suppose that the enhanced diffusion was due to an increased dislocation-density?

^{*} BARR, L. W., BLACKBURN, D. A. and BROWN, A. F., Diffusion rates in the region close to the free surface of a metal, These proceedings, p. 137.

A. F. Brown said that until the previous day he would have agreed that the large increases in diffusivity claimed by some workers were probably genuine and were due to short-circuiting by diffusion-path produced by complex stress systems. He had now learned, however, that the Illinois group had observed no change in diffusivity in specimens twisted during the diffusion annealing.

He therefore thought that it would be necessary to examine the techniques carefully for error before trying to fit a theory to the results. Mr. Blackburn's observations on the resolution of the measuring technique in cases where \sqrt{Dt} was small (p. 147) were an example of the kind of re-examination he had in mind.

MASS DEPENDENCE OF INTERMETALLIC DIFFUSION*

D. LAZARUS

Department of Physics, University of Illinois, Urbana, Ill. United States of America

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Mass dependence of intermetallic diffusion. Studies have been undertaken to determine the specific effect of the isotopic mass on the rates of intermetallic diffusion, to test the application of absolute-reaction-rate theory to the diffusion process and the predictions of Bardeen and Herring regarding correlation between tracer and solvent atom jumps. Precision sectioning techniques are employed, using Fe^{55} and Fe^{59} tracers in pure silver and copper monocrystalline specimens. In order to measure the small mass dependence, extreme precision is required in the experiment. Since the two iron isotopes have completely different decay schemes, accurate differential counting can be performed using beryllium and gold absorbers, after a radiochemical separation of the tracers from the host material. Results indicate that the relative rate of diffusion of the two isotopes is considerably less than that expected classically, implying either a departure from equilibrium during the elementary diffusion jump or a strong correlation between solute and solvent atom jumps. The temperature dependence of the effect is also discussed.

Influence de la masse sur la diffusion intermétallique. L'auteur a fait des recherches pour déterminer l'effet spécifique des masses isotopiques sur le taux de diffusion intermétallique, afin de vérifier si la théorie de la vitesse de réaction absolue s'applique au processus de diffusion et si les hypothèses de Bardeen et Herring concernant la corrélation entre les sauts des atomes de l'indicateur isotopique et les sauts des atomes du solvant sont exactes. Il a employé des procédés de sectionnement très précis et il a utilisé comme indicateurs du fer-55 et du fer-59 dans des échantillons monocristallins d'argent et de cuivre purs. Afin de pouvoir mesurer la faible influence de la masse, il faut que l'expérience soit d'une extrême précision. Etant donné que ces deux isotopes du fer présentent des schémas de désintégration totalement différents, il est possible de procéder à un comptage différentiel précis en employant comme absorbant de l'or et du béryllium, après avoir séparé les indicateurs de la matière qui les renferme par des méthodes radiochimiques. Les résultats obtenus indiquent que, pour les deux isotopes, le taux de diffusion relatif est sensiblement inférieur à celui auquel on peut s'attendre en appliquant la méthode classique, ce qui implique qu'il y a soit éloignement par rapport à leur état d'équilibre durant les sauts de diffusion élémentaire. soit une forte corrélation entre les sauts des atomes du soluté et du solvant. L'auteur examine également l'influence de la température sur cet effet.

Зависимость массы интерметаллической диффузии. Были проведены эксперименты для определения специфического эффекта изотопных масс на степень интерметаллической диффузии для того, чтобы проверить применение теории объема абсолютной реакции к процессу диффузии, а также вычисления Бардина и Херринга в отношении корреляции между изотопным индикатором и атомными переходами в растворителе. Применяются методы точных сечений с использованием изотопных индикаторов железа-55 и железа-59

^{*} The experiment described in this report is the doctoral work of J. G. MULLEN, and will be published by him after completion. This work was supported in part by the United States Atomic Energy Commission.

в чистых серебряных и медных однокристаллических образцах. Для измерения небольшой зависимости массы при проведении опыта требуется большая точность. Поскольку оба изотопа железа имеют совершенно различные схемы распада, то точное дифференцированное измерение активности может быть осуществлено с помощью поглотителей из золота и бериллия после радиохимического отделения изотопных индикаторов от основного материала. Результаты показывают, что относительная скорость диффузии двух данных изотопов является значительно меньшей по сравнению с обычно ожидаемой скоростью благодаря или смещению от своего положения равновесия во время переходов в элементарной диффузии или сильной корреляции между атомными переходами растворяемого вещества и растворителя. Также рассматривается зависимость эффекта от температуры.

Influencia de la masa sobre la difusión entre metales. El autor ha realizado estudios para determinar el efecto específico que la masa isotópica ejerce sobre las velocidades de difusión entre metales y poder comprobar la validez de la teoría de la velocidad absoluta de reacción para los procesos de difusión y de las predicciones de Bardeen y Herring respecto de la correlación existente entre el indicador isotópico y los saltos de los átomos del disolvente. Ha recurrido a técnicas de seccionamiento de precisión, empleando como indicadores el hierro-55 y el hierro-59 en muestras monocristalinas de plata y de cobre puros. A fin de poder determinar las ligeras variaciones a que dan lugar las modificaciones de la masa, es menester utilizar métodos experimentales de alta precisión. En vista de que los citados isótopos del hierro se desintegran según esquemas enteramente distintos, es posible efectuar un recuento diferencial muy preciso si se emplean como absorbedores el berilio y el oro después de haber procedido a la separación radioquímica de los trazadores contenidos en el metal que se estudia. Los resultados indican que la velocidad relativa de difusión de ambos isótopos es muy inferior a la calculada aplicando la fórmula clásica; la causa puede ser que el equilibrio no rige durante los saltos observados en la difusión elemental, o que existe una correlación muy marcada entre los saltos de los átomos del soluto y del disolvente. El autor analiza también la influencia ejercida por la temperatura sobre ese efecto.

1. Introduction

It has long been known that the rates of diffusion of various gases, at constant temperature, vary inversely with the square root of the molecular masses, in strict accordance with the kinetic theory of gases. Indeed, this observation provided one of the first experimental confirmations of the kinetic theory. It is also well known that this same relationship holds rigorously for the diffusion of gases through semi-permeable membranes, as evidenced by the prevalent methods used for gaseous separation of uranium isotopes. However, no such simple relationship has been shown to be valid, on either an experimental or theoretical basis, for diffusion in the solid state.

In cases of gaseous diffusion, the theoretical result for the mass-dependence of the diffusivity follows directly from the identification of the average molecular kinetic energy with the temperature. All molecular interactions in gases may be properly represented as two-body elastic collisions; since the migration rate depends only on the mean molecular velocity, which is unchanged by such collisions, the diffusivity must vary as the inverse square-root of the molecular mass. In solids, the temperature is identified with the average kinetic energy of vibration of atoms in a fixed lattice, and is not directly related to the diffusional drift velocity of atoms through the lattice. Diffusional motion in solids is assumed to occur through local fluctuations in thermal energy whereby occasional atoms are able to achieve sufficiently large kinetic energies to surmount the potential barriers which confine them to fixed lattice-sites. The diffusivity in solids thus depends not only on the mean lattice temperature, but also strongly on the interatomic potential. The mass-dependence of the diffusivity in solids is therefore intimately related to the detailed mechanism for atomic motion through the lattice.

Consideration of the atomic mechanism for diffusion may be arbitrarily divided into two distinct phases. We may first consider the process by which the diffusing atom gains and loses the kinetic energy required for an elementary jump, and secondly the various possible lattice-configurations which would permit the jump. The first of these problems has been approached from two different viewpoints. The most common treatment is that of the so-called Theory of Absolute Reaction Rates [1]. In this approach, two states of the diffusing atom only are considered, the "ground state" of the atom in its equilibrium lattice-site and the "activated state", where the atom is midway between two adjacent lattice-sites. The transition between the states is considered *a priori* as a reversible process, with the "ground state" and "activated state" (and all intermediate states) being in thermal equilibrium with the lattice. Under these assumptions, all "states" have definable thermodynamic properties (entropy, activation volume, etc.) and the lattice may be considered as an infinite thermal reservoir of phonons. The jump frequency may then be calculated by the methods of equilibrium statistical mechanics, since time averages may be replaced by ensemble averages for "collisions" of the diffusing atoms with the phonons. Mathematically, the model is completely analogous to that for gaseous diffusion, since the detailed interactions assumed are two-body elastic collisions, with phonons playing the role of other moving molecules. Aside from small quantum corrections to take account of the possibility of tunnelling through narrow barriers, the theory predicts that the ratio of the jump frequencies of two chemically identical atoms should vary inversely as the square root of the ratio of the isotopic masses, exactly as in gaseous diffusion.

This general approach, particularly as extended by ZENER [2], has been extremely successful in correlating the results of diffusion measurements in solids. However, there are possible serious objections to this treatment. One of these revolves about the question of the lifetime of the "activated state", which has not been determined experimentally to date. If the lifetime of this configuration is not long compared to the thermal relaxation time of an extensive portion of the lattice, it may not be meaningful to describe such a "state" in terms of equilibrium thermodynamic properties. A second objection to this treatment is that the use of an ensemble average obscures the physical details of the jump process, and specifically does not account for the irreversible nature of the jump.

A second approach which takes irreversibility into account a priori has been attempted by B_{AK} et al. [3]. Using the general theory of irreversible statistical mechanics, these authors have derived the equations for diffusion in a onedimensional system consisting of a one-dimensional lattice and a particle which interacts with the lattice. The particle is assumed to move in a simple potential well and is annihilated when it surmounts the barrier. The solution to the diffusion equation for this irreversible case indicates that the diffusivity should vary inversely as the square, rather than the square-root, of the isotopic mass. The general treatment is, however, highly approximate, since it treats only a onedimensional lattice and presents an extremely unlikely description of the actual diffusion-mechanism by neglecting the motion of more than one atom at a time.

For both the rate-theoretic and irreversible approaches, the predicted massdependence will be reduced by consideration of the motion of other atoms in the neighbourhood of the diffusing atom, and the isotopic mass which appears in the expression for the diffusivity must be replaced by an effective mass.

In addition to the activation process, it is also necessary to account statistically for possible non-random jumps which may be permitted by various diffusion mechanisms [4]. This correlation effect is generally taken account of by calculation, for different mechanisms, of the "correlation factor" f, which appears in the definition of the diffusivity determined for true mass flow:

$$D = \gamma a^2 \nu f. \tag{1}$$

In this equation, γ is a geometrical factor characteristic of the lattice, a is the lattice parameter, ν is the jump-frequency calculated by detailed consideration of the activation process, and f is the probability that the diffusing atom will not return to its original position by a correlated jump. It is easy to see, for example, that the correlation factor f would be identically zero for diffusion by a vacancy mechanism in a one-dimensional lattice, since any atom jump in one direction could only be followed by a jump in the reverse direction. For such completely correlated motion, no mass flow could occur.

For cases of self-diffusion in a pure solid, values of the correlation factor may be calculated numerically [5], since the jump frequencies of the tracer and lattice atoms will be essentially the same, apart from mass effects. The problem is inherently more complicated for impurity diffusion, since different jump frequencies must be assumed for the tracer impurity and the neighbouring host atoms. Recent approaches to this problem have been presented by LIDIARD *et al.* [6] and by MANNING [7]. These investigators have considered only three of the possible jump-frequencies which might be most significant for impurity-diffusion by a vacancy mechanism: $-\nu_1$, the frequency of interchange of the tracer atom with a nearest-neighbour vacancy; ν_2 , the frequency of interchange with the vacancy of the four host atoms which are mutual nearest neighbours of the vacancy and tracer, and ν_3 , the frequency of interchange of all other host atoms with the vacancy. For vacancy-diffusion in a face-centred cubic lattice, the correlation factor is found to be given approximately by

where

$$f = 1/(S+1),$$

$$S = \nu_1/(\nu_2 + 2.575 \ \nu_3).$$
(2)

For a pure interstitial mechanism, the correlation factor would be unity, while for an interstitial cy-mechanism (correlated motion of an interstitial and lattice atom) the value of the correlation factor would be significantly different from that calculated for a vacancy mechanism. A direct measurement of f, therefore, would give valuable information regarding the fundamental diffusion mechanism.

A value for the correlation factor can be deduced by determining precisely the ratio of the diffusivities of two tracers, which differ only in mass, in a common host-lattice, if the intrinsic mass dependence of the tracer jump-frequency v_1 is known. It is readily shown [6] that for two different isotopes, of masses m_a and m_b , of a species α , the correlation factor for that species in a given host-lattice

can be determined from the ratio of the diffusivities of the two isotopes by the relation

$$f_{\alpha} = \frac{D_{\rm b}(\alpha)/D_{\rm a}(\alpha) - 1}{(\mu_d/\mu_b)^n - 1} \tag{3}$$

where the exponent n expresses the intrinsic mass-dependence of the tracer jump frequency. For the reversible model for the activation process discussed earlier, n would have the value 1/2, while for the irreversible model, n would have the value 2. The symbols μ_{a} and μ_{b} represent the effective masses of the tracers, which might be different from the actual masses if appreciable motion of neighbouring atoms is required in the elementary jump.

2. Experimental techniques

(a) GENERAL REQUIREMENTS

The general methods which are useful for measurement of tracer diffusioncoefficients have been recently reviewed by TOMIZUKA [8]. Experimental results of high precision can be obtained only by strict adherence to the boundary conditions imposed by the solution to the diffusion equation. In particular, this necessitates the following experimental techniques:

- (1) Use of tracers of extremely high purity and high specific activity initially deposited in layers which are negligibly thin compared to the diffusion depth;
- (2) Use of single crystalline diffusion specimens of high purity;
- (3) Close control and measurement of the diffusion temperature and time during the diffusion anneal;
- (4) Inhibition of effects due to evaporation of tracer and surface diffusion;
- (5) Precision sectioning of the diffused specimen, with accurate determination of the diffusion distance; and
- (6) Precise counting of the activity in each section.

With proper attention to details of the diffusion measurement, it has been found possible to make diffusion measurements within a single laboratory to a precision of $\pm 2\%$ for values of D greater than about 10^{-11} cm²/sec. The absolute accuracy of such measurements is probably somewhat more uncertain. A comparison of results obtained by groups working at different laboratories shows that, in the best of cases, absolute values of D are probably known only to within $\pm 10\%$. The major limitations on the accuracy of standard tracer-diffusion measurements result from uncertainties in the penetration depth and in the diffusion temperature.

It is easily seen from Eq. (3) that standard tracer-sectioning techniques are inadequate for measurement of the mass-dependence of the diffusivity. For a maximum value for f of unity, if the ratio μ_a/μ_b is a maximum equal to m_a/m_b , and n is 1/2, the ratio of the diffusivities would be equal to that of the inverse square root of the isotopic masses. For most commonly available isotopes, the mass ratio is less than 1:1 for substitutional impurities, so that the maximum difference expected in the diffusivities is a few per cent. A more realistic estimate, taking account of correlation and the effective masses, would be somewhat smaller. Thus it is apparent that, if precision within a few per mille is required in the ratio D_b/D_a , an accurate differential experiment must be designed to measure this ratio directly. In the present experiment, the major systematic errors are eliminated by simultaneously diffusing the two isotopes into a single specimen. Thus, although uncertainties may be present in the measured temperature and penetration depth, these parameters do not enter to first order in the determination of the ratio of the diffusivities. The major remaining problem lies in determining the ratio of the two isotopic activities in individual sections of the diffused specimen. For adequate precision in this measurement, the following requirements are imposed on the counting apparatus:

- (1) All sections of a given specimen should be prepared for counting with identical geometry, and with identical absorption characteristics;
- (2) The counting apparatus should have good long-time stability, since about 100000 counts above background must be recorded for each isotope in each section; and
- (3) Counting of both isotopes should preferably be accomplished without moving either the specimen or counter, to insure a stable counting geometry.

Accurate differential-counting of the two activities, under the above conditions, necessitates the use of tracers with widely different lifetimes or decay-schemes. For a maximum measured effect, the ratio m_a/m_b should also be a maximum. In the present experiment, two iron isotopes, Fe⁵⁵ and Fe⁵⁹, were selected as tracers. These isotopes have a mass difference of about 7% and completely different decay-schemes. The lighter isotope decays by K-capture, emitting a 5.9-keV X-ray, while the heavier isotope decays by β^- emission with the emission of high-energy γ -radiation. A single argon-filled counter tube, with suitable absorbers, can be used to count both the X-rays from the Fe⁵⁵ and the β -radiation from the Fe⁵⁹.

(b) EXPERIMENTAL DETAILS

Isotopically pure sources of Fe^{55} and Fe^{59} , in millicurie amounts as aqueous solutions of $FeCl_3$, were obtained for this experiment from the Oak Ridge National Laboratory. Samples of the pure sources were used to calibrate the counting apparatus by the method described later. Approximately equal quantities of the two sources (relative to the counting apparatus employed) were mixed together, with the addition of a small amount of ammonium oxalate to make an electroplating solution.

Diffusion specimens were prepared by carefully sectioning and polishing pure copper and silver single crystals, using methods previously described [8]. A thin layer (100 Å) of tracer was electroplated on to each specimen from the plating solution. Specimens were then sealed in evacuated Vycor capsules and diffused in controlled furnaces for appropriate periods. During encapsulation, specimens were maintained in an atmosphere of pure, dry argon to inhibit oxidation of the iron tracer coating. Hand-polished quartz flats were placed against the ends of the specimen in the capsule to inhibit evaporation of tracer during the diffusion anneal.

After diffusion, the specimens were sectioned on a precision lathe and the cuttings collected separately for each section. Sufficient material was removed from the sides of the specimens before sectioning to insure against the effects of surface diffusion. The dry cuttings were then counted with a scintillation counter to determine the Fe⁵⁹ diffusion-coefficient at various temperatures.

In order to determine the Fe^{55} activity in each section, the tracer had to be separated chemically from the host copper or silver matrix. To achieve this, each section was dissolved in nitric acid and about 3 mg of inert Fe added as $Fe(NO_3)_3$. The iron was precipitated as $Fe(OH)_3$ and removed by centrifuging. The $Fe(OH)_3$ was then redissolved in hydrochloric acid. Saturated ammonium oxalate was added and the iron was electroplated on to standard copper planchets for counting.

An Amperex halogen-quenched argon-filled counter tube was used for the differential counting, together with standard decade scalers. To insure the long-time stability of the counting apparatus, all power-lines were carefully regulated. In addition, an automatic camera was used to photograph the counter readings at standard intervals, so that the self-consistency of each count could be checked. The counter tube was enclosed in a standard Tracerlab sample-changer. This changer permitted the use of gold and beryllium absorbers which could be interposed between the specimen and counter without moving either.

The differential counting apparatus was originally calibrated with pure Fe⁵⁵ and Fe⁵⁹ sources to determine precisely the fraction of each activity which is measured with each absorber. With a mixture of the two isotopes consisting of N_{55} and N_{59} atoms of each species, the recorded counts using Be and Au absorbers will be (apart from equal proportionality factors):

$$\begin{array}{l} \text{count} \ (\text{Be}) = N_{55} + \varepsilon_{59} N_{59} \,, \\ \text{count} \ (\text{Au}) = N_{59} + \varepsilon_{55} N_{55} \,. \end{array} \tag{4}$$

The factors ε_{59} and ε_{55} are determined by measuring the relative counts for pure sources with each absorber, and are defined by

$$\varepsilon_{59} = \frac{\text{count for pure } \mathrm{Fe}^{59} (\mathrm{Be})}{\text{count for pure } \mathrm{Fe}^{59} (\mathrm{Au})},$$

$$\varepsilon_{55} = \frac{\text{count for pure } \mathrm{Fe}^{55} (\mathrm{Au})}{\text{count for pure } \mathrm{Fe}^{55} (\mathrm{Be})}.$$
(5)

Experimentally, $\varepsilon_{59} = 0.0465$ and $\varepsilon_{55} = 0.025$ for the counter and absorbers used in the present experiment.

The ratio of the two activities present in each section for a mixture of the two isotopes is then

$$\frac{\text{Fe}^{55} \text{ activity}}{\text{Fe}^{59} \text{ activity}} = \frac{\text{count (Be)} - \epsilon_{59} \text{ count (Au)}}{\text{count (Au)} - \epsilon_{55} \text{ count (Be)}}.$$
(6)

The term $(D^{55}/D^{59}-1)$ is determined by plotting the logarithm of the ratio of the activities as specified by Eq. (6) against the square of the reduced penetration distance.

3. Results

Typical diffusion profiles for diffusion of Fe in Cu and Ag are shown in Fig. 1. These data are determined by gamma-counting of the individual sections before radiochemical separation of the isotopes. The data indicate that pure volume diffusion was occurring in all specimens, since the semi-logarithmic plots follow straight lines over at least two decades in all cases.

A typical measurement of the ratio of the diffusivities of the two isotopes is shown in Fig. 2. The indicated limits of error in the individual points are counting errors only. From a least-squares analysis of the data, the total error in each point is apparently not significantly greater than the counting error.



Fig. 1 Diffusion profiles for diffusion of Fe^{59} in copper and silver.



Fig. 2

Mass dependence of diffusion of Fe⁵⁹ and Fe⁵⁵ in copper at 768° C. Indicated error limits are due to counting errors only.

Results for the mass-dependence of the diffusivity of iron in copper and silver are given in Table I. In this table are also included values for the correlation factor f, defined by Eq. (3), on the assumption that the ratio of the effective masses is identical with the ratio of the actual isotopic masses. Values of f are calculated for n = 1/2 and n = 2.

Values of f may be estimated from Eq. (2) by making reasonable assumptions about the relative magnitudes of the frequencies v_1 , v_2 and v_3 . Iron is a slowdiffusing impurity in both copper and silver at low temperatures, compared to

Host Material	Temperature (°C)	$1 - D^{59}/D^{55}$	n=1/2	$n = 2^{j*}$
Ag Ag Cu Cu Cu	$797 \\ 881 \\ 717 \\ 768 \\ 927$	$\begin{array}{c} 0.0224 \pm 0.0020 \\ 0.0168 \pm 0.0020 \\ 0.0203 \pm 0.0018 \\ 0.0224 \pm 0.0010 \\ 0.0234 \pm 0.0015 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.65 \\ 0.49 \\ 0.59 \\ 0.65 \\ 0.68 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.15 \\ 0.11 \\ 0.14 \\ 0.15 \\ 0.16 \end{array}$

TABLE IMASS-DEPENDENCE OF DIFFUSION OF FE59 AND FE55 IN SILVER AND COPPER

* Values of the correlation factor, f, are calculated from equation (3), assuming $\mu_a/\mu_b = m_a/m_b$

the rates of self-diffusion in these materials. At high temperatures, iron diffuses slightly faster than the self-diffusion rate in copper [9]. On these grounds it may reasonably be assumed that the iron jump-rate, v_1 , is probably not enormously different from the host-atom jump-rates v_2 and v_3 ; it differs by not more than a factor of three or four. The correlation factor defined by Eq. (2) is then expected to lie in the range between about 0.5 and 0.9.

Values of f calculated from the experimental results on the basis of Eq. (3) are in reasonable agreement for n = 1/2, but extremely small for n = 2, if the effective masses are about equal to the actual masses. It seems difficult, on the basis of the present result, to suppose that the mass-dependence of the diffusivity is greater than that predicted by reaction-rate theory.

Because of uncertainties in the assumed values for the various frequencies in Eq. (2), it is impossible at this time to decide between various alternative explanations for the size of the correlation factor relative to that for self-diffusion (0.78). At least the following hypotheses must be considered:

- (1) Reaction-rate theory is correct (n = 1/2), the effective mass is essentially equal to the actual mass $(\mu_a/\mu_b = m_a/m_b)$, and the iron jump-frequency, ν_1 , is somewhat larger than the host-atom jump-frequencies ν_2 and ν_3 .
- (2) Reaction-rate theory is correct (n = 1/2), ν_1 is less than or equal to ν_2 and ν_3 , and the ratio of the effective masses is about 2% less than that of the actual masses, which implies that the tracer motion is coupled with that of other lattice atoms to the extent of about 25%.

Which of these two possible alternatives is correct could be determined by a measurement of the mass-dependence for self-diffusion, since in this case $v_1 = v_2 = v_3$. While these two alternatives are most appealing on the basis of present theory, one cannot exclude the possibility of strong coupling of the tracer motion to that of the host atoms $(\mu_a/\mu_b \text{ significantly less than } m_a/m_b)$, or that the model used to calculate Eq. (2) is incorrect.

REFERENCES

- SEITZ, F., in "Phase Transformations in Solids" (R. Smoluchowski, ed.), Wiley, New York (1951) 77.
- [2] ZENER, C., in "Imperfections in Nearly Perfect Crystals" (W. Schockley, ed.), Wiley, New York (1952) 289.
- [3] BAK, T. and PRIGOGINE, I., J. Chem. Phys., (in press).

D. LAZARUS

- [4] BARDEEN, J. and HERRING, C., in "Atom Movements", Am. Soc. for Metals, Cleveland (1951) 87.
- [5] COMPAAN, K. and HAVEN, Y., Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 786; 54 (1958) 1498.
- [6] LIDIARD, A. B., *Phil. Mag.* 46 (1955) 1218; LE CLAIRE, A. D. and LIDIARD, A. B., *Phil. Mag.* 1 (1956) 518; THARMALINGAM, K. and LIDIARD, A. B., *Phil. Mag.* 4 (1959) 899.
 [7] MANNING, J. R., *Phys. Rev.*, (in press).
 [8] TOMIZUKA, C. T., in "Methods in Experimental Physics" 5, Academic Press, New York (1960).
 [9] MACKLIET, C. A. *Phys. Rev.* 109 (1958) 1964.

- [9] MACKLIET, C. A., Phys. Rev. 109 (1958) 1964.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФФУЗИИ КАТИОНОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ Na²⁴. К⁴² и Ca⁴⁵

В. И. МАЛКИН И Б. М. МОГУТНОВ Союз Советских Социалистических Республик

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen ·

Measurement of coefficients of cation self-diffusion in silicate melts by means of the radioisotopes Na²⁴, K⁴² and Ca⁴⁵. For a better understanding of the factors determining the effect of the interaction between cations on their mobility, it is of interest to determine the absolute value of the cation mobility in various silicate melts having the same silica concentrations and containing sodium ions in combination with other cations.

For this purpose the self-diffusion coefficients of the ions Na⁺, K⁺, and Ca⁺⁺ were measured in the melts $Na_2O.2SiO_2$, $Na_2O.K_2O.4SiO_2$, $Na_2O.Li_2O.4SiO_2$ and $Na_2O.CaO.4SiO_2$ by means of the radioisotopes Na^{24} , K^{42} , and Ca^{45} .

The self-diffusion coefficient of the Na⁺ ion in these melts decreases in the order Na₂O.2SiO₂; Na₂O.Li₂O.4SiO₂; Na₂O.K₂O.4SiO₂; and Na₂O.CaO.4SiO₂.

Measurement of the self-diffusion coefficients of the K⁺ and Ca⁺⁺ ions in the melts Na₂O.K₂O.4SiO₂ and Na₂O.CaO.4SiO₂ showed that the ratio of the cation selfdiffusion coefficients in these melts corresponds to that of their transport numbers. The results show that when the two cations are combined in various ways in the silicate melts, their mobility can be determined from the degree of structure condensation and also from the joint polarization of the anions by the two cations.

Mesure des coefficients d'autodiffusion des cations dans les silicates fondus, au moven des radioisotopes sodium-24, potassium-42 et calcium-45. Pour mieux tenir compte des facteurs qui déterminent l'influence de l'interaction entre les cations sur leur mobilité, il semble intéressant de définir la valeur absolue de la mobilité des cations dans les composés fondus contenant un ion de sodium en combinaison avec d'autres cations, la concentration de silice étant identique.

A cette fin, les auteurs ont mesuré, à l'aide des radioisotopes sodium-24, potassium-42 et calcium-45, les coefficients d'autodiffusion des ions Na+, K+ et Ca++ dans les composés fondus $Na_2O.2SiO_2$, $Na_2O.K_2O.4SiO_2$, $Na_2O.Li_2O.4SiO_2$ et $Na_2O.CaO.4SiO_2$. Le coefficient d'autodiffusion de l'ion Na^+ dans ces composés fondus décroît dans

l'ordre suivant: $Na_2O.2SiO_2$; $Na_2O.Li_2O.4SiO_2$; $Na_2O.K_2O.4SiO_2$; $Na_2O.CaO.4SiO_2$.

La mesure des coefficients d'autodiffusion des ions K⁺ et Ca⁺⁺ dans les composés fondus Na₂O.K₂O.4SiO₂ et Na₂O.CaO.4SiO₂ a montré que le rapport des coefficients d'autodiffusion des cations dans ces composés correspond au rapport de leurs nombres de transport. Il ressort des résultats obtenus que, lorsque les deux cations sont combinés de diverses manières dans les silicates fondus, on peut déterminer leur mobilité d'après le degré de condensation de la structure et d'après la polarisation conjointe des anions par ces deux cations.

Измерение коэффициентов самодиффузии катионов в силикатных расплавах с помощью радиоактивных изотопов Na²⁴, K⁴² и Ca⁴⁵. Для более полного учета факторов, обуславливающих взаимное влияние катионов на их подвижность представляется интересным определение абсолютной величины подвижности катионов в расплавах, содержащих ион натрия в сочетании с другими катионами при одинаковой концентрации кремнезема.

С этой целью с помощью радиоактивных изотопов Na²⁴, K⁴², Ca⁴⁵ измерялись коэффициенты самодиффузии ионов Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, в расплавах Na₂O⁺2SiO₂, Na₂O.K²O.4SiO₂, Na₂O.Li₂O.4SiO₂ и Na₂O.CaO.4SiO₂.

Коэффициент самодиффузии иона Na⁺ в этих расплавах уменьшается от расплава Na₂O.2SiO₂ к Na₂O.Li₂O.4SiO₂ и далее к Na₂O.K₂O.4SiO₂ и Na₂O.CaO.4SiO₃.

Измерение коэффициентов самодиффузии ионов K⁺ и CA⁺⁺ в расплавах Na₂O. K₂O.4SiO₂ и Na₂O. CaO.4SiO₂, показало, что отношение коэффициентов самодиффузии катионов в этих расплавах соответствует отношению их чисел переноса. Полученные результаты показывают, что при различных сочетаниях двух катионов в силикатных расплавах их подвижности определяются как степенью уплотнения структуры, так и совместной поляризацией анионов этими двумя катионами.

Medición de los coeficientes de autodifusión de cationes en silicatos fundidos, con ayuda de los isótopos radiactivos 24 Na, 42 K y 45 Ca. Para un conocimiento más detallado de los factores que determinan el efecto que ejerce la influencia recíproca de los cationes sobre su movilidad, es interesante determinar el valor absoluto de la movilidad de los cationes en masas fundidas que contienen iones sodio combinados con otros cationes, permaneciendo constante la concentración de sílice.

Los autores emplearon los isótopos ²⁴Na, ⁴²K y ⁴⁵Ca para medir los coeficientes de autodifusión de los iones Na⁺, K⁺ y Ca⁺⁺ en masas fundidas de las composiciones siguientes: Na₂O·2SiO₂; Na₂O·K₂O·4SiO₂; Na₂O·Li₂O·4SiO₂ y Na₂O·CaO·4SiO₂.

El coeficiente de autodifusión del ion Na⁺ va disminuyendo en el siguiente orden: Na₂O·2SiO₂; Na₂O·Li₂O·4SiO₂ y Na₂O·K₂O·4SiO₂, alcanzando el valor más bajo en la composición Na₂O·CaO·4SiO₂.

La medición de los coeficientes de autodifusión de los iones $K^+ y Ca^{++}$ en las composiciones $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2 y Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$, demostró que en ellas la razón de los coeficientes de autodifusión está relacionada con sus números de transporte respectivos. Los resultados obtenidos demuestran que para las diferentes combinaciones de cationes en silicatos fundidos, la movilidad de los cationes puede ser determinada a partir del grado de condensación de la estructura, así como de la polarización conjunta de los aniones por estos dos cationes.

1. Введение

Изучение физико-химических свойств силикатных расплавов представляет существенный интерес для металлургии, геохимии и производства силикатных материалов.

Эти расплавы являются ассоциированными жидкостями, свойства которых в значительной степени определяются наличием ионной связи. Важной характеристикой ионных расплавов является подвижность ионов.

Сведения об относительной подвижности ионов в расплаве дают измерения чисел переноса. Эти измерения [1], [2], [3] показали, что подвижность катионов в силикатных расплавах значительно превосходит подвижность анионов (числа переноса катионов близки к единице).

Было обнаружено [4], [5], что имеется тенденция к увеличению относительной подвижности иона с уменьшением силы его электростатического поля и в то же время в силикатных расплавах, содержащих 2 катиона, наблюдалось взаимное влияние катионов на их подвижность. Характер этого влияния в значительной степени связан с соотношением координационных чисел катионов.

Для более полного учета факторов, обусловливающих взаимное влияние катионов на их подвижность, представляется интересным измерить коэффи-
циенты самодиффузии катионов в бинарных и тройных силикатных расплавах и сопоставить полученные данные с результатами измерений чисел переноса в этих же расплавах.

С этой целью измерялись коэффициенты самодиффузии катионов Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ в расплавах Na₂O · 2 SiO₂; Na₂O · K₂O · 4 SiO₂; Na₂O · Li₂O · 4 SiO₂ и Na₂O · CaO · 4 SiO₂, молярное содержание кремнезема в которых одинаково.

2. Методика

Для измерения коэффициентов самодиффузии катионов Na⁺, K⁺ и Ca⁺⁺ использовались радиоактивные изотопы Na²⁴, K⁴² и Ca⁴⁵.

Исследуемые расплавы, содержание кремнезема в которых составляет 66,6% мол., характеризуются высокой вязкостью (порядка 10² пуаз при 1200° C) [6], что позволяет существенно уменьшить ошибки, которые обычно вносит конвекция в измерение коэффициентов диффузии в жидкостях. Вместе с тем, данные по электропроводности [7] в бинарных силикатных расплавах свидетельствуют о высокой подвижности катионов в этих расплавах, близкой к значениям подвижности в водных растворах.

Таким образом, условия для измерения коэффициентов самодиффузии катионов в кислых силикатных расплавах довольно благоприятны, поскольку в вязкой жидкости за сравнительно небольшой отрезок времени должны осуществляться перемещения радиоактивных изотопов на значительные расстояния.

Для этих условий наиболее подходящим оказался метод определения коэффициентов самодиффузии, основанный на применении решения уравнения Фика для случая диффузии из плоского непостоянного источника в полубесконечное пространство.

Таким источником являлся меченный радиоактивным изотопом тонкий слой силиката, который вводился в капилляр на поверхность расплавленного силиката того же состава.

Во время диффузионного отжига, длившегося 4-20 часов, температура поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 2^{\circ}$ С. Измерение коэффициентов самодиффузии проводилось в области температур $850-1250^{\circ}$ С. Использовались капилляры из алунда диаметром 5 мм и графитовые капилляры диаметром 3 мм, 5 мм и 8 мм (длина — 60 мм). Смачиваемость графита и алунда расплавленными силикатами различна и поэтому сопоставление результатов измерений в этих двух видах капилляров дает возможность оценить роль поверхностной диффузии. Варьирование же диаметра капилляра позволяет проверить предположение о практическом отсутствии конвекции в условиях опытов.

С целью предотвращения образования пузырьков в расплаве капилляры заполнялись силикатом, предварительно переплавленным в вакууме, и выдерживались перед введением радиоактивности длительное время при температуре опыта. После окончания диффузионного отжига капилляры извлекались из печи и охлаждались на воздухе. Обычно одновременно диффузионному отжигу подвергались 3—6 капилляров. Кривая распределения радиоактивности в образце получалась двумя методами.

По первому методу, применимому только для графитовых капилляров, образец извлекается из капилляра и делится на слои размером 2,5—4,5 мм. Каждый из этих циллиндриков дробится и из порошка определяется средняя

радиоактивность слоя. Обычно глубина проникновения радиоактивности была таковой, что удавалось приготовить 6—8 циллиндриков.

Второй метод заключается в перемещении образца относительно щели в свинцовом блоке, расположенном между образцом и счетчиком. Назначение этого блока — экранировка счетчика от излучения частями образца, не расположенными против щели. Перемещение образца осуществляется с помощью специального столика. Свинцовый блок со счетчиком и столиком изображен на рис. 1.



Рис. 1 Блок для измерения радиоактивности образца: 1 — свинцовый экран; 2 — щель; 3 — счетчик; 4 — образец; 5 — столик.

Поскольку Na²⁴ испускает γ -излучение с большой энергией (2,76 Мэв), то для того, чтобы уменьшить излучение от экранируемых блоком частей образца в 1000 раз, толщина свинцового блока должна составлять 150 мм.

Практически счетчиком фиксируется как излучение от той части образца, которая соответствует ширине щели, так и от прилегающих частей (как это показано на рис. 1).

Как следует из геометрических соображений, обусловленная этим ошибка будет тем меньше, чем толще блок и чем ближе к нему расположен образец.

В нашем случае расстояние образца от щели равно 5 мм, ширина щели – 2 мм, что при толщине блока 150 мм увеличивает длину "эффективного" излучающего участка образца на 0,13 мм, т.е. на 6,5%.

Образцы из графитовых капилляров легко извлекались и распределение радиоактивности в них определялось с помощью описанного устройства, после чего эти образцы делились на слои и распределение радиоактивности определялось первым методом.

Распределение радиоактивности в алундовых капиллярах, поскольку извлечение из них силиката является весьма трудным, определялось только вторым методом.

При определении радиоактивности с использованием как первого, так и второго метода учитывался распад Na^{24} и K^{42} за время счета и вносились соответствующие поправки.

Уравнение кривой распределения радиоактивности для рассматриваемого случая должно иметь следующий вид:

$$I = k \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right),\tag{1}$$

где: І — скорость счета имп/мин;

- x -расстояние в см;
- D коэффициент самодиффузии в см²/сек;
- t продолжительность опыта в сек;
- k константа, не зависящая от x.

Таким образом, коэффициент самодиффузии D может быть определен из угла наклона прямой, построенной в координатах lg $I - x^2$. Вообще говоря, результаты, полученные вторым методом, должны быть занижены по следующей причине. Значение x=0 определялось по максимальному значению I. Однако легко видеть, что наличие небольшого мениска, а также удаление образца от щели (см. рис. 1) должны смещать определенное таким способом начало координат в сторону положительных значений x, что приводит к заниженным значениям D. Поэтому второй метод дает менее точные результаты, чем первый. Тем не менее использование второго метода целесообразно для выяснения роли поверхностной диффузии, поскольку определение коэффициентов самодиффузии в алундовых капиллярах возможно только вторым методом.

Что же касается влияния мениска на точность определения коэффициентов самодиффузии первым методом, то, как показано в работе [8], ошибка, вносимая этим фактором, незначительна. Опробование метода измерения коэффициентов самодиффузии катионов проводилось на расплаве Na₂O··SiO₂. Таблица I

ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ ИОНА Na⁺ В РАСПЛАВЕ Na₂O·2SiO₂ ПРИ 1018° С В КАПИЛЛЯРАХ ИЗ АЛУНДА И ГРАФИТА

№	Материал капилляра	Диаметр капилляра (мм)	<i>D</i> · 10 ⁵ (см²/сек)
1 2 3 4 5 6	графит графит алунд алунд алунд алунд алунд	5 5 5 5 5 5 5	1,62 1,44 1,44 1,36 1,45 1,47

В таблице 1 приводятся значения коэффициентов самодиффузии иона Na⁺ в расплаве Na₂O \cdot 2 SiO₂ в 4-х алундовых и 2-х графитовых капиллярах, одновременно подвергавшихся отжигу при 1018° С. Распределение радио-активности в этих образцах определялось путем перемещения образца отно-сительно щели в свинцовом блоке.

Как следует из данных, приведенных в таблице, значения коэффициентов самодиффузии иона Na⁺ во всех 6 капиллярах весьма близки. Из этого можно заключить, что поверхностная диффузия в данном случае не играет заметной роли. На рис. 2 представлена полученная первым методом зависимость lg I от x^2 для трех образцов, извлеченных из графитовых капилляров различного диаметра, подвергавшихся диффузионному отжигу при $t=1178^{\circ}$ С. Этот рисунок показывает, что угол наклона прямых практически одинаков.



Вычисленные коэффициенты самодиффузии катиона Na⁺ имеют следующие значения: $2,76 \cdot 10^{-5}$; $2,77 \cdot 10^{-5}$ и $2,93 \cdot 10^{-5}$ см²/сек для образцов диаметром 3 мм, 5 мм и 8 мм соответственно.

Эти результаты свидетельствуют о практическом отсутствии конвекции.

Таким образом, в условиях этих опытов самодиффузия катионов не осложняется явлениями поверхностной диффузии и конвективного переноса. Значение коэффициентов самодиффузии, полученных на различных образцах в одном опыте, не различаются более, чем на 10%.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты опытов представлены на рис. 3 и 4 и в таблице II. Как следует из рис. 3 и 4, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые $\lg D = f(1/T)$, уравнения которых рассчитаны методом наименьших квадратов.

N₂	Состав расплава	Диффун- дирующий ион	Зависимость логарифма коэффициента самодиффузии от температуры $D = D_0 \frac{E}{4.573 T}$	D ₀ см²/сек	Энергия активации <i>Е</i> (кал/моль)
1	$Na_2O \cdot 2 SiO_2$	Na+	$-2,74 - \frac{11900}{4.573 T}$	1,82 · 10-3	11900
2	$Na_2O \cdot Li_2O \cdot a^+ \cdot 4O_2$	Na ⁺	$-2,55 - \frac{13400}{4.573 T}$	2,8.10-3	13400
3 a	$Na_2O \cdot K_2O \cdot 4 SiO_2$	Na ⁺	$-2,2$ $-\frac{16100}{4.573 T}$	6,3 · 10 ⁻³	16100
36	$Na_2 \cdot K_2 O \cdot 4 SiO_2$	K+	$-2,3$ $-\frac{15800}{4.573 T}$	5,0 · 10-3	15800
4a	$Na_2O \cdot CaO \cdot 4 SiO_2$	Na+	$-1,92 - \frac{19900}{4.573 T}$	12.10-3	19900
46	$Na_2O \cdot CaO \cdot 4 SiO_2$	Ca++	$-3,12-\frac{57200}{4.573 T}$	1320	57200
[

Таблица II РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФФУЗИИ КАТИОНОВ И ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ









Рис. 4 Зависимость lg D_{K^+} и lg D_{Ca}^{++} от 1/TО — расплав $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4 SiO_2$; • — расплав $Ha_2O \cdot CaO \cdot 4 SiO_2$.

Полученное значение энергии активации самодиффузии иона Na⁺ в расплаве Na₂O \cdot 2 SiO₂ (11900 кал/моль) хорошо согласуется с величиной энергии активации электропроводности в этом расплаве (12000 кал/моль), приведенной в работе [7].

Интересно сравнить значение коэффициента самодиффузии, рассчитанное, например, для *t*=1200° С из данных по электропроводности [7] по уравнению

$$D = \frac{\lambda R T}{Z F^2}, \qquad (2)$$

- где: λ эквивалентная электропроводность;
 - Z валентность переносящего электричество иона;
 - *F* число Фарадея;
 - *R* газовая постоянная;
 - *Т* абсолютная температура.

При переходе к системе CGSE и объединении констант уравнение [2] принимает следующий вид:

$$D_{\text{pac.}} = 0.895 \cdot 10^{-9} \,\lambda \, T/\text{cm}^2/\text{cek.} \tag{3}$$

Подставляя $\lambda = 27,3$ при $t = 1200^{\circ}$ С [7], получаем

$$D_{\text{pac}} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{cek}.$$

По данным таблицы II при t=1200° С получаем

$$D = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{cek}.$$

Такое совпадение, как энергии активации процессов электропроводности и самодиффузии, так и коэффициентов самодиффузии, измеренных и рассчитанных из данных по электропроводности, свидетельствует о надежности применяемого метода измерения коэффициентов самодиффузии. Это совпадение также указывает на близость механизмов проводимости и самодиффузии в подобных расплавах.

Как следует из рис. 3, в ряду расплавов $Na_2O \cdot 2 SiO_2$, $Na_2O \cdot Li_2O \cdot 4 SiO_2$, $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4 SiO_2$ и $Na_2O \cdot 4 SiO_2$ энергия активации самодиффузии иона Na^+ возрастает, а коэффициент самодиффузии иона Na^+ убывает. При переходе от бинарного расплава, содержащего 1 катион, к тройному расплаву, содержащему 2 катиона, наблюдается уменьшение подвижности катионов. И в тройных расплавах подвижность иона Na^+ не одинакова.

Это означает, что имеется взаимное влияние катионов на их подвижность. Причинами такого влияния могут быть как изменение прочности связей в тройном расплаве, так и "геометрический" фактор, связанный с уплотнением структуры.

Изменение прочности связей при добавлении к бинарному расплаву третьего компонента обусловлено изменением степени поляризации иона кислорода. Из всех частиц расплава кремний наиболее сильно поляризует кислород и связь Si-O на 50% является ковалентной [9]. Чем больше содержание SiO₂ в расплаве или иными словами, чем больше отношение Si:O, тем сильнее поляризован ион кислорода и тем слабее его связь с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов. Катионы щелочных и щелочно-земельных металлов. Катионы щелочных и щелочно-земельных металлов. Катионы щелочных и шелочно-земельных металлов, катионы металлав, замения, также поляризуют кислород и при этом тем больше, чем больше их заряд и радиус. Если, не изменяя содержания кремнезема в расплаве, заменить часть окисла металла другим окислом металла, катион которого менее прочно связан с кислородом и, следовательно, в меньшей степени его поляризует, то увеличится степень поляризации кислородом, что приведет к уменьшению подвижности более сильного катиона.

176

Что же касается "геометрического" фактора, то, очевидно, что добавление к бинарному расплаву третьего компонента может привести к уплотнению структуры, затрудняющему движение катионов.

Так в работе [4] указывается на связь между соотношением координационных чисел катионов и их относительной подвижностью.

Вообще говоря, факторы прочности связи и "геометрический", в свою очередь, не являются совершенно независимыми. При данном содержании кремнезема в расплаве существует динамическое равновесие между различными видами кремнекислородных анионных комплексов. Чем больше отношение Si/O в комплексе, тем больше кислород в этом комплексе поляризован. Более сильные катионы, обладающие большей поляризующей способностью, стремятся окружить себя анионами с менее поляризованным кислородом, т.е. ионами с меньшим отношением Si/O и, наоборот, более слабые катионы находятся в окружении анионов с большим отношением Si/O, т.е. с более поляризованным кислородом. Это обстоятельство должно сказываться на степени разрыхленности структуры и, таким образом, прочностью связей катионов будет в какой-то мере обусловлен и "геометрический" фактор. При замене половины Na₂O на Li₂O, т.е. при переходе от расплава $Na_2O \cdot 2 SiO_2$ к расплаву $Na_2O \cdot Li_2O \cdot 4 SiO_2$ уменьшается подвижность иона Na+. Это уменьшение подвижности и возрастание энергии активации не может быть обусловлено фактором прочности связи, поскольку ион Li+ более сильно поляризует кислород, чем ион Na⁺ и, таким образом, связь последнего с кислородом должна ослабляться в присутствии иона Li+. Следовательно, причиной уменьшения подвижности и увеличения энергии активации в данном случае является "геометрический" фактор.

При переходе от расплава $Na_2O \cdot Li_2O \cdot 4 SiO_2$ к расплаву $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4 SiO_2$ наблюдается значительное уменьшение подвижности иона Na^+ . Согласно работе [4], увеличение соотношения координационных чисел катионов в расплаве $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4 SiO_2$ по сравнению с расплавом $Na_2O \cdot Li_2O \cdot 4 SiO_2$ должно приводить к уменьшению подвижности катионов. Кроме того, замена иона Li⁺ на менее сильный катион K⁺, слабее поляризующий кислород, приводит к упрочнению связи иона Na^+ с анионом. Таким образом, в этом случае фактор прочности связи и "геометрический" действуют в направлении уменьшения подвижности и увеличения энергии активации самодиффузии иона Na^+ .

При переходе от расплава Na₂O·K₂O·4 SiO₂ к расплаву Na₂O·CaO·4 SiO₂, подвижность иона Na⁺ резко падает, а энергия активации растет. Координационные числа катионов Na⁺ и Ca⁺⁺ одинаковы [10], так что силы отталкивания, обусловленные "геометрическим" фактором, казалось бы, должны в меньшей мере снижать подвижность иона Na⁺, чем в расплаве Na₂O·K₂O·4 SiO₂. В то же время прочность связи кальций-кислород больше прочности связи калий-кислород, так что ион Na⁺ должен быть менее прочно связан с анионами в расплаве Na₂O·CaO·4 SiO₂ по сравнению с расплавом Na₂O·K₂O·4 SiO₂. И тем не менее подвижность иона Na⁺ в расплаве Na₂O·CaO·4 SiO₂.

В данном случае существенную роль играет валентность иона. Катион Ca⁺⁺, будучи двухвалентным ионом, образует мостики между анионными кремнекислородными комплексами, увеличивая жесткость структуры и тем самым затрудняя миграцию иона Na⁺. В известном смысле в этом случае ион кальция действует как ион кремния. (Известно, что с увеличением содер-

12

жания SiO₂ в бинарных системах подвижность катионов снижается [7]). Из этого следует, что при рассмотрении роли "геометрического" фактора в разных системах сравнивать целесообразно системы, где одни катионы заменяются другими катионами такой же валентности.

В расплаве Na₂O · CaO · 4 SiO₂ двухзарядный ион кальция значительно сильнее связан с анионом, чем ион Na⁺ и поэтому энергия активации самодиффузии иона Ca⁺⁺ должна значительно превосходить таковую для иона Na⁺⁺.

Это подтверждается результатами измерений, приведенными в таблице II и IV и на рис. 4. Вычисленное из этих данных при 1200° С значение числа переноса иона Na⁺ в расплаве Na₂O · CaO · 4 SiO₂, равное 0,76, близко к непосредственному измеренному — 0,70 [5].

Энергия активации и коэффициенты самодиффузии иона К+ в исследуемом интервале температур в расплаве Na₂O·K₂O·4 SiO₂ (см. рис. 4 и табл. II) близки к таковым для иона Na⁺ в этом же расплаве.

Это означает, что в данном случае эффект увеличения подвижности иона К⁺ по сравнению с ионом Na⁺, обусловленный меньшей прочностью связи К-О, компенсируется эффектом большего торможения иона К+, обладающего большим радиусом, чем ион Na⁺. Вычисленные из данных таблицы II значения чисел переноса ионов Na⁺ и K⁺ в расплаве Na₂O K₂O 4 SiO₂ соответственно равны 0,53 и 0,47. Эти значения хорошо совпадают с непосредственно измеренными [4], равными 0,52 и 0,50.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] BOCKRIS, I. O. M., KITCHENER, I. A. and DAVIES, A. S., Trans. Farad. Soc. 48 (1952) 536.
- [2] ЕСИН, О. А. и КИРЬЯКОВ, А. К., Изв. Акад. Наук СССР. ОТН 12 (1955) 28.
- [3] МАЛКИН, В. И. и ШВАРЦМАН, Л. А., "Проблемы металловедения и физики металлов", Сборник трудов института металловедения и физики металлов ЦНИЧЕМ, Металлургиздат. 6 (1959) 311.
- [4] МАЛКИН, В. И. и ПОКИДЫШЕВ, В. В., ДАН СССР 127 (1959) 1253.
- [5] МАЛКИН, В. И., ХОХЛОВ, С. Ф. и ШВАРЦМАН, Л. А., ДАН СССР 106 (1956) 491. [6] BOCKRIS, I. O. M., MACKENZIE, I. D. and KITCHENER, I. A., Trans.
- Farad. Soc. 51 (1955) 1734.
 [7] BOCKRIS, I. O. M., KITCHENER, I. A., IGNATOWICZ, S. and TOMLIN-SON, J. W., Trans. Farad. Soc. 48 (1952) 75.

- [8] TANNHAUSER, D. S., J. Appl. Phys. 27 (1956) 662.
 [9] UMBLIA, E. Glass 30 (1953) 507.
 [10] BLOCK, S. and LEWIN, E., J. Amer. Ceram. Soc. 40 (1957) 113.

DISCUSSION

 \mathbf{J} . Skala (Czechoslovak Socialist Republic) observed that the paper under discussion implied that, in liquid slags, silicon was present in the form of complex anions. Some American work suggested, however, that it was to be found as cations of the type Si⁴⁺. Did the speaker agree that such cations were to be found as well as anions and, if so, under what circumstances?

A. Nesmeyanov (Union of Soviet Socialist Republics), who had presented the paper, said that the authors adhered to the Soviet view that the silicon present in melts existed in the form of anions. The experimental data obtained had been examined from that point of view.

AUTODIFFUSION EN VOLUME ET AUX JOINTS DE GRAINS DU FER GAMMA DE HAUTE PURETÉ (99,99%)

P. Lacombe, P. Guiraldenq et C. Leymonie Centre de recherches métallurgiques, Ecole nationale supérieure des Mines, Paris France

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Self-diffusion in volume and at the grain-boundaries of gamma-iron of high purity (99.99%). In view of the difficulty of measuring accurately self-diffusion coefficients, whether in the mass or at grain boundaries, within a given temperature range in which the two phenomena co-exist, the authors decided to reconsider the classical cutting method.

The authors establish that, in the case of a semi-infinite solid, the post-diffusion concentration $C(x_n)$ of radioactive atoms at distance x_n from the initial radioactive deposit is a simple function of the overall activity remaining in the sample after abrasion to depth x_n . This conclusion is reached as a result of the general application of the GRUZIN formula which up to now had been applied only to diffusion in volume. The authors show that by measuring the remaining overall activity as a function of the depth of penetration they can distinguish the part of the activity due to self-diffusion in volume from that due to intergranular self-diffusion. The advantage of this method is, therefore, that it enables one to follow continuously on the same sample the passage from self-diffusion in volume to intergranular self-diffusion.

The authors use this new method for measuring the self-diffusion constants in gamma iron in volume between 1260 and 918° C and at grain boundaries between 1020 and 918° C.

Autodiffusion en volume et aux joints de grains du fer gamma de haute pureté (99,99%). En raison des difficultés rencontrées dans la mesure précise des coefficients d'autodiffusion, soit massique, soit intergranulaire dans certains intervalles de température où les deux phénomènes coexistent, les auteurs ont été conduits à reconsidérer la méthode classique de sectionnement.

Ils ont en effet constaté que pour un solide semi-infini, la concentration après diffusion en atomes radioactifs $C(x_n)$ à la distance x_n du dépôt radioactif initial est une fonction simple de l'activité globale restant dans l'échantillon après son abrasion, jusqu'à la profondeur x_n . Cette conclusion résulte de la généralisation de la formule de Gruzin, qui jusqu'ici avait été appliquée uniquement à la diffusion en volume. En fait les auteurs montrent que l'on peut, par mesure de l'activité globale restante en fonction de la profondeur de pénétration, distinguer la part de l'activité due à l'autodiffusion en volume de celle due à l'autodiffusion intergranulaire. L'intérêt de la méthode est donc de suivre en continu sur un même échantillon le passage de l'autodiffusion en volume à l'autodiffusion intergranulaire.

Cette méthode nouvelle a été appliquée à la mesure des constantes d'autodiffusion en volume dans le fer gamma entre 1.260° et 918° C et celle aux joints des grains entre 1.020° et 918° C.

Объемная самодиффузия и самодиффузия на поверхности гранул железа γ высокой чистоты (99,99%). Ввиду трудностей, с которыми встретились при точном измерении коэффициентов самодиффузии как внутри, так и между самими гранулами в некоторых интервалах температуры, когда сосуществуют оба явления, мы были вынуждены прибегнуть к обычному методу деления на части.

 12^{*}

В самом деле мы уже установили, что для вязкого полутвердого тела после диффузии концентрация радиоактивных атомов $c(x_n)$ на расстоянии x_n от первоначального радиоактивного осадка является простой функцией общей активности, которая остается в образце после абразии на глубину X_n .

Этот вывод является результатом обобщения формулы Грузина, которая до настоящего времени применялась только в объемной диффузии. Таким образом мы показали, что можно путем измерения общей активности, остающейся в зависимости от глубины проникновения различать долю активности, которая происходит из-за объемной самодиффузии от активности, происходящей из-за межгрануловой самодиффузии. Однако ценность метода заключается в том, чтобы проследить дальше на том же самом образце переход объемной самодиффузии в межгрануловую самодиффузию.

Мы применили этот новый метод для измерения констант объемной самодиффузии в железе γ при температуре 1260° и 980° C, а также самодиффузии на поверхности гранул при температуре 1020° и 918° C.

Autodifusión en volumen y en los límites intergranulares del hierro gamma de elevada pureza (99,99 por ciento). En vista de las dificultades que presenta la medición exacta de los coeficientes de autodifusión, tanto másica como intergranular, en ciertos intervalos de temperatura en los que ambos fenómenos coexisten, los autores han vuelto a estudiar el método clásico de seccionamiento.

Efectivamente, han comprobado que para un sólido semi-infinito, la concentración de átomos radiactivos $C(x_n)$, después de la difusión, a la distancia x_n del depósito radiactivo inicial es una función simple de la actividad global que queda en la muestra después de una abrasión hasta la profundidad x_n . Esta conclusión surge de la generalización de la fórmula de GRUZIN, que hasta ahora sólo se había aplicado a la difusión en volumen. Los autores han demostrado que, midiendo la actividad global que queda en función de la profundidad de penetración, se puede distinguir la parte de la actividad debida a la autodifusión másica, de la actividad atribuible a la auto-difusión intergranular. Por lo tanto, el interés del método estriba en que permite observar de modo continuo en una misma muestra la transición de la autodifusión másica a la autodifusión intergranular.

Los autores han aplicado este nuevo método a la medición, en el hierro en fase gamma, de las constantes de autodifusión másica entre 1260° y 918° C, y de las constantes de autodifusión en las uniones intergranulares entre 1020° y 918° C.

1. Introduction

Dans le cadre d'une étude générale des phénomènes d'autodiffusion en volume et aux joints de grains du fer, nous avons été conduits à reconsidérer les diverses méthodes proposées précédemment pour mesurer quantitativement à la fois les valeurs de l'énergie d'activation Q et du facteur de fréquence D_0 . Le fer est un métal particulièrement intéressant en raison de l'existence des deux formes allotropiques, cubique à faces centrées γ et cubique centrée α . On sait en effet que beaucoup de théoriciens penchent davantage pour le «mécanisme d'anneau» (ring mechanism) pour les métaux cubiques centrées.

Le choix entre ces deux mécanismes suppose connues avec grande précision les valeurs de Q et de D_0 .

L'un des auteurs a déjà exploré le domaine de températures où existe le fer α cubique centré [1]. La distinction entre autodiffusion en volume et aux joints de grains est facilitée par la possibilité d'étudier l'autodiffusion intergranulaire

du fer α sur un très large intervalle de température, par exemple depuis 850°C jusqu'à 500°C et au-dessous si l'on consent à faire des recuits d'autodiffusion très prolongés.

Par contre, l'étude du domaine γ , du moins sur le plan de l'autodiffusion intergranulaire, a été peu explorée. Des expériences autoradiographiques ont bien montré qualitativement l'existence du phénomène [2]. Mais la mesure quantitative de Q_j et de D_{0j} en γ restait à faire. Les difficultés expérimentales sont cependant beaucoup plus grandes qu'en α , car, comme nous le verrons plus loin, l'intervalle de températures où l'autodiffusion intergranulaire est prépondérante est beaucoup plus restreinte qu'en α en raison de la limite intérieure de températures imposée par le point de transformation $\gamma \to \alpha$.

C'est pourquoi nous avons été conduits à reconsidérer les méthodes expérimentales proposées par différents auteurs. En généralisant la formule de GRU-ZIN [3], qui jusqu'ici avait été appliquée uniquement à la diffusion en volume, nous avons montré que l'on pouvait distinguer sur un même échantillon la part de l'activité due à l'autodiffusion en volume de celle due à l'autodiffusion intergranulaire.

L'intérêt de la méthode, qui s'appuie également sur la théorie de Fisher, est de calculer les valeurs de $D_j \times \delta$ à partir des valeurs de D_v mesurées dans le même intervalle de température et sur un même échantillon. Dans les méthodes précédentes, au contraire, on s'arrangeait pour choisir un domaine de températures où l'autodiffusion intergranulaire était prépondérante vis-à-vis de l'autodiffusion en volume. D'après la théorie de Fisher, la mesure de $D_j \times \delta$ nécessitant la connaissance de D_v , la variation de D_v avec la température était déterminée dans un autre intervalle de températures où au contraire l'autodiffusion en volume était prépondérante. Dans la méthode que nous proposons, au contraire, les valeurs de D_v et de $D_j \times \delta$ sont mesurées dans un même intervalle de températures.

2. Méthode de Gruzin généralisée

Les principales méthodes permettant de déterminer les constantes d'autodiffusion à l'aide des traceurs radioactifs se classent généralement en deux groupes distincts d'une part les méthodes de sectionnement et d'autre part les méthodes d'absorption [4].

Gruzin a, le premier, imaginé une méthode combinant à la fois ces deux moyens d'investigation dans le cas où le rayonnement est très peu absorbé [3] ou bien au contraire lorsque celui-ci est fortement absorbé [5]. Récemment SEIBEL [6] a fait remarquer que la relation de Gruzin était plus générale et que l'on pouvait aboutir à la relation suivante:

$$\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = K \cdot C(x_n), \qquad (1)$$

dans laquelle μ est le coefficient d'absorption linéaire du rayonnement considéré, x_n la distance à l'interface métal de base-dépôt radioactif dans une direction perpendiculaire à l'interface, I_n l'activité globale restante du rayonnement utilisé après abrasion jusqu'à l'abscisse x_n , et $C(x_n)$ la concentration en élément radioactif à cette même abscisse (Fig. 1).



Fig. 1

Couple schématique d'un échantillon, recouvert de son dépôt radioactif, parallèle à l'axe de diffusion OX.

Dans le cas de la diffusion en volume dans un solide semi-infini, la concentration C en atomes radioactifs à la distance x_n du dépôt est donnée par la relation:

$$C(x_n) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D_V t}} \exp\left[-\frac{x_n^2}{4 D_V t}\right]$$
(2)

dans laquelle C_0 est la quantité totale de radioélément déposé, D_{∇} le coefficient de diffusion en volume et t le temps de recuit de diffusion.

Ceci revient à dire que la concentration représentée sur une échelle logarithmique varie linéairement en fonction du carré de la profondeur de pénétration x. Dans le cas de la diffusion intergranulaire, la concentration en atomes radioactifs, au voisinage du joint, satisfait à l'équation de FISHER [7]:

$$C(x_n) = K_1 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x_n}{2\sqrt{D_v t}} \right) \right].$$
(3)

Or à cette concentration $C(x_n)$ correspond une activité spécifique dont le logarithme varie linéairement avec x_n .

La pente de la droite obtenue est alors:

$$m = -\frac{2^{1/_2}}{(\pi D_{\rm v} t)^{1/_4}} \sqrt{\frac{D_{\rm v}}{D_j \delta}}, \qquad (4)$$

 δ étant la largeur moyenne des joints de grains.

Par conséquent, sur un échantillon donné, on pourra par abrasion de couches successives mesurer l'activité totale restante I_n et représenter la variation de I_n en fonction de x_n .

Connaissant le coefficient d'absorption μ , il est possible par la relation (1) d'étudier la variation de la quantité $Log \left[\mu I_n - (\delta I_n / \delta x_n)\right]$ en fonction de x_n^2 ou bien de x_n .

Il est important de remarquer que la méthode n'est physiquement applicable que:

a) Si l'absorption est bien exponentielle, c'est-à-dire qu'elle obéit à la loi de Beer-Lambert.

b) S'il est possible de déterminer avec une précision suffisante chacun des termes μI_n et $\delta I_n/\delta x_n$.

Nous verrons en particulier que le calcul de $\delta I_n/\delta x_n$ diffère suivant que le problème se rapporte au phénomène de diffusion massique ou bien au phénomène de diffusion intergranulaire.

La linéarité de la fonction $\log \left[\mu I_n - (\delta I_n / \delta x_n)\right]$ pour l'une des deux variables x_n^2 ou x_n constitue alors un critère soit de diffusion en volume, soit de diffusion intergranulaire.

Pour les températures élevées, où seul le phénomène de diffusion en volume se manifeste, la courbe sera linéaire en fonction de x_n^2 (Fig. 2a).

A très basse température, la courbe sera linéaire en fonction de x_n , c'est-àdire que le phénomène de diffusion intergranulaire sera prépondérant (Fig. 2c).



Variation de log $\left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial \varkappa_n} \right]$ en fonction de x_n et de x_n^2 suivant la température.

Par contre, pour des températures intermédiaires, les deux phénomènes coexistent avec une importance comparable, et l'on passera progressivement, sur un même échantillon, de la diffusion massique à la diffusion intergranulaire pour des valeurs croissantes de x_n (Fig. 2b). La technique autoradiographique permet en parallèle de confirmer les résultats.

L'allure de ces différentes courbes peut être comparée à celles trouvées par WAJDA dans le cas du zinc [8], mais il est important de remarquer que sa méthode expérimentale était tout à fait différente puisqu'elle était basée sur la mesure de l'activité de couches successives éliminées par sectionnement parallèles à l'interface. Cette méthode est à notre avis beaucoup plus délicate, car elle suppose que l'on récupère entièrement tous les copeaux provenant de chaque section réalisée par tournage.

En conclusion, cette méthode permet de différencier sans ambiguïté les phénomènes de diffusion massique et de diffusion intergranulaire, d'apprécier les profondeurs limites de pénétration en volume et aux joints de grains sur un même échantillon, ce qui élimine beaucoup de causes d'erreurs telles que grosseurs des grains, composition du métal, variation accidentelle de température (voir appendice).

3. Techniques expérimentales

a) Comptage

Les dépôts radioactifs effectués dans nos expériences contenaient les isotopes 55 Fe et 59 Fe. Le premier de ceux-ci est un émetteur X de période 2, 9 années tandis que 59 Fe est un émetteur β^- et γ de période 45 jours.

Par l'utilisation d'un compteur convenable, il est possible de n'enregistrer que l'un des rayonnements émis par l'ensemble (${}^{55}\text{Fe} + {}^{59}\text{Fe}$). C'est ainsi que dans le cas présent toutes nos mesures ont été faites avec un compteur Geiger à fenêtre de, mica de 2μ d'épaisseur, permettant de compter essentiellement le rayonnement β^- . Toutefois ce compteur enregistre une quantité de rayonnement γ non négligeable, qu'il est nécessaire d'éliminer par interposition de filtre supplémentaire.

La mesure du coefficient d'absorption μ du rayonnement β^- du ⁵⁹Fe est réalisée en plaçant entre la source émettrice et le compteur des filtres de fer de 10 à 20 μ . On détermine alors par comptage l'activité transmise pour des épaisseurs de filtre croissantes. Nous avons constaté qu'un filtre de 80 μ arrêtait pratiquement tous les rayons β^- , tandis que les rayonnements γ et X ne sont que partiellement absorbés. Toutes les mesures d'activité effectuées par la suite ont donc été réalisées par différence entre l'activité globale et l'activité transmise par un filtre de 80 μ afin d'avoir la certitude de ne compter que le rayonnement β^- du ⁵⁹Fe.



Fig. 3

Absorption du rayonnement β émis par l'isotope ⁵⁹Fe par des filtres de fer d'épaisseur croissante.

La figure 3 nous montre que la décroissance de l'activité en fonction de l'épaisseur des filtres est conforme à la loi de Beer-Lambert, ce qui n'est pas toujours le cas pour un rayonnement corpusculaire. Le coefficient moyen d'absorption μ a été trouvé égal à 450 cm⁻¹. L'erreur expérimentale commise est d'environ 4%, ce qui n'entraîne aucune variation dans le calcul des coefficients angulaires pour les courbes:

$$\log\left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}\right] = f(x^2, x).$$
(5)

AUTODIFFUSION DE GRAINS DE FER GAMMA

b) Préparation des échantillons

Nous avons effectué des dépôts électrolytiques de fer radio-actif (${}^{55}\text{Fe} + {}^{59}\text{Fe}$) sur des échantillons préalablement recuits et à grains fins (de l'ordre de 50 à 100 microns de diamètre). La dimension initiale des échantillons était $7 \times 7 \times 2$ mm et leur surface était polie électrolytiquement. Les échantillons sont ensuite scellés dans des tubes de silice sous atmosphère d'argon, purifié par des copeaux d'uranium, à la pression atmosphérique. Le rôle de l'atmosphère dans les recuits de diffusion est très important. En effet, des essais effectués sous vide montrèrent une attaque thermique très prononcée sur la surface où se trouve le dépôt radio-actif. Par suite, les hypothèses de base, à savoir que l'épaisseur du dépôt reste constante et que l'interface avec le métal de base reste plan, sont fortement compromises. C'est pourquoi nous avons réalisé tous les recuits sous atmosphère d'argon purifié, qui ne provoque qu'une attaque thermique très faible sans striations perceptibles sur la surface.

c) Sectionnement des échantillons et mesures

Disposant d'échantillons dont les dimensions étaient trop petites, il nous a été impossible d'appliquer la méthode de sectionnement au tour de précision [9]. Nous avons donc appliqué la méthode d'abrasion utilisée précédemment par l'un de nous. Après diffusion, les échantillons sont sciés aux dimensions de 5×5 mm² de manière à éliminer les bords de l'échantillon qui auraient pu être contaminés par l'autodiffusion superficielle. Le contrôle du parallélisme rigoureux des surfaces successives mises à nu par l'abrasion a été réalisé d'une part par l'autoradiographie, qui permet de juger si le noircissement est uniforme, et d'autre part par la variation progressive et continue de l'activité en fonction de l'épaisseur croissante de métal éliminé par l'abrasion. Les épaisseurs enlevées sont déterminées par pesée. La moyenne des couches, entre deux comptages successifs, est d'environ 5 microns, et chaque pesée nous donne environ une précision de 0,3 microns. Malgré cette erreur susceptible de provoquer un léger déplacement de la courbe de décroissance d'activité, nous avons toujours obtenu des points expérimentaux permettant de calculer avec précision la pente m des courbes.

Après chaque abrasion, les échantillons sont placés sous le compteur Geiger dans des conditions de reproductibilité géométrique aussi bonne que possible.

4. Mesure des coefficients d'autodiffusion en volume du fer (99,99 %)

En adoptant la formule de Gruzin généralisée il est possible, même pour les températures très basses du domaine γ , d'envisager les calculs des coefficients d'autodiffusion en volume D_v . Ceci naturellement ne peut être envisagé que si la durée du recuit est d'autant plus prolongée que la température est plus basse, afin que la profondeur de diffusion en volume ne soit pas trop faible pour obtenir assez de points expérimentaux sur la partie linéaire de la courbe:

$$\log\left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}\right] = f(x_n^2).$$
(6)

Par exemple, pour un recuit de diffusion à 918° C, on prolonge le recuit à plus de 12 jours (soit $11 \cdot 10^5$ s), ce qui donne une limite de pénétration en volume comprise entre 20 et 30 μ . Pour un recuit à 1003° C, la même limite d'auto-diffusion en volume sera atteinte pour une durée de $6 \cdot 10^5$ s (Fig. 4 et 5).



Variation de la quantité log $\left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial \varkappa_n} \right]$ en fonction de la profondeux \varkappa_n et du carré de la profondeur. Cas de la diffusion massique pour $T = 1003^{\circ}$ C et une durée de recuit égale à $6.08 \cdot 10^{5}$ s.



Variation de la quantité log $\left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial \varkappa_n} \right]$ en fonction de la distance à l'interface x_n : cas de la diffusion intergranulaire pour $T = 1003^{\circ}$ C.

Il faut noter que la profondeur pour laquelle la courbe correspondant à l'équation (6) s'écarte de la ligne droite ne correspond pas exactement à la limite de pénétration de la diffusion en volume. En effet, avant d'atteindre la profondeur pour laquelle l'autoradiographie ne montre qu'une diffusion intergranulaire, on obtient une autoradiographie intermédiaire entre celle donnant un noircissement uniforme et celle ne révélant que les contours de grains. Il y a à la fois un léger voile général de l'autoradiographie sur lequel se profile en plus sombre le réseau de joints de grains plus riche en élément radioactif. Ceci montre l'inrérêt de contrôler simultanément les comptages par l'autoradiographie, ce qui confirme l'interprétation des courbes de variation d'activité en fonction de la profondeur.

Des traitements de diffusion à températures élevées nous montrent qu'alors le seul phénomène de diffusion massique intervient: c'est ainsi qu'à 1259° C et pour une durée de recuit égale à $2,59 \cdot 10^5$ s. la zone de diffusion en volume s'étend sur 100 μ (Fig. 6). L'utilisation des formules (1) et (2) permet donc de déterminer pour chaque température la quantité $-1/4 D_{\rm v} t$, donc $D_{\rm v}$.

L'expression différentielle $\delta I_n/\delta x_n$ est dans ce cas calculée par la méthode des tangentes sur la courbe $I_n = f(x_n)$ (Fig. 7).



Variation de log $\left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial \varkappa_n}\right]$ en fonction de x_n et x_n^2 dans le cas où le phénomène de diffusion en volume est prépondérant: $T = 1259^{\circ} C$, durée du recuit: 2,59 · 10⁵ s.



Fig. 7 Variation de l'activité totale restante dans l'échantillon en fonction de la profondeur x. T = 1003° C et $t = 6.08 \cdot 10^5$ s.

P. LACOMBE et al.

Nous avons effectué huit mesures à différentes températures. Le tableau I rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU I

VARIATION DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DU FER EN PHASE GAMMA EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Température (°C)	$l/T imes 10^4$ (°K)	Durée de recuit $(s \times 10^{-5})$	$D_{\rm V}$ (cm ² /s)
918	8.396	11	$3,32 \cdot 10^{-13}$
942	8,230	11	$4,65 \cdot 10^{-13}$
960	8,110	6,04	$8,55 \cdot 10^{-13}$
990	7,918	5,47	$1,20 \cdot 10^{-12}$
1003	7,837	6,08	$1.98 \cdot 10^{-12}$
1079	7,396	3,4	$3,82 \cdot 10^{-12}$
1135	7.103	4,34	$1,33 \cdot 10^{-11}$
1259	6.527	2,59	$8.41 \cdot 10^{-11}$



Fig. 8

Variation du coefficient d'autodiffusion en volume $D_{\mathbf{v}}$ porté en ordonnées logarithmiques en fonction de 1/T.

La figure 8 représente la courbe $\log D_v = f(1/T^{\circ}K^{-1})$, T étant la température absolue de recuit. On remarque qu'à haute température les points expérimentaux se placent très près de ceux de COHEN *et al.* [10], qui ont travaillé sur un fer de pureté comparable (99,98%).

Nos résultats:
$$Q_{\rm v} = 60\,000$$
 cal/at. g $D_{
m ov} = 1,85\cdot 10^{-2} {
m ~cm^2/s}$

sont différents de ceux des précédents auteurs en ce qui concerne surtout la valeur du facteur de fréquence: $Q_{\rm v} = 67\,900$ cal/at. g, $D_{\rm 0v} = 0.58$ cm²/s.

188

5. Mesure des coefficients d'autodiffusion intergranulaire dans le domaine gamma :

Les mesures précédentes de $D_{\rm v}$ effectuées dans un large intervalle de températures, incluant même les basses températures, permettent le calcul du produit $D_i \delta$ caractéristique de la diffusion intergranulaire aux basses températures, à partir de l'équation (4), en adoptant les valeurs expérimentales de $D_{\rm v}$ mesurées sur le même échantillon et aux mêmes températures où il y a diffusion intergranulaire prépondérante. Dans les méthodes précédemment utilisées, on déterminait $D_{\rm v}$ à des températures suffisamment élevées pour que n'intervienne pas la cause d'erreur due à la diffusion intergranulaire, et l'on extrapolait aux basses températures la courbe expérimentale de $D_{\rm v}$ en fonction de 1/T.

Du point de vue expérimental, pour le fer γ , la température de 1020° C est la limite au-delà de laquelle la profondeur de diffusion intergranulaire ne dépasse pas suffisamment la limite d'autodiffusion en volume pour que la courbe (5) présente une partie linéaire en fonction de x suffisamment longue pour être exploitable avec précision.

Ce n'est donc que pour un intervalle de l'ordre de 100° C, au-dessus du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, que l'on peut effectuer des mesures quantitatives valables pour l'autodiffusion intergranulaire.

Contrairement au cas de la diffusion en volume, le terme $\delta I_n/\delta x_n$ devient prépondérant vis-à-vis du terme μI_n . On ne peut donc se résoudre à l'estimer seulement par la méthode des tangentes à la courbe $I_n = f(x_n)$. Il nous a paru préférable de rechercher l'équation représentative de la fonction $I_n = f(x_n)$ et d'en déduire la fonction dérivée. L'expérience nous a montré que celle-ci est de forme exponentielle.

TABLEAU II

VARIATION DE LA QUANTITÉ $Dj \times \delta$ AVEC LA TEMPÉRATURE

Température (°C)	$1/T \times 10^{4}$ (°K) ⁻¹	Durée du recuit $(s \times 10^{-5})$	$D_j \cdot \delta$ (cm ³ /s)
918	8,396	11	$5,6 \cdot 10^{-15}$
942	8,230	11	$7,5 \cdot 10^{-15}$
960	8,110	6,04	$8,3 \cdot 10^{-15}$
990	7,918	5,47	$1,4 \cdot 10^{-14}$
1003	7,837	6,08	$1,6 \cdot 10^{-14}$
1014	7,770	2,75	$1,7 \cdot 10^{-14}$

Les valeurs trouvées pour $D_j \times \delta$ sont groupées dans le tableau II. La figure 9 représente la variation de la courbe $\log D_j \times \delta = f(1/T)$. Les points expérimentaux se placent avec une bonne précision sur une droite. La méthode des moindres carrés permet de calculer les constantes d'autodiffusion

$$Q_j = 40\,000$$
 cal/at. g
 $D_{0j} \times \delta = 1 \cdot 10^7$ cm³/s

ce qui donne pour le facteur de fréquence, en prenant arbitrairement comme largeur moyenne des joints de grains $5 \cdot 10^8$ cm, la valeur de 2 cm²/s.



Fig. 9 Variation de $D_j \ge \delta$ en fonction de 1/T.

Il est important de remarquer que les autoradiographies réalisées sur les échantillons recuits aux plus hautes températures de l'intervalle où l'autodiffusion intergranulaire a été étudiée ne montrent pas de grossissement discontinu du grain (Fig. 10). Il est donc justifié d'utiliser les hypothèses de FISHER, qui supposaient que la largeur moyenne δ des joints de grains était de l'ordre de grandeur de la distance interatomique si le métal ne présentait pas de texture d'orientation préférentielle, comme celles qui peuvent prendre naissance au cours de la recristallisation secondaire ou tertiaire du fer doux [11].



. Fig. 10 Autoradiographie de l'échantillon traité à 1014° C pour une profondeur égale à $x_n = 70 \mu$.

6. Conclusions

Il est intéressant de comparer les résultats que nous avons obtenus pour le fer γ avec ceux obtenus par divers auteurs pour le fer α et le fer γ :

1. L'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire en γ est analogue à celle obtenue antérieurement sur un fer beaucoup moins pur (99,7%) étudié en γ par LEYMONIE et LACOMBE [12].

Cette énergie est du même ordre que celle mesurée en phase α .

2. L'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire en γ semble indépendante de la pureté, comme dans le cas de l'autodiffusion intergranulaire en phase α . Cependant, il n'est pas possible de dire actuellement si le produit $D_{0j} \times \delta$ diffère suivant la pureté du métal puisque la méthode utilisée précédemment [12] ne permettait que d'accéder à la mesure de Q_j .

3. Il ne sera en fait possible d'affirmer que les impuretés jouent un rôle dans l'autodiffusion intergranulaire en phases α ou γ que si l'on peut mesurer directement le facteur de fréquence D_0 et non le produit $D_{0j} \times \delta$ imposé par l'application de la théorie de Fisher. En effet, il subsiste toujours une indétermination sur la valeur à attribuer à δ . On peut bien entendu donner à δ une valeur statistique moyenne estimée en général à 5 Å. Mais il est plus vraisemblable que δ peut varier dans de larges proportions suivant la désorientation des grains contigus et l'orientation même du contour de grain vis-à-vis du réseau des cristaux.

En d'autres termes, il serait important de faire une étude systématique de l'autodiffusion intergranulaire sur des bicristaux de désorientation connue pour déterminer sur chacun d'eux la valeur du D_0 et de δ .

On peut citer comme seules expériences qui ont été tentées dans ce sens celles de GUERTSURIKEN *et al.* [13], qui proposèrent de mesurer les valeurs absolues de D_i sans faire d'hypothèses arbitraires sur la valeur de δ .

Même dans les seules expériences où l'effet de l'orientation sur la valeur de Q_j et de D_j a été étudié, SINNOTT *et al.* [14] ont attribué à δ une valeur identique quelle que soit l'orientation. Cette hypothèse nous paraît un peu arbitraire.

APPENDICE

Généralisation de la formule de Gruzin

Considérons un échantillon sur lequel a été déposée une couche très mince radioactive du même métal (solide semi-infini), et soit OX l'axe correspondant à la direction de diffusion perpendiculaire à l'interface métal de base-dépôt (Fig. 1).

Après traitement de diffusion à la température T° C pendant un temps t, la concentration en élément radioactif, à la distance x, est donnée par une fonction C(x).

L'activité totale restante, mesurée au compteur Geiger, après abrasion jusqu'à l'abscisse x_n , est donnée par la relation:

$$I_n = K \int_{x_n}^{\infty} C(x) \exp\left[-\mu (x - x_n)\right] \mathrm{d} x,$$

 μ étant le coefficient d'absorption du rayonnement considéré.

Formons le produit μI_n :

$$\mu I_n = \mu K \int_{x_n}^{\infty} C(x) \exp\left[-\mu (x - x_n)\right] \mathrm{d}x$$

et calculons l'expression différentielle $\delta I_n / \delta x_n$:

$$\frac{\partial I_n}{\partial x_n} = \mu K \exp(\mu x_n) \int_{x_n}^{\infty} C(x) \exp(-\mu x) dx + K \exp(\mu x_n) \exp(-\mu x_n) \cdot C(x_n).$$

Après simplification, la différence $\mu I_n - (\delta I_n / \delta x_n)$ devient égale à:

$$\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = K C(x_n) .$$

RÉFÉRENCES

- LEYMONIE, C. et LACOMBE, P., Rev. Métallurgie 55 (1958) 524.
 BOKSTEIN, S. P., KISHKIN, S. T. et MOROZ, L. M., Conf. Int. Radioiso-topes UNESCO, Paris (1957) N° RIC/193.
 GRUZIN, P. L., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 86 (1952) 289.

- [5] ICYMONIE, C. et LACOMBE, P., Jour. appl. Rad. and Isotopes 4 (1959) 175.
 [5] HOFFMAN, R. E., PIKUS, F. W. et WARD, R. A., Trans. AIME, 206 (1959) 483.
 [6] SEIBEL, G., Communication privée citée dans "Les traceurs radioactifs en Métallurgie Physique" par C. LEYMONIE Dunod Editeur (1960).

- [7] FISHER, J. C., J. appl. Phys. 22 (1951) 74.
 [8] WAJDA, E. S., Acta Met. 2 (1954) 184.
 [9] LEYMONIE, C., ADDA, Y., KIRIANENKO, A. et LACOMBE, P., C. R. Acad. Sci. (Paris) 248 (1959) 1512.
- [10] BUFFINGTON, F. S., BAKALAR, I. D. et COHEN, M., The Physics of Powder Metallurgy, MacGraw Hill, New-York (1951) 92-107.

- [11] COULOMB, P., Thèse Doct. Paris (1960).
 [12] LEYMONIE, C. et LACOMBE, P., Mémoires scient. Rev. Métall. 57 (1960) 285.
 [13] GUERTSURIKEN, C. et TSITSILIANO, P., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. III (1958) 296.
- [14] UPTHEGRIVE, W. R. et SINNOT, M. J., Trans. AIME, 50 (1958) 1031.

192

ДИФФУЗИЯ, РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

С. 3. БОКШТЕЙН, М. А. ГУБАРЕВА, С. Т. КИШКИН И Л. М. МОРОЗ СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕЗПУБЛИК

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Diffusion, recrystallization and phase transformations. A method is developed for studying with radioisotopes the behaviour of grain boundaries in the process of plastic deformation and later recrystallization.

It is shown that iron recrystallization at relatively low (15%) and high (50-70%) degrees of deformation does not lead to any essential change in the location of the basic metal atoms situated at the boundary of the initial grains. If the metal structure changes considerably after recrystallization and also after polymorphous $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ transformation, the boundary atoms of the initial grains are but slightly displaced.

In the same way, impurity atoms (radioactive carbon) situated at the boundaries of the initial grain do not migrate across the boundaries of the new grains of recrystallized metal.

Plastic deformation, however, is accompanied by considerable migration of the atoms situated at the grain boundary.

The data obtained show that the migration of grain boundaries during recrystallization and subsequent grain-growth are associated with some specific mechanism differing from ordinary diffusion.

It is shown that structural changes occurring in alloys at high temperatures can change the rate of self-diffusion and hetero-diffusion processes.

A study of the diffusion processes in titanium and its alloys in connexion with the polymorphous state shows that the rate of the process in different titanium-crystal variations varies greatly.

This eliminates the previous discrepancy between the high melting-point of titanium and the relatively low activation energy of the diffusion process in titanium.

Diffusion, recristallisation et changements de phase. Les auteurs ont mis au point une méthode qui permet d'étudier, à l'aide des radioisotopes, le comportement des joints de grains au cours de la déformation plastique et de la recristallisation consécutive.

Ils ont démontré que la recristallisation du fer, à des degrés de déformation relativement faibles (15%) et relativement élevés (50-70%), n'entraîne pas de modification importante dans l'emplacement des atomes du métal de base qui se trouve aux joints des grains initiaux. En cas de modification importante de la structure du métal après recristallisation, et aussi après transformation polymorphique $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, les atomes des joints des grains initiaux ne subissent qu'un très faible déplacement.

D'une façon analogue, les atomes de l'élément d'addition (carbone radioactif) placés aux joints des grains initiaux ne traversent pas les joints des nouveaux grains du métal recristallisé.

En revanche, la déformation plastique s'accompagne d'un déplacement considérable des atomes placés aux joints de grains.

Les données obtenues par les auteurs montrent que la traversée des joints de grains pendant la recristallisation et la croissance consécutive des grains, est liée à un mécanisme spécifique qui diffère de la diffusion ordinaire.

Les auteurs montrent que les transformations structurales qui se produisent dans les alliages à des températures élevées peuvent modifier la vitesse des processus d'autodiffusion et d'hétérodiffusion.

A la suite d'une étude des processus de diffusion dans le titane et ses alliages selon l'état polymorphique, les auteurs ont établi que la vitesse du processus est très différente pour les diverses variétés allotropiques du titane. Ainsi disparaît la contradiction qui existait entre le point de fusion élevé du titane et l'énergie d'activation relativement faible du processus de diffusion dans le titane.

Диффузия, рекристаллизация и фазовые превращения. Разработана методика, позволяющая с помощью радиоактивных изотопов исследовать поведение границ зерен в процессе пластической деформации и последующей рекристаллизации.

Показано, что рекристаллизация железа при сравнительно малых (15%) и больших (50—70%) степенях деформации не приводит к существенному изменению местоположения атомов основного металла, находящихся на границе исходных зерен. При значительном изменении структуры металла после рекристаллизации, а также после полиморфного а $\approx \gamma$ превращения, атомы границ исходных зерен не смещаются на значительные расстояния.

Аналогично, атомы примеси (радиоактивный углерод), расположенные на границах исходного зерна, не переходят на границы новых зерен рекристаллизованного металла.

В отличие от этого пластическая деформация сопровождается значительным перемещением атомов, расположенных на границе зерна.

Полученные данные показывают, что перемещение границ зерен при рекристаллизации и при последующем росте зерен связано с некоторым специфическим механизмом, отличным от обычного диффузионного.

Показано, что структурные изменения, протекающие в сплавах при высоких температурах, могут изменять скорость процессов самодиффузии и гетеродиффузии.

В результате исследования диффузионных процессов в титане и его сплавах в зависимости от полиморфного состояния установлено, что скорость процесса в различных кристаллических модификациях титана сильно отличается.

Этим снимается существовавшее противоречие между высокой температурой плавления титана и относительно низкой энергией активации процесса диффузии в титане.

Difusión, recristalización y cambios de fase. Los autores han elaborado un método para investigar con ayuda de radioisótopos el comportamiento de los límites de los gránulos durante la deformación plástica y la recristalización subsiguiente.

Han demostrado que la recristalización del hierro, cuando las deformaciones son de grado relativamente pequeño (15 por ciento) o elevado (50-70 por ciento) no afecta sensiblemente la posición de los átomos del metal de base que se encuentran en los límites de los gránulos iniciales. Cuando la estructura del metal sufre modificaciones importantes después de la recristalización, así como después de la transformación polimórfica $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, los átomos situados en los límites de los gránulos iniciales no experimentan desplazamientos considerables.

De manera análoga, los átomos de un aditivo (carbono radiactivo) situados en los límites de los gránulos iniciales no migran a través de los límites de los nuevos gránulos del metal recristalizado.

En cambio, la deformación plástica va acompañada de migraciones considerables de los átomos situados en los límites de los gránulos.

Los datos obtenidos demuestran que la migración de los límites de los gránulos durante la recristalización y subsiguiente formación de los gránulos está relacionada con un mecanismo específico distinto del habitual mecanismo de difusión.

Los autores han demostrado que las transformaciones estructurales que ocurren en las aleaciones a temperaturas elevadas pueden modificar la velocidad de los processos de autodifusión y heterodifusión.

Basándose en el estudio de los procesos de difusión en el titanio y sus aleaciones en relación con el estado polimórfico, los autores han comprobado que la velocidad de los procesos difiere notablemente en las distintas variedades cristalinas del titanio.

Con ello desaparece la contradición que existía entre el elevado punto de fusión del titanio y la energía de activación del proceso de difusión en este elemente, que es relativamente baja. Диффузия принадлежит к числу наиболее общих элементарных процессов, протекающих в твердом теле.

Реальные условия, в которых совершается элементарный акт диффузии, определяется влиянием внутренних структурных факторов — наличием поверхностей раздела и структурных изменений, протекающих при высоких температурах (рекристаллизация, полиморфные превращения и др.), а также воздействием внешних факторов, наличием температурного и силового поля. С этой точки зрения ниже рассматриваются некоторые особенности процесса диффузии и рекристаллизации, изученные с помощью радиоактивных изотопов.

1. Диффузия и рекристаллизация

Рекристаллизация имеет существенное значение, поскольку этот процесс часто возникает при обработке и эксплуатации изделий и приводит к изменению структуры и свойств. До сих пор, однако, не все представляется ясным в механизме процесса, в частности характер перестройки границ зерен при образовании новых зерен в процессе рекристаллизации. В настоящей работе изучалось поведение атомов границ зерен при рекристаллизации с помощью радиоактивных изотопов.

а) МЕТОДИКА И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служило железо технической чистоты (0,021% С; 0,014% Р; 0,011% S; 0,08% Mn; 0,67% Si; 0,06% Ni; 0,033% Cu).

В качестве основного метода исследования был использован метод авторадиографии [1] в сочетании с металлографическим и в отдельных случаях рентгеноструктурным.

Схема опыта заключалась в следующем: железо отжигалось при 1250° – 9 ч. для получения в исходном состоянии однородной структуры и крупного зерна. С целью удаления наклепанного слоя образцы ($10 \times 10 \times 20$ мм) подвергались электрополировке, при которой снимался слой толщиной 70-80 мк (наиболее сильный наклеп после принятой механической обработки наблюдался в слое толщиной до 30 мк).

Полированная поверхность покрывалась затем слоем радиоактивного железа (Fe⁵⁹) толщиной до 1 мк и активностью 30000-40000 имп/см² мин.

Расположение атомов радиоактивного железа по границам зерна обеспечивалось диффузионным отжигом при 720° (122 ч). Ранее нами было показано, что самодиффузия железа вплоть до 1200° идет преимущественно по границам зерна [1]. Согласно [2], отношение общей глубины самодиффузии железа к объемной диффузии составляет 1,5–2 при 800°, в нашем случае (при 720°) оно вырастало до 7–8.

Для выбора оптимальной диффузионной плоскости с четко выявленной граничной диффузией производилась поочередно электрополировка и авторадиография поверхности образца.

После диффузионного отжига и выбора оптимальной плоскости образцы подвергались деформации сжатием на 10—15% и 45—70%. Для наблюдения за поведением единичных зерен на исследуемую поверхность наносилась метка с помощью алмазного наконечника, закрепленного в микроскопе.

Для получения авторадиограмм образцы экспонировались на специальных фотопластинках (НИКФИ-МР), предназначенных для микрорадиографии. Рекристаллизационный отжиг производился в вакуумной печи при различных температурах и выдержках, после чего вновь производилось авторадиографирование образца. При этом было обнаружено следующее явление. Микроструктура поверхности образца, прошедшего рекристаллизационный отжиг в вакууме (10^{-4} мм), полностью совпадала с микроструктурой той же поверхности до отжига (т.е. после деформации). Однако после снятия электрополировкой тонкого слоя толщиной 1-2 мк под ним обнаруживалась типичная структура рекристаллизованного металла. Это явление, очевидно, связано с наличием на поверхности железа окисной пленки. При отжиге окисная пленка не рекристаллизуется и сохраняет структуру деформированного образца, в то время как микроструктура металла существенно изменяется, что и обнаруживается после снятия пленки.

Принятая методика позволила непосредственно наблюдать за поведением границ отдельных зерен в процессе деформации и последующей рекристаллизации.

б) Результаты опытов и обсуждение

Анализ авторадиограмм и микроструктуры одних и тех же участков после деформации и после отжига показал, что во всех случаях процесс рекристаллизации при сравнительно малых (15%) и больших (45—70%) степенях деформации не приводит к изменению местоположения атомов основного металла, находящихся на границах исходного зерна при значительном изменении структуры металла (укрупнение зерен после слабой деформации и измельчение — после сильной деформации). При этом, как показали рентгенографический анализ и измерения твердости, рекристаллизация после отжига (700° — 1 ч.) проходила полностью.

В связи с этим были созданы условия, обеспечивающие перемещение атомов с границ исходных зерен на значительные расстояния двумя способами: пластической деформацией и высокотемпературным отжигом.

На рис. 1 и 2 приведены авторадиограммы и микроструктуры до и после деформации (46%) соответственно. Зерна после деформации укрупнились, сохранив при этом свою конфигурацию (см. напр. зерна, а, б, в, г на микроструктуре и соответственно по авторадиограмме). В результате деформации отчетливо видно перемещение всех границ как на микроструктуре, так и на авторадиограмме.

Отжиг при температуре 700° (1 ч.) после значительной пластической деформации приводит к резкому изменению микроструктуры, возникают новые зерна меньших размеров, чем исходные (рис. 36). Вместе с тем авторадиографическая картина (рис. 3а) по сравнению с картиной деформированного образца остается без изменений (2а). При дополнительном нагреве этого же образца при 700° в течение 30 ч микроструктура снова изменяется — зерна растут, однако авторадиограмма и в этом случае не изменяется. Лишь после высокотемпературного отжига (1370° — 3 ч.) радиоактивное вещество, находившееся после деформации (15%) на границах зерен распределяется, как показывает анализ авторадиограмм, практически равномерно во всем объеме.

Изучалось также поведение границ зерен после повторной деформации и последующей рекристаллизации. Анализ одних и тех же участков структуры показывает, что после деформации 14% (рис. 4), рекристаллизационного отжига 700° — 6 ч. (рис. 5), повторной деформации 11% (рис. 6) и повторной



Рис. 1 Железо до деформации, × 100. а) авторадиограмма; б) микроструктура





Рис. 2 Железо после деформации (46%), × 100. а) авторадиограмма; б) микроструктура

рекристаллизации при 700° — 6 ч. (рис. 7) авторадиографическая картина остается без изменений (см. например, зерно "а"), тогда как микроструктура меняется после каждой рекристаллизационной обработки.

С. З. БОКШТЕЙН и др.

Было, наконец, изучено влияние полиморфного превращения на поведение границ зерен тех же образцов железа. Последние для этой цели нагревались при 950° в течение 1 ч. В результате полиморфного превращения резко изменяется микроструктура (рис. 8 а и б), между тем, атомы на границах зерна после полиморфного превращения (рис. 9), как показывает анализ авторадиограмм (рис. 9), занимают то же положение, что и на старых границах (рис. 7).





Рис. 3 Железо после рекристаллизации, × 100. а) авторадиограмма; б) микроструктура



Рис. 4 Авторадиограмма железа после деформации 14%, × 50

ДИФФУЗИЯ, РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 199

Таким образом при значительном изменении структуры металла после деформации при различных степенях и рекристаллизации и тем более после повторных деформаций и повторных отжигов, а также после полиморфного превращения, — атомы границ исходных зерен не смещаются на значительные расстояния. Следовательно, полученные данные показывают, что процесс рекристаллизации и рост зерен при нагреве, равно как при полиморфном превращении, протекают в условиях, когда атомы на поверхности раздела кристаллов смещаются на весьма малые расстояния и не служат строительным материалом для границ новых зерен.

Расчеты, проведенные в ряде работ для случая никеля, алюминия, серебра показывают, что энергия активации процесса рекристаллизации по порядку величины совпадает с величиной энергии активации самодиффузии в объеме зерна [3], либо с энергией активации самодиффузии по границам зерен [4].



Рис. 5 Авторадиограмма железа после рекристаллизации, \times 50



Рис. 6 Авторадиограмма железа после повторной деформации 11%, × 50

С. З. БОКШТЕЙН и др.



Рис. 7 Авторадиограмма железа после повторной рекристаллизации, × 50



Рис. 8 Микроструктура железа, × 50. а) до полиморфного превращения; б) после полиформного превращения (нагрев 950° 1 ч.)

Отсюда в ряде случаев делается вывод, что процесс рекристаллизации аналогичен процессу диффузии. Однако в уравнениях, описывающих оба эти процесса, величины предэкспоненциального множителя сильно отличаются. В случае рекристаллизации значение этого множителя больше на несколько порядков. Полученная с помощью радиоактивных изотопов картина показывает, что перемещение границ зерен при рекристаллизации и при последующем росте зерен связано с некоторым специфическим механизмом, отличным от обычного диффузионного. При этом изменение степени деформации не вносит каких-либо изменений в картину процесса.

200



Рис. 9

Авторадиограмма железа после полиморфного превращения, × 50

2. Диффузия и фазовые превращения

Существенное значение для оценки диффузионной подвижности в зависимости от структурных факторов имеет вопрос о влиянии на процесс диффузии параллельно протекающих фазовых превращений. В настоящей работе выяснялось влияние автектоидного превращения (аустенит ≈ перлит) на скорость самодиффузии железа в стали, содержащей 0,78% С.

Схема опыта заключалась в следующем: сталь нагревалась выше точки A_1 (740°), выдерживалась при этой температуре в течение 10 мин, быстро охлаждалась до температуры минимальной устойчивости аустенита (550°), выдерживалась 2 мин, вторично быстро нагревалась до 740° и т.д. Время нагрева и охлаждения в интервале 550—740° было меньше 1 мин.

При выбранных условиях полностью протекали процессы образования аустенита и аустенито-перлитного превращения (после закалки с 790°) твердость стали составляла 65 Rc, а после выдержки в течение 2-х мин. и быстрого охлаждения с 550°—16,5. Твердость отожженной стали — 16. Для сравнения коэффициент самодиффузии железа определялся после изотермического отжига при 740°.

Для определения параметров самодиффузии был использован обычный вариант абсорбционного метода [5]. На образцы в виде дисков диаметром 8 мм и высотой 2 мм электролитическим путем наносился тонкий слой радиоактивного железа. Для уменьшения испарения поверхностного слоя образцы попарно складывались радиоактивной стороной и помещались в кассету из листового железа. Отжиг проводился при вакууме 10⁻³ мм рт.ст.

Коэффициент диффузии рассчитывался в соответствии с теорией [6] по формуле:

$$D = K/\mu^2 t$$
,

- где: μ коэффициент линейного поглощения γ-лучей в железе, определившийся по данным работы [7].
 - t время диффузионного отжига в сек. (в нашем случае равнялось общему времени отжига за вычетом времени, которое образец находился при 550°). Значение К определялось графическим путем.

С. 3. БОКШТЕЙН и др.

Полученные данные сведены в таблицу I.

Номер опы т а	Режим отжига	Время отжига сек.	Dcp. (см ² /сек.)	Dcp. (см ² /сек.)
1 2 3 4	Циклический отжиг 740–550°	120000	$\begin{array}{c} 4,1\cdot 10^{-13}\\ 3,8\cdot 10^{-13}\\ 2,5\cdot 10^{-13}\\ 3,2\cdot 10^{-13}\end{array}$	3,4·10 ⁻¹³
1 2 3 4	Изотермический отжиг 740°	1 200	$2,5 \cdot 10^{-14} 2,5 \cdot 10^{-14} 3,5 \cdot 10^{-14} 3,2 \cdot 10^{-14}$	3,3 · 10-14

ТАБЛИЦА І ВЛИЯНИЕ ЭВТЕКТОИДНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФФУЗИИ ЖЕЛЕЗА

Из приведенных данных следует, что самодиффузия в условиях циклического отжига, когда параллельно циклически реализуется эвтектоидное превращение, протекает примерно в 10 раз быстрее, чем в условиях изотермического отжига. В первом случае коэффициент самодиффузии равен 3,4 · 10⁻¹³, во втором — 3,3 · 10⁻¹⁴ см²/сек.

Следует отметить, что в условиях циклического отжига образцы некоторое время находились в α -состоянии, которое не учитывалось при определении общего времени отжига. Однако, температура, при которой железо находилось в α -состоянии, была столь низка (550°), а время столь мало (12 мин.), что их влиянием на диффузионный поток можно пренебречь.

Образование при эвтектоидном превращении новой фазы и связанная с этим перестройка решетки может привести к увеличению подвижности по ряду причин. Прежде всего по поверхности раздела материнской и образующейся фаз, в особенности при отсутствии когерентной связи, должно иметь место разрыхление кристаллической решетки. Диффузия атомов



Влияние деформации на коэффициент самодиффузии железа при 750°

углерода сама по себе из-за изменения их концентрации может сказаться на подвижности атомов растворителя.

Кроме того, фазовые превращения могут сопровождаться фазовым наклепом, что должно привести к развитию субструктуры и ускорению диффузии.



Влияние предварительной деформации на относительное изменение коэффициента диффузии олова в никеле при 800°

Специально поставленные нами опыты [8] показали, что деформация, не только приложенная непосредственно в процессе диффузионного отжига (рис. 10), но и предварительная пластическая деформация (рис. 11), существенно ускоряет диффузию в объеме и по границам зерна, что объясняется в значительной мере необратимыми изменениями структуры металла.

Таким образом, четко показано, что фазовые превращения, протекающие параллельно процессу диффузии, могут существенно ускорить последний.

3. Диффузия и кристаллическая структура металла

В настоящем разделе исследовалось влияние кристаллической структуры титана на диффузионные характеристики. Титан в этом смысле представляет особый интерес. Подвижность атомов в титане относительно велика, несмотря на высокую температуру плавления (1668°). Этим, по мнению [9], объясняется в определенной степени низкая жаропрочность сплавов на основе титана.

Объектом исследования явились титан, полученный иодидным способом (0,05% C; 0,02% Fe; 0,01% Si; 0,05% O; 0,025% N), и технический титан, полученный в вакуумной печи с расходуемым электродом путем двойного переплава (0,1% C; 0,3% Fe; 0,15% Si; 0,15% O; 0,04% N; 0,015% H).

Прутки титана с целью гомогенизации и получения крупного зерна отжигались в условиях вакуума при 1300° — 8,5 часа. Исследовалась методом меченых атомов диффузия олова в титане, для чего были использованы Sn¹¹³⁻¹²³. Выбор олова в качестве диффундирующего элемента обусловлен тем, что он является нейтральным по отношению $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения (радиоактивным изотопом титана мы не располагали).

Измерение коэффициентов диффузии проводилось абсорбционным методом. Коэффициент поглощения β -излучения изотопа олова в титане μ согласно нашим измерениям составляет 65 см⁻¹.

На образцы титана в электролитических ваннах наносился тонкий слой радиоактивного олова. Диффузионный отжиг проводился в запаянных кварцевых ампулах, заполненных стружкой из стали 20 и титановой губкой, что в достаточной мере предохранило от окисления.

В процессе отжига через каждые 20 ч. производилось измерение интегральной активности β -излучения образцов с помощью торцевых счетчиков на счетной установке типа Б-2.

Исследование диффузии проводилось в интервале температур от 700 до 1100°, что позволило оценить влияние полиморфного превращения на скорость диффузии.



Рис. 12

Температурная зависимость коэффициента диффузии олова в иодидном титане

На рис. 12 изображена температурная зависимость коэффициента диффузии в координатах D = f(1/I). Соответственно двум кристаллическим состояниям титана ниже и выше 882° имеется два обособленных прямолинейных участка.

При переходе титана из α в β модификацию наблюдается скачкообразное падение коэффициентов диффузии. Экстраполяция значений коэффициентов диффузии к температуре превращения $\alpha - \beta$ показывает, что при 882° коэффициент диффузии олова в иодидном α -титане почти в сто раз больше, чем в β -титане.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии в различные модификации иодидного титана задается уравнениями:

$$D_{\alpha - Ti} = 7,1 \cdot 10^{-5} \exp(29000/RT) \text{ cm}^2 \text{ cek}^{-1}$$

 $D_{\beta - Ti} = 1,6 \cdot 10^3 \exp(78\,600/RT) \text{ cm}^2 \text{ cek}^{-1}$

Таким образом энергия активации диффузии олова в иодидном β -титане в два с половиной раза больше, чем в α -титане. Соответственно предэкспоненциальный множитель в β -титане существенно больше.

Качественно аналогичные результаты получались при исследовании технического титана. Однако коэффициент диффузии в техническом титане по сравнению с иодидным меньше, а энергия активации больше. Некоторые особенности диффузии в техническом титане возникают в связи с тем, что наличие значительного количества примесей приводит к появлению в некотором интервале температур двухфазной области $\alpha + \beta$.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии олова в техническом титане выражается следующим образом:

$$D_{\alpha - Ti} = 8.9 \cdot 10^4 \exp(-38000/RT) \operatorname{cm}^2 \operatorname{cek}^{-1}$$

 $D_{\beta - Ti} = 10^4 \exp(-86500/RT) \operatorname{cm}^2 \operatorname{cek}^{-1}$

Как и для случая иодидного титана, энергия активации диффузии олова в техническом β -титане в два с лишним раза превосходит энергию активации в α -титане.

В этой работе было также показано, что структурное превращение α' -фазы (полученное после закалки титана из β -области, 1050°) в α -равновесное в процессе диффузионного отжига (750° — 100 ч.). приводит к двукратному увеличению коэффициента диффузии олова в титане, что находится в согласии с предыдущими данными о влиянии структурных превращений на скорость самодиффузии железа.

Для чистых металлов с высокой температурой плавления в общем оправдывается эмпирическое соотношение: $Q=40 T_{\rm S}$, где Q — энергия активации самодиффузии, $T_{\rm S}$ — температура плавления.

Считалось, что титан является исключением из общего правила, поскольку относительно высокой температуре плавления титана (1688°) не соответствует малая величина энергии активации диффузии. Если учесть, что при температурах, близких к точке плавления, титан находится в β -состоянии, то полученное нами значение энергии активации диффузии в иодидном β -титане 78 600 кал/г. ат хорошо удовлетворяет вышеуказанному эмпирическому соотношению.

Отметим, также, что величина D_0 для диффузии олова в α -титане очень мала (10^{-5} см² сек⁻¹), что свидетельствует о наличии большого количества путей облегченной диффузии в низкотемпературной модификации титана. Это представление согласуется с высказыванием об образовании в титане внутренних поверхностей раздела в результате фазовых превращений [9]. Следовательно, малая величина энергии активации диффузии в α -титане может быть связана с влиянием структурного фактора.

Таким образом, применение радиоактивных изотопов позволило обнаружить некоторые важные особенности элементарных процессов, протекающих в металлах. Показано, что образование новых зерен при рекристаллизации, а также при полиморфном превращении не связано с перемещением атомов границ исходных зерен на значительное расстояние и, следовательно, перемещение границ зерен при рекристаллизации и при последующем росте их не связано с обычным диффузионным механизмом. С другой стороны отмечена зависимость скорости диффузии от структурных факторов — фазовых переходов (эвтектоидное превращение в стали), структурных изменений (переход α'-титана в α-титан), типа кристаллической структуры металла (α - и β -титана), а также от силового поля, создаваемого внешней нагрузкой

ЛИТЕРАТУРА

- [1] БОКШТЕЙН, С. З., КИШКИН, С. Т., МОРОЗ. Л. М., Исследование строения атомов методом радиоактивных изотопов. Оборонгиз (1959).
- [2] БОКШТЕЙН, С. З., КИШКИН, С. Т., МОРОЗ, Л. М., Металловедение и термическая (2) Вокители (2019), конценти (2014), конценти

- металлургии. Оборонгиз (1955).
- [6] ЛБОВ, А. А., Успехи физических наук. 42 (1950) 409.
- [7] BIRCHANALL, C. and MEHL, Journal of Metals, 188 (1950) 1.
- [8] БОКШТЕЙН С.З., ГУДКОВА, Т.И., ЖУХОВИЦКИЙ, А.А., КИШКИН, С. Т., Некоторые проблемы прочности твердого тела. ДАН СССР (1959) 71. [9] ГРУЗИН, П. Л., ЕМЕЛЬЯНОВ, В. С., РЯБОВА, Г. Г., ФЕДОРОВ, Т. Б., Доклад на
- 2-й Международной конференции ООН по применению атомной энергии в мирных целях (1958).
APPLICATION DES RADIOÉLÉMENTS A L'ÉTUDE DE LA PÉNÉTRATION DU SOUFRE DANS LE FER LORS DU CHARGEMENT EN HYDROGÈNE CATHODIQUE

S. BESNARD ET J. TALBOT

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, VITRY FRANCE

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Use of radioisotopes in studying the penetration of sulphur into iron during hydrogen cathode charging. Certain elements, such as arsenic for example, are commonly used in the laboratory to facilitate the penetration of hydrogen into iron. It has been found in industry that steel corrosion caused by hydrogen was aggravated by the presence of sulphurated hydrogen.

It is an interesting question whether these elements, hitherto considered to be catalysts, merely permit a higher hydrogen absorption or whether they directly affect the metal.

A study of this phenomenon is undertaken in the authors' laboratory, using electrolytic pure iron. Hydrogen supersaturation is effected by cathode charging. The addition element is S^{35} -labelled sodium sulphide.

It is shown that, in half an hour, at -15° C, the sulphur penetrates into the iron to a depth of some 120 μ m. A preferential localization of the sulphur at the grain boundaries is also noted. This result, which could not have been obtained without the help of radioactive tracers, has important consequences, especially for the oil industry.

A similar study is made using phosphorus-32.

Application des radioéléments à l'étude de la pénétration du soufre dans le fer lors du chargement en hydrogène cathodique. Certains éléments, comme l'arsenic par exemple, sont couramment utilisés au laboratoire pour favoriser la pénétration de l'hydrogène dans le fer. Dans l'industrie, on a constaté que la corrosion des aciers due à l'hydrogène était aggravée par la présence d'hydrogène sulfuré.

On pouvait se demander si ces corps, considérés jusqu'ici comme des catalyseurs, permettaient uniquement une plus grande absorption de l'hydrogène ou s'ils avaient une action directe sur le métal.

L'étude de ce phénomène a été entreprise dans notre laboratoire en utilisant du fer pur électrolytique. La sursaturation en hydrogène a été réalisée par chargement cathodique. L'élément d'addition était le sulfure de sodium marqué au soufre-35.

Nous avons pu montrer qu'en une demi-heure à -15° C le soufre pénètre dans le fer jusqu'à une profondeur de 120 μ environ. Par ailleurs, on a pu constater une localisation préférentielle du soufre aux joints des grains. Ce résultat, qui ne pouvait être obtenu qu'avec l'aide des radiotraceurs, a des conséquences importantes notamment dans l'industrie des pétroles.

Une étude analogue a été faite en utilisant le radioisotope 32 du phosphore.

Использование радиоэлементов для изучения проникновения серы в железо, когда она заряжается катодным водородом. Некоторые элементы, как например мышьяк, обычно использовались в лаборатории для облегчения проникновения водорода в железо. В промышленности было установлено, что коррозия сталей, вызванная присутствием водорода, усиливается при наличии сернистого водорода. Возникал вопрос, допускали ли эти вещества, рассматриваемые до сих пор в качестве катализаторов, только самую большую абсорбцию или оказывали непосредственное воздействие на металл.

Изучение этого явления было предпринято в нашей лаборатории с использованием чистого электролитического железа. Путем катодной нагрузки было получено водородное перенасыщение. Элементом примеси был сернистый натрий, выступающий как элемент сера-35.

Мы смогли показать что в течение получаса при -15° C сера проникает в железо на глубину около 120 микронов. К тому же было установлено, что сера преимущественно размещалась на гранулах зерен. Этот результат, который мог бы быть получен только с помощью радиоизотопов, имеет важное значение, особенно в нефтяной промышленности.

Подобное исследование было проведено с использованием радиоизотопа фосфор-32.

Aplicación de los radioelementos al estudio de la penetración del azufre en el hierro durante la carga con hidrógeno catódico. Determinados elementos, como por ejemplo el arsénico, se emplean corrientemente en el laboratorio para fomentar la penetración del hidrógeno en el hierro. Por otra parte, se ha comprobado en la industria que la presencia de ácido sulfhídrico intensifica la corrosión de los aceros por el hidrógeno.

Cabía preguntarse si estas sustancias, que hasta ahora se consideraban como catalizadores, sólo fomentan la absorción del hidrógeno, o si ejercen una influencia directa sobre el metal.

Los autores han estudiado este fenómeno en su laboratorio con ayuda de hierro electrolítico puro. Han efectuado la sobresaturación con hidrógeno por carga catódica. Como sustancia de adición emplearon sulfuro de sodio marcado con azufre-35.

Lograron demostrar que en media hora a la temperatura de -15° C, el azufre penetra en el hierro hasta una profundidad de unas 120 µm. Han podido comprobar además que el azufre se localiza preferentemente en los límites intergranulares. Este resultado, que sólo pudo obtenerse gracias a los indicadores radiactivos, tiene importantes consecuencias, en especial para la industria del petróleo.

Los autores han realizado un estudio análogo utilizando el radioisótopo 32 del fósforo.

L'hydrogène, à l'état de protons, pénètre facilement dans l'acier notamment par soudure et décapage. Il s'y dissout et peut précipiter en formant des criques contenant du gaz sous pression. Sous les deux formes, dissous ou précipité, il crée une fragilité de l'acier.

La corrosion par l'hydrogène se trouve parfois associée à la corrosion par l'hydrogène sulfuré. C'est le cas en France, dans l'exploitation du pétrole de Lacq. La question qui se posait était de trouver un acier susceptible de tenir dans une atmosphère contenant 15 % d'hydrogène sulfuré sous une pression de 630 kg/mm² et une température de 140° C. HERZOG a résolu ce problème grâce à l'hypothèse de travail selon laquelle l'hydrogène sulfuré intervenait à la fois en provoquant une plus grande pénétration de l'hydrogène, mais aussi en ayant une action personnelle par le soufre [1]. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'opérer en laboratoire sur du fer pur et d'étudier son comportement vis-à-vis de l'hydrogène en présence d'un accélérateur de corrosion tel que le soufre ou le phosphore.

1. Conditions expérimentales

Le fer que nous avons utilisé est du fer pur préparé par électrolyse [2]. En effet, le fer de zone fondue, qui est le plus pur que nous ayons [3], ne se charge pas en hydrogène et ne convient pas à cette étude. Le fer électrolytique permet d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats grâce à sa pureté et à son homogénéité.

Le fer est recuit sous courant d'hydrogène pur et sec pendant 24 heures à 880° C.

L'introduction d'hydrogène dans le fer est effectuée par chargement cathodique après polissage électrolytique de l'échantillon. L'état de surface doit être, en effet, le meilleur possible, car les aspérités favorisent la recombination de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire, diminuant ainsi la possibilité de pénétration de l'hydrogène.

Les conditions de chargement sont les suivantes.

L'échantillon de fer est placé à la cathode d'une cellule électrolytique (fig. 1) dont l'anode est une feuille de plomb et l'électrolyte de l'acide sulfurique 10 N. La densité de courant est 10 A/dm². L'électrolyse provoquant un échauffement du bain, et une élévation de température étant favorable au départ de l'hydrogène et non à son absorption, nous avons été amenés à refroidir la solution par une circulation de saumure dans la double paroi du bac de chargement. La température est ainsi maintenue aux environs de — 15° C. L'électrolyse dure 7 heures. Dans ces conditions, la saturation en hydrogène est atteinte pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur.



Fig. 1 Dispositif de chargement en hydrogène. E échantillon V vase poreux C cellule à double paroi A anode en plomb L'électrolyte est SO/H_2 10 N

Rappelons les résultats de l'étude micrographique: le fer chargé en hydrogène en présence de soufre présente, au microscope optique, un aspect caractérisé par un élargissement des joints de grains, en plus des soufflures habituelles dues à l'hydrogène (fig. 2). Cet aspect n'est pas observable en surface, mais seulement à partir d'une profondeur de l'ordre du micron et jusqu'à 120 μ environ.

Pour vérifier l'hypothèse d'une pénétration du soufre à l'intérieur du métal, suggérée déjà par l'étude micrographique du fer chargé en hydrogène en présence de soufre et par l'étude des propriétés mécaniques, nous avons fait appel à une méthode utilisant un isotope radioactif du soufre qui nous permettrait de vérifier et de localiser la présence de cet élément. Le soufre-35 a été utilisé sous forme de sulfure de sodium. Il émet un rayonnement β de 0,167 MeV. Sa période est de 87 jours.



Fig. 2 — X 600

Fer électrolytique chargé en hydrogène en présence de sulfure de sodium. On note la présence d'une soufflure et l'aspect caractéristique des joints de grains.

Le chargement a été effectué à l'intérieur d'une boîte à gants. Il fallait prendre des précautions spéciales à cause de la formation d'hydrogène sulfuré radioactif. Un courant gazeux a été établi dans la boîte: de l'azote est introduit, et une trompe à eau aspire l'atmosphère de la boîte à travers une série d'absorbeurs à acétate de plomb. On observe au cours du chargement, c'est-à-dire au fur et à mesure du dégagement d'hydrogène sulfuré, une précipitation dans les premiers absorbeurs, les derniers restant limpides. Les filtres ne sont pas altérés. A la fin de l'essai, on vérifie qu'il n'y a aucune activité sur les filtres.

La solution utilisée contenait 4 mg de sulfure de sodium dans 400 cm^3 de solution. L'activité totale était de 36 mc.

Après chargement, l'échantillon subit des polissagesé lectrolytiques. Entre chaque polissage est effectué un comptage direct. On constate l'existence d'une activité mesurable jusqu'à une profondeur de 120μ environ.

2. Méthode chimique de mise en évidence de la pénétration du soufre dans le fer

Des dosages chimiques du soufre ont été effectués dans des couches successives de fer isolées par dissolution dans l'acide nitrique. Chaque dissolution correspondait à une épaisseur de fer de 2 à 3μ , calculée par la perte de poids. Le soufre est oxydé par l'eau oxygénée, puis précipité à l'état de sulfate de baryum par la technique des entraîneurs [4]. La figure 3 indique le schéma de l'installation.

L'échantillon est suspendu à l'extrémité d'une tige d'acier qui peut coulisser dans le bouchon qui ferme le tube d'attaque. Le diamètre inférieur du tube est tel que 20 cm³ d'acide nitrique 7 \times correspondent à une hauteur un peu supérieure à celle de l'échantillon. Celui-ci est immergé une à deux secondes dans la solution d'attaque et ressorti aussitôt. De l'eau distillée envoyée par l'entonnoir permet le lavage de l'échantillon et l'arrêt de l'attaque. Une circulation d'air est alors établie. Le soufre contenu dans l'échantillon est passé à l'état d'hydrogène sulfuré et a été partiellement oxydé par l'acide nitrique. Les composés non volatils demeurent dans la solution d'attaque. Les composés volatils sont H_2S et SO_2 .



Fig. 3

Schéma de l'installation de dissolution du fer permettant le dosage du soufre dans les couches successives du métal.

Le courant d'air les expulse dans les barboteurs à soude, où ils se trouvent fixés. On vérifie que les gaz qui s'échappent ont une activité nulle. Deux barboteurs sont suffisants pour capter tous les gaz actifs. Le second a une activité 15 fois moindre que celle du premier. Quand l'activité des barboteurs reste constante, le tube d'attaque est ouvert, l'échantillon enlevé et on ajoute 1 cm³ d'eau oxygénée. La solution est portée à ébullition pendant 5 minutes. On neutralise à la soude et on ajoute alors 1 cm³ de solution à 7 g par litre de sulfate entraîneur et 1 cm³ de solution de chlorure de baryum à 10 g/l. On laisse reposer une nuit et on filtre le précipité de sulfate de baryum. Les solutions des barboteurs sont tout d'abord acidifiées, puis traitées de la même manière. L'activité des précipités de sulfate de baryum est mesurée dans des conditions standard. On trace alors la courbe d'activité, donc de concentration en soufre, en fonction du niveau. La figure 4 représente la courbe obtenue. On constate que l'activité est encore décelable à une profondeur de 120μ . Il faut noter que la décroissance est très



Fig. 4

Courbe donnant la répartition du soufre dans l'échantillon de fer chargé, en fonction de la profondeur.

rapide au voisinage de la surface. Vers 100μ l'activité mesurée est sensiblement égale à celle du mouvement propre.

A une profondeur de $10 \,\mu$ la teneur en soufre est sensiblement de $2 \cdot 10^{-6}$. L'étude mathématique de cette courbe montre que la variation de concentration en soufre en fonction du niveau ne suit pas une loi exponentielle simple en exp (-y) ou exp $(-y^2)$, si y est la distance à la surface libre de l'échantillon. Il ne s'agit donc pas d'une diffusion simple: il faut tenir compte, dans l'interprétation du phénomène, du rôle de l'hydrogène.

Des expériences ont été effectuées après un chargement en hydrogène d'une durée inférieure à 7 heures. L'étude micrographique a montré que la précipitation n'apparaissait qu'après un chargement de 10 min et, dans ce cas, elle a lieu sur une profondeur de l'ordre de 100μ .

3. Méthode autoradiographique

Pour préciser la localisation du soufre dans le fer, nous avons utilisé la méthode autoradiographique.

Après chargement, les plaquettes de fer sont polies électrolytiquement, puis placées entre deux pellicules photographiques. Le contact est maintenu pendant trois semaines environ. Le noircissement du film est dû au rayonnement β du soufre-35.

Il existe des plaques photographiques sensibles à haut pouvoir de résolution. Elles présentaient dans notre cas particulier deux inconvénients: il est difficile d'obtenir des échantillons de fer d'une planéité absolue, le contact métal-plaque est alors mal réalisé en certains points; d'autre part, l'émulsion est fortement attaquée par le contact du métal. Pour éviter cette attaque, il faut recouvrir la surface métallique d'un vernis qui absorbe un peu du rayonnement, diminuant ainsi la sensibilité. Nous avons donc préféré utiliser du film à rayons X, qui ne s'attaque pas. L'ensemble film-échantillon-film est maintenu dans du papier noir, et le tout est glissé dans un tube large en caoutchouc souple. On fait le vide dans le tube, ce qui a pour effet d'appliquer parfaitement le film sur l'échantillon.



Fig. 5 --- X 11

Echantillon de fer chargé en hydrogène cathodique en présence de sulfure de sodium. A gauche, aspect macrographique; à droite, autoradiographie effectuée sur la même plage.

PÉNÉTRATION DU SOUFRE DANS LE FER

La comparaison, au même grossissement, de l'autoradiographie et de la macrographie de la même région de l'échantillon montre que les zones impressionnées de l'autoradiographie, c'est-à-dire celles qui correspondent à la concentration maximum en soufre dans l'échantillon, sont exactement superposables aux joints de grains du métal visibles sur la macrographie (fig. 5a et b).

Il faut en conclure que le soufre se répartit essentiellement aux joints de grains du métal. On note cependant sur l'autoradiographie la présence de taches noires en dehors des joints de grains. Celles-ci correspondent à des soufflures. Rappelons que les soufflures sont dues à la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire dans les défauts de structure du réseau. Il faut donc en déduire que le soufre se trouve présent dans le métal essentiellement dans les joints de grains et dans les défauts.

Des essais analogues ont été effectués avec du phosphore-32 introduit sous forme de phosphate de sodium. Ils ont permis de constater que le phosphore pénètre également à l'intérieur du métal. La profondeur de pénétration est cependant plus faible que pour le soufre: elle n'atteint que 60 μ environ. Il en est de même de l'arsenic et de l'antimoine, pour lesquels la profondeur de pénétration est du même ordre que celle du soufre.

4. Essais complémentaires

En résumé, au cours de la corrosion par l'hydrogène en présence d'hydrogène sulfuré, le soufre pénètre dans le fer jusqu'à une profondeur d'une centaine de microns en une demi-heure à -15° C. Il se localise préférentiellement aux joints des grains où il précipite. L'examen au microscope électronique a montré directement la précipitation (fig. 6). Une nouvelle confirmation a été apportée par l'examen des échantillons par spectrographie de rayons X à la microsonde de Castaing. Rappelons que le microanalyseur à sonde électronique est destiné à effectuer des analyses élémentaires ponctuelles d'un échantillon d'après l'étude du spectre de rayons X émis par un très petit volume de l'échantillon (diam. 1 à 2μ) sous l'action d'un bombardement très localisé d'électrons [5].



Fig. 6 — X 10 000

Précipitation aux joints de grains du fer électrolytique chargé en présence de sulfure de sodium et poli électrolytiquement de manière à dissoudre 5μ environ de fer.

L'appareil comprend essentiellement:

- Une optique électronique pour produire une sonde électronique de 1μ de diamètre à la surface de l'échantillon. Elle comprend un canon à électrons et deux lentilles électromagnétiques.
- Deux spectromètres à rayons X sous vide de type Johansson. Le premier, équipé d'un quartz et d'un compteur Geiger-Müller, permet l'analyse de tous les éléments de numéro atomique supérieur à 17; le second, équipé d'un mica et d'un compteur proportionnel, est destiné à l'analyse des éléments légers (numéro atomique 11 à 17).
- Un microscope optique comprenant un objectif à miroirs coaxial à la deuxième lentille magnétique.

Le repérage des diverses raies du spectre permet l'identification des éléments chimiques présents dans l'échantillon (loi de Moseley).

Les éléments lourds sont donc plus faciles à étudier de cette manière que les éléments légers comme le soufre, surtout lorsque la quantité de matière est extrêmement faible. Nous avons donc observé à la sonde des échantillons de fer chargés en présence d'arsenic, puis polis au diamant de manière à enlever quelques microns de fer. Le spectroscope étant réglé sur l'angle correspondant à la raie



Fig. 7

K α de l'arsenic (10° 7'), on déplace l'échantillon sous le pinceau d'électrons. Au passage sur les joints de grains, un pic d'intensité est observé qui révèle la présence d'arsenic (fig. 7).

A titre indicatif. signalons qu'un échantillon de l'acier qui tient à Lacq a été soumis, dans les conditions que nous avons utilisées au cours de cette étude. à un chargement en hydrogène en présence de sulfure de sodium inactif. Aucune soufflure superficielle n'a été observée indiquant une faible pénétration d'hydrogène. L'étude micrographique n'a pas permis de mettre en évidence une précipitation intergranulaire analogue à celle observée sur le fer.

5. Conclusions

On a souvent considéré les accélérateurs de la corrosion par l'hydrogène tels que le soufre et l'arsenic comme de simples catalyseurs dont le rôle consistait seulement à faire pénétrer une plus grande quantité d'hydrogène dans l'acier. D'une part, nous pouvons ajouter à la liste de ces éléments accélérateurs l'antimoine et le phosphore, tous éléments susceptibles de former des hydrures.

D'autre part, il est établi que ces éléments ont une action directe sur le métal. Ils pénètrent à une teneur assez faible $(2 \text{ ppm à } 10 \mu)$ sur une profondeur de l'ordre de 120μ . Ils forment une précipitation intergranulaire qui crée une fragilité du métal par décohésion [5].

Il nous paraît utile de souligner l'intérêt que présentent les radiotraceurs dans les études du genre de celle que nous avons faite. C'est, en effet, l'utilisation des éléments marqués qui, par leur caractère spécifique, nous a permis:

- 1. De mettre directement en évidence la pénétration du soufre dans le métal par mesure de son activité;
- 2. De mesurer par dosage chimique la concentration du fer en soufre, grâce à l'utilisation d'entraîneurs inactifs. En effet, la teneur en soufre du fer ainsi chargé est extrêmement faible et aucune autre méthode n'aurait permis une analyse quantitative;
- 3. De localiser la présence du soufre en certains points particuliers du réseau par utilisation de la technique autoradiographique.

RÉFÉRENCES

- HERZOG, E., C.R.A.S. 244 (1957) 1499.
 TALBOT, J., Thèse, Paris (1955); Publication IRSID (1956).
- [3] TALBOT, J., ALBERT, Ph. et CHAUDRON, G., C. R. Acad. Sci. (Paris) 244 (1957) 1577.
- [4] ALBERT, Ph., Thèse, Paris: Ann. Chim. 13e Série (1956) 1.
- [5] BESNARD, S. et TALBOT, J., Rev. Mét. 56 (1959) 681.

DISCUSSION

Y. Adda (France) said that Mrs. Besnard had shown that sulphur, arsenic, etc., could penetrate to a depth of about $100 \,\mu\text{m}$ in the grain boundaries of iron. Mrs. Besnard had spoken of a complicated diffusion mechanism, but it was surprising if the phenomenon could be explained by diffusion, since this would mean that the diffusion coefficients were abnormally high.

S. Besnard thought that a hypothesis of corrosion must be ruled out, on the basis of the micrographic study which had been made. The surface of the sample was not affected by the introduction of hydrogen, and the grain boundaries in the surface were very fine. Polishing was necessary before any enlargement of the boundaries could be seen. The enlargements were at first mere points, but after successive polishings they became bigger and tended to join together, so that finally they looked as shown in micrograph 2.

It might be possible to explain the penetration of the additive element by diffusion of the HS⁻ ion.

STUDY OF INCLUSIONS AND SEGREGATION IN METALS BY AUTORADIOGRAPHY

S. M. MAKIN WANTAGE RESEARCH LABORATORY, WANTAGE, BERKS UNITED KINGDOM

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

A study of inclusions and segregation in metals by autoradiography. Three applications of radioisotope techniques to metallurgy are described. During the course of this work, new autoradiographic techniques are developed. These include the irradiation and autoradiography of extraction replicas, similar to those used in electron microscopy, and a two-colour dye-transfer process in which colour prints of autoradiographs are shown with the corresponding micrographs superposed.

These methods are applied to the study of inclusions in steel and uranium and to an investigation of the segregation of sulphur and phosphorus in welds in stainless steel.

Etude autoradiographique des inclusions et de la ségrégation dans les métaux. Le mémoire décrit trois applications des radioisotopes en métallurgie. Au cours de ces travaux, l'auteur a mis au point de nouvelles techniques d'autoradiographie. Celles-ci comportent l'irradiation d'empreintes pour autoradiographie et d'empreintes d'extraction, semblables à celles qui sont employées dans la microscopie électronique, et font appel à un procédé de transfert en deux couleurs dans lequel on superpose des autoradiographies en couleur et les microphotographies correspondantes.

Ces méthodes sont appliquées à l'étude des inclusions dans l'acier et l'uranium ainsi qu'aux recherches sur la ségrégation du soufre et du phosphore dans les pièces soudées en acier inoxydable.

Изучение примесей и усадки металла с помощью авторадиографии. Дается описание трех способов применения радиоизотопов в металлургии. В ходе этой работы были созданы новые авторадиографические методы. Они включают облучение и авторадиографию экстракционных моделей, подобно используемым в электронной микроскопии, и процесс двухцветного перехода, при котором цветные копии чертежей авторадиографа показываются с соответствующими наложенными данными микрографов.

Эти методы используются при изучении примесей в стали и уране и при исследовании сегрегации серы и фосфора при сварке в нержавеющей стали.

Estudio autoradiográfico de las inclusiones y de la segregación en los metales. Se describen tres aplicaciones de las técnicas de los radioisótopes en la metalurgia. En el curso de los experimentos se han perfeccionado nuevas técnicas autorradiográficas, que comprenden la irradiación de réplicas de autorradiografía y extracción, análogas a las utilizadas en la microscopia electrónica y un procedimiento de impresión a dos colores que permite obtener autorradiografías superpuestas a las correspondientes micrografías.

Estos métodos se aplican al estudio de inclusiones en el acero y el uranio y a una investigación de la segregación del azufre y del fósforo en soldaduras hechas en acero inoxidable.

Introduction

The ideal conditions required to obtain a good autoradiograph are now well established. In this paper some experimental techniques are described which improve the quality of autoradiographs obtained from relatively thick specimens and which simplify the interpretation of results.

Autoradiographs have the best resolution when taken with very short-range radiation or with an infinitesimally thin specimen containing a source of longerrange radiation. The film should have a high silver halide loading, be infinitesimally thin and placed in intimate contact with the specimen. When developed it should contain a small, but sufficient, number of developed grains of very small diameter.

A number of commercially available films are designed specifically for autoradiography. For most experimental purposes it is sufficient to choose a film which approaches the ideal conditions as closely as possible, while bearing in mind the convenience of a relatively high-speed emulsion that has a low background and good contrast.

Biological materials and the elements most likely to be of interest to biologists lend themselves to autoradiography more readily than the metals and impurities that concern metallurgists. Thin microtomed biological sections frequently containing tritium or C^{14} give beautiful autoradiographs with stripping emulsions. These can easily be developed in contact with the specimen and viewed with a microscope using transmitted light with the film still in contact with the sample.

In metallurgy, however, the thin-metal specimens are mostly prepared by the tedious method of grinding and polishing. Autoradiographs can only be developed in contact with the metal specimens under exceptional conditions and examination of the autoradiograph superimposed on the sample is impossible by transmitted light and rarely successful by reflected light. In spite of these difficulties, large numbers of successful autoradiographs have been taken of metal samples. Thin parallel-sided specimens can be obtained with patience; chemical corrosion during exposure can be avoided by working under dry conditions. It is usually possible to re-align plates and prints taken from the autoradiograph, separated from the sample during development, with the micrograph of the sample.

Two new techniques have been developed which should make the autoradiography of some metal samples easier. The first is a method of obtaining a thin sample of the metal surface. This sample is so thin that it can be viewed in transmitted light and treated in every way like a thin biological specimen. The second technique simplifies the comparison of autoradiographs and micrographs, assisting in the exact location of the active regions with respect to the differently etched phases.

Extraction-replica technique

Extraction replicas are frequently used by electron-microscopists in the study of inclusions and segregations in metals [1][2]. The specimen is mounted in Bakelite or Perspex and polished to give a good finish suitable for metallography. An etchant is then used which will attack the edges and loosen the particular feature of interest on the specimen. A solution of Formvar in chloroform is then spread over the specimen and after this has dried a further layer of collodion

AUTORADIOGRAPHY STUDIES OF METALS

in acetone is added to give strength to the relatively delicate Formvar film. One corner of the composite film is then loosened with a razor blade and the replica peeled off the metal, taking the inclusions of part of the segregated phase with it. The details of the etched metal surface are clearly visible when the extraction-replica is viewed under a microscope with transmitted light, so that the position of the extracted material can readily be related to other features normally seen on a micrograph. If the extracted material is not radioactive the replica is sent for irradiation. The neutron dose should be less than 3×10^{17} n/cm² as the replica becomes brittle at higher levels of irradiation. The replica is then mounted metal side downwards in a drop of collodion in acetone on a glass slide subbed with a solution of gelatin containing chrome alum.

Both replica and slide are then covered with stripping film and the exposure carried out in a dry light-proof metal box. The replica and film remain in contact during development and can be inspected under a microscope with transmitted light [3]. A large number of replicas can be taken off the same sample and irradiated together. Some of these can be used for gamma-spectroscopy, for halflife and for beta-absorption measurements so that the radiation producing the autoradiograph can be identified. A suitable selection of irradiation and decay times should enable the distribution of more than one isotope on the replica to be found.

The irradiation of the replica—as distinct from taking replicas from metal specimens containing active components—has the advantage that much higher specific activities can be achieved before the total quantity of radiation handled becomes dangerous.



 Mn^{56} autoradiograph and extraction replica of inclusions in a stainless-steel sample ($\times 220$)

Fig. 1 is an extraction replica and autoradiograph of a stainless-steel sample. The specimen was etched for 1 min in 10% Nital and the replica irradiated for 12 hr in a neutron flux of 10^{12} n/cm² sec. The autoradiograph was exposed for 1 hr and developed in D19b for 5 min. Two types of inclusion were extracted. The first shows as the four irregular, horizontal, black lines that cross Fig. 1. As there are no developed silver grains on the autoradiograph near this material,

S. M. MAKIN

it cannot have become appreciably radioactive on irradiation. The second type shows as the globule at the top centre of the plate and as the streak at the bottom centre of the plate. Developed silver grains cluster round both of these inclusions. This type of inclusion was the only source of radioactivity on the plate. Half-life measurements and γ -spectrometry were used to identify Mn⁵⁶ as the only source of radioactivity and consequently to identify manganese as one of the constituents of this particular type of inclusion.



Fig. 2 Autoradiograph and uranium extraction replica (\times 830)

Fig. 2 shows an extraction replica taken off a uranium specimen etched in 50% HNO₃ for 2 min. The replica was covered with stripping film and irradiated in a slow-neutron flux of about 10^4 n/cm^2 sec for 3 days. Extracted U (OCN) inclusions and a larger piece of uranium are shown. The autoradiograph shows α -tracks and possibly a track of a recoiling fission nucleus. The less heavily ionized tracks at the top of the picture were probably due to protons produced by the reaction N¹⁴ (n, p) C¹⁴ in the emulsion.

The superposition of micrographs and autoradiographs

The Kodak dye-transfer process has been used to make a composite print by showing the micrograph in green and the autoradiograph superposed in red [4]. Two plates are prepared; the first is a negative micrograph of the metal specimen taken in reflected light and the second a negative, on a high-contrast plate, of the autoradiograph taken at the same enlargement in transmitted light. These are used to make a pair of dye-transfer matrices which are carefully aligned by eye over a light box and trimmed so that the transferred dyed images will be in registry.

Fig. 3 is a two-colour print showing the distribution of radioactive phosphorus in a stainless steel. The specimen was prepared by adding 56 µc of P³² in 56 mg of phosphorus to 25 g of a 23% chromium, 21% nickel steel. One side of the sample from the casting was polished to a normal metallographic finish and mounted, polished side down, on a slightly roughened parallel-sided glass plate

AUTORADIOGRAPHY STUDIES OF METALS

with araldite. This was clipped in a parallel-sided holder and ground by hand under a two-way spirit level down to $120 \,\mu$. The same jig was then used with a mechanical polisher to further reduce the thickness to $70 \,\mu$, finishing with a $2-6 \,\mu$ diamond polishing paste. The specimen was then electrolytically etched in a 20% H₂SO₄ solution to show the structural details for metallography and to remove any small amount of radio phosphorus which might be smeared across the polished surface.

The autoradiograph was taken on Kodaline film and exposed for 100 h. The micrograph revealed a dendritic structure, which is printed green in Fig. 3, while the autoradiograph of the P^{32} distribution, which is principally interdendritic, is shown in red in the figure. The extent of this interdendritic segregation is emphasized in the print by the absence of black areas which would have arisen if the green-printed dendritic phase had coincided with the red-printed autoradiograph of P^{32} .



Fig. 5 Kodaline autoradiograph of spot-melt in steel containing P^{32} (\times 6.3)



Fig. 6 Industrial G autoradiograph of line-melt in stee containing P^{32} (\times 5)

S. M. MAKIN

An example of the superposition of green and red is illustrated in Fig. 4., where some of the activity from Cu⁶⁴, printed in red, overlay the green-printed darkly etched phase of an aluminium 4% copper alloy. This was a thick specimen etched in 25% HNO₃+2% HF.

The study of the distribution of radio phosphorus in steel was continued with another sample containing 6.5 mg of phosphorus in 150 g of a 20%-chromium, 20%-nickel steel. A higher specific activity, 770 mc/g, was used. Melt-runs were made in this steel to simulate normal welding and autoradiographs were taken off 70- μ thick sections from the melted regions. Figs. 5 and 6 show the reduced phosphorus content found immediately inside the melted region at a spot-melt and a line-melt respectively. Fig. 7 shows the distribution of S³⁵ obtained when 30 mg of radioactive sulphur at 2.8 mc/g was added to 196 g of a similar steel. The black line seen down the centre of this autoradiograph is produced by collimation of the activity at a crack down the centre of the meltrun in the 1-mm thick specimen which was used. This is in contrast with the crack which showed white at the centre of the spot-melt in the 70- μ thick phosphorus specimen, where no collimation took place.



Kodaline autoradiograph of line-melt in steel containing S^{35} (×6.4)



Distribution of photographic density in autoradiograph of melt-run (Fig. 6).

222



Fig. 3 Distribution of radiophosphorus in stainless steel.



Fig. 4 Distribution of Cu⁶⁴ (red) in aluminium 4% copper alloy.

The redistribution of the radioactivity at the melt-runs is much more conspicuous in the steel containing the radiophosphorus. The extent of the P³² redistribution was measured by scanning the autoradiograph shown in Fig. 6 with a microphotometer [5]. A slit $80 \,\mu \times 1$ mm was used, the long side being set parallel to the length of the melt-run, in order to average point-to-point density changes in this direction. The results are shown in Fig. 8. A summation of the areas above and below the line AB shows that the reduced phosphorus content at the edge of the melt-run is approximately equal to the smaller overall increase in the melted region.

REFERENCES

- BOOKER, G. R. and NORBURY, J., Brit. J. appl. Phys. 8 (1957) 109.
 BOOKER, G. R. and NORBURY, J., Brit. J. appl. Phys. 9 (1958) 361.

- [3] MAKIN, S. M., Int. J. app. Rad. and Isotopes 7 (1960) 258.
 [4] MAKIN, S. M. and ROGERS, G. T., Int. J. app. Rad. and Isotopes 5 (1959) 302.
- [5] MAKIN, S. M. and ROGERS, G. T., J. sci. Instrum. 36 (1959) 428.

DISCUSSION

R. Neider (Federal Republic of Germany) asked Mr. Rogers what resolution had been obtained by Mrs. Makin in the autoradiographs using replica techniques and stripping film and what kind of emulsion had been used.

G. T. Rogers (United Kingdom) said he would expect the resolution to be normally of the order of 20 µm, based on the replica-extracting segregates up to about 10 μ m in diameter. However, the resolution had not been measured experimentally.

Kodak AR10 autoradiographic emulsion had been used.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СУРЬМЫ В АЛЬФА-ЖЕЛЕЗЕ

И. А. ТОМИЛИН

Союз Советских Социалистических Республик

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

The determination of the thermodynamic activity of antimony in alpha-iron. In this paper a method is suggested for determining the thermodynamic activity of antimony dissolved in alpha-iron, based on the study of antimony distribution between the two phases: liquid lead and solid iron.

By this method, it was found that solid solutions of antimony in alpha-iron can be distinguished by positive divergences from the ideal state. Over a fairly wide range of concentrations, solutions of antimony in iron obey Henry's law.

Special experiments on the distribution of antimony between lead and liquid iron showed that in the liquid state also the iron-antimony system is marked by positive divergences from the ideal state when small concentrations of antimony are present.

The heat required for the solution of antimony in alpha-iron, and the excess partial molar entropy, were calculated from the activity temperature. The results were used for accurately locating the line showing the solubility limit of antimony in alpha-iron.

Since alloys of antimony with iron were obtained by diffusion saturation and not by cooling from the liquid state, there was no liquefaction. Thus the lattice constant of the alloys and its relation to the alloy concentration could be reliably determined. The solubility limit established from X-ray data agrees with that obtained with Sb¹²⁴.

Détermination de l'activité thermodynamique de l'antimoine dans le fer alpha. Le mémoire propose, pour déterminer l'activité thermodynamique de l'antimoine dissous dans le fer alpha, une méthode fondée sur l'étude de la distribution de l'antimoine entre deux phases: plomb liquide et fer solide.

La méthode a permis d'établir que les solutions solides de l'antimoine dans le fer alpha se distinguent par des divergences positives par rapport à l'état parfait. Dans une gamme assez étendue de valeurs de la concentration, les solutions de l'antimoine dans le fer sont régies par la loi de Henry.

Des expériences sur la répartition de l'antimoine entre le plomb et le fer liquide ont montré qu'à l'état liquide, le système fer-antimoine est caractérisé par des divergences positives par rapport à l'état parfait lorsque les concentrations d'antimoine présent sont peu importantes.

L'auteur a calculé la quantité de chaleur nécessaire pour dissoudre l'antimoine dans le fer, ainsi que l'excédent d'entropie molaire partielle d'après la température d'activité. Il s'est servi des résultats obtenus pour déterminer avec précision la ligne qui marque la limite de solubilité de l'antimoine dans le fer alpha.

Etant donné que les ferroalliages d'antimoine avaient été obtenus par voie de saturation de diffusion, et non par refroidissement à partir de l'état liquide, il n'y a pas eu de liquéfaction. L'auteur a donc pu déterminer d'une façon sûre la constante du réseau des alliages et la relation entre cette constante et la concentration de l'antimoine. La limite de solubilité déterminée d'après les données radiographiques correspond à celle que l'on obtient en employant l'antimoine-124.

Определение термодинамической активности сурьмы в альфа-железе. В работе предложен метод определения термодинамической активности сурьмы, растворенной в альфа-железе.

основанный на изучении ее распределения между двумя фазами — жидким свинцом и твердым железом.

Этим методом было найдено, что твердые растворы сурьмы в альфа-железе отличаются положительными отклонениями от идеальности. В довольно широкой области концентраций сурьмы ее растворы в железе подчиняются закону Генри.

Были проведены специальные опыты по изучению распределения сурьмы между свинцом и жидким железом, которые показали, что и в жидком состоянии система железо-сурьма, при небольших концентрациях последней, характеризуется положительными отклонениями от идеальности.

По температурной зависимости активности сурьмы в альфа-железе вычислены теплота ее растворения и избыточная парциальная молярная энтропия. Полученные результаты использованы для уточнения положения линии, указывающей предел растворимости сурьмы в альфа-железе.

Благодаря тому, что сплавы сурьмы с железом были получены путем диффузионного насыщения, а не охлаждения из жидкого состояния, в них отсутствовала ликвация. Это обстоятельство позволило надежно определить постоянную решетки сплавов и зависимость ее от концентрации сурьмы. Определение предела растворимости по рентгенографическим данным согласуется с полученным при использовании Sb¹²⁴.

Determinación de la actividad termodinámica del antimonio en el hierro alfa. La memoria propone un método para determinar la actividad termodinámica del antimonio disuelto en el hierro alfa, que se basa en el estudio de la repartición de este metal entre dos fases: plomo líquido y hierro sólido.

El método permitió observar que las soluciones sólidas de antimonio en hierro se desvían en sentido positivo del estado ideal. Las soluciones de este elemente en el hierro obedecen a la ley de Henry en un intervalo muy extenso de concentraciones.

Los experimentos especiales realizados para estudiar la repartición del antimonio entre el plomo y el hierro en estado líquido han demostrado que, en estado líquido, el sistema hierro-antimonio se caracteriza por su desviación positiva respecto del estado ideal cuando la concentración del segundo elemento es baja.

Los autores calcularon el calor necesario para la disolución del antimonio en el hierro alfa y el incremento de entropía molar parcial a partir de la temperatura de activación. Los resultados obtenidos han servido para establecer con precisión el límite de solubilidad del antimonio en el hierro alfa.

Como habían obtenido las aleaciones de antimonio y hierro saturándolas por difusión y no por enfriamiento a partir del estado líquido, no observaron fusión alguna. Esta circunstancia les permitió determinar con exactitud la constante de la red cristalina de las aleaciones y la medida en que esa constante depende de la concentración de antimonio. El límite de solubilidad determinado por datos roentgenográficos concuerda con el hallado utilizando el ¹²⁴Sb.

Введение

В последние годы проявляется большой интерес к изучению термодинамики сплавов. Этот интерес связан с тем, что для глубокого понимания процессов, происходящих в сплавах, а также для установления закономерностей, определяющих свойства сплавов, оказывается необходимым привлечение соотношений термодинамики.

Изучение термодинамических свойств сплавов обычно производится путем определения давления пара над сплавами, Э.Д.С. гальванических элементов, равновесий гетерогенных реакций.

Использование всех этих методов для изучения твердых сплавов при сравнительно низких температурах затруднено медленностью достижения

равновесия. Для ускорения достижения равновесия приходится использовать либо тонко измельченные порошки, либо тонкую фольгу. В этих случаях также имеется ряд затруднений, часть которых связана с проведением химического анализа малых образцов. Существенную помощь в таких исследованиях может оказать применение радиоактивных изотопов. Ниже излагается метод изучения термодинамических свойств твердых растворов сурьмы в альфа-железе, основанный на изучении равновесия распределения сурьмы между железом и жидким свинцом.

Сплавы железа с сурьмой представляют интерес в связи с изучением проблемы хрупкости металлов. Небольшое количество сурьмы, содержащейся в железе, приводит к резкому уменьшению его пластичности. Кроме того, есть основания считать, что сурьма заметным образом, наряду с фосфором, влияет на отпускную хрупкость стали [1]. Термодинамика системы FeSb изучалась очень мало. Имеются лишь работы Кербера и Ольсена [2], в которых калометрически определялись теплоты образования соединений FeSb и FeSb₂ в твердом состоянии и работа Я. Н. Герасимова с сотрудниками [3], где методом электродвижущих сил определялась свободная энергия образования FeSb₂. В литературе не встречается данных о термодинамической активности сурьмы, растворенной в альфа-железе.

2. Методика

В основе метода определения термодинамической активности сурьмы, растворенной в альфа-железе, лежит изучение распределения ее между жидким свинцом и тонкой железной фольгой. Свинец не растворяется в твердом железе также как и железо практически не растворимо в жидком свинце. Термодинамика системы свинец-сурьма в жидком состоянии хорошо изучена методом электродвижущих сил [4, 5]. Наиболее достоверные данные об активностях компонентов и парциальных молярных энтальпиях содержатся, по видимому, в работе [5], где исследования проводились в широком температурном интервале. Наличие этих данных позволяет вычислить активность сурьмы в железе относительно чистой жидкой или твердой сурьмы.



Рис. 1 Схема устройства для проведения опыта

Схема устройства для проведения опыта представлена на рис. 1. На диске из огнеупорного материала (7) помещается железный образец (6), представляющей собой ленту толщиной 0,01 мм. На образец сверху ставится кварцевая трубка (4) с пришлифованными торцами, в которую помещаются кусочки заранее приготовленного сплава сурьмы со свинцом (5), содержащего радиоактивный изотоп сурьмы Sb¹²⁴. Сверху накладывается металлический диск (2) и все приспособление скрепляется болтом (1). Устройство, показанное на рис. 1, помещается в печь с атмосферой, защищающей от окисления и выдерживается определенное время при постоянной температуре. Во время опыта сплав сурьмы со свинцом плавится и приходит в контакт с образцом, образующим "дно" сосуда. При этом происходит переход сурьмы из жидкого сплава в твердое железо. Концентрация в последнем выравнивается вследствие диффузии. Следует отметить, что содержание сурьмы в свинце во время опыта практически не изменяется, так как в железо переходит весьма малое количество сурьмы.

По окончании выдержки часть образца, находившаяся в контакте со свинцом отделяется, взвешивается и путем подсчета радиоактивности определяется содержание сурьмы в железе.



Зависимость скорости счета образца, содержащего Sb¹²⁴ от толщины алюминиевого фильтра

Определение скорости счета проводилось по гамма-излучению на счетчике типа MC-4 через алюминиевый фильтр толщиной 4 мм. Необходимая толщина фильтра была определена предварительными опытами. На рис. 2 показана зависимость скорости счета препарата, содержащего Sb¹²⁴, от толщины фильтра. Когда фильтр достигает толщины 2 мм, в данных условиях определения радиоактивности скорость счета практически перестает зависеть от толщины фильтра. Это свидетельствует о том, что испускаемые при распаде Sb¹²⁴ электроны полностью поглощаются фильтром, и скорость счета определяется только гамма-излучением.

Определение скорости счета только по гамма-излучению дает возможность для не слишком толстых образцов не учитывать самопоглощение и определять удельную скорость счета, пропорциональную удельной активности образцов, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации сурьмы. Скорость счета для сплава свинца с сурьмой определялась из дисков диаметром около 20 мм. На рис. 3 приводится зависимость скорости счета для сплава сурьмы со свинцом от веса образца. Поскольку диаметр дисков оставался постоянным, вес в данном случае пропорционален толщине образца. Из приведенного графика видно, что для образцов весом до 2,5 г наблюдается прямая пропорциональность между скоростью счета и весом, что свидетельствует о том, что самопоглощение практически не сказывается



Зависимость скорости счета для сплава сурьмы со свинцом от веса образца

на результатах измерений. Определение скорости счета в настоящей работе проводилось для проб сплава свинца с сурьмой весом около 1 г и для образцов железа и его сплавов, содержащих радиоактивный изотоп сурьмы, из дисков диаметром около 12 мм и толщиной 0,01 мм. Так как концентрация сурьмы в сплаве со свинцом была известна, среднее содержание сурьмы в железе определялось из соотношения:

$$[\% \text{ Sb}]_{\text{Fe}} = \frac{i_{\text{Sb}}^{\text{Fe}}}{i_{\text{Sb}}^{\text{Pb}}} [\% \text{ Sb}]_{\text{Pb}},$$

где [% Sb]_{Fe} и [% Sb]_{Pb} — концентрации сурьмы в железе и свинце, выраженные в весовых %%;

 $i_{\rm Sb}^{\rm Fe}$ и $i_{\rm Sb}^{\rm Pb}$ — удельные скорости счета для сплавов железа и свинца с сурьмой в имп/мин. г.

Сплавы свинца с сурьмой приготавливались из химически чистых свинца и сурьмы. К сплаву заданного состава добавлялось небольшое количество радиоактивного изотопа сурьмы Sb¹²⁴ в металлическом виде. Приготовление сплава производилось в тигле из Al₂O₃ в токе водорода. Важно было, чтобы сплавы являлись совершенно однородными по концентрации сурьмы и ее радиоактивного изотопа. Однородность жидкого сплава контролировалась путем отбора проб и определения их радиоактивности. Сплав считался однородным, если пробы, отбиравшиеся через определенные промежутки времени имели одинаковую удельную радиоактивность. Было установлено, что полное перемешивание сплава происходит при выдержке его около 800° С в течение 10-12 часов. Более длительные выдержки жидкого сплава при этих температурах не приведут к изменению удельной интенсивности счета проб, что свидетельствует о том, что состав сплава с течение времени не изменяется.

И. А. ТОМИЛИН

В работе применялось электролитическое железо, переплавленное в вакууме. После плавки железо содержало 0,005% C, 0,04% Mn, 0,04% Si, 0,015% S, 0,04% Al и 0,01% P.

В табл. І приводятся результаты опытов, проведенных при температуре 759° С. Из данных этой таблицы видно, что состояние равновесия достигается за время около 24 часов. В опытах, проводившихся при более высоких температурах, время, необходимое для достижения равновесия было меньше.

Таблица I

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ, ПРОВЕДЕННЫХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 759 °С

№№ образца	Время выдержки (час) Концентрация сурьмы в сплаве со свинцом (% вес)		Концентрация сурьмы в железе (% вес)	
58-1	12	1,00	0,85	
58-2	12	1,00	0,85	
58-3	12	1,00	0,83	
60-1	24	1,00	0,99	
60-2	24	1,00	1,00	
62-1	34	1,00	1,00	
62-2	34	1,00	1,01	
66–8	48	1,00	1,01	
59-	24	2,00	1,99	
59-	24	2,00	1,99	
59-	24	2,00	1,97	
62–	34	2,00	1,96	
66-	48	2,00	1,98	
		-		

Средние данные, полученные в опытах, проведенных при других температурах, представлены в таблице II. В этой же таблице приведены данные об активности сурьмы. Для получения этих данных по результатам работы [5] вычислялся коэффициент активности сурьмы в свинце при соответствующих концентрациях и температурах. В качестве стандартного состояния была выбрана чистая твердая сурьма.

Таблица П

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ СУРЬМЫ МЕЖДУ ЖИДКИМ СВИНЦОМ И АЛЬФА-ЖЕЛЕЗОМ

Температура (⁰ С)	Концентрация сурьмы (в % вес.)		Концентрация сурьмы в	Активность сурьмы
	в свинце	в железе	железе (в ат.долях N _{Sb})	в железе (a _{Sb})
759	1,00	1,00	0,0046	0,0098
759	2,00	1,98	0,0092	0,0195
759	2,50	2,63	0,0122	0,0242
836	1,00	0,96	0,0044	0,0085
836	2,00	1,92	0,0089	0,0168
836	2,50	2,64	0,0123	0,2090
877	1,00	1,00	0,0046	0,0078
877	2,00	2,03	0,0094	0,0155
877	2,50	2,53	0,0118	0,0192
				1

Так как данные, содержащиеся в [5], отнесены к чистой жидкой сурьме, необходимо было внести поправку на изменение свободной энергии плавления сурьмы, происходящего при температурах опытов. Такая поправка вносилась на основании уравнения зависимости свободной энергии плавления сурьмы от температуры $\Delta G_{n\pi} = 4015 - 1,64 T \ln T + 0,89 \cdot 10^{-3}T^2 + 5,914T$ [4].



Зависимость активности сурьмы, растворенной в альфа-железе, от ее концентрации

На рис. 4 данные табл. II представлены в виде зависимости активности сурьмы, растворенной в железе от ее концентрации. Из этого графика следует, что в исследованных интервалах концентраций раствор сурьмы в альфа-железе обнаруживает положительные отклонения от закона Рауля, но активность пропорциональна концентрации, т.е. соблюдается закон Генри. Следует отметить, что при концентрации сурьмы около 1% ат наблюдаются небольшие отклонения от закона Генри.

По данным об активности для концентрации сурьмы в железе 0,5% ат было вычислено парциальное молярное теплосодержание сурьмы в разбавленном растворе в альфа-железе. Оно оказалось равным примерно +4500кал/г. атом. Это означает, что растворение сурьмы в альфа-железе происходит с поглощением тепла. Для этой же концентрации было вычислено значение избыточной парциальной молярной энтропии, которое оказалось равным около +7,5 кал/° г. атом. Это означает, что в твердом растворе сурьма-железо имеются большие отклонения от идеальности вследствие отклонения энтропии смешения от определяемого уравнением $S_{\rm Sb} = -R \ln N_{\rm Sb}$. Следует отметить, что подобные отклонения отмечались и для других систем с сурьмой. В частности было показано [6], что избыточная парциальная молярная энтропия сурьмы в жидком сплаве системы сурьма-медь при малых концентрациях сурьмы также положительна. Эти факты могут быть объяснены отклонениями от закона Неймана-Коппа.

Наряду с исследованием твердых растворов, были проведены опыты для изучения термодинамических свойств растворов сурьмы в жидком железе. Небольшое количество электролитического железа весом около 30 г расплавлялось в инертной атмосфере в индукционной печи. После этого в железо погружались кусочки сплава свинца с сурьмой определенной концентрации. Этот сплав плавился и опускался под железо. При этом часть сурьмы переходила в жидкое железо. Через некоторое время отбирались пробы из верхнего "железного" слоя и нижнего "свинцового" и проводилось определение радиоактивности. Часть опытов проводилась таким образом, что расплавлялся сплав железа с сурьмой, а свинец вначале не содержал сурьмы и равновесие достигалось путем перехода сурьмы из железа в свинец. Обе эти серии опытов дали совпадающие результаты. Изменение температуры в этих опытах производилось оптическим пирометром и было затруднено вследствие сильного испарения свинца. Результаты этих опытов относятся к температуре 1550 $\pm 20^{\circ}$ и приведены на рис. 5 в виде зависимости активности от концентрации. Из рис. 5 следует, что и в жидком состоянии в системе железо-сурьма имеют место небольшие положительные отклонения от идеальности.

Были также проведены опыты по оценке влияния на активность сурьмы, растворенной в железе некоторых легирующих элементов. Полученные



Зависимость активности сурьмы, растворенной в жидком железе, от ее концентрации при $t = 1550^{\circ} \pm 20^{\circ} \text{ C}$



Рис. 6 Схема влияния легирующих элементов на коэффициент активности сурьмы, растворенной в альфа-железе

данные, относящиеся к температуре 759° С, схематически представлены на рис. 6. При составлении графика принималось, что справедлива зависимость

$$\lg f_{\rm Sb} = A + B [\% \text{ Me}),$$

где $f_{\rm Sb}$ — коэффициент активности сурьмы и [% Me] концентрация легирующего элемента.

ЛИТЕРАТУРА

- УТЕВСКИЙ, Л. М., ДАН СССР, 119 (1958) 79.
 КО́RBER, F. und OELSEN, W., Mitteilung. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenfor-schung, 19 (1936) 209.
- [3] ГЕЙДЕРИХ, В. А., ГЕРАСИМОВ, Я. И. и ВЕЧЕР, А. А., ДАН СССР, 120 (1958) 1274.
- [4] SELTZ, H. and DeWITT, B. J., J. Amer. Chem. Soc., 60 (1939) 2594.
- [5] ЕРЕМЕНКО, В. Н. и ЕРЕМЕНКО, О. М., Украинский химический журнал, 18 (1952) 232.
- [6] ВЕЧЕР, А.А., НИКОЛЬСКАЯ, А.В. н ГЕРАСИМОВ, Я.И., журнал физической химии, **31** (1957) 1935.

STUDY OF REACTIONS OF METALS WITH SULPHUR AND PHOSPHORUS COMPOUNDS BY PULSED TEMPERATURES

R. B. CAMPBELL AND L. GRUNBERG NATIONAL ENGINEERING LABORATORY, EAST KILBRIDE, GLASGOW UNITED KINGDOM

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Study of reactions of metals with sulphur and phosphorus compounds by pulsed temperatures. The anti-wear action of sulphur and phosphorus compounds which are usually added to gear-oils depends on chemical reactions with the metallic surfaces of the gears. These reactions occur both at the bulk oil temperature (approx. 100° C) and during high temperatures (approx. 600° C) of short duration when the gearteeth come into contact under lead. The temperature flashes were simulated in an apparatus in which short pulses of electric current were used to heat metal wires immersed in mineral oil containing S³⁵ and P³² labelled compounds in solution. The radioactivity acquired by the wires was measured. The extent of the reactions was determined as a function of temperature and time and the results were interpreted in terms of conventional kinetic laws. The modification of the reaction rates by the surface films containing sulphur phosphorus, chlorine and/or oxygen was also determined. In explaining the results, the structure of the materials used and the diffusion processes whereby the reactions occur beyond the initial stages were considered.

Etude des réactions entre métaux et composés du soufre et du phosphore au moyen de brusques hausses de température. Les composés du soufre et du phosphore que l'on ajoute souvent aux huiles de graissage offrent une protection contre l'usure. mais cette protection dépend des réactions chimiques avec les surfaces métalliques des engrenages. Ces réactions ont lieu aussi bien à la température de la masse de l'huile (environ 100° C) qu'au moment des brusques hausses de température (environ 600° C) qui se produisent lorsque les dents d'engrenage viennent en contact avec pression. Les chocs thermiques ont été simulés dans un appareil à l'intérieur duquel on a produit de brèves impulsions de courant électrique pour chauffer des fils métalliques immergés dans une huile minérale contenant des composés marqués au soufre-35 et au phosphore-32 en solution. Les auteurs ont mesuré la radioactivité acquise par les fils, déterminé l'ampleur des réactions en fonction de la température et du temps, et interprété les résultats d'après les lois de la cinétique classique. Ils ont étudié comment les vitesses de réaction étaient modifiées par la présence d'autres composés dans la solution. Les auteurs du mémoire ont également déterminé l'effet de pellicules superficielles préformées renfermant du soufre, du phosphore, du chlore et/ou de l'oxygène. Pour expliquer les résultats obtenus, ils ont tenu compte de la structure des matières employées ainsi que des phénomènes de díffusion par suite desquels les réactions se prolongent au-delà des stades initiaux.

Исследование реакции металлов с соединениями серы и фосфора при регулярных изменениях температуры. Противоизносное действие серных и фосфорных соединений, которые обычно добавляются к машинным Маслам, зависит от химических реакций с металлическими поверхностями шестеренок. Эти реакции имеют место как при основной температуре масел (примерно 100° С), так и при высоких температурах (приблизительно 600° С) в течение небольшого промежутка времени, когда зубцы шестеренок вступают во взаимодействие под нагрузкой. Температурные изменения создавались в аппарате, в котором короткие импульсы электротока использовались для нагревания металлических проводов, погруженных в минеральное масло, содержащее в растворе меченые соединения серы-35 и фосфора-32. Замерялась возникавшая в проводах радиоактивность. Степень реакции определялась как функция температуры и времени. Результаты реакции выражались посредством основных законов кинетики. Изучению подверглись вопросы изменения скорости реакции в зависимости от наличия других составов в растворе. Было также определено влияние предварительно образованных покрытий поверхности, содержащих серу, фосфор, хлор и/или кислород. Для объяснения результатов работы используются данные о структуре материалов, а также рассматриваются процессы диффузий там, где реакции выходили за свои начальные стадии.

Estudio de reacciones entre metales y compuestos de azufre y de fósforo empleando impulsos de temperatura. El efecto de protección contra el desgaste ejercido por los compuestos de azufre y de fósforo que generalmente se añaden a los aceites para engranajes se produce en virtud de reacciones químicas con las superficies metálicas de los engranajes. Estas reacciones tienen lugar tanto a la temperatura media del aceite (aproximadamente 100° C) como a las temperaturas elevadas (del orden de 600° C) que se alcanzan durante períodos cortos cuando los dientes de los engranajes entran en contacto en estado de carga. Los autores han simulado los impulsos de temperatura en un aparato en el que se calientan, mediante breves impulsos eléctricos, unos alambres metálicos sumergidos en un aceite mineral en el que se han disuelto compuestos marcados con azufre-35 y con fósforo-32. A continuación midieron la radiactividad adquirida por los alambres. Determinaron el grado de la reacción en función de la temperatura y del tiempo e interpretaron los resultados desde el punto de vista de las leves de la cinética clásica. Los autores estudiaron las modificaciones de la velocidad de reacción debidas a la presencia de otros compuestos en la solución. También determinaron el efecto que ejercen películas superficiales preformadas que contienen azufre, fósforo, cloro y/u oxígeno. Para explicar los resultados, los autores han tenido en cuenta la estructura de los materiales empleados y los procesos de difusión a los que se debe el progreso de la reacción una vez iniciada ésta.

1. Introduction

Pure hydrocarbon oils are unable to prevent surface damage, such as scoring or scuffing, of hypoid gears, when the conditions of loading or speed are severe. Surface damage can be prevented by adding to the lubricant chemical compounds containing sulphur, phosphorus and chlorine separately or together. These additives react chemically with the metal of the gears to produce easily sheared surface-films, which provide protection and lubrication. Local high temperatures result from severe loading and accelerate the chemical reaction. A clear understanding of the kinetics of surface-film formation at high temperatures is therefore of considerable technological interest. Investigations of this type, at temperatures up to about 200° C, have been carried out by several workers [1-3]. Temperatures up to 700° C are believed to occur, for short periods, when gear teeth come into contact, and it seemed interesting to extend the range of experimental data to more realistic conditions.

2. Experimental

Pulses of electric current lasting 4 ms each, followed by a rest period of 40 ms. were passed through a wire immersed in oil containing the additives in radioactive or inactive form. By using a mechanical rotary switch to interrupt a battery supply, pulses of reasonably rectangular shape were obtained. The temperature of the oil remained well below 100° C, even after pulsing for a considerable period. The voltage across the wire was recorded on an oscilloscope. During passage of a pulse, voltage variations amounting to about $\pm 5\%$ of the mean peak-voltage were recorded. The temperature of the wire was measured, by comparing the voltage across a 1-ohm resistance with the voltage across the wire, when the battery voltage was the same. The peak-pulse temperature could then be obtained from the known temperature-resistance characteristics of the wire. A check on the temperature scale was made by observing the melting points of thin flashes of tin (232° C) and zinc (420° C) on the wire. Temperatures well in excess of red heat could be readily achieved for ferrous materials. The wire was supported between electrodes in such a way that, after a radioactive film had formed, the wire and the electrodes could be transferred to a lead castle. containing an end-windowed Geiger-Müller counter (Twentieth Century Electronics; mica window 2 mg/cm²; distance of specimen from counter window 0.5 cm). Before introducing the assembly of wire and electrodes into the lead castle, it was washed thoroughly in benzene. After recording the radioactivity acquired by the assembly, the wire was removed and that acquired by the electrodes determined. The difference between the two counting rates provided the counting rate appropriate to the wire itself. In order to convert the registered counting rates to values for the amount of sulphur which had reacted with the surface, autoradiographs, as well as counting rates, were obtained after reaction from some of the wires. By comparing the optical density of the autoradiographs with that produced by a series of calibration spots containing known amounts of S^{35} , it was possible to obtain the amount of sulphur in g/cm^2 of surface area. The latter could then readily be transformed into values of average film thickness. Elemental sulphur (S) and dibenzyl disulphide (DBDS) containing radioactive S^{35} were used in the experiments (such abbreviated symbols will be used throughout the paper). The additives were dissolved in liquid paraffin and 40 ml portions of these solutions were used in the experiments. The solutions contained the same percentage of sulphur (0.5 wt. %) and each 40-ml portion contained from 10 to 100 µc of radioactivity. When the effect of other additives, containing chlorine and phosphorus, on the reactivity of the sulphur additives was investigated, they were employed in concentrations corresponding to 0.5 wt. % of Cl or P. The other additives used in experiments were: tributyl phosphite, (TBP), tricresyl phosphate, (TCP), chlorinated paraffin wax, (CPW). The wires used were 0.25 mm in diam. and about 2.5 cm long. Wires of mild steel, stainless steel, Armco iron, copper and brass were investigated.

Two types of experiment were carried out. In the first type, the peak temperature was kept constant and the radioactivity which formed on the wire after 128, 227, 341, 682, 1137, 2388 and 4090 pulses was measured. The peak temperatures used were 100° C, 200° C, 400° C and 600° C. In the second type of experiment, 227 pulses were used and the radioactivity which formed on the wire was measured at peak temperatures ranging from 100° C to 700° C. A number of experiments were carried out at 400° C, to investigate the effect of preformed films on the wire on the reactivity of the sulphur additives. These films were preformed at 400° C by pulsing 682 times in a solution of the appropriate additive or, in the case of the oxide film, by heating in air at 250° C.

3. Results

1. PRESENTATION OF DATA

The results of the film thickness calculations were, whenever possible, correlated on the basis of the generalized "parabolic" law, which is applicable to the formation of surface films when two different processes can be rate-determining [4]. This law reads

$$d^2 + k_1 d = k_2 t \tag{1}$$

where d = the film thickness, t = the reaction time and k_1 , k_2 are constants. Since, under the conditions of the present experiments, the reaction can be assumed to occur only during pulsing, the number of pulses, N, can be substituted for t in equation (1). In order to evaluate the constants, d is plotted against N/d. If a straight line is obtained, the law is applicable and the rate constants k_1 and k_2 can be calculated from the intercept and the slope of the line. The significance of the law, as applied to the present results, will be discussed later.

2. Armco iron in DBDS and S solutions

This material was investigated in solutions of DBDS and S containing 0.5 wt. % of sulphur. A pulse temperature of 400° C was used. Fig. 1 (curves 1 and 2) shows the results. Straight lines were obtained and the values of k_1 are — 350 and — 550 Å and those of k_2 , 22 and 377 Å²/pulse, for DBDS and S respectively.



3. dibenzyl disulphide.

3. MILD STEEL IN DBDS AND S SOLUTIONS

Experiments were carried out in solutions containing the equivalent of 0.5 and 0.25 wt. % of sulphur. Pulse temperatures of 100, 200, 400 and 600° C were used. A few experiments were additionally carried out at a constant number of pulses (227) at temperatures of 100, 200, 300, 400, 500, 600 and 700° C.

Very thin films, of the order of 40 Å or less, were formed at 100 and 200° C. Considerably thicker films were formed at 400 and 600° C, as can be seen from Figs. 2 and 3. Curves 1 and 3 refer to concentrations of 0.5% and curves 2 and 4 to concentrations of 0.25%. The values of k_1 and k_2 , which were calculated from the curves, are given in Table I.



3, 4 elemental sulphur.

TABLE I

VALUES OF THE REACTION CONSTANTS WHEN REACTING MILD STEEL WITH SOLUTIONS OF DIBENZYL DISULPHIDE (DBDS) AND ELEMENTAL SULPHUR (S)

Solution	S concn (wt. %)	k1, Å	k_2 , $\dot{\mathrm{A}}^2/\mathrm{pulse}$				
Temp.: 400° C							
DBDS DBDS S S	$egin{array}{c} 0.5 \ 0.25 \ 0.5 \ 0.25 \ 0.25 \end{array}$	-200 70 440 320	$1,015 \\ 1,015 \\ 240 \\ 143$				
	Temp.: 600°	С					
DBDS DBDS S S	$\begin{array}{c} 0.5 \\ 0.25 \\ 0.5 \\ 0.25 \end{array}$	$\begin{array}{r}2,800 \\900 \\1,500 \\1,500 \end{array}$	31,000 5,140 6,430 4,470				

The results, at a constant number of pulses (227), are given in Table II.

TABLE II

FILM THICKNESS IN Å, WHEN REACTING MILD STEEL WITH SOLUTIONS OF DIBENZYL DISULPHIDE (DBDS) AND ELEMENTAL SULPHUR (S) FOR 227 PULSES

0.00	1			
600	700			
Film thickness (Å)				
4,000	7,200			
1,600 2.400	5,200 6,800			
2,280	6,000			
	4,000 1,600 2,400 2,280			

4. MILD STEEL WITH PREFORMED SURFACE FILMS

An oxide film, 500 Å thick, was formed on mild steel wires by heating in air at 250° C. Chloride and sulphide films were formed by 682 pulses in the appropriate additive solutions at 400° C.

The results obtained at 400° C and 600° C with DBDS and S solutions (0.5%) are shown on Fig. 4. It is to be noted that at 400° C the oxidized wire in DBDS solutions, and both the sulphided wire and the chlorided wire in S solutions, show departure from the generalized "parabolic" law; in the former two cases $k_1 = 0$ and in the last case the curve slopes towards the origin at a low number of pulses. Table III gives the constants which were calculated from the curves.


Fig. 4a Mild Steel, pulse temperature 400° C 1. oxidized: dibenzyl disulphide. 2. oxidized: sulphur. 3. chlorided: sulphur.

d, film thickness: N, number of pulses.





Mild Steel, pulse temperature 600° C. 5. oxidized: dibenzyl disulphide. 6. oxidized: sulphur. d, film thickness; N, number of pulses.

Experiments were also performed with oxidized mild-steel wire sat a constant number of pulses (227), using temperature as the variable. The results are given in Table IV.

TABLE III

VALUES OF THE REACTION CONSTANTS WHEN REACTING MILD STEEL, COVERED BY PREFORMED SURFACE FILMS, WITH SOLUTIONS OF DIBENZYL DISULPHIDE (DBDS) AND ELEMENTAL SULPHUR (S)

Solution	S conen (wt.%)	k1, Å	k_2 , Å ² /pulse
	Oxidized mi	ld steel at 400° C	
$\begin{array}{c} \text{DBDS} \\ \text{S} \end{array}$	$\left \begin{array}{c} 0.5\\ 0.5\end{array}\right $	-240 0	$\begin{array}{c} 312\\ 145\end{array}$
	Oxidized mi	ld steel at 600° C	
${f DBDS} {f S}$	$\begin{array}{c} 0.5\\ 0.5\end{array}$	-1,650 -1,200	5,300 6,000
	Chlorided mi	ild steel at 400° C	
s	0.5	-620	188
	Sulphided m	ild steel at 400° C	
s	0.5	0	60
	1 1		

TABLE IV

FILM THICKNESS IN Å WHEN REACTING OXIDIZED MILD STEEL WITH SOLU-TIONS OF DIBENZYL DISULPHIDE (DBDS) AND ELEMENTAL SULPHUR (S) FOR 227 PULSES

Solution	S appar (wt %)			Т	'emp. (°	C)		
50101011	5 conen (wt. /0)	100	200	300	400	500	600	700
			-	Film	thick	ness, Å	L _	
DBDS S	$\begin{array}{c} 0.5\\ 0.5\end{array}$	< 40 < 40 < 40	$\begin{vmatrix} 40 \\ < 40 \end{vmatrix}$	$\begin{array}{c c}120\\40\end{array}$	240 320	1,600 680	2,400 1,680	6,800 6,000

5. STAINLESS STEEL

Stainless steel wires were reacted with both DBDS and S solutions. At lower temperatures, up to about 500° C, the results obtained were close to the lower limit of resolution of the method and it can be assumed that chemisorption, rather than chemical reaction, occurred. This suggestion is strengthened by the fact that at 400° C, DBDS solution gave results which conformed to the chemisorption equation $d = a \log_c (N + N_o)$, rather than to the "parabolic" law associated with the formation of surface films. For the above mentioned case the constants had the values a = 2 and $N_o = 160$. At 600° C with DBDS solution the "parabolic" law as obeyed, as can be seen from curve 3 in Fig. 1, with $k_1 = -148$ Å and $k_2 = 15.5$ Å²/pulse. At 700° C very thick films were obtained after only 227 pulses (6800 Å with DBDS solution and 6400 Å with S solution).

6. COPPER AND BRASS

Using DBDS and S solutions at a pulse temperature of 100° C, the results shown in Fig. 5 were obtained. The data are not interpretable in terms of the generalized "parabolic" law and the films built up are much thicker than those obtained on



- 1. Copper and sulphur.
- 2. Copper and dibenzyl disulphide.
- 3. Brass and dibenzyl disulphide.

ferrous materials at the same pulse temperature. Copper reacted more vigorously with S than with DBDS, a reversal of the order of reactivities found with ferrous materials at higher temperatures.

7. EFFECT OF PHOSPHORUS COMPOUNDS ON THE REACTION WITH SULPHUR

Mild steel wires were used in solutions containing TCP and TBP in addition to DBDS or S. The results of these experiments are shown in Fig. 6. Considerable departure from the "parabolic" law can be observed. In general, the phosphorus



- Fig. 6
- d, film thickness; N, number of pulses.
- 1, 2, 3, 4 Pulse temperature 400° C
- 5, 6, 7, 8 Pulse temperature 600° C
- 1 & 5:0.25% Dibenzyl disulphide +0.25% tricresyl phosphate. 2 & 6:0,5% Dibenzyl disulphide +0.5% tributyl phosphite. 3 & 7:0,5% Sulphur +0.5% tributyl phosphite. 4 & 8:0,25% Sulphur +0.25% tricresyl phosphate.

compounds caused a considerable slowing-down of the reaction with sulphur. The highly reactive TBP caused an almost complete cessation of the reaction with S when the sulphide film thickness had reached values of about 300 Å at 400° C, and of about 1200 Å at 600° C. Curiously, the reaction with DBDS was less affected and ultimate film thicknesses of about 700 and 3500 Å were reached. TCP had a smaller effect and the "parabolic" law was followed, apart from some tailing off of the curve towards the origin (Fig. 6, curve 4). For the (S + TCP) solution (0.25% S and 0.25% P by wt.) the values of k_1 are —205 Å (400° C) and —1300 Å (600° C) and those of k_2 , 60 Å²/pulse (400° C) and 167 Å²/pulse (600° C).

The general slowing-down of the reaction with DBDS and S solutions, in the presence of phosphorus compounds, was also noted from the results at different temperatures at a constant number of pulses (227) (see Table V). At 700°C, however, phosphorus compounds have hardly affected the sulphur reaction.

TABLE V

SULPHIDE THICKNESS IN Å WHEN MILD STEEL REACTED WITH SOLUTIONS OF DIBENZYL DISULPHIDE (DBDS) AND ELEMENTAL SULPHUR (S), IN THE PRESENCE OF TRIBUTYL PHOSPHITE (TBP) AND TRICRESYL PHOSPHATE (TCP) FOR 227 PULSES

Solution	Concentrat	ion by wt.			T	emp. (°C	C)		
	% S	% P	100	200	300	400	500	600	700
					Film	thick	ness, Å	i.	
DBDS + TBP DBDS + TCP	$\begin{array}{c} 0.5\\ 0.25\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.5 \\ 0.25 \end{array}$	$\frac{40}{20}$	40 20	40 40	$\begin{array}{c} 300\\ 320 \end{array}$	$\begin{array}{c}920\\510\end{array}$	$ \begin{array}{c} 2,200 \\ 1,200 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 6,800 \\ 3,400 \end{array} $
${f S+TBP} {f S+TCP}$	$\begin{array}{c} 0.5\\ 0.25\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.5 \\ 0.25 \end{array}$	$\begin{array}{c} 40 \\ 20 \end{array}$	$\begin{array}{c} 40\\20\end{array}$	$\begin{array}{c}120\\160\end{array}$	$\begin{array}{c} 160 \\ 240 \end{array}$	200 800	680 1,200	1,520 3,400
 	<u> </u>				1			1	

8. EFFECT OF CHLORINATED PARAFFIN WAX ON THE REACTION WITH SULPHUR

Generally, the building-up of films starts above the melting point of ferric chloride (282° C) as can be seen from Table VI, which gives the effect of temperature at a constant number of pulses (227).

TABLE VI

SULPHIDE THICKNESS IN Å WHEN MILD STEEL REACTED WITH SOLUTIONS OF DIBENZYL DISULPHIDE (DBDS) AND ELEMENTAL SULPHUR (S) IN THE PRESENCE OF CHLORINATED PARAFFIN WAX (CPW) FOR 227 PULSES

Solution	Concentrat	tion by wt.			T	emp. (°C	C)	
	% S	% P	100	200	300	400	500 60	0 700
					\mathbf{Film}	n thick	mess, Å	
$\frac{\text{DBDS} + \text{CPW}}{\text{S} + \text{CPW}}$	$\begin{array}{c} 0.5\\ 0.5\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.5\\ 0.5\end{array}$	40 40	40 40	120 170	$\begin{array}{c} 600\\ 320\end{array}$	$\begin{array}{c c c} 1,360 & 2,4 \\ 650 & 1,0 \end{array}$	$\begin{array}{c c c} 00 & 5,600 \\ 80 & 2,050 \end{array}$

At 400° C, chlorinated paraffin wax had an effect similar to that of phosphorus compounds in slowing down the initial sulphur reaction with mild steel (see Fig. 7).



d, film thickness; Ň, number of pulses.
Mild Steel, pulse temperature 400° C
1. Dibenzyl disulphide + chlorinated wax.
2. Elemental sulphur + chlorinated wax.

4. Discussion

Before proceeding with the interpretation of the results, it is necessary to consider the derivation of the generalized "parabolic" equation for the growth of surface films. As stated by KUBASCHEWSKI *et al.* [4], the "flux of material", J, driven by the concentration difference $\triangle C$, has to overcome a number of resistances: $R_{\rm D}$, due to diffusion, R_1 and R_2 due to interface reactions.

$$J \propto \frac{\Delta C}{R_{\rm D} + R_1 + R_2} \tag{2}$$

J equals the rate of growth, $\triangle C$ and $(R_1 + R_2)$ are constants and R_D is proportional to the thickness d. Integration then leads to equation (1), namely $d^2 + k_1 d = k_2 t$. The interface reactions are governed by k_1 and the diffusion rate by k_2 .

Most of the results obtained in the present work followed equation (1) very closely. It should be noted, however, that all the values of k_1 were *negative* which suggests that, whilst following formally the generalized "parabolic" law, the assumptions on which the law is based cannot apply to the present results. $(R_1 + R_2)$ or k_1 in equation (2) cannot assume negative values such as are obtained from the present data.

In order to explain the negative values observed of k_1 , the following hypothesis is put forward: the reaction of sulphur, or sulphur compounds with ferrous surfaces, under pulsed conditions in the range 400 to 600° C, proceeds at first by a very fast reaction. The first few pulses build up a relatively thick surface film, which presents an additional resistance to the growth of the film by a diffusion process. It seems possible that the change $\text{FeS} + \frac{1}{2}\text{S}_2 \rightarrow \text{FeS}_2$, observed by HAUFFE *et al.* [5], may determine the change from the fast to the diffusion reaction. The constant k_2 is directly proportional to the diffusion coefficient, D, and Table VII gives values, calculated from some of the present data, of D and of the activation energy $\triangle E_D$ over the range 400 to 600° C.

TABLE VII DIFFUSION CONSTANTS AND ACTIVATION ENERGIES, CALCULATED FROM THE EXPERIMENTAL RESULTS

Metal	Solution	S conen (wt.%)	Temp. (°C)	$D \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$	$\Delta {E_{ m D}},$ kcal/mole
Mild steel	DBDS	0.5	400 600	$2.5 \\ 77.0$	19.9
Mild steel	\mathbf{S}	0.5	400 600	.60 16.0	19.1
Mild steel	S	0.25	400 600	.36	19.9
Oxidized mild	DBDS	0.5	400 600	.78	16.3
Oxidized mild steel	8	0.5	400 600	.36 15.0	21.6

The data presented in Table VII suggest that the activation energy of diffusion of the species responsible for film growth is of the order of 20 kcal/mole. Further values for calculated coefficients of diffusion are given in Table VIII.

TABLE VIII

DIFFUSION COEFFICIENTS, CALCULATED FROM THE EXPERIMENTAL RESULTS

Motal	Solution	Cone	D × 1011,		
Meral	Solution	% S	% P	% Cl	cm ² /s
	Temp. 40	00° C			
Armco ironArmco ironMild steelMild steel (chlorided)Mild steel (sulphided)Mild steelMild steelMild steel	$\begin{array}{c} \text{DBDS} \\ \text{S} \\ \text{DBDS} \\ \text{S} \\ \text{S} \\ \text{S} \\ \text{S} + \text{TCP} \\ \text{S} + \text{CPW} \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.25 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.25 \\ 0.25 \\ 0.5 \end{array}$	 0.25		$\begin{array}{c} 0.05 \\ 0.94 \\ 2.5 \\ 0.47 \\ 0.15 \\ 0.15 \\ 0.34 \end{array}$
	Temp. 60	00° C			
Stainless steel Mild steel Mild steel Mild steel Mild steel	$\begin{array}{c} \text{DBDS} \\ \text{DBDS} \\ \text{S} + \text{TCP} \\ \text{DBDS} + \text{TCP} \end{array}$	$\begin{array}{c c} 0.5 \\ 0.25 \\ 0.25 \\ 0.25 \\ 0.25 \end{array}$	0.25 0.25		$\begin{array}{c c} 0.04 \\ 13.0 \\ 1.63 \\ 2.3 \end{array}$

It is now possible to consider the effect which the presence of thick preformed films on the surface, or of phosphorus and chlorine compounds, has on the reactions. As can be seen from Tables VII and VIII, the slow reaction, controlled by diffusion, is not affected to any extent. The fast initial reaction, however, is slowed down or may be suppressed entirely. Competitive reactions of phosphorus or chlorine may account for the former and lead, as the results show, to a sloping away of the curve towards the origin of the *d* versus N/d curves. The fast reaction

PULSEDTEMPE-RATURE REACTIONS OF METALS WITH S AND P COMPOUNDS 247

can be suppressed entirely, as with oxidized steel surfaces and DBDS, or sulphided surfaces and S at 400° C. The parabolic law still applied but the curves passed through the origin of the *d* versus N/d graph.

5. Conclusions

The work has shown that, using radioactive tracers, it was possible to elucidate the mechanism of surface-film formation and to investigate the various factors which were of importance.

ACKNOWLEDGEMENTS

The present work was carried out as part of the research programme of the National Engineering Laboratory of the United Kingdom Department of Scientific and Industrial Research and is published by permission of the Director. The authors wish to acknowledge the experimental assistance of Miss E. M. Drummond.

REFERENCES

- [1] ELLIOT, J. S., HITCHCOCK, N. E. F. and EDWARDS, E. D., J. Inst. Pet. 45 (1959) 219.
- [2] VINÓGRADOV, G. V., KUSSAKOV, M. M., SANIN, P. I., RAZUMOVSKAYA, E. A. and ULYANOVA, A. V., Proc. Conf. Lubr. & Wear, Inst. Mech. Engrs, (London), (1957) 808.
- [3] VINOGRADOV, G. V., BEZBORODKO, M. D., MOROZOVA, O. E., SANIN, P. I. and ULYANOVA, A. V., *Khim. Tekh. Topliva*, 5 (1956) 47.
 [4] KUBASCHEWSKI, O. and HOPKINS, B. E., "Oxidation of metals and alloys"
- [4] KUBASCHEWSKI, O. and HOPKINS, B. E., "Oxidation of metals and alloys" Butterworths, London, (1953) 37.
- [5] HAUFFE, K. and RAHMEL, A., Z. physik. Chem. 199 (1952) 152.

DISCUSSION

G. R. Schultze (Federal Republic of Germany) commented on the initial attachment of the sulphur or sulphur compounds to the ferrous surfaces being characterized by a very fast reaction, whilst the secondary stage was much slower. While not doubting that the film grew by a diffusional process, he felt it unnecessary to assume a secondary chemical reaction of the type $FeS + S \rightarrow FeS_2$, as the results claimed could be explained, if the primary, irregular surface-film were rearranged in such a way as to bring about a definite and regular structure of the film on the surface of the underlying metal. That rearrangement would in itself be a diffusional process and its velocity would most likely be enhanced by pulsed temperatures. The idea of such a rearrangement taking place was in line with the general ideas of Langmuir, Hardy and Harkins about the formation of surface films and of Taylor and Vollmer about the two-dimensional migration of molecules in surface layers: moreover, it entailed no *ad hoc* assumptions about chemical reactions which might not hold good for metals other than iron.

L. Grunberg said he agreed that the assumption of a secondary reaction $FeS + +S \rightarrow FeS_2$ was not required to explain the experimental results and that diffraction techniques might shed some light on the problem, through the records obtained by them were often difficult to interpret. The initial film was indeed

irregular as had been recently established with the aid of electron microscopy (CAMPBELL, R. B., GRUNBERG, L. and SCOTT, H. M., *Nature* 187 (1960) 588).

The activation energy quoted in the paper referred to the diffusional process governing the slow stage of film growth. It would be impossible to establish the activation energy for the fast stage, which was completed after a few pulses. The rapid reaction rate suggested a very low activation energy.

B. E. Gordon (United States of America) asked how the results obtained in the hot wire study bore on the performance of S-, Cl-, and P-bearing additives in gear lubricants. When radioactive substances were added to a lubricant it could in general be said that the greater the wear, the higher the concentration of radioisotopes on the wearing surface. In view of the diffusional theory advanced, that seemed to be contrary to what might be expected.

L. Grunberg replied that many factors which were of importance for gear lubrication could not be simulated in the hot wire experiments. One such factor was the wear which surface films on gear teeth suffered in prolonged running under heavy loads. The films encountered in practice were therefore thinner than those obtained in the experiments.

There was, however, no contradiction in the occurrence of high wear of gears with high pick-up from radioactive additives. High wear meant high contact temperatures and therefore an increased reaction with additives.

T. Sata (Japan) said he assumed that the temperature of the wire mentioned was the mean temperature. The surface temperature of the wire, which was the critical factor for the formation of lubricating films, must be lower than the mean temperature, owing to the conduction of heat from the wire to the surrounding liquid. He would like to know what was the difference between the surface and the mean temperatures, for example when the latter was 400° C.

L. Grunberg said that the experimenters had gone to considerable pains to ensure that the reaction temperatures quoted in the paper were surface temperatures and not mean temperatures, by calibrating the resistance-temperature scale in terms of the melting points of the metalled surface coatings on the wires.

R. Pitkethly (United Kingdom) asked whether any effects related to changes in the pulse repetition frequency had been observed and, more particularly, whether the pulse technique gave different results from a continuous or single-shot procedure.

L. Grunberg said the effects of pulse frequency and duration were at present being investigated. It had been suggested that the pulse technique might be a closer approximation to equilibrium conditions than the procedure used in experiments where specimens were continuously held at the nominal reaction temperature for some time. In the latter instance the exothermal heat of reaction raised the temperature, while with the pulse technique, when short-duration pulses were used with long, intervening rest periods, there was time for the heat of reaction to be dissipated before the next pulse was applied.

Y. Zaslavsky (USSR) asked whather the experimental data and conclusions had been compared with those of Elliot and Hitchcock.

L. Grunberg replied that those researchers had restricted their work to an upper temperature limit of about 200° C. Below that limit the surface films obtained were rather thin and depended somewhat on the original state of the surface. The experimental accuracy was therefore considerably lower and a comparison of the data not of much value. Y. Zaslavsky further asked whether widely divergent temperature ranges had been used in the experiments and if some showed mainly chemisorption and others mainly chemical reactions.

L. Grunberg replied that in all the experiments, except some with stainless steel, there was conclusive evidence that chemical reaction and not chemisorption was the rate-determining step. The pick-up of sulphur by stainless steel below 600° C followed the logarithmic chemisorption equation and not the parabolic law of film growth.

THE USE OF RADIOACTIVE INSERTS IN THE STUDY OF METAL DEFORMATION DURING TUBE-MAKING PROCESSES

W. H. T. DAVISON TUBE INVESTMENTS RESEARCH LABORATORIES, CAMBRIDGE UNITED KINGDOM

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

The use of radioactive inserts in the study of metal deformation during tube-making processes. This paper reports on the use of radioactive inserts in studying the deformation of steel in hot rotary piercing for tube making.

Iron or steel wires are activated in the pile, inserted in tubes drilled in iron or steel billets, which are then processed under normal production conditions. Careful monitoring shows that the radiation exposures and contamination of the plant are quite negligible.

On cooling, the billets are scanned in the laboratory, using a collimated scintillationcounter mounted normal to the surface of the pierced billet, and isodose curves show the shape of the deformed insert normal to the tube surface. A similar scan of a section normal to the axis of the tube gives a second plot; from a combination of the two plots, a three-dimensional picture is obtained.

Some results are quoted, but the main emphasis of the paper is on the experimental technique, which has quite general applicability to metal deformation studies.

The insert must be located within a millimeter or thereabouts, for which a higher resolution is required than is normal in medical scanning techniques. The problems of achieving this are discussed in terms of γ -energy, collimator design and energy discrimination.

Emploi de fils métalliques radioactifs pour l'étude des déformations des métaux pendant la fabrication de tubes. Le présent mémoire traite de l'emploi de fils métalliques radioactifs pour l'étude de la déformation de l'acier durant le forage rotatif à chaud en vue de la fabrication des tubes.

Des fils de fer ou d'acier sont activés dans un réacteur et placés dans des cavités tubulaires ménagées à l'intérieur de billettes de fer ou d'acier que l'on transforme ensuite dans les conditions de fabrication normales. Un contrôle radiologique minutieux montre que les dangers d'irradiation et de contamination dans l'usine sont pratiquement négligeables.

Après refroidissement, les billettes sont examinées en laboratoire au moyen d'un compteur à scintillations avec collimateur de faible ouverture, monté de façon que l'axe soit perpendiculaire à la surface de la billette forée; les courbes isoactives montrent les déformations du fil radioactif dans la direction normale à la surface du tube. Un examen analogue d'une section perpendiculaire à l'axe du tube donne un deuxième diagramme; en combinant les deux diagrammes, on obtient une représentation à trois dimensions.

Les auteurs du mémoire mentionnent quelques résultats obtenus, mais ils s'attachent surtout à exposer la technique expérimentale qui trouve une application très étendue dans l'étude de la déformation des métaux.

Le fil métallique radioactif doit être localisé à un millimètre près, ce qui exige un pouvoir de résolution supérieur à celui qui est normalement nécessaire pour les explorations médicales au moyen de radioisotopes. Les auteurs analysent l'influence de l'énergie γ , de la construction du collimateur et de la discrimination énergétique sur les problèmes à résoudre pour obtenir ce pouvoir de résolution. Использование радиоактивных втулок для изучения деформации металлов при процессе изготовления труб. В настоящей работе рассматривается вопрос об использовании радиоактивных втулок при изучении деформации стали в пирсинг-процессе с помощью горячего ротационного метода.

Железная или стальная проволока активируется в реакторе, помещается в трубы, просверленные в железных или стальных заготовках, которые затем подвергаются обработке в нормальных производственных условиях. Тщательное наблюдение показывает, что радиационное облучение и загрязнения установки совершенно незначительны.

После охлаждения заготовки подвергаются анализу в лаборатории путем применения коллимированного сцинтилляционного счетчика, расположенного перпендикулярно к поверхности просверленной заготовки; кривые изодоз показывают форму деформированной радиоактивной втулки, расположенной под прямым углом к поверхности трубы. Другой график получается от подобного рода развертки участка, находящегося под прямым углом к оси трубы; при помощи двух полученных графиков получается картина в трех измерениях.

В документе приводятся некоторые результаты, но основное внимание в нем уделяется методам проведения экспериментов, которые широко используются при изучении деформации металлов.

Втулки должны быть расположены на расстоянии миллиметра или около этого, для чего требуется более высокая разрешающая способность по сравнению с нормальными методами исследования, применяемыми в медицине. Проблемы достижения этого рассматриваются в настоящем докладе в зависимости от энергии гамма-излучения, конструкции коллиматора и дискриминации энергии.

Empleo de insertos radiactivos en el estudio de la deformación de los metales durante la fabricación de tubos. La memoria informa sobre el empleo de insertos radiactivos en la investigación de las deformaciones del acero durante la fabricación de tubos por punzonado rotatorio en caliente. Se irradian en el reactor alambres de hierro o de acero y se insertan en orificios tubulares taladrados en tochos de los mismos materiales, que luego son tratados con arreglo a métodos normales de producción. Un monitoraje meticuloso demuestra que se pueden despreciar el grado de exposición a las radiaciones y la contaminación de la planta.

Una vez fríos, se exploran los tochos en el laboratorio, utilizando un contador de centelleo con colimador, montado perpendicularmente a la superficie del tocho perforado. Las curvas isodósicas indican la configuración del inserto deformado en un plano perpendicular a la superficie del tubo. Una exploración similar de un corte perpendicular al eje del tubo da un segundo diagrama; combinando los dos diagramas se obtiene una representación tridimensional.

Se indican algunos resultados, pero la memoria trata principalmente de la técnica experimental, que es aplicable a los estudios sobre deformación de los metales en general.

En este método es preciso localizar el inserto radiactivo con un error no mayor de un milímetro, lo que exige un poder de resolución superior al que requieren normalmente las técnicas de exploración médica. Se examinan los problemas correspondientes en términos de energía gamma, diseño del colimador y discriminación de energías.

1. Introduction

One of the processes used in steel tube-making is the hot, rotary piercing of billets to produce hollow blooms [1] with substantially unaltered outside diameter. Depending upon the plug size, a wide range of area reductions (and corresponding elongations) can be produced. In order to investigate the mechanism of this process, a technique was required which would enable deformations to be studied in the piercing of billets of various types of steel, both in the works and on experimental plant.

The various techniques which have been used for studying deformations in metal working processes have been reviewed by TARDIF [2]. Of these the use of plugged holes was considered most applicable, particularly for the investigation of a wide range of sizes and operating conditions under works conditions; stainless inserts have been used in previous tube-making studies [3]. In preliminary trials, $^{1}/_{4}$ -in stainless-steel screws were used in mild steel billets, but the effort required to measure the deformations (by repeated machining and dissolution of the billet with acid) was excessive. Furthermore the large size of such inserts made precise measurements impossible and raised serious doubts as to the extent to which the final shape of the inserts reflected the deformation of the original billet.

JACQUESSON *et al.* [4] had investigated the effect of varying the properties of the plugs and their adherence to the matrix and showed that appreciable errors could be introduced. Such errors are reduced by the use of very small inserts, the measurement of which by the acid-dissolution method is very tedious.

The use of small-diameter stainless wires fitted into close-fitting holes was developed by the staff of T. I. Technological Centre, who also suggested the use of radioactive wires. After piercing, the radioactive inserts would be located and mapped by autoradiography or counting techniques. Similar radioactive inserts have been used previously for deformation studies, but only reported in brief notes [5].

This paper describes the radiotracer and measuring techniques used, together with tests of precision, resolution etc., but makes no attempt to present the overall results obtained nor to discuss them in terms of metal deformation studies.

2. Experimental

1. IRRADIATION OF WIRES AND ACTIVITIES PRODUCED

Two types of wires were used:

(a) stainless steel (a ferritic chrome steel, containing 17% chromium) and

(b) mild steel.

In general, wires of similar composition to the billets were used, but in some experiments stainless-steel wires were used in mild-steel billets, so that the radio-tracer technique could be compared with the acid dissolution method. (Section 2.6.).

(a) Stainless steel

These were irradiated for one day in BEPO at pile factor 10 (i. e. at 10^{12} n/cm² sec) and were allowed to stand for a few days before use, to allow the decay of short-lived species such as Mn⁵⁶.

Gamma-spectra (using NaI(Th) scintillator with photomultiplier and singlechannel discriminator) showed that the main gamma radiation was at 0.32 MeV; the energy, together with half-life measurements ($t_{1/2}$ -28 d), confirmed that this was due to Cr⁵¹. In addition there was Fe⁵⁹ ($t_{1/2}$ -45 d), but its contribution to the gamma activity was small. The activities (per g of steel) after one week were about 10 µc of Fe⁵⁹ and 500 µc of Cr⁵¹.

(b) Mild steel

This required a week's irradiation at pile factor 10 (i.e. 10^{12} n /cm² sec) and lower total activities (about 70 µc/g after one week) were obtained. Gamma-

spectra photpeaks at 1.3 and 1.1 MeV and decay curves $(t_{1/2}=45 \text{ d})$ confirmed that the main gamma-activity was due to Fe⁵⁹. Although Fe⁵⁵ must have also been produced at a higher activity (about 140 μ c/g) than the Fe⁵⁹, it was not observed owing to the discriminator being set at about 0.1 MeV.

2. INSERTION OF ACTIVE WIRES AND PIERCING OPERATION

The experimental billets (1.5 m long and varying from 7.5 to 15 cm in diam.) each had nine holes drilled diametrically at equal intervals along a straight, axial line. In most cases the holes were just over 0.25 cm diam., so that 0.25-cm-diam. wires fitted tightly, but in a few cases 0.1-cm wires were used, and the smaller-diam. holes drilled ultrasonically.

After insertion of the active wires, the billet was centre-punched close to each end to fix the wires, and the projecting ends cut and filed level with the surface of the billet. A vacuum cleaner with disposable filter bag collected the filings and clippings and the surface of the billet was swabbed to remove any active particles.

The active billets were clearly labelled and stacked separately until they were transferred to the heating furnace.

On withdrawal from the furnace, the billets were transferred by conveyor and rollers to the piercing mill. The piercing operation was carried out entirely by works personnel using standard procedures, but with the measurement by technical staff of a wider range of operating parameters than for normal runs.

After piercing, the bloom was marked and allowed to cool behind barriers; when cold it was taken to the radiotracer laboratory for examination.

3. SAFETY PRECAUTIONS IN THE WORKS

All piercing operations were carried out by works operatives, none of whom received more than 5 mr in a week during which nine active billets were pierced.

In view of the ingestion hazard, associated particularly with Fe⁵⁹, great care was taken to prevent any dispersed activity, and the whole area over which the billets were handled was monitored with portable Geiger counters. One small piece of active scale was found and recovered after the first run and attributed to oxidation of the end of a wire; for subsequent runs the wires were carefully filed flush with the surface and no active scale was found.

Some of the plugs used in the piercing operation showed slight activities, and were removed for laboratory decontamination, but no activity was transferred to the rolls or other parts of the plant.

4. LOCATION OF INSERTS AND SECTIONING

Initially each bloom was mounted on a carriage, which enabled it to be rotated to a measured angle, and moved axially to a measured distance. A collimated scintillation counter was mounted normal to the surface of the bloom and the inserts were located by the positions of maximum count rate, using a ratemeter.

This method gave the location of the inserts relative to the tube as a whole, but for measurement of the shape of individual inserts, sections were cut out and mounted in a separate apparatus for detailed examination. (See 2.5.).

5. MAPPING SHAPES OF INDIVIDUAL INSERTS

The section of tube was mounted in a self-centring three-jawed lathe-chuck, mounted on a dial sight with provision for rotation of the tube about its axis and for measurement of the angle to better than 1° .

The dial sight was mounted on a cross-slide, so that the tube could be moved across its diameter, and the position was measured to 0.001 in (0.00254 cm). The whole assembly could then be raised or lowered by a vertical threaded pillar, and the height (along the axis of the tube) measured to better than 0.1 cm.

An Isotope Developments Ltd. Type C collimator (6-cm-thick conical lead collimator, 0.5 cm diam. at one end, opening to 1.2 cm at the detector end) was attached to a Type 653 Head, with a 3-cm-diam. NaI (Th) crystal and photomultiplier. The collimator could be mounted in fixed clamps in either of two standard positions: (a) vertically (parallel with the axis of the tube or (b) horizontally (normal to the tube).

The section of tube was accurately centred and filled with lead shot to reduce any interference from the opposite half of each insert. The photomultiplier was fed into a discriminator, which was set so that only gammas of greater than about 0.1 MeV were measured, and hence to a scaler. The alignment of the collimator and of the linear and angular settings of the tube were checked both by direct measurement and by locating the activity of small pieces of active wire fixed to the tube by pressure sensitive tapes.

A side projection (Fig. 1) was plotted with the collimator normal to, and as close as practicable to the surface of the tube. After counting at a series of positions, measured in terms of height and angle of rotation, and plotting the results, isodose curves were drawn (Fig. 2). These showed that the active insert was bent, and the ridge of the isodose lines was taken as the line of the centre of the active insert.



Fig. 1 Geometry of section of bloom

An end projection (Fig. 1) was then plotted with the collimator aligned axially and in line with a diameter of the section. Lead foil was wrapped around the active area, and the tube was raised as near to the end of the collimator as was practicable. Counts were recorded for a series of positions, measured in terms of radial position and angle of rotation, and the results were plotted (usually as an orthogonal projection as in Fig. 1). Isodose curves were drawn and the line of the insert deduced as before (Fig. 3).



End projection of active insert

6. COMPARISON OF PLOT WITH STAINLESS INSERT REMOVED BY DISSOLUTION OF BLOOM

In the case of stainless iron wires inserted in mild steel billets, it was possible to dissolve away the billet and compare the actual insert with the plot previously obtained as in section 2.5.

During the dissolution of the billets, the inserts split away from the matrix as a result of strain; for one billet (1906) the insert twisted to the extent of about 0.5 cm in a length of 3 cm. While this did not affect the side projection, it meant that the end projection obtained from an insert after dissolution of the billet was significantly different from the true shape.

The agreement (Fig. 5) for the side projection was good for most of the length of the insert, but showed the uncertainties of the technique at the outer and inner surfaces.

3. Discussion

1. General

The results obtained with the simple equipment described, and using a collimator with a resolution of about 0.6—1 cm, have been sufficient to illustrate the superiority of the technique to the use of stainless inserts followed by acid dissolution. The higher precision capable with 0.25 and 0.10-cm wires, compared with 0.6-cm screws, has also shown the complexity of the overall deformation produced and the need for higher precision. Using such wires there was no evidence of tearing (other than at the outer surface and at the highest reductions of area) or separation of the insert from the matrix, although dissolution in acid revealed that only part of the insert was welded to the matrix after piercing.

While the operation must be monitored and supervised as a potential radioactive hazard, the radiation levels are negligible and no ingestion hazard was encountered in processing some 20 billets containing a total of more than 80 active inserts.

The ingestion hazard (and the problems of disposal of the active sections) could be further reduced by using wires of substantially the same metal as the billet, but containing a small (i.e. metallurgically unimportant) amount of isotopes of high neutron-activation cross-section and suitable gamma-activities and half-lives. Gold, giving Au¹⁹⁸ with a 0.4-MeV gamma and 2.7-d half-life would be a suitable labelling element.

2. GENERAL ACCURACY OF TECHNIQUE

The overall surface twist of the billet as measured by the location of discrete radioactive inserts had a standard deviation for nine inserts equally spaced along one billet of 7% (0801) and another of 3% (0701). However there can be ambiguity both as to the sense of the twist and its magnitude when infrequently-spaced, discrete inserts are used. Consequently, later runs used a continuous mark, such as a groove, and the twist was measured visually, using the tracer method to study the detailed deformation of individual inserts.

By a suitable choice of counting time and activity, counting statistics were a very minor source of error. The precise alignment of the section of bloom and of the collimators was critical, alignment being carried out using a small active source, rather than assuming the geometry from the collimator.

The subjective element in drawing the isodose curves (Figs. 2 and 3) and deducing the insert positions was checked for several inserts by four different operators independently drawing these on tracing paper. Excellent agreement was obtained in all cases, except for the ends of the inserts, at the outer and inner surfaces of the tube.

In order to test the significance and reproducibility of the deformation and locating technique, several inserts were measured at different positions along one billet (1905) and good agreement observed (Fig. 4) other than for the ends.

Comparison of recovered inserts with shapes obtained by this technique (Fig. 5) showed good agreement for the main part of the insert in the side projection, but revealed some ambiguity in locating the inner end of the insert in the end projection. At high deformations, inserts often showed a pronounced L shape, so that the end projection "saw" an insert extended in position and in depth. The ambiguity could be partly reduced by re-measuring from the other end of the section, or by cutting a fresh section (normal to the axis and through the insert along the line X-Y (Fig. 1)) and measuring the end projection again.



Reproducibility of inserts in one bloom



Side projection and actual insert

3. RESOLUTION

The conical collimator used (Type C) had a resolution (half-band width) which was 0.6 cm at zero distance, rising to about 1.1 cm at 6 cm, in good agreement with calculated values [6]. Interposing various thicknesses of steel increased the half-band width, and energy discrimination reduced it in agreement with theoretical considerations and previous work [6] [7]; however, distance had the greatest effect on the resolution. In most of the work only gammas greater than 0.1 MeV were counted, the improved resolution at higher discriminations being insufficient to offset the lower count-rates.

Although ideally the technique would have a resolution sufficiently high (say 0.05 cm) to delineate the outline of the insert, the main information required is the centre line. For the end projections (Fig. 3) although the half-band width was 0.65 cm, the centre line could be located to 0.1 cm.

For the side projections (Fig. 2) the observed half-band widths are about 1 cm, suggesting that the insert is about 0.35 cm wide; the actual width was about 0.7 cm and, being approximately elliptical, would have an effective width of about 0.5 cm in reasonable agreement. However, in spite of the greater half-band width the centre line could be located to about 0.2 cm.

4. Anomalies at ends of inserts .

Some errors arise from the collimator "seeing" activity on the surface, but the main variations and anomalies at the ends appear to have a real, physical basis.

The surface of the billet suffers some local damage, particularly at high deformations, when any irregularity tends to give tears and overlapping pieces. This is noticeable at the end of inserts, partly due to slight movement of the end of the wire during piercing and partly due to the punch-marks used to retain the wire.

On the inside surface of the bloom, there has been a general smearing of that portion of the insert which coincides with the axis, and there may also be some plug-drag, causing further smearing.

However, if there is eccentricity in piercing, or the insert is not exactly through the axis, there will be irreproducible deformation patterns at the centre. For inserts of about 0.25 cm in a 10-cm billet, it is apparent that quite small eccentricities or incorrect positioning of inserts can result in errors within the inner 5% or so of the insert.

4. Future developments

The work reported here was carried out with standard equipment and manual recording in connection with a specific investigation. To develop the technique for general use, it requires improvements in several aspects.

1. Inserts

To reduce any artefacts during the piercing, 0.1-cm inserts would be preferable, the holes for these being drilled ultrasonically. An improved method of fixing (such as spot welding) combined with good preparation of the surface would reduce artefacts at the surface end of the insert.

Using wires containing about 0.1% of gold, and shorter irradiations (1 d at $10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$), about $100 \,\mu \text{c}$ of Au^{198} is obtained after 1 d, but the Fe⁵⁹ activity is reduced to about $2 \,\mu \text{c}$. The gold is counted with about 10 times the efficiency of the Cr⁵¹, so that a slightly higher count-rate is achieved with a tenth of the ingestion hazard.

2. Collimator

For side projections for which a sharp focus can be used, a 15-channel focussed collimator of resolution about 0.3 cm (at the focus) has been constructed, and gives a comparable counting efficiency to that of the conical collimator used (resolution 0.6 to 1.1 cm). The relatively sharp focus of this collimator makes it unsuitable for end-projection measurements in which the insert appears at varying depths. For such end-projection measurements, a rectangular-sectioned pyramidal collimator would give improved resolution along the radius, where it is needed, without loss of counting efficiency.

3. Recording

Each complete plotting (end and side projection) takes about 3 h of manual operation, so that automatic recording equipment is required for any further work at higher resolutions. A simple photographic representation such as described by HARWITZ [8] would give the information in an acceptable form. However as the activity is in a discrete volume, a method of recording which eliminates the background [9] would be preferable.

ACKNOWLEDGMENTS

This work formed part of an investigation of hot-working, involving many people at T. I. Technological Centre and at Tubes Ltd., Leicester; their cooperation and assistance is gratefully acknowledged. The author thanks Mrs. B. Francis and Messrs. C. P. Lewins, D. Stearn and C. Bovington for experimental assistance, and Dr. D. H. Sansome and Messrs. A. Green and W. Stableford for helpful discussions.

The Chairman of Tube Investments is thanked for permission to publish this work.

REFERENCES

- McLAREN, H. R., Iron and Steel Eng., 25 (1948) 73.
 TARDIF, H. P., "Steel Processing and Conversion", (1957) 626.
 (a) TETERIN, P. K. et al., Stal', (1957) 147.
 (b) SCHEURER, W. et al., Stahl und Eisen, 71 (1951) 760.
 JACQUESSON, R. et al., Métaux et Corrosion, 22 (1947) 91.
 ANON Large Acta 172 (1951) 200

- [4] OROGOLASSON, In et al., Investe de Constant, 22 (1997)
 [5] ANON, Iron Age, 173 (1954) 89.
 [6] BROWNELL, G. L., Int. J. Appl. Radiation and Isotopes, 3 (1958) 181.
 [7] BRUCER, M., "Radioisotope Scanning", (1958) ORINS-20.
 [8] HARWITZ, N. H., et al., Nucleonics, 13 (1955) 56.
 [9] MACUNTURE W. Let al., Int. I. Appl. Radiation and Isotopes 3 (1957)

- [9] MACINTYRE, W.J. et al., Int. J. Appl. Radiation and Isotopes 3 (1958) 193.

RADIOACTIVE PREPARATION OF DEFECTS IN SOLIDS

J. LAMBE

Physics Department, Ford Motor Company, Scientific Laboratory, Dearborn, Mich.

UNITED STATES OF AMERICA

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Radioactive preparation of defects in solids. One of the major areas of interest in solid state physics is the study of defects in nearly perfect crystals. The controlled formation of such defects is thus an important aspect of these studies. Chemical additions and radiation damage are among the techniques which have been widely used to make such defects. In the present work some possibilities have been examined of using radioactive decay to form defects in solids. The technique is simply to make as perfect a material as possible but with some of the host crystal atoms radioactive. When these atoms decay the daughter product essentially forms the defect. As a simple means of testing the feasibility of this technique, it was used to prepare tritium atoms trapped in a crystal of solid molecular tritium. The experiments indicate that the technique is feasible and should have particular application to the preparation of free radicals in organic materials which are fairly resistant to radiation damage.

Création de défauts dans les solides au moyen de radioisotopes. L'étude des défauts que présentent les cristaux presque parfaits revêt un intérêt primordial pour la physique de l'état solide. La formation contrôlée de défauts de ce genre constitue ainsi un aspect important des travaux dans cette branche de la physique. Parmi les techniques fréquemment employées à cette fin, figurent l'addition de produits chimiques et l'induction de dommages par exposition à des rayonnements. Au cours de leurs travaux, les auteurs ont étudié la possibilité de recourir à la désintégration radioactive de plusieurs manières pour créer des défauts dans les solides. Le procédé consiste simplement à produire une matière avant une structure aussi parfaite que possible mais dont certains cristaux renferment des atomes radioactifs. Lorsque ces atomes se désintègrent, le défaut est constitué essentiellement par le produit de filiation. Pour explorer par un moyen simple la possibilité d'utiliser ce procédé, l'auteur a préparé des atomes de tritium fixés dans un cristal de tritium moléculaire solide. Les expériences effectuées montrent que l'emploi de ce procédé est tout à fait possible et devrait convenir plus particulièrement à la production de radicaux libres dans les matières organiques dont la radiorésistance est assez forte.

Использование радиоактивности для образования дефектов в твердых телах. Одной из наиболее интересных областей физики твердого состояния является изучение дефектов в почти совершенных кристаллах. Таким образом, умышленное образование таких дефектов является важным аспектом этих исследований. Для производства таких дефектов были широко распространены методы химических добавлений и повреждения радиацией. В настоящем труде рассматриваются некоторые возможности использования радиоактивного распада для образования дефектов в твердых телах. Метод этот заключается просто в изготовлении по возможности чистого материала, и введении в него каких либо посторонних радиоактивных атомов. При распаде этих атомов дочерние продукты образуют значительное количество дефектов. В качестве простого способа проверки осуществимости такого метода он был использован для захвата атомов трития в кристалл твердого молекулярного трития. Эти опыты показывают, что настоящий метод осуществим и должен найти себе особое широкое применение в получении свободных радикалов в органических веществах, имеющих достаточную стойкость против радиации. Creación de defectos en los sólidos mediante radioisótopos. El estudio de los defectos que aparecen en los cristales casi perfectos constituye uno de los capítulos más interesantes de la física del estado sólido. Por lo tanto, la creación controlada de los defectos deseados representa un aspecto primordial de esos estudios. Dos de los métodos que más se emplean para introducir defectos de esta clase consisten en agregar deliberadamente impurezas químicas y en radioinducir daños. El autor ha estudiado la posililidad de valerse de la desintegración radiactiva para crear defectos en los sólidos, La técnica se basa simplemente en obtener un material lo más perfecto posible, pero en el que algunos de los átomos del cristal consistan en isótopos radiactivos del mismo elemento. Al desintegrarse estos átomos, el elemento descendiente origina un defecto. A fin de comprobar la posibilidad de aplicar esta técnica, el autor preparó átomos de tritio incorporados en cristales de tritio molecular sólido. Los experimentos indican que el método es viable, y que debería poder aplicarse ante todo a la separación de aquellos radicales libres contenidos en sustancias orgánicas que sean bastante resistentes a los daños ocasionados por las radiaciones.

1. Introduction

One of the major areas of interest in solid state physics is concerned with the study of a relatively dilute system of defects in solids. Such defects may be due to the addition of some chemical impurity, for example. The technique of preparing defects by the effects of high radiation is also widely used. The production of colour centres by X-rays is a well-known example of this method. In the present study we wish to examine experimentally the possibility of preparing defects by a method of radioactive decay. This means that we attempt to make a solid as perfectly as possible but containing some radioactive atoms which decay to a different element. This results in a foreign impurity being introduced.

This method is particularly useful when the defects are unstable and must be kept at low temperatures or in cases where the defect cannot be formed by the usual techniques. One can imagine a variety of systems for studying this method, but in the present work we shall deal only with the problem of defects in frozen gases as discussed below.

There has been considerable interest in the study of atoms trapped at low temperatures in various matrices [1]. Such centres have been prepared by rapid freezing of gas discharge products and also by radiation damage at low temperatures. The techniques of paramagnetic resonance have been used to make measurements on these atomic centres.

In the present work a similar type of experiment is reported, except that in this case radioactive decay is used to prepare atomic centres. In this technique a frozen matrix is made containing some radioactive material. This radioactive material decays, and the daughter product gives rise to an atomic centre. Such centres can then be studied by paramagnetic resonance, and also, in some cases, optical absorption measurements may be made.

These are two general schemes which can be used to yield fairly simple systems. The first is one in which an active element decays into a noble gas atom, and the second in which a noble gas atom becomes an atom of an active element. The first scheme is represented by the use of solid tritium or tritium in solid neon. We have

$$H_2^3 \xrightarrow{}_{\beta} He^3 + H^3.$$

It is seen that this process leads to the formation of atomic tritium. The atomic He^3 is inert and so the tritium remains atomic. The second scheme is represented

in the use of solid krypton containing Kr⁸⁵; in this case we can have solid krypton with the process

$$\operatorname{Kr}^{85} \xrightarrow{\beta} \operatorname{Rb}^{85}$$
.

Atomic rubidium will be formed. Both of these schemes were attempted experimentally. Only the tritium scheme led to observable atomic species, however.

In order to consider the feasibility of such experiments, let us take the case where we wish to make paramagnetic resonance studies of the atomic centre at liquid helium temperatures. This means that one needs perhaps 10^{13} or more atomic centres to make good paramagnetic resonance studies. If we consider using 100 mc of a radioactive material, this means that 3×10^9 centres will be made per second. Thus a few hours of decay will yield a sufficient number of atomic centres. At this stage only beta-emitters are considered, so that the shielding problem is not too difficult.

In the ideal experiment one would want the formation of the atomic centre to occur with no other disordering processes present. Unfortunately this is almost precluded in the experiment. There is a recoil associated with the decay, and in addition the emitted particle will cause some radiation damage to the lattice. Such effects should be minimal in the case of tritium since the beta particle has only 20 keV of energy. In the case of Kr^{85} , the beta is about 0.6 MeV and so significant recoil of the Rb^{85} will occur. Thus the initial Kr^{85} may be in a simple lattice site but the Rb^{85} can end up in a different lattice site. In addition, the beta particle can cause damage to the inert Kr lattice. In spite of this, the systems may still be simple enough to be of considerable interest.

2. Experimental method

.

The technique of paramagnetic resonance was used to detect the presence of the trapped atoms. The equipment consisted of an X-band (10000 mc) resonance spectrometer, 12-in magnet, and helium Dewar system. The magnetic field was modulated at 5 kHz and a coated ceramic microwave cavity was used. Since the measurements were made at 4.2° K, one may anticipate that a major problem in the detection would be saturation of the electron paramagnetic absorption, since spin-lattice relaxation times can be very long at this temperature. It is therefore desirable to use low microwave power in making measurements, and, to do this, superhetrodyne detection was employed. The microwave power level was kept at about $1 \,\mu$ W or less for most measurements. In general the derivative of the absorption was observed. In cases where saturation was a problem, the derivative of dispersion was observed.

The system was arranged so that a sample tube could be lowered into the microwave cavity at liquid helium temperatures; the sample tube could also be removed and kept in a liquid helium storage Dewar. Samples could be kept at this temperature for about two weeks. The gases of interest were frozen in the bottom of the sample tube and the tube was then placed in the cavity and measurements were made.

The sample tube can present some problems, since it suffers some radiation damage which can introduce spurious signals. Some measurements were made on various tubing materials to evaluate this problem. Materials were X-rayed at 77° K for several hours and then examined for paramagnetic resonance at 4.2° K. Some results are shown in Figs. 1 and 2. It is seen that X-rayed Vycor

J. LAMBE

glass gives an atomic hydrogen signal. This is deduced from the hyperfine splitting of about 510 G, which is the same as one would expect from atomic hydrogen [1] [2]. Quartz yielded a complex spectrum as shown in Fig. 2. The absorption was quite weak. Teflon irradiated at 77° K showed weak resonances centred around q=2.

The actual selection of a sample tube depends on the specific problem and will be discussed below in this aspect. It should be noted that this problem can also be avoided by placing the sample in a microwave cavity with no container used other than the cavity. In our present case this was not necessary.

3. Experimental results

(a) TRITIUM

In this set of experiments 1 cm³ of tritium at STP was used. This is about 2.6 c, therefore atomic tritium is formed at the rate of 10¹¹/sec. The half-life of tritium is 12 yr. This amount of gas was frozen in a quartz tube at 4.2° K and placed





Paramagnetic resonance signal from Vycor glass, X-rayed at 77° K and measured at 4.2° K. The derivative of the dispersion signal is displayed. The spectra is centred about 3200 G.



Fig. 2 Paramagnetic resonance signal from quartz, X-rayed at 77° K and measured at 4.2° K. The derivative of the dispersion signal is displayed. The spectra is centred about 3200 G.

264

in the microwave cavity. Measurements were begun after about 5 minutes. The spectrum anticipated for atomic tritium was observed, as is shown in Figs. 3 and 4. We note a hyperfine splitting of 543 G, as expected [2] from the known hyperfine structure of free atomic tritium. This means that the tritium, although frozen in a solid matrix, behaves almost as a free atom as far as the hyperfine splitting is concerned. The parameters for the spectrum are: $g = 2.002 \pm .002$ and $A = 1515 \pm 2$ mc.

One expects that the He³ which is formed will be in the form of a neutral atom. If a large fraction remained ionized, with only a single electron, it would be paramagnetic with a large hyperfine splitting. A search was made for such an absorption, but no evidence of this was found. A weak absorption with a splitting of about 510 G was noted. This signal did not grow with time and is apparently due to a trace of atomic hydrogen trapped in the frozen matrix.

The atomic tritium signal should grow with time linearly, assuming no recombination occurs. This growth is seen in the steady increase of the paramagnetic resonance signal as shown in Fig. 5.



Fig. 3 Paramagnetic resonance observed from solid tritium, about 10 minutes after freezing at 4.2°K. The derivative of absorption is displayed. The splitting is 543 G.



Fig. 4 Detailed trace of the low field line of the tritium doublet.

J. LAMBE

An important question arises: Is the atomic tritium observed due to the decay process or is it due to self-radiation damage, since the solid tritium is being bombarded by its own 20-keV electrons? In order to examine this question the following experiment was conducted. The tritium was warmed back to 300° K and mixed with a liter of neon gas. Neon and tritium have boiling points at 27° K and 25° K respectively, so that one might be able to obtain a frozen matrix of neon containing the tritium. The ionizing effects of the electrons will then act on the neon and the self damage on the tritium should be much less.

The results of this test are shown in Fig. 6. A tritium signal of about the same strength is obtained for the neon-tritium mixture as for the tritium alone. How-



Fig. 5

Growth of the tritium resonance signal with time after freezing at 4.2° K.



Fig. 6

Details of the low-field line of the tritium doublet when tritium is in a neon matrix. The line is about 50 times larger than the fine structure shown on the low field side of the line. The line just to the high-field side is due to atomic hydrogen.

ever, some additional fine structure is seen on the tritium signal. This fine structure is ascribed to a weak interaction with the Ne²¹ isotope. The nucleus has a magnetic moment and is 0.3% abundant. This additional effect shows that the tritium was in a changed environment and so was mixed with the neon. Thus the results indicate that one is indeed observing the formation of atomic tritium by the simple radioactive decay mechanism.

(b) KRYPTON-85

The atomic rubidium experiment was attempted using 200 mc of Kr^{85} . This was contained in 20 cm³ of stable krypton. Atomic Rb^{85} should yield a paramagnetic resonance spectrum of 6 lines since it has I = 5/2. The spacing between lines should be about 300 G if it behaves as a free atom.

Initial experiments were again carried out in quartz since it was believed that the signal would be strong enough to see above any radiation-damage effects. It was found that only the very weak quartz radiation-damage signal appeared after 10 hours, at which time 10^{14} rubidium atoms would be present. Because the quartz signal has a wide spread in magnetic field, a teflon container was used, since its radiation-damage signal would not overlap the expected Rb⁸⁵ spectrum. Again no signal was observed which could be ascribed to Rb⁸⁵. This absence of paramagnetic absorption could be due to the fact that when Kr⁸⁵ decays it yields Rb⁸⁵⁺ at first and this ion is not paramagnetic. One expects, however, that Rb^{85+} should be neutralized by the capture of an electron and become paramagnetic. Thus the reason for the lack of a result may lie in some details of the experimental technique.

4. Conclusion

It is seen that the tritium case seems to be quite straightforward as an example of radioactive preparation of defects. In this case we have dealt with a very simple example. Since one can obtain a wide variety of tritiated compounds, this method may have a fairly general applicability. Again it must be emphasized that the host material should not be readily damaged by the 20-keV electron if this method is to be of value. The use of materials with specific hydrogen sites tritiated makes possible definitive production of defects in such materials. This is of value in studies aimed at identifying species formed by high-energy radiation damage.

The failure to observe any paramagnetic resonance for the Kr⁸⁵ system is not understood at present except in terms of some possible experimental problem, such as saturation of the paramagnetic resonance due to a long spin-lattice relaxation time. It is quite possible that an optical observation of the Rb⁸⁵ in solid krypton might overcome this problem. One should expect strong optical absorption in the red and near infra-red. Such observations would be of interest in connection with reported observations made on alkali atoms deposited from the vapour phase [3].

REFERENCES

(1) JEN. FUNER, COULKAN and DUWERS, <i>Fra</i>	8. <i>Rev.</i> 112	(1958) 1169
------------------------------------------------	--------------------	-------------

- BAN, FORME, COULTRAL and BOW Birs, 1992, 1992, 1992, 1992, 1992, 1993,
 RAMSEY, N., "Molecular Beams", Clarendon Press, Oxford (1956) 265.
 McCARTY, M. and ROBINSON, G. W., Molecular Physics 2 (1959) 415.

TRANSMUTATION DOPING AND RECOIL EFFECTS IN SEMICONDUCTORS EXPOSED TO THERMAL NEUTRONS

J. H. CRAWFORD, JR., and J. W. CLELAND Solid State Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. United States of America

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Transmutation doping and recoil effects in semiconductors exposed to thermal neutrons. Extensive studies of thermal neutron exposure of germanium have been made. Of the five isotopes, three transmute to chemical impurity whose yields in atoms per 100 neutron captures and half-lives are: $Ga^{71} - 30.4$, 11.4 d; $As^{75} - 9.8$, 82 min; $Se^{77} - 1.2$, 39 h. Therefore, ~ 3 acceptors (Ga^{71}) are introduced for each donor (As^{75} and Se^{77}) and through choice of exposure one may decrease the electron concentration of n-type Ge to very low values or convert n-type Ge to p-type. The half-life leading to Ga^{71} is conveniently long so that details of the "radioactive titration" may be followed by Hall coefficient and conductivity. Experiments also show that approximately one electron per neutron capture is removed by lattice defects created by the recoil of nuclei from capture γ -ray emission. These displaced atoms may be restored to normal lattice sites by annealing at $\sim 450^{\circ}$ C.

Recoil effects in silicon have also been observed, approximately two charge carriers being removed per capture. Implications of these results and those on germanium will be discussed in terms of the capture γ -ray spectrum. In indium antimonide the capture γ -rays from In^{115} are not sufficient to displace a large number of nuclei and the major effect is production of Sn^{116} , a donor when substituted in an indium lattice position. Nuclear doping holds promise for investigating numerous compound semiconductors in which introduction of impurity by chemical means is difficult.

Transmutations provoquées et effets de recul dans les semi-conducteurs exposés aux neutrons thermiques. Les auteurs ont étudié de manière approfondie l'exposition du germanium aux neutrons thermiques. Pour trois des cinq isotopes de cette substance, il y a transmutation en impuretés chimiques, dont les rendements (en atomes pour 100 neutrons capturés) et les périodes sont: pour le gallium-71, 30,4 et 11,4 jours; pour l'arsenic-75, 9,8 et 82 minutes; pour le sélénium-77, 1,2 et 39 heures. En conséquence, on introduit trois «accepteurs» (gallium-71) pour chaque «donneur» (arsenic-75 et sélénium-77); en choisissant la dose d'exposition, on peut ramener la concentration électronique d'un germanium de type n à de très faibles valeurs ou même le transformer en un germanium de type p. La période du gallium-71 est assez longue pour qu'il soit possible de suivre les détails du «titrage radioactif» par le coefficient de Hall et sa conductivité. Les expériences montrent aussi qu'environ un électron par neutron capturé est éliminé par des défauts de réseau créés par des noyaux de recul dont le déplacement résulte de l'émission de rayons gamma de capture. On peut rendre à ces atomes déplacés leur place normale dans le réseau en procédant à un recuit à environ 450° C.

D'autre part, les auteurs ont observé des effets de recul dans le silicium, deux porteurs de charge environ étant éliminés à chaque capture. Ils examinent les conséquences de ces résultats et des effets sur le germanium en ce qui concerne le spectre de rayons gamma de capture. Dans l'antimoniure d'indium, les rayons gamma émanant de l'indium-115 sont insuffisants pour déplacer un grand nombre de noyaux et l'effet principal est la production d'atomes d'étain-116, qui sont des «donneurs» lorsqu'ils remplacent des atomes d'indium. Les transmutations nucléaires provoquées ouvrent une voie nouvelle aux recherches sur de nombreux semi-conducteurs composés dans lesquels il est difficile d'introduire des impuretés par des moyens chimiques.

Присадка и сдача в результате превращения полупроводников под действием тепловых нейтронов. Были проведены подробные исследования воздействия тепловых нейтронов на германий. Из пяти изотопов три изотопа превращаются в химические примеси, выход которых, в числе атомов на 100 захватов нейтронов, и их периоды полураспада представляются в следующем виде: $Ga^{71} - 30,4, 11,4$ дня; $As^{75} - 9,8, 82$ мин; $Se^{77} - 1,2, 39$ часов. Поэтому около 3 акцепторов (Ca^{71}) вводятся на каждый донор (As^{75} и Se^{77}), и путем выбора продолжительности облучения можно сократить концентрацию электронов Se типа "п" до весьма малых значений или превратить Se типа "п" в тип "р". Период полураспада, ведущий к образованию Ga^{71} , достаточно продолжителен, так что подробная "радиоактивная титрация" может сопровождаться определением коэффициента Холла и электропроводности. Опыты показывают также, что приблизительно один электрон на каждый захват нейтрона удаляется дефектом решетки, созданным отдачей ядра при захвате испускаемых гамма-лучей. Эти вытесненные атомы могут быть возвращены обратно на свое место в нормальной решетке путем отжига при 450° С.

Были произведены также наблюдения над действием отдачи в кремние, причем было установлено, что на каждый захват устраняется приблизительно 2 носителя заряда. Последствия этих результатов, а также результаты в отношении германия обсуждаются в функции от захвата спектра гамма-лучей. В сурьмянистом индии захват гамма-лучей из ln¹¹⁵ недостаточен для того, чтобы вытеснить большое число ядер, так что главным воздействием является образование Sn¹¹⁶, который становится донором при замене места в решетке индия. Ядерная присадка представляется перспективной для изучения многочисленных сложных полупроводников, введение в которые примесей химическим способом представляется затруднительным.

Impurificación por transmutación y efectos de retroceso en los semiconductores expuestos a neutrones térmicos. Los autores han estudiado muy extensamente la exposición del germanio a neutrones térmicos. Tres de los cinco isótopos de ese elemente se transmutan en impurezas químicas; los rendimientos en átomos por 100 capturas neutrónicas, y los períodos de semidesintegración respectivos, son los siguientes: ⁷¹Ga — 30,4 — 11,4 días; ⁷⁵As — 9,8 — 82 minutos; ⁷⁷Se — 1,2 — 39 horas. Por lo tanto, por cada donor (⁷⁵As y ⁷⁷Se) se introducen aproximadamente tres aceptores (⁷¹Ga); una correcta elección de la exposición permite por tanto disminuir la concentración de electrones en el germanio de tipo n hasta valores muy bajos, o transformar el germanio de tipo n en germanio de tipo p. Afortunadamente, el período de semidesintegración del núclido que da origen al ⁷¹Ga es largo; ello permite observar en detalle el curso de la "valoración radiactiva" por medición del coeficiente de Hall y de la comductividad. Los experimentos demuestran también que los defectos que producen en la red cristalina los retrocesos de núcleos causados por la emisión gamma consecutiva a la captura neutrónica eliminan aproximadamente un electrón por cada neutrón capturado. El recocido a unos 450°C hace que los átomos desplazados vuelvan a los sitios que les corresponden en la red cristalina.

También se han observado efectos del retroceso en el silicio; cada captura da lugar a la eliminación de, aproximadamente, dos portadores de carga. Los autores analizarán las deducciones a que llevan estos resultados y los obtenidos con el germanio, basándose en los espectros de rayos gamma de captura. En el caso del antimoniuro de indio, los rayos gamma de captura emitidos por el ¹¹⁵In no bastan para desplazar un número grande de núcleos, de modo que el efecto principal es la formación de ¹¹⁶Sn, que es un donor cuando sustituye a un átomo de indio en una red cristalina de este elemento. La impurificación por transmutación nuclear ofrece una posibilidad de estudiar numerosos semiconductores compuestos en los que resulta difícil introducir impurezas por procomientos químicos.

1. Introduction

In the field of solid state physics and chemistry, radioactivity in the form of radioactive tracers has proved an essential tool for investigating atomic diffusion. Another solid state application of great potential value in studying impurity-controlled phenomena, namely, taking account of the specific chemical nature and rate of production of the decay products, has received considerably less attention. In this paper we wish to summarize recent investigations of transmutation doping of certain semiconductors and to indicate the future potential of this method for manipulating semiconducting solids.

This series of investigations grew out of attempts to use the fixed rate of impurity introduction, afforded by the radioactive decay of Ge⁷¹ into Ga⁷¹ in germanium specimens exposed to thermal neutrons, in order to sweep the Fermi level ζ across the forbidden energy gap of initially n-type germanium. Inflections in the time rate-of-change of charge-carriers during the decay process would thereby allow one to determine the ionization energies (location in the energy gap) of deep-level defects and impurities. Although highly attractive in principle, this method of "energy-level spectrometry" has not been too successful in practice for reasons discussed below. In the pursuit of these investigations, however, much other valuable information has been obtained. Lattice defects produced by unstable nuclei recoiling on capture gamma-ray emission in the (n, γ) process are at least as important in their influence on the electronic behaviour of semiconductors as are the radioactive decay-products. The possibility of defects being produced by recoil energy has been treated in some detail by SCHWEINLER [1] and WALKER [2]. Since, compared with the complex disordered regions induced by fast-neutron bombardment [3], such atomic recoils produce relatively simple lattice damage (one to a few interstitial-vacancy pairs), thermal-neutron exposure allows one to evaluate the distribution of these relatively simple defects and how they interact. Finally, the damage induced by recoil may be readily removed by thermal anneals, thereby allowing the influence of physical defects to be evaluated separately from the impurities produced by transmutations.

Another valuable application of transmutation doping is the rigid control of impurity compensation. In germanium the isotopic neutron-absorption cross-sections σ_{a} of Ge⁷⁰ (which leads to Ga⁷¹) and Ge⁷⁴ (which leads to As⁷⁵) are such that the ratio of these respective impurities is $\sim 3:1$. Since gallium is an acceptor-impurity and arsenic is a donor, the net effect of their compensating one another is the introduction of $N_{\rm A}$ acceptors/cm³ where $N_{\rm A} = N_{\rm Ga} - N_{\rm As}$. Moreover, by choosing initial acceptor- or donor-concentration and the thermal-neutron exposure, the final degree of compensation between acceptors and donors may be predetermined to within very narrow limits. Hence, with this technique it is possible to investigate in considerable detail electronic processes which depend on the degree of compensation in an important way, e.g., charged-impurity scattering of charge-carriers, impurity-banding phenomena and the statistics of equilibrium between impurity ions and free charge-carriers.

In the following sections the results obtained from several semiconductors will be discussed. Because of the interesting variety of decay products and the experimentally convenient magnitudes of its isotopic cross-sections and halflives, most attention has been given to germanium. Interesting results obtained on silicon and indium antimonide will also be summarized. In the final section, possible ways of applying nuclear doping techniques to other systems will be indicated.

2. Germanium

The first to investigate transmutation doping of semiconductors were CLELAND et al. [4] using germanium. The recorded cross-sections of isotopic neutron-absorption predicted that As^{75} should be produced in the greatest amount but contrary to expectations they found that, after radioactive decay and removal of the lattice damage by suitable heat treatment, the specimens showed a net introduction of acceptor impurities. This observation led POMERANCE [5] to redetermine the cross-sections and an error in the earlier values was indeed found. LARK-HOROVITZ [6] also pointed out the possibility that defects might be formed by nuclei recoiling from emission of decaying radiation.

(a) NUCLEAR REACTIONS AND PARAMETERS

Table I-a summarizes the cross-sections, the natural abundances and endproduct of thermal-neutron absorption for the (n, γ) reaction on the five germanium isotopes. The total atomic cross-section for natural germanium is 2.3×10^{-24} cm². It should be noted that neutron capture by Ge⁷² and Ge⁷³ leads to stable isotopes and no impurity is introduced.

Ge Isotopic	Abundance (%)	Neutron-Absorption Cross-Section	Relative Absorption (%)	KE of Recoil (eV)	End Product
70	20.45	$3.4~ imes 10^{-24}~{ m cm^2}$	30.4	197	Ga^{71}
72	27.41	$0.98 imes 10^{-24} \ { m cm^2}$	11.7	161	Ge^{73}
73	7.77	$14.0 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$	47.2	184	Ge^{74}
74	36.58	$0.62 imes10^{-24}~\mathrm{cm^2}$	9.8	149	As^{75}
76	7.79	$0.36 imes 10^{-24}~{ m cm^2}$	1.2	118	Se ⁷⁷

TABLE I—a NUCLEAR REACTIONS IN GERMANIUM

TABLE I----b TRANSMUTATION REACTIONS IN GERMANIUM

Ge Isotopic	Relative Absorption (%)	Radioactive Decay	Maximum Recoil Energy (eV)
70	30.4	(n, γ) Ge ⁷¹ $\frac{12d}{K X \cdot ray}$ Ga ⁷¹	2.2
74	9.8	(n, γ) Ge ⁷⁵ $\xrightarrow{82\min}_{\beta}$ As ⁷⁵	18.7 (85%)
76	1.2	(n, γ) Ge ⁷⁷ $\xrightarrow{r}{\beta}$ As ⁷⁷ $\xrightarrow{39h}{\beta}$	$\operatorname{Se}^{77} \begin{cases} 78.0 & (11\%) \\ 48.8 & (37\%) \\ 23.4 & (31\%) \end{cases}$

Also listed in Table I-a is an estimate by SCHWEINLER [1] of the kinetic energy recoil of the germanium nuclei after emission of capture-gamma-rays. The energy spectrum of capture-gamma-rays has not been measured for the germanium isotopes and, therefore, these values were estimated from the binding energies

272

of the nucleus and the assumption that after neutron capture two photons of equal energy were emitted by the even-mass isotopes and four photons by the odd-mass Ge⁷³. The kinetic energy of recoil T_{γ} in eV is related to the energy of the gamma-ray E_{γ} in MeV by the relation

$$T_{\gamma} = 537 \ E_{\gamma}/A,\tag{1}$$

where A is the atomic weight of the isotope in question.

The decay schemes of the unstable nuclei together with the maximum recoil energy associated with the decay process (K-electron capture or β -emission) are summarized in Table I-b. The recoil for decay of Ge⁷¹ is given by Eq. (1) when E_{γ} is replaced by the K X-ray energy. For the remainder, the maximum recoil energy* is given by the usual conservation law modified for the relativistic electron velocities:

$$T_{\beta} = \frac{E_{\beta}}{2Mc^2} (E_{\beta} + 2m_0 c^2), \qquad (2)$$

where E_{β} is the maximum energy of the β -rays, M is the isotopic mass, m_0 is the rest mass of the electron and c is the velocity of light.

(b) EXPERIMENTAL

For investigations of recoil effects, a number of both n- and p-type germanium specimens covering a wide range of carrier concentrations were exposed to an almost pure thermal spectrum of neutrons in two exposure facilities: (i) the horizontal thermal column, Hole W-13, of the Brookhaven Reactor, with a nominal flux of $3.5 \times 10^{11} n_{\rm th}/{\rm cm}^2$ sec and a cadmium ratio of 6×10^3 and (ii) the "slant animal tunnel" of the Oak Ridge Graphite Reactor with a nominal flux of $1 \times 10^9 n_{\rm th}/{\rm cm}^2$ sec and a cadmium ratio of 10^5 . The exposure temperature in both of the facilities is estimated to be ~40° C. Since the flux is a function of reactor power and position of the specimens, aluminum-cobalt alloy was often employed to monitor the thermal-neutron dose. In every case it was possible to ascertain the integrated flux by measuring the increase in acceptor concentration after radioactive decay of the Ga⁷¹ (~60 d) and annealing of the lattice disorder. Reasonable agreement between these two methods of determining the integrated exposure was always obtained.

In order to estimate the extent of lattice damage accuring from fast neutrons and, possibly, gamma-rays, test samples enclosed in "boral" shielding were exposed and the total change in charge-carrier concentration was determined. The "background" effect due to these additional sources of lattice damage was small and in reasonable agreement with that expected in view of the fast-neutron flux predicted from the cadmium ratio.

Post-irradiation measurements were made as soon as possible after removal from the reactor. In the case of exposures at Brookhaven (i), this required a delay of two to six days for shipping. Hall coefficient and resistivity measurements

^{*} It should be mentioned that the actual average recoil during β -emission depends on the details of the decay scheme. For example, in the absence of concurrent gammaray emission and assuming that the neutrino emitted simultaneously with the β -ray is non-correlated, one finds that the average β -ray recoil is just one-half that calculated on the basis of the maximum β -ray energy. The situation is complicated further if there is concurrent gamma-ray emission since these are generally angularly correlated with the β -rays. In any event, the values listed in Tables I-b and II-b and the values quoted for In¹¹⁶ are the maximum recoil values.

were made as a function of temperature over the range from 78° K to 300° K. These properties were also employed to follow the progress of radioactive decay. Vacuum anneals at 450° C for 16 to 40 h were employed in certain experiments to remove lattice defects introduced by the irradiation. By this treatment the effects on electrical properties arising from defects were separated from impurity atoms effects, thereby permitting the integrated flux, mentioned above, to be evaluated.

(c) RECOIL EFFECTS

Semilog plots of Hall coefficient R and resistivity ρ against reciprocal temperature, for an n-type germanium specimen exposed to $4.0 \times 10^{13} \,\mathrm{n_{th}/cm^2}$, are compared with pre-irradiation curves in Fig. 1. The step in the Hall coefficient



Effect of thermal-neutron irradiation on the Hall coefficient R and resistivity ρ curves of n-type germanium.

near $1/T = 5 \times 10^{-3} \,^{\circ}\mathrm{K}^{-1}$, indicative of the well-known defect state [3] 0.2 eV below the conduction band, is evident. This indicates conclusively that lattice defects similar to those produced by energetic particle bombardment are introduced by exposure to thermal-neutron irradiation. From the liquid-nitrogen temperature-values of R, the changes in concentration of conduction electrons have been determined after various exposures for a number of specimens. After subtracting the small background effect due to extraneous fast neutrons, the rate of electron removal per thermal neutron absorbed was found to be unity within the precision of the flux determination ($\sim 10\%$). Moreover, the electron removal rate was found to be independent of the initial concentration of electrons (and, hence, of the donor density) over the entire range of specimen purity considered (5×10^{12} to $3 \times 10^{16} \,\mathrm{e/cm^3}$). The influence of pre-existing lattice disorder on the electron removal-rate was also investigated by exposing an n-type specimen to thermal neutrons after the apparent electron concentration of this specimen had been reduced from 3.55×10^{16} to 1.25×10^{16} cm⁻³ by bombardment with fast neutrons. Once again the removal rate was essentially unity and there was no evidence that the relatively complex lattice-damage [3], caused by fast-neutrons, had any influence on the rate of defects being introduced by recoils from capture gamma-rays.

The question now arises of the number of defects produced per thermal neutron absorbed. The predominant effect of introducing interstitial-vacancy pairs into n-type germanium is the removal of electrons from the conduction-band. However, examination of the curves of Fig. 1 reveals that there are two types of vacant states, one $\sim 0.2 \text{ eV}$ below the conduction-band and one much deeper in the band gap (presumably 0.26 eV above the valence-band as is indicated by measurements on specimens converted to p-type by electron and Co⁶⁰ gammaray irradiation). Careful measurements of the relative concentrations of these two states after Co^{60} gamma-ray exposure [3] reveal that they are present in equal amounts and, therefore, it is concluded that each interstitial-vacancy pair introduces two acceptor states into germanium. Assuming that the same types of defect states are produced by capture-gamma-ray recoil, we therefore conclude that one displaced atom is responsible for removing two electrons and that the rate of defect-introduction is 0.5 per absorbed thermal neutron. This is a rather surprising result, since one expects the recoiling atom to be sufficiently energetic to displace additional atoms by elastic collisions before it is brought to rest. The usual criterion for the number of secondary displacements per primary recoil [7] is

$$\nu = T/2 E_{\rm d} \tag{3}$$

where T is the kinetic energy of the primary and E_d is the so-called displacement energy, i.e. the minimum energy required to displace a lattice atom from its normal lattice site. For germanium, $E_d \simeq 16 \text{ eV}$ as indicated by experiments in monoenergetic electron bombardment [8] [9]. Therefore, if the estimates of recoil energy listed in Table I-a are correct, one would expect ~ 6 interstitialvacancy pairs per neutron absorbed.

There are several possible reasons for the discrepancy between observation and expectation: (i) The capture-gamma-ray spectrum may be much more complex than is assumed in the estimate of recoil energies, so that the average recoil is much nearer E_d . Since the resultant impulse received by the atom is the vector sum of all impulses resulting from the emission of a number of gamma rays, the average recoil energy may be much reduced if more than 2 (4 for Ge^{73}) are emitted as the nucleus drops to the ground state. (ii) Since the irradiations were performed above room-temperature, it is possible that some recombination of interstitial-vacancy pairs took place during the exposure. It is well known that some annealing occurs in germanium specimens irradiated with fast neutrons or fast electrons at low temperature when they are warmed to room-temperature [10]. However, investigations by BROWN et al. [11] on electron-bombarded n-type germanium at 78° K show only a small amount of recovery between the exposure temperature and 300° K. Therefore, it does not seem likely that relaxation in the defect structure can account for all the discrepancy. (iii) A part of the discrepancy may be due to inaccuracies of the theory or its improper application. Eq. (3) is based on the assumption that the displacement probability

 P_d is a step function, i.e., $P_d=0$ for $T < E_d$ and $P_d=1$ for $T > E_d$. If P_d is a function of E over a relatively wide range, the value of 16 eV may represent the minimum energy for which P_d has a finite value and a larger effective value for E_d should be used in Eq. (3). In this connection it may be noted that, in all comparisons of the observed with the theoretical rates of defect-production in germanium, the experimental values are too small by a factor of 5 to 10 for a variety of bombarding particles [12]. Defects in the theory may be even more important in the energy range near the displacement threshold, since the form of the displacement probability function would have an important influence there. In any event no conclusive statements regarding the discrepancy can be made until the capture-gamma-ray spectra for the various germanium isotopes have been measured.

Recoil effects have also been evaluated in p-type germanium. In a high-purity specimen with initially 3×10^{12} holes/cm³, acceptor action of the defects was evident and it was found that less than one hole was introduced for each twelve thermal neutrons absorbed. On the other hand, in a lower-purity specimen $(p_0 = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3})$, a decrease in hole concentration of about the same magnitude was observed. These results are essentially identical with those obtained [3] on Co⁶⁰ gamma-irradiated p-type Ge and should not be taken as evidence of a greatly diminished rate of defect-introduction, but rather that the defect states are not highly effective in altering the carrier-concentration of p-type Ge.

(d) RADIOACTIVE DECAY

The results described in the previous section were obtained as soon as possible after irradiation. In most cases, although practically all the 82-min Ge⁷⁵ had decayed to As⁷⁵, very little of the 12-d Ge⁷¹ had decayed to Ga⁷¹. The consequences of decay were examined by two types of experiments: The production of Ga⁷¹ was followed by Hall coefficient R and resistivity ρ measurements as a function of time (a) after removal of recoil-induced defects by appropriate heat treatment and (b) without defect removal. The interpretation of the first group of studies is quite simple. Since the ionization energy is $\sim 0.01 \text{ eV}$ for substitutional arsenic donors and substitutional gallium acceptors, these impurities are completely ionized at temperatures as low as 78° K. In the absence of deeplying states, such as we expected for lattice defects and certain transition-element impurities, each arsenic atom will provide an electron in n-type (or remove a hole in p-type) germanium, and each gallium atom will have the inverse effect. The heat treatment not only removes defects in the germanium lattice, but restores to substitutional sites atoms about to transmute and those which already have transmuted. Therefore, provided the recoil experienced on the emission of decaying radiation is not strong enough to displace atoms, the transmutation process may be followed directly by measurements of the Hall-coefficient carrier-concentration. Table I-b reveals that recoil of the Ge⁷¹ is certainly too small for displacement. This is not necessarily the case for the beta decay of Ge⁷⁵. However, by the time these experiments are performed all the As⁷¹ has been produced, and if these are in interstitial sites they are restored by the heat treatment.

It is evident from these considerations that the relative cross-sections of Ge^{70} and Ge^{74} and the half-life of Ge^{71} may be determined by electrical measurements on initially n-type germanium. For example, since the donor concentration due to As^{75} is essentially fixed before the Ge^{71} has decayed appreciably, the electron

4
concentration is first increased by an amount nearly equal to $N_{74} \sigma_{74} (nvt)_{\rm th}$ where N_{74} and σ_{74} are the concentration and absorption cross-section of Ge⁷⁴ and $(nvt)_{\rm th}$ is the integrated thermal flux. As the Ga⁷¹ is produced, the electron concentration *n* decreases and the initial value n_0 is reached at time τ_{n0} given by

$$N_{74} \sigma_{74} = N_{70} \sigma_{70} (1 - \exp[(-\tau_{r_0}/\tau_{71}])), \tag{4}$$

where τ_{71} is the relaxation time for the decay of Ge^{71} ($\tau = t_{1/2}/\ln 2$). Since τ_{n_0} is measurable and the isotopic composition is known, σ_{74} and σ_{70} can be obtained from Δn before appreciable Ge^{71} decay and from Δn after Ge^{71} decay, hence one may in principle determine the half-life of Ge^{71} . Observation yields τ_{n_0} as ~ 7 d, which corresponds to a half-life of ~ 12.4 d. Considering the fact that the Se^{77} product (a double donor) introduces a 6% error and possible inaccuracies of the electrical measurements, this is in excellent agreement with the reported half-life.

The consequences of decay on unannealed samples (b) without defect removal were complicated by the presence of deep-lying defect states. However, the rate of change in carrier-concentration of impure n-type specimens (the Fermi level well above the 0.20-eV defect state) due to Ge^{71} was, within experimental error, identical to that observed for case (a), after removal of defects by heat treatment. This implies that practically all the Ge^{71} must occupy normal lattice-sites after the thermal-neutron absorption and recoil and after the subsequent transmutation to Ga^{71} The reason for this conclusion is that the acceptor activity of gallium depends on its incorporation into the lattice; its ability to ionize and contribute a hole is due to the half-filled sp³ orbital that remains when its other three electrons are employed to form two electron bonds with neighbouring Ge atoms. Therefore, it appears that either the Ge^{71} is not ejected from its lattice site by capture-gamma recoil or that the energetic atom replaces a neighbour which is displaced in the process. Once again, it is necessary to have experimental information about the capture-gamma-ray spectrum of Ge^{70} before this point can be resolved.

e. Energy-level spectrometry

As mentioned in the introduction, transmutation doping of semiconductors affords in principle a novel means of determining the position of deep-lying localized states in germanium. The principle involved is the shift in position of the Fermi level ζ with the introduction of acceptors (or donors) by radioactive decay. The Fermi level or chemical potential is a normalizing parameter in expressions for the occupancy of localized states. Hence, the concentration of occupied states N_i in a set of localized levels of total concentration N_i^0 and ionization energy $E_{\rm C} - E_i (E_{\rm C}$ is the energy of the floor of the conduction-band) is given by the expression

$$N_{\rm i} = N_{\rm i}^{0} \left[1 + \gamma \exp\left(E_{\rm i} - \zeta/kT\right)\right]^{-1} \tag{5}$$

where γ is the ratio of statistical weights of the occupied and the empty states. For most purposes it is sufficient to take $\gamma = 1$. ζ is further defined in terms of carrier concentration:

$$\mathbf{n} = N_c \, \mathrm{e}^{(\zeta - E_{\mathrm{C}})/kT} \tag{6}$$

and

$$\mathbf{p} = N_{\mathbf{V}} \mathbf{e}^{(E_{\mathbf{V}} - \zeta)/kT} \tag{7}$$

where E_{∇} is the position of the top of the valence band, $N_c = 2 (2 \pi m_n k T / h^2)^{3/2}$

277

and $N_{\rm V} = 2 \ (2\pi m_p k T/h^2)^{3/2}$ and m_n and m_p are the effective masses of electrons and holes respectively. From Eq. (5) it is evident that the states of the level will be almost completely occupied when $\zeta > E_{\rm i} + 2 \ kT$ (essentially empty when $\zeta < E_{\rm i} - 2 \ kT$).

Consider now the case of an n-type specimen with $\zeta > E_i$. As Ga⁷¹ is introduced, electrons will be removed from the conduction-band and local levels into its vacant state. There will be a uniform decrease in n (— dn/dt = d Ga⁷¹/dt) as long as $\zeta > E_i + 2 kT$. However, when ζ approaches a localized state, this state will begin to empty and ζ is in essence pinned at the level until all the electrons are removed from it. Therefore, there will be an inflection in a plot of — Δ n (or Δ p) against N_{Ga} each time ζ passes a set of levels. The energy of the level in question may be obtained by use of Eqs. (6) or (7). The resolution of the method is $\sim 2 kT$.



Fig. 2 shows plots of conductivity σ against the time for several specimens during the radioactive decay of Ge⁷¹ into Ga⁷¹. The various specimens each contain deep-lying energy levels: (a) Co⁶⁰-gamma-ray-produced defects, (b) fastneutron-produced defects, (c) copper impurity, and (d) deep states associated with dislocations introduced by plastic deformation. In (a) and (b) the specimens were annealed after thermal-neutron exposure and the desired amount of damage was introduced by subsequent bombardment, while in (c) and (d) specimens with known copper and dislocation contents were exposed to thermal neutrons and annealed to remove the recoil damage. The measurements were made at 78° K. The gross features of the curves are just what would be expected from the gradual introduction of acceptor impurity, namely: the conductivity decreases as the conduction electrons are removed into the gallium states; the conductivity minimum is reached near the point where conversions to p-type occur; subsequent decay produces p-type germanium. However, attempts to determine the positions of the deep states in relation to the edge of the conduction-band, from an analysis of the Δn , N_{Ga} curves, proved unfruitful. Closer examination of the data revealed that both the Hall coefficient and conductivity showed deviations from normal behaviour. For example, the apparent Hall mobility ($\mu_{\text{H}} = R^{\sigma}$) decreased much too rapidly in time and exhibited an anomalous temperature dependence just when the Fermi level was depressed into the range of interest, i.e. near the deep level in question.

The most probable cause of this difficulty is that impurity density fluctuates throughout the specimens. Since in every case the initial doping with n-type impurity was done in the melt during crystal growth, and because of differences in solubility of the donor impurity in the liquid and the solid phases of germanium. it is easy to see that the impurity concentration will vary from one region of the ingot to another. Within a given specimen, the fluctuations may be quite small at the average concentration of initial doping, i.e. not over a few per cent. However, on being compensated by radioactive transmutations, which are introduced in an essentially uniform manner in the thin (1 mm) specimens used in this work,* the initially small fluctuations become increasingly important as compensation progresses. The result is that near the intrinsic point (point of conversion from n- to p-type) some regions of the specimen will be n and others p, thereby leading to a network of rectifying p-n junctions throughout the specimen. Hence, near the intrinsic range, resistivity and Hall-coefficient measurements have only a qualitative significance. Even before the intrinsic range is reached. fluctuations in impurity content may become important enough to cause fluctuations in the Fermi level relative to a given deep level throughout the specimen. This would tend to smear out over a wide N_{Ga} interval any inflection in the $-\Delta n$, N_{Ga} curve mentioned above, so that the position of the level could not be established. Hence, the method would lose its resolution.

However, these reasons for the failure of the method indicate the conditions under which it should work, namely homogeneous defect and impurity distribution. The necessary homogeneity can be attained by employing very high-purity specimens and introducing both impurity atoms and defects by irradiation: the acceptors and donors by exposure to thermal-neutrons and the defects by Co^{60} gamma-rays or fast neutrons. Although this method requires a very careful choice of exposures, it appears to be a feasible approach to the problem of energylevel determination. Studies of this type are now under way.

(f) IMPURITY COMPENSATION

There are numerous semiconductor problems in which the degree of compensation (ratio of minority-impurity concentration to majority-impurity concentration) is very important. Although there is always a small degree of compensation in impurity semiconductors due to the inherent difficulties of removing

^{*} Because of attenuation of the thermal flux within the specimen, the introduction of impurity by radioactive decay is not strictly uniform. However, the total absorption cross-section (2.3 barns) yields for the absorption coefficient (macroscopic cross-section) $\Sigma_a = 1.02 \times 10^{-1} \text{cm}^{-1}$ and the attenuation in a 1-mm specimen is only 1% for a unidirectional neutron flux. Since both sides of the plate are irradiated, the actual attenuation is considerably less than this.

all impurities of the unwanted type, and although the amount of compensation can be increased by deliberately adding impurities to the melt, the degree of compensation can be indicated only by indirect means, namely by analysing the temperature-dependence of charge-carrier concentration, or by carrier scattering by ionized impurity at low temperature. In general, these indirect methods do not yield very precise information. Nuclear doping provides a means of compensation that is free of this objection. By starting with a specimen of known majority-impurity content and small degree of compensation, or with a pure specimen, the final compensation can be obtained directly from the known isotopic cross-sections and abundances and the integrated thermal-neutron exposure.

FRITZSCHE [13] has used the fixed compensation ratio in germanium irradiated with neutrons to investigate impurity-banding phenomena. Because of the large radial extent of wave functions in materials which have a high dielectric constant, conduction in relatively impure semiconductors can take place in a narrow band of impurity levels as well as in the conduction band, provided the wave functions overlap sufficiently. There are two types of impurity-band conduction: (a) that occurring in crystals which are so highly doped that an overlap of wave function leads to what MOTT [14] has called semimetallic conduction, and (b) that occurring in somewhat less impure crystals in which conduction in the impurity band can take place only if some of the impurities are vacant. Since the latter type of impurity-band conduction is predominant only at low temperature when practically all the charge carriers have been "frozen-out" of the conduction or valence band, it is quite sensitive to compensation. By employing pure germanium as starting material and waiting for radioactive decay of Ge⁷¹, FRITZSCHE et al. [13] have investigated the second process in some detail. They found that the magnitude of impurity-band conduction is sensitive to the internuclear separation of impurity atoms in proportion to the amount of concentration, but that the activation energy for the transport process is not appreciably affected. Moreover, compensation has an effect on the first impurity-conduction process as well. Here, instead of semimetallic conduction being enhanced, a decrease is observed, presumably because the empty impurity states tend to act as scattering centres for current transport within the impurity band.

Another important application of nuclear compensation is to investigate carrier-scattering processes. Charged impurities may scatter electrons or holes by Coulombic interaction, similar to Rutherford scattering of alpha particles by nuclei. However, because of the presence of free charge-carriers, the scattering centres are screened to an appreciable degree and the screening radius determines their effective scattering cross-section. The theory of Brooks and Herring [15] takes into account the variation of screening with charge-carrier concentration and may therefore be applied to compensated specimens. However, the theory has not been extensively tested for highly compensated specimens, mainly because of difficulties in determining the degree of compensation. Since the screenradius is an inverse function of the charge-carrier concentration, one would expect the scattering cross-section no longer to be fixed by the screening radius, but by a parameter determined by impurity separation when the compensation becomes high. Use of nuclear doping techniques to achieve a range of degrees of compensation should be of great value in investigating impurityscattering processes and in particular in finding how far the Brooks-Herring theory can be applied.

3. Silicon

In contrast to germanium, which has three isotopes that transmute to impurity atoms, silicon has only one which undergoes decay after thermal-neutron capture, namely Si^{31} which beta-decays to P^{31} . Moreover, the abundance and cross-section of this isotope are so small that only $\sim 4\%$ of the thermal neutrons absorbed lead to phosphorous impurity as an end-product. Therefore, it is experimentally feasible to investigate recoil effects alone in silicon crystals. It is considerably easier to do this for Si than for Ge, because the capture-gamma-ray spectra for the silicon isotopes have been investigated in detail [16].

TABLE II—a NUCLEAR REACTIONS IN SILICON

Si Isotopie	Abundanco (%)	Neutron Absorption Cross-Section	Relative Absorption (%)	End Product
$\begin{array}{c} 28\\ 29\\ 30 \end{array}$	$92.28 \\ 4.67 \\ 3.05$	$\begin{array}{c} 0.08\times10^{-24}~{\rm cm^2}\\ 0.27\times10^{-24}~{\rm cm^2}\\ 0.12\times10^{-24}~{\rm cm^2} \end{array}$	81.9 14.0 4.1	Si ²⁹ Si ³⁰ P ³¹

TABLE II—b TRANSMUTATION REACTIONS IN SILICON

Si Isotopic	Relative Absorption (%)	Radioactive Decay	Maximum Recoil Energy (eV)
30	4.1	(n, γ) Si ³¹ $\xrightarrow{2.6h}{\beta}$ P ³¹	63

The pertinent nuclear data for silicon are summarized in Table II. SCHWEINLER [1] has analysed the distribution of recoil energy for the capture-gamma-ray spectrum of each isotope reported by KINSEY *et al.* [16] and assuming the emission of isotropic gamma-rays, he finds an average KE for all isotopes of 780 eV with the following distribution in average energy: (a) more than 75% of the recoils (Si²⁹) have energies between 650 and 1050 eV; (b) 4% (Si³¹) have an average energy less than 400 eV; and (c) 1.6% (Si³⁰) have an average energy of 1330 eV. Using Eq. (3) for the generation of secondary displacements and taking the reported value of 13 eV as E_d in silicon [9], one finds that as many as 30 displacements are expected on the average for each thermal neutron absorbed. It should be mentioned that the same theoretical limitations apply here as in the case of germanium (Section 2-c).

The same experimental procedure was used as is discussed in Section 2-(b). The number of carriers removed was ascertained, after thermal-neutron exposures, for several samples by comparing the pre-irradiation and post-irradiation values of Hall coefficient at 78° K. Two n-type silicon specimens with initial electron concentrations of $\sim 10^{14}$ and 10^{15} cm⁻³ were exposed in Facility (i)

(see Section 2-b) for periods of one hour and 24 h respectively. Compared to germanium, the relatively small cross-section of thermal-neutron absorption and relatively larger rate of defect-introduction for fast neutrons required a much larger "background" correction. It was found that a 1/4-in boral shield, which should be completely black to thermal neutrons, reduced the carrier-removal rate by a factor of four. Hence, 75% of the decrease in the electron concentration of unshielded specimens is presumably due to defects induced by capture-gamma recoils. The rate of electron removal per thermal neutron absorbed was found to be approximately two, i.e. twice that observed in germanium.

Although numerous energy levels have been found in silicon irradiated with energetic particles [17], the relative concentrations of these are not so well known as in the case of germanium. Moreover, there is evidence that, at room temperature, radiation-induced defects interact with impurities in the silicon lattice (donors and oxygen), thereby altering the energy-level distribution of defects [17][18]. Therefore, it is not clear how many electrons can be removed by a single interstitial-vacancy pair. For our present purposes, we shall assume that one electron can be accomodated by each Frenkel defect. Even so, the rate of defect introduction is smaller by a factor of 15 on the basis of simple damage theory [7]. It is interesting to note that the discrepancy for germanium is nearly the same, namely a factor of 12, which figure is estimated from the theoretical recoil-energy of germanium isotopes.

Since the capture-gamma-ray spectrum is known for silicon, the only possible explanations of this large disagreement seem to be (a) that the interstitials and vacancies recombine extensively during irradiation, thereby reducing possibly to a small fraction those remaining for detection, or (b) the deficiencies in the theory of defect-production mentioned in Section 2-c. Additional work is necessary to resolve the questions raised here. Studies of low-temperature thermal-neutron irradiations, of both germanium and silicon, and subsequent annealing over a temperature range from exposure-temperature to room-temperature would be very helpful in this respect.

4. Indium antimonide

Because of the very large neutron absorption cross-section of In^{115} , extensive transmutation effects can be expected in InSb. In fact, the effect of transmutation to Sn^{116} , a donor when substituted for In in the InSb lattice, is so great that it is necessary to shield specimens with cadmium and indium foil for reactor exposure when investigating the effects of fast-neutron damage [19], otherwise the trans-

Isotope	Abundance %	Neutron Absorption Cross-Section	Relative Absorption %	End-Product
In ¹¹³ In ¹¹⁵ Sb ¹²¹ Sb ¹²³	$\begin{array}{c} 4.23\\ 95.77\\ 57.25\\ 42.75\end{array}$	$\begin{array}{c} 58 \times 10^{-24} \ \mathrm{cm^2} \\ 197 \times 10^{-24} \ \mathrm{cm^2} \\ 6 \times 10^{-24} \ \mathrm{cm^2} \\ 2.5 \times 10^{-24} \ \mathrm{cm^2} \end{array}$	$1.3 \\ 96.5 \\ 1.7 \\ 0.6$	${\begin{array}{c}{\rm Sn^{114}}\\{\rm Sn^{116}}\\{\rm Te^{122}}\\{\rm Te^{124}}\end{array}}$

TABLE III NUCLEAR REACTIONS IN InSb

mutation doping would mask the electrical property changes due to lattice defects. The pertinent data for neutron absorption by both indium and antimony are summarized in Table III. It is evident that In^{115} accounts for all but 3.5% of the neutron absorptions, and therefore in this paper we shall not deal with the other isotopes.

Recoil effects in InSb are expected to be somewhat difficult to evaluate for the following reasons: (a) Extensive relaxation of lattice damage in specimens exposed at 78° K to fast electrons [20] and Co⁶⁰ gamma rays [21] has been observed on warming to room-temperature, and (b) the nature of the effect induced by irradiation at low temperature is qualitatively different from that observed at room-temperature [22], i.e., at low temperature-specimens are converted from n- to p-type, whereas at room-temperature, conversion from p- to n-type is observed. The thermal relaxation after low temperature irradiation reflects this change in character. Since the specimens considered here were all irradiated near room-temperature, the final result of defects produced by recoil from emission of radiation is certainly different from the result achieved when no relaxation occurs.

Apart from the (n, γ) reaction on In¹¹⁵, the principal nuclear process is the decay of In¹¹⁶ to Sn¹¹⁶ which occurs by beta-decay from two isomeric states, a 54.2 min activity (74% yield) and a 13 sec activity (26% yield). Recoil is possible from both the (n, γ) process on In¹¹⁵ and from the beta-decay. Electron-bombardment studies at 78° K by EISEN [23] suggest that E_d in InSb may be as low as 6 eV. For such a small energy, one would expect a relatively large fraction of absorptions to lead to recoils. Hence, from Eq. (1) the minimum energy of an emitted gamma-ray required to impart this recoil energy to an indium atom is ~ 1.1 MeV and for beta-rays 1.3 MeV. Measurements of the capture-gamma spectrum of In^{115} indicate that $\sim 40\%$ of the emitted gamma-rays have energies exceeding 3 MeV, with a relatively large peak near 1 MeV. Although the 54.2 min activity emits a beta of 1 MeV (too small to produce a recoil), one of the gammarays emitted is 1.3 MeV, which might produce a displacement provided the recoil energy is not cancelled by that from a correlated beta-ray. The 13-sec activity emits a beta with a maximum energy of 2.9 MeV which would provide a 52-eV maximum recoil. This would almost certainly produce at least one displacement in 26% of the thermal-neutron absorptions. Therefore, apart from the capturegamma recoils, decay radiation might account for at least one displacement for each four neutrons absorbed.

Experimental measurements of R and σ on both n- and p-type specimens were made after successive exposures in the "slant animal tunnel" thermal-neutron facility. This specimens ($\sim 1 \text{ mm}$) were used to minimize neutron attenuation effects.* The total change in carrier-concentration after exposure and radioactive decay of In^{116} was determined both before and after the thermal annealing to remove defects resulting from recoils. It was found that, after heat treatment, the increase in donor-density corresponded, within the precision of the integrated flux determination, to the number of thermal-neutrons absorbed. This is to be expected, since Sn^{116} would be a donor when substituted at an indium site in the zinc-blende structure of InSb. Before heat treatment the n-type specimens showed an effective donor-introduction rate smaller on the average by 11%

^{*} Even at this thickness, appreciable attenuation can occur. The absorption coefficient for thermal neutrons is 3.65 cm⁻¹ and the e-thickness is therefore slightly less than 3 mm, leading to a flux depression in the centre of a 1 mm slab of $\sim 20\%$.

than after heat treatment, whereas similar measurements on p-type specimens indicated an average effective rate of donor introduction 6% greater than after heat treatment. Hence, recoil effects are apparently responsible for twice as many annealable electron traps (acceptors) in n-type InSb as hole traps (donors) in p-type InSb.

Since it is known from other measurements that both defect-acceptors and defect-donors are introduced into InSb by room-temperature irradiation [19], these results appear to be consistent with expectation. The observation of electron traps associated with defects in n-type specimens also appears to be consistent with a limiting Fermi level above the centre of the gap. Previous studies show that irradiation decreases the conduction electron-concentration in all but the highest purity n-type specimens because of vacant defect states near the bottom of the conduction band.

It should be re-emphasized that the concentrations and configuration of defects remaining after room-temperature irradiation are quite different from those resulting from irradiation at low temperature where the mobilities of the defects are restricted. Therefore, little can be known from these studies regarding the extent of nuclear recoils. Once again, the value of low-temperature thermalneutron irradiation in investigating recoil effects is obvious.

5. Other applications

In this section we wish to point out several additional areas for future study. Because of the specific nuclear characteristics of the various isotopes, this method of impurity introduction can hardly be considered a general one. However, in certain specific cases nuclear doping may be a very valuable tool for fundamental studies of solid state phenomena which are sensitive to impurity. In order for it to be used effectively, the specimens employed must have an initial purity and crystalline perfection such that the impurity content added by nuclear processes be comparable in magnitude to the initial concentration of localized states. In many materials of interest, the best purification procedures to date have only been able to reduce the impurity content to a few ppm. In semiconductors, where departure from stoichiometry plays a dominant role, great care must be exercised in reducing the excess of a given constituent to a sufficiently low level.

If the original impurity-content is as great as 10^{-5} , atomic fraction $N_{\rm I}/N_{\rm a} \cdot \sigma_{\rm I} nvt$ must be of this same order where $N_{\rm a}$ and $N_{\rm I}$ are the atomic concentrations per cm³ of total atoms and the isotope in question, respectively, $\sigma_{\rm I}$ is the absorption cross-section of the isotope, and nvt is the integrated thermal-neutron flux. The larger are $N_{\rm I}$ and $\sigma_{\rm I}$, the smaller need nvt be to introduce the desired concentration of potential impurity atoms. Fortunately for the production of impurity atoms in most materials of interest, lattice-damage produced by fast neutrons and recoils can be removed by thermal treatment; thus a pure thermal spectrum is not required. Therefore, thermal-neutron fluxes of the order of 10^{14} cm⁻² sec⁻¹ are available in the various high-flux reactors. This means that the magnitude of $N_{\rm I}$ and $\sigma_{\rm I}$ is less restricted and so a relatively large number of isotopes is available for nuclear doping. On the other hand, studies of recoil effects require the use of an almost pure thermal spectrum, of which the highest fluxes currently available do not exceed 3×10^{12} cm⁻² sec⁻¹. Hence, for the latter application only a few isotopes can be effectively employed.

One way of achieving a certain type of nuclear doping not possible in the natural isotopic composition is to use separated stable-isotopes for the preparation of specimens. For example, by using germanium specimens with an enhanced Ge^{74} content, nuclear doping, with As^{75} as the donor impurity, would be possible.

We will not comprehensively survey all possible applications of the nucleardoping technique. Rather, we should like to mention a few systems in which its application seems attractive. In addition to the three systems discussed above, many of the Group III-V semiconductors might be examined. Phosphides, arsenides and antimonides of aluminium, gallium, and indium are possible candidates. the major limitation at present being the available purity. Recent developments suggest that purification techniques will soon make all these available for such study. It is interesting to note that in every case the dominant nuclear impurity produced in these materials is a donor impurity when substituted of its parent atom, e.g. Al, Ga, and In transmute into Group IV elements and P, As, and Sb into Group VI elements. It would also be interesting to find out whether a nucleus undergoing sufficient recoil to be displaced on decay could be captured in the site of the other constituent, rather than in the site of its parent, viz. replacement of a Group V element by a group Group IV decay-product. Such a process would correspond to acceptor rather than donor introduction.

Various Group II-VI semiconductors might also be tested with profit. For example, although, because of their small cross-sections, S, Se, and Te produce a relatively small amount of halogens, their metallic constituents often produce appreciable donor concentrations. For example, in HgTe an appreciable amount of Tl^{203} would result from thermal-neutron capture by Hg^{202} . In this group of substances, studies of ZnO, ZnS, CdO and CdS seem potentially fruitful. In fact, both acceptor and donor introduction occurs in the zinc compound. Moreover, in some of these, relatively high purity and perfection have been achieved. It is worth noting here that in the case of ZnS, much light has been thrown on the nature of the luminescent process [24] by employing crystals containing Zn⁶⁵ which transmutes to Cu⁶⁵, an acceptor. The shift of the Fermi level on the introduction of Cu⁶⁵ has been shown to have an important influence on the luminescent behaviour of ZnS.

Finally, the influence of donor impurity in Al²O₃ crystals may be very effectively investigated by nuclear-doping techniques. Al²⁷ transmutes into Si²⁸. Provided the lattice disorder associated with recoils and fast-neutron collisions can be effectively removed by thermal annealing, this means of Si-introduction should permit a variety of experimental studies of a quadrivalent impurity in the Al₂O₂ lattice, including measurements of optical absorption, electron spin resonance, magnetic susceptibility, and electrical behaviour.

REFERENCES

- [1] SCHWEINLER, H. C., J. appl. Phys. 30 (1959) 1125.
- [2] WALKER, R. M., J. nucl. Materials (to be published).
- [3] CRAWFORD, J. H., Jr. and CLELAND, J. W., J. Appl. Phys. 30 (1959) 1204. GOSSICK, B. R., J. appl. Phys. 30 (1959) 1214.
- [4] CLELAND, J. W., LARK-HOROVITZ, K. and PIGG, J. C., Phys. Rev. 78 (1950) 814.
- [5] POMERANCE, H. L., AEC-Report, ORNL-577 (1949).
 [6] LARK-HOROVITZ, K., "Semi-Conducting Materials" (edited by HENISCH, H. K.), Butterworths Scientific Publications, 1951.

- [7] KINCHIN, G. H. and PEASE, R. S., Reports of Progress in Physics 18 (1955) 1.
- [7] KINCHIN, G. H. and TEASE, R. S., hepoths of Progress of Progress in Physics 19 (1995).
 [8] BROWN, W. L. and AUGUSTYNIAK, W. M., J. appl. Phys. 30 (1959) 1300.
 [9] LOFERSKI, J. J. and RAPPAPORT, P., J. appl. Phys. 30 (1959) 1296.
- [10] CLELAND, J. W. and CRAWFORD, J. H., Jr., J. appl. Phys. 29 (1958) 149.
 MacKAY, J. W. and KLONTZ, E. E., J. appl. Phys. 30 (1959) 1269.
- [11] BROWN, W. L., AUGUSTYNIAK, W. M. and WAITE, T. R., J. appl. Phys. 30 (1959) 1258.
- (1999) 1208.
 [12] CRAWFORD, J. H., Jr. and CLELAND, J. W., "Progress in Semiconductors" (edited by GIBSON, A. F.), John Wiley and Sons, Inc., 1957, Vol. 2, p. 47.
 [13] FRITZSCHE, H. and LARK-HOROVITZ, K., Phys. Rev. 113 (1959) 999. FRITZSCHE, H. and CUEVAS, M., paper submitted to Phys. Rev.
 [14] MOTT, N. F., Canadian J. Phys. 34 (1956) 1356.
 [15] DEBYE, P. P. and CONWELL, E. H., Phys. Rev. 93 (1954) 639.
 [16] KINSEY B. B. BARTHOLOMEW C. A and WALKER W. H. Phys. Rev. 89

- [16] KINSEY, B. B., BARTHOLOMEW, G. A. and WALKER, W. H., Phys. Rev. 83 (1951) 519; 93 (1954) 1260.
- BARTHOLOMEW, G.A. and HIGGS, L.A., AECL 669, Chalk River, Ontario (1958). [17]
- KLEIN, C. A., *J. appl. Phys.* **30** (1959) 1222. WERTHEIM, G. K. and BUCHANAN, D. N. E., *J. appl. Phys.* **30** (1959) 1232. WATKINS, G. D., CORBETT, J. W. and WALKER, R. M., *J. appl. Phys.* **30** Ĩ18Ĵ (1959) 1198.
- [19] CLELAND, J. W. and CRAWFORD, J. H., Jr., Phys. Rev. 95 (1954) 1177.
- [20] AUKERMAN, L. W., Ph. D. Thesis, Purdue University, 1958; AUKERMAN, [20] AUKERMAN, L. W., Ph. D. Thesis, Purdue University, 1958; AUKERMAN, L. W. and LARK-HOROVITZ, K., Bull. Am. phys. Soc. (II) 1 (1956) 332; FAN, H. Y. and LARK-HOROVITZ, K., "Semiconductors and Phosphors" (edited by SCHON, M. and WELKER, H.), Interscience Publishers, Inc., 1958.
 [21] WHITSETT, C. R., Bull. Am. phys. Soc. (II) 3 (1958) 142.
 [22] AUKERMAN, L. W., J. appl. Phys. 30 (1959) 1239.
 [23] EISEN, F. H., Bull. Am. phys. Soc. (II) 4 (1959) 160; EISEN, F. H., and BICKEL, P. W., Phys. Rev. 115 (1959) 345.

- [24] PRENNÉR, J. S. and WILLIAMS, F. E., J. electrochrom. Soc. 103 (1956) 342.

DISCUSSION

E. G. Miselyuk (Union of Soviet Socialist Republics) noted that as the result of irradiation there was a change in the conductivity of germanium from the n- to the p-type. He wondered what was the stability of the p-type in relation to the effect of temperature.

J. H. Crawford replied that the half-life of germanium was observed by irradiating, annealing to remove radiation damage and then following the introduction of gallium-71 atoms by radioactive decay. The recoil-type damage induced by thermal neutrons was not particularly stable but the transmuted atoms were of course permanent.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ И РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРИМЕСЕЙ В ГЕРМАНИИ

Е. Г. МИСЕЛЮК, В. Е. КОСЕНКО, Л. А. ХОМЕНКО И В. Д. ИГНАТКОВ СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Study of the diffusion and solubility of various ingredients in germanium. The diffusion process and solubility of the corresponding elements in germanium were studied with the radioisotopes Ag¹¹⁰, Fe⁵⁹, Cd¹¹⁵, Te¹²⁷, and Ta¹⁸². Studies were carried out with scintillation counters on monocrystalline germanium of high purity with a residual ingredient concentration of $\leq 5 \times 10^{12}$ cm⁻³ at a temperature range from 700 to 930° C.

The results were as follows:

1. The volume diffusion coefficients for Ag, Fe, Cd and Ta were found to be respectively (at 800° C) 8×10^{7} , 1.6×10^{-6} , 4.2×10^{-12} and 6.5×10^{-13} cm²/sec.

2. From the solubility temperatures their maximum values were fixed at $C_{Ag} = 1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $C_{Fe} = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $C_{Cd} = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $C_{Ta} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

3. The coefficient of surface diffusion for Ag was measured and proved to be higher than the volume diffusion coefficient by one order of magnitude at 850° C and six orders of magnitude at 200° C.

4. An intense evaporation of germanium, 2 orders of magnitude higher than in a vacuum, was observed in tellurium fumes.

Etude de la diffusion et de la solubilité de certains éléments ajoutés au germanium. A l'aide des radioisotopes argent-110, fer-59, cadmium-115, tellure-127 et tantale-128, les auteurs ont étudié le processus de la diffusion et la solubilité dans le germanium des éléments correspondants. Les études ont été faites à l'aide de compteurs à scintillations sur du germanium monocristal d'une grande pureté avec concentration résiduelle de l'addition $\leq 5 \times 10^{12}/\text{cm}^3$, à des températures comprises entre 700 et 930° C. Les résultats sont les suivants:

1. On a trouvé, pour les coefficients de diffusion volumique de l'argent, du fer, du cadmium et du tantale, les valeurs respectives ci-après (à 800° C): 8×10^7 ; $1,6 \times 10^{-6}$; $4,2 \times 10^{-12}$; $6,5 \times 10^{-13}$ cm²/s.

2. D'après les températures de solubilité, les valeurs maxima par cm³ ont été fixées à: $C_{Ag} = 1, 1 \times 10^{15}$, $C_{Fe} = 1.5 \times 10^{15}$, $C_{Cd} = 4 \times 10^{18}$, $C_{Ta} = 2 \times 10^{18}$.

3. On a mesuré le coefficient de diffusion superficielle pour l'argent et l'on a constaté qu'il était supérieur au coefficient de diffusion volumique d'un ordre de grandeur à 850° C, et de six ordres de grandeur à 200° C.

4. On a constaté une évaporation intense du germanium dans les vapeurs de tellure, qui s'est révélée être de deux ordres de grandeur supérieure à l'évaporation dans le vide.

Исследование диффузии и растворамости некоторых примесей в германии. С помощью радиоактивных изотопов Ag¹¹⁰, Fe⁵⁹, Cd¹¹⁵, Te¹²⁷, Ta¹⁸² исследованы процесс диффузии и растворимость соответствующих названным изотопам элементов в германии. Исследования проведены на монокристаллическом германии высокой чистоты с остаточной концентрацией примеси 5 · 10¹² см⁻³ в температурном интервале от 700 до 930° С, с использованием сцинтилляционных счетчиков.

Результаты исследования:

1. Определены коэффициенты объемной диффузии Ag, Fe, Cd, Ta; их значения соответственно составляют (при 800° С): 8 · 10⁷; 1,6 · 10⁻⁶; 4,2 · 10⁻¹²; 6,5 · 10⁻¹³ см²/сек.

 По температурным зависимостям растворимостей определены их максимальные значения: C_{Ag}=1,1·10¹⁵ см⁻³; C_{Fe}=1,5·10¹⁵ см⁻³, C_{Cd}=4·10¹⁸ см⁻³, C_{Ta}=2·10¹⁸ см⁻³.
 Измерен коэффициент поверхностей диффузии Аg, оказавшийся больше коэффициента

объемной диффузии на один порядок при 850° С и на шесть порядков — при 200° С.

4. Обнаружено интенсивное испарение германия в парах теллура, оказавшееся на 2 порядка выше, чем в вакууме.

Estudio de la difusión y de la solubilidad de algunos elementos adicionados al germanio. Los autores han estudiado los procesos de difusión y de disolución en el germanio de algunos elementos con ayuda de sus isótopos radiactivos ¹¹⁰Ag, ⁵⁹Fe, ¹¹⁵Cd, ¹²⁷Te y ¹⁸²Ta. Utilizando contadores de centelleo, se han realizado estudios a temperaturas comprendidas entre 700° y 930°C, en germanio monocristalino de gran pureza, con una concentración final del elemento disuelto $\leq 5 \times 10^{12}$ atomos cm⁻³.

A continuación se presentan los resultados de este estudio:

1. Los coeficientes de difusión volumétrica a 800° C, hallados para el Ag, Fe, Cd y Ta son: 8×10^7 ; 1.6×10^{-6} ; 4.2×10^{-12} y 6.5×10^{-13} cm²/s respectivamente. 2. A partir de la temperatura de disolución se han determinado los valores máximos de concentración: $C_{Ag} = 1.1 \times 10^{15}$ átomos cm⁻³, $C_{Fe} = 1.5 \times 10^{15}$ átomos cm⁻³,

 $C_{\rm Cd} = 4 \times 10^{18}$ átomos cm⁻³, $C_{\rm Ta} = 2 \times 10^{18}$ átomos cm⁻³. 3. El coeficiente de difusión superficial de la Ag resultó ser mayor que el coeficiente de difusión volumótrica en un orden de magnitud a 850° C y en sais órdenes de magni.

de difusión volumétrica en un orden de magnitud a 850° C y en seis órdenes de magnitud a 200° C.

4. Se observó una intensa evaporación del germanio en vapores de teluro, superior en dos órdenes de magnitud a la que tiene lugar en el vacío.

Диффузия и растворимость примесей в германии были предметом многих исследований [1, 2, 3]. Это вызывалось, наряду с научным интересом к таким исследованиям также тем, что с диффузионными явлениями самым существенным образом связаны процессы как металлургии германия на стадиях его очистки и легирования, так и технология изготовления из него приборов.

На первом этапе эти исследования были сосредоточены на изучении скорости диффузии и растворимости, главным образом, примесных элементов III и V групп, оказавшихся, вследствие малой энергии ионизации их атомов, особенно эффективными для управления электрическими свойствами германия и создания в нем (п, р) переходов. В последующие годы эти исследования все в большей мере распространялись на изучение примесных элементов других групп таблицы Менделеева. Интерес к последним вызывался "многозарядностью" их состояний в решетке германия, а также тем, что эти примеси образуют в германии рекомбинационные центры с большим сечением захвата неравновесных носителей тока. Наряду с этим были обнаружены для некоторых элементов I (Cu) и VIII (Ni) групп аномально большие скорости диффузии и малые растворимости, отличающиеся почти на 5—6 порядков от их значений для элементов III и V групп [1, 2, 3].

Для объяснения всех этих особенностей и различий между примесными элементами, в отношении скорости диффузии и растворимости их в германии, привлекается ряд свойств и характеристик диффундирующих атомов, как их размеры, электрическое состояние при диффузии, характер взаимодействия с решеткой, структура электронных оболочек и др. [4, 5, 6]. Однако, имеющихся данных экспериментальных и теоретических исследований по этим вопросам еще недостаточно для обоснования, обладающего достаточной общностью, представления о механизме и происхождении наблюдаемых закономерностей процессов диффузии и растворимости примесей в германии. В связи с этим, для расширения и получения экспериментальных данных по диффузии и растворимости примесей в германии мы провели такие исследования с рядом "многозарядных" элементов — Ag, Fe, Cd, Te, а также "однозарядного" — Та. (Элементы, валентность которых отличается от валентности германия на единицу мы приняли называть "однозарядными" (элементы III и V групп), а отличающиеся по валентности более чем на единицу — "многозарядными").

Результаты исследований диффузии и растворимости указанных выше элементов излагаются в настоящем сообщении.

Методы исследования

Исследование диффузии и растворимости примесей в германии мы проводили с применением методов, основанных на использовании радиоактивных изотопов изучаемых элементов Ag¹¹⁰, Fe⁵⁹, Cd¹¹⁵, Ta¹⁸², Te¹²⁷ и соответствующей техники измерений.

Образцы германия, применявшиеся в этих исследованиях, изготовлялись из монокристаллических слитков высокой чистоты с концентрацией остаточных примесей в них $<5 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Образцы имели вид дисков диаметром $\sim 20-25$ мм и толщиной 1,5-2 мм — для исследования растворимости и 4-6 мм — для исследования диффузии.

Диффузия элементов происходила либо из тонких пленок, нанесенных на образцы германия (осаждением — Ag, электролитически Fe, восстановлением из соединений — Ta), либо из паровой фазы (Cd, Te). Диффузионный отжиг, в случае диффузии элемента из тонкой пленки его, производился в атмосфере чистого аргона. Диапазон температур, в котором производились исследования, лежал в пределах 700—940° С.

Распределение концентрации продиффундировавшего примесного элемента определялось путем снятия слоев и измерения убыли активности образца. Слои снимались травлением в пергидроли или сошлифовыванием. Счет активности образца и ее изменение определялись с помощью сцинтилляционного счетчика γ -излучения с кристаллом Na I (Tl) и фотоумножителем ФЭУ-19 м.

Для определения коэффициента диффузии примесных элементов применялась зависимость

$$C = C_0 (1 - \operatorname{erf} U); \ \operatorname{erf} U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^U e^{-U^2} dU; \ U = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \qquad (1)$$

где C — концентрация продиффундировавшей примеси на расстоянии x от поверхности, с которой происходит диффузия, C_0 — растворимость примесного элемента в германии при температуре диффузии, а D — коэффициент диффузии, t — продолжительность диффузионного отжига.

Зависимость (1) справедлива при условии, что примесный элемент в процессе диффузии не доходит до тыльной стороны образца и на границе x=0 в продолжении всего времени отжига поддерживается концентрация $C \ge C_0$, что соблюдалось в наших опытах.

Из (1) видно, что если известно C_0 , то для определения D достаточно измерить концентрацию продиффундировавшего примесного элемента в каком-либо слое образца, параллельном плоскости диффузии. Этим путем определялись значения D для Ag и Fe. Значения D для Cd и Ta определялись методом наложения стандартной кривой $\eta = 1 - \operatorname{erf} \xi$ в логарифмическом масштабе на экспериментальные точки зависимости lg $C = f(\lg x)$.

Этот метод позволяет, наряду с D, определять и C_0 [7].

Для выяснения электрического состояния диффундирующих атомов Ag было исследовано влияние электрического поля на их диффузию в германии. Образцы германия в этих опытах изготовлялись из чистых монокристаллических слитков в форме прямоугольных параллелепипедов размерами $6 \times 14 \times 14$ мм с тщательно пришлифованными поверхностями. На одну из поверхностей образцов наносился тонкий слой Ag¹¹⁰ (0,1 мк). Затем два таких образца поверхностями, покрытыми слоями Ag¹¹⁰, прикладывались друг к другу и плотно зажимались между графитовыми электродами. Диффузионный отжиг производился в атмосфере очищенного аргона.

Знак заряда ионов Ag определялся по сравнению распределения их концентрации в обоих образцах. Величина заряда ионов определялась по формуле [8]

$$q = \frac{k T \ln \frac{C_{+}(x,t)}{C_{-}(x,t)}}{E \cdot x},$$
(2)

где q — величина заряда иона, E — действующее электрическое поле, x — расстояние от поверхности, с которой идет диффузия, $C_+(x, t)$ и $C_-(x, t)$ — концентрация в точке x в момент t, соответственно, в случае совпадения и противоположного направления диффузии и электрического поля.

Результаты и обсуждение

1. РАСТВОРИМОСТЬ ПРИМЕСЕЙ

На рис. 1 приведены графики, изображающие температурные зависимости растворимостей изучаемых примесных элементов в германии; численные значения растворимостей Ag и Fe указаны на левой, а Cd — на правой осях координат.

Как видно, максимальные растворимости Ag, Fe и Cd достигаются при температурах, соответственно 875° C, 850° C и 840° C и имеют значения $1 \cdot 10^{15}$ см⁻³, $1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (с точностью $\pm 5 - 10\%$).

Растворимость Та определена при $T = 860^{\circ}$ С и оказалась равной $\simeq 3 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

В исследованиях температурной зависимости растворимости Те и ее максимального значения было обнаружено весьма интенсивное испарение германия в его парах, значительно превосходящее скорость испарения в вакууме. Для теплоты испарения германия в парах Те при давлении паров $P=6\times10^{-1}$ мм рт. ст. получено значение 12,7 ккал/мол, что почти в 7 раз

меньше значения теплоты испарения германия в вакууме [9]. Растворимость Те в германии была определена только при температуре 875° С и составляла $\simeq 10^{18}$ см⁻³.



Рис. 1

Температурные зависимости растворимостей серебра, железа, кадмия в германии: 1 — серебро; 2 — железо; 3 — кадмий

2. Диффузия примесей

На рис. 2 приведены графики температурных зависимостей коэффициентов диффузии *D* изучаемых примесных элементов; значения *D* для Ag и Fe показаны на левой, а для Cd и Ta — на правой осях координат.

Для D получены выражения: $D_{Ag} = 4,4 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{1,0}{kT}\right)$; $D_{Fe} = 1,3 \cdot 10^{-1}$ $\exp\left(-\frac{1,08}{kT}\right)$; $D_{Cd} = 1,75 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{4,43}{kT}\right)$, и $D_{Ta} = 1,82 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{1,86}{kT}\right)$.

Обращает на себя внимание высокая энергия активации диффузии Cd, которая значительно превосходит энергию активации самодиффузии германия [11].



Рис. 2

Температурные зависимости коэффициентов диффузии серебра, железа, кадмия и тантала в германии: 1 — серебро; 2 — железо; 3 — кадмий; 4 — тантал

При температуре 800° С коэффициенты диффузии изучаемых элементов имеют величину: $D_{Ag} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, $D_{Fe} = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, $D_{Cd} = 3.38 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $D_{Ta} = 2.4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Коэффициент диффузии для Те, также как и растворимость, определен лишь при температуре 875° C, для которого получено значение, равное $1 \cdot 10^{-12}$ см²/сек.

Таким образом, по значениям *D*, энергий активации диффузии E, как и по растворимостям, элементы Ag и Fe, с одной стороны и Cd и Ta, с другой стороны, резко различаются между собой. В связи с этим можно предполагать, что и механизмы диффузии названных групп элементов также различны, а именно: диффузия атомов Cd и Ta, также как и предполагается для элементов III и V групп, происходит путем перемещения их атомов по вакансиям, а атомов Ag и Fe — по междуузлиям [1, 2]. Эти механизмы диффузии, как это следует из теории, осуществляются при различных энергиях активации, а именно: меньшей при диффузии по междуузлиям и большей при диффузии по вакансиям [11].

Исследование влияния электрического поля на диффузию Ag в Ge показали, что в диапазоне температур 760—870° C его атомы диффундируют в виде положительных однозарядных ионов [8].

В дополнение к этому был измерен коэффициент поверхностной диффузии Ag на германии в интервале 200—850° C, оказавшийся больше коэффициента объемной диффузии на один порядок при 850° C и на шесть порядков при 300° C.

3. Мы попытались сопоставить наши экспериментальные данные с теорией Верта и Цойера [4], развитой и уточненной Свелиным [5] путем учета размера и сжимаемости диффундирующих атомов, а также кулоновского взаимодействия их с вакансиями.

По этой теории коэффициент диффузии выражается формулой:

$$D = D_0 \exp\left[-(E_0 + E_{\rm S}/kT) \cdot \left[1 + \exp\left(E_{\rm F} - E_{\rm K}\right)\right],\tag{3}$$

где $E_{\rm S}$ — поправка к энергии активации диффузии E_0 , связанная с размерами примесного атома и его сжимаемости. $E_{\rm K}$ — энергия кулоновского взаимодействия диффундирующего иона примеси с заряженной вакансией, $E_{\rm F}$ — разность между энергетическими положениями уровня Ферми и уровнем заряженных вакансий.

Согласно этой теории,

И

$$D_{0} = \frac{1}{s} \alpha_{0}^{2} \nu \exp \left(\Delta S/k\right)$$

$$\Delta S = -E_{0} \left(\frac{\mu}{\mu_{0}}\right)',$$
(4)

где α_0 — постоянная решетки растворителя, ν — частота колебаний, Δs — энтропия активации диффузии, μ — модуль сдвига решетки растворителя, μ_0 — модуль сдвига, экстраполированный к абсолютному нулю температуры (штрих обозначает дифференцирование по температуре).

Логарифмируя выражение для D_0 , с учетом выражения для Δs , получаем

$$\lg\left(\frac{D_0}{\frac{1}{8}\frac{2}{b^{\alpha}}\nu}\right) = \frac{E_0}{k}\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)'.$$
(5)

Тогда в случае справедливости рассматриваемой теории диффузии различных элементов в германии мы должны получить график зависимости $\lg (D_0)^{1/8} \alpha_0^2 v) = f(E_0)$ в виде прямой линии с наклоном, равным $1/k (\mu/\mu_0)'$.

На рис. З изображен график этой зависимости с использованием наших и литературных данных для ряда элементов из различных групп таблицы. Менделеева.



Зависимость $D_0/1/_8 \alpha_0^2 \nu$ от энергии активации диффузии некоторых элементов в германии

Как видно, опытные данные для рассмотренных примесных элементов распределяются на две группы, располагаясь достаточно близко к двум разным, почти параллельным прямым: к прямой 1 — относятся данные для элементов с малым коэффициентом диффузии ≥10⁻¹¹ см²/сек (при 800° С) и большими $E_0 \ge 2$ эв. К прямой 2 — данные для элементов с большими скоростями диффузии $\ge 10^{-7}$ см²/сек (при 800° С) и малыми $E_0 \sim 1$ эв. Причем, расположение на графике обоих групп элементов отражает согласующуюся с теорией (4) тенденцию возрастания D₀ с увеличением E₀. Вместе с этим такое распределение примесных элементов на две указанные группы, как мы полагаем, отражает различие механизмов диффузии их атомов в германии, а именно, по вакансиям и междуузлиям, соответственно. Необходимо, однако, заметить, что рассматриваемая теория нуждается еще в дальнейшем развитии и уточнении, а также в проверке на более широком экспериментальном материале. На это указывают такие факты, как несоответствие полученного наклона прямых вычисленному по соотношению (5), а также превышение *Д s* в 7 раз ее значения, вычисленного по теории.

ЛИТЕРАТУРА

[2] БОЛТАКС, Б. И., ХТФ 26 (1956) 457.

[3] TRUMBORE, F. A., Bett. Syst. Techn. J., XXXIX, No 1 (1960) 205.

293

^[1] BURTON, I. A., Physica XX (1954) 845.

- [4] WERT, C. and ZEUER, C., Phys. Rev. 76 (1949) 1169.
 [5] SWALIN, R. A., J. appl. Phys. 29 (1958) 670.
 [6] БОЛТАКС, Б. И., ХТФ, 28, № 5, (1958) 996.
 [7] КОСЕНКО, В. Е., ИЗВ. АН СССР, Сер. физ. т. ХХ, № 12 (1956) 1526.
 [8] КОСЕНКО, В. Е., МИСЕЛЮК, Е. Г., ХОМЕНКО, Л. А., Сб. "Физика твердого тела", 1 (1959) 100.
 [9] НОΝІG, R. Е., RCA Review XVIII (1957) 2.
 [10] LETAW, H., PORTNOY, W. and SLIVKIN, L., Phys. Rev. 102 (1956) 636.
 [11] JOST, W., "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", New York (1952).

.

APPLICATION OF RADIOISOTOPES TO STUDIES OF CRYSTAL IMPERFECTIONS

R. L. Sproull, G. A. Slack, M. Moss, R. O. Pohl and J. A. Krumhansl Laboratory of Atomic and Solid State Physics, Cornell University, Ithaca, N.Y. United States of America

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Application of radioisotopes to studies of crystal imperfections. Radioisotopes have been used in two important ways in studying imperfections in alkali halide crystals. The zone refining of the compounds has been monitored by addition of tracers, and segregation coefficients have been determined from such measurements. The other application has been to insert small concentrations of impurity ions into alkali halides in order to study the phonon scattering by such impurities or by the vacancies they introduce; these measurements are carried out at very low temperatures where the phonon mean free path is limited by lattice imperfections. The most commonly used radioisotope in this work has been Ca⁴⁵. This work is reviewed and some current and possible future applications of radioisotopes in this field are mentioned.

Application des radioisotopes à l'étude des imperfections des cristaux. Les radioisotopes ont reçu deux applications importantes dans l'étude des imperfections des cristaux d'halogénures alcalins. Employés comme indicateurs, ils ont permis de contrôler le raffinage par zones des composés et, par suite, de déterminer les coefficients de ségrégation. La deuxième application a consisté à introduire dans les halogénures alcalins de faibles concentrations d'ions sous forme d'impuretés afin d'étudier la diffusion des phonons par ces impuretés ou par les lacunes que celles-ci produisent; les mesures sont effectuées à des températures très basses, auxquelles le libre parcours moyen des phonons se trouve limité par les imperfections du réseau. Le radioisotope le plus fréquemment employé pour ces opérations a été le 45 Ca. Le mémoire passe en revue ces divers travaux et signale quelques applications effectives ou possibles des radioisotopes dans le domaine considéré.

Применение радиоизотопов для изучения дефектов в кристаллах. Радиоизотопы были использованы в двух важных направлениях для изучения дефектов в щелочных галоидных кристаллах. Зональное рафинирование соединений проверялось изотопными индикаторами, а коэффициенты изоляции определялись из полученных данных. Другое применение заключалось в введении небольших концентраций примесей ионов в щелочные галоиды с тем, чтобы изучить рассеяние фононов такими дефектами или вакансиями, ими вызываемыми; эти измерения производятся при очень низких температурах, при которых средняя величина свободного пробега фонона ограничивается дефектами решетки. Радиоизотопом, получившим наиболее широкое применение, является кальций-45.

Aplicaciones de los radioisótopos al estudio de las imperfecciones cristalinas. Los autores han empleado radioisótopos en dos importantes campos del estudio de los cristales de haluros alcalinos. Uno de estos campos es el control de la purificación por zonas de los compuestos y la determinación de los coeficientes de segregación por medida de las actividades de los indicadores añadidos. La segunda aplicación consiste en introducir en los haluros alcalinos pequeñas cantidades de iones-impureza a fin de poder estudiar la dispersión de fonones causada por dichas impurezas. o por los huecos que crean en la red cristalina; los autores efectúan las mediciones correspondientes a temperaturas muy bajas, ya que en tales condiciones las imper-

fecciones de la red imponen limitaciones al libre recorrido medio de los fonones. En estos trabajos han empleado generalmente el radioisótopo ⁴⁵Ca. Los autores pasan revista a los resultados de su labor, citan algunas aplicaciones actuales de los radioisótopos en este campo y formulan observaciones sobre sus posibles aplicaciones en lo futuro.

1. Introduction

This paper is concerned primarily with the use of radioisotopes in low-temperature measurements of thermal conductivity to study imperfections in near-perfect non-metallic crystals. The paper is arranged as follows: First the general problem and its relation to solid-state physics will be discussed; then the results of the initial experiments using Ca^{45} will be described; finally, some of the current and possible future applications will be mentioned for radioisotopes in this field.

2. Low-temperature thermal conductivity

If non-metallic crystals were perfect, and their atoms were bound together by perfectly harmonic forces, they would be infinitely good conductors of heat. The phonons (quanta of lattice vibrational energy) which are the principal carriers of heat in such crystals would have infinite mean free paths. The type of phonon-phonon scattering arising from anharmonic forces and limiting these paths is extremely ineffective at very low temperatures (less than about 1/20of the Debye temperature), and therefore the thermal conductivity K is limited entirely by crystal imperfections. A few parts per million of some point imperfections can lower the thermal conductivity a factor of two, and so such measurements can be very sensitive indicators of imperfection content.





Experimental data demonstrating the different temperature-dependences of scattering cross-section for different types of imperfection.

APPLICATIONS OF RADIOISOTOPES TO STUDIES OF CRYSTAL IMPERFECTIONS 297

These measurements can also be selective, since the dependence of scattering cross-section upon phonon wavelength varies for different types of imperfections. Since the dominant phonon-wavelength depends on temperature (long λ 's at low T's), the temperature dependence of the added thermal resistivity may be expected to vary for different types of imperfections. Experimental data demonstrating the different temperature dependences are given in Fig. 1, which, incident-ally, also demonstrates the sensitivity of the method. Curves D and E [1] were taken on crystals containing intentionally added dislocations ($1.8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ and $4.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, respectively). Curves B and C were taken on crystals containing F-centres produced by X-irradiation [2]. The temperature dependences of the resistivities added by line imperfections, with cylindrical strain-fields, and by point imperfections, with spherical strain-fields, are easily distinguishable.

3. Initial experiments using Ca⁴⁵

The first quantitative experiment [3] on phonon scattering by point imperfections was performed on KCl containing intentionally added calcium. Ca⁴⁵ in known isotopic dilution was added to the melt from which crystals were grown. The concentration of calcium was measured by counting the betas from Ca⁴⁵ at various positions on the crystal (8—20 cm in length) and then an appropriate specimen about $0.6 \times 0.6 \times 4$ cm was cleaved from the large crystal. Thermal-conductivity measurements on such specimens are summarized in Fig. 2.

It is known [4] that the calcium ions are incorporated substitutionally into the crystal lattice, and that each ion produces a potassium ion vacancy. The phonon-scattering cross-section of the vacancy-impurity complex [5] was calculated from the reduction in therma! conductivity due to the added calcium ions.



Thermal-conductivity measurements on potasium-chlorine crystals doped with calcium.

The quantitative determination of such small concentrations of calcium ions would have been impossible without the use of radioisotopes, since spectrochemical analysis is unreliable for calcium at these concentrations.

From this and similar experiments, the cross-sections for various types of point imperfections have been measured (including stable isotopes which scatter because of the difference between their masses and the masses of the host-crystal atoms). Furthermore, a great deal has been learned about the heat-conduction process at low temperatures; in particular, it has been demonstrated that the Callaway theory [6] gives a fair, but not perfect, framework [2] for understanding low-temperature thermal conductivity.

4. Current and suggested work

Curves A in Figs. 1 and 2 are for nominally pure crystals, and yet the thermal conductivity in these crystals is mainly limited by chemical impurities (naturally occurring isotopes are also important scatterers, especially in KCl). Thus, if the crystals can be further purified, phonon-scattering experiments can be performed with even smaller concentrations or cross-sections of scatterers. Furthermore, the thermal-conductivity measurements can be used to monitor purification attempts. We are currently conducting experiments on melts of NaCl and KCl, again with Ca^{45} as a tracer, to determine the effectiveness of zone refining. This is done in a horizontal graphite "boat", induction-heating a short zone by radio frequency.

Radioisotopes were also used in this work to select from the melt the materials for crucibles and enclosures for the growing of crystals so as to minimize contamination of the resulting crystals. For example, tracer experiments have shown that calcium penetrates the walls of platinum crucibles containing molten KCl and that graphite is a superior crucible material for growing KCl crystals.

One of the interesting problems in the theory of the phonon-scattering of impurity cross-sections is the relative contributions of the mass of the impurity atom and of the strain-field surrounding it. For example, when Br is substituted for part of the Cl in KCl crystals, phonons are scattered strongly [7], presumably in the first place because of the mass difference between Br and Cl. But the Br atom is not exactly the same size as the Cl, and the "spring constants" for binding the Br into the lattice are probably also slightly different. It may be possible to evaluate directly by use of radioisotopes the relative importance in the scattering cross-section of mass-difference and other differences. The crystal would be "doped" with about one part per million of a substitutional impurity beta-emitter with a half-life of a few weeks or months. The thermal conductivity before and after decay of the isotope would then be compared. This experiment may not be possible in a non-metal without careful annealing, because of the F-centres produced by the betas, and close attention would have to be paid to the possibility of recoil displacements.

5. Conclusions

The combination of radioisotope techniques and low-temperature measurements of thermal conductivity provides a useful method for studying crystal imperfections and monitoring the approach to crystal perfection. APPLICATIONS OF RADIOISOTOPES TO STUDIES OF ORYSTAL IMPERFECTIONS 299

REFERENCES

- SPROULL, R. L., MOSS, M. and WEINSTOCK, H., J. appl. Phys. 30 (1959) 334.
 POHL, R. O., Phys. Rev. 118 (1960) 1499.
 SLACK, G. A., Phys. Rev. 105 (1957) 832.
 PICK, H. and WEBER, H., Z. Physik 128 (1950) 409.
 BASSANI, F. and FUMI, F. G., Nuovo Cimento 11 (1954) 274; LIDIARD, A. B., Phys. Rev. 94 (1954) 29; CAMAGNI, P. and CHIAROTTI, G., Nuovo Cimento 11 (1954) 1 11 (1954) 1. [6] CALLAWAY, J., *Phys. Rev.* 113 (1959) 1046. [7] WILLIAMS, W. S., *Phys. Rev.*, to be published.

RADIOISOTOPES IN NUCLEAR PHYSICS (Session 3 [Part])

Ċ

THE USE OF OXYGEN-14 IN THE STUDY OF POSITRON POLARIZATION IN A FERMI-TYPE TRANSITION

F. H. Schmidt, J. B. Gerhart, J. C. Hopkins, H. Bichsel and J. Stroth University of Washington, Seattle, Wash. United States of America

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

The use of oxygen-14 in the study of positron polarization in a Fermi-type transition. The short-lived radioisotope O¹⁴ has been used in two experiments designed to determine the degree of polarization of the decay positrons. In the two-component theory of beta-decay, first proposed by Lee and Yang, the non-conservation of parity implies that positrons will have their spin angular momentum polarized in the direction of motion by an amount proportional to their velocity divided by the velocity of light. The proportionality constant depends upon the type of interaction responsible for the decay process. The properties of 72-sec O^{14} are suitable for a test of certain aspects of the theory. O^{14} decays from a zero-spin, even-parity state to another zero-spin, even-parity excited state in N^{14} . Therefore, the decay is a pure Fermi-type. The O^{14} was produced by an N^{14} (p, n) O^{14} reaction in the University of Washington 60-in cyclotron by a continuous N, flow system. O, carrier gas was added to the N₂. After activation the gas passed through suitable filters to remove unwanted activities, and to combine the oxygen with hydrogen. The active water vapour was trapped at liquid N, temperature on a copper rod to form a strong (~ 10 mc) continuous source of 72-sec O¹⁴. Decay positrons were energy-analysed in a small magnetic spectrometer. The longitudinal polarization of the positrons emerging from the spectrometer was studied by two methods. In the first the positrons impinged upon a plastic scintillator where some of them annihilated in flight. The more energetic annihilation quantum is circularly polarized in the same sense as that of the original positron. These gamma rays were Compton-scattered from magnetized iron and detected in a NaI(Tl) scintillation counter. An asymmetry in the scattering crosssection with the direction of magnetization is related to the original amount of positron polarization. In the second method the positrons were focussed upon a magnetized iron foil. The positron-electron, or Bhabha, scattering cross-section depends upon the sense of magnetization of the iron foil relative to the positron polarization. The scattered electron and positron were detected in plastic scintillation-counters operating in fast coincidence. For both methods the expected asymmetries are small, and long counting-periods were required. The results show that 1-MeV O¹⁴ positrons are right-handed polarized. The annihilation method gave the value (0.73 ± 0.17) v/c, the Bhabha scattering method gave $(0.97 \pm 0.19) v/c$. The simplest theory predicts 1.00 v/c. It is believed that the Bhabha scattering method is the more reliable, chiefly because the relation between asymmetry and polarization is easier to calculate.

Emploi de l'oxygène-14 pour l'étude de la polarisation des positions dans une transition du type Fermi. Le radioisotope oxygène-14 à courte période a été utilisé au cours de deux expériences visant à déterminer le degré de polarisation des positions de désintégration. Dans la théorie à deux composantes sur la désintégration bêta, énoncée pour la première fois par Lee et Yang, la non-conservation de la parité implique que l'impulsion angulaire de spin des positions se polarisera dans le sens du mouvement selon une constante proportionnelle à leur vitesse divisée par la vitesse de la lumière. Cette constante dépend du type d'interaction responsable du processus de désintégration. Les propriétés de l'oxygène-14 (période de 72 s) permettent de vérifier expérimentalement certains aspects de cette théorie. Lorsqu'un atome de ¹⁴O se désintègre en ¹⁴N, il passe d'un état de spin zéro, de parité +1, à un autre état excité, également de spin zéro et de parité +1. Il s'agit donc d'une désintégration pure du type Fermi. Le ¹⁴O a été produit par une réaction ¹⁴N (p, n) ¹⁴O réalisée dans le cyclotron de 60 pouces de l'Université de Washington au moyen d'un courant continu de N₂ auquel on a ajouté de l'O₂ comme entraîneur. Après activation, on a fait passer le gaz dans des filtres appropriés pour éliminer les activités indésirables et combiner l'oxygène avec de l'hydrogène. La vapeur d'eau active a été condensée à la température de l'azote liquide sur une barre de cuivre, de façon à constituer une source continue d'activité élevée (~ 10 mc) de ¹⁴O (période de 72 s). L'énergie des positons de désintégration a été analysée dans un petit spectromètre magnétique. La polarisation longitudinale des positons émergeant du spectromètre a été étudiée de deux façons. Dans le premier cas, les positons frappaient un scintillateur en plastique, et quelques-uns d'entre eux étaient annihilés en cours de vol. Le quantum d'annihilation le plus énergique est polarisé circulairement dans le même sens que celui du positon initial. Ces rayons gamma subissaient une diffusion de Compton sur du fer magnétisé et étaient ensuite détectés au moyen d'un compteur à scintillation Nal (T1). L'asymétrie de la section efficace de diffusion par rapport au sens de la magnétisation est fonction de la polarisation initiale des positons. Dans le second cas, on a dirigé les positons sur une feuille de fer magnétisé. La section efficace de diffusion des positons-électrons (méthode de Bhabha) dépend alors du sens de la magnétisation de la feuille de fer par rapport à la polarisation des positons. Les électrons et les positons diffusés ont été détectés au moyen de compteurs à scintillation en plastique, fonctionnant en coïncidence rapide. Dans l'un et l'autre cas, les asymétries prévues sont faibles, et des périodes de comptage de longue durée sont nécessaires. Les résultats obtenus indiquent que les positons de 1 MeV émis par le ¹⁴O sont polarisés à droite. La méthode d'annihilation donne la valeur de $(0.73 \pm 0.17) v/c$; la méthode de diffusion de Bhabha donne $(0.97 \pm 0.19) v/c$. La théorie la plus simple prévoit 1,00 v/c. On pense que la méthode de diffusion de Bhabha est la plus sûre, car la relation entre l'asymétrie et la polarisation est plus facile à calculer.

Использование кислорода-14 для исследования поляризации позитронов в превращениях типа Ферми. В двух экспериментах радиоизотоп O¹⁴ с коротким полупериодом распада был выбран для определения степени поляризации образующихся при распаде позитронов. В свете теории двойного бетараспада, предложенной впервые Ли и Янгом, несохранение четности указывает, что спиновый момент количества движения позитронов поляризируется в направлении движения на количество, пропорциональное их скорости, деленной на скорость света. Постоянная пропорциональности зависит от рода взаимодействия, вызывающего процесс распада. Свойства 72-секундного О¹⁴ подходят для проверки некоторых аспектов этой теории. Кислород О¹⁴ распадается от нулевого спина, проходит через четное состояние, переходит к другому нулевому спину и превращается в N14 в возбужденном четном состоянии. Поэтому распад происходит точно по типу Ферми. Кислород О¹⁴ был получен реакцией N¹⁴ (p, n) О¹⁴ в 60-дюймовом циклотроне Вашингтонского университета с постоянным потоком азота N₉. К N₉ был добавлен носитель O₉ в газообразном виде. После активизации газ пропускался через соответствующие фильтры для удаления нежелательной активности и для обеспечения соединения кислорода с водородом. Активизированные водяные пары захватывались при температуре жидкого азота N₂ и улавливались на медную палочку для образования сильного (около 10 милликюри) постоянного источника 72-секундного кислорода О¹⁴. Образующиеся при распаде позитроны анализировались с точки зрения их энергии в небольшом магнитном спектрометре. Два метода были использованы для изучения продольной поляризации выходящих из спектрометра позитронов. В первом из них позитроны попадали в пластический сцинтиллятор, где некоторые из них уничтожались на лету. Аннигилирующийся квант более высоких энергий поляризируется вращательно в том же самом направлении, что и первоначальные позитроны. Эти гамма-лучи рассеивались из намагниченного железа по Комптону и подсчитывались

при помощи сцинтилляционного счетчика с NaI(T). Ассиметричность поперечного сечения рассеивания в зависимости от направления намагничивания связана с первоначальной степенью поляризации позитронов. Во втором методе позитроны сосредоточенно направлялись на намагниченную железную фольгу. Поперечное сечение рассеивания позитронов-электронов или рассеивания Баба зависит от направления намагничивания железной фольги по отношению к поляризации позитронов. Рассеянные электронов или рассеивания Баба зависит от направления намагничивания железной фольги по отношению к поляризации позитронов. Рассеянные электроны и позитроны обнаруживались при помощи пластических сцинтилляционных счетчиков, работающих с быстрым совпадением. Для обоих методов ожидаемая диссиметричность незначительна, и требуются длительные промежутки времени подсчета. Результаты показывают, что позитроны O¹⁴ в 1 мэв поляризируются в направлении часовой стрелки. Метод аннигиляции дает значения (0,73–0,17) v/c; метод рассеивания Баба дает (0,97–0,19) v/c. Простейшая теория предусматривает 1,00 v/c. Нужно думать, что метод рассеивания Баба более надежен, главным образом потому, что соотношение между ассиметричностью и поляризацией более легко поддается расчету.

Empleo del oxígeno-14 en el estudio de la polarización de los positrones en una transición de tipo Fermi. El radioisótopo ¹⁴O, de período de semidesintegración corto, se ha utilizado en dos experimentos destinados a determinar el grado de polarización de los positrones de desintegración. En la teoría de los dos componentes de la desintegración beta que enunciaron por primera vez Lee y Yang, la no conservación de la paridad exige que el impulso angular del spin de los positrones se polarice en el sentido del movimiento en una cantidad proporcional a su velocidad dividida por la de la luz. La constante de proporcionalidad depende del tipo de interacción al que se deba el proceso de desintegración. Las propiedades del ¹⁴O de 72 segundos permiten comprobar experimentalmente algunos aspectos de esta teoría. Al desintegrarse en ¹⁴N el ¹⁴O pasa de un estado de spin cero y paridad + 1, a otro estado, excitado, de spin cero y paridad + 1. Por consiguiente, la desintegración constituye una transición de tipo Fermi puro. El ¹⁴O fue obtenido mediante la reacción ¹⁴N (p, n) O¹⁴ en el ciclotrón de 60 pulgadas de la Universidad de Wáshington, por un sistema de flujo continuo de N2 al que se agregó O2 como gas portador. Después de activado, el gas atraviesa unos filtros para eliminar las actividades indeseadas y para combinar el exígeno con hidrógeno. El vapor de agua activa fue condensado a la temperatura del N_2 líquido sobre una varilla de cobre, para obtener una fuente continua de elevada intensidad (unos 10 mc) de ¹⁴O de 72 segundos. La energía de los positrones de desintegración fue analizada con ayuda de un pequeño espectrómetro magnético. La polarización longitudinal de los positrones a la salida del espectrómetro se estudió por dos métodos diferentes. En el primer método, los positrones inciden sobre un centelleador de material plástico en el que algunos de ellos son aniquilados en vuelo. El cuanto de aniquilación, cuya energía es mayor, se polariza circularmente en el mismo sentido que el positrón original. Estos rayos gamma son dispersados en hierro imantado por efecto Compton e identificados en un contador de centelleo de NaI(Tl). La asimetría de la sección eficaz de dispersión con respecto a la dirección de magnetización está relacionada con la magnitud original de la polarización de los positrones. El segundo método consistió en dirigir los positrones sobre una lámina de hierro imantada. La sección eficaz de dispersión positrón-electrón, o de Bhabha, depende del sentido de la magnetización de la lámina de hierro con respecto a la polarización de los positrones. Los electrones y positrones dispersos fueron detectados en contadores de centelleo, de material plástico, conectados a un circuito de coincidencias rápidas. En ambos métodos las asimetrías previstas son pequeñas, lo cual exige períodos largos de recuento. Los experimentos han demostrado que los positrones de 1 MeV procedentes de ¹⁴O tienen polarización dextrógira. El método de aniquilación dio un valor $(0,73 \pm 0,17) v/c$; el método de dispersión de Bhabha dio $(0.97 \pm 0.19) v/c$. La teoría más simple predice un valor de 1.00 v/c. Se supone que el método de dispersión de Bhabha es el que da mejores resultados, sobre todo porque la relación entre la asimetría y la polarización es más fácil de calcular.

1. Introduction

The authors have used the short-lived radioisotope O^{14} in two experiments [1] to determine the degree of polarization of the decay positrons. The experiments were motivated by the two-component theory of beta-decay, as first proposed by LEE and YANG [2] in their well-kown work on non-conservation of parity. According to this theory, beta-decay positrons will be longitudinally polarized by an amount equal to $\pm \lambda v/c$, where v = positron velocity, c = velocity of light, and λ is a constant which depends upon the type of interaction responsible for the beta-decay process. For pure Fermi-type decay, the constant λ equals 1, provided the two-component theory is correct. Thus, by measuring the positron polarization, this aspect of the theory can be checked.

Pure Fermi-transitions occur between nuclear states each having zero spin and even parity. Nature has not provided us with very many examples of such decays. The most certain cases are those of the 4n + 2 nuclides. Well-known examples are C¹⁰, O¹⁴, Al²⁶ and Cl³⁴. Most have relatively short half-lives. Cl³⁴ is an exception, for it is fed via a half-hour isomeric state. However, for the work at hand, it is disadvantageous because it emits high-energy gamma-radiation. Ga⁶⁶, also thought to be a pure Fermi-type, is similar in this respect.



Fig. 1

Decay scheme of O¹⁴. The transition of interest is from the O¹⁴ ground-state to the first excited state of N¹⁴. The 2.3-MeV coincident gamma-ray introduces a serious background.

 O^{14} , with a half-life of 72 sec, is perhaps the best known Fermi-transition. In Fig. 1 the decay scheme of O^{14} is shown. The principal beta transition (O⁺ to O⁺) is the one we are concerned with here. The coincident 2.3-MeV gamma-ray is troublesome, though of lower energy than in the cases of Cl³⁴ and Ga⁶⁶, and our particular choice of experimental arrangement was governed by it.

2. Experimental methods

The first method to be discussed is that by which the required intense source of O^{14} was produced. The feasibility of the experiment rests upon being able to produce sufficient and high specific activity. In Fig. 2 a schematic diagram of the production system is shown. Nitrogen gas was bombarded by 11-MeV protons from the University of Washington 60-in Cyclotron. O^{14} was produced by the N^{14} (p, n) O^{14} reaction. A continuous flow of nitrogen passed through the target chamber and to an appropriate source cell. The principal features of the system are the following:



Fig. 2

Schematic diagram of flow system to produce O^{14} activity by the N^{14} (p, n) O^{14} reaction.

- 1) O_2 gas in small quantities was added as a carrier to the input nitrogen. The amount for optimum operation was very critical.
- 2) The target chamber was gold-plated to reduce exchange reactions with aluminium oxide of the chamber walls.
- 3) Unwanted C^{11} activity was first converted to CO_2 by means of a hot copper oxide filter, then absorbed in ascarite.
- 4) Hydrogen gas was added to the system just before a platinum catalyser where the oxygen was converted into water vapour.
- 5) The active water vapour was frozen out on the tip of a 1/4-in to 3/8-in diam. copper rod held at liquid-nitrogen temperature.
- 6) The entire path length of the system was about 150 ft. The interior of the copper tubing was coated with lubriseal dissolved in toluene in order to reduce wall absorption.

With the cyclotron operating at $\sim 200 \,\mu\text{A}$ proton beam, a 5 to 10 mc steady source of O¹⁴ activity could be maintained on the cold copper rod.

Figs. 3 and 4 are schematic diagrams illustrating the two methods used for measuring the positron polarization. For both methods, a small 90° magnetic spectrometer was used to separate positrons from gamma-rays and to provide rough energy selection of the positrons. The first method, Fig. 3, involved a double process. Positrons were annihilated in a 1/8-in thick plastic scintillator placed at the focus of the spectrometer. The more energetic photon produced by a positron annihilating in flight is circularly polarized in the same sense as the longitudinal polarization of the positron. To determine the degree of photon polarization, the photon is next allowed to Compton-scatter from the walls of a magnetized iron cylinder. The scattering probability depends on the relative orientations of the magnetized electrons and the direction of motion of the photon. The scattered photons are detected in a 3×3 -in NaI(Tl) scintillation crystal coupled to an R.C.A. 6810A photomultiplier. Fast coincidences were recorded between small pulse heights in the plastic scintillator-annihilator (corresponding to positrons annihilat-

20*



Fig. 3 Apparatus for measuring positron polarization by annihilation-in-flight.



Fig. 4

Apparatus for measuring positron polarization by Bhabha scattering from a magnetized iron foil.

ing in flight) and large pulses in the NaI(Tl) crystal. A difference between the coincidence rates for opposite direction of magnetization of the iron cylinder then indicates circular polarization of the annihilation-in-flight photons. A typical coincidence-pulse-height spectrum appearing in the NaI(Tl) crystal is shown in Fig. 5. The spectrum above the "break point" is due to annihilation-in-flight photons. It is this portion which exhibits an asymmetry with magnetic-field direction.

In Fig. 6 we display two histograms of many individual determinations of the asymmetry. The upper diagram is for unpolarized lower-energy radiation, and the lower diagram for the higher-energy polarized radiation. The data of Fig. 6 were collected during six or so nearly continuous days of cyclotron operation. The average value of the asymmetry obtained from these data is $(1.94 \pm 0.46)\%$, where the asymmetry is defined as the difference in coincidence rates divided by their sum.



Fig. 5 Coincident gamma-ray spectrum of annihilation radiation. The interval from 600 to 1000 keV is due to annihilation-in-flight and was used for determining the asymmetry in Compton scattering. The lower energy-peak corresponds to annihilationat-rest.



Fig. 6

The upper diagram is a histogram of the individual determinations of the asymmetry coefficient for the unpolarized annihilation-at-rest radiation. The lower diagram is a similar histogram for the high-energy annihilation-in-flight radiation.

The second method for measuring the positron polarization is illustrated in Fig. 4. Here the Compton-scattering magnet has been replaced by a focussing solenoidal magnet, and the scintillator-annihilator has been removed. At the focus of the solenoidal magnet, a thin foil of magnetized iron alloy (supermendur) serves to scatter the impinging positrons. A detailed diagram of this region of the apparatus is shown in Fig. 7. Positron-electron (Bhabha) scattering is interesting, the cross-section for which is sensitive to the relative directions of foil magnetization and positron polarization. The foil magnetization is reversed by reversing the focussing solenoid current. The scattered positrons and electrons are detected



Detailed diagram of scattering foils and detectors. The shutters are used to determine background coincidences.

in two plastic scintillation counters coupled to R.C.A. 6810A photomultipliers. A fast coincidence circuit (resolving time $\sim 4 \times 10^{-9}$ sec) discriminates against various background radiation. Since the source of O¹⁴ is not constant in strength,



Fig. 8

Histograms of the results of the positron-electron (Bhabha) scattering experiment. These are instrumental asymmetries which must be subtracted out in order to determine the resultant asymmetry for the magnetized iron (supermendur) foil. $A_{Al} = a$ symmetry with aluminium scatterer. $A_{BAl} = monitor$ counter asymmetry with aluminium. $A_S = a$ symmetry with supermendur scatter. $A_{BS} = a$ symmetry of monitor counter with supermendur.

it was necessary to "normalize" to a counter in order to record positrons traversing the foil. This is the DuMont 6292 counter shown in Fig. 4.

Fig. 8 shows in histogram form the results of many determinations of the asymmetries in the coincidence counting rates. Although the Bhabha-scattering method has the advantage of being direct, in that the positron polarization itself is detected by asymmetric scattering, it suffers the disadvantage that an instrumental asymmetry can arise due to very slight misalignments of the apparatus. It is therefore necessary to make background asymmetry measurements. The histograms relating to each of our asymmetries are shown in Fig. 8. These are for an aluminium scattering foil, A_{A1} ; the monitor counter during the aluminium foil runs, A_{BA1} , and similar quantities for the supermendur runs. The total operating time to accumulate these data was approximately six full days. With all appropriate backgrounds accounted for, the final value of asymmetry is $(4.16 \pm 0.80)\%$.

3. Calculation of positron polarization from measured asymmetries

For each of the methods, a longitudinal polarization must be calculated from the measured asymmetry. The details are long and tedious and will not be dealt with here. The calculation for the annihilation-in-flight method involves a twostep process: annihilation in flight, and Compton scattering. The cross-sections for each of these processes must be integrated over the geometrical parameters of the apparatus. On the other hand, the Bhabha-scattering method requires only a single integration, and is therefore somewhat the more reliable. Both calculations were carried out with the aid of an I.B.M. 650 computer.

4. Results and discussion

The final results for the two experiments are presented in Table I, together with those for other experiments on Fermi-type transitions. Of the two results on O¹⁴, the authors believe the Bhabha-scattering method to be the more reliable for the reasons mentioned earlier. In each of the experiments the sense of the experimentally observed asymmetry indicates that the positrons have righthanded polarization, that is $\sigma \cdot \mathbf{p}$ is positive. Both experiments are in agreement with the assumption of "full" polarization and with the Lee and Yang twocomponent theory.

Isotope	Polarization $\div v/c$	Method	Group
O ¹⁴	$+ \begin{array}{c} 0.73 \pm 0.17 \\ + \begin{array}{c} 0.97 \pm 0.19 \end{array}$	Annihilation in flight Bhabha scattering	Present work
Cl ³⁴ ·	$+ \begin{array}{c} 0.64 \pm 0.39 \\ + 1.23 \pm 0.40 \end{array}$	Annihilation in flight (a) Annihilation in flight (b)	Deutsch et al. [3]
Ga ⁶⁶	$+ 0.09 \pm 0.31 + 0.95 \pm 0.12 + 1.11 \pm 0.37 + 1.00 \pm 0.16$	Bhabha scattering Annihilation in flight (a) Annihilation in flight (b) Annihilation in flight (a)	Frauenfelder et al. [4] Deutsch et al. [3]

 TABLE I

 RESULTS OF POLARIZATION MEASUREMENTS

(a) Thick gamma-ray circular polarization analyser.

(b) Thin gamma-ray circular polarization analyser.

F. H. SCHMIDT et al.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to acknowledge the co-operation of many people, too numerous to name, who assisted in cyclotron operation, in the tedious task of taking data, and in the numerical work of reducing the data to meaningful results.

REFERENCES

- [1] GERHART, J. B., SCHMIDT, F. H., BICHSEL, H. and HOPKINS, J. C., The Physical Review 114 (1959) 1095; HOPKINS, J.C., GERHART, J.B., SCHMIDT, F. H. and STROTH, J. E., Bulletin of the American Physics Society,
- SCHMEDT, F. H. and STROTH, J. E., Butteth of the American Trigster Society 5 No. 4 (1960) 239.
 LEE, T. D. and YANG, C. N., The Physical Review 105 (1957) 1671.
 DEUTSCH, M., GITTELMAN, B., BAUER, R. W., GRODZINS, L. and SUNYAR, A. W., The Physical Review 107 (1957) 1733.
 FRAUENFELDER, H., HANSON, A. O., LEVINE, N., ROSSI, A. and DE PASQUALI, G., The Physical Review 107 (1957) 910.

DISCUSSION

H. De Waard (Netherlands) asked for which positron energies the polarization had been determined. He considered that to be an important point, in view of a possible reduction of the degree of polarization by back-scattering in the thick source backing.

S. S. Hanna, who read the paper, said that he had no detailed information as to the positron-energies which had been measured. Energy analysis had been available in the experiment, however, and had therefore been used as an important control.
RESONANCE ABSORPTION OF NUCLEAR GAMMA RADIATION*

S. S. HANNA AND G. J. PERLOW Argonne National Laboratory, Argonne, Ill. United States of America

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Resonance absorption of nuclear gamma radiation. Recoilless emission and absorption of nuclear radiation, as demonstrated by Mössbauer, provides a simple means of studying the interaction of nuclei with electromagnetic radiation and, of greater importance, provides an extremely sensitive tool for the investigation of a large number of physical problems.

A very favourable situation arises with the Fe⁵⁷ nucleus where resonance absorption may be used as a very sensitive detector of the frequency change of electromagnetic radiation.

Resonance absorption in Fe^{57} has been studied in detail. The strength of the absorption, the line shape, and line shift have all been observed as a function of temperature. The polarization of the radiation has been examined by means of experiments with magnetized sources and absorbers. The hyperfine spectrum of the resonance radiation has been analysed with and without polarization. These studies have led to an interpretation of the hyperfine structure in terms of the properties of the nuclear states and the hyperfine interaction in iron. The effect of an external magnetic field on the hyperfine structure has also been investigated.

The resonance absorption in Fe^{57} has been used to study the connexion between the time development of the decay of a nuclear state and the spectrum of the observed radiation. Detailed observations are made of the time spectrum of filtered resonance radiation for a variety of conditions.

Absorption par résonance des rayons gamma. L'émission et l'absorption de rayonnements nucléaires sans recul, phénomènes mis en évidence par Mössbauer, offrent un moyen simple d'étudier l'interaction des noyaux et des rayonnements électromagnétiques et, ce qui est plus important encore, fournissent un instrument extrêmement sensible pour l'étude d'un grand nombre de problèmes de physique.

Une situation très favorable se présente dans le cas du noyau de ⁵⁷Fe, où l'on peut utiliser l'absorption par résonance comme un détecteur très sensible des changements de fréquence des rayonnements électromagnétiques.

L'absorption par résonance dans le ⁵⁷Fe a été étudiée en détail. L'intensité de l'absorption, la configuration des raies spectrales et leurs déplacements ont été observés en fonction de la température. La polarisation des rayonnements a été examinée au cours d'expériences effectuées à l'aide de sources et absorbeurs magnétisés. Le spectre hyperfin des rayonnements de résonance a été analysé avec et sans polarisation. Ces études ont conduit à une interprétation de la structure hyperfine en fonction des propriétés des états nucléaires et de l'interaction hyperfine dans le fer. On a également étudié l'effet d'un champ magnétique externe sur la structure hyperfine.

L'absorption par résonance dans le ⁵⁷Fe a permis d'étudier le rapport entre la chronologie de la désintégration d'un état nucléaire et le spectre des rayonnements observés. Des observations détaillées ont été faites sur le spectre des rayonnements de résonance filtrés, en fonction du temps, sous toute une série de conditions.

^{*} Work performed under the auspices of the United States Atomic Energy Commission.

Резонансная абсорбция и рассеяние ядерного гамма-излучения. Как показал Мессбауэр, испускание и поглощение ядерного излучения без отдачи ядра обеспечивает простой метод изучения взаимодействия ядер с электромагнитным излучением и, что очень важно, является чрезвычайно чувствительным средством исследования большого количества физических задач.

В случае ядер железа-57 создается весьма благоприятное положение, так как в этом случае резонансное поглощение может использоваться в качестве очень чувствительного детектора изменения частоты электромагнитного излучения.

Детально изучалось резонансное поглощение в железе-57. Интенсивность поглощения, форма и линия сдвига наблюдались в зависимости от температуры. Поляризация радиоактивного излучения наблюдалась посредством экспериментов с намагниченными источниками и поглотителями. Сверхтонкий спектр резонансной радиации анализировался с поляризацией и без нее. Эти исследования привели к толкованию сверхтонкой структуры в отношении свойств ядерных состояний и сверхтонкого взаимодействия в железе. Было рассмотрено также влияние внешнего магнитного поля на сверхтонкую структуру.

Резонансное поглощение в железе-57 было использовано для изучения связи между развитием распада ядерного состояния во времени и спектром наблюдаемой радиации. Было проведено тщательное наблюдение за спектром времени отфильтрованной резонансной радиации при различных условиях.

Absorción por resonancia de las radiaciones gamma en los núcleos. Como ha demostrado Mösbauer, la emisión y absorción sin retrocesos de las radiaciones nucleares proporciona un medio sencillo de estudiar la interacción entre los núcleos y las radiaciones electromagnéticas y, lo que tiene más importancia aún, un instrumento extremadamente sensible para la investigación de numerosos problemas físicos.

El núcleo del ⁵⁷Fe constituye un ejemplo muy interesante, ya que en él la absorción por resonancia constituye un detector de gran sensibilidad de los cambios de frecuencia de las radiaciones electromagnéticas.

Los autores han estudiado detalladamente la absorción por resonancia en el ⁵⁷Fe. Han observado la intensidad de la absorción, así como la configuración y el desplazamiento de las líneas espectrales en función de la temperatura. Examinaron la polarización de las radiaciones mediante experimentos realizados con ayuda de fuentes magnetizadas y de absorbentes, y analizaron el espectro hiperfino de la radiación de resonancia con y sin polarización. Estos estudios les han conducido a una interpretación de la estructura hiperfina en función de las propiedades de los estados nucleares y de la interacción hiperfina en el hierro. También han investigado los efectos de un campo magnético externo sobre la estructura hiperfina.

Por otra parte, la absorción por resonancia en el ⁵⁷Fe permitió estudiar la relación entre la cronología de la desintegración de un estado nuclear y el espectro de la radiación observada. Se realizaron observaciones detalladas sobre el espectro de las radiaciones de resonancia filtradas, en función del tiempo, en condiciones muy diversas.

1. Introduction

The resonance absorption and fluorescence of gamma radiation by nuclei has been investigated by a number of different methods over the past thirty years. With the advent of modern techniques, the activity in this field has greatly increased in recent years and a lot of important information on the properties of nuclei has accumulated. In 1958 MÖSSBAUER [1] reported a new phenomenon in resonant nuclear absorption, one which has made possible important advances not only in nuclear physics but also in the investigation of the solid state and of certain fundamental problems in physics. In the emission of radiation from a free nucleus of mass M, the nucleus recoils with an energy $E^2/2 Mc^2$, where E is the energy of the nuclear transition and cis the velocity of light. Hence the energy of the emitted quantum is $E - E^2/2 Mc^2$. Similarly, for absorption the quantum must have an energy $E + E^2/2 Mc^2$. Therefore, in a resonance emission and re-absorption process involving the same nuclear species, there is a line shift of magnitude E^2/Mc^2 . Since this shift is usually greater than the nuclear line width, the resonance absorption is greatly diminished. Many ingenious techniques have been devised by various investigators to restore the resonance condition in this process. All of these methods, in one way or another, utilize the Doppler effect to produce the compensating shift in energy. A number of investigations of nuclear absorption and fluorescence have also been carried out with sources having a continuous distribution in energy. In this case the energy lost in recoil is not important, but the experiments are difficult because of the large background of radiation.

It was demonstrated by MÖSSBAUER [1] that, under certain conditions, a nucleus embedded in a solid will not recoil on emission or absorption of radiation. Hence resonance absorption can take place with a stationary source and absorber, since it is not necessary to shift the energy of the radiation by means of the Doppler effect. Of more importance, however, is the fact that in this process the emission and absorption lines are not broadened by thermal Doppler motion and one observes the natural energy-spread of the radiation. Thus one can obtain extremely narrow resonance.

The effect had already been encountered in the case of X-rays [2] [3]. In fact, the fraction of nuclei in the solid which emit (or absorb) without recoil is given by the well-known Debye-Waller factor

$$f = e^{-2W}$$

where

$$W = 3 \frac{R}{k\theta} \left[\frac{1}{4} + F\left(\frac{T}{\theta}\right) \right],$$

R is the recoil energy, θ the Debye temperature, and *F* a function of T/θ which is tabulated in references on X-rays. A similar effect with neutrons has been discussed by LAMB [4].

It can be seen from the Debye-Waller factor that a large resonance absorption can be obtained if the recoil energy is small compared to the Debye energy $k\theta$. Furthermore the function $F(T|\theta)$ decreases with decreasing temperature, so that the absorption can be large if the temperature is low compared to the Debye temperature.

2. Resonance absorption in Fe⁵⁷

The resonance absorption in Fe^{57} was observed independently by several investigators [3] [5] [6]. The energy-level diagram for this case is shown in Fig. 1. The great interest and importance of Fe^{57} are due to the following:

- (1) Because of the low energy of the radiation and fairly high Debye temperature of iron, the resonance absorption is very large at room temperature.
- (2) The very narrow width of the resonance level ($\Gamma = 4.5 \times 10^{-9} \text{ eV}$) provides a very sensitive tool for observing very small shifts in frequency and energy. The fractional width $\Gamma/E = 3.1 \times 10^{-13}$.

(3) Because iron and many of its compounds and alloys are magnetic, the resonance absorption provides an important means of studying ferromagnetism.



Fig. 1 Energy level diagram of $\mathrm{Fe^{57}}$ produced in decay of $\mathrm{Co^{57}}$.

For these reasons a great deal of the recent work on resonance absorption has been devoted to Fe^{57} .

The metal sources used in the following work were prepared by co-plating iron and radioactive Co^{57} from a weak sulphuric acid solution. The Co^{57} was obtained by deuteron bombardment of iron followed by a separation of inactive iron by ether extraction of FeCl_a. To insure the electrodeposition of a good metallic iron



Transmission curves obtained with a Co^{57} source electroplated in an iron metal environment and iron metal absorbers enriched to 76% in Fe⁵⁷. The curves are normalized to the transmission at "infinite" velocity, i.e., the transmission obtained when either the source or the absorber is vibrated at high frequency.

film on copper, an appropriate amount of FeSO_4 was added to the solution. The metal absorbers were usually rolled metal foils either of natural iron or of iron enriched to 76% in Fe⁵⁷. The thinnest rolled foil was approximately 60 μ in thick. Thinner absorbers were obtained by electroplating Fe⁵⁷ upon thin copper foils.

In order to measure the strength of the absorption of a metal source and a metal absorber, both at room temperature, the transmission was measured as a function of the relative velocity between source and absorber. In this work the source and the detector (0.04-in thick NaI) were mounted securely on the axis of a standard lathe and the absorber was attached to the carriage which provided uniform velocities as small as 10 µm/sec. Transmission curves obtained with this arrangement are shown in Fig. 2 for three different thicknesses of absorber. It is seen that the transmission curves are symmetric around zero velocity within the accuracy of the measurements. Furthermore, the fact that the absorbers are quite thick is indicated by the areas in the transmission dips being approximately proportional to the square root of the thickness of absorber. If for simplicity one assumes that the fraction of nuclei in the source which emit without recoil is approximately equal to that in the absorber which absorb without recoil, analysis of these curves by the area method gives a value of 0.55 for this fraction. This number is in good agreement with the theoretical value of 0.6 calculated for room temperature. In this calculation account must be taken of the hyperfine structure discussed below. The measured cross-section for absorption of gammarays at resonance is about 1 Mb. The empirical widths of the transmission dips are about twice the width expected from the natural line breadth $(4.5 \times 10^{-9} \text{ eV})$.



Fig. 3

Transmission curve obtained with a source and absorber which have both been annealed. The absorber was of natural iron, 10 mg/cm² thick.

Part of this width is due to the thick nature of the absorbers. However a more significant source of line broadening may be attributed to imperfections and strains in the samples. After annealing the source and especially the absorber, at 800° in vacuum, the absorption line was very significantly narrowed, as shown in Fig. 3. The observed width 0.24 mm/sec is essentially due to the natural line width.

3. Polarization of resonance radiation

Thanks to the ferromagnetic property of iron, the polarization of resonance radiation could easily be measured from the level in Fe⁵⁷ at 14 keV. A strong correlation in direction could be seen between the magnetization in a ferromagnetic domain and the internal magnetic field at the nucleus. In the experiment, the resonance absorption was observed with a ferromagnetic source and absorber which were magnetized by means of small permanent magnets. The polarization of the resonance radiation was then demonstrated by measuring the transmission as a function of the relative orientation of the magnetizations in the source and the absorber. The result of one series of measurements is depicted in Fig. 4. It is seen that the transmission is strongly dependent on the angle between the magnetizations of source and absorber. Also indicated in Fig. 4 are the transmission obtained with a vibrating source and that observed when the fields in the source and the absorber were approximately zero. The transmission with crossed fields is only a little less than that obtained with a vibrating source. On the other hand, with parallel fields the transmission is markedly lower than the "no field" value.



Fig. 4

Transmission curve of resonant radiation as a function of the angle between the magnetizations of the source and the absorber. The transmission obtained with a vibrating source and that obtained with zero field in source and absorber are also indicated.

The result in Fig. 4 is simply explained. The alignment of the ferromagnetic domains in the source produces a corresponding alignment of the internal fields at the iron nuclei. Relative to this aligned field, the radiation emitted in the transition from one magnetic sublevel to another is linearly polarized when viewed perpendicularly to the field. Hence the magnetization of the source serves as a polarizer of radiation. Similarly, by magnetizing the absorber the polarization can be analysed.

This experiment demonstrates the strong correlation in direction between the magnetization and the internal field at the nucleus in a ferromagnet. It does not, however, give the sign of this correlation. In addition, it can provide valuable information on the hyperfine structure of the levels in Fe^{57} , as is seen in the next section.

4. Polarized spectra and hyperfine structure in Fe⁵⁷

The observations in the previous section made it possible to study polarization in the hyperfine spectrum [5] [6] of the resonant absorption. The hyperfine spectrum arises from the splitting of the nuclear levels by the large magnetic field at the site of the nucleus. The magnetized absorber was attached firmly to the bed of the lathe used previously and the magnetized source was fastened securely to the carriage of the lathe. The detector of radiation (0.04-in NaI) was mounted on the axis determined by the source and absorber.

The motion of the carriage provided uniform velocities of the source, and the polarized spectra were obtained by measuring the transmission, with crossed or parallel magnetizations in source and absorber, as a function of the velocity of the source. The operation of the lathe was made automatic so that the carriage (source) moved to and fro at a predetermined speed. During the "to" motions the pulses from the detector were recorded in the lower channels of a 256-channel analyser; and during the "fro" motions they accumulated in the upper channels of the analyser. In a single run, therefore, the transmission was measured for a positive and for an equal negative velocity.

The spectra obtained in this way are shown in Fig. 5. Since no significant differences were observed for positive and negative velocities, the spectra have been folded about zero velocity. The spectrum obtained with source and absorber magnetized perpendicular to each other differs markedly from that obtained with parallel magnetizations. For comparison, a spectrum is shown for an unmagnetized



Fig. 5

Hyperfine spectra of Fe⁵⁷. Top: unpolarized. Middle: magnetization in source and absorber parallel. Bottom: magnetization in source and absorber perpendicular. The ordinate is in units of 2000 counts.

source and absorber. It is seen that the hyperfine spectrum consists of six prominent lines.

The level diagram of Fe^{57} which provides a satisfactory explanation of the spectra in Fig. 5 is shown on the left in Fig. 6. In the upper right are given the hyperfine components for Ml radiation. (There is little need to introduce a sign-



Fig. 6

Level diagram of Fe⁵⁷. Upper right: unpolarized hyperfine pattern. The numbers give the relative intensities. Lower right: polarized hyperfine pattern ($\theta = 90^{\circ}$). The symbols || and \perp stand for polarization parallel or perpendicular to the aligned field.

ificant amount of E2.) The intensities of the components are those appropriate to a random orientation of the internal magnetic fields at the nuclei. At the lower right are shown the components for the case where the internal fields have been aligned. The intensities given are for radiation emitted perpendicular to the aligned field. The direction of polarization of each component relative to the direction of the aligned field is indicated by the symbol \parallel or \perp .

By taking a hyperfine pattern and moving it over itself, one obtains the hyperfine spectrum, each line in the spectrum arising from the coincidence of hyperfine components in emission and absorption. If the internal fields in source and absorber are aligned parallel to each other, a line in the absorption spectrum will appear only if the respective hyperfine components have the same polarization. If, on the other hand, these polarizations are perpendicular, then the line will appear in the absorption spectrum only if the internal fields in source and absorber are aligned at right angles. The spectra predicted in this way are in very good qualitative agreement with the observations in Fig. 5.

The hyperfine pattern of six components produces, in all, eight lines in the absorption spectrum. However, the splittings in the ground state and in the excited state are such that two doublets are formed which are not resolved in the spectrum, so that the 6 prominent lines in Fig. 5 are obtained. These lines are labelled from 1 to 6, from left to right in Fig. 5. Line 2 is a doublet, but one member of the doublet is too weak to affect the position of the peak. Thus, the spacing between lines 1 and 2, 4 and 5, and 5 and 6 is equal to the splitting of the excited state. The spacing between lines 2 and 4 gives the splitting of the ground state. Line 3 is a doublet, one member of which should appear in the

spectrum with parallel fields, the other in the spectrum with crossed fields. The separation in the doublet is equal to $2g_1 - g_0$, where g_1 and g_0 are the splittings of the excited and ground level, respectively. This doublet separation was measured with some care by observing the shift in line 3 in going from one polarized spectrum to the other. The separation is $(0.5 \pm 0.1) \text{ mm/sec}$. The separation between lines 1 and 2 is $g_1 = (2.23 \pm 0.03) \text{ mm/sec}$. Hence $g_0 = (3.96 \pm 0.10) \text{ mm/sec}$.

LUDWIG and WOODBURY [7] have recently obtained an accurate determination of the magnetic moment of the ground state. If we use their value of $+(0.0903 \pm 0.0007)$ nm, the above measurements give $-(0.153 \pm 0.004)$ nm for the magnetic moment of the excited state, and a value of $(3.33 \pm 0.10) \times 10^5$ Oe for the effective magnetic field at the iron nucleus. We note the opposite sign of the magnetic moment, which is an important feature of the above interpretation.

5. Direction of the effective magnetic field at the nucleus in ferromagnetic iron

In the experiment described in section 3, it was shown that in ferromagnetic iron the effective magnetic field at the iron nucleus is strongly correlated with the magnetization. The sense of the correlation, however, was not determined, i. e., it was not known whether the effective field was parallel or antiparallel to the magnetization. The sense of the correlation was established by observing the change in the hyperfine splitting of the nuclear energy levels of Fe⁵⁷ when an external field of 17 to 20 kOe was applied.



Fig. 7 Theoretical absorption spectra of 14.4 keV resonance radiation from Fe⁵⁷. Top: metallic source and absorber with identical hyperfine splittings. Bottom: same source and absorber but with the splitting in the source increased by 10%.

Experimentally it was feasible to apply a large magnetic field only to the source of the resonant radiation. The absorber was either in the fringing field of the electromagnet holding the source or in a small parallel magnetic field of its own, applied to produce a definite magnetization in the absorber. At the top of Fig. 7 is shown the velocity spectrum which is applicable if the hyperfine splittings in source and absorber are identical. The intensities are appropriate to the emission of polarized radiation from the source but to an unpolarized absorption process. If, on the other hand, the hyperfine splittings in the emitter

are about 10 % greater, for example, than those in the absorber, then the complex spectrum at the bottom of Fig. 7 is obtained. It is clear that a study of the singlet line 6 affords the best means of determining the change that an external magnetic field produces in the hyperfine splitting.

For the effective field at the nucleus we write:

$$H_{\rm n} = H_{\rm no} M_{\rm o} + H_{\rm ext}$$

where $M_{\rm o}$ is a unit vector along the direction of magnetization in a ferromagnetic domain, and $H_{\rm no}$ is the magnitude of the effective field in the absence of the external field $H_{\rm ext}$. The latter quantity includes the demagnetizing field, which is negligible for the planar samples used. Since $H_{\rm ext}/H_{\rm no} < 1$ in the present experiment, it is assumed in the above equation that $H_{\rm no}$ is not appreciably influenced by $H_{\rm ext}$. The quantity of interest is the sign of $H_{\rm no}$. Since $M_{\rm o}$ and $H_{\rm ext}$ are parallel under saturation conditions, the sign can be determined by observing whether the hyperfine splitting increases or decreases on application of a field. With a field of 17.6 kOe, a shift of ± 2.65 % is expected in line 6.

The result obtained for line 6 is shown in Fig. 8. On application of the field to the source, a shift to *lower* energy is unmistakable. The correlation is therefore *negative*. The magnitude of the observed shift is (2.7 ± 0.4) %, which is compatible with the linear relation $H_n = H_{no} - H_{ext}$. A negative shift of about the correct magnitude was also observed in line 4. The multiplet structure in line 4 is symmetrical (Fig. 7) and so does not seriously interfere with the observation of a shift of its central member.



Line 6 observed with $H_{\text{ext}} = 0$ and $H_{\text{ext}} = 17.6$ kOe, where H_{ext} is the external field applied to the source of resonance radiation. The ordinate is in units of 10³ counts.

The effective field at the iron nucleus is now determined both in sign and magnitude. The existence of such a large *negative* field (-333 kOe) was unexpected, and will have an important bearing on the theory of ferromagnetism.

6. Temperature effects in resonance absorption in Fe⁵⁷

When the source and the absorber of resonance radiation are maintained at different temperatures, two separate and interesting phenomena are observed.



Fig. 9

Central resonance line obtained with source at 80° K and absorber at 410° K. The line broadening and structure are due to the change in hyperfine splitting with temperature. The shift of the line is due to the temperature shift in the Mössbauer effect.



Fig. 10

Line 6 observed with source and absorber at $T = 80^{\circ}$ K and at $T = 300^{\circ}$ K. The shift in the line is due to change in the hyperfine splitting.

The first effect is seen in Fig. 9. With the source at 80° K and the absorber at 410° K, the central line in absorption is shifted toward negative velocities. An identical shift is observed in all the other lines in the hyperfine spectrum. This temperature shift may be explained in two equivalent ways [8] [9]:

(1) During the recoilless emission (or absorption) of a gamma ray the linear

- (1) During the recomess emission (or absorption) of a gamma ray the intear velocity of the emitting nucleus averages to zero, so that there is no first-order Doppler broadening of the line. On the other hand, the square of velocity does not average to zero and hence there is a second-order Doppler-shift in frequency. Since V^2 is a function of temperature this leads directly to the temperature shift.
- (2) With the other point of view, one notes that the mass of the emitting nucleus changes on emission of the gamma quantum and so also the vibrational frequency of the lattice. This change in the vibrational energy of the crystal is temperature-dependent, so that again one may derive the temperature shift in the resonance lines.

The second effect of temperature in the resonance lines can be attributed to the temperature dependence of the effective field at the nucleus. A decrease in temperature produces an increase in the magnitude of the effective field. This can be seen in Fig. 10, which shows the change in the position of line 6 of the hyperfine spectrum when the temperature is changed from about 300° K to 80° K. The change in the value of the effective field also accounts for the broadening and structure observed in the central line in Fig. 9 (cf. Fig. 7).

7. Time spectra of filtered resonance radiation

The experiment discussed in this section illustrates the connection between the observed rate of decay of a nuclear state and the spectrum of the radiation with which the observation is made. If the 14-keV gamma-radiation from the first excited state in Fe⁵⁷ is allowed to pass through a foil of Fe⁵⁷ of appropriate thickness, the resonance absorption will be greater for the central frequencies than for the wings, and the transmitted line will no longer have the classical resonance shape. The latter, however, is a consequence of the Fourier analysis of a radiation amplitude which decays exponentially with the time. It is expected, therefore, that the filtered radiation will display a non-exponential time development. This effect has been observed by measuring the decay of the 14-keV state by means of the filtered radiation. The emission of the 123-keV gamma-ray which feeds the state of interest was used as a time reference. The convenient half-life (10⁻⁷ sec) of the state and the relatively large fraction (≈ 0.6 at room temperature) of nuclei which do not recoil on emission of the gamma-ray make Fe⁵⁷ an attractive choice for this experiment.

A Co⁵⁷ source and an Fe⁵⁷ absorber were mounted on opposite ends of a piezoelectric transducer which consisted of a hollow tube of barium titanate. By making them vibrate with respect to each other by sinusoidally energizing the transducer, the resonance absorption could be destroyed by Doppler-broadening and one would expect to observe the normal exponential decay.

The time measurements were made with equipment previously used in the determination of life-times of excited nuclear states [10]. Both the 14-keV and the 123-keV gamma-rays were detected in NaI (T1) scintillators. Fast signals from each detector were sent to a time-to-pulse-height converter whose output was stored in a 256-channel pulse-height analyser. The analyser was gated by

a slow coincidence system employing single-channel analysers which were set to respond only to the photopeaks of the gamma-rays of interest.

A typical measurement consisted of alternate vibrating and stationary runs of 4 min duration each, repeated for 48 h. Half of the 256 channels were used to store the vibrating data; the other half, the stationary. Fig. 11 is a plot of the data in which the spectra have been multiplied by $e^{\lambda t}$ so that a pure exponential decay becomes a horizontal line. The counting rate in the vibrating case (open circles) is essentially exponential. The stationary case, however, shows a decay by no means exponential. There is a marked early drop which shows that the resonance absorption is initially small and then increases with time. As discussed above, this may be explained qualitatively as follows. If one considers the exponentially decaying electromagnetic amplitude from the source in the time



Fig. 11

Time spectra (multiplied by $e^{\lambda t}$) obtained with source and absorber vibrating (open circles) and with source and absorber stationary (solid dots). Solid line is a theoretical curve.



Fig. 12

Time spectrum obtained with source moving realtive to absorber at a constant speed selected to produce a shift off resonance $\Delta E = 5 \Gamma$ (Γ = theoretical line width). Solid curve is the theoretical prediction.

interval $0 < t < t_1$, it has a spectral distribution which broadens as t_1 decreases. Thus initially one should expect small resonance absorption. Later, when the spectral distribution from the source is sharper, the absorption increases. The solid curve in Fig. 11 is a theoretical curve computed by HAMERMESH [11] for this phenomenon. It is seen that a good qualitative fit is obtained with the data.

Fig. 12 is a plot of the time spectrum when the emitted line is shifted off resonance by an amount 5 Γ , where Γ is the natural line width. The theoretical prediction [11] is shown by the solid curve. It is interesting to note that this curve oscillates above the line of 100 % transmission.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are indebted to M. R. PERLOW for expert and generous assistance in all phases of the chemical preparation, and to F. J. KARASEK for skillful preparation of thin iron foils.

The investigations in this paper were carried out in collaboration with R. E. Holland, C. Littlejohn, F. J. Lynch, M. Hamermesh, J. Heberle, R. S. Preston and D. H. Vincent.

REFERENCES

- MÖSSBAUER, R. L., Z. Physik 151 (1958) 124; Naturwissenschaften 45 (1958) 538; Z. Naturforsch. 14a (1959) 211.
- [2] COMPTON, A. H. and ALLISÓN, S. K., "X-rays in Theory and Experiment", D. Van Nostrand Co., Inc., (1935) 438. [3] SCHIFFER, J. and MARSHALL, W., Phys. Rev. Letters, 3 (1959) 556.

- [3] SCHIFFER, J. and MARSHALL, W., Phys. Rev. Letters, 3 (1959) 556.
 [4] LAMB, W. E., Phys. Rev. 55 (1939) 190.
 [5] POUND, R. V. and REBKA, G. A., Jr., Phys. Rev. Letters 3 (1959) 554.
 [6] DE PASQUALI, G., FRAUENFELDER, H., MARGULIES, S. and PEACOCK, R. N., Phys. Rev. Letters 4 (1960) 71.
 [7] LUDWIG, G. W. and WOODBURY, H. H., Phys. Rev. 117 (1960) 1286.
 [8] POUND, R. V. and REBKA, G. A., Phys. Rev. Letters 4 (1960) 274.
 [9] JOSEPHSON, B. D., Phys. Rev. Letters 4 (1960) 341.
 [10] HOLLAND, R. E. and LYNCH, F. J., Phys. Rev. 113 (1959) 903; LYNCH, F. J. and HOLLAND, R. E., Phys. Rev. 114 (1959) 825.
 [11] HAMERMESH, M., Physics Division Summary Report, Argonne National Laboratory, Argonne, Ill. ANL-6111, February 1960, p. 6.

DISCUSSION

K. Chackett (United Kingdom) asked for details of the chemical preparation of Fe sources containing Co⁵⁷. He would also appreciate any similar information that was available regarding, for example, Sn^{119} .

S. S. Hanna said that Co⁵⁷-Fe sources could be prepared in two ways. By the first method, active Co⁵⁷ was co-plated with iron from an electrolytic solution. By the second method the active Co⁵⁷ was deposited on the surface of an iron film and then diffused thermally into the iron.

Sn¹¹⁹ sources could be easily prepared, since the parent source was the isomeric form Sn^{119m}. If metallic tin was irradiated with slow neutrons, the Sn^{119m} activity was produced throughout the metallic sample.

In reply to a question by **H. Morinaga** (Japan), **S. S. Hanna** said that other applications of the Mössbauer effect included such subjects as scattering, quadrupole interaction and the effect of the absorption on the time decay spectrum of the radiation, as well as the investigation of iron and tin alloys and compounds.

Answering a question by H. Nauta (Netherlands), S. S. Hanna said that the Debye-Waller factor in iron had not yet been measured with complete accuracy, but at room temperature it was about 60-80%.

NUCLEAR ORIENTATION EXPERIMENTS WITH U²³³, U²³⁴, U²³⁵ and Np²³⁷ ISOTOPES

L. D. ROBERTS, J. W. T. DABBS, F. J. WALTER, S. H. HANAUER AND G. W. PARKER OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, OAK RIDGE, TENN. UNITED STATES OF AMERICA

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Nuclear orientation experiments with U^{233} , U^{234} , U^{235} and Np^{237} isotopes. Low temperature nuclear orientation studies have been made, with uranyl and neptunyl ions, on the nature of alpha-particle emission and of neutron fission, relative to oriented nuclear-spin systems. These experiments have demonstrated that the predominant alpha emission is perpendicular to the *c*-axis as the nuclei become oriented, which implies an unusual bonding configuration for the uranyl ion.

Studies have also been made of the angular distribution of fission fragments from the thermal neutron fission of oriented U^{233} and U^{235} nuclei. It is found that the fragment emission from U^{233} is isotropic and independent of nuclear orientation. For U^{235} the predominant fragment emission is along the crystalline *c*-axis when the nuclei are oriented. These results are discussed in terms of a picture of fission proposed by A. Bohr.

Expériences d'orientation nucléaire avec des isotopes ²³³U, ²³⁴U, ²³⁵U et ²³⁷Np orientés. Par la méthode d'orientation nucléaire à basse température, on a étudié, sur des ions uranyle et neptunyle, la nature de l'émission des particules alpha et de la fission par neutrons, par rapport au système de spin nucléaire orienté. Les expériences ont montré que l'émission alpha prédominante est perpendiculaire à l'axe c, à mesure que les noyaux deviennent orientés, ce qui implique une configuration de liaison inusitée pour l'ion uranyle.

On a aussi étudié la distribution angulaire des fragments provenant de la fission par neutrons thermiques de noyaux de 233 U et 235 U orientés. On a constaté que dans le cas de 233 U l'émission de fragments est isotropique et indépendante de l'orientation des noyaux. Dans le cas de 235 U, l'émission prédominante de fragments se produit le long de l'axe cristallin c lorsque les noyaux sont orientés. Ces résultats sont discutés en fonction d'un schéma de fission suggéré par A. Bohr.

Опыты ядерной ориентации с ориентированными изотопами U²³³, U²³⁴, U²³⁵ и Np²³⁷. Опыты ядерной ориентации при низкой температуре проводились с ионами уранила и нептунила для изучения характера испускания альфа-частиц и деления нейтронов по отношению к системе ориентированного ядерного спина. Эти опыты показали, что преобладающее испускание альфа-частиц перпендикулярно к оси *c*, по мере ориентации ядер, что приводит к необычной конфигурации связи иона уранила.

Были проведены также исследования углового распределения осколков деления расщепленных тепловых нейтронов ориентированных ядер U²³³ и U²³⁵. Было найдено, что испускание осколков U²³³ происходит изотропически и не зависит от ядерной ориентации. Для U²³⁵ с ориентированными ядрами преобладающее испускание осколков происходит вдоль кристаллической оси *с*. Эти результаты обсуждаются в свете теории расщепления, предложенной А. Бором.

Experimentos sobre orientación nuclear mediante los isótopos ²³³U, ²³⁴U, ²³⁵U y ²³⁷Np orientados. Los autores han realizado experimentos sobre orientación nuclear a bajas temperaturas utilizando iones uranilo y neptunilo, a fin de estudiar la emisión de partículas alfa y la fisión producida por neutrones con respecto al sistema de espín nuclear orientado. Estos experimentos han demostrado que la emisión alfa predominante es perpendicular al eje cristalino c cuando los núcleos quedan orientados, lo que implica la existencia de un esquema de enlace poco corriente en el ion uranilo.

También han realizado estudios sobre la distribución angular de los fragmentos emitidos en la fisión mediante neutrones térmicos de núcleos orientados de 233 U y 235 U. Han comprobado que, en el caso del 233 U, la emisión de fragmentos es isotrópica e independiente de la orientación nuclear. En el caso del 235 U, predomina la emisión de fragmentos a lo largo del eje cristalino c cuando los núcleos están orientados. Los autores examinan estos resultados según un esquema de fisión propuesto por A. Bohr.

Introduction

In 1953 HILL et al [1] suggested that the spheroidal shape found for many of the heavy nuclei should have a marked effect on the character of alpha-particle emission. For example, they pointed out that, for a nucleus with a positive quadrupole moment, the barrier against alpha emission should be weaker in the polar region of the nuclear surface, and that, correspondingly, there may be a preferred alpha emission along the nuclear symmetry axis. For an odd mass nucleus of positive quadrupole moment in its ground state, one may expect the angular momentum vector to be along the symmetry axis also. Thus it is predicted that the preferred alpha emission should be along the nuclear angularmomentum vector. It was suggested by BOHR [2] in 1955 that this spheroidal deformation of heavy nuclei should also have a marked effect on the character of the nuclear fission process. For example, for a nucleus of positive quadrupole moment undergoing thermal neutron fission, it was proposed that the fragments would be emitted predominantly perpendicular to the nuclear angularmomentum vector.

The mechanism of the above example may be understood as follows. It was assumed that the most probable fission process would be that mode with the maximum energy in the specific nuclear motion leading to fission, and so with the minimum energy in other aspects of the nuclear motion assumed necessary to conserve angular momentum and parity. Generally speaking, the type of nuclear motion requiring the least energy for a given amount of angular momentum is a state which is entirely or predominantly rotational in character. For such a rotational state, the symmetry axis is approximately perpendicular to the angular-momentum vector. Assuming, then, that fission occurs from a rotational state and that the fragments are emitted along this symmetry axis, the fragment intensity would be greatest perpendicular to the angular-momentum vector. In terms of the symmetric top-wave function of the Bohr model D_{MK}^{I} , this picture implies that fission predominantly occurs from states with K equal to or near zero.

If, therefore, we spatially orient the angular momentum vector of a system of nuclei such as uranium, we shall expect alpha-emission predominantly along NUCLEAR ORIENTATION EXPERIMENTS WITH U²³³, U²³⁴, U²³⁵, NP²³⁷ ISOTOPES 331

this vector, fission predominantly perpendicular to it, and also, of course, that alpha-emission and fission shall be predominantly perpendicular to each other. Nuclear orientation studies of this type have been made and are described below.

Method of nuclear orientation

Somewhat more than a decade ago, it was proposed by several authors [3] that the crystalline magnetic and electric fields to be expected in suitable solids might be sufficiently large to provide a useful coupling mechanism for nuclear orientation experiments. Nuclear orientation should occur when the nuclear-spin temperature is lowered to a value such that kT is comparable to the hyperfine splitting of the nuclear levels. The actinide elements are particularly favourable for experiments of this type. The expectation value for r^{-3} for the valence electrons of these high-Z elements tends to be quite large. Since the nuclear quadrupole moments and the magnetic moments, especially of the odd proton nuclei, are also quite large [4], the hyperfine structure couplings in some of the actinide compounds are among the largest that have been observed. This makes nuclear orientation experiments possible with certain of these elements at easily attainable temperatures.

The chemical compounds which we have used for our actinide nuclear orientation work are of a type unique to the elements U, Np, Pu, and Am, namely, those containing the linear MO_2^{++} group. For UO_2^{++} and NpO_2^{++} usefully large quadrupole couplings [5] [6] have been observed, and for NpO_2^{++} and PuO_2^{++} similarly large magnetic couplings have also been measured. Neither the electric coupling in PuO_2^{++} nor the electric nor magnetic couplings for AmO_2^{++} have been measured so far, but most probably these also will be conveniently large for nuclear orientation studies. The rhombohedral compound MO_2Rb (NO_3)₃, in which all of the MO_2^{++} groups are crystallographically equivalent and parallel to the crystalline *c*-axis, has been found particularly suitable for nuclear orientation work. In this compound the effective spin hamiltonian \mathcal{H} is generally of the form [5]

$$\mathscr{H} = A I_z S_z + B \left(I_x S_x + I_y S_y \right) + P \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I \left(I + 1 \right) \right]$$
(1)

where I and S are the nuclear and electron spins, A and B are the magnetic coupling constants, P is the electric quadrupole coupling constant, and the z direction is taken along the crystalline c-axis. Table I lists the available information about these constants [5] [6].

		B	P
$\begin{array}{c} U^{233} O_2^{++} \\ U^{235} O_2^{++} \\ Np^{237} O_2^{++} \\ Pu^{241} O_2^{++} \end{array}$	$ m zero m zero m -0.16547~cm^{-1} m 0.0609~cm^{-1}$	zero zero 0.01782 cm ⁻¹	$\sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$ $\sim 0.015 \text{ cm}^{-1}$ $+ 0.03015 \text{ cm}^{-1}$

TABLE I

Using these parameters, it may be seen that the overall splitting of the hyperfine structure multiplet for NpO₂⁺⁺, for example, is about 0.65° K and thus an appreciable degree of nuclear orientation may be expected near 1° K.

Alpha emission from oriented nuclei

Neptunium-237

In the case of Np²³⁷ nuclei, the first experiments [6] on the emission of alphaparticles from oriented nuclei were aligned in NpO₂ Rb (NO₃)₃. Early microwave results by BLEANEY *et al* [7] demonstrated that A and P are of opposite sign, and from theoretical considerations, they gave A > 0, P < 0. Corresponding to this, the nuclear spin state of least energy in the hyperfine structure multiplet would be $I_z = I = 5/2$; i. e., at low temperatures, the nuclear angular-momentum vector would tend to orient parallel to the crystalline *c*-axis. Our early nuclear orientation results demonstrated, however, that as the nuclei became oriented, the predominant alpha-emission was perpendicular to this *c*-axis, and, assuming the above signs of A and P, perpendicular to the nuclear angular-momentum vector as well. Thus, it was found that either the above signs of A and P or the predictions of the theory of alpha-emission were in error.

The absolute signs of the constants of the spin hamiltonian have been determined experimentally only for a relatively small number of cases [5]. In the case of the NpO_2^{++} ion, it happens to be possible to determine these signs from a nuclear orientation experiment [8]. Following an angular momentum formalism given by ROSE [9], the angular distribution $W(\theta)$ of alpha particles emitted by a system of oriented nuclei may be described by

$$W(\theta) = \sum_{\substack{LL'\\\nu}} C_{LL'} C (LL'\nu; 00) W (IILL'; \nu I') G_{\nu} P_{\nu}(\cos\theta)$$
(2)

with

$$G_{\nu} = \sum_{m} (-1)^{I-m} C (I I \nu; m, -m) P_{m}$$
(3)

where the C_{LL} , are intensity parameters, $C(LL'\nu; 00)$ and $C(II\nu; m, -m)$ are Wigner coefficients, $W(IILL'; \nu I')$ is a Racah coefficient, and $P_{\nu}(\cos \theta)$ is a Legendre polynomial. I is the angular momentum of the nucleus before alpha-emission with m as the projection quantum number on the axis of nuclear orientation. L and L' are the angular momenta of the alpha-particle partial waves, and I' is the angular momentum of the daughter nucleus. P_m is the population of m substate. It is a function of \mathscr{H} and the absolute temperature T. The angle θ is measured from the axis of nuclear orientation, the c-axis for NpO₂ Rb (NO₃)₃. The quantity ν is a summation index which takes even values (parity conservation) between 0 and 2 I. For Np²³⁷ with I = 5/2, ν may take the values 0, 2, 4, but only the values 0 and 2 have been experimentally observed to be important. Then expanding $W(\theta)$, equations (2) and (3), in terms of 1/Tand neglecting the small contribution of the B term in \mathscr{H} in Eq. (1), we obtain

$$W(\theta) \sim 1 + \delta \left(\alpha \frac{A^2}{T^2} + \beta \frac{P}{T} \right) P_2(\cos \theta)$$

$$\sim 1 + b_2 F(T) P_2(\cos \theta)$$
(4)

where α , β and δ are constants. The point we wish to emphasize is that A enters $W(\theta)$ as A^2 whereas P enters linearly. Then depending on the sign of P, the magnetic coupling will either reinforce or weaken the nuclear alignment produced by the quadrupole coupling. Physically, the magnetic coupling always tends to

orient the nuclei with $I_z = I$ for either sign of A. If P < 0, quadrupole coupling tends to orient the nuclei with $I_z = I$ also, and the electric and magnetic coupling terms reinforce each other. However, if P > 0, the quadrupole coupling tends to orient the nuclei in the $I_z = \pm 1/2$ state which opposes the magnetic coupling effect. Near 1° K, the nuclear alignment is predominantly due to quadrupole coupling but at lower temperatures near 0.2° K both electric and magnetic coupling terms are important and the above interference effect may be seen clearly. Thus the sign of P may be determined from the temperature dependence of the coefficient of P_r (cos θ), equation (2), (3) and (4), in a nuclear orientation experiment.



Apparatus for the study of the angular distribution of alpha-particles emitted from Np²³⁷ nuclei oriented at temperatures down to 0.2° K.

Fig. 1 shows schematically the apparatus used for this experiment. The alphaemitting sample was prepared in the following way. A single crystal of $UO_2Rb(NO_3)_3$ weighing 1.4 g was grown. Then an additional layer of ~ 0.002 g of $NpO_2Rb(NO_3)_3$ was grown onto the surface of this base crystal. Numerous X-ray studies have confirmed that this additional layer will have the same crystal structure and orientation as the base crystal. This sample was then inserted in a ball-bearing mount contained in a copper enclosure. This enclosure could be cooled to temperatures down to $\sim 0.2^{\circ}$ K by adiabatic demagnetization of a thermally attached sample of $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$. This sample was sufficiently large (187 g) and the heat leaks to the sample were adequately small so that no appreciable temperature drifts were observable during the course of the experiments. Heat was transferred from the Np sample to the copper enclosure by the use of He³ gas which still has an appreciable vapour pressure and heat conductivity at 0.2° K. The alpha-particles were counted by a germanium surface-barrier counter [10] which was found to function very well at these low temperatures. As is seen from Fig. 1, a small bar-magnet was also attached to the ball-bearing sample mount and, through the agency of a small magnetic field applied from outside the cryostat, it was possible to turn this bar magnet and thus the $NpO_2Rb(NO_3)_3$ sample-crystal axis relative to the germanium counter. Thus



Fig. 2

Amplitude of measured alpha-particle anisotropy compared with the theoretical curves for A > 0, P < 0 and for A < 0, P > 0.



Angular Distribution for Runs 19 and 21.

Fig. 3 Angular distribution of alpha-emission from Np²³⁷ nuclei oriented at 1.92° and at 0.19° K.

 $W(\theta)$, the intensity of alpha-emission, could be measured as a function of θ and T down to $\sim 0.2^{\circ}$ K.

The results of these measurements are shown in Fig. 2 compared with the two theoretical curves for G_2 , equation (2) and (3), one for A > 0, P < 0, and the other for A < 0, P > 0. It is clearly seen that A < 0, P > 0 is the correct result. Fig. 3 shows the angular distribution of alpha-emission from the oriented nuclei at several temperatures given as a function of $P_2(\cos\theta)$. There is no evidence for any appreciable amount of $\nu = 4$, i.e., $P_4(\cos\theta)$. We note that the anisotropy of alpha-emission at the lowest temperatures is quite large. It is seen from these curves that the alpha-emission is enhanced at $\theta = 90^\circ$, i.e., perpendicular to the *c*-axis by the nuclear orientation. The fact that P is positive means that in this temperature region the Np²³⁷-spins also tend to orient perpendicular to the *c*-axis, that is, $I_z = \pm \frac{1}{2}$. Thus the alpha particles are emitted predominantly along the nuclear angular-momentum vector, as predicted by nuclear theory.

It must be observed, however, that this experiment does not determine the sign of the nuclear quadrupole moment. In the early work of BLEANEY *et al.* [7], the theoretical result P < 0 was obtained by assuming, in accordance with the expectations of nuclear systematics [4], that the quadrupole moment of Np²³⁷ is positive, and that the electron charge cloud of the covalent bond in NpO₂⁺⁺ is also "cigar" shaped [11]. Here the lowest energy state would indeed be with the major axis of the nucleus parallel to the major axis of the NpO₂⁺⁺ bond, i.e., P < 0. Our result, P > 0, now means that either Np²³⁷ has a negative quadrupole moment or that the NpO₂⁺⁺ bonding charge distribution is "toroidally" shaped. Either conclusion is unexpected.

In a recent paper, PRYCE [12] has revised the earlier calculations of A and P, and these recent theoretical results give A < 0, P > 0 in agreement with our measurements. In this discussion he prefers to retain the picture that the NpO₂⁺⁺ bonding charge distribution is essentially "cigar"-shaped and correspondingly suggests that the quadrupole moment of Np²³⁷ is negative.

Experimental information on the sign of the nuclear quadrupole moment is meagre in this region of atomic number. With increasing Z, the nuclear quadrupole moment falls from positive values to near zero at Bi, and goes to a positive value at Ac^{227} of +1.7 b. It then rises to $\sim +10$ b for U^{233} and U^{235} and $\sim +5$ b for Am^{241} and Am^{243} . These values are the only measured ones beyond Bi but they do accord with shell model expectations which would predict a positive value for Q for Np²³⁷ also.

URANIUM-233,-234 AND -235

As we have previously reported [6], the character of the angular distribution of alpha-emission from U^{233} and U^{235} oriented in $UO_2Rb(NO_3)_3$ is similar to the above result for Np²³⁷. As the temperature is lowered, alpha-emission is enhanced perpendicular to the crystalline *c*-axis. Here the sign of the nuclear quadrupole moment of each nucleus is given from spectroscopic studies as positive [4], but the sign of the quadrupole coupling constant P has not been determined. If alpha-emission here is predominantly along the nuclear angular-momentum vector, as with Np²³⁷, our results would require P > 0. However, for P to be positive, the UO_2^{++} bonding charge distribution would have to be characterized by a "toroid" rather than a "cigar" shape, as seen from the nucleus.

The magnitude of the anisotropy of alpha-emission in the above experiments

enables one to estimate the value of |P| as $\sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$ for U²³³. If it were assumed that the bonding in UO₂⁺⁺ should be predominantly ionic, the value for $\langle |r^{-3}| \rangle$ for two negative charges on each oxygen would be $\sim 4/(1.6)^3 \times 10^{24}$ or $\sim 10^{24} \text{ cm}^{-3}$. The bond length is $\sim 1.6 \text{ Å}$. This $\langle |r^{-3}| \rangle$ value is more than an order of magnitude too small to account for the above value of P, assuming a nuclear moment of ~ 10 b. This demonstrates conclusively that P arises from an anisotropic charge configuration on the uranium, although this might not be due to a covalent bond in the usual sense.

In that U^{234} is an even-even nucleus with I = 0, no nuclear alignment can occur. The alpha-particle angular distribution for $U^{234}O_2\text{Rb}(\text{NO}_3)_3$ should be isotropic and temperature-independent. This was confirmed experimentally.

Americium-241

No nuclear alignment studies have been made for Am^{241} so far. However, there is an α - γ angular correlation result [13]. The γ -ray is assigned as El. The correlation result taken with this assignment may be interpreted to give the angular distribution of α -emission relative to the nuclear spin. As with Np²³⁷, it is found that the alpha-emission is predominantly along the nuclear angularmomentum vector.

Thermal neutron fission measurements

In these experiments [14], a base crystal of $UO_2Rb(NO_3)_3$ (normal uranium) coated with a thin layer of either the U^{235} or U^{233} salt was mounted in a cryostat that could be cooled to $\sim 1^{\circ}$ K. The cryostat was mounted at the ORNL graphite reactor so that the above crystal could be irradiated with a neutron beam. Fig. 4 illustrates the essential features of the apparatus.



Apparatus for the study of the angular distribution of fission fragments from oriented nuclei.

NUCLEAR ORIENTATION EXPERIMENTS WITH U²³³, U²³⁴, U²³⁵, NP²³⁷ ISOTOPES 337

Germanium solid-state counters were used to count the fission fragments in these studies. These counters were found to be insensitive to the neutron beam at all temperatures. However, they are sensitive to reactor γ -radiation when at liquid-helium temperatures, though quite insensitive to this radiation when at 77° K. For this reason the counter was thermally isolated from the sample crystal and operated at liquid-nitrogen temperatures, while the sample could be held at temperatures down to ~1° K. As with the Np²³⁷ alpha-experiment described above, it was possible to rotate the sample crystalline *c*-axis relative to the counter.

The experiment consisted of measuring the emission rate of alpha-particles and of the fragments from thermal neutron fission both parallel, $W(0^{\circ})$, and perpendicular, $W(90^{\circ})$, to the *c*-axis. The results of these experiments are plotted as W(0)/W(90) versus 1/T in Fig. 5 for U²³³ and in Fig. 6 for U²³⁵.



Fig. 5

Anisotropy of thermal neutron fission and of alpha-particle emission from aligned U²³³ nuclei.

Anisotropies of thermal fission fragments and of alpha-particles emitted from the same sample of oriented U^{233} nuclei in $U^{233}O_2$ Rb $(NO_3)_2$. (Lines are fitted by least-squares).



Fig. 6 Anisotropy of thermal neutron fission and of alpha-particle emission from aligned U^{235} nuclei.

In each of these experiments the measured anisotropy of alpha-emission due to nuclear alignment agrees well with our earlier results which were briefly described above [6]. In particular, this demonstrates that the nuclei became oriented at the lower temperatures in these fission experiments.

For U^{233} , we found that the fission-fragment emission remained isotropic as the temperature was decreased and thus was independent of the nuclear orientation. A small anisotropy of fission-fragment emission was, however, found for U^{235} , and it is interesting to note that this anisotropy is of opposite sign to that observed for the U^{235} alpha-emission. This is in qualitative agreement with the idea presented in the introduction, that the predominant intensities of alpha-emission and of fission should tend to be perpendicular to one another [1] [2].

A quantitative formulation [15] of the BOHR picture [2] for the thermal fission of oriented nuclei may be given. The expression for the angular distribution of fission fragments $W(\theta)$ is

$$W(\theta) = \sum_{\nu} (-)^{j - \frac{1}{2} - K - \nu} C(I I \nu; K, -K) W(j I j I; \frac{1}{2} \nu) G_{\nu} P_{\nu}(\cos \theta).$$
(5)

In this expression j is the spin of the target nucleus, I the total angular-momentum of the compound state after s wave neutron capture, and K is the projection of I on the nuclear symmetry axis. G_{ν} is the nuclear alignment parameter associated with the target nucleus, the same G_{ν} as is given by equation (3). The C and Ware Wigner and Racah coefficients, respectively, and P_{ν} is a Legendre polynomial. In this picture the fission channel is characterized by I and K. The nuclear alignment is brought about here through electric quadrupole coupling with

$$\mathcal{H} = P \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I \left(I + 1 \right) \right]$$

For U²³³, $j = \frac{5^+}{2}$, and to terms in P_2 (cos θ), one obtains

$$W(\theta) = 1 - \frac{4}{9} (3K^2 - 6) \frac{P}{kT} P_2(\cos \theta) \qquad \text{for } I = 2^+$$
(6a)

$$W(\theta) = 1 - \frac{1}{3} (3 K^2 - 12) \frac{P}{k T} P_2(\cos \theta) \quad \text{for } I = 3^+$$
(6b)

For U^{235} , $j = \frac{7^{-}}{2}$,

$$W(\theta) = 1 - \frac{5}{12} (3 K^2 - 12) \frac{P}{kT} P_2(\cos\theta) \quad \text{for } I = 3^-$$
 (7a)

$$W(\theta) = 1 - \frac{1}{4} (3 K^2 - 20) \frac{P}{kT} P_2(\cos \theta) \quad \text{for } I = 4^-$$
 (7b)

The essence of Bohr's suggestion [2], that the fission state should be predominantly rotational in character, is expressed here by a zero or small K-value. For U²³³, equations (6) predict a quite large anisotropy for K=0 or 1, while our experiment gives an anisotropy quite close to zero. Within this picture of the fission process, a small anisotropy could come from the channel $I=3^+$, K=2. Excluding this channel, it seems clear that more than one channel is involved and that the channels of smallest possible K in any case do not strongly predominate.

For U²³⁵, the observed anisotropy of fission is positive, i.e., $W(0^{\circ})/W(90^{\circ}) > 1$. This result seems to correspond to the lower K-values under the assumption of a positive value for P, but again it seems clear from the rather small size of $[W(0^{\circ})/W(90^{\circ}) - 1]$ even at the lowest temperatures that the lowest K-value is not the only K-value involved. These results then support the current view that several channels are of importance in the fission process.

It should be pointed out that the assumption P < 0 would reverse the predicted anisotropies, and thus require a predominance of the $K \cong I$ channels. This seems unlikely in view of Bohr's idea that the most probable fission modes correspond to the lower K-values.

The character of the UO_{2}^{++} chemical bond

In the above discussion, we have pointed out that P > 0 is required if our α emission and fission results are to be consistent with the expectations of nuclear theory. In that U^{233} and U^{235} have positive quadrupole moments, P > 0 requires that

$$\left(\left|\frac{P_2\left(\cos\theta\right)}{r^3}\right|\right) < 0$$

for the bonding charge distribution. On the basis of chemical behaviour, and especially of the quite short bond length of ~ 1.6 Å, one concludes that the UO⁺⁺ bond is strongly covalent. This is consistent with our earlier observation about the magnitude of P. For a strongly covalent UO_2^{++} bond, one would normally expect that all the available charge would be in σ states [11] to maximize the overlap integral with the oxygen atom wave functions. If P > 0, this cannot be case.

Using the 5*f*, 6*d*, 7*s*, and 7*p* relativistic Hartree-wave-functions for U^{5+} , which we have calculated using an IBM-704 code prepared by S. Cohen, we have estimated the quadrupole coupling which may arise from all the possible configurations on the uranium. These calculations [16] indicate that for P to be positive a substantial fraction, roughly half, of the available bonding charge of four electrons would have to be in non-bonding d or f states of the form of $Y^{\pm 2}$ or $Y^{\pm 3}_{3}$. These states would also have to be non-magnetic in character.

We thus conclude that our nuclear alignment results may be interpreted as being consistent with the predictions of nuclear theory, but that this interpretation requires an unexpected and unusual bonding configuration for the UO_{+}^{++} ion.

REFERENCES

- HILL, D. L. and WHEELER, J. A., Phys. Rev. 89 (1953) 1102.
 BOHR, A., Proc. UN Int. Conf. PUAE 2 (1956) 151.
 ROSE, M. E., Phys. Rev. 75 (1949) 213; GORTER, C. J., Physica 14 (1948) 504; POUND, R. V., Phys. Rev. 76 (1949) 1410.
 HILL, D. L., "Handbuch der Physik", J. Springer (1957) 39 178.
 BOWERS, K. D. and OWEN, J., Reports on Progress in Physics XVIII (1955) 260 270
- 369-370.
- [6] DABBS, J. W. T., ROBERTS, L. D. and PARKER, G. W., Physica XXIV (1958) 69; ROBERTS, L. D., DABBS, J. W. T. and PARKER, G. W., Proc. 2nd. UN Int. Conf. PUAE 15 (1958) 322.
- [7] BLEANEY, B., LLEWELLYN, P. M., PRYCE, M. H. L. and HALL, G. R., Phil. Mag. 45 (1954) 992.
 [8] HANAUER, S., Thesis, University of Tennessee (1960). HANAUER, S., DABBS,
- J. W. T., ROBERTS, L. D. and PARKER, G. W., (to be published).

- [9] ROSE, M. E., "Elementary Theory of Angular Momentum" (John Wiley and Sons, Inc., New York 1957), pp. 176-186. Cf. also SPIERS, J. A., Nature 161 (1948) 807.
- [10] WALTER, F. J., DABBS, J. W. T. and ROBERTS, L. D., Oak Ridge National Laboratory Report 2877 (1960), R. S. I. to be published. Cf. also Bull, A.P.S., Series II, 3 (1958) 181.
- [11] EISENSTEIN, J. C. and PRYCE, M. H. L., Proc. Royal Soc. (London) A 229 (1955) 20.
- [12] PRYCE, M. H. L., Phys. Rev. Letters 3 (1959) 375.
- [13] FRASER, J. S. and MILTON, J. C. D., Phys. Rev. 94 (1954) 795 A; RASMUSSEN, J. O., Jr., private communication. [14] DABBS, J. W. T., WALTER, F. J., ROBERTS, L. D., PARKER, G. W. and
- THOMSON, J. O., Oak Ridge National Laboratory Report 2910 (1960) 60.
- [15] ROBERTS, L. D., DABBS, J. W. T. and PARKER, G. W., Oak Ridge National Laboratory Report 2430 (1957) 51. [16] ROBERTS, L. D. and DABBS, J. W. T., Oak Ridge National Laboratory Report
- **2910** (1960) 62.

DISCUSSION

Replying to a question by A. Rota (Italy), L. D. Roberts said that the counters used in the experiments were made from germanium. They gave a resolution for alpha-particles of about 1% at 77° K, but the resolution was less satisfactory near the temperature of liquid helium. For other purposes he and his colleagues had made counters from silicon with an alpha-particle energy solution of about 0.3% in the temperature range 77° — 300° K.

D

INDUSTRIAL APPLICATIONS OF RADIOISOTOPES PART I: TRACER APPLICATIONS (Sessions 4, 5 and 6 [Part])

THE USE OF RADIOTRACER TECHNIQUES TO STUDY LUBRICATION AND WEAR IN LARGE DIESEL ENGINES

J. E. HOWES, JR., W. J. BRAUN AND D. N. SUNDERMAN BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, COLUMBUS, OHIO UNITED STATES OF AMERICA

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

The use of radiotracer techniques to study lubrication and wear in large diesel engines. Radiotracer techniques have been applied to the study of lubrication and wear in large diesel engines on a scale not before considered practical, with perfect safety and with unique technological results. Both lubricating-oil consumption and cylinderliner wear have been evaluated as a function of operating conditions on diesel engines in the 1000 HP range. Techniques were developed for tapping 200 gal (US) of lubricating oil with 60 mc of zinc-65 and determining oil consumption by sampling exhaust gas during operation under a variety of conditions. Measurement of the rate of lubeoil consumption could be made in 10 min rather than the 24 to 48 h previously required.

Irradiation techniques were developed for neutron activation of the lower cylinder portion of a 48-in long, 8-in diam. cylinder liner. Suitable thermal-neutron shielding allowed production of 300-d manganese-54 which resulted in extending the useful life of the liner for wear studies by a factor of six to eight over that of a comparable liner thermally activated to produce iron-59.

The fact that studies with such large quantities of radioactive material can be carried out in standard research facilities in the diesel engine field opens an entirely new area to tracer applications. Selective activation and judicious use of thermalneutron shielding increases the versatility of the tracer technique in localizing measurement to areas of interest, reducing the total quantity of radioactive material required in wear studies of large parts, and facilitating simultaneous wear-measurement on engine parts of identical chemical composition.

Emploi des indicateurs radioactifs pour l'étude de la lubrification et de l'usure dans les moteurs diesel de grande puissance. On s'est servi d'indicateurs radioactifs pour l'étude de la lubrification et de l'usure des moteurs diesel de grande puissance, et cela à une échelle qui jusqu'à présent n'était pas considérée comme pratiquement réalisable, avec une sécurité parfaite et des résultats technologiques sans précédent. La consommation de l'huile de graissage et l'usure des chemises de cylindres ont été évaluées en fonction des conditions de fonctionnement de diesels ayant une puissance au frein de l'ordre de 1000 HP. On a mis au point des techniques permettant de marquer 200 gallons d'huile de graissage avec 60 mc de zinc-65 et de déterminer la consommation d'huile par échantillonnage des gaz d'échappement dans des conditions variables de marche. L'évaluation de la consommation d'huile de graissage a pu être effectuée en 10 minutes, alors qu'il fallait auparavant de 24 à 48 heures.

On a mis au point des techniques d'irradiation pour l'activation neutronique de la partie inférieure d'une chemise de 48 pouces de longueur et de 8 pouces de diamètre. Une protection appropriée contre les neutrons thermiques a permis de produire du manganèse-54 d'une période de 300 jours, ce qui a eu pour résultat de donner à la chemise, en vue des études sur l'usure, une longévité de 6 à 8 fois supérieure à celle d'une chemise comparable exposée à des neutrons thermiques de manière à produire du fer-59. Le fait qu'on puisse employer d'aussi grandes quantités de substances radioactives dans des installations standard de recherche sur les moteurs diesel ouvre un domaine entièrement nouveau pour l'utilisation des indicateurs. L'activation sélective et une protection judicieuse contre les neutrons thermiques multiplient les possibilités d'application de la technique des indicateurs parce qu'elles permettent de limiter les mesures aux points les plus intéressants, de réduire la quantité totale de substances radioactives requises pour l'étude de l'usure des éléments de grandes dimensions, et de mesurer simultanément, sans grande difficulté, l'usure de diverses pièces dont la composition chimique est identique.

Использование методов радиоактивных индикаторов для изучения смазки и износа больших дизельных моторов. Методы радиоактивных индикаторов были применены в условиях полной безопасности и с исключительно успешными технологическими результатами к изучению смазки и износа больших дизельных моторов в масштабе, который до сих пор считался практически неосуществимым. Как потребление смазочного масла, так и износ рубашки цилиндра определялись в функции от рабочих условий дизеля мошностью около 1000 тормозных лошадиных сил. Был выработан метод мечения 200 галлонов смазочного масла 60 милликюри цинка-65 и определения потребления масла при помощи взятия образцов газов выхлопа при работе мотора в разнообразных условиях. Измерение потребления смазочного масла могло быть произведено за 10 минут времени, вместо 24 или 48 часов, требовавшихся раньше.

Был выработан метод активации нейтронами низшей части цилиндра длиною в 48 дюймов и диаметром рубашки в 8 дюймов. Надлежащее экранирование тепловых нейтронов дало возможность получить марганец-54 с 300-дневным периодом полураспада; исследование износа привело к удлинению полезного срока службы рубашки в 6—8 раз по сравнению с аналогичной рубашкой, активированной термически для производства железа-59.

То обстоятельство, что исследования с такими большими количествами радиоактивного материала могут выполняться в области дизелей на нормальной исследовательской установке, открывает совершенно новую область применения индикаторов. Избирательная активация и целесообразное использование экранирования тепловых нейтронов увеличивают разнообразие возможностей использования методов индикаторов; измерения сосредоточиваются на интересующем месте, и тем самым сокращается общее количество требуемого для изучения износа крупных деталей радиоактивного материала; вместе с тем одновременно облегчается измерение износа деталей мотора из материалов с одинаковым химическим составом.

Aplicación de los indicadores radiactivos al estudio de la lubricación y desgaste de los motores diesel de gran potencia. Los autores han aplicado indicadores radiactivos al estudio de la lubricación y desgaste de los motores diesel de gran tamaño en una escala que hasta ahora no se consideraba práctica; operaron con absoluta seguridad y lograron excelentes resultados tecnológicos. Han determinado el consumo de lubricante y el desgaste de las camisas de cilindro en función de las condiciones de funcionamiento de motores diesel de potencia del orden de 1000 C.V.

Idearon métodos para marcar 200 galones (756 litros) de lubricante con 60 milicuries de zinc-65 y determinar el consumo de lubricantes tomando muestras de los gases de escape durante el funcionamiento del motor en condiciones diversas. Lograron medir en diez minutos la velocidad con que se consume el aceite, en vez de las 24 a 48 horas que se precisaban antes.

Han perfeccionado técnicas de irradiación para activar con neutrones la parte inferior de una camisa de cilindro de 48 pulgadas (120 cm) de longitud y 8 pulgadas (20 cm) de diámetro. Gracias a una protección adecuada contra los neutrones térmicos, consiguieron producir manganeso-54 de 300 días; por consiguiente, los estudios sobre el desgaste de las camisas de cilindro pueden llevarse a cabo durante un tiempo de seis a ocho veces más prolongado que en el caso de una camisa similar, pero activada con neutrones térmicos a fin de producir hierro-59. El hecho de que se puedan estudiar motores diesel con cantidades tan considerables de sustancias radiactivas en instalaciones de investigación corrientes abre perspectivas totalmente nuevas a las aplicaciones de los indicadores radiactivos. La activación selectiva y el empleo acertado de protecciones contra los neutrones térmicos aumentan las posibilidades de utilización de los indicadores radiactivos, ya que permiten limitar las mediciones a las zonas de interés, reducir la cantidad total de sustancia radiactiva necesaria para los estudios sobre el desgaste de piezas de gran tamaño y efectuar las mediciones simultáneas del desgaste de distintas piezas de idéntica composición química.

Introduction

Since the original work on the application of radiotracers to engine-wear studies was conducted by RUSSELL, NELSON, and DAYTON of Battelle Memorial Institute for the Atlantic Refining Company [1], the uses of this technique have become both widespread and diverse. Many industrial research groups throughout the world have permanent installations in which they study problems of wear and lubrication with the assistance of radiotracer techniques. Techniques are well established in these laboratories and hundreds of scientists are skilled in their use.

The study of wear with radioisotopes is probably one of the areas of scientific research in which tracers have made their greatest contribution to propulsion and the production of power, so necessary to the world's economy. It is, therefore, important that the full capability of the radiotracer technique be realized in this area by maximum utilization of advanced tracer technology and the development of even greater technological depth.

In spite of the spectacular growth in the use of these techniques, two factors have, until recently, limited its application in the area of large diesel engines. These are the difficulty of producing large radioactive engine-parts, and that of handling large quantities of radioactive material in engine studies. The purpose of this paper is to describe two research programmes in which radiotracer techniques were applied successfully and with perfect safety to the study of lubrication and wear in diesel engines in the 1000 HP class.

Cylinder-liner wear

The first of these studies was conducted at Battelle for Fairbanks, Morse and Company of Beloit, Wis. [2]. The engineers of the Fairbanks, Morse Diesel Experimental Department had for a number of years been concerned with the problem of cylinder-liner wear in the 6-cylinder, $8^{1}/_{8}$ -in bore by 10-in stroke, opposed-piston diesel engine. This engine is used for marine propulsion and for the generation of electrical power in remote areas. Wear of the cylinder liner was a more serious problem than in piston rings because of the greater expense involved and the time in which the engine was out of use during their replacement.

Several techniques for the incorporation of radioactive material into the wearing surface were considered. The use of electro-deposition or vapour deposition of tracer on the inside wall of the liner was rejected because of the belief that any such operation would change the metallurgical characteristics of the surface and that wear data would not be directly applicable to standard liners. The use of radioactive inserts was rejected for similar reasons. The incorporation of radiotracer metal before casting the liner was not consistent with the original objective of preferential activation of a narrow zone.

The final technique adopted was the neutron irradiation of the entire cylinder liner. The over-all dimensions of the liner were 9 in diam. and length 42 in. It weighed 160 lb.

IRRADIATION TECHNIQUES

The cylinder liner was irradiated in the 2 MW pool-type Battelle Research Reactor. A series of preliminary irradiations of cylinder-liner material was conducted. These determined the period of irradiation necessary to produce the desired level of radioactivity and allowed the selection of the best neutron-shielding material. An attempt was made at first to activate selectively a 1-in wide cylindrical band at the region of highest wear, the point of farthest-upward-travel of the lower piston. After a comparison of boral, boric acid, and cadmium foil for thermal-neutron shielding, it was decided that boral should be used inside the liner and cadmium foil outside the liner. The inside of the liner was smooth and $1/_8$ -in boral sheet could be readily fabricated to conform to it. Since the outside of the liner was irregular, the more easily workable cadmium foil was preferable. The liner with its neutron shielding is shown in Fig. 1.



Fig. 1 Cylinder liner with neutron shielding

To prevent contact of the liner with the water of the reactor pool, the liner was encapsulated in an aluminium can which was pressurized to 30 lb/in^2 with dry helium. Irradiation was performed with the capsule parallel to the reactor core face and the bottom of the pool, and the liner could be rotated periodically to secure uniform radioactivation around its circumference. The liner was irradiated for 4 weeks and the primary radioactive species produced were iron-59 and manganese-54. The thermal-activation profile of the cylinder-liner section is shown in Fig. 2. Although a high degree of preferential activation was obtained with thermal neutrons, this was obscured for practical purposes by fast-neutron activation of the shielded zone. Fig. 3 shows the gamma-spectrum obtained from irradiated liner material after 23 and 195 d decay. The fact that a high degree of fast-neutron activation was obtained was not altogether undesirable. Although



Longitudinal radioactivity profile determined for shielded and unshielded zones of cylinder-liner section.



Spectrograph of radioisotopes produced in the experimental cylinder liner

the cylindrical section was not activated to the degree desired, the primary radioactive species produced was manganese-54 with a 300-d half-life, thereby extending the useful life of the liner for wear studies from 6 months to 3 yr. The average specific activity was about $2 \mu c/g$ or about 100 mc altogether in the liner.

INSTALLATION TECHNIQUES

The external radiation level of the cylinder liner varied from 200 mr/h to 5 r/h on contact. A careful evaluation of the procedures encountered in the jacketing and installation of the liner indicated that no single operator was likely

to obtain a radiation dose greater than 300 mr. On the basis of this analysis, no major modifications of standard installation techniques were necessary. Personnel monitoring during the installation process indicated a maximum dose of 80 mr per person. Radiation levels at the engine after installation were found to be 20 mr/h at the closest approach of a man's torso and 60 mr/h at the closest approach of his hands.

OPERATING TECHNIQUES

The purpose of this programme was to establish the validity of measuring cylinderliner wear by radiotracer techniques. Two experimental runs were planned: the first to cover 300 h operating time of the engine with Number 2 diesel fuel and the second of similar duration with low-quality, high-ash, residual fuel. At the end of each run the engine was opened to allow bore-gange measurements to be made. A sampling period of 6 to 8 h was used for the lubricating oil and the exhaust. Samples of the lubricating oil were radioassayed directly by gamma-scintil-



Exhaust-gas sampling system.

lation counting. Exhaust samples were obtained by the technique shown in Fig. 4. The Fiberglas filters were digested with acid-containing iron carrier and the precipitated ferric hydroxide was radioassayed by scintillation counting.

RESULTS

The results of the experimental runs under low- and high-wear conditions are shown in Figs. 5 and 6, respectively. The statistical validity of the instantaneous wear rates was greater in the high-wear runs due primarily to the levels of activity of the samples.

In the low-wear experiment, 5 ml samples of lubricating oil were radioassayed in a well-type scintillation counter. Low counting-rates required that 90-min counts be taken to provide a $\pm 10\%$ accuracy in the measurement of wear debris. In later experiments, an immersion technique was used to allow the radioassay of 1-liter samples. The improved precision is illustrated by the data in Fig. 6. It may also be seen that the fraction of wear debris entering the exhaust stream varied between the two experiments, which illustrates the necessity of measuring wear
debris from this source. It should also be noted that a very small fraction of the wear debris was recovered by the strainer in the oil system. The strainer, which provided coarse filtration of the lubricating oil, was cleaned at the conclusion of the experiment and the debris found was added to the total from other sources.



Fig. 5

Cylinder-liner wear determined with the radioactive-tracer method for distillatefuelled operation.



Fig. 6

Cylinder-liner wear determined with the radioactive-tracer method for residualfuelled operation.

To convert the radioassay data to weight of wear debris, an irradiated sample of liner metal was employed as standard, and corrections were made, on both the lubricating oil and exhaust sample radioassay data, for consumption of lubricating oil during the run.

This short runs near the conclusion of the high-wear experiment were to determine the effect of different fuel injection nozzels and engine load. They were not of sufficient duration to provide accurate wear rates.

Fairbanks, Morse and Company have installed instrumentation to allow continuous measurement of lubricating oil radioactivity. Experiments to date indicate that statistically significant wear-rates can now be obtained in a 24-h period with a second radioactive cylinder-liner of a specific activity similar to the first.

A comparison of the total wear obtained in each run by radiotracer technique with that obtained by physical measurement using the bore gauge is shown in Table I. The results indicate that the radiotracer method is indeed providing a measurement of wear with an accuracy equal to that obtained by standard techniques and that the time required to obtain such information is considerably less.

Test	No. 2 Diesel Fuel	Residual Fuel	Variable Tests		
Duration of test (h)	304.9	322	421.5		
Sampling frequency Lube oil (h) Exhaust (h)	8 8	8 8	46 68		
Accumulated wear By detection (g) By measurement (g) Difference (%) Correlation (%)	5.2 5.44 -4.41 95.6	$126.5 \\ 127.2 \\55 \\ 99.5$	$ 18.80 \\ 19.80 \\ 5.05 \\ 95.1 $		

TABLE I COMPARISON OF WEAR RESULTS

Lubricating oil consumption

The study of lubricating oil consumption was conducted by Battelle for Cooper-Bessemer Corporation. Mount Vernon, Ohio [3]. The objective of the programme was the development of a radiotracer technique to determine instantaneous rates of lubricating oil consumption as a function of operating conditions in a 6-cylinder, L-head diesel engine rated at about 1000 HP.

The study consisted of synthetizing 200 gal of lubricating oil containing radiotracer, calibrating the exhaust-sampling system to relate radioactivity of the sample to an oil consumption rate, and operating the engine under varying conditions to determine their effect on oil consumption.

Synthesis of radioactive oil

The standard lubricating oil was a high-detergency type containing a zinc salt additive. To tag this oil with a radiotracer, a small amount of the additive was synthetized containing about 60 mc of zinc-65. This was added to 200 gal of oil with sufficient non-radioactive additive to give the desired final concentration. Mixing was monitored by removing samples and noting the approach to constant specific activity. The final specific activity of the oil was about $0.068 \,\mu\text{c/ml}$.

OPERATING TECHNIQUES

The rate of lubricating oil consumption was to be monitored by removing samples of the engine exhaust gas through a filter with a system very similar to that shown in Fig. 4. To calibrate this system, non-radioactive oil was used in the crankcase while radioactive oil was metered at a known rate into the fuel header. This resulted in the combustion of the radioactive oil at a known rate enabling a relationship to be established between the radioactivity of the filter and the rate of lubricating oil combustion.

Following calibration, 150 gal of radioactive lubricating oil was substituted for the normal crank-case fluid and the engine operated under a variety of conditions of load, speed, water and oil temperature, with and without the top oil piston ring. The exhaust samples were collected for a 10-min period each hour of engine operation.

RESULTS

Figs. 7, 8 and 9 show lubricating oil consumption as a function of break-in time, engine speed, and engine load, respectively.

Following the break-in, during which the oil consumption rate increased with increasing engine load, the consumption rate remained constant over a 100-h period. Further experiments indicated that the consumption rate increased with both engine speed and load, and demonstrated the value of the top oil ring in limiting the quantity of lubricating oil remaining in the combustion chamber.

The results indicate that the radiotracer technique is capable of measuring, for all practical purposes instantaneously, the rate of consumption of lubricating oil in large diesel engines. The technique can provide in 10 min the information that normally requires several days of engine operation.



Oil consumption as a function of operating time during the standard break-in test.



Oil consumption as a function of engine speed



On consumption as a function of e

Conclusions

Radiotracer techniques can be applied to the study of diesel engine wear and lubrication problems extremely profitably for the development of better materials of construction, better engine design, and the establishment of optimum operating conditions. The fact that large items must be activated to high levels of radioactivity, or that large volumes of radioactive material must be used, can no longer be considered a handicap. Facilities are available in almost all countries for the irradiation of large engine parts, of which the cylinder liner is an example, and techniques for handling these materials have advanced to the point where the hazard is no longer formidable.

To develop more efficient large internal-combustion engines is the objective of many research groups in many countries and the radiotracer tool is one they should not neglect.

REFERENCES

- [1] FERRIS, S. W., U.S. Patent No. 2,315,845, 6 April 1943.
- [2] ARNOLD, W. C., STONEHOCKER, V. T., BRAUN, W. J. and SUNDERMAN, D. N., Paper 126 A, Society of Automotive Engineers Annual Meeting, January 1960.
- [3] POBERESKIN, M., SUNDERMAN, D. N. and FITHIAN, E. J., Paper 58 A 143, American Society of Mechanical Engineers, Oil and Gas Power Division Annual Meeting, November 1958.

DISCUSSION

Y. Zaslavsky (USSR) understood that it had not been possible to obtain a narrow zone with the desired activity and asked Mr. Sunderman whether he expected to be able to overcome that difficulty.

D. N. Sunderman said that preferential activation had been achieved in the preliminary irradiation, but the degree of activation in the unshielded zone had been insufficient. He hoped the difficulty could be overcome by better positioning of the liner near the reactor core.

B. E. Gordon (United States of America) pointed out that Mr. Sunderman's data might represent only mechanical or splash oil consumption and not that due to evaporation, since a non-volatile tracer had been used and it was known that oil consumption was related to viscosity and volatility.

nents were only concerned with oil lost by

D. N. Sunderman said the measurements were only concerned with oil lost by splash and combustion within the combustion chamber. The crank-case breathers had been sealed, so that there was no loss of oil by volatilization from the crank-case, though some oil might possibly have been lost through the bearings.

0. Fineman (Sweden) asked what had been done to allow for sedimentation of engine debris during oil sampling and measuring.

D. N. Sunderman replied that 2% of the total wear debris had been recovered by a coarse filter in the circulating system. A high-detergent oil had been used, and there had been no problem of sedimentation of wear debris in the engine.

J. N. Gregory (Australia) asked if gamma-spectrometry could be used in the analysis of the oils to overcome the difficulties arising from inability to obtain the desired activation profile. It might then be possible to separate the iron isotopes from the manganese isotopes.

D. N. Sunderman agreed that that could be done. However, in the present case the actual mass in the unshielded zone was so small that the ratio of Fe^{59} in the unshielded zone to that in the shielded zone was also very small and the two zones could therefore not be differentiated on the basis of measurement of Fe^{59} . For that reason, he had simply made gross gamma-measurements.

G. R. Schultze (Federal Republic of Germany) asked what was the zinc salt additive referred to by Mr. Sunderman in the second part of his paper; was it a zinc dithiophosphate? He himself had found it difficult to synthesize zinc dithiophosphates of high purity; on the other hand, purity was essential for the accuracy of the results. He wondered how Mr. Sunderman had synthesized the compound and how he had checked on its purity.

D. N. Sunderman replied that an oil company had supplied them with a phosphate from which they had synthesized a zinc phosphate ester by one of the procedures prescribed. The oil company had not informed them of the composition of the material. The only purity test that had been carried out had been a physical test—either boiling point or melting point, he did not remember which; its purpose had been to ensure that the tagged material conformed to the specifications for commercial material.

THE USE OF RADIOACTIVE TRACERS IN LUBRICATION AND WEAR RESEARCH

R. B. CAMPBELL, L. GRUNBERG, A. A. MILNE and K. H. R. WRIGHT LUBRICATION, WEAR AND MECHANICAL ENGINEERING ASPECTS OF CORROSION DIVISION, NATIONAL ENGINEERING LABORATORY, THORNTONHALL, GLASGOW UNITED KINGDOM

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

The use of radioactive tracers in lubrication and wear research. In many lubrication and wear problems, processes occurring on a very small scale have to be studied and the great sensitivity of radioactive tracer methods has been successfully applied. Several examples of such applications are cited from the work of the Lubrication and Wear Division of the National Engineering Laboratory in the United Kingdom.

The quantitative relation between metal transfer and boundary friction is studied as a function of sliding velocity, surface roughness and the presence of lubricants. In order to study the distribution of wear, cast iron plugs containing Ir^{192} are inserted in the liners of a Diesel engine and the radioactivity present in oil samples is measured. Radioactive iron and iron oxide particles are used to study their role in the wear process. The reactivity of strained metal surface is studied with the aid of C¹⁴labelled stearic acid and of S³⁵ in solution. The reaction rates of gear oil additive are being studied by passing short electric-current pulses through metal wires immersed in solutions of compounds labelled with S³⁵ and P³². The build-up of antiwear films on the surface of gear teeth is being studied as a function of lead, speed and running time.

A problem encountered in many of these applications is the conversion of the measured activity into absolute quantities of materials present in surface films or in wear debris. Calibration methods have been developed for this purpose.

Emploi des indicateurs radioactifs dans les recherches sur la lubrification et l'usure. Pour nombre de problèmes relatifs à la lubrification et à l'usure, où l'on doit étudier des processus se produisant à très petite échelle, la méthode des indicateurs radioactifs, qui présente l'avantage d'être très sensible, a donné de bons résultats. Le mémoire cite plusieurs exemples d'applications de ce genre, tirés des travaux de la Division de la lubrification et de l'usure du National Engineering Laboratory (Royaume-Uni).

La relation quantitative entre le transfert de métal et la friction de deux surfaces est étudiée en fonction de la vitesse de déplacement, de la rugosité des surfaces en contact et de la présence de lubrifiants. Pour étudier la répartition de l'usure, on insère des chevilles de fonte contenant de l'Ir¹⁹² dans les chemises d'un moteur diesel et l'on prélève des échantillons d'huile dont on mesure la radioactivité. On utilise des particules radioactives de fer et d'oxyde de fer pour étudier leur rôle dans le processus d'usure. La réactibilité de surfaces métalliques qui ont travaillé est étudiée à l'aide d'acide stéarique marqué au C¹⁴ et de S³⁵ en solution. La vitesse de réaction des produits ajoutés à l'huile d'engrenages est étudiée au moyen de courtes impulsions électriques que l'on envoie dans des fils métalliques immergés dans des solutions de composés marqués au S³⁵ et au P³². La constitution de pellicules retardant l'usure à la surface des dents d'engrenages est étudiée en fonction de la pression de friction, de la vitesse et du temps de fonctionnement.

Un problème commun à nombre de ces applications est celui de la conversion de l'activité mesurée en quantités absolues de matières présentes dans les pellicules de surface ou dans les déchets résultant de l'usure. Des méthodes de calibrage ont été mises au point à cette fin. Использование меченых атомов при исследовании вопросов смазки и износа. Во многих проблемах смазки и износа следует изучать процессы, встречающиеся в очень малых масштабах. При этом успешно использовалась большая чувствительность индикаторных методов. Некоторые примеры подобного использования этих методов даются из работы отдела смазки и амортизации Национальной технической лаборатории Великобритании.

Количественное соотношение между металлической передачей и поверхностью трения изучается как функция скорости проскальзывания неровности поверхности и наличия смазочных материалов. Для того, чтобы проанализировать распределение износа, чугунные пробки, содержащие иридий-192, вставляются в прокладки дизеля. Радиоактивность, имеющаяся во взятых образцах масла, замеряется. Радиоактивное железо и частицы окиси железа используются для изучения их роли в процессе износа. Реактивность поверхности закаленных металлов изучалась с помощью меченной углеродом-14 стеариновой кислоты и раствора серы-35. Скорость реакции в примеси масла для шестерен анализировалась путем пропускания коротких импульсов электротока по металлическим проводам, опущенным в растворы соединений, меченных серой-35 и фосфором-32. Создание стойких к истиранию пленок на поверхности зубьев шестеренок изучалось как функция нагрузки, скорости и времени работы.

Вопрос, встречающийся во многих из видов этого применения, состоит в превращении измеряемой активности в абсолютные количества материалов, присутствующих на поверхности пленок или в продуктах износа. Для этой же цели использовались методы калибрования.

Utilización de los indicadores radiactivos en los estudios sobre la lubricación y el desgaste. La solución de muchos de los problemas de lubricación y desgaste requiere el estudio de procesos que ocurren en escala muy pequeña a los que pueden aplicarse con éxito métodos de gran sensibilidad basados en el empleo de indicadores radiactivos. Los autores citan varios ejemplos de estas aplicaciones, realizadas en la Lubrication and Wear Division del National Engineering Laboratory (Reino Unido).

La memoria estudia la relación cuantitativa entre la transferencia de metal y la fricción en las capas límite, en función de la velocidad de deslizamiento, de la rugosidad de la superficie y de la presencia de lubricantes. A fin de estudiar la distribución del desgaste, se insertan en las camisas de un motor diesel varillas de fundición que contienen iridio-192, y se mide la radiactividad de las muestras de aceite. Se utilizan partículas radiactivas de hierro y de óxido de hierro para estudiar su influencia en los procesos de desgaste. Empleando ácido esteárico marcado con carbono-14 y azufre-35 en solución, se investiga la reactividad de las superficies del metal sometido a tensiones. Por otra parte, se está estudiando la velocidad de reacción de los aditivos lubricantes de engranajes haciendo pasar impulsos breves de corriente eléctrica a través de hilos metálicos sumergidos en soluciones de compuestos marcados con azufre-35 y fósforo-32. Se investiga la formación de películas antidesgaste en la superficie de los dientes de los engranajes en función de la carga, de la velocidad y del tiempo de funcionamiento.

En muchas de estas aplicaciones se tropieza con la dificultad de tener que calcular las cantidades absolutas de materiales presentes en las películas que se forman en la superficie, o en las partículas originadas por el desgaste, a partir de la actividad medida. Con tal objeto se han elaborado métodos de calibración.

1. Introduction

Research into lubrication and wear has benefited greatly from the use of radioactive tracer techniques. The reason for this can be appreciated if one considers that changes on lubricated and wearing surfaces may become manifest only after long periods of time, and that the incipient stage of the failure of

THE USE OF RADIOACTIVE TRACERS IN LUBRICATION AND WEAR RESEARCH 357

components occurs on a minute scale. For instance, if measurements of wear are to be carried out by other means, prolonged periods of running are required before sufficient wear debris is available for the purpose. The making of one component of a lubricated mechanism radioactive enables wear to be measured within a fairly short time, by determining the amount of radioactivity which appears in the circulating lubricant. Under certain circumstances, wear is associated with the transfer of metal from one component to another and the amount of metal transfer which takes place during a single sliding process can be very small. If one of the rubbing surfaces is made radioactive, then the amount of metal particles transferred can be determined accurately and their distribution over the inactive surface studied.

In general, wear and metal transfer should be avoided by designing mechanisms to operate in such a way that appreciable oil films are maintained between the surfaces in relative motion. When this is not feasible, precautions must be taken to reduce the amount of wear and metal transfer as much as possible. This is sometimes done by adding to the lubricating oil chemical agents such as fatty acids and compounds of sulphur, chlorine or phosphorus, either separately or in combination. These compounds form films on the rubbing surfaces, which either lower the friction or provide protection against wear. Fatty acids lower the friction and are referred to as "boundary lubricants", whilst sulphur, chlorine . and phosphorus compounds prevent severe damage under high loads by providing "extreme pressure" lubrication. The mechanism by which these "additives" act is not fully understood and is the subject of intensive research, in which the use of radioactive tracers plays an important role. The appropriate element, in radioactive form, is incorporated in the additives and the radioactivity acquired by the metal surfaces is used to detect chemical reaction and to determine the thickness of any surface films which may form. Another problem, which is readily investigated with the aid of radioactive tracers, is the effect of the physical state of the metal surface on its reactivity towards the additives.

The present paper illustrates the application of radioactive tracer techniques in lubrication and wear research, using examples drawn from the work carried out by the National Engineering Laboratory (N.E.L.) in the United Kingdom.

2. Measurement of engine wear

Wear measurements with radioactive piston rings have received widespread publicity. These experiments have been designed principally to study the relative performance of different lubricants. No attempt seems to have been made to measure the wear distribution over a cylinder liner or to use radioactive tracers to obtain absolute rather than relative wear rates. In order to measure the wear distribution, a technique has been developed at the N.E.L., in which radioactive plugs are inserted at specified points within the liners of Petter A.V. 1. Diesel engines. Twenty points are envisaged, namely at the thrust, front, anti-thrust and rear positions and at five levels down the length of the liners. To increase the sensitivity of the method, a small amount of iridium (0.03%) was present in the cast iron. The addition of the iridium had no appreciable effect on the mechanical properties of the iron, but it has a pronounced effect on the gamma activity which can be produced by neutron irradiation. As the iridium is in solid solution in the ferrite of the cast iron, the iridium content of the debris should bear a direct relationship to the amount of iron worn away. In preliminary tests, each of 110 h duration, oil samples were taken from the engine every day and the samples centrifuged and subsequently examined for activity when the test had been completed. The results of one of these tests are given in Fig. 1.



Wear of a radioactive insert in a Diesel-engine cylinder liner.

Counting standards are normally prepared in the N.E.L. by dissolving a small portion of the irradiated test material and examining the activity of a small fraction of the solution (see a later section). However, this procedure could not be applied to cast iron containing iridium, as extreme difficulty was experienced in getting the iridium into solution. The use of a small, solid sample of cast iron as a calibration standard was not considered very satisfactory, as the smallest practical size which could be used, 10^{-1} g, was very much greater than the expected amount of cast-iron debris in a typical oil sample. This rather large difference might be expected to introduce considerable errors into the measurement owing to difference in counting levels, shielding effects, etc. An alternative method, which showed promise, was to make up synthetic standards by depositing the correct proportions of solutions of chromium, iridium and iron salts upon a piece of anodized pure-aluminium foil. The deposit was then irradiated along with the plug. To prevent the deposit becoming detached from the anodic layer when irradiated in the pile, it has been found advantageous to cover the layer with a film of aluminium evaporated in vacuo. Some difficulty has arisen with very small standards in that the aluminium support itself seems to contain a minute trace of iridium. This can be overcome by using a much thinner aluminium support.

As the preliminary tests have proved fairly satisfactory, future experiments will be made to establish the wear distribution over the cylinder liner using several plugs containing different tracer elements. By recording the gamma-ray spectrum with the aid of scintillation-counting equipment, several tracers could be used simultaneously in the same experiment.

3. The role of oxide and metal debris in the wear process

The role played by oxide films and loose oxide debris in wear processes is far from clear. In many processes, where wear is accompanied by appreciable oxidation, it may well be that after a short time much of the subsequent damage is caused by oxide debris. In other wear processes, abrasion and embedding

THE USE OF RADIOACTIVE TRACERS IN LUBRICATION AND WEAR RESEARCH 359

by oxide debris takes place, in addition to the intermetallic contact and welding consequent upon breakdown of oxide layers. An attempt has been made to study the action of oxide debris by introducing powdered iron oxides containing radioactive iron between two rubbing surfaces of Armco iron in the presence of liquid paraffin. For comparison purposes, some experiments were made in which metal debris was introduced in the form of radioactive iron powder. Autoradiographic techniques were used to follow the behaviour of the particles, after their introduction into the system.



Fig. 2

Autoradiographs from a rubbing surface of Armic iron when (a) αFe_2O_3 , (b) Fe_3O_4 , (c) powdered iron was introduced into the lubricant in radioactive form.

Fig. 2 (a, b, c) shows autoradiographs, taken from the rubbing surface of the upper specimen, after tests in which $\alpha \operatorname{Fe}_2 O_3$, $\operatorname{Fe}_3 O_4$ and iron respectively were added to the lubricant. These particular tests were stopped when the coefficient of friction rose to a high value. In the case of $\operatorname{Fe}_3 O_4$ the test ran for 30 min, producing 29 mg of wear; in the case of $\alpha \operatorname{Fe}_2 O_3$ the running time was 13 min, producing 119 mg of wear; and in the case of the powdered iron the running time was 5 min, producing 130 mg of wear. Before taking the autoradiographs, the rings were washed in petroleum ether and the rubbing surfaces lightly brushed to remove any really loose debris. The tests were stopped in

an attempt to obtain a record of surface condition just after the onset of the first period of severe wear.

The results obtained indicated that the addition of all the types of particle had an adverse effect on wear, decreasing in the order Fe, α Fe₂O₃, Fe₃O₄. The process which gave rise to high wear in the presence of the iron powder was undoubtedly metal-to-metal contact and welding associated with the occurrence of high friction. This phenomenon appeared to be characterized by autoradiographs as in Fig. 2 (c), which shows black points uniformly distributed over the bearing area. The Fe₃ O₄ which was of similar particle-size to the iron, gave rise to autoradiographs which showed grooving, rather than a uniform distribution of blackening. For example, Fig 2 (b) shows evidence of grooving and the occurrence of point sources in the grooves. Whilst the presence of the oxide particles tended to prevent metal-to-metal contact and possibly to fill in surface irregularities, it eventually caused ploughing of the surface of the softer iron. It may be significant that with $Fe_3 O_4$ the high friction tended to occur later than with other powders. Fig. 2 (a) shows an autoradiograph obtained after a test with α Fe₂O₃ and reveals a distribution of blackening similar to, but less intense than, that in Fig. 2 (c), which was obtained in an experiment with iron powder. This suggests that most of the wear in the presence of the α Fe₂ O₃ resulted from metal-to-metal contact with local embedding of small amounts of radioactive oxide. The particle size of the α Fe₂O₃ used was about one tenth that of both the iron and the Fe₃ O₄ and was of the same order as the surface roughness of the bearing surfaces.

4. The measurement of metal transfer

Radioactive techniques for measuring small amounts of metal transfer between rubbing surfaces are particularly valuable, since it is now generally accepted that the measurement of friction alone gives an incomplete picture of the processes occurring in the contact zone. Whenever possible, friction measurements should be supplemented by detailed and simultaneous studies of surface damage and metal transfer.

At the N.E.L., it has been found that the type of boundary-friction machine which uses a small hemispherical contact loaded against a flat specimen lends itself readily to experiments with radioactive materials. The hemispherical specimens can be made small enough to be easily activated in an atomic pile. The problems investigated were the effect of sliding velocity and of surface roughness on friction and metal transfer under conditions of boundary lubrication. In particular, it was desired to ascertain to what extent a quantitative and accurate measurement of the instantaneous values of friction and wear would assist in elucidating the phenomena in the contact zone.

The flat specimens were made from steel and were finished to varying degrees of surface roughness. Lubricants at the extreme levels of effectiveness in boundary lubrication were used, namely liquid paraffin and oleic acid. The small hemispherical specimens were machined from high-purity copper, brass or zinc, and the rubbing surface polished with alumina powder. After decreasing, the small specimens were sent to Harwell to be activated.

After a sliding experiment, the flat specimen carrying the friction tracks was exposed to X-ray film to produce an autoradiograph of the transferred material. This method of detecting the transfer is particularly suitable when

THE USE OF RADIOACTIVE TRACERS IN LUBRICATION AND WEAR RESEARCH 361

a soft hemispherical specimen is slid on a harder flat specimen. The amount and distribution of the wear particles adhering to the flat surface were determined with a fair degree of accuracy from the blackening they produced, since the absence of a track groove on the flat surface led to increased definition in the autoradiographs. An identical advantage of using a soft material for the continuously wearing contact was that it avoided large scale pick-up of metal from the hard surface. When heavy transfer occurred, fine-grained films such as Kodak Crystallex or Ilford Industrial C provided excellent autoradiographs of good definition after a few hours exposure. When transfer was small, a faster film such as Ilford Industrial G was used. The films were developed according to a standard procedure to facilitate comparison of the results obtained from different experiments.

The method used for measuring metal transfer has advantages over direct counting methods in convenience and in the range and variety of information obtained. In favourable cases, down to 10^{-12} g of active material was detected and a permanent record obtained of the detailed distribution of transferred material. The effect of sliding velocity on transfer under conditions of boundary lubrication is illustrated by the autoradiograph shown in Fig. 3. The short tracks



Fig. 3

Autoradiograph from sliding tracks containing transferred radioactive metal.

correspond to a sliding vel. of 0.001 cm/s and the three long tracks furthest from the shortest tracks correspond to a sliding vel. of 0.3 cm/s. The tracks between these two groups correspond to intermediate sliding velocities. The decrease in optical density, and hence in metal transfer, which occurs with increase of sliding velocity, can be clearly seen. A comparison of autoradiographs obtained from different flat specimens showed the effect to be most marked when the surface roughness was of the order of 0.5 μ m. When the surface roughness was about 0.02 μ m, the metal transfer was reduced by a factor of between 1000 and 10000.

Whilst counting methods are comparable to autoradiographic techniques where high quantitative accuracy in detecting radioactive material is required, they cannot be used to determine with a sufficient degree of resolution how material is distributed over a surface. A method using autoradiographic techniques, whereby an accurate quantitative estimate of transfer was obtained, will now be described: — A small cylinder, cut from the same piece of metal as the hemispherical specimen used in the friction experiments and weighing about 0.1 g, was activated in the pile at the same time as the test specimen. After activation, the small cylinder was dissolved in nitric acid and various dilutions of the solution thus obtained were prepared. Drops containing known amounts of radioactive copper were then deposited on a steel "calibration" specimen, which was similar in surface finish to that to be used in the friction experiment. After drying, this calibration specimen was exposed for the same time and to the same sheet of X-ray film as the flat specimen from the friction experiment. The autoradiographs thus showed records of the tracks from the friction experiment and of the calibration spots, on which accurate measurements of optical density were made. The amount of copper deposited in the friction tracks could then be determined by interpolating from the figures for blackening produced by the calibration spots.

For every friction track, the curves of coefficient of friction against distance and of metal transfer against distance were then combined with a suitable enlargement of the appropriate autoradiograph. Fig. 4 shows an example of such records.



Combination of friction records, records of metal transfer and autoradiographs from the sliding tracks.

Ultimately, a new model for the nature of the metal-to-metal interactions in the contact zone was postulated, a direct consequence of the accurate quantitative data obtained from the autoradiographs [1]. The effects of surface roughness and sliding velocity in the boundary-lubrication process were established. Rough surfaces caused considerable metal transfer, which could not be completely avoided even by use of a "good" boundary-lubricant. When metallic friction formed a significant proportion of the total friction, as evidenced by the appreciable transfer, friction decreased with increase of sliding velocity. The work-hardening properties of the copper specimens were manifest in periodic fluctuations in friction and transfer. This phenomenon was brought out by combining friction records with the autoradiographs from the appropriate friction tracks. A detailed

THE USE OF RADIOACTIVE TRACERS IN LUBRICATION AND WEAR RESEARCH 363

comparison of the instantaneous values of friction and transfer was thus possible. An account of the use of radioactive specimens on a boundary-friction machine has been described previously [2].

5. The build-up of "extreme pressure" films on hypoid gears

In a series of tests, hypoid gears were lubricated with an SAE. 90 base oil containing radioactive sulphur, and the variation in the activity on the teeth was studied with regard to the effect of running time and load. The only precautions necessitated by using the radioactive oil consisted of allowing the gear-rig to cool before measuring the radioactivity (thus avoiding inhalation of harmful vapours), of cleanliness and of occasional monitoring of the apparatus. When the radioactivity on the teeth was to be measured in situ, a selected tooth on the gear was brought above the level of the oil in the casing and the surface was wiped with benzene. Cardboard shields were placed in position to cut out unwanted radiation from adjacent teeth. The radioactivity, on both the drive and the coast surfaces, was then measured using a mica-windowed G-M tube (window thickness 2 mg/cm²). In some tests the distribution of radioactivity on the surfaces of the tooth was studied by taking autoradiographs. A mould of the appropriate part of the surface was used to sandwich the film close to the tooth. The depth of the radioactive surface-film on the tooth was estimated, by exposing a calibration specimen to a similar X-ray film for the same length of time as the tooth had been exposed. The calibration specimen was obtained by laying down on a steel surface a series of spots of sulphide of varying depths. By interpolating the curve of optical density derived from the calibration specimen, the film thickness on the gear tooth could be estimated.



Variation of radioactivity on gear-teeth with load when a radioactive additive was used in the lubricant.

Fig. 5 shows the results of the tests. The radioactivity, on both the drive and coast faces, increased with increasing load. At every stage, the activity on the coast side was about half that on the drive side. With prolonged running at the maximum load (Fig. 6), the activity on both faces continued to increase at first and appeared to decline towards the completion of the test period. Autoradiographs, taken from the drive and coast sides of a selected tooth after the completion of the tests, are shown in Fig. 7(a) and (b). The pattern of activity on the drive side conforms closely to burnished areas often observed on gears. The average

R. B. CAMPBELL et al.

thickness of the film on the drive side of the tooth was about 500 Å and that on the coast side about half that. In relation to the values of film thickness measured in this work, it should be noted that full reduction of friction by thin films of metal sulphides was obtained with film thicknesses above 1500 Å [3].



Fig. 6





Fig. 7a Autoradiograph from the drive side of a gear tooth when a radioactive additive was used in the lubricant.



Fig. 7b Autoradiograph from the coast side of a gear tooth when a radioactive additive was used in the lubricant.

THE USE OF RADIOACTIVE TRACERS IN LUBRICATION AND WEAR RESEARCH 365

6. The role of lead soaps in improving the efficiency of sulphur additives

Improved extreme-pressure lubrication is often obtained if sulphur and sulphur compounds are used in association with lead soaps. An investigation was made of the frictional behaviour of liquid paraffin containing dissolved sulphur in a radioactive form, with or without the addition of varying quantities of lead naphthenate. The experiments were carried out on a crossed-cylinder machine in which one steel cylinder was loaded against another rotating cylinder. The latter dipped into a tray which held the lubricant. Various concentrations of S^{35} and of lead naphthenate were used in the experiments. Loading conditions were sufficiently severe to prevent the formation of hydrodynamic films and lubrication was essentially of the $\frac{1}{2}$ "extreme pressure" type. After carrying out such experiments, the non-rotating cylinder was washed and exposed to X-ray film. Measurements of the thickness of the sulphide films which formed were obtained by simultaneously producing autoradiographs of "calibration" spots containing known amounts of sulphur.



Fig. 8a

Autoradiograph from a sliding track after using paraffin containing S³⁵ as a lubricant.

Fig. 8b

Autoradiograph from a sliding track after using paraffin containing $S^{35} + 10\%$ lead naphthenate as a lubricant.

Fig. 8 (a) shows an autoradiograph of the track on a cylinder when liquid paraffin containing 0.5 wt. % S^{35} was used as a lubricant. Fig. 8 (b) shows the result of a similar experiment in which the lubricant also contained 10 wt. % of lead naphthenatee. In the latter instance the track was narrower and there was less indication of wear. The lower optical density in the autoradiograph from the experiment with lead naphthenate suggests that less frictional heating occurred and that sulphur reacted with the metal surface to a smaller extent.

7. Kinetics of the formation of protective extreme pressure-films

The chemical reaction between the additives in hypoid gear oils and the surface of the gears occurs mainly during temperature flashes of short duration, in which temperatures up to 700° C can be reached momentarily. The kinetics of the reaction is of obvious technological interest, but previous investigations of the reaction have been carried out at temperatures up to only 200 or 300° C [4]. Some experiments at the N.E.L. have made use of a method whereby a metal wire was heated in oil to a high temperature for short periods of time in such a way that the bulk oil remained relatively cool. The rate at which an additive reacted and the extent of the reaction were studied at various pulse temperatures. The effect of other additivies and of preformed films was also determined. As described in another paper to this Conference [5], pulses of electric current lasting 4 ms, followed by a rest period of 40 ms, were used to heat a wire immersed in oil, containing the additives in radioactive or inactive form.

Elemental sulphur and dibenzyl disulphide both containing radioactive S³⁵ were used in the experiments. The radioactivity which formed on the wire was measured.

The experiments indicated that during the first few pulses a considerable thickness of sulphide formed on the surface. Further growth of the surface film was controlled by a diffusion mechanism. The presence of preformed surface films or of other additives on the oil slowed down the initial, fast reaction.

8. The chemical reactivity of deformed metal surfaces

The physical state of the metal surfaces and the presence or absence of oxide films have generally been considered important when fatty acids are used as boundary lubricants. To examine this further, the take-up of a fatty acid, such as stearic acid, on aluminium surfaces was studied whilst the surface was being deformed by extension. It was thought possible to detect the effect of the freshly exposed metal of the emergent slip-planes on the take-up of the acid, if a sufficiently sensitive technique was used.

Experiments were made with pure annealed aluminium specimens which were electropolished and, finally, lightly etched with a 4% solution of HF. During the extension, the surfaces were flooded with a solution of radio-stearic acid in benzene. The concentrations of stearic acid used were about 2×10^{-5} g/ml and 2×10^{-4} g/ml, the high concentration being used in the later experiments in an attempt to increase the sensitivity. After the specimen had been extended a predetermined amount, the solution was allowed to remain on the specimen for a total period of 20 min and was then drained away. The specimen was washed in benzene and finally dried with filter paper, the process being repeated until a constant counting-rate was obtained. The electropolished region was then counted using a mica-windowed G-M counter (window thickness 2 mg/cm²).

The results are shown graphically in Fig. 9. The percentage coverage has been based upon a close-packed cross-section of 20 Å² for stearic acid. Two features of interest are apparent. Firstly, the slopes of the three lines are almost identical



Fig. 9

Take-up of stearic acid containing C14 on an aluminium surface during extension.

THE USE OF RADIOACTIVE TRACERS IN LUBRICATION AND WEAR RESEARCH 367

and equal to 0.1% coverage per unit extension and, secondly, the take-up at zero-extension is large and approximately proportional to the concentration of fatty acid. The relation between the coverage, θ , the concentration, c, and the extension, e, is approximately $\theta = ac + be$, where a and b are constants. The increase in the take-up with extension is rather small and would seem to suggest that a close-packed monolayer of stearic acid is not adsorbed on the exposed fresh metal of the slip-planes, since the calculated cross-section was ≥ 200 Å². The experiment made with the high concentration of fatty acid showed that about 20% of the oxide film on the aluminium surface was covered even before extension, corresponding to a cross-section of 1000 Å². With the low concentration of acid, the apparent cross-section was about 1000 Å^2 . Although the coverage was low, the fatty radicals, present either as soap or as acid, were firmly keyed to the surface and did not desorb readily, since after one or two washings the counting-rate was constant and unaffected by further washing. The low coverage observed throws some doubt on the generally accepted theories on the action of fatty acids in boundary lubrication, which assume a complete coverage of the surface.

ACKNOWLEDGEMENT

The present work was carried out as part of the research programme of the National Engineering Laboratory of the Department of Scientific and Industrial Research and is published by permission of the Director.

REFERENCES

- [1] GRUNBERG, L. and CAMPBELL, R. B., Proc. Conf. Lubr. & Wear, Instn.
- Oxford Univ. Press (1950).
- [4] ELLIOT, J. S., HITCHCOCK, N. E. F. and EDWARDS, E. D., J. Inst. Pet., 45 (1959) 219.
- [5] GRUNBERG, L. and CAMPBELL, R. B., "Study of Reactions of Metals with Sulphur and Phosphorus Compounds by Pulsed Temperatures", These proceedings, p. 240.

DISCUSSION

W. J. Arrol (United Kingdom) said that it appeared from the paper that the build-up of a so-called extreme-pressure film had been measured solely on the basis of sulphur activity on the surface. It was well known, in the case of the Sulph-Inuz treatment for sulphidizing surfaces, that in subsequent rubbing operations the sulphur penetrated well below the surface. He asked if Mr. Grunberg had sectioned any gear teeth or made autoradiographic measurements on sulphur penetration below the surface, or did he (Mr. Grunberg) consider that the external measurement of sulphur activity gave a true picture of surface layer build-up.

L. Grunberg said he had not used autoradiography for measuring sections of gears that had reacted with sulphur. Penetration in depth occurred mainly in the grain boundaries and should not affect the lubricating properties of the surface film. He did not think that the consideration of inter-granular penetration could alter his opinions about the phenomena observed.

R. E. Pegg (United Kingdom) asked how much iridium could be present in the liner insert without upsetting the mechanical properties of the iron. A figure of 0.1% had been suggested to him, and that amount of iridium would, of course, considerably enhance the sensitivity of Mr. Grunberg's measurements. He also asked if Mr. Grunberg had experimental evidence to show that the iridium in fact wore at the same rate as the iron. Under certain conditions, and with certain lubricating oil additives, it was possible to obtain preferential wear of an element, so that one had to be extremely careful in calibrating. Referring to the results given in Fig. 1 of Mr. Grunberg's paper, he (Mr. Pegg) asked what was the relation between counts/s and weight of insert.

L. Grunberg said that he knew of a case where a concentration of 0.1% had been used, but the engineers concerned had not been satisfied, as they could not tolerate any alteration in the mechanical and metallurgical properties of their materials. A concentration of iridium greater than 0.03% should not be used, in order to avoid any risk of mechanical or metallurgical changes in the cast iron. With a concentration of 0.03% it was thought that the iridium existed in solid solution in the ferrite phase and should wear at the same rate as the ferrite phase, but X-ray probe analysis was being used to study the distribution of iridium in cast iron. As indicated in the paper, he had used standards which enabled wear to be expressed in terms of weight loss. Gamma-ray spectrometry was employed for determining the simultaneous presence of several isotopes.

Y. Zaslavsky (USSR), referring to the paper presented by Mr. Grunberg, wished to mention the results of some work on lubricants that had been carried out at Leningrad. A comparison had been made using radioactive and non-radioactive additives. It had been found in wear tests that, at low speeds, wear might be increased although abrasion was decreased.

B. E. Gordon (United States of America), also referring to the paper by Mr. Grunberg, said that the last slide shown in connection with that paper showed, after 10-20 min, only 10-20% of a monolayer of stearic acid on aluminium. Published data, including those of his own associates, showed 50% coverage in about min, after which the rate decreased, so that hours were required for the full monolayer. That was to be expected since, with increasing coverage, there was a decreasing probability that a stearic acid molecule would find a vacant site on the solid surface.

It might be suggested therefore that a plot of coverage against time would yield more meaningful data, even, perhaps, at different extension values.

L. Grunberg said he also had been surprised at the results. There was no doubt, however, that, in 10 min, one only got a 25% coverage at most. Surface preparation had a great effect on absorption.

РАДИОИНДИКАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Ю. С. ЗАСЛАВСКИЙ, Г. И. ШОР Союз Советских Социалистических Республик

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Methods of investigating the operative properties of lubricating oils with radioactive tracers. A tracer method was devised for investigating electrokinetic processes and sedimentation in oils with additives containing labelled carbon black. It employs beta-counters acting both as radiation detectors and electrodes; these create an electric field, so that the displacement rate of the labelled carbon black in oils containing additives, under the influence of the electric and gravitational fields, can be recorded automatically. The method is suitable for investigating different dispersion systems with a labelled dispersal phase.

The authors define precisely the essential difference between the requirements for the chemical compounds respectively constituting anti-corrosive and anti-friction additives. That difference is the basis of a complex method of investigating multi-component additives having a high anti-friction efficiency but no corrosive action. The method employs radiometric determination of the corrosive effect of oils containing anti-friction additives during interaction with radioactive copper, selection of the most corrosive anti-friction components, choice of effective anticorrosive components to go with these, and determination with the 4-ball 'apparatus of the anti-friction efficiency of the mixture so chosen.

The paper describes the results of measurement of the absorption and scattering of the beta radiation from different radioisotopes in sedimentary layers of varnish and scale. Methods were devised for investigating the cleansing properties of motor oils containing additives when used in laboratory equipment and propulsion units.

Laboratory investigation with radioactive tracers of the neutralizing properties of additives mixed with motor oil was used for determining the elimination of these properties when different constituents of additives were mixed in. The results of the laboratory investigations are compared with the data from engine tests.

Recherche sur l'efficacité des huiles de graissage au moyen des indicateurs radioactifs. On a élaboré une méthode permettant de suivre, au moyen d'indicateurs radioactifs, les processus électrocinétiques et la sédimentation dans les huiles additionnées de produits contenant du carbon black marqué. On se sert de compteurs bêta utilisés simultanément comme détecteurs de rayonnements et comme électrodes créant un champ électrique, ce qui permet d'enregistrer automatiquement la vitesse de déplacement du carbon black marqué dans les huiles, sous l'action du champ électrique et du champ de gravitation. Cette méthode convient pour l'étude de divers systèmes de dispersion où l'une des phases de dispersion est marquée.

Le mémoire donne une définition précise de la différence fondamentale qui existe dans les conditions auxquelles doivent répondre ²les divers composés chimiques constituant les produits anticorrosifs et les produits antifriction qu'on ajoute aux huiles. Cette différence est à la base d'une méthode complexe utilisée pour l'étude des additifs mixtes qui présentent une grande efficacité comme produits antifriction sans avoir d'action corrosive. La méthode est fondée à la fois sur la détermination radiométrique de l'effet corrosif des huiles contenant des produits antifriction, par interaction avec du cuivre radioactif, sur le choix des composants antifriction les plus corrosifs, sur le choix des composants anticorrosifs efficaces à employer avec ces derniers et sur l'évaluation, au moyen de l'appareil à quatre billes, de l'efficacité antifriction des composants ainsi choisis.

Les auteurs indiquent les résultats qu'ils ont obtenus en mesurant l'absorption et la dispersion des rayonnements bêta de différents radioisotopes dans les dépôts de vernis et d'huiles brûlées. Ils ont mis au point diverses méthodes qui permettent d'évaluer le degré de détergence des huiles pour moteurs contenant des additifs, et ce tant dans les appareils de laboratoire que dans les moteurs eux-mêmes.

Des recherches ont été faites en laboratoire, au moyen d'indicateurs radioactifs, sur les propriétés neutralisantes des produits qu'on ajoute aux huiles pour moteurs, en vue de déterminer dans quelle mesure ces propriétés disparaissent lorsqu'on ajoute divers éléments constitutifs des produits d'addition. Les résultats de ces études de laboratoire sont comparés aux données obtenues à l'occasion de tests effectués sur des moteurs.

Радиоиндикаторные методы исследования эксплуатационных свойств смазочных масел. Разработан радиоиндикаторный метод исследования электрокинетических процессов и седиментации в маслах с присадками, в которые вводилась меченая сажа. Метод основан на использовании бета-счетчиков одновременно в качестве детекторов радиоактивного излучения и электродов, создающих электрическое поле, что позволило автоматически регистрировать скорость перемещения меченой сажи в маслах с присадками под действием электрического и гравитационного полей. Метод пригоден для исследования различных дисперсных систем с меченой дисперсной фазой.

Дано четкое определение принципиального различия в требованиях, предъявляемых к химическим соединениям при создании антикоррозионных и противозадирных присадок к маслам. На этой основе разработан комплексный метод исследования многокомпонентных противозадирных присадок, обладающих высокой противозадирной эффективностью при отсутствии корродирующего действия. Метод основан на радиометрическом определении коррозийной агрессивности масел с противозадирными присадками при взаимодействии их с радиоактивной медью, выборе наиболее коррозийно-агрессивных противозадирных компонентов, подборе к ним эффективных антикоррозионных компонентов и определении противозадирной эффективности подобранных композиций на четырехшариковом аппарате.

Приведены результаты измерения поглощения и рассеяния бетаизлучения различных радиоактивных изотопов в слоях отложений лаков и нагаров. Разработаны методы исследования моющих свойств моторных масел с присадками как на лабораторных приборах, так, и на двигателях.

С помощью лабораторного радиоиндикаторного метода исследования нейтрализующих свойств присадок к моторным маслам установлен эффект подавления этих свойств при смешении различных компонентов присадок. Проведено сопоставление результатов лабораторных исследований с данными моторных испытаний.

Investigación sobre la eficacia de los aceites lubricantes con ayuda de indicadores radiactivos. Los autores han ideado un método para estudiar con indicadores radiactivos los procesos electrocinéticos y la sedimentación en los lubricantes con aditivos que contienen negro de humo marcado. Este método emplea contadores beta, que se utilizan simultáneamente como detectores de radiaciones y como electrodos; el campo eléctrico que éstos crean permite registrar automáticamente en el lubricante la velocidad de desplazamiento del negro de humo bajo la acción de los campos eléctrico y gravitatorio. Este método sirve para el estudio de varios sistemas de dispersión en los que una de las fases dispersas está marcada.

Los autores definen exactamente la diferencia esencial entre las condiciones que deben reunir los compuestos químicos que se emplean como anticorrosivos y los que se emplean como aditivos de antifricción. Sobre esta base han preparado un complicado método para el estudio de aditivos múltiples de elevado poder de antifricción y no corrosivos. El método está basado en la determinación radiométrica del efecto corrosivo de los lubricantes que contienen productos de antifricción al reaccionar con cobre radiactivo, la selección de aditivos de antifricción dotados de la máxima capacidad corrosiva, la elección de elementos anticorrosivos compatibles con los anteriores, y la determinación del poder de antifricción de la mezcla así obtenida, en el aparato de cuatro bolas.

La memoria describe los resultados obtenidos al medir la absorción y la dispersión de las radiaciones beta de distintos radioisótopos en los barnices y óxidos sedimentados. Los autores han ideado métodos para estudiar las propiedades detergentes de los lubricantes que contienen aditivos, cuando se usan en aparatos de laboratorio o en los propios motores.

Empleando indicadores radiactivos, los autores han estudiado en el laboratorio las propiedades de neutralización de aditivos mezclados a los lubricantes, y han determinado la desaparición de estas propiedades cuando se añaden componentes determinados. Comparan los resultados obtenidos en el laboratorio con los datos facilitados por las investigaciones efectuadas en los motores.

Создание высококачественных масел с присадками для современных двигателей, машин и механизмов во многом зависит от наличия эффективных лабораторных методов исследования и оценки их эксплуатационных свойств. Высокая чувствительность метода радиоактивных индикаторов позволила разработать краткосрочные лабораторные способы исследования эксплуатационных свойств масел с присадками, отражающие механизм действия присадок.

1. Радиоиндикаторный метод исследования диспергирующих свойств масел с присадками

Механизм действия моющих присадок к маслам для современных форсированных двигателей внутреннего сгорания изучен недостаточно. В частности, мало изучен механизм действия так называемых диспергирующих присадок, повышающих способность масел удерживать в коллоидном состоянии нерастворимые продукты окисления масла и сгорания топлива [1]. Существующие лабораторные (и, тем более, моторные) методы оценки моющих свойств масел с такими присадками не позволяют с достаточной полнотой установить механизм их действия. Работы, опубликованные в последние годы [2—4], в которых авторы стремились изучать связь диспергирующего действия присадок с электрокинетическими процессами, позволили получить новые интересные данные о действии рассматриваемых присадок.

Разработан радиоиндикаторный метод изучения электрокинетических процессов, связанных с механизмом действия многих диспергирующих присадок к моторным маслам. Особенностью разработанного метода является использование счетчиков радиоактивного излучения одновременно в качестве электродов для создания электрического поля и для регистрации перемещения меченой дисперсной фазы.

Сажа, моделировавшая дисперсную фазу — продукты окисления масла и сгорания топлива, — метилась радиоактивным изотопом Tl²⁰⁴. Этот изотоп был выбран в связи с тем, что он имеет достаточно большой период полураспада — 3,5 года и обладает только бета-излучением с энергией 0,76 Мэв. Последнее обеспечивает возможность с большой эффективностью регистрировать появление меченых частиц в заданной узкой зоне. Активация сажи

 TI^{204} производилась смачиванием навески сажи в растворе хлористого таллия (активностью 1–2 мк) с последующей промывкой дистиллированной водой и просушиванием. Высушенная радиоактивная сажа вводилась в 50 г исследуемого базового масла для получения индикаторной дисперсной системы. При проведении каждого опыта в изучавшийся образец масла с присадкой вводился 1 см³ индикаторной дисперсной системы. Исследования проводились на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1.



Рис. 1

Экспериментальная установка для радиоиндикаторных исследований электрокинетических процессов и седиментации в дисперсных системах

Стеклянный цилиндр диаметром 38 мм, высотой 120 мм, имел дно из латунной фольги толщиной 0.05 мм. Снизу к дну был прижат торцовый бета-счетчик. Второй счетчик, на торцевую поверхность которого была наклеена такая же латунная фольга, погружался сверху в цилиндр, заполнявшийся исследуемым маслом. Счетчики подключались к радиометрическим установкам, показания которых непрерывно регистрировались электронными потенциометрами. К дну цилиндра и к фольге на верхнем счетчике прикладывались потенциалы от высоковольтного выпрямителя, который был тщательно изолирован от радиометрической аппаратуры. Верхний бета-счетчик регистрировал скорость выседания меченой сажи на фольгу счетчика под действием электрического поля, т.е. интенсивность электрофореза в маслах с исследовавшимися присадками. Нижний бета-счетчик регистрировал выседание меченой сажи из масла как в условиях действия электрического поля, так и при его отсутствии. В последнем случае с помощью верхнего счетчика для контроля регистрировалось изменение средней концентрации меченой сажи в масле. На рис. 2 приведена диаграмма электрофореза меченой сажи в моторном масле AC-5 из сернистой нефти, содержавшем присадку B-354. Диаграмма записана по показаниям верхнего бета-счетчика при подаче на его фольгу потенциала +1000 вольт. Ясно видно, что по диаграмме легко определяется tg d, характеризующий скорость электрофореза. Видно также, что при смене знака заряда, подаваемого на фольгу счетчика, имеет место быстрый уход меченой сажи. Оценка скорости седиментации производилась по тангенсу угла наклона кривой на диаграмме, аналогично описанному выше.



Рис. 2 Диаграмма электрофореза меченой сажи в моторном масле AC-5 из сернистой нефти, содержавшем присадку B-354



Рис. 3

Влияние концентрации различных присадок на скорость электрофореза меченой сажи в моторном масле AC-5 из сернистой нефти. 1 — присадка Ц-339; 2 — присадка B-354; 3 — присадка B-353; 4 — присадка ПМС-19

С помощью изложенного метода были получены данные о механизме моющего действия некоторых присадок, введенных в различных концентрациях в моторные масла.

Было показано, что механизм моющего действия может быть рассмотрен, исходя из мицеллярной теории растворов поверхностно-активных веществ. На рис. 3 для примера приведены полученные зависимости скорости электрофореза от концентрации различных присадок в масле АС-5 из сернистой нефти. Из рис. 3 видно, что введение присадки ПМС-19 в любых концентрациях вызывало перемещение меченой сажи только на катод, тогда как присадка Ц-339 (дисульфидалкилфенолят бария) вызывала перемещение сажи только в сторону анода. Диалкилдитиофосфатные присадки В-353 и В-354 до определенных концентраций вызывали перемещение сажи на анод, а при больших концентрациях — на катод. Характер кривых, приведенных на рис. 3, может быть объяснен, исходя из теории Мак-Бена о наличии в растворах поверхностно-активных веществ мицелл различных размеров и типов, в зависимости от концентрации указанных веществ, а также учитывая установленную аналогию в объемных свойствах водных и углеводородных растворов поверхностно-активных веществ [5]. Так, для присадок В-353 и В-354 при малых их концентрациях в масле, очевидно, образуются небольшие сильно заряженные ионные мицеллы, обеспечивающие высокую скорость электрофореза солюбилизированной ими сажи. При увеличении концентрации этих присадок в масле начинают преобладать крупные слабозаряженные мицеллы, за счет чего снижается скорость электрофореза сажи. При достижении определенных концентраций присадок в масле с мицеллами начинают ассоциироваться противоионы, меняющие направление электрофореза.

2. Радиоизотопные методы исследования моющих свойств масел с присадками

Для оценки лакообразования на деталях двигателя разработан радиометрический метод, основанный на измерении количества лаковой пленки по поглощению в ней β-излучения Co⁶⁰.

На боковой поверхности поршня были активированы характерные для лакообразования участки, не подверженные истиранию. Активация производилась путем нанесения на выбранные участки раствора Co⁶⁰(NO₃)₂ с последующим термодиффузионным отжигом в муфельной печи.

Измерение излучения на поршне производилось до и после испытания масла на одноцилиндровом двигателе при помощи измерительного устройства, фиксировавшего соответствующие меченые участки поршня относительно торцевого β -счетчика.

Оценка количества лаковой пленки, образовавшейся на поверхности поршня за время испытания, производилась с помощью тарировочного графика, позволяющего выражать изменение интенсивности излучения в единицах плотности лаковой пленки (мг/дм²).

В качестве примера практического применения изложенного метода на рис. 4 приведены результаты оценки лакообразующей способности моторных масел, выраженные в зависимости от температурных условий их работы в поршневой группе одноцилиндрового двигателя. На рис. 4 видно, что метод обеспечивает дифференцированную оценку лакообразующей способности масел как без присадок, так и с присадками.



Рис. 4

Результаты определения лакообразующей способности различных масел и присадок на двигателе ИТ9-2. 1 — масло AC-5 HK3; 2 — масло AK-10; 3 — масло CУ; 4 — масло СУ с 3% присадки Ц-339; 5 — масло AC-5 HK3 с 2,5% присадки ПМС-19; 6 — масло AC-5 HK3 с 5,5% присадки ПМС-19. I, II, III, IV, V — "меченые" зоны поршия, в которых проводилось измерение излучения

Испытание масел с присадками на двигателях, необходимое для окончательной оценки продукта, не позволяет, однако, устанавливать механизм действия присадок, без чего невозможна разработка наиболее качественных масел. Пригодные для изучения механизма действия присадок лабораторные методы могут быть значительно усовершенствованы путем использования радиоактивных изотопов. Метод исследования моющих свойств масел с присадками [6], основанный на окислении масла в тонком слое на нагретой стальной пластине, был усовершенствован путем радиометрического измерения количества отложений, образовавшихся за время испытаний. Измерения проводились с помощью источника Ca45, рассеянное *β*-излучение которого регистрировалось торцевым счетчиком Гейгера. Применение тарировочного графика позволяло выражать результаты измерений в единицах плотности отложений, образовавшихся за время опыта (мг/см²). Характер отложений, в частности, их способность служить связующим агентом для углистых частиц, - продуктов окисления масла и сгорания топлива — изучался с помощью сажи, меченной Tl²⁰⁴. Меченая сажа вводилась в испытуемое масло с присадкой, и по окончании опыта радиометрически определялось ее количество на поверхности пластины. Для

примера в табл. І приведены результаты опытов на моторном масле из сернистой нефти с различными присадками. Видно, что при одинаковом количестве отложений, образовавшихся в присутствии всех испытанных присадок, характер отложений различен: наименьшее количество углистых частиц связывалось отложениями, которые образовывались при использовании смеси присадок.

Таблица I РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВО И ХАРАКТЕРА ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ЛАБОРАТОРНОМ ИССЛЕДОВАНИИ МОЮЩИХ СВОЙСТВ МАСЕЛ

№№ nn	Масло	Количество отложений на поверх. пластины (мг/см ²)	Количество сажи в от- ложениях (имп/мин см ²)
1.	АС-5 без присадки	>1,0	188
2.	АС-5 ÷ 5 % В-350	0,01	147
3.	АС-5 ÷ 1,5 % В-354	0,01	140
4.	АС-5 ÷ 5 % В-350 ÷ 1,5 % В354	0,01	36

3. Радиоиндикаторный метод оценки химической активности противозадирных присадок

При изучении механизма действия антикоррозионных присадок к маслам было установлено, что наиболее эффективная зашита вклалышей подшилников из цветных металлов и сплавов от коррозии достигается в случаях, когда защитная пленка, создаваемая на поверхности металла, состоит из молекул присадки, образующих комплекс с металлом [7, 8]. Это привело к выводу, что наибольшую антикоррозийную эффективность должны обеспечивать полярные серу-или фосфорсодержащие соединения, в молекулах которых указанные элементы имеют наиболее прочные связи. Проведенные исследования позволили дать отсутствовавшее до настоящего времени четкое определение принципиального различия в требованиях, предъявляемых к химическим соединениям при подборе антикоррозионных и противозадирных присадок к маслам. Это различие сводится к тому, что антикоррозионные присадки, как указывалось выше, должны обладать прочными связями серы или фосфора в молекулах; тогда как противозадирные присадки должны легко отщеплять серу, фосфор или хлор для образования на металле соответствующих сульфидов, фосфидов или хлоридов при высоких контактных температурах [9, 10]. Такое принципиальное различие между указанными видами присадок объясняет установленную многими авторами наибольшую противозадирную эффективность химически-активных соединений, являющихся коррозийно-агрессивными в отношении металлов (сталей и др. металлов), защищаемых ими от задира [9, 10, 11, 12]. Все изложенное выше привело к выводу, что создание наиболее эффективных противозадирных присадок возможно не только (и, по-видимому, не столько) за счет обычно применяемого подбора химически-активных соединений, которые обеспечивали бы достаточный противозадирный эффект при минимальном коррозионном воздействии, сколько путем подбора двухкомпонентных присадок, представляющих собой сочетание наиболее эффективного противозадирного и антикоррозионного компонентов.

Для исследования и выбора таких двухкомпонентных присадок в лабораторных условиях разработана методика, включающая радиометрическое определение коррозийной агрессивности масла с присадкой и определение противоизносных и противозадирных его свойств на обычном четырехшариковом аппарате.

Коррозийная агрессивность исследовалась путем определения кинетики коррозии радиоактивной меди под действием масла с присадкой [7]. Выбор медных пластинок определялся более активным, по сравнению со сталью, взаимодействием меди с присадками к маслам (при принципиально аналогичном характере взаимодействия этих металлов с изучаемыми соединениями) [9, 10, 13, 14], что обеспечивало большую чувствительность и краткосрочность исследований [14]. В связи с тем, что активация меди облучением нейтронами позволяет получать изотопы Cu⁶⁴ и Cu⁶⁶, обладающие малым периодом полураспада (Cu⁶⁴ — 12,8 часа, Cu⁶⁶ — 5 мин.), что весьма неудобно для коррозионных исследований по применяемой методике, медные пластинки изготовлялись введением изотопа Ag¹¹⁰ в расплавленную медь в качестве механической примеси при температуре 1100° С.

Для получения двухкомпонентной эффективной противозадирной присадки была исследована коррозия меди под действием масла МТ-16, в которое вводился компонент, известный своим высокими противозадирными



Рис. 5

Коррозия меди под действием масла МТ-16 с присадками. Температура масла 140° С. 1 — масло МТ-16;2 — то же масло с противозадирной присадкой, известной своей высокой коррозийной агрессивностью; 3 — то же масло с тем же противозадирным и антикоррозионным компонентом

свойствами и большой коррозийной агрессивностью, а также вводились различные антикоррозионные компоненты. Как видно из рис. 5, можно подобрать эффективный антикоррозионный компонент, обеспечивающий защиту меди (а, значит, и стали) от коррозии и при наличии в масле коррозионно-агрессивного противозадирного компонента. На четырехшариковом аппарате определялась эффективность противозадирного действия тех же образцов двухкомпонентных присадок. Как видно из рис. 6, в результате исследований установлена возможность подбора таких сочетаний компонентов, при которых введение антикоррозионного компонента не снижало бы противозадирной эффективности присадки.



Рис. 6

Результаты испытаний масла с присадками на четырехшариковом аппарате. Диаметр шариков 12,7 мм, *n*=1500 об/мин, температура — комнатная. 1 — масло МТ-16; 2 — то же с противозадирной присадкой, известной своей высокой коррозийной агрессивностью; 3 — то же масло с тем же противозадирным и антикоррозионным компонентом

4. Радиоиндикаторный метод оценки нейтрализующих свойств присадок к маслам

Моделирование условий работы цилиндро-поршневой группы автомобильного двигателя при пониженных рабочих температурах на лабораторной установке с радиоактивными трущимися деталями [7] позволило определять эффективность нейтрализующего действия присадок к маслам. Установка представляла собой машину трения, в ванне которой помещалось чугунное кольцо, по торцовой поверхности которого скользили два чугунных сухаря, активированные облучением по Fe⁵⁹. К поверхностям трения подавались пары раствора уксусной кислоты. Изменение радиоактивности масла в процессе износа поверхностей трения автоматически регистрировалось радиометрической установкой с самопишущим потенциометром. При наличии нейтрализующей присадки в масле резкое возрастание износа после начала подачи паров кислоты наступало не сразу, а через промежуток времени, пропорциональный нейтрализующей эффективности присадки. Скорость, с которой износ возрастал после окончания нейтрализации, также характеризовала эксплуатационные свойства присадки.

РАДИОИНДИКАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты определения эффективности нейтрализующего действия присадок на лабораторной установке были сопоставлены с данными моторных испытаний на дизельных двигателях. В табл. II приведено сопоставление

Таблица II

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ МАСЛА ДИЗЕЛЬНОГО ЛЕТНЕГО С РАЗЛИЧНЫМИ ПРИСАДКАМИ НА ДИЗЕЛЕ Д-35

<u>№№</u> nπ	Присадка	Длительность нейтрализации, (по данным испытаний на лабораторной установке) (мин)	Содержание в масле с присадкой (%)		Потеря веса комплекта поршневых	Износ двига- теля, (г железа за 100 ч)	Содержание в нагаре с первой канавки поршня (%)	
			бария	серы	колец (г)		бария	железа
1. 2. 3.	Ц-339 Ц-339П В-350	95 160 180	0,5 0,5 0,5	0,4 0,2 0	0,78 0,40 0,35	1,13 0,96 0,83	12,8 16,9 19,3	0,29 0,23 0,19

результатов лабораторных и моторных испытаний масла дизельного летнего с различными присадками на дизеле Д-35. Двигатель работал 100 часов на дизельном топливе с содержанием серы 1,0%. Испытания проводились на режиме: n=1420 об/мин, расход топлива 7,3-7,4 кг/час, температура охлаждающей воды 95° С, температура масла в картере — 90-95° С.

Из данных табл. 2 видно, что наименьший износ при работе двигателя на масле с присадкой В-350 (алкилфенолят бария) обеспечивался за счет наиболее эффективной нейтрализации: наибольшее содержание бария и наимень-



Рис. 7

Изменение нейтрализующей эффективности масла с присадками в зависимости от срока работы масла в дизеле Д-38 (по данным испытаний на лабораторной установке). Для сопоставления показана потеря веса комплекта поршневых колец за 100 час. испытаний дизеля на тех же маслах

шее содержание железа в нагаре свидетельствуют о наибольшем расходе бария на нейтрализацию. Видно также, что сравнительные данные по износу двигателя при работе его на масле с испытывавшимися присадками полностью совпадали с результатами определения сравнительных нейтрализующих свойств масла с теми же присадками на лабораторной установке. Аналогичные данные были получены при сопоставлении результатов стендовых моторных испытаний с результатами определения нейтрализующего действия на лабораторной установке не только свежих, но и работавших в двигателе масел. На двигателе Д-38 по 100-часовой методике (n=1420 об/мин, расход топлива 7,5 кг/час, температура охлаждающей воды 95° С, температура масла в картере 90-95° C, дизельное топливо с содержанием серы 1%) было испытано масло с 2,86% присадки В-350 и масло с той же присадкой в смеси с диалкилдитиофосфатными компонентами: в одном случае — 1,11% В-353, и в другом случае — 1,14% В-354. Через 20, 60 и 100 часов работы двигателя были отобраны пробы масел, нейтрализующая эффективность которых затем определялась на лабораторной установке. Сопоставление результатов моторных испытаний с данными лабораторных определений приведено на рис. 7, на котором показана потеря веса комплекта поршневых колец двигателя Д-38 за 100 часов и изменение нейтрализующей эффективности масел по мере их работы в двигателе. Как видно на рис. 7, различие в нейтрализующей эффективности содержащих равное количество бария исходных масел, обусловленное подавляющим действием диалкилдитиофосфатных компонентов, сохраняется в течение всего периода работы масла в двигателе, что и определило различие в суммарном износе комплекта поршневых колец за 100 часов при работе двигателя на масле с этими присадками.

Видно также, что имеет место очень хорошее совпадение результатов определений нейтрализующей эффективности масел с присадками на лабораторной установке с результатами моторных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] BASCOM, W.D., KAUFMAN, S. and SINGLETERRY,
- Доклад на V международном нефтяном конгрессе, sect. VI, pape. 18, Нью-Йорк, 1959. [2] ANGUS, P. J. and MULVEY, D., Journal of the Institute of Petroleum, 44 (1958) 229.
- [3] BERNELIN, B., Revue de l'Institut Français du Pétrole 14 (1959) 1295.
- BRIANT, J. et BERNELIN, B., Revue de l'Institut Français du Pétrolé, 14 (1959) 1767.
- [5] COURTEL, R. et LARBRE, J., Revue de l'Institut Français du Pétrole, 14 (1959) 1763.
- [6] WOOD, L.G. and BUCHWALD H., Industrial and Engineering Chemistry, 48 (1956) 1925.
- [7] ЗАСЛАВСКИЙ, Ю. С., ШОР, Г. И., ШНЕЕРОВА, Р. Н. Доклады советских ученых на 2-ой международной конференции по мирному использованию атомной энергии в г. Женеве, 1958. Том 6. Получение и применение изотопов, Атомиздат, 148, 1959.
- [8] ЗАСЛАВСКИЙ, Ю. С., ШОР, Г. И., ШНЕЕРОВА, Р. Н. ДАН, 128, 5, 1010, 1959.
- [9] ВИНОГРАДОВ, Г. В. Химия и применение фосфорорганических соединений. Изд. АН СССР, 124, 1957.
- [10] ВИНОГРАДОВ, Г. В., АРХАРОВА, В. В., БЕЗБОРОДЬКО, М. Д. Нефть и газ, 6, 42, 1960.
- [11] DAVEY, W. and EDWARDS, E. D., Wear 1 (1958) 291.
- [12] PALEARI, GIRELLI, A. and SINIRAMED, S., Journal of the Institute of Petroleum, 44 (1958) 178.
 [13] HAMILTON, L. A. and WOODS, W. W., Industrial and Engineering Chemistry,
- [13] HAMILTON, L. A. and WOODS, W. W., Industrial and Engineering Chemistry, 42 (1950) 513.
- [14] SELLEI, H., Lubrication Engineering, 14 (1958) 435.

КОНТРОЛЬ ИЗНОСА ПОДВЕСНОГО ПОДШИПНИКА КРУПНЫХ ТУРБОГЕНЕРАТОРОВ МЕТОДОМ РАДИОИЗОТОПОВ

3. Фрынта, Ф. Кхоль, В. Копецкий Государственный научно-исследовательский институт материалов и технологии, Прага, и завод ЧКД — Бланско Чехословацкая Социалистическая Республика

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Radioisotopic control of wear on the suspension bearing of large turbogenerators. A new method of measuring wear on the suspension bearings of turbo-assemblies was evolved. A few small areas on the contact surface of the bearing are activated and the loss in activity measured by a Geiger-Müller counter, mounted 20 mm from the activated bearing. This method was used to study the kinetics of wear on the bearing used in turbogenerator set TG-1 at Slapy hydro-power station from the time the turbine was first started up over a period of 3600 h. It was found that the main wear occurs during the first 400 h, when seizure of the bearing presents the greatest danger. Radioactive silver was used to activate the bearing. By this means it was possible to register wear of the order of 1 to 2 μ m.

Contrôle de l'usure du roulement principal d'un grand turbogénérateur au moyen des radioisotopes. Pour mesurer l'usure du roulement principal des turbogénérateurs, on a mis au point une méthode nouvelle qui consiste à activer plusieurs points de la surface de contact du roulement. La diminution d'activité est mesurée au moyen d'un compteur Geiger-Müller placé à une distance de 20 mm à partir du roulement actif. Cette méthode a été employée pour l'étude cinétique de l'usure du roulement du groupe turbogénérateur TG 1 de la centrale hydroélectrique de Slapy, pendant les 3600 premières heures de marche de la turbine. On a constaté que l'usure la plus forte se produit au cours des 400 premières heures, et que c'est pendant cette période que le risque de grippage est le plus grand. Pour l'activation du roulement, on a utilisé de l'argent radioactif. La méthode appliquée a permis de déceler une usure de l'ordre de l à 2 microns.

Контроль износа подвесного подшипника крупных турбогенераторов методом радиоизотопов. Для измерения износа подвесных подшипников турбоагрегатов был разработан новый метод, по которому активируется несколько небольших площадок на контактной поверхности подшипника. Спад активности измеряется с помощью счетчика Гейгера-Мюллера, помещенного на расстоянии 20 мм от активного вкладыша. Указанным методом изучалась кинетика износа подшипника на турбогенера ТГ 1 Слапы в течение 3600 часов с момента пуска турбины. Было установлено, что существенный износ происходит в течение первых 400 часов, когда заедание подшипника наиболее опасно. Для активации вкладыша применялось радиоактивное серебро. Указанный метод позволял регистрировать износ порядка 1—2 микронов.

Control del desgaste de los cojinetes suspendidos de un gran turbogenerador mediante radioisótopos. Para medir el desgaste de los cojinetes suspendidos de un turbogenerador los autores idearon un método nuevo, que consiste en activar varios puntos de la superficie de contacto del cojinete, y medir la disminución de la actividad con un

3. ФРЫНТА и др.

contador Geiger Müller montado debajo del buje activado, a una distancia de 20 mm. Este método les permitió estudiar la cinética del desgaste del conjinete del turbogenerador TG-1 instalado en Slapy, durante las 3600 horas consecutivas a la puesta en marcha de la turbina. Comprobaron que el desgaste principal se produce durante las primeras 400 horas, que es cuando existe el máximo riesgo de que el cojinete se agarrote. Activaron el buje con plata radiactiva. Por dicho método consiguieron medir un desgaste del orden de 1 a 2 micras.

Введение

При постройке крупных гидроэлектростанций в связи с непрерывно увеличивающимися параметрами гидравлических турбин приходится решать все новые и новые задачи. Одной из таких задач является изучение износа подвесных подшипников турбоагрегатов. Нагрузки, которые воспринимаются этими подшипниками, огромны и превышают 1000 тонн. Во избежание соприкосновения поверхностей скольжения и увеличивающегося в связи с этим износа необходимо, чтобы при всех режимах эксплуатации плоскости поверхности подшипников, изготовляемых в виде сегментов, оставались строго параллельными в пределах толщины масляного слоя. Достичь этой цели очень трудно. Размеры подшипников очень велики: наружный диаметр сегментов достигает более 2500 мм. При большом удельном давлении (почти 45 кг/см²) и большой линейной скорости (более 20 м/сек.) подшипники подвергаются значительным тепловым нагрузкам и сегменты несколько деформируются. Кроме того, происходит нагрев масла до температуры порядка 90° С, в связи с чем его вязкость уменьшается и, следовательно, уменьшается толщина масляного слоя. Эти причины способствует увеличению износа поверхностей скольжения сегментов в области выходной кромки.

Для получения более подробных данных, касающихся состояния поверхности скольжения, у одного из подшипников агрегата, установленного на гидроэлектростанции Слапы, было произведено измерение износа с помощью радиоизотопов.

Экспериментальная часть

Учитывая, что поверхность скольжения подвесного подшипника имеет площадь 2,5 м², а количество охлаждающего масла составляет 9000 литров, не было возможным по техническим причинам и, в частности, с точки зрения техники безопасности пользоваться известным методом определения износа путем измерения радиоактивности масла, так как в этом случае активность применяемого радиоизотопа была бы слишком высока. Для определения кинетики износа употреблялся радиозотоп серебра Ag¹¹⁰, который испускает достаточно жесткое гамма-излучение (0,656 мэв, 0,885 мэв) с периодом полураспада 270 дней. При применении этого способа можно следить за износом подвесного подшипника в течение двух лет.

Активирование подшипника осуществлялось двумя способами:

а) В цилиндрическое углубление диаметром 10 мм и глубиной 0,05 мм в поверхности подшипникового сплава (баббита) марки 423—751 (К80) был электролитически нанесен слой серебра из серебрящей ванны активностью 35 микрокюри/см³ таким образом, что серебряная площадка высту-

КОНТРОЛЬ ИЗНОСА ПОДВЕСНОГО ПОДШИПНИКА КРУПНЫХ 383

пала над поверхностью подшипника на 5 микрон. Такой способ активации может вызвать возражение, так как измерительная площадка по своему составу отличается от остальной поверхности подшипника и имеет другие свойства в отношении износа.

б) Это возражение устраняется благодаря применению другого способа активации, при котором подшипниковый сплав 423—751 активируется металлическим серебром, образующим твердый раствор с оловом, и (в количествах до 1%) не оказывает влияния на поведение оловянистого сплава, являющегося поверхностью скольжения подвесного подшипника. Активация подшипникового сплава осуществлялась с помощью 0,3% Адудельной активностью 200 мк/г. Из активированного сплава были отлиты круглые вкладыши диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм с умеренно коническими боковыми поверхностями. Эти вкладыши вставлялись в поверхность скольжения подшипника таким образом, чтобы обеспечить их плотное закрепление в течение работы.

Для исследования износа подвесного подшипника, который состоит из 12 круговых сегментов, активированные вкладыши помещались в тех частях сегментов, где происходит самый интенсивный износ, т.е. на их выходной кромке.



Рис. 1

На рис. 1 указано размещение измерительных вкладышей на сегменте опытного подшипника, на котором проводились испытания для проверки плотности их закрепления.

Измерения износа производились путем определения уменьшения активности вкладыша, которое обратно пропорционально износу и периоду полураспада Ag^{110} . Уменьшение активности измерялось счетчиком Гейгера-Мюллера, характеристика которого остается постоянной в пределах изменения температуры подшипника от 20° до 50° С. Счетчик Гейгера-Мюллера помещался в отверстие сегмента подшипника на расстоянии 20 мм от активного вкладыша и присоединялся с помощью кабеля (длиной 30 м) к счетной установке.

На рис. 2 видна часть измерительного зонда со счетчиком Гейгера-Мюллера в момент определения поправки на естественный распад с помощью эталонного источника Ag¹¹⁰.

3. ФРЫНТА и др.



Рис. 2

Износ подшипника скольжения выражается уменьшением толщины $\Delta \alpha$ измерительного вкладыша, которое определяется с помощью уравнения:

$$egin{aligned} \Delta \, d | d &= 1 - rac{N_{d,t}}{N_{d,0}} \, \cdot \, rac{\mathrm{O}, 693 \, t}{T_{1/_2}} \ &= 1 - rac{N_{d,t}}{N_{d,0}} \, \cdot \, rac{N_{\mathrm{Ag},\,t}}{N_{\mathrm{Ag},\,0}} \ \end{aligned}$$

где α — начальная толщина измерительного вкладыша, $T_{1/2}$ — период полураспада используемого радиоизотопа, t — время, истекшее от первого измерения активности неизношенного вкладыша до очередного измерения активности серебряного эталона в момент первого и очередного измерения равны N_{Ag} , 0 и N_{Ag} , 1, соответственно.



Рис. 3

На рис. 3 помещен график, дающий кинетику износа в течение 3500 часов работы подвесного подшипника турбогенератора ТГ 1 в ГЭС Слапы в 1959 г., причем отмеченные кружками величины рассчитаны из измеренных значений уменьшения активности измерительных вкладышей по первой формуле, а отмеченные крестиком величины — по второй формуле. Результаты хорошо согласуются.

Оценка графика

Из графика видно, что после пуска агрегата в эксплуатацию, во время первых 500 часов работы происходил большой износ подшипника. После

384
этого времени износ постепенно уменьшался и в конце концов почти прекратился; это означает, что исчезла деформация поверхности сегментов вблизи середины выходной кромки, где толщина масляной пленки минимальна.

Выводы

При измерениях было установлено, что применяемое устройство соответствует своему назначению и оба метода обеспечивают вполне удовлетворительную для практики точность. При применении слоя серебра толщиной 50 микронов точность определения износа соответствует пределам от 1 до 2 микрон; при применении активного вкладыша толщиной 200 микронов удается проводить измерение величины износа в более широком диапазоне (однако с точностью лишь в 5 микрон). Применение интегратора импульсов позволяет проводить автоматическую регистрацию кинетики износа.

После успешного опробования и проверки надежности описанного здесь измерительного устройства на гидроэлектростанции Слапы а также выяснения безопасности устройства с гигиенической точки зрения этим устройством буд.: г оборудован первый турбогенератор мощностью 94 мгвт на ГЭС Орлик, что обеспечит возможность изучения, с самого начала работы, кинетики износа подшипника и его окончательной обкатки.

WEAR STUDIES IN THE SHEARING PROCESS BY MEANS OF IRRADIATED TOOLS

TOSHIO SATA, KUNIO ABE AND KIYOSHI NAKAJIMA THE INSTITUTE OF PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH. Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo JAPAN

Abstract — Résumé — Анноталия — Resumen

Wear studies in the shearing process by means of irradiated tools. Tool wear in the shearing of sheet metals was studied with punches and dies of high-speed steel irradiated in an atomic pile. Circular discs 10 mm in diameter were punched from 0.5-mm-thick low-carbon steel, stainless steel and silicon steel in dry and lubricated states. After punching, the radioactivity of the discs and the holes was measured. When the radioactive die was replaced by a non-active one, little radioactivity was detected on the discs, while the radioactivity of the holes scarcely varied. This proved that the wear of the die can be found from the radioactivity of the discs, and that of the punch from the radioactivity of the holes. By this method the wear of the punch and die was followed by using different lubricants and sheet metals with the following results:

- (1) At the beginning of punching, the wear rates of both punch and die are very large but rapidly decrease, becoming eventually stationary after punching about four to five hundred pieces.
- (2) The wear rate of the punch is about 20% greater than that of the die.
- (3) Lubricants with extreme pressure additives, such as chlorine, phosphorus or sulphur, reduce tool wear, while refined mineral oils give little improvement.
- (4) The heaviest tool wear occurs when punching the harder sheet metals. Tool wear for stainless steel is about three times, and for silicon steel about six times, as large as for low-carbon steel.

Etudes d'usure dans les opérations de cisaillement, au moyen d'outils irradiés. On a étudié l'usure des outils utilisés pour le cisaillement de plaques de métal en se servant de poinçons et de matrices en acier rapide irradiés dans une pile atomique. Des pastilles de 10 mm de diamètre ont été découpées, à sec et avec lubrifiants, dans des tôles de 0,5 mm d'épaisseur d'acier pauvre en carbone, d'acier inoxydable et d'acier riche en silicium. Après le poinconnage, on a mesuré la radioactivité des pastilles et des trous. Lorsqu'on remplaçait la matrice radioactive par une autre non radioactive, on ne détectait guère de radioactivité sur les pastilles, tandis que la radioactivité des trous variait à peine. Cela montre que l'usure de la matrice peut être mesurée d'après la radioactivité des pastilles, et celle du poinçon d'après la radioactivité des trous. On a eu recours à cette méthode pour suivre le processus d'usure du poinçon et de la matrice en employant différents lubrifiants et différentes tôles, ce qui a permis de faire les constatations suivantes:

- 1. Au début du poinçonnage, le taux d'usure du poinçon et celui de la matrice sont très élevés mais diminuent rapidement, pour devenir finalement stationnaires après découpage d'environ 4 à 500 pièces.
- 2. L'usure du poinçon est d'environ 20 % plus forte que celle de la matrice.
- 3. Les lubrifiants contenant des additifs qui résistent aux pressions extrêmes, tels que le chlore, le phosphore ou le soufre, réduisent l'usure des outils, tandis que les huiles minérales raffinées n'apportent guère d'amélioration.

4. La plus forte usure des outils se produit lors du poinçonnage des tôles les plus dures. Cette usure est environ trois fois plus forte pour l'acier inoxydable et environ six fois plus forte pour l'acier riche en silicium que pour l'acier pauvre en carbone.

Исследования проблемы износа в процессе скалывания посредством облученных инструментов. Износ инструмента в процессе скалывания металлического листа исследовался с помощью пробойников и стальных пуансонов с большой скоростью штамповки, облученных в ядерном реакторе. Круглые диски диаметром 10 мм штампуются из стального листа с низким содержанием углерода толщиной 0,5 мм, нержавеющей стали и кремниевой стали, сухим способом и со смазкой. После штамповки измерялась радиоактивность дисков отверстий. Когда радиоактивный пуансон заменялся нерадиоактивным, то на дисках обнаруживалась незначительная радиоактивность в то время, как радиоактивность в отверстиях едва изменялась. Это показало, что износ пуансона можно определить по радиоактивности дисков, а износ пробойников — по радиоактивности отверстий. С помощью этого метода износ пробойников и пуансонов проверялся при использовании различных видов смазочного материала и металлического листа и были получены следующие результаты:

- В начале штамповки скорость износа как пробойника, так и пуансона очень большая, но она быстро снижается и становится, наконец, постоянной после штамповки примерно 400—500 деталей.
- 2) Пробойник изнашивается в большей степени, примерно на 20% больше, чем пуансон.
- 3) Смазочные материалы с присадкой на предельное давление, такой, как хлор, фосфор или сера, снижают износ инструмента, в то время как очищенные минеральные масла дают незначительный эффект.
- 4) Наибольший износ инструмента обнаружен при штамповке более твердых металлических листов. Износ инструмента при штамповке нержавеющей стали втрое, а при штамповке кремниевой стали примерно в шесть раз превышает износ при штамповке стали с низким содержанием углерода.

Estudios de desgaste en las operaciones de cizallamiento, realizados con ayuda de herramientas irradiadas. Se ha estudiado el desgaste de las herramientas utilizadas en el corte de láminas metálicas con punzones y matrices de acero rápido irradiados en un reactor. Se recortaron a punzón discos de 10 mm de diámetro en láminas de acero pobre en carbono, acero inoxidable y acero al silicio de 0,5 mm de espesor en estado seco y lubricado. Después del punzonamiento, se midió la radiactividad de los discos y de los orificios. Al reemplazar la matriz radiactiva por otra no irradiada, se detectó escasa actividad en los discos, mientras que la radiactividad de los orificios apenas sufrió variación. Ello demuestra que el desgaste de la matriz y del punzón pueden medirse en función de la radiactividad de los discos y de los orificios, respectivamente. Con ayuda de este método, se estudió el desgaste del punzón y de la matriz al emplear lubricantes y láminas metálicas de distintos tipos, obteniéndose los resultados siguientes:

- 1) Al comienzo de la operación, los índices de desgaste del punzón y de la matriz son muy elevados, pero disminuyen rápidamente, para estabilizarse después de haber recortado entre 400 y 500 piezas;
- 2) El desgaste del punzón supera en un 20 por ciento al de la matriz;
- 3) Los lubricantes con aditivos especiales para altas presiones (compuestos de cloro, fósforo o azufre) reducen el desgaste de las herramientas, mientras que los aceites minerales refinados ejercen poco efecto;
- 4) Cuanto más duro es el metal trabajado, tanto mayor es el desgaste de las herramientas; el desgaste al punzonar acero inoxidable y acero al silicio es tres y seis veces superior, respectivamente, al observado en el caso del acero pobre en carbono.

1. Introduction

In conventional studies on the wear of shearing tools, wear is measured by tracing tool-profiles or by weighing the tools. Sometimes, indirect methods are used which measure variations in shearing load or deformation of punched pieces in the course of punching. These conventional methods are not only timeconsuming, because of the low wear rate of the tool, but are very troublesome. Not only can a radioactive tracer method detect minute wear and shorten testing time, but it can also prove extremely valuable in tracing clearly the tool wear. The details of the experimental techniques, with data on the wear of shearing tools, are presented in this paper.

2. Experimental techniques

1. SHEARING PROCEDURE

Circular discs 10 mm in diam. were punched from sheet metal 0.5 mm thick and 20 mm wide in a crank-press with the radioactive punch and die with clearances of 5, 8 and 11% between them. Several factors affecting the life of the shearing tools were varied. Three kinds of sheet metal, low-carbon steel, austenite stainless steel and silicon steel, were used. Shearing tests were carried out in dry and lubricated states by using various kinds of lubricants. Operators were protected by a lead shield 25 mm thick mounted on the bed of the press.

2. PREPARATION OF PUNCH AND DIE

There are two opposing requirements in the activation of shearing tools. One is that the specific activity of the tools be as high as possible to detect minute wear of the tools, and the other is that the total activity of the tools be as low as possible to ensure safe handling. In order to satisfy these demands, the radioactive parts of the tools were confined to the minimum possible. The ring-shaped parts of the punch and die, shown shaded in Fig. 1, were made of high-speed steel which can be activated easily by neutron bombardment, and the other parts were of plain carbon steel which is slow to activate. The die and punch were heat-treated and ground, and then irradiated in an atomic pile for 5 h at a neutron flux of 10^{11} neutrons/cm² sec. The radioisotopes formed in the high-



Fig. 1 Sketch of shearing tool

TOSHIO SATA et al.

speed steel are, for the most part, W^{187} , as shown in Table I. On shearing, 32 h after neutron bombardment, the specific activity of the high-speed steel and the total activity of the punch and die together were about 0.81 mc/g and 4.4 mc respectively.

TABLE I

CHEMICAL COMPOSITIONS AND RESULTING RADIOISOTOPES FOR TOOL MATERIAL

Chemical composition	Content (%)	Resulting radioisotope	Specific activity (mc/g)
Iron	75.8	${ m Fe^{55}}{ m Fe^{59}}$	$0.00035 \\ 0.00019$
Tungsten	17.6	W ¹⁸¹ W ¹⁸⁵ W ¹⁸⁷	0.0019 0.801
Chromium	4.02	$\begin{array}{c} \mathrm{Cr}^{51} \\ \mathrm{Cr}^{55} \end{array}$	0.0030
Vanadium	1.00	V ⁵²	
Carbon	0.78	C ¹⁴	
Manganese	0.36	Mn ⁵⁶	0.00019
Total estimated specific a	0.807		

3. MEASUREMENT OF RADIOACTIVITY

Fig. 2 represents the cutting edges of the tools during shearing. It can be seen that there are four areas where the tools rub against the sheet metal. These are the outer and lower faces of the punch and the inner and upper faces of the die. From a practical viewpoint, the wear of the outer face of the punch and the



Fig. 2 Magnified picture in the neighbourhood of the cutting edges

390

inner face of the die is more important than that of other regions. As seen from Fig. 2, it is likely that the wear debris from the outer face of the punch will be transferred to the inner face of the punched hole and that the debris from the inner face of the die will be transferred to the outer face of the punched disc.

Circular discs, formed during the test run, were collected at suitable intervals. The discs were piled up in groups of ten and fixed in holders (Fig. 3) in which the



Principle of measurement of radioactivity

activity of half the exterior of the pile was screened, and the activity of the rest of the exterior was measured by a G-M counter. The corresponding punched sheets were cut across the centre of the holes, and were put together with the inner edges of the holes facing the counter, as shown in Fig. 3, for measurement of the radioactivity.

4. CALCULATION OF THE TOOL WEAR

A small amount of ammonium tungstate, used as reference, was irradiated at the same time as the shearing tools. This standard was dissolved in water, a small measured portion of the solution was evaporated, and the activity of the residue was measured.

Since W^{187} is the predominant radioisotope produced by the activation of high-speed steel, as shown in Table I, the activity data can be converted to absolute tool wear. All the activity data are first corrected for background, for the decay of the short-lived W^{187} and for the geometrical configuration of the measuring system.

3. Progressive tool wear

Preliminary test runs were made to assess the wear of the shearing tools. Counting rates as a function of the number of operations are shown in Fig. 4. Very high counting rates for the discs as well as for the punched sheets were observed at the beginning of punching. This was not due to some highly activated foreign substance adhering to the tools, since the decay curve was in good agreement with that of tungsten. It can be seen from the results shown in Fig. 4 that the wear rate is very high at the beginning of punching but is rapidly reduced, becoming constant after punching about four or five hundred pieces.

To investigate how the particles worn from the punch and die were divided between the discs and sheets, the following experiment was carried out. At first, a radioactive punch and die were used and then the die was replaced by a nonactive one. In subsequent punching, little activity was detected on the discs, but the activity on the punched sheets remained almost the same, as is shown in



Fig. 5. This proves that the majority of the particles from the die are transferred to the discs, and similarly from the punch to the sheets.

Closer observation revealed that a slight activity remained on the discs when using a non-active die. Similarly, a slight activity was observed on the sheets with an active die and a non-active punch. This activity is caused by the particles worn from the punch being transferred to the upper face of the discs, and those from the die to the lower face of the sheets. It was ascertained that the amounts of activity transferred from the punch to the upper face of the discs, and from the die to the lower face of the sheets, is about 10% of that transferred from the punch to the inner edge of the punched sheets, and from the die to the periphery of the discs, respectively. The observed activity of the discs and sheets was corrected accordingly, to obtain the real wear of the exterior of the punch and that of the interior of the die.

Conventional methods of measuring tool life or tool wear require at least 50000 operations. In the tracer method, the wear rates of the punch and die become constant after four or five hundred operations, and the tool wear can be estimated by integrating these wear rates. Hence the time required for testing tool wear is shortened to less than 1/100 of that by conventional methods.

4. Wear characteristics of shearing tools

1. EFFECT OF LUBRICATION

A marked effect of lubrication on the decrease of tool wear is demonstrated in Fig. 6. During dry punching, application to tools and sheet metals of dynamooil, with an extreme pressure additive, results in a large and sudden decrease in the activity of the punched sheets.

To examine whether the lubricating effect is due to fluid lubrication or to boundary lubrication, several kinds of refined mineral oils with different viscosities, some containing an extreme pressure additive, were used in shearing tests. The results are shown in Fig. 7. According to lubrication theory, the higher



Fig. 6 Decrease of tool wear by lubrication Sheet material: low-carbon steel Tool clearance: 5% Lubricant: dynamo-oil with 15% hexa-chloro ethane.





the viscosity of the lubricant, the thicker the hydrodynamical film, while the extreme-pressure additive improves the lubricating effect in boundary lubrication. It is seen from Fig. 7 that the lubricating effect of refined mineral oils is different from those containing an extreme-pressure additive. In either group, the higher the viscosity of the lubricant, the less the tool wear. This shows the existence of hydrodynamically lubricated areas on the shearing tools. Moreover, the fact that the use of extreme-pressure additives decreases tool wear indicates the existence of boundary lubricated areas. Hence, lubricants for shearing tools must be of both high viscosity and good lubricating property to function effectively as fluid and boundary lubricants.

2. Effect of tool clearance

Sheets of low-carbon steel were punched in a dry state with tools of 5, 8 and 11% clearance and the results shown in Fig. 8 were obtained. It can be seen that the wear of both punch and die increase considerably with decreasing tool clearance. This trend may be attributed to the increase in pressure acting on the outer face of the punch and the inner face of the die with decreasing tool clearance.

3. Effect of material of sheet metals

Sheet metals of low-carbon steel, austenite stainless steel and silicon steel were punched in a dry state. The steady-state wear rates of the punch and die with maximum shearing loads are shown in Table II. It can be seen from this Table that tool wear, for stainless steel, is about three times, and for silicon steel about six times, as large as for low-carbon steel. Thus, the tool wear increases with the hardness of the sheet material and the amount of flow stress in shearing.



Fig. 8 Relation between tool wear and tool clearance Sheet material: low carbon steel

TABLE II EFFECT OF SHEET MATERIAL ON TOOL WEAR

Sheet metaziala	Wear rate	Max. shearing	
Sheet materials	Die	Punch	load (kg)
Low-carbon steel	5.54 imes10-6	$3.60 imes10^{-6}$	570
Stainless steel	17.5	10.5	740
Silicon steel	31.0	23.8	880

5. Conclusion

As described above, the radioactive tracer method was successfully applied to studies of wear in shearing with the following results:

- (1) Wear of punch and die can be traced separately with considerable accuracy by measuring the activity of the exterior of punched pieces and the interior of punched sheets.
- (2) The testing time for tool wear can be shortened to 1/100 of that for conventional methods, since a steady state of tool wear is reached after a few hundred operations.
- (3) The effects of tool clearance, nature of sheet metal and lubricants on tool wear can also be examined by this technique.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors greatly appreciate the helpful advice and constant encouragement of Dr. Makoto Okoshi, Dr. Shinji Fukui and Mr. Kiyota Yoshida of the Institute of Physical and Chemical Research. They are also grateful to Mr. Tsuneo Imakoka, Mr. Hiroyuki Yoshikawa and Mr. Kazuyoshi Amano for their kind assistance. This study was supported by the Scientific Research Expenditure of the Ministry of Education, Japan.

DISCUSSION

R. Neider (Federal Republic of Germany) asked: (i) whether it had been found possible to calculate the factory life of the tool from the estimated wear and, if so, what was the degree of accuracy of the calculation; and (ii) whether the speaker could substantiate his statement that the wear rate became stationary after several hundred punchings. With increasing wear the clearance also increased, and the speaker had himself said that wear rate was partly dependent on clearance.

T. Sata said that some conventional wear tests had shown that, once tool wear had become stationary, it remained stationary for several tens of thousands of punchings.

By the radioactive tracer method described, it was possible to estimate the difference between the wear rate at the beginning of punching and the wear rate when the stationary state was reached. By combining those data it was possible to estimate what the total tool wear would be at any time.

As to the accuracy of the estimates, he would say that the error was less than 20%. It was, however, true that the data given applied to laboratory experiments and not to factory tests.

With regard to the second part of the question, he did not think that the change in clearance was large enough to affect the wear rate significantly.

R. E. Pegg (United Kingdom) said the speaker had mentioned in his paper that it was necessary to carry out 50000 punches in order to obtain a degree of wear sufficiently great to be measured mechanically, while, using the radioactive technique, it was found that the wear rate became stationary after 400—500 punches. Had radioactive tests in fact been carried out after 50000 punches and had the wear rate proved to be the same as after 500 punches?

T. Sata said the radioactive tests had been continued up to a level of several thousand punches.

0. Fineman (Sweden) asked whether the corrections made for the geometry of the measuring apparatus had been obtained by calibration or calculation.

T. Sata said that the apparatus was calibrated by covering the appropriate surfaces with measured amounts of the irradiated ammonium tungstate solution. After drying, the activities were measured under the same conditions as in the wear experiments.

MEASUREMENT OF THE WEAR RATE OF CAST GRINDING BALLS USING RADIOACTIVE TRACERS

J. D. KEYS and G. G. EICHHOLZ

DEPARTMENT OF MINES AND TECHNICAL SURVEYS, OTTAWA, ONT.

CANADA

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Measurement of the wear rate of cast grinding balls using radioactive tracers. The wear rate of grinding balls used in ball mills is usually hard to determine under operational conditions and little is known about the factors determining ball life. Radioactive tracers have been used successfully to mark cast steel balls to obtain information on their life under various operating conditions for comparison with balls of different type or composition. A batch of marked steel balls has been followed through a milling operation over several weeks and statistics on wear and loss of weight have been obtained.

In the test runs cobalt-60 was added to the molten metal before casting and the balls were then observed in use at an iron mine. The radioactive batch was added to a ball mill with a normal charge of about 75 tons and the mill charge was sampled at weekly intervals to pick out active balls. These balls were inspected and weighed, and the wear rate has been calculated. This procedure has proved to be a practical way of investigating wear properties under plant operating conditions.

Evaluation de l'usure des boulets pour concasseurs, au moyen des indicateurs radioactifs. Il est en général difficile de déterminer le taux d'usure des boulets de broyeurs dans des conditions normales d'utilisation et l'on ne sait pas grand-chose des facteurs qui déterminent la longévité des boulets. Les auteurs ont employé avec succès des indicateurs radioactifs pour marquer des boulets d'acier moulé, en vue d'obtenir des indications sur leur durée dans diverses conditions de fonctionnement et de faire une comparaison entre des boulets de type différent ou de composition différente. Ils ont suivi un lot de boulets d'acier ainsi marqués pendant une opération de broyage qui a duré plusieurs semaines, ce qui a permis de recueillir des données statistiques sur leur usure et leur perte de poids.

ţ

Au cours des essais, du cobalt-60 a été ajouté au métal fondu avant le moulage des boulets. Ceux-ci ont été ensuite maintenus en observation pendant leur emploi dans une mine de fer et une mine d'or. Le lot radioactif a été introduit dans un broyeur ayant une charge normale d'environ 75 tonnes et des échantillons ont été prélevés à des intervalles d'une semaine pour la récupération des boulets radioactifs. Ces boulets étaient alors inspectés et pesés, après quoi on a pu calculer leur taux d'usure. Cette méthode s'est révélée très pratique pour l'étude de la résistance des boulets à l'usure dans les conditions habituelles d'utilisation.

Измерение скорости износа литых дробильных шаров при помощи меченых атомов. Скорость износа дробильных шаров, используемых в шаровых дробилках, обычно трудно поддается определению в рабочих условиях; к тому же мало что известно относительно факторов, определяющих срок службы дробильных шаров. Для получения сведений о сроке службы дробильных шаров в различных рабочих условиях и для сопоставления результатов, получаемых с шарами разных типов или разного состава, были успешно использованы меченые атомы. На протяжении нескольких недель было проведено наблюдение за партией меченых стальных шаров в дробильной работе и были собраны статистические данные относительно износа и потери веса.

В ходе опытных циклов до отливки шаров к расплавленному металлу был добавлен кобальт-60 и после этого было проведено наблюдение над литыми шарами в их работе на разработках железной руды. Партия меченых радиоизотопами шаров была добавлена к дробильным шарам дробилки с нормальной емкостью загрузки приблизительно

в 75 тонн, и через каждую неделю из дробилки выбирались образцы загрузки для изъятия меченых шаров. Эти шары проверялись и взвешивались и подсчитывалась скорость их износа. Этот метод оказался практичным способом исследования свойств износа в рабочих условиях на установке.

Medición de la velocidad de desgaste de bolas trituradoras de acero colado con ayuda de indicadores radiactivos. La velocidad de desgaste de las bolas trituradoras empleadas en los molinos suele ser difícil de determinar durante el funcionamiento de la máquina, y sólo se poseen escasos conocimientos acerca de los factores que determinan su vida útil. Los autores utilizaron con éxito indicadores radiactivos para marcar bolas de acero colado, con miras a obtener información sobre su vida útil en diversas condiciones de empleo y compararlas con otras bolas de composición o tipo distintos. Tomaron un juego de bolas de acero marcadas, y observaron su comportamiento a lo largo de varias semanas de empleo en el molino, obteniendo así datos estadísticos sobre el desgaste y la pérdida de peso sufridos.

En las pruebas experimentales añadieron ⁶⁰Co al metal fundido antes de colar las bolas y observaron su comportamiento utilizándolas en una mina de hierro y en otra de oro. Emplearon las bolas marcadas en un molino cuya carga normal es de 75 toneladas aproximadamente, y extrajeron semanalmente muestras del contenido de la máquina para separar bolas activas. Examinaron éstas y las pesaron, calculando así su velocidad de desgaste. Este procedimiento se ha revelado como un método práctico para el estudio de la resistencia al desgaste de las bolas en condiciones industriales.

1. Introduction

The wear rate of steel grinding balls in cylindrical ball mills has been the subject of several investigations during the past forty years. The conclusions and theories resulting from these studies differ considerably, in part because of the difficulty of following a batch of grinding balls through an actual mill operation. This difficulty can be eliminated by using grinding balls tagged with radioactive tracers. In this way, data on wear rates can be obtained in a relatively short time under operating conditions. Special test mills, or many years of observation, would normally be required to obtain this same information.

The first attempt to formulate a theory of ball wear in cylindrical mills was made by DAVIS [1] in 1919. He concluded that the rate at which the weight of any ball decreases is directly proportional to its weight. His results appear to have been accepted until 1940 when BOND [2] reported, on the basis of nine years of observations, that "a film of any specified thickness is worn from a large ball slightly faster than from a small ball in the same charge". This conclusion was modified in 1943 by PRENTICE [3] who, after carrying out extensive tests in a laboratory-size mill, postulated that the rate of decrease in diameter of a ball is constant as long as the ball remains of sufficient size to contribute to the grinding process. Later investigations [4–7] have confirmed Prentice's hypothesis and it is now accepted that balls used under identical conditions will lose a surface layer of equal thickness, regardless of size; i.e., the loss in weight is proportional to the square of the diameter.

2. Experimental method

In performing tests to determine wear rate, the problem has been to trace the history of a given batch of balls. Using a small-scale mill, of nominal diam. 30 in (76 cm) and length 18 in (46 cm), PRENTICE employed two methods. One involved drilling holes in a particular batch of balls and sorting these balls at weekly intervals by inspection. The other made use of the fact that, if balls were added only at weekly intervals to the charge in the mill, there was sufficient wear in one week to enable differentiation of the various batches. The first of these methods was not satisfactory, as in some cases the holes caused the balls to wear abnormally. The second method, while applicable to a laboratory-size mill, is not practical for a full-scale operating mill.

The present investigation utilized cast balls tagged with a radioactive isotope. Previous experiments [8] had established a practical procedure for introducing the radioactive metal into the melt and for dealing with health hazards that arise in handling active material. In those tests Fe^{59} was used to label the balls which were then measured to check comparative wear rates, in a qualitative manner only, in two mills, one treating iron ore and the other a gold-bearing ore. In the present investigation, the intention was to obtain quantitative information on the relative wear rate of cast balls compared with forged balls, under given mill conditions. Co^{60} , because of its long half-life and ready availability, was used as a tracer in these tests.

Experience has shown [3] that as a ball is worn down it becomes less spherical, with flats developing. It has been postulated that the small shapes become lodged in the interstitial positions between the large balls and do not contribute to the grinding action [3]. In addition, when the balls acquire these shapes they tend to break up into small pieces and, as such, are subject to comminution together with the ore, rather than remaining as part of the grinding medium. In view of these effects there is a lower limit—at approximately 3/4 in (1.9 cm) diam.—below which no useful information concerning the wear rate may be obtained. The results contained in this paper are presented in accordance with these considerations.

3. Experimental procedure

The balls employed in these tests were cast by Neelon Steel Ltd., Sudbury Junction, Ontario, Canada. Data concerning the physical and metallurgical characteristics of the balls are given in Table I.

Ball composition: Carbon Manganese Silicon Sulphur Phosphorus Chromium Molybdenum Average weight of balls Nominal diam. of balls Spacific gravity of balls	$\begin{array}{c} 0.65 - 0.75 \% \\ 0.45 - 0.55 \% \\ 0.40 - 0.50 \% \\ 0.050 \% \max. \\ 0.050 \% \max. \\ 0.90 - 1.10 \% \\ 0.15 - 0.20 \% \\ 1.2 \mathrm{lb} \mathrm{or} 550 \mathrm{g} \\ 2 \mathrm{in} \mathrm{or} 5 \mathrm{cm} \\ 7 \mathrm{e} \end{array}$
Nominal diam. of balls	2 in or 5 cm 7.6
Hardness of dalls	450–500 Brinell

TABLE I GRINDING BALL DATA

Before casting, 50 mc of Co^{60} were added to the molten metal, which weighed roughly 5.5 metric tons. From this, approximately 6000 suitable balls, each containing 5 μ c Co^{60} , were obtained. These were added over a 24-h period to the charge of a cylindrical ball mill at the iron mine of Lowphos Ore Ltd., Capreol, Ontario. The normal ball charge of this mill is 77.3 t. During the weekly inspection, 1 to 2% of the radioactive balls were located, washed, dried, and weighed. Each week this operation was repeated, the mean weight determined for the sample, and the successive values plotted as a function of time.

In the method employed in this investigation, no difficulty was experienced in tracing the particular batch of balls through their life. The down-time of the mill was no longer than was required for normal inspection purposes, and the charge was maintained at its operating level by the regular addition of untagged balls of 2 in (5 cm) diam.

Table II presents information regarding the ball mill in which the actual tests were done.

TABLE II

BALL MILL DATA

4. Experimental results

It is customary, in ball-milling, to express wear rate either as the weight of balls consumed per ton of ore milled or as the weight of balls consumed per unit time of operation. However, in the present case, information concerning wear rate is given, in Table III, in terms of both the tons milled and the total operating time.

TABLE III

MEAN BALL WEIGHT, CUMULATIVE OPERATING TIME, AND CUMULATIVE TONS MILLED

	Week No.	Mean Ball Weight (g)	Cumulative Operating Time (hr)	Cumulative Tons Milled (metric tons)
	1.	509.4	118.6	5780
	2	469.5	276.4	14100
	3	427.9	434.0	21400
	4	410.1	591.1	28900
	5	345.6	752.1	35900
	6	299.0	901.7	43500
	7	273.3	1040.0	49800
ļ	8	235.4	1203.6	57 200
	9	221.0	1358.0	64 100
	10	185.8	1514.1	70 600
			1	1

401

The values listed in Table III for the mean ball weight were obtained by taking the arithmetic mean of the samples withdrawn each week. Each mean weight represents the average of between 50 and 100 balls. The weekly distributions



Fig. 1

Frequency histograms for the first six samples withdrawn. The numbers to upper right of histograms refer to the number of hours the balls had been working when the sample was obtained.

of ball weights, from which the means were obtained, are shown in the frequency histograms of Fig. 1 and 2. It should be noted that the weights of the balls added to the mill were not identical, but were assumed to be distributed about the mean according to a normal law.

5. Discussion of results

Prentice's theory, that the rate of reduction of ball diameter is constant, may be expressed by

$$\frac{-\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} = C\,,\tag{1}$$



Fig. 2

Frequency histograms for samples 7 to 10 inclusive. The numbers to upper right of histograms refer to the number of hours the balls had been working when the sample was obtained.

where D is the diameter of the ball and C is a constant for a given type of ball in a given mill. Expressed in terms of weight loss, equation (1) becomes

$$\frac{-\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \mathrm{constant} \ \mathrm{X} \ D^2 \,. \tag{2}$$

This leads to a relationship between the weight at the beginning of the test m_0 and the weight *m* at a given time *t* later, expressed by

$$m^{t/3} = -c't + m_0^{1/3}$$
, (3)

where c' is another constant.

If $m^{1/3}$ is plotted against t, a straight line should result. Such a plot is shown in Fig. 3, from which it may be seen that the expected relationship does indeed exist.

The mean weight of the balls withdrawn after a running time of 591 h showed an abnormally small standard deviation and some departure from a normal distribution. For this reason, the corresponding point on the curve of Fig. 3 was not given as much statistical weight as were the other points.

The straight line of Fig. 3 is the best fit obtained by a least-squares analysis. The fluctuations about the mean are greater than might be expected in view of the size of sample obtained for each point. These fluctuations are attributed to the fact that in this mill the ore feed varies in hardness from Bond work index 18 to 27. Although Table III shows that the tonnage milled each week is not constant, there is little evidence to support a theory that "the less the ore milled, the greater the wear".



Fig. 3

Curve showing the relation between the cube root of the mean weight and the number of hours the balls had been working. The standard deviation associated with each sample is indicated.

During the sampling period, attention was paid to the location of the marked balls in the mill and, in particular, to any evidence of size segregation. This operation did not indicate at all that segregation had occurred, either along the mill or in cross-section. Furthermore, the balls retained their spherical shape for the greater part of their life, until the diam. was less than 0.8 in (2 cm).

There appears to be ample confirmation in the literature for Prentice's theory of ball wear. However, information has for the most part accumulated from mills in which the maximum diam. of the balls charged is from 3.5 in (9 cm) to 4 in (10 cm). In cases where 2- in (5 cm) diam. balls have been the largest added, there has not been as much information obtained. This is probably due to the difficulty of following a given batch through the entire operation with complete assurance as to the identity of the test balls. With the method employed in the present investigation, it is possible to obtain a good statistical sample and to follow the "tagged" balls until they have been completely destroyed by attrition.

ACKNOWLEDGEMENTS

The investigation reported in this paper was carried out in conjunction with Neelon Steel Ltd., Sudbury Junction, Ontario; particular thanks are due to Mr. G. J. Pride, manager, and Mr. W. Halouka, who were responsible for the weekly collection of samples.

The co-operation of Lowphos Ore Ltd., in whose mill the results were obtained, was greatly appreciated. The authors would like to thank Mr. K. D. Conroy, the assistant mill superintendent, for his valuable contributions in the practical aspects of this work.

REFERENCES

- DAVIS, E. W., Trans. Am. Inst. of Mining and Met. Engrs. 51 (1919) 250.
 BOND, F. C., Trans. Am. Inst. of Mining and Met. Engrs., Technical Publication 1191 (1940) 1.
 [3] PRENTICE, T. K., J. Chem. Met. and Min. Soc., S. Africa, 44 (1943) 99.
 [4] GARMS, W. I. and STEVENS, J. L., Trans. Am. Inst. Mining and Met. Engrs.
- Technical Publication 1984 (1946) 4.
- [5] TIMMERMANS, O. E. B., J. Eng. and Min. 148 (1947) 78.
- [6] NORQUIST, D. E. and MOELLER, J. E., Trans. Am. Inst. Mining and Met. Engrs. 187 (1950) 712.
- [7] BOND, F. C., Trans. Am. Inst. of Mining and Met. Engrs., 211 (1958) 592-595.
- [8] EICHHOLZ, G. G., Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Canada, Mines Branch Technical Bulletin 12 (1959).

DISCUSSION

K. Sauerwein (Federal Republic of Germany) asked what was the total number of balls used in the mill and what number of labelled balls had to be added to give a representative result.

H. Dibbs said that a total of about 150000 balls had been used of which 6000 were labelled.

The Chairman (P. C. Aebersold, United States of America) asked whether a sufficient amount of radioactivity wore off into the ore to constitute problems later when the ore had to be handled or when products were manufactured from it.

H. Dibbs said the activity became so diluted that no health hazard arose.

B. Scott (United States of America) asked whether any attempt had been made to determine the attrition on the balls by radiometric methods.

H. Dibbs said that only the weighing technique had been used, owing to its simplicity.

LES PROBLÈMES DE SÉCURITÉ DANS L'EMPLOI DES SOURCES RADIOACTIVES POUR L'ÉTUDE DE L'USURE DES REVÊTEMENTS RÉFRACTAIRES

G. COURTOIS ET R. HOURS

Commissariat a l'énergie atomique, Saclay

 \mathbf{ET}

P. LE CLERC ET A. PONS

Compagnie de St. Gobain, Division des services de recherche, Paris France

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Use of radioactive sources for studying wear of refractory linings. Determining the degree of wear of refractory materials is a problem to which the solutions so far found have been few in number, limited in scope or difficult to apply.

For this reason, the success achieved in the use of radioactive tracers bedded in the refractory substance has been widely welcomed. Unfortunately, development of the method has been hampered by the fact that the amount of radioisotope incorporated in the metal products must be stritly limited, and also by the diffusion of the radioactive substance in the refractory material which has been noted.

As a consequence, the maximum content permitted in France is now 1 mc/500 metric tons of cast metal, and no individual source may exceed 3 mc. Sources specially designed to avoid diffusion phenomena have been developed. The essential feature here is the use of pyroceram, a non-porous material, with a high fusion point, and great chemical inertness. In these sources the radioisotope can be completely enclosed in the pyroceram or it can form an integral part of its composition. A comparative study of the two types of source is at present in progress.

Les problèmes de sécurité dans l'emploi des sources radioactives pour l'étude de l'usure des revêtements réfractaires. La détermination de l'usure des réfractaires est un problème dont les solutions sont jusqu'à maintenant peu nombreuses, limitées ou délicates d'emploi.

C'est pour cela que l'utilisation de traceurs radioactifs noyés dans le réfractaire a connu un vif succès. Malheureusement, le développement de la méthode a été freiné par la nécessité de limiter sévèrement la teneur des radioéléments incorporés aux produits métallurgiques et également par des constatations de diffusion dans le réfractaire du produit radioactif.

Par suite, la teneur limite de 1 mc/500 tonnes de fonte est maintenant adoptée en France, sans qu'une source individuelle puisse dépasser 3 mc. De plus, nous avons réalisé des sources particulièrement étudiées en vue d'éviter les phénomènes de diffusion. Le caractère essentiel de cette réalisation est l'utilisation de pyrocérame, matériau non poreux, à haut point de fusion et de grande inertie chimique. Dans ces sources, le radioélément peut être soit enrobé de toutes parts par le pyrocérame, soit faire partie intégrante de sa composition. Une étude comparative des deux types de sources est actuellement en cours.

Использование радиоактивных источников при исследовании износа огнеупорных покрытий. Определение износа огнеупоров представляет одну из проблем, решения по которым к настоящему времени весьма немногочисленны, ограничены или трудны при использовании.

Вот почему применение радиоактивных меченых атомов в огнеупорах получило большое признание. К сожалению, развитие метода было задержано необходимостью строго ограничивать содержание радиоэлементов, вводимых в металлургические изделия, а также ввиду установления наличия диффузии радиоактивного продукта в огнеупоре.

Поэтому отныне во Франции принято ограниченное содержание 1 mc/500 тонн чугуна с тем, чтобы какой-либо индивидуальный источник не смог превысить 3 mc. Более того, мы получили источники, целью которых является изучение возможностей избежания явлений диффузии. Основной целью этого открытия является использование пирокерама, представляющего из себя непористый материал, тугоплавкий и с большой химической устойчивостью. В этих источниках радиоэлемент может входить в состав пирокерама или составлять основную часть сплава. В настоящее время продолжается сравнительное исследование обоих типов источников.

Empleo de fuentes radiactivas para el estudio del desgaste de los revestimientos refractarios. La determinación del desgaste de los materiales refractarios plantea problemas que, hasta ahora, han encontrado pocas soluciones, y éstas son limitadas o difíciles de aplicar.

A estos factores se debe el éxito que ha alcanzado la incorporación de indicadores radiactivos en los materiales refractarios. Ahora bien, el desarrollo de este método se ha visto frenado por la necesidad de limitar estrictamente el contenido de radioelementos incorporados a los productos metalúrgicos, y también por haberse comprobado la difusión de los productos radiactivos en los materiales refractarios.

Por consiguiente, se ha fijado ahora en Francia un contenido límite de 1 milicurie/500 toneladas de fundición; además, la actividad de cada fuente aislada no puede superar los 3 milicuries. Los autores han ideado unas fuentes especialmente destinadas a evitar los fenómenos de difusión. Dichas fuentes se caracterizan ante todo por el empleo de materiales pirocerámicos no porosos, de elevado punto de fusión y alta inercia química. En estas fuentes el radioelemento puede estar rodeado por todas partes por el material pirocerámico o bien formar parte integrante de su composición. Actualmente, los autores están realizando un estudio comparativo de los dos tipos de fuentes.

L'étude de l'usure des réfractaires peut se faire en noyant dans certains endroits de ce réfractaire des sources radioactives dont la présence est détectée de l'extérieur. La disparition du rayonnement enregistré est significative de la disparition de la source et par suite d'une usure atteignant au moins la zone d'implantation de cette source. Cette application des radioéléments est maintenant largement répandue et a fait l'objet de plusieurs publications [1-5]. Ces publications décrivent bien le mode opératoire de la méthode, ses variantes, ainsi que les résultats obtenus. Par contre, les questions de sécurité ne semblent pas avoir été envisagées sous tous leurs aspects, et de telles négligences peuvent avoir des conséquences graves, susceptibles de compromettre l'avenir de cette application. Nous nous proposons d'examiner ici les différents problèmes posés, du point de vue de la sécurité, par l'emploi de cette méthode, en insistant tout particulièrement sur son application à la sidérurgie, qui est la plus fréquente, et d'étudier quelques moyens de résoudre ces problèmes. Ceux-ci résident principalement dans les points suivants:

- avant la construction, mise en place des sources;

- pendant la marche du haut-fourneau, contamination de la fonte;

- après l'arrêt, débriquetage du réfractaire restant.

1. Conditions de sécurité lors de la mise en place des sources

L'activité maximum des sources de 60 Co autorisée en France pour cette application est de l'ordre de quelques millicuries. Les doses de rayonnement externes correspondantes sont faibles (7 mr/h à 1 m pour 5 mc de 60 Co).

L'expérience a montré que la mise en place d'une source manipulée au bout d'une pince d'environ 80 cm exige un temps de l'ordre de 20 secondes, et que celle de 12 sources n'entraîne pratiquement qu'une dose intégrée de 5 mr pour l'opérateur, bien inférieure à la dose permise (100 mr/semaine).

Pour protéger les ouvriers pendant la pose des briques adjacentes ou supérieures, il est toujours possible de poser des plaques de plomb aux endroits où la dose est trop forte.

 \overline{C} es précautions permettent de limiter au maximum la dose prise par le personnel et, en France, de telles opérations ont toujours été très facilement effectuées en restant bien en deçà des normes de sécurité.

2. Nécessité de fixer l'activité limite prise par la fonte

La figure 1 montre que pour des épaisseurs de réfractaire croissant jusqu'à un mètre, les activités nécessaires à la détection depuis l'extérieur de sources de ⁶⁰Co noyées dans le réfractaire atteignent des dizaines, puis des centaines de millicuries.



Fig. 1

A. Cristal diaphragmé per 2 cm de plomb mp: 500 cpm.

B. Cristal non-diaphragmé mp 1500 cpm.

C. Compteur Geiger 3.-G 12.

Certes, dans la mesure où de semblables niveaux d'activité seraient autorisés, le problème précédemment évoqué de la mise en place des sources deviendrait plus délicat, mais encore faut-il s'inquiéter des activités communiquées à la fonte et de leurs conséquences.

Il est bon tout d'abord de constater qu'avec les faibles activités envisagées, les dangers d'irradiation des personnes utilisant l'acier contaminé sont tout à fait négligeables, les doses reçues restant bien en-deça des doses permises par les normes internationales. Par contre, il serait bon d'étudier plus en détail les risques possibles de contamination interne, soit par inhalation de poussières, lors de travaux sur acier contaminé, soit par ingestion d'aliments cuits dans un récipient fait de fonte contaminée. Il se peut que ces dangers évoqués restent insignifiants mais nul jusqu'à maintenant ne semble avoir abordé le problème.

Mais l'introduction de radioactivité, même en faible quantité, dans un matériau aussi communément employé que la fonte peut avoir d'autres conséquences non négligeables; toutes les mesures de radioactivité utilisant des appareils sensibles : prospection, recherche de traces, applications très diverses des radioéléments, peuvent en être affectées. Le stockage des films radiographiques, l'utilisation des plaques photographiques dans des appareils en acier contaminé, toute l'industrie photographique en général, peuvent être perturbés par l'utilisation d'un tel acier.

Il importe donc de limiter très sévèrement la teneur maximum en cobalt actif admissible.

Cette teneur limite peut être établie d'après différents critères, tous plus ou moins arbitraires. En France, on est parti de l'idée que l'augmentation d'activité de l'ambiance due à l'acier contaminé ne devrait pas altérer de façon notable la sensibilité des gammamètres utilisés aux mesures des faibles niveaux d'activité. Plus précisément, il a été décidé que cette altération ne devrait pas excéder 10%, ce qui correspond à une augmentation de 20% du bruit de fond. L'application de ce critère conduit à des teneurs variables selon l'appareil et la quantité de métal contaminé considérés. Dans une étude précédente [6], Hours a calculé que, sans tenir compte des gammas diffusés, c'est-à-dire du «number build-up factor», cette teneur serait, pour le 60 Co, de l'ordre de:

- 1. 1 mc/400 tonnes dans le cas d'un scintillateur portatif de type classique (cristal d'iodure de sodium de $1^{1}/_{2} \times 1$ pouce) mis au contact du blindage d'un haut-fourneau construit avec cet acier contaminé. L'activité des sources noyées dans le réfractaire de ce haut-fourneau devrait être augmentée de 10 à 20% pour conserver la même sensibilité de détection.
- 2. 1 mc/10000 tonnes dans le cas où cet acier constituerait le blindage de 20 cm d'épaisseur utilisé dans les grands compteurs «humains» destinés à déceler le strontium-90 in vivo au niveau de la teneur mortelle.
- 3. 1 mc/600 tonnes dans le cas d'un plastique scintillant de 10 litres de capacité utilisé pour la prospection à bord d'une automobile construite en acier contaminé.
- 4. 1 mc/250 tonnes si cet acier constituait la cathode d'un compteur halogène de dimensions classiques ($\Phi = 2$ cm, l = 10 cm).

Pour apprécier la contribution des rayons γ diffusés, ces calculs ont été complétés par des mesures effectuées au contact de plaques d'acier actif au moyen d'un cristal d'INa de $1^3/_4 \times 2$ pouces; les résultats, reportés sur la courbe de la figure 2, montrent que le bruit de fond est augmenté de 20% pour une épaisseur de 15 mm d'acier à la teneur de 1 mc/500 tonnes.

En définitive, la Commission interministérielle des radioéléments, qui délivre en France les autorisations d'emploi des radioisotopes, a provisoirement adopté la teneur maxima de 1 mc/500 tonnes. Cette teneur est moitié de celle adoptée aux Etats-Unis par l'A.E.C. pour les déchets d'acier contaminé, qui est de 10 désintégrations par minute et par gramme, correspondant pour le ⁶⁰Co à 1 mc/ 220 tonnes [8].

La teneur maxima adoptée en France est certes sévère; elle peut être discutée et modifiée, et nous l'appliquons nous-mêmes avec une certaine souplesse. Cependant, étant donné la généralisation de la méthode, déjà utilisée en Allemagne, Belgique, France, Grande-Bretagne, Italie, Japon, U.R.S.S., Yougoslavie, et compte tenu du marché mondial de l'acier, nous estimons vivement souhaitable que des accords internationaux fixent sans tarder la teneur maximum admissible dans l'acier des radioéléments de longue vie; et nous pensons que dans le cas du ⁶⁰Co, cette teneur doit être de l'ordre de grandeur de celle adoptée en France (1 mc/500 tonnes).



Dans le cas où la source se fixerait non plus à la fonte, mais au laitier, une teneur limite raisonnable serait celle qui aboutirait à un rayonnement externe voisin de celui émis par un granit moyen. Notons que les détecteurs très sensibles utilisés en prospection aérienne voient leur bruit de fond largement doublé en passant du survol d'un terrain calcaire à celui d'un terrain granitique normal. La source serait diluée dans un tonnage de laitier voisin de celui de la coulée d'acier, puisqu'il n'y aurait pas alors dilution dans un mélangeur de fonte; par contre, le laitier est un matériau d'usage plus restreint que l'acier, et s'utilise généralement mélangé à d'autres composants.

3. Les problèmes de diffusion du cobalt radioactif

Les sources de ⁶⁰Co que nous avions utilisées dans nos premières expériences étaient le plus généralement constituées par un cylindre de cobalt fritté de diamètre égal à la hauteur qui, après irradiation, était introduit dans un container en alumine frittée non poreuse, bouché par un ciment expansif (Réfracole).

L'évaporation proprement dite du cobalt semble négligeable, la tension de vapeur du cobalt aux températures atteintes étant très faible. Par contre, des réactions chimiques sont à craindre. Le rôle de l'alumine frittée était justement de protéger la pastille de cobalt de l'attaque des gaz. Il semble qu'elle n'ait pas rempli ce rôle, ou du moins, que l'attaque se soit propagée à travers le ciment expansif.

En effet, et ceci en accord avec les observations faites dans d'autres pays, nous avons pu, par deux fois, observer des phénomènes de diffusion du cobalt radioactif dans les briques avoisinantes. Par interaction chimique, il se forme un gaz radioactif qui va se recondenser vers les parties froides, c'est-à-dire vers l'extérieur du haut-fourneau. Ce phénomène a deux conséquences principales: 1. Il risque de fausser les mesures. En effet, cette distillation équivaut au transfert vers le détecteur d'une certaine quantité de l'activité. Ainsi, sur un mélangeur de fonte équipé de sources radioactives, nous avons constaté qu'en fin de campagne, il était encore possible de détecter une source de ⁶⁰Co depuis l'extérieur du mélangeur, alors que nous avions vérifié depuis l'intérieur que cette source avait effectivement disparu. Sur ce mélangeur, nous avons constaté qu'environ 700 kg de briques étaient contaminés par un ensemble de deux sources de 14 mc au total.

Le fait de déceler encore la présence d'une source alors que la brique qui la contenait initialement a disparu peut entraîner les conséquences les plus graves. Dans ce cas, la méthode est complètement en défaut et même, en fournissant des indications erronées, constitue un danger pour l'utilisateur qu'elle peut inciter à prolonger l'usage du réfractaire jusqu'à la percée.

2. Il entraîne une contamination des briques. Ainsi, sur un haut-fourneau arrêté à la suite d'un incident, nous avons constaté sur certaines briques des signes évidents de contamination dans la masse. Lors de la manipulation de tels débris, des précautions rigoureuses doivent être prises pour éviter l'inhalation de poussières radioactives.

Malgré nos recherches et celles de l'Union française des produits réfractaires, nous n'avons pu, jusqu'à maintenant, élucider les causes d'une telle contamination. Cependant, il semble bien que l'apport, par le minerai ou le coke, d'une quantité non négligeable de potasse KCl soit à l'origine de la formation d'un chlorure de cobalt qui se sublime à 1047°. Cette explication, valable pour les hautsfourneaux, l'est beaucoup moins pour les mélangeurs de fonte, à moins d'attribuer la formation de chlorure de cobalt à de faibles quantités de chlorure de magnésie présentes dans le réfractaire.

Quelles que soient les raisons de cette contamination, ses conséquences sont suffisantes pour compromettre gravement l'avenir de la méthode si l'on ne peut y remédier. C'est pourquoi la Commission interministérielle des radioéléments n'autorise désormais l'utilisation de cette méthode en France que dans les conditions précitées dans la note reproduite en annexe, où l'on relève notamment la limitation à 3 mc de l'activité initiale maximum de chaque source.

C'est pourquoi également nous avons étudié un type de source spécialement conçu pour éliminer les inconvénients précédemment décrits. Ce type de source est essentiellement caractérisé par l'utilisation d'un verre céramisable. Un tel verre se transforme, par un traitement thermique convenable, en un produit partiellement ou totalement cristallisé analogue à une céramique, d'où le nom fréquemment donné de pyrocérame.

Les principales propriétés des pyrocérames sont les suivantes [7]:

— Ils possèdent une grande inertie chimique et restent inattaqués par la plupart des réactifs classiques. C'est là la propriété la plus importante dans l'utilisation qui nous intéresse.

— Ils possèdent une excellente homogénéité et sont partaitement étanches aux vapeurs et aux gaz.

— Du fait de leur état cristallin, ils possèdent une fusion franche située à température bien définie. Si cette température vient accidentellement à être dépassée, par refroidissement le composé retourne à l'état vitreux et garde ainsi ses propriétés d'inertie chimique.

— Les points de fusion des pyrocérames sont notablement plus élevés que ceux des verres dont ils sont issus.

— Formés à partir de compositions à haute teneur en alumine (Al_2O_3) et en silice (SiO_2) , ils ne contiennent pas d'oxydes alcalins (K_2O, Na_2O) qui sont gênants du fait de leur forte activation dans les réactions nucléaires.

— Ils sont probablement appelés par la suite à rester incorporés au laitier plutôt qu'à la fonte.

Pour réaliser des sources de pyrocérames, deux solutions ont été utilisées:

- 1. Dans la première, un fil de cobalt est plongé dans un verre fondu du type céramisable, auquel on fait subir ensuite le traitement thermique de céramisation. Le fil se trouve donc enrobé dans un corps non poreux et chimiquement inerte. Nous avons utilisé pour ce type de source un pyrocérame ayant une température de cristallisation de 1220 °C et qui reste cristallin jusqu'à 1375 °C.
- 2. Dans la deuxième solution, on utilise un produit céramisable dont le cobalt est un des éléments de constitution. Nous avons choisi un pyrocérame contenant 24,6% en poinds de CoO, restant cristallin jusqu'à 1350 °C. Cette deuxième solution semble meilleure. En effet, nous avons constaté que les pyrocérames obtenus étaient souvent fissurés. Si de telles fissures atteignent, dans la première solution, le fil de cobalt, l'attaque chimique devient alors possible. Dans la deuxième solution, les fissures sont de moindre importance.

L'utilisation des pyrocérames qui viennent d'être décrits nous a permis de réaliser les sources ainsi constituées (fig. 3):



Fig. 3

La source en pyrocérame chimiquement inattaquable est placée dans un tube en acier inoxydable fermé par un bouchon serti. Ce tube forme écran aux actions de contrainte et distorsion mécaniques. Mais ce container en acier inoxydable, aux températures existant dans le haut-fourneau, est sensible aux attaques chimiques. Nous l'avons donc incorporé dans un container en alumine frittée non poreuse, fermé par un bouchon de même nature. Bouchon et container sont soudés l'un à l'autre au moyen d'un scellement en verre dont l'étanchéité semble satisfaisante. Le noyau d'acier inoxydable vient également renforcer la résistance de l'alumine aux contraintes mécaniques.

Ainsi espérons-nous avoir remédié aux trois effets principaux, chimique, mécanique et physique, susceptibles d'amener une diffusion du cobalt dans la masse du briquetage.

Certes, l'intérêt et l'efficacité de ces écrans successifs peuvent être discutés. La mise au point rationnelle de sources parfaitement sûres exigerait des études de

laboratoire longues et délicates, mais les conditions n'ont pu être réunies jusqu'ici en France pour démarrer de telles études. A défaut, les modèles de source présentés ci-dessus seront soumis au contrôle de l'expérience. Dès à présent, des sources de différents modèles ont été placées dans un haut-fourneau sur la fin de sa campagne, en des zones qui, espère-t-on, ne seront pas atteintes par l'usure, mais seront soumises à des températures de l'ordre de 1100°; après démontage, sources et briques porteuses seront examinées.

Nous espérons ainsi aboutir à la fixation d'un type de source suffisamment sûr pour permettre le développement ultérieur de cette méthode qui, dans le cas contraire, serait très sérieusement compromis.

Conclusion

Les conditions de sécurité requises ont été obtenues par une conception particulièrement soignée de la source de rayonnement et par des limitations imposées aux activités mises en jeu.

De telles limitations restreignent le domaine d'épaisseur de réfractaire controlable par cette méthode. En vue d'accroître ce domaine, le choix d'un radioélément de vie plus courte que celle du cobalt peut être envisagé, la décontamination de la fonte, et éventuellement du briquetage, étant alors plus rapide; par contre, l'activité au moment de la mise en place de la source doit être calculée en fonction du temps probable de séjour de celle-ci dans le réfractaire, ce qui limite l'emploi pratique de cette solution à des temps de séjour n'excédant pas quelques périodes.

Cette solution se justifie d'autant mieux que de récents travaux [5] ont mis en evidence l'usure excessivement rapide des premières couches d'un réfractaire, phénomène encore renforcé par l'emploi d'agglomérés en sidérurgie.

La littérature [3] a déjà rapporté l'utilisation possible du ¹¹⁰Ag, du ⁵⁹Fe et surtout du ¹⁸²Ta.

Ainsi, pour ce dernier, de période 111 jours, émettant 0.85γ de 1.1 MeV par désintégration, l'activité initiale aura été divisée par 9,7 au bout d'un an, au lieu de 1,14 seulement pour le ⁶⁰Co.

L'antimoine-124, de période 60 jours, semble particulièrement intéressant pour les fortes épaisseurs de réfractaire. Cet isotope émet notamment par désintégration 0.5γ de 1,7 MeV et 0,07 γ de 2 MeV. Pour une épaisseur de silico-alumineux de 1 m, il faudrait au moment de la mesure 3,5 fois moins de millicuries de ¹²⁴Sb que de ⁶⁰Co.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VOICE, E. W., Journal of Iron and Steel Institute 167, 2 (1951) 157-161.
- [2] HINTROP, R. et ROEMÉR, E., Technische Mitteilungen, H.W.R., N° 4, (Déc. 1955) 218-224.
- [3] GROUZINE, P. L. et ZEMSKY, S. V., Zavodsk, Labor. SSSR, 22, 2, (1956) 169 - 177.
- [4] HOLZHEY, J., Neue Hütte, 2 (novembre 1957) 665—670; HOLZHEY, J., Technik, 13 (août 1958) 542—549.
- [5] SCHEPPERS, A. et LICHT, F. R., Stahl u. Eisen Zeits. Deutsch. Einsenhut., 79 669-674.
- [6] HOURS, R., Rapport interne (Section des applications des radioéléments, CEA) SAR/57/153 (1957). [7] Brevet français, N° 1.177.799 du 28 mai 1957.
- [8] DOUGLAS, D. L., Nucleonics, 12 (janvier 1954) 16-18.

ANNEXE

Commission interministérielle des radioéléments artificiels

Conditions particulières d'emploi des radioéléments artificiels destinés à la détermination de l'usure des parois réfractaires des hauts-fourneaux, mélangeurs et installations analogues (article 5235 paragraphe 4 et 5237 paragraphes 2 et 3 du Code de la Santé Publique) approuvées par la Commission interministérielle des radioéléments artificiels (2^c section) au cours de sa réunion du 29 octobre 1959.

I — Conditions générales:

a) Activités tolérées pour les sources:

-- Aucune source ne devra être installée avec une activité de plus de 3 millicuries. Dans le cas d'un haut-fourneau et d'un mélangeur de fonte, l'activité totale des sources devra être calculée de telle manière que la fonte produite ne puisse jamais contenir plus d'un millicurie de radioélément pour 500 tonnes de fonte.

- b) Caractéristiques des sources:
- 1. La source doit être obligatoirement une source scellée, c'est-à-dire conçue de façon à ne pas présenter normalement de risques de contamination et d'irradiation interne du personnel.
- 2. Cette source scellée doit être contenue dans une enveloppe spéciale, réfractaire, étanche aux gaz et d'une grande inertie chimique.

II — Conditions de la mise en place des sources:

La mise en place ne pourra être effectuée que par un personnel spécialement entraîné sous la direction d'une personne compétente chargée de la protection radiologique.

III — Consignes en cas d'incidents et lors du débriquetage:

En cas d'incidents dans le fonctionnement de l'installation entraînant notamment un arrêt de marche et rendant ainsi nécessaire un démontage, il est nécessaire de prévenir immédiatement le Secrétariat de la Commission interministérielle des radioéléments artificiels.

De même, préalablement au débriquetage normal des réfractaires, le Secrétariat de la Commission interministérielle devra être prévenu; l'opération de démontage ne pourra débuter en dehors de la présence d'un représentant du Service central de protection contre les rayonnements ionisants et d'un agent du Commissariat à l'énergie atomique, qui décideront des mesures éventuelles de protection à prendre.

DISCUSSION

J. Migeal (Belgium) asked whether the pyroceramic source which contained the cobalt was prepared directly from Co⁶⁰ or from ordinary cobalt and irradiated afterwards.

R. Hours said the pyroceramic was prepared from ordinary cobalt and was then irradiated.

J. Migeal asked whether, if that was the case, the steel and aluminium casings around the pyroceramic were necessary.

R. Hours said they were necessary for the reasons given in the paper. The steel strengthened the mechanical resistance of the pyroceramic, and the aluminium

Octobre 1959

protected the steel to some extent from chemical attack. It was realized, however, that some simpler solution might prove satisfactory.

J. Migeal asked if a figure was available for the amount of radioactivity per ton of lime that could safely be used in a furnace.

R. Hours said the activity of a typical granite would give about the right value.

D. N. Sunderman (United States of America) asked whether the specific activity of the steel released from the plant was measured or calculated. If a calculation was made, it might contain errors owing to the building up of radioactivity in the steel through the recycling of scrap.

R. Hours said that the activity was calculated and that the recycling factor was not taken into account.

L. C. Myerscough (United Kingdom) asked whether it had been shown by experiment that Co^{60} tended to escape as a volatile chloride, or whether that was a hypothesis. It seemed unlikely that such a compound could escape for two reasons:

- 1. Its formation was improbable in the presence of an enormous excess of iron, which would compete for the chlorine;
- 2. It would be unlikely to pass unchanged through the thick layer of alkaline slag which covered the molten metal in a blast furnace.

R. Hours said the escape of Co^{60} as a volatile chloride was a hypothesis on the part of his colleagues in the Union Française des Produits Réfractaires. But it seemed reasonable that the hot gases might circulate through the bricks, which were always somewhat fractured some considerable time before their collapse, especially if the chlorine came from the decomposition of the KCl in the coke.

B. Verkerk (Netherlands), referring to the paper presented by Mr. Hours, urged the desirability, from a health protection point of view, of using isotopes with short half-lives in all processes where there was a danger of the spread of radioactivity to the community.

R. Hours, while agreeing with Mr. Verkerk, wished, at that stage, merely to remark that the use of isotopes with a half-life of less than two or three months entailed the necessity of adhering very closely to the construction and start-up schedule.

SOME RECENT DEVELOPMENTS IN THE APPLICATION OF RADIOISOTOPE TECHNIQUES IN AUSTRALIA

J. N. GREGORY

AUSTRALIAN ATOMIC ENERGY COMMISSION RESEARCH ESTABLISHMENT, SUTHERLAND, N.S.W.

AUSTRALIA

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Recent developments in the application of radioisotope techniques in Australia. This paper describes some of the work carried out by the Isotopes Section of the Australian Atomic Energy Commission during the last two years, particularly relating to industrial and field tests in co-operation with other organizations.

A study of the flow pattern of water in a power-station cooling pond was made, using iodine-131 as tracer. The flow of the water was followed quantitatively throughout the 200 000 000 gallon pond by the use of calibrated underwater scintillation-counters. These experiments showed that the flow pattern was affected by the wind more than by any other factor. In the absence of wind an appreciable fraction of the warm water channelled across the surface of the pond and re-entered the power station within 3—4 hours. This indicated a design defect in the layout of the intake which was subsequently modified.

A study of the pattern of flow in a Bach subsider for raw sugar solutions is also described. The hot raw solution after lime treatment enters through a single feed line at the top and clarified solution is taken off by pipelines at six different levels. The solids are taken off at the base. About 5 mc of bromine-82 in solution was injected into the feed line and the appearance of the tracer measured quantitatively by shielded scintillation detectors on each of the six outlet pipes. Analysis of the distribution of activity with time in each line permitted a clear indication of the nature of the flow within the subsider.

Finally, a study of the efficiency of mixing in a spiral-type mixer is described.

Progrès récents dans l'application des méthodes radioisotopiques en Australie. L'auteur décrit certains des travaux accomplis au cours des deux dernières années par la Section des isotopes de la Commission australienne de l'énergie atomique, notamment les expériences pratiques, industrielles ou autres, entreprises de concert avec d'autres organisations.

On a étudié le mouvement des eaux dans le bassin de refroidissement d'une centrale électrique, en utilisant l'iode-131 comme indicateur. Ce mouvement a été répéré quantitativement à travers tout le bassin de 200 millions de gallons à l'aide de compteurs à scintillation étalonnés fonctionnant sous l'eau. On a constaté que le circuit emprunté par l'eau était influencé par le vent plus que par tout autre facteur. En absence de vent, une fraction appréciable de l'eau chaude traversait le bassin en surface et revenait à la centrale en l'espace de 3 à 4 heures. Ce fait était dû à un défaut de conception du système d'admission de l'eau, défaut auquel il a été remédié par la suite.

L'auteur expose en outre une étude qui a été faite sur le circuit suivi dans une cuve de Bach par des solutions de sucre brut. Après traitement à la chaux, la solution chaude de sucre brut pénètre par un tuyau d'arrivée aboutissant à la partie supérieure de la cuve; la solution clarifiée s'écoule par des conduites placées à six niveaux différents. Les particules solides sont enlevées à la base. Une quantité d'environ 5 mc de brome-82 en solution a été injectée dans le tuyau d'arrivée et la présence de l'indicateur déterminée quantitativement au moyen de détecteurs à scintillation munis d'écrans et montés sur chacun des six tuyaux de sortie. L'analyse de la répartition de la radioactivité en fonction du temps, dans chaque conduite, a permis de se faire une idée nette du circuit suivi par la solution à l'intérieur de la cuve.

Enfin, l'auteur étudie l'efficacité d'un mélangeur du type hélicoïdal.

Последние достижения в области применения радноизотопов в Австралии. В данном документе дается описание некоторых работ, выполненных секцией изотопов Комиссии по атомной энергии Австралии за последние два года, особенно в связи с промышленными экспериментами и испытаниями, проведенными в данной области в сотрудничестве с другими организациями.

Было проведено исследование схемы потоков в охладительном бассейне электростанции с использованием йода-131 в виде меченых атомов. Поток воды был прослежен количественно во всем бассейне объемом в 200000000 галлонов с помощью калиброванных подводных сцинтилляционных счетчиков. Эти эксперименты показали также, что на потоки более других факторов влияет ветер. При отсутствии ветра заметная часть теплой воды пересекает поверхность бассейна и вновь попадает на электростанцию в течение 3-4 часов. Это указало на конструкционный дефект в схеме поглощения, которая была затем усовершенствована.

Дается также описание исследования схемы потоков в бассейне Баха для растворов сахара-сырца. Горячий раствор сырца после обработки известью вводится через единственный подающий трубопровод в верхней части, а очищенный раствор выходит через трубопроводы на шести различных уровнях. Твердые вещества берутся со дна. В подающий канал было введено около 5 милликюри брома-82 в растворе, и появление меченых атомов было измерено количественно экранированными сцинтилляционными детекторами в каждой из шести выводных труб. Анализ распределения активности по времени в каждом трубопроводе ясно указал на характер потока в бассейне.

Наконец, описываются результаты изучения вопроса о коэффициенте полезного действия процесса смешивания в смешивающем аппарате спирального типа.

Recientes progresos realizados en Australia en las aplicaciones técnicas de los radioisótopos. El autor describe algunos trabajos realizados en la Sección de Isótopos de la Comisión de Energía Atómica de Australia durante los dos últimos años, relativos en particular a ensayos de carácter técnico ejecutados en cooperación con otras organizaciones.

Los esquemas de circulación del agua en el estanque de refrigeración de una central eléctrica se analizaron con ayuda de yodo-131 como indicador. Se estudió cuantitativamente la circulación del agua marcada a través del estanque de 200 millones de galones de capacidad, utilizando contadores de centelleo calibrados instalados debajo del agua.

Los experimentos pusieron de relieve que la corriente resultaba más afectada por el viento que por cualquier otro factor. En ausencia de viento, una proporción considerable del agua caliente retornaba a la central al cabo de tres o cuatro horas, circulando por la superficie del depósito. Ello puso de manifiesto que el sistema de admisión del agua se había proyectado incorrectamente, por lo que hubo de modificarse.

El autor describe asimismo un estudio del esquema de circulación de las soluciones de azúcar bruto en un tanque Bach de sedimentación. Después de haber sido tratada con cal, la solución caliente penetra en el tanque por una tubería de alimentación que desemboca en la parte superior del mismo, en tanto que la solución clarificada se extrae por tuberías situadas a seis niveles distintos. Los sólidos precipitados se extraen por la parte inferior. Se inyectó una solución conteniendo 5 milicuries de bromo-82 en la tubería de alimentación y el paso del indicador se midió cuantitativamente a medida que aparecía en las seis tuberías de salida, utilizando detectores de centelleo blindados. Un estudio de la distribución de la actividad dentro de cada tubería, en función del tiempo, permitió formarse una idea clara de las características de la corriente en el tanque de sedimentación.

Por último, el autor estudia el rendimiento de la operación de mezcla en un mezclador de tipo espiral.

1. Introduction

The Australian Atomic Energy Commission (A.A.E.C.) has only been engaged actively in atomic energy research during the last 2—3 yr. During this time, an extensive research programme has been building up at the Research Establishment near Sydney. Apart from reactor development, this programme covers many aspects of radioisotopes including research, isotope production in the reactor HIFAR, and assistance to Australian industry and science in the use of radioisotope techniques.

Before the establishment of the Commission's research laboratories, the application of radioisotopes in Australia was limited to a few of the well-established methods in industry and a fairly extensive use in medicine and research. However, nothing of significance had been carried out in the application of tracers to largescale industrial and field experiments, as the facilities and experience necessary for this work were very limited. Until very recently, a further limitation existed in the lack of locally produced short-lived radioisotopes which are particularly suitable for this type of work.

One of the functions of the Isotopes Section of the A.A.E.C. has been actively to assist other organizations in Australia to carry out industrial and field tracer experiments, and this paper describes some of the work carried out in the last two years.

2. Investigations on the flow pattern in a power-station cooling pond

1. Objectives of the experiments

The Electricity Commission of New South Wales is carrying out an extensive study of power-station cooling ponds with a view to their possible use in large inland power stations. The economical use of cooling water is of vital importance in such stations in Australia. A small coal-fired, 20-MW(e), power station at Maitland, N.S.W. at present uses an old reservoir of 195 million gal capacity as a cooling pond. This station is being used for experimental studies of cooling-pond performance.

Two radio tracer experiments [1] [2] have been carried out on this pond as part of the programme to determine the flow pattern of the warm water after it leaves the condensers, and to ascertain the effect of such variables as the prevailing weather conditions, the method of utilization of the pond, the season of the year, etc. on this flow pattern.

2. Selection of radioisotope tracer

Iodine-131 (500 mc) as iodide in solution with 10 kg potassium-iodide carrier was used in each experiment. The reasons for selection of iodine-131 are as follows:

(a) It has a half-life (8.04 d) suitable for the anticipated maximum duration of the experiment (8-10 d). Shorter-lived radioisotopes were not available in sufficient quantity in Australia at the time.

- (b) The medium-energy γ -radiation is suitable for sensitive underwater scintillation detection of the tracer. A scintillation detector in water containing iodine-131 is effectively subject to the radiation arising only within a sphere of approximately 2 ft radius. This small radius enables accurate location of activity boundaries.
- (c) With the quantity of carrier used, it was shown [3] that there was insignificant loss due to adsorption on pond weed and mud.
- (d) We had developed and modified standard portable detection equipment which enabled detection of iodine-131 in the pond at concentrations of 0.001 μ c/gal. This is only an insignificant fraction of the occupational drinking water tolerance of 0.27 μ c/gal [4]. There was rapid dispersion of the tracer in the pond and less than 3% of the readings taken during the tests exceeded this figure.

3. RADIATION DETECTION EQUIPMENT

The majority of the underwater detection of the tracer was carried out with NaI(Tl) scintillation heads $(1^{1}/_{2} \text{ in diam.} \times 1 \text{ in crystals})$ enclosed in suitably watertight aluminium cylinders which enabled operation to the maximum depth of the pond (30 ft). The mechanical construction of the detecting head is shown in Fig. 1. The cylinders contained the crystal, photomultiplier and dynode resisters



Fig. 1 Mechanical construction of under-water scintillation detector.

and were connected directly, via 60 ft of low-capacity co-axial cable, to the associated electronic equipment. For portable operation the latter consisted of:

- (a) Ericsson Telephones Ltd. portable α , β , γ monitor, type 145A (detector connected to the α -scintillation-counter terminal).
- (b) A portable transistorized ratemeter specially developed for this work by the Technical Physics Section of the A.A.E.C. Research Establishment.

Where mains power was available, the detecting head was connected either to:

(a) Burndept Ltd. type 1186 Amplifier plus EKCO type 1037B ratemeter

- (modified) connected to a chart recorder;
- or to:
 - (b) Airmee type 1021B ratemeter (detector connected to the α -scintillation-counter terminal).

All equipment was carefully calibrated in terms of iodine-131 concentration to enable the maximum possible quantitative information to be obtained.

An unexpected feature of these experiments was the surprisingly low level of natural background radiation in the pond. The detectors showed a background of approximately 50—70 counts/sec in air over the land but this dropped to less than 2 counts/sec at depths below 4 ft from the surface of the pond. This was the predominating factor which permitted the very high sensitivity of 0.001 μ c/gal. This phenomenon offers interesting possibilities to use fresh-water lakes as shielding for other types of very-low-background work.

4. Conduct of experiments

In plan, the cooling pond is roughly Y-shaped (Fig. 2). The warm condenser water flows down an open channel at a rate of approximately 14000 gal/min and enters the far end of one arm of the pond. The water intake is near the power station at the foot of the Y.



Fig. 2

Surface distribution of activity on first day during first 1.5 h (7.30-9.00 a.m.).

With suitable remote-handling techniques, the 500 mc of iodine-131 was added rapidly in 5 gal of carrier solution at the point of entry to the pond. The flow pattern of the active water was then followed and plotted in detail by taking measurements with the scintillation counters at various depths from small boats. The operations of the boats were controlled by two-way radio to shore. Cables strung across the pond acted as grid lines for location. At the same time as the tracer was added, 20 lb of fluorescein dye was introduced. This helped locate the tracer during the first few hours, after, which it became too dilute to be detected.

To monitor the flow of the labelled water into the power station, a scintillation detector connected to a ratemeter and recorder was installed at the pump-house inlet.

During the whole period of the tests, continuous weather observations were made, recording temperature, humidity, wind direction and wind velocity.

5. Results

The first test was carried out in warm, clear, still conditions of early-autumn weather and therefore gave a clear indication of the flow pattern with minimum interference from external weather-effects.



Fig. 3 Surface distribution—first day 9.00 to 10.00 a.m.



Fig. 4 Surface distribution—first day noon to 2.00 p.m.



Fig. 5 Surface distribution—first day 3.00 to 5.00 p.m.
At this time, the characteristic summer thermal stratification was still present. The second test, by contrast, was carried out in late spring during a period of frequent rain and relatively high winds. At this stage, the pond still had the typical winter thermal distribution. Also, as a consequence of the first test, the intake structure was substantially altered before the second test was undertaken.

The considerable difference in ambient conditions produced such a contrasting pattern of behaviour that it was necessary to present the results of each test in quite different ways. In both cases, the results can best be presented in the form of a large number of charts in time sequence, and in this review it is possible only to present a representative selection of the results.

In the first experiment, the tracer was added at 7.30 a.m. on 13 March 1958. During this experiment, it was found that the warm condenser water spread rapidly in a thin layer over the surface as shown in Figs. 2, 3, 4 and 5. In these charts, the concentration at the surface is indicated by the position and radius of the circles. Within three hours the surface layer of active water had reached the intake end of the pond and several hours later had started to build up in the backwater of the south arm. By early evening, there was a uniform surface distribution but, at this stage, there was no vertical penetration greater than 4 ft.

Between 3 and 5 p.m. on the first day, the wind freshened slightly and its effect is clearly shown on the surface layer which was forced back against the normal hydraulic flow, Fig. 5.

The chart of the intake activity returning to the power station, Fig. 6, has even greater significance. This shows that, owing to the surface migration of the warm water, about 17% of it returns to the power station between $3^{1}/_{2}$ and 8 hours



Fig. 6 Variation with time of radioactivity appearing at the pump house and entering power station



Variation of activity with depth Left: First day noon to 2 p.m. Right: First day 3 to 5 p.m.

after entering the pond, under still air conditions. This indicates a serious functional defect in the pond, as the average residence time with complete mixing would be about 9.5 d. The large dip from 8 to 12 h in this curve is due to the wind forcing the active water away from the intake as shown in Fig. 5.

As soon as the activity showed signs of vertical movement, the results were plotted in the form of activity/depth curves at various times, as seen in Figs. 7, 8, 9 and 10, which clearly show the slow vertical mixing. All the activities in these curves and charts have been corrected for decay to a common zero time, viz. the time at which the tracer was introduced.

Figs 9 and 10 indicate that a substantially uniform distribution had been achieved after 2-3 d down to about 14 ft, below which there was insignificant penetration of activity. The subsequent behaviour was a very slow increase in the depth at which activity could be detected and after 8 d it could be deduced from the penetration and concentration that the mixing was 95% complete.

While it is apparent that the results give a clear picture of the history of the labelled water until mixing was complete, the most significant fact to arise was the substantial surface channelling back to the power station. In order to try and avoid this, the depth of the intake pipe was lowered from about 5 ft to 16 ft and extended out into the pond. This was the condition existing at the time of the second test on 3 December 1959.

As mentioned previously, the weather pattern during this test was stormy with south-easterly wind of variable intensity which had a substantial component opposing the normal direction of hydraulic flow. The main feature arising from



Fig. 8 Variation of activity with depth Top left: First day 9 to 11 p.m. Top right: Second day 6.30 to 8 a.m. Bottom: Second day 10.45 a.m. to 12.45 p.m.



Variation of activity with depth Top: Second day 3.30 to 5.45 p.m. Bottom: Third day 10.40 a.m. to 2.15 p.m.

this experiment is that a wind of quite low velocity has more effect on the flow pattern than any other factor observed.

Initially the surface spread was plotted as before, but the clearly defined "front" of the active layer oscillated backwards and forwards during the whole of the first day along the line of flow from the point of entry to the intake. This oscillation was caused by variations in the wind strength, and the direction of water movement could be quantitatively correlated with the velocity of the wind-component opposing the flow. This effect is clearly shown in Fig. 11. In this curve, the position of the front of the active layer along a line between the injection point and the pump-house intake is plotted against time from the commencement of the experiment. The block diagram to the right of Fig. 11 indicates the average prevailing wind component opposing the flow. It is clear that the front moves forward during low wind-conditions and retreats with the higher winds. A further analysis showed a significant quantitative correlation between wind velocity and front velocity, the latter being zero at 9 to 9.5 mile/h, i.e. this velocity completely retards the normal hydraulic surface flow.

These frequent oscillations might be expected to cause appreciable mixing in depth, but the observations do not confirm this. During the first hour, the activity



penetrated to about 4 ft with uniform concentration and a sharp horizontal boundary. This boundary remained sharp and did not go significantly deeper during the next seven hours in which there were three distinct oscillations. It is apparent that the labelled warm water moved backwards and forwards as a coherent "raft". After about eight hours the activity boundary rapidly moved down to about 10 ft.

About 13 h after injection, the maximum penetration of activity was still about 10 ft, but the wind had dropped completely and the active water then spread rapidly over the whole pond.



Fig. 11

Movement of active front during first day (2nd experiment) showing effect of wind.

As soon as the activity spread to a point over the 16-ft-deep intake, it started to appear for the first time in the intake water. This casts some doubt on the value of a deep intake, which apparently caused a vortex drawing water down from the surface. However, because of the vastly different conditions prevailing in each test, no definite conclusions could be made on the effectiveness of the intake modification.

Subsequent observations over the next 24 h showed that complete mixing had occurred at the end of this period.

These experiments have shown the value of such tracer tests in which close attention to detail can given quantitative data on the flow and mixing patterns in large systems. However, with the large number of natural variables which can exist in such systems, it is clear that an appreciable number of tests would be necessary to understand fully their flow behaviour under all conditions.

3. Flow pattern in a raw-sugar-solution subsider

In co-operation with the Bureau of Sugar Research Stations (Queensland) an experiment was carried out to determine the residence time and flow pattern in a 20000 gal, 5 tray, 18 ft Bach subsider [5]. These subsiders are used to separate solids from hot raw sugar solution after lime treatment. The layout of the subsider in section is shown in Fig. 12. The raw-sugar solution is introduced at the top via the flash tank from which it passes to a circumferential trough and down through triangular feeders. Slots are provided on the feeders to achieve some distribution on to the trays.

By the system of cone-shaped trays and rotating blades the solids settle to the bottom mud-outlet and the clarified solution is taken off by six outlets at different levels numbered 1 to 6 in Fig. 12. The flow through the subsider is about 13400 gal/h.

5 mc of bromine-82 as bromide in solution with 1 lb potassium bromide carrier was used as the tracer. Preliminary experiments showed that this would give negligible loss of tracer by adsorption on the mud. The active solution was injected by compressed air into the flash tank, Fig. 12.

Scintillation detectors with collimator shields were placed against each of the six outlet pipes and the activity of the labelled water measured in each pipe as a function of time. The counters were calibrated to measure the actual concentration of bromine-82 in the pipe at any instant.

The results are shown in Figs 13, 14 and 15. Zero time on these graphs is the time of addition of tracer. The initial high-activity readings on the graphs are almost certainly due to radiation coming directly from the subsider and are of significance to the experiment only in that they mask the early behaviour in



Fig. 12 Sectional diagram of subsider showing monitoring points and method of addition of tracer. (Quantities in imperial gallons)



Fig. 13 Variation of activity with time in pipes 1 and 2.



Variation of activity with time in pipes 3 and 4.



Fig. 15 Variation of activity with time in pipes 5 and 6.

each pipe. The graphs show clearly, from the position of the peaks, that the solution passing through outlet No. 1 has the shortest residence time in the subsider and that the residence time is greater the higher the outlet pipe. It will also be noticed that the peaks in the curves tend to be lower and wider the higher the outlet. The relevant data are summarized in Table I.

TABLE I

SUMMARY OF RESULTS-SUGAR SUBSIDER TEST

Outlet pipe No.	Maximum activity	Time to attain max.	Total activity flowing
	(µc/gal)	(min)	through each outlet (mc)
$\begin{array}{c}1\\2\\3\\4\\5\\6\end{array}$	$1.25 \\ 1.04 \\ 0.97 \\ 0.86 \\ 0.78 \\ 0.10$	$ \begin{array}{r} 10 \\ 17 \\ 22 \\ 31 \\ 46 \\ 60 \\ \end{array} $	$1.81 \\ 1.62 \\ 1.45 \\ 1.40 \\ 1.20 \\ 0.37$

RECENT DEVELOPMENTS IN RADIOISOTOPE APPLICATION IN AUSTRALIA 429

The total quantity of bromine-82 flowing through each pipe during the whole experiment will be given by the area under each curve. These quantities are also given in Table I.

It was concluded from these results that the sugar solution initially goes to the bottom of the subsider and moves up from there in a layer. Since the later peaks are smaller and more extended, it seems that a certain amount of mixing occurs as this layer rises. This test also indicated that most of the solution has a residence time of less than 2 h but some trace of activity can be still detected in the pipes after 7 h. Activity measurements around the subsider showed also that the solution in the subsider rotates at about 4 rev/h.

The flow pattern described by this experiment was somewhat different from that expected from the mechanical design of the subsider. Further experiments are contemplated but consideration is already being given to redesigning the entry slots to achieve a more uniform distribution.

During the experiment, the volume flow through each pipe was the same and remained constant. For this reason, the same total amount of bromine-82 would be expected to pass through each pipe. This was only approximately the case, as shown in Table I, for pipes 1 to 5 where the total tracer flow is somewhat lower the higher the pipe outlet. The tracer flow through number 6 is substantially ower.

With the present data available, it is not possible to explain the peculiar behaviour of pipe No. 6 which, although taking its full equal share of the solution passing out of the subsider, failed to take anything approaching its share of the active solution. With equal volumetric flow in each pipe, such behaviour can only be explained by the occurrence of large periodic variations in the flow pattern, the period of variation being the same or greater than the time of the experiment. However, there is no supporting evidence of this in the pattern of the other curves. Another factor to be consided is the fact that the intake point of pipe 6 is different from the rest in not being situated just below one of the five subsider trays.

For some time, a method of study of the performance of these subsiders has been required by the Bureau of Sugar Research Stations for investigations to improve their efficiency and for studying sucrose losses. The simple radioactive tracer method has provided the technique for these studies.

4. Mixing experiments

The study of industrial mixing processes is a well-established application but an experiment recently undertaken [6] showed that, under certain circumstances, the necessity of taking batch samples for testing can be avoided. In this experiment it was necessary to determine the rate of mixing of a few ounces of one solid powder with some hundreds of pounds of another solid in a spiral-type mixer.

It was not possible directly to activate the smaller component but finely divided potassium iodide is similar in density and flow properties. It can be prepared in a form with comparable particle size, uniformly labelled with iodine-131, by precipitation from aqueous solution with alcohol.

In this experiment, potassium iodide containing about 1 mc of iodine-131 was used in each of two tests. Scintillation detectors were placed against each end of the mixer and shielding was arranged so that there was some collimation along the axis of the mixer. The output of the attached ratemeters was fed to a

J. N. GREGORY

two-point chart recorder and the radioactive component introduced with the mixer in operation. The recorder traces are reproduced in Fig. 16. The excursions of the partly mixed material past the detectors are clearly shown as violent fluctuations in the activity recorded until the distribution of radioactivity throughout the mass became uniform. The time to attain uniform readings was 2-3 min.



Fig. 16 Recorder traces-mixing experiment.

In the first test, this simple method was checked by taking two 58-g samples at one minute intervals for a period of 29 min and measuring their activity in the laboratory. Of these laboratory samples 88% had less than 10% deviation from the mean, and only 4% deviated more than 20%. The size of the sample was small compared with the standard pack of the material concerned and these figures are regarded as satisfactory mixing. Furthermore, the results of sampling also showed that prolonging the mixing process beyond the 3 min produced no significant improvement. This indicates that after 3 min, the mixer itself is the limiting factor rather than the time of mixing.

The value of this investigation is shown by the fact that an arbitrary mixing time of 20 min was used previously.

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to acknowledge the permission of Unilever (Aust.) Pty. Ltd. to describe details of the mixing experiment.

REFERENCES

- ELLIS, W. R. et al., AAEC Report E/8 (Sept. 1958).
 ELLIS, W. R. et al., AAEC Report E/51 (to be published shortly).
- [3] ELLIS, W. R. and GARDNER, M. E., AAEC Report E/7 (June 1958).
- [4] British Journal of Radiology, Supplement No. 6 (Dec. 1954).
 [5] ELLIS, W. R. and BRAIN, L. R., Proceedings of the Queensland Society of Sugar Cane Technologists 27th Conference (April 1960) 235.
- [6] BESWICK, C. K. and FISHER, M. E., Private Communication (1960).

DISCUSSION

K. Ljunggren (Sweden), referring to the cooling pond measurements, wondered whether Mr. Gregory could give a value for the scintillation-counter discrimination level, which was very important in connection with the sensitivity given in the paper, since low-energy secondary radiation contributed largely to the counting rate.

J. N. Gregory said he did not recollect the actual figure used for the discrimination level. A background of about two counts had been found with a $1.5 \times 1.5 \times 1$ in scintillation crystal, the crystal being under water. The normal background count in air was 50 to 70/s, but the water gave excellent shielding against soft components of radiation.

The Chairman (P. C. Aebersold, United States of America) asked whether the background of the counter did not vary greatly with the depth under water.

J. N. Gregory replied that that was indeed the case. The background dropped to about two counts within 4 or 5 ft of the surface.

H. V. Ansell (United Kingdom) referring to the mixing experiments, asked if the speaker could give his reasons for saying that the mixing was absolutely complete. The same effect would be obtained on the detectors if the active material were in two groups at each end. If the active material were still in little clots distributed fairly uniformly, that would not represent complete mixing, but the effect would be the same.

J. N. Gregory replied that samples were taken during the mixing process from various parts of the mix and their radioactivity measured. The samples were considerably smaller than the standard pack of the material, and he had been satisfied that an adequate degree of mixing had been obtained.

H. V. Ansell said that, in the cooling pond experiment, emphasis had been laid on mixing. Would it not perhaps be preferable to keep the hot water on the surface where the large temperature difference would cause the cooling processes of radiation, evaporation and air convection to act with high efficiency ?

J. N. Gregory, while agreeing with Mr. Ansell, pointed out that the experiment in question had been carried out to investigate the flow behaviour of the pond.

Y. P. Bulashevich (USSR) said he was interested in the question of the extent of water-mixing in the vertical plane. That depended on conditions of circulation, on the direction and strength of the wind and on the geometry of the pond.

J. N. Gregory, repeating his point that the experiment had been intended to study the flow of the outlet-water, said that more than 3000 measurements had been taken.

Y. P. Bulashevich asked whether it would be true to say that the results would be different if the meteorological conditions were different.

J. N. Gregory, agreeing, said he had mentioned in his paper that the operation of such ponds was affected by a large number of variables and that the experiment he had described would need to be repeated many times if it were necessary to understand the flow behaviour of the pond under all weather conditions.

HIGH-DILUTION ON-STREAM ISOTOPIC TRACER TECHNIQUES

W. H. JOHNSTON, A. F. FINDEIS AND M. VESTAL WILLIAM H. JOHNSTON LABORATORIES, INC., BALTIMORE, MARYLAND UNITED STATES OF AMERICA

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

High-dilution on-stream isotopic tracer techniques. The present paper concerns large-scale tracer applications in which isotope tagging is done on a component of main flowing fluid or stream without subsequent mainline separation.

Equations are derived which relate the required levels of tracer concentrations, the instrumental background, the efficiency of the detector, the required statistical reliability, the time desired for the measurements of sample and background, the stream flow rates, and the tracer nuclide. These equations are shown graphically and allow a ready selection of the tracer concentrations for specific applications.

The sampling programme for large-scale tracer applications is analysed for steady state and pulse injections. In the latter case, the longitudinal mixing is treated by the concept of eddy diffusion coefficients. By estimating certain parameters, the longitudinal tracer detection range and the first arrival time are obtained as a function of distance between injection and collection.

For high-dilution on-stream radiotracing with beta-emitters, the detectors are large low-level internal-gas-tube counters, foil-flow counters, and plastic scintillators. New anticoincidence counters are presented. The advantages of low-atomic-number shielding are emphasized.

Recent developments in stable transistorized electronics for low-level counting are shown. A new amplifier and a new tunnel-diode adder circuit are described.

Examples are given of several new applications of high-dilution on-stream tracers to problems of source-identification of pollutions in rivers and streams.

Emploi d'indicateurs radioactifs très dilués pour le contrôle des courants. Le mémoire traite de l'emploi à grande échelle d'indicateurs pour le marquage isotopique des eaux d'un courant affluent qui ne se sépare pas ensuite du courant principal.

Les auteurs ont établi des équations indiquant les rapports entre le taux de concentration des indicateurs, le bruit de fond dû aux instruments, l'efficacité du détecteur, la qualité que l'on attend des données statistiques obtenues, le temps désiré pour la mesure de l'échantillon et du rayonnement ambiant, la vitesse du courant et le radioélément utilisé comme tracteur. Ils donnent une représentation graphique de ces équations qui permet de déterminer rapidement la concentration à adopter pour telle ou telle application.

Le mémoire analyse le programme d'échantillonnage pour l'emploi à grande échelle d'indicateurs injectés de façon continue ou par intermittence. Dans ce dernier cas, on étudie le mélange longitudinal en appliquant les coefficients de diffusion par turbulence. En estimant certains paramètres, on obtient les limites longitudinales de détection des traceurs et le temps d'arrivée en fonction de la distance entre le point d'injection et l'endroit où se fait l'échantillonnage.

Pour le contrôle au moyen d'émetteurs bêta très dilués, les détecteurs utilisés sont de grands compteurs avec tube à gaz pour faibles intensités, des compteurs à feuilles et à flux continu et des scintillateurs en plastique. Les auteurs donnent des renseignements sur nouveaux compteurs à anticoïncidence et soulignent les avantages de la protection au moyen d'éléments à faible nombre atomique. Le mémoire rend compte des progrès récents dans le domaine des circuits électroniques stables à transistors pour le comptage de faibles intensités et décrit un nouvel amplificateur et un nouveau circuit additionneur à diode «tunnel».

 $\hat{\Pi}$ donne aussi des exemples de plusieurs applications nouvelles des indicateurs très dilués pour l'identification des sources de pollution dans les fleuves et les cours d'eau.

Методы применения сильно разбавленных в потоках изотопных индикаторов. В настоящем докладе разбираются вопросы применения в широком масштабе индикаторов в операциях, при которых мечение изотопами производится на притоке главного потока жидкости или ручья без дальнейшего отключения главной магистрали.

Выводятся уравнения, связывающие требуемые уровни концентрации индикаторов, приборное оборудование, эффективность детекторов, требуемую статистическую надежность, желательную продолжительность времени, уделяемого на измерение образца и фона, скорость течения потока и характер радиоизотопного индикатора. Эти уравнения представлены графически и дают возможность легко выбрать нужную для того или иного применения концентрацию индикатора.

Разбирается программа взятия образцов для применения индикаторов в широком масштабе в вопросах изучения устойчивого состояния и пульсирующих впусков. В последнем случае смешивание в продольном направлении трактуется по теории коэффициентов вихревой диффузии. Исходя из некоторых предположительных параметров, можно определить расстояние, на котором можно обнаружить индикатор, и момент, когда индикатор впервые доходит до места замера, в функции от расстояния между местом впуска индикатора и местом взятия образца.

Для мечения потоков сильно разбавленными радиоизотопами с помощью бета-излучателей применяются детекторы в виде больших счетчиков низкого уровня с трубками, заполненными газом, фольга-поточные счетчики и пластические сцинтилляторы. Описываются новые счетчики антисовпадений. Подчеркиваются преимущества экранирования материалами с низким атомным числом.

Указываются новейшие достижения в счете при помощи устойчивых работающих на транзисторах электронных устройств низкого уровня. Описываются новый усилитель и новый туннельный суммирующий диодный контур.

Даются примеры нескольких новых применений сильно разбавленных индикаторов в потоках для разрешения проблемы опознавания источника загрязнения в реках и ручьях.

Empleo de indicadores radiactivos muy diluidos en el control de corrientes. Los autores estudian las aplicaciones en gran escala de trazadores en las que se procede a la marcación isotópica de uno de los componentes de una corriente o flúido en movimiento, sin separarlo después de la corriente principal.

Los autores obtienen ecuaciones que permiten establecer relaciones entre las concentraciones a que se ha de utilizar el trazador, la actividad de fondo de los instrumentos, la eficacia del detector, el grado de exactitud estadística necesaria, el margen de tiempo más conveniente para las mediciones de las muestras y de la actividad de fondo, el caudal de la corriente y las características del núclido utilizado como indicador. Estas ecuaciones, representadas gráficamente, permiten seleccionar fácilmente las concentraciones del trazador más adecuadas para una aplicación concreta.

La memoria analiza también el programa de muestreo que conviene seguir en las aplicaciones de trazadores en gran escala, tanto para adiciones intermitentes de trazador como para adiciones en régimen continuo. En el primer caso, la mezcla longitudinal se trata con arreglo a las leyes de la difusión turbulenta. Si se evalúan determinados parámetros, se obtienen la distancia máxima de detección del trazador y el tiempo mínimo de llegada en función de la distancia entre el lugar de descarga y el de la toma de muestras.

En la marcación de corrientes con ayuda de emisores beta muy diluidos, se utilizan como detectores grandes contadores de gas interno para bajas actividades, contadores de flujo con lámina detectora y centelleadores plásticos. También describen nuevos contadores de anticoincidencias y subrayan las ventajas del blindaje con elementos de bajo número atómico.

La memoria expone los adelantos recientemente realizados en materia de circuitos electrónicos estables con transistores para recuentos de baja actividad, y describe un nuevo amplificador y un nuevo circuito sumador de diodo túnel.

También dan ejemplos de varias aplicaciones nuevas de trazadores muy diluidos a la resolución de problemas relativos a la identificación de fuentes de contaminación en ríos y corrientes.

1. Introduction

Perhaps the most versatile property of isotopes is the ability to act as tracers. These applications range from simple bulk and "bird band" taggings to highly sophisticated tracings of atoms in complex reactions and in classically "impossible" experiments [1]. The present paper concerns the techniques of large-scale high-dilution applications in which isotopic tagging is done on a component of main flowing fluid or stream without subsequent mainline separation. These applications have been called intrinsic or *in situ* tracers [2, 3].

Interesting world-wide examples of high-dilution on-stream isotopic tracers are (a) the use of natural tritium to measure the residence time of atmospheric water vapour [4, 5] and (b) the tracing of the industrial combustion of fossil fuels by the 0.05% p. a. decrease in the specific activity of natural radiocarbon [6, 7]. Important local applications include tracing pollutants in rivers, waters in aquifers, and components of industrial process streams [8]. All of these applications either require, or profit greatly from, the use of low-level counting methods [9].

The motivations for using high-dilution isotopic tracers are research information and data for control. The choice of isotopes rests upon the near chemical identity of the tracer to the material or atom traced and upon the unexcelled, and at times spectacular, detection and measurement sensitivities [9].

The techniques for high-dilution tracers will be discussed relevant to: (a) lowlevel counting theory and the selection of tracer concentrations and equations which relate the instrumental background, detector size and efficiency, statistics, and counting times; (b) the generalized case of a large-scale pulse-injection tracer experiment in which the longitudinal mixing is treated by the concept of eddy diffusion coefficients and leads to a rational selection of a sampling programme; (c) recent instrumental developments; and (d) examples of the applications of high-dilution isotopic tracers to problems of source identification of pollutions in rivers and streams.

2. Low-level counting theory

The relationships between net signal, background, counting times, and statistical reliability for low-level counting have been described by a number of authors [10-12]. In an earlier part of the present research, these were extended to evaluate required tracer concentrations [13]. In the present paper, these relations are further extended and incorporated into a low-level counting nomograph.

This nomograph is shown in Fig. 1. It allows a quick graphical solution of the basic equations relating counting times, background, net signal, detector



Fig. 1 Low-Level Counting Nomograph. 436

characteristics, and on-stream tracer concentration, for maximum statistical reliability. The result of minimizing the standard deviation of net counting rate for a fixed total counting time is

$$\varepsilon^{2} = \frac{1}{St} \left[1 + \frac{2}{f} \left(1 + \sqrt{1+f} \right) \right] = \frac{1}{St} g(f)$$
(1)

Where ε is the fractional standard deviation of the net counting rate, S; t is the total counting time for signal plus background; and

$$f = \frac{S}{B} \tag{2}$$

is the ratio of the net signal to the background rate, B. The net signal, S, is then related to the tracer concentration through the detector characteristics. This is expressed by

$$S = VEC \tag{3}$$

where V is detector volume, E detector efficiency, and C on-stream tracer concentration.

It is apparent from the complex relation of equation (1) between net signal and background for maximum statistical reliability that planning a tracer experiment or process control study may require a large amount of tedious numerical calculation. The nomograph of Fig. 1 greatly simplifies this planning.

Since the relations between the variables are multiplicative, the scales used are \log_{10} . An attempt has been made to cover the range of values of greatest practical interest and to use units for each quantity most directly applicable in real situations.

The nomograph in Fig. 1 consists of seven lines which shall be discussed by numbering them from left to right. It may be noted that some of the lines have only one scale while others have a different scale on each side of the line. Line 6 represents an intermediate quantity of no physical interest; thus it has no scale.

Where there are operations involving lines with two scales, in general all the scales to the left of their corresponding lines are used together, as are all the scales to the right.

The nomograph represents the relationships existing between the following seven distinct variables:

- (1) Standard deviation of net counting rate (line 1) in per cent, (ε) .
- (2) Total counting time for sample plus background (line 2) in minutes, (t).
- (3) Background counting rate (right side of line 3) in counts per minute, (B).
- (4) Net signal counting rate (left side of line 5) in counts per minute, (S).
- (5) Detector efficiency (right side of line 5) in per cent, (E).
- (6) Detector volume (left side of line 7) in liters (V).
- (7) On-stream tracer concentration (right side of line 7) C in $\mu\mu$ curies per liter. Also shown on the nomograph are three intermediate quantities:
- (a) Inverse of product of total counting time and fractional variance of net counting rate (left side of line 3)
- (b) The function g(f) defined in equation (1) plotted in terms of the values of f (left side of line 4)
- (c) The ratio, f, of net signal to background (right side of line 4).

Any one of the seven distinct variables may be chosen as the dependent one in using the nomograph. Equations (1), (2) and (3) connecting these seven variables are used in this nomograph.

TABLE I

VALUES FOR HYPOTHETICAL EXAMPLE SHOWN IN FIG. 1

Concentration $(\mu\mu c/l)$	6×10^{3}
Detector volume (liters)	3.0
Detector efficiency $(\%)$	50
Background (counts/min)	$4 imes 10^3$
Standard deviation of net counting rate (%)	1.0
Net signal (counts/min)	$2 imes 10^4$
Ratio of net signal to background	5.0
Total counting time (min)	1.0

Table I represents a summary for the example shown in dotted lines in Fig. 1. If the calculation is directed toward determining the counting time required for a specified statistical reliability and for a given concentration and a given detector, the nomograph is used by working from right to left. If total available counting time is given rather than tracer concentration, then one could work from left to right to determine the required concentration. This application of the nomograph requires the simultaneous use of two straight edges in using the central portion of the nomograph. By fixing one end of each on the fixed points located on the scales of line (3) and sliding the intersection of the two straight edges along the net signal scale of line (5) until the intersections with the scales of line (5).

One may then proceed to find either the required concentration for a given detector or alternatively to solve for the minimum detector volume or efficiency for a given concentration. Thus the low-level counting nomograph allows one to carry out rapidly a series of calculations required in rationally planning the use of high-dilution on-stream tracers.

3. Pulse injection tracers

In the nomograph of Fig. 1, the concentrations correspond to static or instantaneous levels. In most high-dilution tracer studies an intermittent or pulse injection is used. Between the injection and collection points, the isotopic tracer is subject to dilution. In many systems this mixing is primarily longitudinal turbulent mixing.

For the case of longitudinal mixing of rivers and streams, a number of investigators have used the Taylor eddy-diffusion equation [14, 15, 16],

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \alpha^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{4}$$

Where C is the concentration, α^2 the eddy-diffusion coefficient, and x the distance along the stream. The solution of equation (4) for an instantaneous plane source is

$$C = \frac{M}{A\sqrt{\pi \alpha^2 t}} \exp\left[-(x - v t)^2/4\alpha^2 t\right]$$
(5)

Where C is concentration, M the total tracer injection, A the stream crosssectional area, α^2 the Taylor eddy-diffusion coefficient, t the time, x the distance, and v the mean linear velocity of the flow. Equation (5) may also be written as

$$C = \frac{\varrho}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{2\sigma^2}\right]$$
(6)

where

$$\sigma = \sqrt{2\alpha^2 t} \tag{7}$$

is the standard deviation of the tracer distribution and

$$\varrho = M/A \tag{8}$$

is the real injection density.

If we let a be the number of standard deviations from the peak of the tracer distribution, then

$$C = \frac{\varrho}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-a^2\right)$$
(9)

In the nomograph of Fig. 2 we are concerned with calculating the standard deviation of the tracer distribution at a given point for a given eddy-diffusion coefficient.

The time of arrival of the tracer peak at a downstream point, x, in a flow of mean linear velocity v is

$$\bar{t} = \frac{x}{v} \tag{10}$$

If equation (10) is used in equation (7) to yield

$$\sigma = \sqrt{2\,\alpha^2\,x/v} \tag{11}$$

then the tracer standard deviation σ represents the mean for the tracer distribution as it moves past the point x.

GOLDSTEIN has treated turbulent diffusion by discontinuous movements [17]. He obtained by a limiting process the equation describing turbulent diffusion to be the telegraph equation

$$\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{1}{A} \frac{\partial C}{\partial t} = v^2 \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$
(12)

where C is the concentration of the diffusant at time t any position, y. The solution to this equation for an instantaneous plane source is

$$C(y,t) = \frac{e^{-t/2A}}{2Av} [I_0(Y) + (t/2A) I_1(Y)], \qquad (13)$$

where

$$Y = \frac{v^2 t^2 - y^2}{2Av}$$
(14)

and I_0 and I_1 are the zero-th and first-order Bessel functions of an imaginary argument.

This result has an advantage over the Taylor treatment in that there are two parameters describing the turbulent diffusion rather than one. This should perhaps

439

allow a more accurate description of the turbulent mixing if these parameters could be readily related to a particular physical situation.

The parameter v corresponds to the wave velocity of the individual particles of fluid. That is each particle has at a given time velocity $\pm v$ or 0. The parameter A is defined as

$$A = \lim_{\substack{C \to 1 \\ \tau \to 0}} \frac{\tau}{1 - C} \tag{15}$$

Where C is the correlation coefficient between the directions of the velocities in two consecutive partial paths and τ is the time interval to describe a partial path.



Fig. 2 High-Dilution On-Stream Isotopic Tracers Pulse-Injection Nomograph 1.

While these definitions are clear on the microscopic scale of individual particle movements, it is not clear how one relates them to the macroscopic properties of the turbulence. Thus it seems that the telegraph equation and its solution are of limited usefulness in studying turbulent mixing until these parameters can be more clearly related to the measurable macroscopic variables. For this



High-Dilution On-Stream Isotopic Tracers Pulse-Injection Nomograph 2.

441

reason Taylor's result is more readily applicable to the planning and interpretation of on-stream tracer experiments. Therefore, the pulse-injection nomographs of Figs. 2 and 3 are based on the Taylor rather than the Goldstein treatment.

The nomograph in Fig. 2 is used to calculate the standard deviation of the tracer distribution as a function of x, v, and α^2 from equation (11) or if the temporal distribution is of more interest as a function of t and α^2 from equation (7).

The use of the nomograph, Fig. 2, will be discussed by numbering the scales 1 through 5 from left to right.

A straight line from the distance from injection (line 1) to the mean velocity of flow (line 2) locates the time of tracer peak on line 3. Another straight line from this point on line 3 to the value of the eddy diffusion coefficient (line 5) gives the standard deviation of the tracer distribution on line 4. An example is shown in dotted lines on the nomograph.

The nonograph in Fig. 3 uses the resulting value of σ from Fig. 2 in equations (7) and (8). The following important variables are included in this nonograph:

- (1) Standard deviation of tracer concentration distribution (left side of line 1) in feet, (σ) .
- (2) Concentration of tracer in the stream (right side of line 1), $\mu\mu$ curies per liter, (C).
- (3) Number of standard deviation that the measurement is from the peak of the tracer distribution (left side of line 3), (a).
- (4) Stream cross-sectional area (line 4) in square feet, (A).
- (5) Tracer injection (line 5) in curies, (M).

Also shown is the intermediate quantity, areal injection density (right side of line 3) in $\mu\mu$ curies per square foot of stream cross-section.

The normal use of this nomograph is as follows:

- (1) The standard deviation of the tracer distribution is determined from Fig. 2.
- (2) The minimum measurable concentration is determined from Fig. 1.
- (3) The peak allowable concentration is determined from MPC's or RPG's.
- (4) A straight line is drawn from the value of σ on line 1 to the point a=0 on line 3. The point a=0, corresponds to the peak concentration. The intersection of this line with the dummy line (line 2) is now located.
- (5) A straight line from the value of peak concentration on line 1 through the above located point on line 2 intersects line 3 to determine the areal injection density (right-hand scale).
- (6) A straight line from the value of areal injection density through the point on line 4 corresponding to the stream cross-section determines the size of the tracer injection on line 5.
- (7) Going back to line 3, a line from the value of areal injection density to the minimum measurable concentration on line 1 determines another point on the dummy (line 2).
- (8) A line from the value of σ on line 1 through the point determined in (7) on line 2 intersects line 3 to yield the value of a.
- (9) The total length of the tracer distribution which is above the minimum measurable concentration is then $2 a\sigma$.

An example of the use of the nomograph is shown in dotted lines on Fig. 3. This example assumes the following values given:

(1) Standard deviatio	n of tracer distribution	70 ft
(2) Maximum permiss	sible concentration	$8 imes10^{6}\mu\mu\mathrm{c/l}$
(3) Minimum measure	able concentration	40 μμc/l

(4) Cross-sectional area of stream	500 ft^2
By using the nomograph, the following values were compu	ted:
(a) Areal injection density	$1.8 imes10^4\mu c/{ m ft}^2$
(b) Tracer injection	9.1 c
(c) Number of standard deviations of measurable tracer	3.0
(d) Total length of measurable tracer	$420 { m ft}$

In any particular application the precise value of the eddy-diffusion coefficient will probably not be known. In fact, this coefficient is in general found not to be constant but rather increases slowly with distance from injection. Values of the eddy-diffusion coefficients encountered in rivers have been reported by several investigators [15—19]. From these results it is possible to estimate probable limits on the eddy-diffusion coefficient. Also, since the flow of a natural stream is subject to considerable fluctuations, it may be necessary for planning purposes to estimate limits on the mean linear velocity. The lower limit on the eddy-diffusion coefficient and lower limit on velocity determine the maximum probable dispersion.

The first step in planning the tracer experiment is to use conditions of minimum dispersion and, if radiotracers are used, the maximum-permissible peak concentration for the tracer being considered to determine the maximum injection of tracer. The maximum injection will ordinarily be used unless it is prohibitively expensive.

The second step is to use the nomograph in Fig. 1 to determine the minimum measurable concentration for the counting equipment used and the statistical reliability required.

Next the tracer injection and minimum concentration are used in Fig. 3 to determine the number of standard deviations of the tracer distribution for which the tracer is measurable for both minimum and maximum dispersion.

The maximum and minimum time during which the tracer is measurable at a given point is then given by

$$\tau = \frac{2\alpha\,\sigma}{\nu} \tag{16}$$

For v, σ , and a corresponding to minimum (or maximum) dispersion we calculate the minimum (or maximum) time during which the tracer is measurable. The earliest probable time of arrival of a measurable concentration of a tracer corresponds to $\overline{t} = 1/2\tau$ where both \overline{t} and τ are calculated for a given point using the upper limit on both the eddy diffusion coefficient and the mean linear velocity in Figs. 2 and 3 and in equation (16). The latest probable time of arrival of measurable tracer corresponds to $\overline{t} + 1/2\tau$ where the upper limit on eddy diffusion and the lower limit on mean velocity are used in the calculation. In general, the minimum detection time will correspond to early arrival while maximum detection time will correspond to late arrival. In cases where the minimum detection time is very short, it may be advisable to further ensure success of the experiments and at the same time reduce the number of samples required by injecting the tracer in two equal injections separated by the minimum detection time. This effectively doubles the minimum detection time while changing the maximum dispersion by very little.

If the time between earliest and latest probable arrival time is divided into intervals of the minimum detection time, τ_{\min} , for the injection used, then to ensure n

samples being collected containing a measurable amount of tracer, the sampling interval I is given by

$$I_m = \frac{m \tau_{\min}}{n} \tag{17}$$

where m is the number of the interval measured in units of τ_{\min} after the earliest possible tracer arrival.

These calculations are rather tedious if done numerically for each possible limiting case. Since the careful planning of an entire tracer experiment generally requires a large number of such calculations, the nomographs of Figs. 1 to 3 represent a considerable reduction in the time required to plan a safe, meaningful tracer experiment under estimated on-stream conditions.

4. Beta-counting

For high-dilution on-stream radiotracing with beta-emitters, the detectors are large low-level internal gas tube counters, foil-flow counters, and plastic scintillators [20]. For tritium as a tracer, especially in hydrology, the coincidence liquid scintillator is valuable [21, 22]. Recent studies on the shielding and on the anticoincidence counters will be discussed.

Experiments and calculations were carried out for substitutes for the massive iron shield usually used for low-level beta-counting. The recent works of REINES et al. [23] and COWAN [24] suggest that cosmic-ray mesons produce neutrons in iron, which in turn are able to produce energetic gamma-rays from radiative capture in the shielding, with resulting increase in low-level background. In order to reduce this effect, experiments were carried out with a water shield. Finally, a large low-atomic-number shield was designed of sugar.

The sugar shield was constructed of 10 tons of white granulated sugar. This sugar was stacked in 100-lb and 25-lb bags on a pallet made of oak which was 7 ft². The bags in which the sugar was stored were separately monitored for radioactivity, using a large liquid scintillator. In the centre of the array of bags containing sugar there was placed an oak box approximately 30 in² in horizontal cross-section by 7 ft long. This box was lined with 330 lb of paraffin containing 33 lb of analytical reagent-grade boric acid to serve as a neutron shield. Comparative tests were made with a series of counters and anticoincidence arrays. Although these tests are not completed at the time of writing, all counters tested showed a lower background in the sugar shield compared to iron of equivalent electron areal density.

Attempts to improve the anticoincidence shield counter have emphasized experimentation with the multiple-anode common-counter gas design [25, 26, 20]. The large anode principle was also examined but was discarded because of the low inherent efficiency of the counting gas required for this operation [27]. The field distribution in the multiple-anode annular anticoincidence counter was studied by a simple analogue using resistance paper. The cathode array was defined by silver paint. A fixed probe was attached to define the anode upon which was impressed 6 to 12 V Dc. A vacuum-tube voltage-meter and a floating probe were used to study the voltage distribution on the surface of the resistance paper. The effects of ground versus no-ground between anodes on one of several models is shown in Fig. 4. The field distribution for no-ground between anodes appears satisfactory for counting. The question of inefficiency in the no-ground region was tested experimentally. Measurements with a counter of this design showed no differences within statistics in the shielding effect of ground versus no-ground between anodes. On the basis of these tests, several improved designs were developed.



Fig. 4

Voltage distribution on analogue resistance paper for anticoincidence annulus.

5. Gamma-counting

Several authors have described large liquid or large plastic scintillators [23], [28–31]. These may be adapted as the primary detectors for high-dilution onstream isotopic tracers using gamma-emitters A gamma-process counter was designed and constructed which consisted of a tank of liquid scintillator of approximately 16-in diameter and 8 in thick, containing a centre hole 4.25-in in diameter, and having in one face four 5-in photomultiplier tubes. The scintillator was toluene with DPO and POPOP.

This unit was designed either for continuous flow of a process stream or for use with cyclic sampling for longer counting periods. The sample-well accepts either a pipe up to 4.25-in outer diameter or a sample tank of this diameter and 8 or 9 inches in length.

The scintillation tank was constructed from a mild-steel dome. The curvature contributed to increased reflection from the end opposite the photomultiplier tubes. The interior of the tank was electroplated with a thin coating of copper before a white reflective epoxy titanium-dioxide coating was applied to the interior. A number of such coatings were investigated to determine their adherence in the presence of toluene. It was apparent that most epoxy formulations are indeed resistant to toluene, but that they are not resistant to separation from the base metal when subjected to total immersion in toluene. The necessary adhesion was obtained by the copper undercoating; a chemical bond forms between the copper and the diamine polymerization initiator. No peeling of the coating is apparent after immersion for over four months.

The windows for coupling to the photomultiplier tubes were fabricated from Columbia Resin CR-39, a polymeric carbonate. The refractive index of this material is 1.504, which is nearly equal to that of the liquid scintillator. The response of this instrument to 1.11 kg of potassium chloride was measured as a function of the discriminator setting of the fast transistorized electronics. The efficiency for the natural K⁴⁰ in this sample is shown in Fig. 5. Also the corresponding signal-

to-noise ratio is shown and the figure of merit as expressed in the ratio of the square of the net signal to the background counting rate, S^2/B .



Response to natural potassium chloride. Top (\bigcirc):signal to noise ratio; middle).): efficiency of counting; Bottom:relative figure of merit (S^2/B) .

As shown in Fig. 5, the efficiency is 46.8% at the minimum discriminator setting and decreases to 21.3% at the maximum signal-to-noise ratio which occurs at a discriminator setting of 400. It is interesting to note that a substantial region exists in which S^2/B , the ratio of the square of the net sample rate to the background rate, is approximately constant. It is evident that this device is valuable for measurements of low-level gamma-activity and of those levels which exist in our natural environments.

The response of the gamma-process counter was measured using point sources of Cs^{137} and Co^{60} . These sources were measured separately as a function of axial position. The solid angle was calculated theoretically and these data are shown in



Fig. 6

Response to point sources. X Co^{60} ; O Cs^{137} ; — theoretical solid angle. The axial position is measured in inches from photocathodes.

comparison with this theory in Fig. 6. There is fairly good agreement between the theoretical solid angle curve and the observed normalized responses of the instrument to these nuclides. The origin of Fig. 6 corresponds to the end of the sample tube adjacent to the photocathodes. It is clear that some skewing has occurred in favour of this face.



Response to planar sources. $\Box = \operatorname{Co}^{60}$; $\Delta = \operatorname{Zn}^{65}$; $-\operatorname{Cs}^{187}$. The axial position is measured in inches from photocathodes.

Measurements were made with planar sources of C^{137} and Co^{60} as a function of axial position. The planar sources were columnated by using sandwiches of 2-in lead discs. These data are shown in Fig. 7 where again the origin is the face near the photocathodes. It is clear from this figure that the maximum response of the instrument for both these radiations is at a distance of 3.5 in from the face containing the photomultiplier tubes. These data suggest that the pulse-height distributions in this system should be quite uniform except for those photons which are generated at the end of the scintillation chamber remote from the photocathodes.

6. Electronics

We wish merely to mention here some of the developments in the utilization of transistorized circuitry for the applications to stable low-level instrumentation for high-dilution tracers. Transistors possess an inherent advantage for nuclear pulse detection due to their small size, reliability, long life-time, low power dissipation, and their satisfactory speed. A disadvantage for scintillation devices is the low input-resistance of transistors which obviates direct coupling of high-impedance photomultiplier tubes to the low-impedance inputs. High-input-resistance transistor devices have been developed by utilizing a feedback circuit which integrates the current pulse from the photomultiplier tube. Another approach for matching high-impedance sources to low input impedance has been to use cascaded emitter-followers in order to isolate the pulse source from the circuitry. One of our transistor emitter-followers for negative pulses will drive a 50 Ω cable for 100 ft with no appreciable loss in amplitude of the pulse and possesses about 25 Ω output impedance.

A number of linear amplifiers have been developed for this work using fast transistors and we have been able to achieve a very low thermal-coefficient of the drift in the gain of the amplifier. Fast transistors generally have low power ratings so that a limit is implied in the gain when matching low impedance circuits. We would like to remark that we have alleviated this difficulty by using a discriminator circuit which triggers at a 5 mV level and which is linear over a range of 4×10^2 in discrimination level.

We have investigated fast coincidence and anticoincidence circuits utilizing both diode and transistor combinations and have achieved success in the submicrosecond range.

In multiple photomultiplier-tube arrays, it is often necessary to add combined outputs from various groups or "sets" of tubes depending upon the situation which is encountered. The usual way to "add" the outputs from one multiple installation to that of another is by a transformer coupling or in a vacuum tube circuit. With regard to the above comments, we have investigated the use of the recently developed Esaki "tunnel diode" as an adder device for the outputs of the emitter-follower. Of great advantage is the fact that this type of device responds to high frequencies and a gain is achieved when one uses the negative conduction region. The inherent simplicity of this adder and the resultant gain allows one to take the amplified added pulse directly to the discriminator without an intermediate linear amplifier.

7. Examples: stream pollution

The rapid increase in pollutants in our water resources calls for new and more sensitive measuring-techniques. MIDDLETON and LICHTENBERG have recently described measurements by the Robert A. Taft Sanitary Engineering Center of the organic contamination in the major rivers in the United States [32]. This paper reports the amount of organic pollution as it was collected and concentrated on active carbon filters. This technique has been described elsewhere [33, 34].

The magnitude of this problem is illustrated by the following example. Let us consider only the excess of organic pollutants over those normally present in a "clean" river, such as the Columbia River, or a "clean" lake, such as Lake Superior. We take the organic content as the chloroform and alcohol extracts of the activated charcoal collection. The average content for these waters is 0.115 ppm [32]. Then, the excesses of the Ohio at Cincinnati and of the Mississippi at Cape Girardeau correspond to 129 and 95 per day, respectively, or 224 t organic loading per day over that of the Columbia River or Lake Superior. This example does not consider the inorganic pollutants such as the iron oxides [35].

These many tons of excess organic loading are of course complex mixtures of many chemicals. Such things as DDT, *o*-nitrochlorobenzene, and phenyl ether have been identified by infrared spectra, chromatographic separation, and chemical tests. Many other compounds include nitriles, various aromatics, phenols, detergents, acids, ketones, aldehydes, alcohols, and amines. The importance of the uses of high-dilution isotopic tracers to aid in studies of this complex problem is obvious. No other technique is capable of tracing the individual molecular changes which occur in the river chemistry and at high dilution.

One of the important applications of isotopic tracers is source identification. At the time of writing this, we are measuring samples in collaboration with Dr. Aaron Rosen of the Robert A. Taft Sanitary Engineering Center in an effort to provide information for source identification by radiocarbon dating of some of these organic pollutants. The specific content of C¹⁴ in the carbon of these pollutants provides an unequivocal method for distinguishing between carbonaceous material arising from biological sources and that from fossil carbon such as coal, oil, natural gas, or their industrial products. This method is based on the C¹⁴ content of the living materials [36]. All biological materials contain an almost constant proportion of C¹⁴ relative to normal carbon. All fossil carbon, because of its age, contains no activity. Materials from several hundred years to seventy thousand years in age contain intermediate, but detectable, amounts of C¹⁴. Since the organic contaminants in rivers are either contemporary biological carbon or inert fossil carbon, a measurement of the C¹⁴ activity of such a sample will indicate the fraction attributable to each type of source. A similar measurement was made by CLAYTON et al. concerning the sources of particulate atmospheric carbon collected at Los Angeles [37].

A number of studies have utilized radioisotopes added as tracers to study phenomena in hydrology and sanitary engineering [15, 16, 18]. These techniques may be extended by the use of stable activation tracers in which normal stable isotopes or isotopically enriched stable materials are added and subsequently activated, usually by neutron bombardment. LEDDICOTTE *et al.* have studied the neutron-activation analysis of drinking water [38]. It is clear from these measurements and the calculations and tests in progress in our studies [8] that significant potentials exist for the applications of these stable activation tracers in highdilution studies of river pollution problems. A study is in progress on the use of pulsed neutron generators for these applications.

Some of the problems in which high-dilution tracers have application are tracing the individual sources of stream pollution for civil and industrial waste disposals, tracing the on-stream movements and attendant chemical and physical changes of certain waste compounds upon discharge into the river, and tracing river flow patterns, in particular measurement of longitudinal eddy-diffusion coefficients and lateral mixing.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the United States Atomic Energy Commission under Contract AT (11-1)-650. We wish to thank Dr. Paul C. Aebersold, Director, Mr. E. E. Fowler, Mr. Oscar Bizzell, and Mr. James Hitch, all of the Office of Isotopes Development, for their help and encouragement.

We also wish to thank Dr. H. R. Fechter for interesting discussions and Miss Diana Rivers for compiling data in the course of this work.

REFERENCES

- [1] JOHNSTON, W. H., Proceed. Am. Instr. Soc. 2(1957) 1-15.
- [2] Quarterly Report No.I, AEC Sec 6, Johnston Laboratories, Inc., (1959).
- [3] Use of Intrinsic Radioactive Tracers for Process Control, Quarterly Progress Reports, Battelle Memorial Institute, (1959–1960).
- [4] GROSSÉ, A. V., JOHNSTON, W. H., WOLFGANG, R. L. and LIBBY, W. F., Science 113 (1951) 1-2.
- [5] BEGEMANN, F. and LIBBY, W. F., Geochim. et Cosmochim. Acta 12 (1955) 277-96.

- [6] SUESS, H. E., Science 122 (1955) 415.
- 7] RAFTERS, T. A., and FERGUSSON, G. J., New Zealand J. Sci. Technol. B 38 (1957) 871.

- [8] Final Report AEC Sec. 6, Johnston Laboratories, Inc., (1960).
 [9] JOHNSTON, W. H., Science 124 (1956) 801-807.
 [10] ANDERSON, E. C., and HAYES, F. N. Ann. Rev. Nuclear Sci. 6 (1956) 303-315.
 [11] ANDERSON, E. C., and LEVI, H., Dan. Mat. Fys. Medd. 27 (1952) 6.
 [12] Plesset (E. H.) Associates, Inc., Industrial Applicability of Low-Level Counting, Contract AP (40, 2) 1272 (1952). Greenfield, M. A., and Koontz, R. L., Contract AT (49-2)-1372 (1959). [13] Quarterly Report No. 2, AEC Sec 6, Johnston Laboratories, Inc., (1959).
- [14] TAYLOR, G. I., Proc. Roy. Soc. (London) A 223 (1954) 446-468. [15] PARKER, F. L., Trans. Am. Geophys. Union 39 (1958) 434-9.
- [16] SIMPSON, BEETEM and RUGGLES, Trans. Am. Geophys. Union 39 (1958) 427 - 37.
- [17] GOLDSTEIN, S., Quart. J. Mech. and Appl. Math. 4 (1951) 2.
- [18] BRYANT, G. T. and GEYER, J. C., Trans. Am. Geophys. Union 39 (1958) 440 - 5.
- [19] STRAUB, C. P., LUDZACK, F. J., HAGEE, G. R. and GOLDEN, A. S., *Trans. Am. Geophys. Union* **39** (1958) 420-426.
 [20] JOHNSTON, W. H., Proc. UN Int. Conf. PUAE **14** (1956) 149-55.
- [21] HOURS, R. M. and KAUFMAN, W. J., Progress Report No. 3, Sanitary En-gineering Research Laboratory, University of California, Berkeley, California (1959).
- [22] HOURS, R. M. and KAUFMAN, W. J., Nuclear Engineering and Science
- [22] HOURS, IV. M. M. HARTING, WILL, WI
- [25] MOLJK, A., DREVER, R. W. P. and CURRAN, S. C., Proc. Roy. Soc. (London) A 239 (1957) 433-45.
- [26] HOUTERMANS, F. G. and OESCHGER, H., Helv. Phys. Acta. 31 (1958) 117 - 26.
- [27] HERMSEN, J., JASPERS, A. M. J., KRAAYEVELD, P and Van DUU-REN, K., Proc. UN Int. Conf. PUAE 14 (1956) 175-176.
 [28] BIRD, P. M. and BURCH, P. R. J., Phys. in Med. and Biol. 2 (1958) 217.
 [29] Van DILLA, M. A., SCHUCH, R. L. and ANDERSON, E. C., Nucleonics 12
- (1954) 22.
- [30] MILLAR, C. H., HINCKS, E. P. and HANNA, C. G., Can. J. Phys. 36 (1958) 54. [31] ANDERSON, E. C., SCHUCH, R. L., PERRINGS, J. D. and LANGHAM,
- W. H., Nucleonics 14 (1956) 26. [32] MIDDLETON, F. M. and LICHTENBERG, J. J., Ind. Eng. Chem. 52 (1960) 99 A-102 A.
- [33] MIDDLETON, F. M., ROSEN, A. A. and BURTTSCHELL, R. H., Manual for Recovery and Identification of Organic Chemicals in Water, Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, Cincinnati, Ohio, (1959).
- [34] ROSEN, A. A. and MIDDLETON, F. M., Anal. Chem. 31 (1959) 1729.
 [35] "Water Quality and Flow Variations, Ohio River and Tributaries, 1956–1957".
- Ohio River Valley Water Sanitation Commission, Cincinnati, Ohio (1959).
 [36] LIBBY, W. F., Radiocarbon Dating 2nd ed., University of Chicago Press, Chicago (1955).
 [37] CLAYTON, G. D., ARNOLD, J. R. and PATTY, F. A., Science 122 (1955)
- 751-3.
- [38] BLANCHARD, R. L., LEDDICOTTE, G. W. and MOELLERS, D. W., Proc. UN Int. Conf. PUAE 28 (1956) 511-516.

DISCUSSION

C. G. Clayton (United Kingdom) commented that from Sjewitzer's published work there was evidence that the standard deviation $\sigma \propto x^{0.56-0.58}$, where x was the linear distance along the system; Taylor's theory, on the other hand, gave a relationship $\sigma \propto x^{0.5}$. He inquired whether the speaker had considered the result obtained by Sjewitzer and, if so, what effect it would have on the numerical data given in the nomograms.

W. H. Johnston replied that his initial goal had not been one of research into the proper mathematical formulation of the longitudinal mixing of rivers; he had been concerned to provide a guide to the use of high-dilution radioactive and stable tracers, and he felt that the Taylor expression provided an adequate guide for that purpose.

J. F. Cameron (United Kingdom) asked the speaker to give some quantitative figures for the improvement in background obtained by replacing the iron shield with sugar.

W. H. Johnston replied that the present configuration of the sugar shield corresponded to 32 inches of shielding at a packing of 0.81 effective density. The equivalent electron areal density was 3.8 inches of iron. Attempts were in progress to measure each component, corrected for counter size and local counter contamination. All the tests so far undertaken had shown the sugar shielding to be more efficient.

J. N. Gregory (Australia) asked the speaker whether he had considered the possibility of using large tanks of pure water as the low-atomic-number shielding.

W. H. Johnston said that he had considered that possibility, but had found that a shield of water of equivalent purity would cost more than sugar.

EMPLOI DE TRACEURS RADIOACTIFS POUR L'ÉTUDE DU TRANSPORT SOLIDE DANS LES COURS D'EAU

G. COURTOIS, Centre d'études nucléaires de Saclay, P. Jaffry et M. Heuzel, Laboratoire national d'hydraulique de Chatou

FRANCE

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Use of radioactive tracers in studying the transport of solids in watercourses. The National Hydraulics Laboratory which, in collaboration with the Saclay Nuclear Research Centre, has for several years been devising equipment and techniques for the study of sediment movements by the radioactive tracer method, is now endeavouring to develop a really quantitative method of research.

Two river experiments were recently made, the first a study of shingle drifting in the Rhone, the second a study of sand movement in the Niger.

The latter experiment was matched by identical experiments carried out on a scale model of the River Niger which the Chatou Laboratory has at its disposal. The experiments used Mn^{56} and Na^{24} radiation obtained by direct activation of crushed apricot stone, this representing in the scale model the natural sediment of the Niger bed.

The Chatou Laboratory and the Saclay Nuclear Study Centre are at present both devoting attention to the application of radioactive tracers in studies with scale models, with the twin aims of:

- (a) Obtaining a single research tool for use under natural conditions and with scale models in order to gauge the trustworthiness of the model, in the calibration testing stage;
- (b) Taking advantage of the facilities for direct observation and measurement offered by scale models in order to study prospects of improving the tracer method, with a view particularly to securing quantitative data.

Emploi de traceurs radioactifs pour l'étude du transport solide dans les cours d'eau. Le Laboratoire national d'hydraulique, qui depuis quelques années a développé, en collaboration avec le Centre d'études nucléaires de Saclay, les appareillages et les techniques d'études des mouvements de sédiments par la méthode des traceurs radioactifs, s'efforce actuellement de mettre au point un moyen d'investigation véritablement quantitatif.

Deux expériences ont été effectuées récemment en rivière, la première a été consacrée à l'étude du charriage des galets dans le Rhône, l'autre à l'étude des transports de sables dans le Niger.

Cette dernière expérience a été doublée d'expériences identiques, effectuées sur le modèle réduit du fleuve Niger exploité par le Laboratoire de Chatou. Dans ces expériences on utilise le rayonnement du ⁵⁶Mn et du ²⁴Na obtenu par activation directe du noyau d'abricot concassé représentant sur le modèle réduit le sédiment naturel du lit du Niger.

Les efforts conjugués du Laboratoire de Chatou et du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay portent actuellement sur l'application des traceurs radioactifs aux études sur modèles réduits, dans le double but:

- a) De disposer d'un même moyen d'investigation en nature et sur modèle réduit pour contrôler la fidélité du modèle, dans la phase des essais d'étalonnage;
- b) De profiter des facilités d'observation et mesures directes offertes par les modèles réduits pour étudier les possibilités d'amélioration de la méthode des traceurs, en particulier en ce qui concerne l'obtention de renseignements quantitatifs.

Использование радиоактивных индикаторов для изучения перемещения твердых частиц в водных потоках. Национальная гидравлическая лаборатория, выработавшая в сотрудничестве с Центром ядерных исследований в Сакле приборы и методы изучения движения донных отложений при помощи метода радиоактивных индикаторов, прилагает в настоящее время усилия к тому, чтобы осуществить действительно количественный способ исследований.

За последнее время было проведено два опыта в природных условиях в реках; первый из них был посвящен изучению увлечения гальки водами Роны, а другой — изучению перемещения песка в реке Нигер.

Параллельно с последним опытом были проведены идентичные испытания на макете реки Нигер, созданном в лаборатории в Шату. В этих опытах было использовано излучение марганца-56 и натрия-24, вызванное непосредственной активацией толченой косточки абрикоса, изображавшей в испытаниях на макете природные донные отложения Нигера.

Совместные усилия лаборатории в Шату и Центра ядерных исследований в Сакле направлены в настоящее время на применение метода радиоактивных индикаторов к опытам на макетах с двойной целью:

- а) Выработать одинаковые методы исследования в природных условиях и на макете для проверки точности макета в стадии опытов по эталонированию;
- б) Использовать легкость ведения наблюдений и производства непосредственных измерений на макетах для изучения возможностей усовершенствования метода радиоактивных индикаторов, в особенности для получения количественных данных.

Empleo de indicadores radiactivos para el estudio del transporte de sólidos en las corrientes de agua. El Laboratorio Nacional de Hidráulica, que en colaboración con el Centro de Estudios Nucleares de Saclay viene estudiando desde hace varios años los aparatos y las técnicas de observación del movimiento de sedimentos mediante indicadores radiactivos, procura perfeccionar actualmente un procedimiento de investigación que permita obtener resultados cuantitativos.

Recientemente se han efectuado dos experimentos en otros tantos ríos. El primero tuvo por objeto estudiar el arrastre de canto rodado en el Ródano, y el segundo, el transporte en arenas en el Níger.

Paralelamente con este último experimento, se llevaron a cabo ensayos idénticos en el modelo a escala reducida del río Níger instalado en el Laboratorio de Chatou. En estos ensayos se utilizan las radiaciones del ⁵⁶Mn y del ²⁴Na, obtenidas por activación directa de huesos de albaricoque triturados, que en el modelo representan el sedimento natural del lecho del río Níger.

Los esfuerzos conjugados del Laboratorio de Chatou y del de Saclay se centran actualmente en torno al estudio de la aplicación de los indicadores radiactivos a los estudios sobre modelos a escala reducida con el doble propósito de:

- a) disponer de un procedimiento de investigación común para los estudios efectuados sobre el terreno y en los modelos a escala reducida, con el objeto de poder controlar la fidelidad del modelo durante los ensayos de calibración;
- b) aprovechar las ventajas que ofrecen los modelos a escala reducida en cuanto a facilidad de observación y mediciones directas, para estudiar las posibilidades de mejorar el método de los indicadores, especialmente en lo que se refiere a la obtención de datos cuantitativos.

I — Introduction

L'utilisation des traceurs radioactifs dans les études des transports de sédiments dans les cours d'eau et en mer a fait l'objet, ces dernières années, d'un certain nombre d'expériences. Des progrès importants ont été accomplis, en particulier dans le domaine de la préparation d'un traceur fidèle et aisément détectable, et les expérimentateurs disposent actuellement d'un choix suffisant de procédés de fabrication pour leur permettre de toujours trouver un traceur répondant de façon satisfaisante aux conditions particulières de leurs problèmes.

Il faut noter cependant que tous les résultats obtenus jusqu'à ce jour ont un caractère plus qualitatif que quantitatif, et qu'un travail important reste à faire pour mettre à la disposition des hydrauliciens une méthode d'étude répondant à leurs préoccupations en leur permettant de recueillir, en plus des indications générales sur les processus de transport des sédiments (trajectoires des grains, vitesse moyenne des transports, etc.) des données numériques sur l'importance des volumes de matériaux transportés (débit solide).

Nous ne reviendrons pas sur les techniques de fabrication, ni sur les généralités relatives à l'immersion et à la détection des traceurs, car ces deux points font l'objet d'une littérature abondante dont nous donnons en annexe les références principales.

Nous nous bornerons oonc à décrire de façon succincte les méthodes et appareillages adoptés par le Laboratoire de Chatou, à présenter les résultats des dernières expériences que nous avons effectuées en nature et sur modèle réduit et à discuter les possibilités de perfectionnement de la méthode des traceurs radioactifs, compte tenu de ce que les techniques d'étude sur modèles réduits hydrauliques peuvent constituer un moyen simple et peu coûteux d'aborder le problème.

II — Appareillages et techniques d'études utilisés à Chatou

Notre objectif était de disposer d'appareillages et de méthodes de travail adaptables aux conditions d'expériences les plus diverses (mesures à la mer ou dans les cours d'eau, éloignement des sites d'expériences, etc.). Nous avons donc cherché à mettre au point un équipement à la fois léger et robuste, ne nécessitant pour son exploitation que le minimum de personnel spécialisé. Nous avons d'autre part apporté le plus grand soin à l'étude des problèmes de sécurité posés par la manipulation des matières radioactives.

1. LES TRACEURS UTILISÉS

Pour les sables, nous utilisons en règle générale des traceurs constitués par un verre broyé, servant de support à l'élément radioactif. Le verre broyé présente en effet une très grande souplesse d'emploi:

— Il est possible d'ajuster avec une grande précision la densité et la granulométrie du verre à celle du sédiment naturel. Des essais effectués au Laboratoire ont montré par ailleurs que la différence de forme des grains, plus anguleuse pour le verre broyé que pour le sable, avait une influence négligeable sur le comportement du traceur, si le broyage est conduit de manière à éviter la formation de particules écailleuses.

— Le choix de l'élément radioactif, et par conséquent des caractéristiques du rayonnement émis par le traceur (nature, énergie, période), est très large. La fusion de l'élément choisi dans le support ne pose qu'un problème de chimie du verre, résolu jusqu'ici par les fabricants pour un grand nombre d'éléments.

— Des activités relativement fortes peuvent être concentrées dans des quantités de traceurs réduites, la diminution du nombre de grains actifs étant compensée par l'emploi de sondes détectrices de large emprise. Ceci permet de limiter à des dimensions et des poids raisonnables les dispositifs de manipulation et de protection utilisés lors des opérations d'immersion du traceur.

G. COURTOIS et al.

Pour éviter la constitution de stocks de verre broyé trop importants, nous avons pour l'instant limité notre choix aux trois radioisotopes suivants dont les caractéristiques de rayonnement permettent de répondre aux conditions d'expériences les plus courantes.

Elément	Période	Rayonnement en MeV par désintégration (%)	Rayonnement β (MeV)
¹⁸² Ta	111 jours	$\sim 100 \% > 1 { m MeV}$	0,51
¹⁹² Ir	74 jours	forte majorité 0,3 MeV environ 300% de γ	0,67 (85%)
⁵¹ Cr	28 jours	8% 0,32 MeV	néant

L'activation du verre est assurée par le Service des radioéléments artificiels du Commissariat à l'énergie atomique de Saclay. Le traceur est livré dans des tubes d'aluminium contenant environ 40 à 50 g de produit. Sauf spécifications particulières, les doses unitaires de traceurs ont une activité comprise entre 0,25 et l c, suivant le radioisotope utilisé. Nous n'avons pas cherché jusqu'ici à augmenter le poids des doses unitaires de traceur. En effet le fractionnement du produit radioactif, en petites doses, présente, en plus des commodités de transport et de manipulation, une plus grande souplesse d'emploi en permettant soit sa répartition par petites quantités dans la zone d'étude (le long d'un profil en travers de rivière par exemple), soit au contraire sa concentration en un point d'immersion unique sur une singularité du relief (seuil ou mouille).

En ce qui concerne les traceurs de mouvements de galets, nous avons adopté le procédé de marquage par inclusion d'un particule radioactive. Un fragment de radioélément est déposé dans une cavité pratiquée dans chaque galet et rebouchée ensuite par un ciment expansif ou de la paraffine. Nous utilisons actuellement du fil ou des billes de Tantale activé, le procédé de marquage imposant, par suite de l'absorption non négligeable d'une partie du rayonnement dans le galet lui-même, l'emploi d'un émetteur γ de forte énergie. Les opérations de marquage sont effectuées en Laboratoire, à l'aide d'une installation comportant les écrans de plomb et les dispositifs de manipulation à distance nécessaires à la protection du personnel. Les galets actifs sont ensuite acheminés sur les lieux d'expériences dans des containers spéciaux conformes eux aussi aux normes de sécurité.

2. L'IMMERSION DU TRACEUR

L'immersion des galets ne nécessite en général aucun appareillage spécial. En effet, par suite de leur grande vitesse de chute dans l'eau, on peut presque toujours les déverser directement de la surface sans risquer de les voir se disperser sur une trop grande surface.

Pour l'immersion des traceurs de sable, le Laboratoire a mis au point un appareillage permettant de réaliser le dépôt pratiquement ponctuel du traceur sur le fond. L'appareil, décrit dans des publications antérieures [5], comporte essentiellement un dispositif permettant le transvasement du traceur de son tube d'irradiation dans une ampoule de verre. Au contact du fond l'ampoule est brisée et libère le traceur. La sécurité des opérateurs est assurée par les possibilités de manipulation à distance de l'appareil ainsi que par sa simplicité de manœuvre qui permet d'effectuer les immersions en un temps très court.
3. LA DÉTECTION DU TRACEUR

L'emploi d'un radioélément émetteur y permet de détecter le traceur directement sur le fond. Nous utilisons actuellement, soit des appareils de détection portatifs, du type de ceux couramment employés dans la prospection des minerais radioactifs connectés à une sonde étanche, soit, pour les expériences de grande envergure, un appareillage spécialement conçu et mis au point par le Centre d'études Nucléaires de Saclay.

Cet appareillage comprend:

a) Une sonde étanche de large emprise, contenant 5 compteurs Geiger Müller à haute efficacité pour rayons y.

b) Un ensemble intégrateur enregistreur qui recueille, par l'intermédiaire d'un câble de liaison, les indications de la sonde et fournit une valeur moyenne de l'activité du fond.

La détection peut se faire point par point ou de façon continue en traînant la sonde à faible vitesse sur le fond. Elle est alors conduite comme un levé hydrographique normal. Le cas échéant, la détection peut être effectuée à partir d'un point fixe (bateau ancré ou berge de rivière) en déroulant la totalité du câble de traction de la sonde et en ramenant lentement celle-ci vers le point fixe à l'aide d'un treuil. Cette méthode peut être intéressante pour l'étude détaillée d'une zone réduite (rivières de faible largeur par exemple).

III — Résultats d'expériences récentes effectuées en nature

1. Etude des mouvements de galets dans le Rhône (France)

Dans le cadre général de l'équipement hydroélectrique du Rhône, la Compagnie nationale du Rhône a confié au Laboratoire de Chatou l'étude sur modèle réduit du barrage de retenue et de la prise d'eau de l'usine de Pierre Bénite, à l'aval immédiat de Lvon.

En vue de recueillir des renseignements susceptibles de contrôler la fidélité du modèle réduit, en ce qui concerne le charriage des galets dans le Rhône, une campagne de mesures par traceurs radioactifs a été entreprise en décembre 1959. Le dépouillement des mesures se poursuit encore actuellement et il ne nous sera pas possible de présenter les résultats définitifs des mesures. Il nous a toutefois paru intéressant de souligner l'excellence des premiers résultats obtenus, qui mettent en évidence l'extrême sensibilité de la méthode.

Quatre cent cinq galets, de granulométrie comprise entre 2 et 10 cm, ont été marqués au Laboratoire par inclusion d'une boucle de fil de ¹⁸²Ta (période de 111 jours) présentant une activité unitaire de 0,5 mc.

Les dépôts ont été effectués en trois points distincts (voir Fig. 1) où nous avons immergé respectivement:

I: 29 gros galets Point

(6 à 10 cm de diamètre)

Point II: 124 galets movens (4 à 6 cm de diamètre)

Point III: 252 petits galets (2 à 4 cm de diamètre).

Les résultats des détections successives sont présentés sur la figure 2. Nous y avons porté des zones dans lesquelles on a décelé la présence de galets actifs. Elles mettent en particulier en évidence le mouvement des matériaux parallèlement à l'axe de l'écoulement, sans aucune tendance à une dispersion latérale.

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, il ne nous est pas possible de donner actuellement une interprétation hydraulique de ces résultats. Nous tenons toutefois



Fig. 1



à souligner le rendement des détections effectuées avec une sonde de large emprise. Elles nous ont permis de retrouver un pourcentage important des galets actifs immergés, à des distances souvent très grandes des points de dépôt. On a pu détecter:

- 65% des gros galets jusqu'à une distance de 450 m de leur point d'immersion;

- 20% des galets moyens jusqu'à une distance de 1300 m de leur point d'immersion;
- plus de 60% des petits galets jusqu'à une distance de 500 à 600 m de leur point d'immersion.

Ce résultat est d'autant plus remarquable, compte tenu du petit nombre de galets actifs mis en œuvre, que, par suite de l'absorption importante du rayonnement dans l'eau, la présence d'un galet n'est pratiquement pas décelable à plus de 60 cm des extrémités de la sonde.

3. ETUDE DES MOUVEMENTS DE SABLE DANS LE NIGER (SOUDAN).

Le Laboratoire national d'hydraulique vient d'effectuer, pour le compte de la Direction des travaux publics du Soudan, une étude des conditions de navigabilité du Niger sur le tronçon Koulikoro-Ségou (voir fig. 3). Cette étude a fait l'objet d'essais sur modèle réduit et d'une campagne de mesures sur place au cours de laquelle on a cherché en particulier à déterminer le processus du transport des alluvions en divers points caractéristiques du lit et pour différents régimes du fleuve.



TRANÇON SASSILA_KAMANI_PLAN DE LA ZÔNE D'ÉTUDE Fig. 3 Expérience du Niger — plan de situation.

Ces observations ont été effectuées par la méthode des traceurs radioactifs, qui voyait là, semble-t-il, l'une de ses premières applications à l'étude des mouvements de sable en rivière.

Le traceur utilisé était du verre broyé au ¹⁸²Ta (période 111 jours), ajusté en granulométrie et densité au sédiment naturel du lit du Niger. Les détections étaient effectuées à l'aide d'un gammamètre couplé à une sonde étanche.

Deux séries d'observations ont été effectuées:

— La première, pendant l'étiage, en mars 1958, a comporté deux immersions en amont de Sassila (voir fig. 3, points A et B);

— la seconde, pendant la décrue, en novembre et décembre 1958, a donné lieu à sept immersions réparties en trois points caractéristiques du lit: une dune, sur la rive gauche (voir fig. 3, points I et II), un seuil, points III, IV et V, l'extrémité d'une mouille, points VI et VII.

Résultats des détections

Les résultats des détections ont été groupés sur la figure 4.

Mesures à l'étiage (fig. 4a). Les trajectoires relevées sont très filiformes, la largeur maximum des deux taches radioactives ne dépassant jamais 3 m. Les détections successives ont permis de déterminer une vitesse moyenne d'avancement des grains. Elle est de 7 m par jour en moyenne mais peut varier entre 2 et 18 m par jour car elle est très sensible aux fluctuations du débit.

Le traceur a pu être suivi jusqu'au 70^e jour après l'immersion, l'activité mesurée s'abaissant ensuite très rapidement pour atteindre le niveau de la radioactivité ambiante par suite de la dispersion de plus en plus grande des grains actifs dans la masse du sédiment naturel.



Fig. 4 Résultats des expériences du Niger.

Mesures en décrue (fig. 4 b, c et d). A l'inverse de ce que l'on pouvait supposer à priori, les déplacements de sable semblent moins rapides par débit moyen qu'en étiage dans les mouilles où se concentrent les eaux. Les trajectoires observées ne sont plus filiformes comme pendant l'étiage. Les taches radioactives s'étalent largement. Les vitesses sont très variables d'un point à un autre. Elles sont en moyenne de 2 à 4 m par jour. Au point d'immersion V (fig. 4 c), il n'existe pratiquement pas de transport. Après 75 jours, il subsiste encore en ce point une concentration de traceur suffisante pour saturer les appareils de détection.

Sur un seuil (fig. 4c), l'étalement des taches actives mettent en évidence la courbure progressive des courants de fond autour d'un centre où les mouvements de matériaux sont nuls (point V).

IV --- Résultats de l'expérience effectuée sur le modèle réduit du Niger

Dans les essais sur modèles et en particulier sur modèles réduits à fonds mobiles, l'étalonnage constitue la phase d'étude la plus importante et presque toujours la plus délicate à mener à bien. En effet, les échelles géométriques du modèle étant fixées, on détermine à l'aide de relations de similitude les caractéristiques du matériau destiné à représenter sur le modèle le sédiment naturel. Il convient ensuite de vérifier le choix correct de ces caractéristiques, en reproduisant des mouvements de fonds en similitude géométrique et cinématique aussi rigoureuse que possible avec les phénomènes naturels. Ce n'est qu'après cette phase d'essais de réglage et de contrôle, que l'on appelle «étalonnage», que l'on peut passer à l'étude du problème proprement dit et à la recherche de solutions.

Nous avons pensé que la reproduction sur le modèle, dans des conditions hydrauliques homologues, d'expériences de traceurs radioactifs effectuées en nature, pouvait constituer un excellent moyen de contrôle de la fidélité du modèle réduit du point de vue cinématique et compléter heureusement les méthodes d'étalonnage utilisées jusqu'ici (contrôle du début d'entraînement des matériaux et des évolutions du relief du lit).

Nous avons effectué une première tentative dans ce sens à l'occasion de l'étude de l'amélioration des conditions de navigabilité du Niger qui, comme nous l'avons indiqué plus haut, a comporté une campagne de mesures sur place avec expériences de traceurs et des essais sur modèles réduits.

1. LE TRACEUR UTILISÉ

Le matériau mobile choisi pour représenter le sable du Niger est constitué par du noyau d'abricot broyé de densité 1,23 et de granulométrie comprise entre 1,5 et 4 mm. Notre premier soin a été d'irradier ce matériau dans un des réacteurs de Saclay et nous avons eu la chance d'obtenir par activation directe des impuretés contenues dans le noyau d'abricot un traceur de période convenable pour l'expérience envisagée. Les mesures effectuées par la suite en laboratoire nous ont permis d'identifier en particulier la présence de ⁵⁶ Mn et de ²⁴Na, émetteurs γ durs respectivement de 2,6 heures et de 15 heures de période. Nous avons constaté également la présence de ⁶⁵Zn (période 245 jours). Ceci nuit, sans aucun doute, au problème, puisqu'il contamine le modèle. (Irradiation: 1 nuit à 1,1 · 10¹¹ n/cm² s.).

2. Appareillage de détection

Nous avons utilisé un scintillateur portatif monté dans un collimateur (voir fig. 5). La détection était opérée par points sur un quadrillage de $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$

couvrant toute la zone d'étude du modèle, la fenêtre du collimateur étant placée à une distance constante de 12 cm au-dessus du fond du lit (tirant d'eau dans la zone d'étude: 10 cm).



Dispositif de collimation du scintillateur (cotes en millimètres).

3. E'xécution et résultats de l'expérience

L'expérience a été effectuée dans les mêmes conditions hydrauliques que celles des mesures effectuées sur place en période de décrue aux points d'immersion III et IV (voir fig. 4c). Nous avons injecté aux points homologues du modèle 1200 grains représentant une activité totale d'environ 20 mc de ²⁴Na et reproduit les conditions d'écoulement correspondant à l'expérience effectuée sur place.

Les résultats de l'expérience sont présentées sur la figure 6 sous la forme de courbes d'égale réponse de détecteur. Nous nous sommes volontairement limités au tracé de la courbe de 50 chocs/s correspondant à 2 fois le mouvement propre.

L'examen de la figure fait apparaître immédiatement l'insuffisance de la collimation car, bien que le traceur ait été déposé sur une surface inférieure à 1 dm², le mouvement propre est encore doublé à 80 cm du point d'injection. Malgré cet inconvénient il est possible sur la figure 6b de comparer les mouvements du traceur en nature et sur modèle. On peut y voir qu'au moins qualitativement les mouvements de matériaux sont reproduits de façon satisfaisante. Nous avons prolongé l'essai au-delà de la durée correspondant à l'expérience nature pour vérifier s'il était possible de retrouver facilement les grains marqués à une distance assez grande du point d'injection. La tache radioactive représentée sur la figure 6c correspond à un étalement maximum de 4 m. Ce résultat est particulièrement intéressant si l'on considère les difficultés que l'on rencontre presque toujours lorsque l'on veut déceler la présence de grains marqués par coloration ou luminescence après un parcours de l'ordre de 1 m.



Fig. 6

4. CONCLUSION

Cette première tentative d'application des traceurs radioactifs aux études de transport de matériaux sur modèles nous a semblé suffisamment intéressante pour nous inciter à persévérer dans cette voie, compte tenu de l'importance que revêtent les essais d'étalonnage dans la réussite des études sur modèles réduits à fonds mobiles. Elle nous a permis de définir les problèmes principaux que nous aurons à résoudre avant de disposer d'une méthode d'étude parfaitement au point. Il s'agit en particulier:

— Du problème du marquage radioactif des matériaux le plus couramment utilisés sur les modèles réduits et qui sont des plus divers puisqu'ils vont des matières végétales telles que le noyau d'abricot jusqu'aux produits synthétiques comme les matières plastiques en passant par les minéraux (sable siliceux, charbons, pierre ponce, etc.).

— Du problème de la détection, notamment en ce qui concerne une meilleure localisation des grains actifs après dispersion sous l'action des agents hydrauliques.

V — Possibilités de perfectionnement de la méthode de traceurs radioactifs en vue de la détermination de débits solides en rivière

Comme nous venons de le voir, la méthode des traceurs radioactifs apporte déjà aux hydrauliciens des renseignements précieux sur le processus du transport des sédiments en rivière et, dans la mesure où ils pourront disposer du même moyen d'investigation en nature et en laboratoire, la reproduction des expériences pourra constituer un excellent critère d'étalonnage des modèles réduits.

Toutefois, la mise au point d'une méthode relativement simple permettant de déterminer un ordre de grandeur même approché du débit solide en rivière (50%) serait très favorablement accueillie par les spécialistes, car il n'existe pas actuellement de méthode satisfaisante ou facilement utilisable pour mesurer le transport solide dans les cours d'eau.

Le Dr. Erik Eriksson, de l'Institut météorologique de Stockholm, a récemment proposé d'adapter à la mesure du débit solide en rivière la méthode d'intégration (Total Count Technique) préconisée par HULL [6].

La méthode consisterait à déposer sur le fond du lit des grains marqués suivant un profil en travers et à mesurer la concentration du traceur en fonction du temps en un point situé en aval. Le débit solide G serait relié à la concentration C en ce point et à la quantité totale de matériaux radioactifs immergés M par la relation

$$M = G \int_0^\infty C \, \mathrm{d} t$$

Cette relation implique:

- 1. Que le débit est constant;
- 2. Que le brassage vertical dans la courbe mobile (dont on ne connaît d'ailleurs pas l'épaisseur) est suffisamment grand pour obtenir une concentration verticale uniforme;
- 3. Que le brassage latéral est suffisant pour obtenir une concentration uniforme latérale dans la zone de mesures.

Il est vraisemblable de penser, compte tenu de la complexité des phénomènes de transport solide en rivière, telle qu'elle peut apparaître par exemple après les expériences réalisées sur le Niger (non-permanence du débit solide, répartition non uniforme du transport, en intensité et en direction, dans le profil en travers) que l'application de la méthode préconisée par le Dr. Eriksson présentera un certain nombre de difficultés. En particulier, il est probable que l'on ne pourra se contenter d'injecter le matériau radioactif le long d'un profil en travers et de mesurer les variations dans le temps de la concentration du traceur sur un profil situé en aval, en une position fixée à priori, mais qu'il faudra sans aucun doute déterminer ces variations de concentration à la fois dans le temps et dans l'espace. On pourra peut-être de cette manière, après une interprétation de l'évolution sur le fond du lit de la masse de traceur injecté, choisir avec plus de sûreté la position optimum des sections de mesures.

Quoi qu'il en soit, malgré les difficultés prévues, la méthode proposée garde tout son intérêt, car, comme nous l'indiquions plus haut, il n'existe pas actuellement de méthode satisfaisante pour la mesure du débit solide. Nous pensons là, également, que le problème pourrait être abordé avec fruit par une étude préliminaire sur modèles réduits.

VI — Conclusions

Malgré les résultats jugés très encourageants par les spécialistes du transport solide en rivière, un travail important reste encore à effectuer pour disposer d'une méthode de mesures pleinement satisfaisante. Il faut d'autant plus se féliciter de l'esprit d'étroite collaboration qui règne entre spécialistes des radioéléments et hydrauliciens qu'il semble que les techniques d'études sur modèles réduits propres à ces derniers pourront apporter leur contribution à la mise au point définitive de la méthode.

REMERCIEMENTS

Nous désirons remercier Mme Decour pour les analyses par spectrométrie y 100 canaux qu'elle a effectuées sur les divers matériaux utilisés en modèle réduit.

RÉFÉRENCES

- [1] ARLMAN, J. J., SANTEMA, P. and SVASEK, J. N., Movement of Bottom Sediment in Coastal Waters by Currents and Waves; Measurements With the Aid of Radioactive Tracers in the Netherlands. Progress Report Deltadienst Rykswaterstaat, juin 1957. Beach Erosion Board Technical Memorandum No. 105 (1958). [2] CHABERT, J., Etude sur place et sur modèle de l'amélioration des conditions
- de navigabilité du Niger. IIIe Congrès Italien d'Hydraulique et de Constructions Hydrauliques. Communication A 27 — Padoue (1959).
- [3] DAVIDSSON, J., Investigation of Sand Movements Using Radioactive Sand, [15] DAVIDSSON, 5., Investigation of said Movements Using Kadioactive Sand, Lund Studies in Geography, Series A, Phys. Geog. No. 12 (1958).
 [4] GIBERT, A., Emploi de ¹¹⁰Ag dans l'étude du transport du sable par la mer. 7^e Congrès de l'Association internationale de recherches hydrauliques. Communication D 35 — Lisbonne (1957).

- [5] HOURS, R. et JAFFRY, P., Application des isotopes radioactifs à l'étude des mouvements de sédiments et de galets dans les cours d'eau et en mer. Houille Blanche Nº 3, (1959), - L'étude du transport littoral par la méthode des traceurs radioactifs, Cahiers océanographiques du C.O.E.C., Nº 7, (1959).
- [6] HULL, D. E., The Total Count Technique. A New Principle in Flow Measure-

- and Silt Movements Under Water. Int. J. appl. Radiation and Isotopes 1 (1956). [9] SMITH, D. B. and EAKINS, J. N., Radioactive Methods for Labelling and Tracing Sand and Pebbles in Investigation of Littoral Drift. Conférence Internationale sur les Radioisotopes dans la Recherche Scientifique. UNESCO/ NS/RIC/63, Paris (1957).

DISCUSSION

S. C. Cordeiro (Portugal) commented that, whereas the methods used for studying the movement of sand in the sea could be applied to the movement of solids in scale models, the converse was not true. He wondered, therefore, why the speaker had not employed any of the more widely applicable methods, such as those using Ag^{110} or P^{32} ; those two methods had been successfully employed in Portugal.

P. Jaffry replied that an isotope of long half-life such as Ag^{110} could not be used as a tracer in the case of scale models, where the action was accelerated; for example, two minutes on the Niger model represented one day in nature. The surface labelling methods used by Portuguese engineers were employed with natural sand, but he himself had been dealing with varied types of sediment, ranging from vegetable matter such as apricot stones to minerals and manufactured products such as plastics. A further disadvantage of using surface-labelling methods in scale models was the fact that their water supply operated in a closed circuit and the installations were subject to contamination if part of the active layer surrounding the grains became detached.

R. Harrison (United Kingdom) asked whether naturally-occurring radioactive minerals could readily be distinguished from the labelled artificial grains and pebbles in the area under investigation.

P. Jaffry said that before each experiment they had carried out a test to ascertain the level of natural radioactivity and whether it was evenly distributed; it was obviously essential to take those factors into account when interpreting the results of the experiment. In fact, however, the level of radioactivity was normally low in natural sediments, except those of granitic origin.

466

THE USE OF Kr⁸⁵ FOR THE MEASUREMENT OF LEAKS IN HERMETICALLY SEALED COMPONENTS

P. F. BERRY AND J. F. CAMERON WANTAGE RESEARCH LABORATORY (A. E. R. E.), WANTAGE, BERKS.

AND

E. J. WILSON THE RADIOCHEMICAL CENTRE, AMERSHAM, BUCKS. UNITED KINGDOM

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

The use of Kr^{s5} for the measurement of leaks in hermetically sealed components. Radioactive gases provide a method of leak detection in hermetically sealed components which in specific cases can be more sensitive by several orders of magnitude than conventional methods of leak detection. In this paper the use of Kr^{85} for this purpose is described.

The gas can be used in two distinct ways. The first is to immerse the component in the gas under controlled conditions of pressure and time and measure the amount forced in under pressure by subsequent monitoring of the radiation transmitted through the walls of the component. In the second method some active gas is inserted before sealing and the subsequent loss of activity is a measure of the leak rate. The method chosen depends on the dimensions of the component and its proposed use.

The chief limitation on the sensitivity in the first method is surface contamination due to absorption of the gas into the pores of the component material; the extent of this is discussed in the application of the method to the detection of leaks in transistor cans. Prefilling the component with active gas before sealing has the advantage that a long-term monitoring of the contents of the component is possible. This eliminates the possibility of a leak closing up temporarily during the short-term pressure or vacuum test and provides an integrated value to the leak which is more useful.

Emploi du krypton-85 pour la détection des fuites dans les pièces hermétiquement scellées. L'utilisation des gaz radioactifs pour la détection des fuites dans les éléments hermétiquement scellés est une méthode qui peut, dans certains cas, être plusieurs fois plus sensible que les méthodes classiques de détection des fuites. Le présent mémoire traite de l'utilisation du ⁸⁵Kr à cette fin.

Le gaz peut être utilisé de deux façons. La première consiste à immerger l'élément dans le gaz pendant un temps déterminé et sous une certaine pression, et à évaluer ensuite la quantité de gaz introduite par pression en mesurant le rayonnement émis à travers les parois de l'élément. La deuxième méthode consiste à introduire du gaz actif dans la pièce avant de la sceller; la perte d'activité qui se produit par la suite permet de mesurer l'importance de la fuite. La méthode adoptée dépend des dimensions de l'élément et de ce que l'on veut en faire. La principale limitation de la première méthode, en ce qui concerne la sensibilité, est la contamination de la surface qui se produit par suite de l'absorption de gaz dans les pores du matériau dont est fait l'élément; l'importance de cette absorption est examinée à propos de l'application de la méthode à la détection des fuites dans les gaines de transistors. Le remplissage préalable de l'élément avec un gaz actif offre l'avantage de rendre possible un contrôle du contenu de l'élément sur une longue période. Cela élimine la possibilité d'une interruption temporaire de la fuite, comme il peut s'en produire si l'on emploie l'autre méthode, et l'on obtient en outre des données plus utiles puisqu'elles indiquent l'importance totale des fuites éventuelles.

Определение утечки герметически изолированных компонентов при помощи Kr^{85} . Радиоактивные газы обеспечивают метод определения утечки герметически изолированных компонентов, который в особых случаях может быть более чувствительным на несколько порядков мощности, нежели обычные методы определения утечки. Для этой цели в настоящем докладе приводится описание использования Kr^{85} .

Газ можно использовать двумя путями. В первом случае компонент погружается в газ при контролируемых условиях давления и времени, а его просочившееся количество под давлением измеряется последующим контролированием радиации, проникшей через стенки компонента. Во втором случае некоторое количество активного газа вводится до изоляции, а последующая потеря активности является мерой скорости утечки. Выбор метода зависит от размеров компонента и его назначения.

Основным ограничением чувствительности в первом методе является заражение поверхности, благодаря проникновению газа в поры материала компонента; размеры этого проникновения обсуждаются в применении метода по определению утечки в оболочках полупроводниковых триодов. Предварительное заполнение компонента активным газом до герметизации имеет преимущество в том, что длительный контроль над содержанием компонента возможен. Это устраняет возможность утечки, закрывая на время давление или вакуум, и обеспечивает величину утечки, что является более полезным.

Empleo del ⁸⁵Kr para la detección de fugas en piezas herméticamente selladas. La detección de fugas en piezas herméticamente selladas puede realizarse con ayuda de gases radiactivos; en determinados casos la sensibilidad de la técnica radioisotópica puede superar en varios órdenes de magnitud a la de los métodos clásicos. Los autores describen la utilización del ⁸⁵Kr para este fin.

El gas puede emplearse de dos maneras. La primera consiste en sumergir la pieza en una atmósfera de dicho gas durante un tiempo y a una presión establecidos, y calcular seguidamente la cantidad que ha penetrado en su interior midiendo la intensidad de las radiaciones que atraviesan las paredes de la pieza. El segundo método consiste en introducir un gas radiactivo en la pieza antes de proceder a su cierre. En este caso, la disminución de actividad subsiguiente constituye un índice de la velocidad de escape. La elección del método depende de las dimensiones de la pieza y del uso a que ésta se destine.

La contaminación de la superficie debida a la absorción de gas en los poros del material constituye el principal factor que limita la sensibilidad del primer método; los autores tratan de la gravedad de este efecto al estudiar la aplicación de este método a la detección de fugas en cartuchos para transistores. La introducción de gas radiactivo en la pieza antes de cerrarla presenta la ventaja de que es posible controlar el contenido de la pieza durante un largo período de tiempo. Con esto se elimina la posibilidad de que el orificio por el que se produce la fuga se obture pasajeramente en el momento en que se aplican la presión o el vacío, obteniéndose además un valor integrado de la magnitud de la fuga, esto es, un dato de mayor utilidad.

1. Introduction

For the detection and measurement of leaks in hermetically sealed components, a radioactive gas and a suitable detector are, under certain conditions more sensitive, simple and cheap than other methods. In this paper consideration is given to the ways in which a radioactive gas can be used, the apparatus required, the sensitivity and accuracy which it can achieve and applications to which it is suitable.

2. Choice of radioactive gas

Table I gives a list of radioactive gases and radioisotopes which can be incorporated in a gas molecule. Using the criteria of low toxicity, penetrating radiation for ease of detection, and long half-life for convenience in use, it can be seen that Kr^{85} is the most suitable. With these criteria it is also the most versatile, and for this reason it alone is considered below. However, this should not entirely exclude the others from consideration when specific problems arise; for some applications a short half-life may be essential; for others it may be necessary to use a specific gas.

TABLE I

Isotope	Half-life	Maximum Beta Energy (MeV)	Electromagnetic Radiation (MeV)	Maximum Permissible Concentration in Air (µc/ml)
· H ³	12.3 vr	0.018		1×10^{-5}
C^{14}	5.568 vr	0.155	-	5×10^{-6}
S^{35}	87.2 d	0.167	_	1×10^{-6}
A^{41}	109 min	1.20(99.1%)	1.29~(99.1%)	$2 imes 10^{-6}$
Br^{82}	35.9 h	0.44(100%)	0.55 - 1.48	1×10^{-6}
Kr^{85}	10.6 yr	0.67(99%)	0.52~(0.7~%)	$1 imes 10^{-5}$
$\rm Xe^{133}$	5.27 d	0.34~(100%)	0.081 (35%), (65% I, C)	$1 imes 10^{-5}$
Rn^{222}	$3.82 \mathrm{~d}$	5.48 alpha particle	s + decay products	$3 imes 10^{-8}$

RADIOISOTOPES FOR LABELLING GASES

3. Methods of using Kr⁸⁵ in detection and measurement of leaks

 Kr^{85} can be used to detect and measure leaks in hermetically sealed components by observing the rate at which the gas either leaks in or leaks out. To measure the rate at which it leaks in, the component is immersed in the gas and the latter is raised to a known pressure for a fixed period; after removal from the radioactive gas, the amount inside the component is determined by monitoring the radiation emitted with a counter. To find the rate at which the gas leaks out, the component is filled to the desired pressure with a radioactive gas of known specific activity and either the escaping gas is collected and assayed with a counter, or measurements are made of the decrease with time in the intensity of radiation emitted from the component. The last test, which integrates the leak rate over a period of time, is the most reliable as a temporacy blockage of a leak is not unknown.

For testing large numbers of small components such as transistors, the method involving immersion of the component in the radioactive gas is clearly better than filling each one. Several hundred components can be immersed at one time and an individual test rapidly made with a counter. This technique would be more difficult to apply to larger components such as reactor fuel elements; then prefilling of components with a radioactive gas would probably be preferable.

PRESSURIZING APPARATUS

A laboratory-scale apparatus used for pressurizing small components such as transistors is illustrated in Fig. 1. It consists essentially of a 4-liter reservoir vessel in which the krypton is stored at atmospheric pressure, a 0.5-liter pressure vessel in which the components are pressurized up to 15 atm and an intermediate 50-ml transfer vessel containing 20 g of activated charcoal into which the gas can be frozen as a means of transferring the krypton from the storage vessel to the pressure vessel.



Brass and copper tubing is used and joins are made with self-sealing metalto-metal couplings or by hard soldering. An additional 1-liter evacuated vessel is mounted on the low-pressure side of a bursting disk so that in the event of a dangerous pressure rise the escaping gas is trapped and does not enter the laboratory.

The vapour pressure of krypton at the temperature of liquid nitrogen is 4 mm Hg, but by using activated charcoal it is reduced to 20μ Hg. This fact provides a simple but efficient means of transferring the gas. The transfer vessel is surrounded with first a resistance furnace and secondly a Dewar flask. Liquid nitrogen is poured into the Dewar flask for condensing the gas and when it is to be expanded again the furnace is switched on and rapidly attains a temperature of 200° C and boils off the liquified gas. If the transfer vessel is previously cooled, only about 10 min are required to reduce the pressure to 20μ Hg. Thus very little Kr⁸⁵ is lost in each cycle.

The pressure obtained in the pressure vessel is inversely proportional to the free volume remaining when the components are packed in. Brass blocks with holes appropriate to the component dimensions are convenient to use and effective in reducing the free volume. For large or irregularly shaped objects the free volume can be reduced by packing with ball bearings.

The apparatus is surrounded with lead 5 cm thick on the sides and 2.5 cm thick on top and bottom to reduce the radiation dosage to the operators and is mounted inside a fume cupboard to eliminate leakage and possible inhalation of the radioactive gas. The dose rate in contact with the lead wall is only 1 mr/h for a total charge of 60 c of Kr^{85} .

4. Accuracy and sensitivity of leak-detection methods

In the methods outlined above for using a radioactive gas in leak detection, the intensity of the radiation from the gas forced in or leaking out can readily be measured with a standard deviation less than 1%. After standardization the radiation intensity indicates the total amount of gas forced in or leaking out under the conditions of test. To use this information to predict the rate of leak of the same or any other gas under other conditions (particularly the actual conditions of use) or for comparing with other methods of leak-rate detection, it is essential to know the type of flow which is occurring, i.e. the dependence of leak rate on pressure, molecular weight and viscosity. This can be obtained from Knudsen's semi-empirical formula, and from diffusion equations [1-3].

The ultimate sensitivity is determined by the maximum specific activity of the gas, the intrinsic sensitivity and background of the detector and practical considerations, such as the time which can be allowed for pressurizing and counting. When the components are pressurized in the radioactive gas, radioactive contamination of component surfaces is sometimes important.

The accuracy and sensitivity which can be achieved in practice are illustrated below by measurements on transistors, valves, thermostat belows and reactor fuel elements.

The unit generally used for leak rates is the lusec (liter- μ -per second) which, as the name implies, is a leak allowing a mass flow rate which causes a pressure rise of 1 μ Hg per second in a volume of 1 liter. It can easily be shown that a lusec is equivalent to 1.3×10^{-3} ml/s (NTP).

TRANSISTORS

It is known that oxygen and water vapour shorten the expected life of semiconductor devices and it is therefore desirable permanently to exclude these gases from semi-conductor containers. Of the methods of leak testing outlined above, the best for a 100% test on small components is immersion in a radioactive gas.

Using a scintillation counter with a 4.4-cm diameter NaI(Tl) crystal having a 1.9-cm diameter, 2.5 cm deep well, an efficiency of 1.2% was obtained for Kr⁸⁵ inside a transistor with 0.25 mm copper walls. The background inside a lead shield with 10-cm walls and 2.5-cm top was 10 counts/s. A counting rate equal to background could be obtained from a leak of 10^{-7} lusec in a 2-h soak with maximum-specific-activity gas (50 mc/ml NTP). If this leak rate was obtained with a pressure differential of 10 atm, reference to mass flow equations would show that the leak rate with a 1-atm pressure differential would be 5×10^{-9} lusec. Of the above efficiency of 1.2%, 1.1% is attributable to bremsstrahlung. The bremsstrahlung intensity depends on the thickness and atomic number of the component walls and for Cu has a maximum value of about 2% photons per beta-particle at a thickness of 0.05 mm. Above this optimum thickness the bremsstrahlung intensity initially decreases with increasing thickness by approximately 1% for a 1% change in thickness. Thus for accurate measurements the wall thickness is variable

or unknown, to introduce additional absorber and ensure that only the gamma-radiation is counted.

Some ambiguity in the interpretation of the counting rates can result at the extremes of very high and very low leak-rates. At very high leak-rates there is the possibility that, on removing the radioactive gas from the pressurizing vessel, the gas forced inside a leaking component may escape, while at very low leak rates the effect of radioactive contamination of the surface becomes appreciable.

From the mass-flow equations for viscous flow it can be shown that with a 10-atm pressure differential, removal of the radioactive gas from a leaky component is only important for leak rates greater than 1 lusec. At this leak rate one half of the contents is removed in 10 min evacuation. With oil-filled containers the gas is dissolved and is not so readily removed. Independent methods such as heating and cooling in a liquid followed by weighing can be devised to separate the very leaky components on a small scale but rapid sorting of large numbers is difficult.

The minimum amount of Kr^{85} which can be detected is limited by radioactive contamination of the component surface. This is thought to be due to porosity of the container walls but the experimental evidence at present available and summarized in the Appendix is not conclusive. The magnitude of this contamination is such that the resulting counting rate in the gamma-counter is about 1 per second which is equivalent to that obtained with a leak of 10^{-7} lusec in a pressure soak lasting 1 h if measured within 1 h of removal, using gas of specific activity 15 mc/ml (NTP).

Krypton appears to dissolve in grease and therefore all components were degreased with trichlorethylene in a Soxhlet extractor before soaking. Gentle heating, blowing with air, prolonged evacuation and use of solvents were not effective in removing contamination; the only effective method found was to remove the surface layers by dipping in acid. Although it is hoped eventually to reduce the importance of contamination by either coating the surface with a non-absorbing material or pre-soaking in inactive krypton, correction was made by using a well-type plastic beta scintillation counter to measure and allow for the contamination. The beta-counter was found to be about 25% efficient for the beta-particles originating from the surface and only 0.05% for the electromagnetic radiation from inside the tested components.

VACUUM VALVES

With larger components such as valves, the detection efficiency is smaller. For example, $0.25\,\mu c$ inside a valve of volume 100 ml with 2-mm glass walls doubles the background of 5 counts/s on a scintillation counter with a 3.7-cm diameter, 1.5 mm thick NaI (Tl) crystal positioned in contact with the glass wall. The maximum-testing-pressure differential is limited to about 2 atm.

A vacuum valve will not operate at a pressure of 10^{-4} mm Hg. Thus in order to guarantee a life of 1 yr for a valve of volume 100 ml the leak rate must not exceed 10^{-9} lusec [4].

To detect 10^{-9} lusec under operating conditions, it is necessary to soak for 3 d at 2 atm pressure and count for 1 h, assuming there is no surface contamination and that the natural background is negligible. Although the sensitivity of the method is poor it appears to be the only non-destructive method available

for vacuum valves in which it is impracticable to introduce even a small amount of gas.

THERMOSTAT BELLOWS

One type of thermostat switch comprises a tinned copper bellows filled to a high pressure with the vapour of a low-boiling-point liquid. Leaks are detected at present by measuring the decrease with time in the dimensions of the bellows, and the minimum rate of leakage detectable over 14 days corresponds to a change in the internal pressure of 10% with an internal pressure of 6 atm i.e. 4×10^{-4} lusec.

It is impossible in a soak test to obtain a pressure differential because of the flexible nature of the bellows. Soaking at a pressure equal to the internal pressure will distort a bellows whose internal pressure has fallen due to leakage and this has been found to seal the leak temporarily. It also appears that, occasionally, the collapse of a leaky bellows also seals the leak. Thus it is necessary to introduce some Kr^{85} into the pressurized volume before sealing and to monitor the intensity of the transmitted beta-radiation immediately and at some later time. It was found that for 3-cm-diameter bellows with 0.07-mm walls, $10^{-3}\mu c$ doubled the background of 1 count/s in an end-window beta-counter. Thus with 1 μc in a bellows a leak rate of 4×10^{-4} lusec could be observed after 1 day.

Whilst the most sensitive method of estimating the amount of Kr^{85} inside is to count the emitted beta-particles, a quantitative measurement depends on a constant, known wall-thickness, as the transmitted intensity decreases exponentially with thickness. The half-value thickness in copper was found to be 20 mg/cm². Variations in wall thickness are not important because comparative measurements are made on the same bellows.

REACTOR FUEL ELEMENTS

The fuel elements under investigation are clad in magnesium-aluminium alloy and it is essential that no leaks greater than 10^{-4} lusec under a pressure differential of 1 atm are present in the can when the element is loaded into a reactor. With this leak rate the amount of uranium oxide formed in the life of the element will be insufficient to cause a major rupture of the can. Helium is put in the can at the time of manufacture and a He mass-spectrometer is used for detecting leaks. There is, however, the possibility that during subsequent handling and transporting of the fuel elements, a leak may develop. If some helium were left inside the can, a later helium-test would indicate the presence of this leak, but if the leak were so large that all the helium escaped, a completely erroneous conclusion would be reached.

Any of the above methods of using Kr⁸⁵ are applicable to this problem [5] but only that where Kr is added to the filling will be considered.

If the Kr^{85} is added to the normal He filling the electromagnetic radiation emitted from the can could be used to verify the presence of the helium—krypton mixture before a mass-spectrometer leak-test. Alternatively, if the Kr^{85} leaking out under vacuum is collected and pumped into a counter, a leak equivalent to 10^{-4} lusec of He under I-atm pressure differential would be expected to double the background of about 2 counts/s in a 4π -counter in 2 min, with a total filling of only 40 µc. Before the test, the amount of Kr^{85} present inside the can is ascertained by monitoring the electromagnetic radiation emitted.

Because of electromagnetic radiation emitted from the uranium itself, more Kr^{85} must be used than would otherwise be necessary. Fig. 2 shows the spectrum

of the electromagnetic radiation from a natural-uranium fuel-element 3 months after fabrication and it is seen that the predominant radiation is the uranium K X-ray, superimposed on bremsstrahlung. This radiation is excited largely by the beta-particles from Pa²³⁴. Also shown in Fig. 2 is the bremsstrahlung spectrum from a filling containing 38 μ c Kr⁸⁵.



Spectra of Uranium and Krypton-85

For ease of detection the Kr^{85} in the fuel element was concentrated in cavities of volume 0.5 ml formed in the spacers at each end of the can. It was found that by counting only the radiation with energy less than 75 keV the counting rate from the uranium was reduced from 2000 counts/s to 360 counts/s, whilst that from the Kr^{85} was reduced only from 2100 counts/s to 1140 counts/s, when using a scintillation counter with a 3-mm-thick crystal of NaI (Tl), in contact with the end of the fuel element.

Detection of a leak by the loss of gas is most readily accomplished by monitoring the Kr⁸⁵ activity from the can immediately after manufacture and then just before loading it into a reactor. If 100 days elapse between measurements, the expected reduction in activity for a leak of 10^{-4} lusec is approximately 5% [5, 6], which is readily measured with a 40 µc Kr⁸⁵ filling. The mean leak rate thus determined is of more value than a short-term measurement. Allowance for the build-up of the uranium activity is made by monitoring near the middle of the cartridge where the contribution to the counting rate from the Kr⁸⁵ in the endcavities is negligible.

5. Conclusions

For an individual non-destructive test on large numbers of small components the radioactive-gas method is rapid, unambiguous and suitable for automation. It is capable of a sensitivity about 100 times better than can be achieved with a helium mass-spectrometer.

With larger components the superiority over other methods is less well defined, as it depends on the specific conditions of test. The examples given above illustrate the factors to be considered.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the co-operation and assistance in this work of Mr. K. Rose and Mr. A. Mann of R. & D. Branch, U.K.A.E.A., Springfields, Mr. T. Attewell and Mr. J. Stevens of G.E.C. Stanmore, and Mr. J. Graham of Ranco Ltd. In the practical work the assistance of Mr. J. Hawkins and Miss A. Nunley of the Isotope Research Division was greatly appreciated.

APPENDIX

SUMMARY OF EXPERIMENTS ON SURFACE CONTAMINATION

- 1. Copper from two different manufacturers was cleaned by dipping in chromic acid for a fixed time and then soaked in Kr⁸⁵. It was found that the contamination integrated over an area of 2 cm^2 was consistent in different samples of the same manufacturer, but that from one manufacturer was a factor of 50 greater than the other.
- 2. Successive removal of the surface layers with acid indicated that the contamination was limited approximately to the first 15μ .
- 3. The rate of contamination was such that at 50 lb/in^2 it increased by a factor of 30 when the soak-time was increased from 1 h to 200 h. At 100 lb/in² the corresponding increase was only a factor of 5.
- 4. The contamination was found to decrease initially with an effective half-life of about 2 days.
- 5. Flushing with air, heating to 50° C and repeated evacuation only increased the initial rate of decay by a factor of about 2.
- 6. Using a highly collimated beta-counter it was found that on dirty surfaces the contamination was localized to areas about 1 mm² which corresponded with black areas of oxide and scratches, while on a polished surface cleaned with chromic acid the contamination was approximately uniform.
- 7. The condition of the copper surface and the temperature were not suitable for appreciable chemical or physical absorption although the order of contamination was such that it could be accounted for by a monolayer of Kr⁸⁵.

REFERENCES

- GUTHRIE, A. and WAKERLING, R. K., Vacuum Equipment and Techniques, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1949) 190.
 OCHERT, N. and STECKELMACHER, W., Brit. J. Appl. Phys. 2 (1951) 332.
 SANTELER, D. J. and MOLLER, T. W., Vacuum Symposium Transactions
- (1956) 29.
- [4] SPANGENBERG, K. R., Vacuum Tubes, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1948) 749. [5] BERRY, P. F. and CAMERON, J. F., AERE R. 3373. [6] HOWL, D. A., MANN, C. A. and MILNE, J. M., Private communication.

DISCUSSION

J. Pahissa Campa (Argentine) asked whether only rare gases like krypton and argon could be used for leak detection.

P. F. Berry replied that other gases like tritium or labelled CO₂ were not suitable for the particular applications he had been studying. In transistors they could have a harmful effect on the semiconductor junction, and in fuel elements, chemical reactions with the fuel might trap the labelled gas.

A MODIFICATION OF THE METHOD FOR DETERMINING CURRENT EFFICIENCY OF ALUMINIUM ELECTROLYTIC CELLS

A. PRADZYŃSKI

INSTITUTE OF BASIC TECHNICAL PROBLEMS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES, WARSAW

AND

Z. Orman

INSTITUTE OF NONFERROUS METALS, GLIWICE

Poland

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

A modification of the method for determining the current efficiency of aluminium electrolytic cells. The method for determining the current efficiency of aluminium electrolytic cells described first by REMPEL *et al.* was improved by Bozó κx *et al.* by using the radioisotope Au¹⁹⁸. In that work, master alloys of aluminium with Au¹⁹⁸ were made, and samples of this were measured by means of a G-M tube with a lead absorber inserted between the tube and the sample.

In this work the specific activity of the master alloy was reduced by diluting with a known quantity of pure aluminium. In that way samples of diluted master alloy and samples taken from the electrolytic cell were of the same order of specific activity and could be measured without any absorber.

Radioactivation analysis was employed in order to facilitate the application of the above method in aluminium plants and to avoid all restrictions and dangers connected with the handling of unsealed radioactive sources outside special radioisotope laboratories.

Inactive gold was introduced into the master alloy and into the smelting bath in the electrolytic cell. The concentration of gold in samples of both the master alloy and the smelt was then measured after irradiating the samples in a nuclear reactor.

Modification de la méthode permettant de déterminer le rendement des cuves dans la production d'aluminium par électrolyse. La méthode permettant de déterminer le rendement des cuves à aluminium, exposée tout d'abord par Rempel *et al.*, a été perfectionnée par Bozóky *et al.* qui ont utilisé à cet effet le radioisotope or-198. Des alliages types d'aluminium et d'or-198 ont été préparés et des échantillons mesurés au moyen d'un tube Geiger-Muller, un absorbeur en plomb étant inséré entre le tube et l'échantillon.

Les auteurs du mémoire ont mesuré l'activité spécifique de l'alliage type après dilution dans une quantité connue d'aluminium pur. Les échantillons d'alliage type ainsi dilué et les échantillons prélevés dans la cuve électrolytique ayant alors une activité spécifique du même ordre, il a été possible de la mesurer sans aucun absorbeur.

Les auteurs ont procédé à des essais d'analyse par radioactivation afin de faciliter l'application de cette méthode dans les usines d'aluminium et d'éviter toutes les restrictions et tous les dangers qu'entraîne la manipulation, en dehors des laboratoires spéciaux pour l'étude des radioisotopes, de sources radioactives non scellées.

De l'or inactif a été introduit dans l'alliage type et dans le bain de la cuve électrolytique. La concentration d'or dans les échantillons d'alliage type et dans les échantillons prélevés dans la cuve a été mesurée après irradiation de ces échantillons dans un réacteur nucléaire. Изменение метода определения эффективности тока в алюминиевых электролитических баках. Метод определения эффективности тока в алюминиевых печах, описанный впервые РЕМПЕЛЕМ и др., был усовершенствован БОЗУКИ и др. при помощи использования радиоактивного изотопа золота Au¹⁹⁸. При проведении упомянутого исследования были изготовлены образцы сплавов алюминия с золотом Au¹⁹⁸, и пробы этих образцов с высокой удельной активностью были измерены при помощи счетчика Гейгера-Мюллера со свинцовым поглотителем, вставленным между счетчиком и пробой.

Удельная активность образца сплава была измерена после разбавления его определенным количеством чистого алюминия. Таким образом пробы разбавленного сплава и пробы, взятые из электролитического бака, имели удельную активность того же порядка величины и могли измеряться без всякого поглотителя.

Для того, чтобы облегчить применение этого метода на алюминиевом заводе и во избежание всяких ограничений и опасности, связанных с обращением с открытыми радиоактивными источниками вне особых лабораторий, предназначенных для исследования радиоактивных изотопов, был использован радиоактивационный анализ.

К образцу сплава, а также и в находящуюся в электролитическом баке плавильную ванну было добавлено неактивированное золото. Концентрация золота как в образцах сплава, так и в плавильной смеси была затем измерена после облучения проб в ядерном реакторе.

Modificación del método para determinar el rendimiento de las celdas utilizadas en la producción de aluminio por electrólisis. El procedimiento para determinar el rendimiento de las celdas para la producción de aluminio por electrólisis fue descrito inicialmente por Rempel y col. y fue perfeccionado por Bozóky y col. que emplearon el radioisótopo ¹⁹⁸Au. Este procedimiento consiste en preparar aleaciones tipo de aluminio con ¹⁹⁸Au y medir la elevada actividad específica de muestras de la aleación con un tubo Geiger-Müller, introduciendo plomo como absorbente entre el tubo y la muestra.

Los autores midieron la actividad específica de la aleación tipo después de diluirla con una cantidad conocida de aluminio puro. De esta manera, las muestras de aleación tipo diluida y las muestras tomadas en la celda electrolítica tienen una actividad específica del mismo orden de magnitud, que puede ser medida sin necesidad de absorbente.

Los autores han recurrido al análisis por radiactivación con objeto de facilitar la aplicación de este procedimiento en las fábricas de aluminio y evitar las restricciones y los peligros que supone la utilización de fuentes de radiación no encerradas fuera de los laboratorios de radioisótopos.

El procedimiento consiste en introducir oro inactivo en la aleación tipo y en la masa fundida de la celda electrolítica. Se extraen muestras de la aleación y del electrolito y, después de irradiarlas en un reactor nuclear, se determina la concentración de oro.

1. Introduction

The method for determining current efficiency of aluminium electrolytic cells was first described by REMPEL *et al.* [1]. In order to determine the quantity of aluminium in an electrolytic cell, the radioisotope dilution method was applied by using Co⁶⁰ or Zr⁹⁵. These radioisotopes have relatively long half-lives and contaminate the aluminium in the cell for a long time. Bozó κx *et al.* [2] used Au¹⁹⁸ for the same purpose. Its activity decays quickly and aluminium contamination is negligible after a few weeks.

2. Modification of the method

We applied the method described by Bozóky in an aluminium plant in order to observe current-efficiency increase due to changes in the electrolytic process. We modified the counting method and the shape of the samples.

The authors mentioned [1][2] made master alloys of aluminium with radioisotopes and measured cylindrical samples of high specific activities by means of a cylindrical G-M gamma-counter placed coaxially in the sample. A lead absorber of known transmission factor was inserted between the counter and the sample in order to minimize the radiation intensity.

In order to obtain better accuracy we determined the specific activities of master alloys after diluting them in known quantities of aluminium. In that way samples of diluted master alloys and samples taken from the electrolytic cell were of the same order of specific activity and could be measured without any absorber. Sample activities were measured by β -counting with an end-window G-M counter. Samples in the form of discs 43 mm in diameter and 5.5 mm in thickness were placed directly on the 25-mm-diameter window.

The activity of Au¹⁹⁸ introduced into an electrolytic cell containing 3 to 4 t of aluminium was 20 to 30 mc. The counting rate obtained from samples taken from the cell was about 600 counts/min.

Four series of current-efficiency determinations were carried out. The obtained accuracy of the quantitative determination of aluminium in electrolytic cells was 1%, i.e. the same as described by other authors.

3. Neutron activation analysis

The application of unsealed radioactive sources in aluminium plants is inconvenient. It requires special personnel trained in the handling of radioactive materials and in counting technique, a special shielded place in the laboratory for making radioactive master alloys, and a counting room with special equipment.

In order to facilitate the application of the method in aluminium plants and to avoid the use of unsealed radioactive sources outside radioisotope laboratories we applied the neutron activation analysis.

4. Choice of the element for activation

The element used for dilution and activation must not occur as an impurity in aluminium. It should have a high cross-section for activation with thermal neutrons, and the half-life of its radioisotope should be longer than the half-lives of radioisotopes of aluminium and Al-impurities. Activity measurement of its radioisotope must be simple. In Table I some nuclear characteristics are compiled for radioisotopes formed by the (n, γ) reaction in aluminium and its impurities. Considering the cross-sections and abundances of the elements in question, it can be seen that only Cu and Mn can give appreciable activities, and their radioisotopes have relatively short half-lives.

In Table II some nuclear characteristics are compiled for elements having high cross-sections for thermal neutrons. It can be seen that most of the radioisotopes have half-lives shorter or of the same order as the radioisotopes of the impurities. Only Tm^{170} , Ir^{192} and Au^{198} have longer half-lives. Ir^{192} has a rich γ -spectrum that

TABLE I

SOME NUCLEAR CHARACTERISTICS OF RADIOISOTOPES FORMED BY THE (n, Y) REACTION FROM ALUMINIUM AND ITS IMPURITIES

Element	Concentration in Electrolytic Al (%)	Cross-Section (b)	Radioisotope	Half-Life	Energy γ (MeV)
Al Si Mg Na	99.9 0.015 traces	$\begin{array}{c} 0.21 \\ 0.11 \\ 0.05 \\ 0.536 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm Al^{28}}\\ {\rm Si^{31}}\\ {\rm Mg^{27}}\\ {\rm Na^{24}} \end{array}$	2.27 min 2.62 h 9.45 min 15 h	1.78 1.26 1.02; 0.84 1.37:
Mn	traces	13.3	Mn ⁵⁶	2.58 h	2.76 0.85; 1.81; 2.12
Ti Zn Cu	traces traces 0.005	$\begin{array}{c} 0.14 \\ 0.44 \\ 4.3 \\ 1.8 \end{array}$	Ti ⁵¹ Zn ⁶⁵ Cu ⁶⁴ Cu ⁶⁶	5.8 min 245 d 12.8 h 5.1 min	$\begin{array}{c} 0.32 \\ 1.12 \\ 1.34 \\ 1.04 \end{array}$
Fe	0.03	$\begin{array}{c} 2.5\\ 0.98\end{array}$	Fe ⁵⁵ Fe ⁵⁹	2.94 yr 45 d	none 1.10; 1.29; 0.19

TABLE II

SOME NUCLEAR CHARACTERISTICS OF ELEMENTS HAVING HIGH CROSS-SECTIONS FOR NEUTRON ACTIVATION

Element	Cross-Section (b)	Radioisotope	Half-Life	Energy (MeV)
Rh	137	Rh^{104}	$41.8 \mathrm{s}$	
In	138	${ m In^{116m}}$	$53.9~{ m min}$	2.09; 1.48;
				1.27; 0.137;
Fu	200	En 152	03h	0.172 0.122 · 0.34
Dv	725	Dv^{165}	2.42 h	0.09
Tm	106	Tm^{170}	$127 \mathrm{~d}$	0.084
Ir	388	Ir^{192}	74 d	rich spectrum
Au	96.4	Au ¹⁹⁸	$2.69 \mathrm{d}$	0.411
l				

can interfere with the spectra of the impurities. Tm^{170} emits weak radiation that may be attenuated in the sample, giving inaccurate results. Au¹⁹⁸ has the best properties, combining high cross-section with moderate half-life, its photopeak at 0.41 MeV is convenient for counting with a scintillation counter and does not interfere with the spectra of the impurities. The behaviour of gold in the electrolytic cell was investigated by the authors mentioned earlier [1] [2] and by us, and it was established that gold does not dissolve in the electrolyte and does not react with the anode material or the walls of the electrolytic cell. **5.** Course of experiments

Two series of experiments were carried out. A master alloy was made by dissolving 0.2065 g of gold in 500 g of aluminium. Then the master alloy was diluted with known quantities of aluminium in order to obtain alloys of different concentrations. Samples of the alloys in the form of discs 18 mm in diameter and 10 mm in thickness were irradiated in the reactor in Swierk in a thermal neutron flux of about 5×10^{12} n/cm²/s for 53.5 h. The samples for one experiment were irradiated in one can. In order to check the uniformity of irradiation, two samples of equal gold-concentration were irradiated together in one can. The samples were counted after 5 days decay. The concentration and weight of the samples are given in Table III.

m	
'L'ADTE	
and the second second second	_

RESULTS OF COUNTING SAMPLES OF KNOWN GOLD-CONCENTRATIONS

Sample No	Concentration (ppm)	Sample Weight (g)	Au Content (mg)	Counting Rate (counts/min)
1*	413			
2	4.28	6.894	0.0295	242008
3	4.28	6.836	0.0293	242099
00	25.26	6.744	0.170	1301872
01	0.251	6.734	0.0017	13204
02	0.30	6.886	0.0021	15843
03	0.30	6.912	0.0021	15938
			1	

* Master alloy.

6. Counting technique

For activity measurements a γ -spectrometer was used, consisting of a NaI(Tl) crystal "Tessla" connected with a photomultiplier EMI 6097F, a non-overloading linear amplifier, a single-channel pulse-height analyser and a scaler, all the electronic apparatus being of Polish production. The γ -spectrometer was calibrated means of three reference sources: Co⁶⁰, Cs¹³⁷ and Au¹⁹⁸. Activity measurements were made in the channel corresponding to the maximum of the photopeak of Au¹⁹⁸. Other activities did not interfere with the counting in the channel. The samples were placed in a geometry 12 cm from the crystal. The results of measurements are given in Table III.

7. Conclusions

On the basis of the preliminary results it can be seen that the determination of current efficiency in aluminium electrolytic cells can be carried out by the dilution method in connection with neutron activation analysis.

Gold is the most suitable element for this purpose.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are indebted to Mr. A. Brückman for discussion and to Mr. J. Sarna and Miss D. Szczawińska for their assistance in the experimental work.

REFERENCES

REMPEL, S. I. et al., Doklady Akad. Nauk SSSR 103 No 1 (1955) 107-8.
 BOZÓKY, L. et al., Proc. 2nd. UN Int. Conf. PUAE 19 237-239.

481

DISCUSSION

J. Pahissa Campa (Argentine) asked the speaker why he had calibrated the spectrometer with Co^{60} , as the two peaks of Co^{60} were very close to each other in the energy spectrum, a fact which made for inaccurate calibration.

A. Pradzyński replied that the calibration of the gamma-spectrometer was not of vital importance, as the measurements were comparative and were made in the channel corresponding to the photopeak of Au¹⁹⁸.

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

И. Н. ПЛАКСИН, С. Н. ЗАИЦЕВА, Г. Н. ХАЖИНСКАЯ И Р. Ш. ШАФЕЕВ СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

The use of radioisotopes for the study of flotation processes. The paper considers methods of studying flotation processes with radioisotopes and nuclear radiation. Radioisotopes can be used for studying the fixation of flotation reagents on the sur-

Radioisotopes can be used for studying the fixation of flotation reagents on the surface of minerals where monomolecular coverage of the surface is incomplete. Radiometric and microautoradiographic methods are used in this research.

The use of collector reagents containing radioisotopes has explained why some sulphides are difficult to separate by flotation. This difficulty is related to the material composition and structure of these minerals and to the chemical bonds within their crystal lattices. The simultaneous use of radiometric and autoradiographic methods accompanied by solvent-washing of the mineral particles showed the conditions under which dixanthate and other products of the interaction of xanthates with sulphide minerals are formed.

The use of radioactive kerosene, and also of kerosene in conjunction with other flotation reagents, made it possible to determine certain features of fixation on molybdenite depending on the kerosene concentration.

Contrast and track microautoradiography were used to study the distribution of sulphydryl collector reagents on different particles of galenite in the flotation pulp. The combined effect of these reagents was also studied.

Combinations of xanthates of various alcohols produce a more even distribution on the galenite particles, and permit a more efficient use of reagents.

 C^{14} -labelled tridecylamine was used to study the interaction of a cationic collector with hübnerite and wolframite. The investigation showed that tridecylamine, when introduced into the flotation process, is substantially absorbed by foaming products. Non-foaming products (quartz, fluorite, calcite) absorb insignificant quantities of reagent.

Emploi des radioisotopes pour l'étude des opérations de flottation. Les auteurs examinent diverses méthodes permettant d'étudier le processus de flottation au moyen de radioisotopes et de rayonnements nucléaires.

Les radioisotopes peuvent être utilisés pour étudier la fixation des réactifs de flottation à la surface des minéraux lorsque la couverture monomoléculaire de la surface est incomplète. Dans leurs recherches, les auteurs ont eu recours à la méthode radiométrique et à la méthode micro-autoradiographique.

L'emploi de réactifs collecteurs contenant des radioisotopes a permis de tirer au clair les raisons pour lesquelles certains sulfures sont difficiles à séparer par flottation — cette difficulté étant due à la composition matérielle et à la structure de ces minéraux, ainsi qu'aux liaisons chimiques qui se forment entre leurs lamelles cristallines. En employant simultanément la méthode radiométrique et la méthode autoradiographique, combinées à un lavage des particules minérales au moyen de solvants, on a pu étudier les conditions dans lesquelles se forment le dixanthogénate et les autres produits résultant de l'interaction des xanthogénates avec les sulfures minéraux.

L'emploi de kérosène radioactif, et aussi de kérosène mêlé à l'autres réactifs, a permis de déterminer certaines caractéristiques de la fixation sur la molybdénite en fonction de la concentration du kérosène. A l'aide de la micro-autoradiographie de contraste ou de traces, on a pu étudier la répartition des réactifs collecteurs sulfhydriliques sur diverses particules de galène dans la pulpe de flottation, ainsi que les effets simultanés de ces réactifs.

La combinaison des xanthogénates de divers alcools donne une répartition plus homogène sur les particules de galène et accroît par conséquent l'efficacité des réactifs.

Pour étudier l'interaction d'un collecteur cationique avec l'hubnérite et la wolframite, on a employé de la tridécylamine marquée au ¹⁴C. Les essais ont montré que la tridécylamine est absorbée en assez grande quantité par un produit effervescent. Les produits non effervescents (quartz, fluorine, calcite) n'absorbent que des quantités insignifiantes de réactif.

Применение радиоактивных изотопов для исследования флотационных процессов. Рассматриваются методы исследования процесса флотации с применением радиоактивных изотопов и ядерных излучений.

Радиоактивные изотопы позволяют изучать закрепление флотационных реагентов на поверхности минералов при неполных мономолекулярных покрытиях поверхности. В исследованиях для этой цели применены радиометрический и микроавторадиографический методы.

Применение реагентов-собирателей, содержащих в своем составе радиоактивные изотопы, позволило объяснить некоторые причины неудовлетворительного извлечения в пену наиболее труднофлотируемых сульфидов, с учетом вещественного состава, структуры и химических связей, возникающих в кристаллической решетке этих минералов. Совместным применением радиометрии и авторадиографии при помощи отмывок частиц минералов растворителями проведено изучение условий образования диксантогенида и других продуктов взаимодействия ксантогенатов с сульфидными минералами.

Применение радиоактивного керосина дало возможность установить некоторые особенности закрепления на молибдените в зависимости от концентрации керосина, а также и при совместным действии керосина с другими флотационными реагентами.

С применением контрастной и следовой микроавторадиографии изучено распределение сульфгидрильных реагентов — собирателей на различных частицах галенита во флотационной пульпе.

При этом изучено также и их совместное действие.

Применение сочетаний ксантогенатов различных спиртов приводит к более равномерному распределению их на частицах галенита и способствует более эффективному использованию реагентов.

Для изучения взаимодействия катионного собирателя с гюбнеритом и вольфрамитом применен меченый тридециламин (с С¹⁴). Исследования показали, что тридециламин, введенный во флотацию, в основном поглощается ценным продуктом. Непенные продукты (кварц, флюорит, кальцит) поглощают незначительные количества реагента.

Empleo de los radioisótopos en el estudio de las operaciones de flotación. Los autores examinan diversos métodos para estudiar los procesos de flotación con ayuda de radioisótopos y de radiaciones nucleares.

Gracias al empleo de radioisótopos, se puede estudiar la fijación de agentes de flotación en aquellos minerales cuya superficie no queda completamente cubierta por una capa monomolecular. Los autores han empleado dos métodos distintos: el radiométrico y el microautorradiográfico.

La utilización de agentes colectores marcados con radioisótopos ha permitido explicar algunas de las causas responsables del bajo grado de extracción de los sulfuros más refractarios a la flotación, que se debe a la composición material y la estructura de estos minerales, y a los enlaces químicos que aparecen en su red cristalina. Mediante el empleo simultáneo de la radiometría y de la autorradiografía y lavando con disolventes las partículas de estos minerales, ha sido posible estudiar las condiciones de formación de dixantogenato y de otros productos de la reacción entre los xantogenatos y los sulfuros minerales. El empleo de keroseno radioactivo y de keroseno combinado con otros agentes de flotación ha permitido determinar algunos aspectos de la fijación en la molibdenita, que dependen de las concentraciones de keroseno.

La microautorradiografía de contraste y de las huellas de partículas hizo posible estudiar la distribución de agentes colectores sulfhidrílicos sobre diversas partículas de galena en la pulpa de flotación.

Se ha estudiado, asimismo, la acción combinada de estos agentes.

Las combinaciones de xantogenatos de diversos alcoholes permiten obtener una distribución más uniforme sobre las partículas de galena y aumentar la eficacia de los productos.

Para estudiar la interacción entre un colector catiónico y la hubnerita y la wolframita, se ha empleado tridecilamina marcada con ¹⁴C. De los estudios realizados se desprende que al introducir tridecilamina en el proceso de flotación queda absorbida en gran parte por las sustancias espumantes. Las sustancias que no forman espuma (cuarzo, fluorita y calcita) sólo absorben cantidades insignificantes del agente de flotación.

Флотационный процесс обогащения полезных ископаемых в настоящее время является наиболее широко применяемым, имеющим наибольшее практическое значение по сравнению с другими процессами обогащения.

Исследования флотационного процесса, ведущиеся во многих случаях с применением классических методов аналитической химии и методов, основанных прежде всего на представлении о составе объемной фазы, оказываются мало применимыми или вообще не применимыми при изучении взаимодействия флотационных реагентов с минералами. Основной задачей в этом случае ялвяется изучение слоев, образующихся на поверхности частиц минерала в пределах толщины сопоставимой с мономолекулярным слоем.

В исследованиях для этой цели были применены радиометрический и микроавторадиографический методы.

1. О некоторых причинах трудной флотируемости пирротина и цинковой обманки

Взаимодействие минералов с реагентами зависит от ряда особенностей состава и структуры минерала [1].

Исследование структуры различных кристаллов и минералов позволило установить ряд микродефектов в решетке, т.е. наличие различных нарушений периодической структуры решетки.

Как известно [2], дефекты, определяющие так называемые структурночувствительные свойства реальных кристаллов, оказывают существенное влияние на химические реакции, протекающие на поверхности твердых тел. Они определяются степенью отклонения от стехиометрического состава и природой этих особенностей.

При изучении электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов необходимо учитывать специфичность их электрохимических свойств, как типичных полупроводников. В сульфидных минералах носителями тока являются либо электроны — тип N (ZnS), либо дырки заполненной зоны — тип P (Cu₂S), или же одновременное сочетание электронной и дырочной проводимости (PbS). Вследствие большой ширины запретной зоны переход электронов из заполненной зоны в зону проводимости маловероятен, поэтому проводимость природных сульфидов вызывается примесными уровнями, энергия ионизации которых равна нулю [11].

Рассматривая природный сульфид, можно отметить, что основными примесями являются атомы металла или атомы серы, находящиеся в избытке. Это можно представить формулой $Me_{1-x}S_x$ где x — содержание серы в сульфиде, выраженное в долях единицы. Так, например, в случае избытка атомов металла может возникнуть электронная проводимость и при избытке серы — дырочная.

Наиболее важную группу дефектных структур твердых тел представляют кристаллы, характеризующиеся излишком или недостатком одной из компонент по отношению к стехиометрической формуле состава, что сказывается на возможных валентных состояниях катионов и анионов.

Наличие в кристалле вакантных катионных или анионных узлов приводит к образованию в этих местах центров с эффективными отрицательными (в случае катионов) или положительными (в случае анионов) зарядами, вызывающих изменение энергетических уровней отдельных участков поверхности.

В свете вышеуказанного весьма специфичными минералами являются пирротин и сфалерит.

Пирротин относится к дефетным структурам, так как всегда содержит избыточное количество серы по сравнению с стехиометрическим составом FeS (вместо 36,4%, содержание серы доходит до 39-40%).

Формулу пирротина следовало бы писать не $\text{Fe}_n S_{n+1}$, а $\text{Fe}_{n-1} S_n$ или $\text{Fe}_{1-x} S$ (х чаще всего равен 0,1-0,2).

Параметры решетки пирротина могут изменяться [6]. Изменение параметров решетки может вызвать изменение типа связи в кристалле, измение энергетического состояния.

Это дает возможность предположить неоднородность поверхностных свойств у минералов с такой дефектной структурой решетки и наличием в ней железа различной валентности. На поверхности пирротина, как и других сульфидов, имеются участки с потенциалами, значительно разнящимися между собой, что, по-видимому, создает условия для более быстрого видоизменения поверхности и может сказаться на взаимодействии с анионными реагентами [3].

Другим специфическим минералом является цинковая обманка. По кристаллохимическим признакам пирротин и цинковую обманку объединяет то, что параметры их кристаллических решеток изменяется в зависимости от вещественного состава минерала. В качестве примесей в цинковой обманке чаще всего и в наибольшем количестве присутствует железо (до 20%). В случае замещения железом атомов цинка в кристаллической решетке разновидности цинковой обманки под микроскопом обнаруживают мельчайшие включения пирротина, как продукта распада твердого раствора.

Наличие примесей в кристаллической решетке цинковой обманки согласно работам ряда исследователей [4, 5, 6], вызывает деформацию кристаллической решетки, а следовательно, влияет и на ее энергетическое состояние.

При наличии примеси железа, часть ионов цинка будет заменена железом и при оснажении поверхности по спайности в результате измельчения, в первую очередь, будет подвергаться действию кислорода и других активных агентов.

Возрастание содержания железа в цинковой обманке увеличивает удельное значение ионной связи и вызывает повышение гидрофильности поверхности [7, 8, 11]. Этим можно объяснить значительное ухудшение флотируемости темной, железистой цинковой обманки по сравнению с маложелезистыми разностями [9, 10].

При количественной оценке закрепления ксантогената в зависимости от поверностных свойств сульфидных минералов следует иметь в виду электрохимическую неоднородность, являющуюся одной из причин неравномерного, пятнистого распределения флотационных реагентов по поверхности частиц минералов флотационной пульпы [3, 11].

На основании приведенных предпосылок можно считать, что некоторые pearentы, являющиеся хорошими собирателями при флотации окислов железа, например, ветлужское масло, а также алкиларилсульфонаты должны дать в случае совместного применения их с ксантогенатами улучшение флотационных результатов.

Экспериментальное исследование, проведенное с применением собирателей, содержащих в своем составе радиоактивные изотопы, показало, что совместное применение бутилового ксантогената (с радиоактивной серой-35) и ветлужского масла или алкиларисульфоната повышает извлечение минералов и позволяет перевести в пену до 95—96% сульфидов без активации их солями тяжелых металлов [9, 10] (Рис. 1).



Применение pearentra, содержащего радиоактивный изотоп, в данном случае позволяет отличить его действие от другого реагента, сопоставив это с адсорбцией на поверхности минерала.

При значительном видоизменении поверхности минерала, например, в случае длительного хранения пирротина в измельченном виде, извлечение минерала в пену ксантогенатом уменьшается.

Улучшение флотируемости пирротина в этом случае отмечено при совместном применении ксантогенатами и реагента, позволяющего флотировать окислы железа (ветлужское масло, алкиларилсульфонаты)*. При этом адсорбция ксантогената несколько снижается.

При введении в технологическую схему кратковременной аэрации пульпы, и в случае флотации свежеизмельченного минерала, с увеличением дозировки

^{*} Продукт лесохимического производства, представляющий тяжелую фракцию перегонки газогенераторной смолы, полученной в процессе газификации древесины.

И. Н. ПЛАКСИН И ДР.

алкиларилсульфоната флотируемость пирротина повышается, адсорбция же ксантигената падает (Фиг. 2а и б). Это указывает на роль кислорода в ассимиляции электронов и в активном воздействии алкиларилсульфоната на поверхности по плоскостям спайности минерала после действия на них кислорода.

Без воздействия аэрации, т.е. при менее значительном изменении поверхности сульфида, одновременное применение алкиларилсульфоната в меньшей степени сказывается на изменении адсорбции ксантогената и флотируемости минерала (Рис. 2а и б).



Результаты опытов по флотации светлой, маложелезистой (0,52%) и темной, железистой (5,05% Fe) разностей цинковой обманки позволяют считать, что введенный в пульпу алкиларилсульфонат взаимодействует в основном только с видоизмененной поверхностью минерала.

Это подтверждается тем, что введение в пульпу даже значительных количеств алкиларилсульфоната практически не сказывается как на флотируемости светлой цинковой обманки, так и на адсорбции ею ксантогената.

В тоже время значительное повышение флотируемости и некоторое снижение адсорбции ксантогената происходит при флотации темной разности (Рис. За и б), т.е. при повышенном содержании железа.



Рис. За, б

Следовательно флотация железистых разностей цинковой обманки, также как и пирротина, может проводиться и без активации солями тяжелых металлов, но к собирателю типа ксантогената необходимо добавлять некоторое количество реагента, являющегося хорошим собирателем для окислов железа, при этом ксантогенат может вводиться в пониженном количестве.

Флотируемость пирротина и цинковой обманки может быть правильно разъяснена в отношении механизма взаимодействия с реагентами, особенно с собирателями, исходя из представлений как о вещественном составе и структуре исследуемого минерала, так и об особенностях химических связей, возникающих в данных условиях и об электрохимических особенностях поверхности сульфида.

2. Изучение особенностей закрепления ксантогената на поверхности сульфидных минералов

Применение флотационных реагентов с радиоактивными изотопами позволяет непосредственно наблюдать особенности закрепления и распределения этих реагентов на поверхности частиц минералов.

Для установления количества диксантогенида и других продуктов взаимодействия, образовавшихся при взаимодействии ксантогената с минералами, нами применен метод адсорбционной хроматографии. Хроматография является чувствительным методом изучения адсорбционных процессов, протекающих на поверхности адсорбента (в нашем случае — сульфидных минералов).

В этих опытах частицы сульфидных минералов, обработанные ксантогенатом с радиоактивной серой-35 помещали в хроматографическую колонку (диаметром 8 мм) по мокрому способу наполнения. Высота столбика в колонке составляла 80 мм. Частицы галенита и сфалерита крупностью 100+150 мк обрабатывались в течение 5 минут при перемешивании с 0,001% раствором бутилового ксантогената калия.

После этого, через колонку медленно пропускалась дистиллированная вода, а порции промывной воды собирались в приемные стаканчики. Каждый раз отбирали по 2 мл раствора, затем разбавляли его водой до 30 мл и определяли концентрацию радиоактивного вещества при помощи осаждения этого вещества на медных пластинках. На поверхности медных пластинок хорошо закрепляются как ксантогенат, так и диксантогенид, образующийся при окислении первого. Для определения концентрации ксантогената в растворе приготавливали медные пластинки размером 30×35 мм, которые перед измерением тщательно очищались.

После промывки колонки водой до удаления практически всего неустойчиво закрепленного ксантогената, частицы сульфидного минерала в колонке затем промываются этиловым эфиром. Определение концентрации радиоактивного вещества в порциях элюата также проводилось адсорбцией на медных пластинках. Эфир отмывает, главным образом, диксантогенид, образовавшийся в процессе обработки частиц минералов раствором ксантогената. (Ксантогенат перед растворением в воде тщательно отмывался этиловым эфиром).

Результаты хроматографического изучения закрепления ксантогената на частицах галенита и сфалерита, приведенные на Рис. 4 показывают, что после практически полной отмывки водой неустойчиво закрепленного ксантогената или продуктов взаимодействия его с поверхностью минерала, эфир десорбирует с поверхности частиц сульфидных минералов значительные количества радиоактивного вещества.



Кроме хроматографического изучения особенностей закрепления ксантогената на сульфидных минералах, были проведены адсорбционные эксперименты, по более подробной схеме, приведенной на Рис. 5. В этих экспериментах пробы сульфидных минералов (PbS, ZnS, CuFeS₂) весом 10 г и крупностью 100+150 мк обрабатывали в 0,001% растворе бутилового ксантогената калия, содержащего S³⁵.



Рис. 5

Сначала определялась концентрация ксантогената в исходном растворе при помощи адсорбции на медных пластинках 1. Затем исходным раствором ксантогената обрабатывались пробы частиц сульфидных минералов при перемешивании в течение 5 минут. 2. Раствор ксантогената после обработки частиц минералов отделяется от частиц минералов и после отстаивания декантируется. Декантированный раствор отфильтровывается и в фильтрате определяется остаточная концентрация ксантогената. 3. Кроме того, из бумажного фильтра вырезается кружок диаметром 15 мм и измеряется радиоактивность осадка и шламов на фильтре 4.

Частицы минералов, обработанные радиоактивным ксантогенатом, промываются 400 мл дистиллированной воды для удаления неустойчиво закрепленного ксантогената, после чего определяется радиоактивность частиц минералов 5 и содержание радиоактивного вещества в промывной воде 6. Отмытые водой частицы сульфидных минералов промывают в 50 мл этилового эфира для удаления диксантогенида 7. Этиловый эфир после той операции отфильтровывался и измерялась радиоактивность фильтровальной бумаги 8.

Затем эфир и вода разделялись и в них определялось содержание радиоактивного вещества при помощи адсорбции на медных пластинках (см. операции 9 и 10 на схеме, Рис. 5).

Таблица 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ КСАНТОГЕНАТА НА ЧАСТИЦАХ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

No oronouri	Hernessenson and an	Радиоактивность (имп/мин)		
ле операции			Сфалерит	Халькопирит
1.	Концентрация исходного раст-			
	калия	15200	17535	16980
2.	Радиоактивность частиц мине-	8829	3119	3876
3.	Остаточная концентрация ксан-	1.000	5759	7405
4.	Радиоактивность осадка на	1009	5758	7495
5	фильтре Рациоактивность настиц мине-	_	48 684	37871
5.	рала, отмытого водой	8021	3063	3 7 5 8
6.	Остаточная концентрация от- мытого ксантогената в про- мывной воде	55	108	45
7.	Радиоактивность частиц мине- ралов, отмытых этиловымэфи- ром	4460	1 791	2516
8.	Радиоактивность осадка на фильтре	6506	4912	4353
9.	Концентрация радиоактивного	572	578	338
10.	Концентрация радиоактивного	512	570	
	вещества в воде	60	34	25
			1	

Результаты изучения особенностей закрепления ксантогената на сульфидных минералах приведены в Табл I. Полученные результаты этих исследований показывают, что при отмывке водой и эфиром пробы частиц сульфидных минералов, предварительно обработанных раствором бутилового ксантогената калия, десорбируют различные продукты окисления и взаимодействия ксантогената с поверхностью частиц минералов. Например, неустойчиво закрепленный ксантогенат, а также продукты взаимодействия с частицами минералов в первую очередь диксантогенид, некоторая доля ксантогенатов тяжелых металлов.

Кроме того, не вызывает сомнения факт, что в процессе взаимодействия ксантогената с поверхностью минерала образуется диксантогенид, который закрепляется на частицах сульфидных минералов одновременно с анионами ксантогената.

3. Изучение особенностей закрепления керосина на молибдените

В практике флотационного обогащения молибденовых сульфидных руд широко применяется в качестве собирателя аполярный керосин. Отсутствие в исследовательских лабораториях радиоактивного керосина в значительной степени затрудняло изучение адсорбции его на молибдените.

Нами для замены радиоактивного керосина приготовлен препарат путем растворения в керосине радиоактивной элементарной серы-35. При комнатной температуре сера образует с керосином молекулярный раствор. Поэтому закрепление керосина можно легко проследить в физико-химических экспериментах. Для приготовления радиоактивного керосина необходимо растворять элементарную серу с максимальной удельной радиоактивностью вследствие того, что растворимость серы в керосине относительно мала. В нашем случае удельная радиоактивность элементарной серы составляла 13700 мк/г.

Изучение закрепления керосина на молибдените проводилось на пробах молибденита весом 1 грамм и крупностью 74+150 мк. Вначале изучалось влияние времени перемешивания на количество керосина, закрепленного на поверхности молибденита.

Результаты этих экспериментов приведены в Таблице II.

Таблица II

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ЗАКРЕПЛЕНИЕ КЕРОСИНА НА Молибдените

Расход керосина (г/т)	Радиоактивность пробы молибденита (имп/мин)	Время перемешивания (мин)
500	516	1
500	518	3
500	516	5
500	517	10
500	514	20.
<u> </u>	· · ·	

Результаты экспериментов показывают, что в наших условиях время перемешивания, равное 1 минуте, достаточно для получения стабильных результатов адсорбции керосина на молибдените.

Также изучалось влияние расхода керосина на величину закрепления его на поверхности молибденита. Время перемешивания пробы молибденита в каждом опыте составляло 5 минут, рН равнялось 6,5.

Результаты изучения закрепления на молибдените керосина в зависимости от его расхода приведены на Рис. 6. Эти результаты показывают линейную зависимость закрепления керосина на молибдените до расхода керосина
выше 1500 г/т, т.е. нелинейная зависимость появляется при расходах, значительно превышающих флотационные.

Кроме того, изучено влияние изменения концентрации водородных ионов на закрепление керосина на молибдените. Время перемешивания пробы молибденита в каждом опыте составило 3 минуты. Расход керосина в опытах составил 60 г/т. Результаты опытов, приведенные на Рис. 7, показывают, что зависимость закрепления керосина на молибдените от изменения концентрации водородных ионов носит линейный характер.



Рис. 7

Таким образом, применение радиоактивного керосина для изучения особенностей закрепления на частицах молибденита позволило установить существенные особенности механизма взаимодействия аполярных реагентов с поверхностью частиц минералов, которые весьма трудно определить другими методами физико-химического исследования.

4. Изучение совместного действия ксантогенатов различных спиртов

Из данных промышленной практики известно, что применение сочетаний реагентов-собирателей в ряде случае оказывает более эффективное флотационное действие, чем реагенты-собиратели, примененные отдельно.

Однако, только микроавторадиографическое изучение распределения реагентов-собирателей и их сочетаний на поверхности отдельных частиц флотационной пульпы позволило показать, в данном случае, причину повыщения извлечения частиц сульфидных минералов в пенный продукт.

В работе осуществлялось совместное применение контрастной и следовой микроавторадиографии.

Микроавторадиографическое изучение частиц флотационной пульпы показало, что с увеличением дозировки любого из примененных собирателей происходит изменение количественных соотношений частиц с различной степенью покрытия реагентом.

Увеличение дозировки этилового ксантогената меченного S^{35} до 25 г/т (Рис. 8) сопровождается возрастанием (до 55%) числа частиц с плотностью до одного условного монослоя и резким снижением (до 20%) числа не покрытых реагентом частиц. Число частиц с плотностью слоя, превышающей мономолекулярное покрытие, увеличивается при этом незначительно (до 8%).



При возрастании дозировки этилового ксантогената (до 50 г/т) происходит дальнейшее снижение (до 10%) числа не покрытых реагентом частиц и увеличение числа частиц (до 19%) с плотностью слоя, превышающей мономолекулярное покрытие.

Число частиц с плотностью до одного условного монослоя остается при этом почти постоянным.

Дальнейшее увеличение дозировки этилового ксантогената до 100 г/т сопровождается значительным возрастанием (до 68%) числа частиц с плотностью слоя, превышающей мономолекулярное покрытие, при соответствующем снижении (до 15%) числа частиц с плотностью до одного условного монослоя.

Число частиц, не покрытых реагентом при этом почти не изменяется, составляя 9% (против 10% при дозировке — 50 г/т).

Кривые изменения количества частиц с различной степенью покрытия поверхности бутиловым и изоамиловым ксантогенатами имеют аналогичный характер, но смещены в сторону меньших дозировок реагента.

При анализе полученых данных обращает на себя внимание то обстоятельство, что как увеличение числа частиц с плотностью до одного условного монослоя, так и снижение количества свободных от реагента частиц происходит только в определенном интервале дозировок собирателя, после которого увеличение дозировки ведет к резкому увеличению числа частиц с плостностью слоя, превышающей мономолекулярный, без соответствующего снижения количества непокрытых реагентом частиц.

С целью определения оптимальной для флотации плотности слоя проводилось микроавторадиографическое изучение частиц пенных продуктов.

Проведенные исследования показали, что для обеспечения флотационной активности частиц при применении различных ксантогенатов необходимо образование на их поверхности оптимального адсорбционного покрытия, зависящего от длины углеводородной цепи применяемого собирателя: для этилового 30-60%, для бутилового 20-50%, для изоамилового 20-40% и для метилового 80-100% условного монослоя. При этом во флотационной пульпе содержится некоторое количество упорных к воздействию собирателя частиц (Рис. 9), число которых не уменьшается при значительных дозировках реагентов.



Рис. 9

Неравномерность распределения реагентов-собирателей, приводящая к отрицательным результатам при флотации, вызывается макро- и микронеоднородностью свойств поверхности минералов [12—15]. Наличие неоднородности свойств поверхности и установление неравномерного распределения индивидуально примененных собирателей позволило предположить, что создание благоприятных условий для перехода частиц минералов в пену, может быть достигнуто применением смеси собирателей, так как отдельные участки или же вся поверхность частиц, являющиеся малоактивными по отношению к одному реагенту-собирателю, могут быть более активными по отношению к другому.

В результате микроавторадиографического изучения распределения собирателей на поверхности частиц минерала в условиях флотации со смесями ксантогенатов с различной длиной углеводородной цепи выянилось следующее:

При применении сочетаний реагентов-собирателей значительно увеличивается число частиц с плотностью слоя, обеспечивающей их флотационную активность. В то же время происходит снижение как количества частиц с плотностью слоя превышающей оптимальную, так и числа частиц, не покрытых реагентом.

Так, например, при применении смеси этилового и бутилового ксантогенатов (Рис. 10a) число частиц, не покрытых реагентом, уменьшается до 2% против 20 и 10%, характеризующих индивидуальное применение этилового и бутилового ксантогенатов соответственно. Число частиц с плотностью слоя, превышающей оптимальную, уменьшается до 4% (с 10 и 15% для этилового и бутилового ксантогенатов).



За счет указанных изменений в распределении реагентов происходит значительное увеличение (до 80% против 53 и 65%) числа частиц с плотностью слоя, являющейся оптимальной для данных условий.

Проведено также исследование с метиловым ксантогенатом, который, хотя и не имеет самостоятельного значения для флотации, но, как показали работы [12, 15], может быть применен в сочетаниях с ксантогенатами, имеющими большую длину углеводородной цепи.

Результаты исследований действия сочетаний метилового ксантогената с этиловым (Рис. 10б) и бутиловым показывают, что введение в смесь до $20 \div 40\%$ метилового ксантогената не изменяет количественного соотношения частиц с различной плотностью слоя, храктерного для индивидуально применяемых ксантогенатов высших спиртов. Применение метилового ксантогенатов значительно сократить расход собирателя с большей длиной углеводородной цепи, при сохранении достигнутого в оптимальных условиях извлечения.

Приведенные результаты свидетельствует о возможности повышения извлечения при применении сочетаний реагентов-собирателей без повышения средней плотности слоя их на поверхности минерала. Эффективность применения сочетаний собирателей в этом случае вызывается более равномерным распределением их между различными частицами флотационной пульпы.

5. Изучение взаимодействия катионного собирателя с гюбнеритом и вольфрамитом

В литературе указывается на применение меченых катионных собирателей (лаурата и ацетата додециламина) при исследовании адсорбции их на кварце и полевом шпате [17, 18, 19].

В наших исследованиях применен меченый тридециламин для изучения взаимодействия катионного собирателя с гюбнеритом и вольфрамитом [20]. Для сопоставления извлечения минералов в пенный продукт с поглощением ими тридециламина проведены флотационные опыты при изменении pH от 1,5 до 10.

Исследования показали, что поглощение тридециламина гюбнеритовым пенным продуктом при флотации в среде с pH от 1,5 до 6 практически не изменяется. Извлечение гюбнерита в пенный продукт в этих пределах pH также не изменяется. При pH=6 поглощение тридециламина гюбнеритом начинает постепенно снижаться и это снижение сопровождается значительным падением извлечения. В области шелочных pH (>8) поглощение тридециламина гюбнеритом заметно повышается, а извлечение в пенный продукт очень невелико. То же наблюдается и в случае флотации кварца и флюорита.

Такое несоответствие между поглощением амина и извлечением минералов в пену в области щелочных растворов некоторые исследователи объясняют тем, что при более высокой щелочности адсорбированный амин находится больше в молекулярной, а не в ионной форме и фиксируется не непосредственно на минерале, а вблизи его в двойном электрическом слое и поэтому, несмотря на достаточное адсорбционное покрытие, может не вызывать флотации.

В кислых же растворах преобладает ионная форма закрепления амина, т.е. хемосорбционная и в этом случае может происходит флотация при значительно меньших адсорбционных покрытиях. В области кислых сред наибольшим значениям поглощения тридециламина соответствует максимальное флотационное извлечение гюбнерита.

Кварц имеет наименьшее извлечение в области pH=1,5—2,0, поглощение тридециламина в этих точках также является минимальным. Максимальное извлечение кварца происходит в области pH=5,7—7,2 и оно соответствует наибольшим значениям поглощения. Флюорит извлекается в пенный продукт тридециламином в довольно узкой области pH (5,7—7,2) и в этих точках имеется наибольшее поглощение.

Флотационные опыты, проведенные со смесями минералов (при pH=1,5) показали полную возможность эффективного разделения минералов на 2 продукта — пенный гюбнеритовый и непенный — кварцевый, флюоритовый и кальцитовый. Установлено при этом, что тридециламин, в основном, поглощается пенным продуктом (41-67%), непенные продукты поглощают всего 1-4%, остальное количество тридециламина, в среднем 35-50%, остается в жидкой фазе пульпы.

Для оценки устойчивости закрепления катионных собирателей на поверхности несульфидных минералов, проведены опыты по отмывке закрепленного тридециламина с порошков минералов различными объемами дистиллированной воды (от 1 до 150 мл).

Проведенные исследования указывают на относительную устойчивость закрепления катионных собирателей на поверхности гюбнерита и вольфрамита и на значительно менее устойчивое на поверхности кварца, кальцита и отчасти флюорита.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ПЛАКСИН, И. Н., Известия АН СССР, ОТН, № 12 (1950) 1827-1843.
- [2] REES, A. L. G., Chemistry in the Defect Solid State, Methuen, London (1954).
 [3] PLAKSIN, I. N., Proceed. Internat. Miner. Proc. Congress No 13. London (1960).

- [4] WINCHELL, A. N., Elements of Optical Mineralogy, New-York, London, (4th Ed.) 1951.
- [5] HANAWALT, I. D., RINN, H. W. and FREVEL, L. K., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10 (1938) 457-512.
- [6] КОГАН, Д.И., Известия Вузов МВО СССР, Цветная металлургия № 3 (1958) 49 - 53.
- [7] РЕБИНДЕР, П. А., Физико-химия флотационных процессов, ОНТИ, Москва (1933).
- [8] ФРУМКИН, А. Н., БАГОЦКИЙ, В. С., КАБАНОВ, Б. Н. и ИОФА, З. А., Кинетика электродных процессов, Издательство Московского университета, Москва (1952).
- [9] ПЛАКСИН, И. Н. и ХАЖИНСКАЯ, Г. Н., Доклады АН СССР 114 № 5 (1957) 1084-1086.
- [10] ПЛАКСИН, И.Н.и ХАЖИНСКАЯ, Г.Н., Доклады АН СССР 97 № 6 (1954) 1045-1046.

- [11] ПЛАКСИН, И. Н. и ШАФЕЕВ, Р. Ш., Доклады АН СССР 128 № 4 (1959) 777-780.
 [12] ПЛАКСИН, И. Н., Известия АН СССР, ОТН, № 1 (1955) 109—134.
 [13] ПЛАКСИН, И. Н., ГЛЕМБОЦКИЙ, В. А. и ОКОЛОВИЧ, А. М. Труды ИГДАН, 1 (1954) 213-225.
- [14] ПЛАКСИН, И. Н. и ГЛЕМБОЦКИЙ, В. А., *ДАН СССР* 82 № 1 (1952) 139—141.
- [15] ПЛАКСИН, И. Н. и АНФИМОВА, Е. А., Труды ИГДАН 1 (1954) 225-235.
- [16] LEJIA, I. and SCHULMAN, I. N., Trans. Am. Inst. Min. and Met. Eng. N. I.

CONTINUOUS MEASUREMENT OF GAS FLOW USING A HINGED GATE AND A RADIOACTIVE SOURCE

C. G. CLAYTON AND J. W. WEBB WANTAGE RESEARCH LABORATORY (A.E.R.E.), WANTAGE, BERKS. UNITED KINGDOM

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Continuous measurement of gas flow using a hinged gate and a radioactive source. The continuous measurement of volumetric flow of gas in turbulent and laminar condition is proposed using a small radioactive source mounted on a hinged gate.

The use of radioactivity enables measurement of the gate-inclination to be made outside the pipe, thus establishing the pattern of a simple instrument. The use of penetrating radiation also results in an extension of the operating range since it allows application of a multi-gate system; an external detector then gives simultaneous measurement of the resultant inclination of several gates.

Relationships between volume flow and detector current for single and multiplegate systems are given.

Mesure continue du débit de gaz à l'aide d'une source radioactive montée sur volet. Les auteurs proposent un système permettant de mesurer de façon continue un débit volumétrique de gaz, turbulent ou uniforme, au moyen d'une petite source radioactive montée sur volet.

Grâce à cette source radioactive, l'inclinaison du volet peut être mesurée de l'extérieur du tuyau, ce qui permet un montage très simple. L'utilisation d'une source de rayonnements pénétrants a également pour effet d'étendre les limites d'application de ce dispositif puisqu'elle rend possible l'adoption d'un système à plusieurs volets; un détecteur externe donne alors simultanément l'inclinaison de plusieurs volets.

Les auteurs du mémoire donnent des indications sur la relation entre le débit volumétrique et le courant de détection pour des systèmes à un ou plusieurs volets.

Непрерывное измерение газового потока с помощью шарнирного селектора и радиоактивного источника. Непрерывное измерение объемного потока газа в турболентном и обтекаемом состояниях предлагается проводить с помощью небольшого радиоактивного источника и шарнирного селектора.

Применение радиоактивности дает возможность измерять наклон селектора вне трубки и тем самым создать образец простого прибора. Применение проникающей радиации ведет также к более широкому использованию, поскольку это дает возможность использовать преимущества многоселекторной системы; с помощью внешнего детектора одновременно измеряется образующийся в результате наклон нескольких селекторов.

Дается соотношение между объемным потоком и током детектора для систем с одним и несколькими селекторами.

Medición continua del caudal de gases mediante una fuente radiactiva montada sobre una compuerta móvil. Se estudia la medición continua del caudal de un gas en régimen turbulento o laminar mediante el empleo de una pequeña fuente radiactiva montada sobre una compuerta articulada.

La fuente radiactiva permite medir la inclinación de la compuerta desde el exterior del tubo, de manera que la determinación puede llevarse a cabo con un instrumento sencillo. El empleo de radiaciones penetrantes permite ampliar el intervalo de medición, ya que se pueden aprovechar las ventajas derivadas del uso de un sistema de compuertas múltiples. Un detector externo mide simultáneamente la resultante de la inclinación de diversas compuertas.

Los autores indican las relaciones existentes entre el caudal y la intensidad de la corriente registrada por el detector para sistemas de una y de varias compuertas.

1. Introduction

A direct-reading instrument for the continuous measurement of gas flow in the laminar region would be useful in many applications where extreme operating conditions, such as high gas-pressure and inaccessibility, impose severe restrictions on the use of more conventional systems.

By using a radiation detector outside the pipe, in conjunction with a gammaemitting radioisotope attached to some device inside the pipe which moves under the influence of the flow, a self-contained instrument can be made for continuously monitoring flow without the need for a high-pressure seal. Apart from specialist uses, a simple, robust and cheap instrument might have wider applications, for example in the measurement of domestic gas flow, for which an accuracy of +2% to -3% over the range 2 to 300 ft³/h is required in the United Kingdom. The development of this latter application is very dependent on the availability of a suitable radiation detector:

Using the general principle outlined above, the method of the hinged gate suspended in the gas stream, as shown in Fig. 1a, has a number of advantages since it can be made sensitive to very low flow-rates, is independent of absolute pressure, and capable of operating over a wide range.

The hinged gate is already in use in hydraulic engineering, where it functions as a reflux value to prevent reversal of water pressure during pump failure [1-4]. There are some examples of its use as a water-flow meter [5], but in these cases the gate movement is observed either by incorporating a gland into the pipe wall and measuring the deflection of a lever attached to the gate, or by operating the gate inside a transparent pipe section and observing the deflection directly. At present the method is not used for gas-flow measurement.

By attaching a radioactive source to the lower edge of the gate, the radiation intensity at a point outside the pipe can be made to increase with flow velocity and gate deflection. The system comprises a simple meter in which the detector output current can be used as a monitor of gas velocity. For small pipes the system could operate within a radiation shield and the radioactive source on the gate can then be made large enough to give a dose rate of a few roentgen per hour at the pipe wall.

To achieve overall simplicity, consideration must be given to the choice of radiation detector. Ionization chambers with the maximum volume which can be tolerated are too insensitive, and Geiger and scintillation counters operating as counting ratemeters require additional electronic apparatus and high-voltage power supplies. Scintillation counters functioning as DC generators and having a mean output-current in the range 1 to $10 \,\mu$ A exhibit severe fatigue effects, and also require high-voltage power supplies. At lower values of mean current, where fatigue is avoided, additional amplification is required.

TABLE I

TYPICAL CHARACTERISTICS OF CADMIUM-SULPHIDE SINGLE-CRYSTAL RADIATION DETECTORS

Size	Dark Current for 100 V Applied	A-2010 (10)	Average	Temperatu	Long Torm	
		Sensitivity	Response Time	of Sensitivity	of Response Time	Stability
a few mm ³	10 ⁻¹¹ 10 ⁻⁸ A	1—20 μA/r/h	1 s at 20 r/h	< 1 % per °C at room temperature	<2% per °C at room temperature	Very Good

Although they are only becoming available in limited quantities, and at present must be pre-selected to obtain specimens of similar characteristics, cadmium sulphide single crystals appear to be most suitable as a radiation detector for this application [6-8]. Typical characteristics of these crystals are given in Table I.

In this paper we will be concerned only with establishing the general properties of a gas meter based on the combination of a hinged gate and a radioactive source. Refinements, such as the aerodynamic shape of the gate and its enclosure, or frictional drag in the suspensions, have not yet been investigated.



Fig. 1a Principle of the hinged-gate method of flow measurement.



Fig. 1b

Position of a radioactive source with respect to a radiation detector outside the pipe.

2. Results

2.1 EXPERIMENTAL TECHNIQUE

To examine the characteristics of the hinged-gate system, the arrangement shown in Fig. 1 was constructed, the one-inch pipe section containing the gate being made of Perspex so that the gate inclination could be observed by a travelling microscope outside the pipe. To enable the characteristics of different gates to be examined, the pipe section was split at the region of the gate and the effect of gate weight was examined by constructing gates from a wide range of different materials.

The only gas used in the present experiments was air at room temperature and pressure. The flow rate, which was monitored by a system of calibrated rotameters, could be adjusted from 1 to 400 ft³/h, the maximum flow rate being limited by available supplies.

2.2 The single-gate system

The determination of gate position for a given flow rate is difficult by purely analytical means, as part of the lifting force results from gas striking the gate surface directly, and part results from the pressure drop caused by the flow through the opening between the gate and the seat, as in a conventional orifice plate. In addition to these two factors it is also possible to adjust the shape of the gate so that at positions near maximum aperture there is a lift component due to a hydrofoil effect.

From data provided by LIVINGSTONE[3], WORSTER[2] has obtained an empirical relationship for the steady-flow characteristics of reflux values operating in water pipelines. He has shown that the angle of inclination, θ , for steady-state flow in a 6-in-diameter pipe is represented by the equation

$$V = 0.32 \exp(2.75\theta)$$
 (1)

where V ft/s is the linear velocity in the pipe.





Relationship between inclination and flow velocity for a single gate mounted in a l-indiam pipe.

The relationships obtained in the present work between gate inclination and gas velocity for a series of single gates of varying weights, mounted in a 1-in-diam. pipe, are shown in Fig. 2. It can be seen that for gates weighing between 0.04 g and 5.03 g the operating range varies from approximately 1 to $400 \text{ ft}^3/\text{h}$.

An attempt was made to fit the results to an equation of the type suggested by Worster, but a good fit was obtained over only approximately one third of the flow-range covered by any one gate in the present experiments. This was about the extent of the measurements made by Livingstone in his work with reflux valves.



Fig. 3

Logarithmic relationship between gate inclination and flow velocity.

By replotting the results given in Fig. 2, on a log-log scale (Fig. 3), we found that the results fit the equation

$$V = 196.8 \,\theta^{1.12} \, w^{0.51} \, \text{ft}^3/\text{h}, \tag{2}$$

where w is the weight (g) of the gate.

Within the magnitude of the experimental errors in the system, a general equation of the type $V = C\theta w^{0.5}$ is possible.

From Fig. 2 the dose rate (R) can be calculated at a radiation detector on the surface of the pipe from a radioactive point-source situated centrally on the lower edge of the gate. The geometry of this system is given in Fig. 1 b. Thus,

$$R = \frac{m K}{2r^2 + C^2 + 2r \left(C \cos \theta - r \sin \theta\right)} r/h$$
(3)

where m is the strength (mc) of the source and K is the specific gamma-emission factor of the isotope (r/h/mc at l cm).

The variation of dose rate with flow velocity using equation (3) is shown in Fig. 4. Over the useful operating range the curves are quasi-linear, so that the minimum detectable flow rate decreases with the weight of the gate, and the useful operating range as determined by the maximum to minimum detectable flows is almost independent of the weight of the gate.



Fig. 4

Relationship between dose rate (R) at a position outside the pipe and flow velocity for a point source mounted on the gate.

2.3 Combination gates

To extend the operating range of the single hinged gate we have introduced the concept of the combination gate, which consists of a single gate to which several other gates suspended from the same hinge have been added. These additional gates offer increasingly smaller surface-areas to the flow, depending on their relative upstream position. The reduction in surface area may be obtained either by introducing an aperture into the gate or simply by decreasing the dimensions



Fig. 5 \cdot The principle of the combination gate.

504

of the solid gate. The alternative systems are shown in Fig. 5. For the sake of simplicity we have restricted our investigation to a consideration of a double gate combination in which the upstream gate has a small circular central aperture.

A comparison of the inclination-velocity relationships for aperture gates compared with solid gates of equal weight, each operated independently, is given in Fig. 6. It can be seen that the aperture gate exhibits a threshold velocity below which it is insensitive to velocity changes and, when it does start to move, it "lags behind" a solid gate of equal weight.



Fig. 6 Comparison of the characteristics of aperture-gates with solid gates_of the same weight.



Fig. 7

Relationships between inclinations and air velocity in a double-gate combination for a series of gate weights, the back gate having a central aperture.

Operation in a combination system modifies the independent gate characteristics by introducing interaction between each component, and this is demonstrated in Fig. 7, where the characteristics of four different combinations are given. In Fig. 7a, where the weight of the back (upstream) gate is about seven times that of the front gate, it can be seen that there is a discontinuity in the motion of the front gate corresponding to the initial movement of the back gate.

This discontinuity can be seen much more clearly in Fig. 7 b, where the backgate weight has been increased to fifty times that of the front gate. In fact, at this weight ratio, two discontinuities appear as the air velocity increases through 20 and 200 ft³/h. The discontinuity at the lower flow-rate results from a pressuredrop through the orifice caused by an increase in the "free space" around the gate as it moves away from its zero position. From 20 to 200 ft³/h the pressure through the orifice is just able to maintain the front gate at a fixed inclination but then, at the higher flow rate, the subtended area of the aperture is reduced to a value which causes a "shift" in the flow pattern and the inclination of the front gate falls. As can be seen in Fig. 7 b this upper discontinuity in the movement of the front gate is not reversible at the same flow rate for increasing and decreasing air velocities.

In Fig. 7c the weight ratio has been increased to 100/1 with the result that reciprocity for forward and reverse flows has now been achieved.

In Fig. 7d the aperture size has been increased for the same weight ratio as that in 7c with the difference that the threshold velocity has increased and the upper discontinuity has disappeared out of the operating range.

The presence of severe discontinuities, and the anomaly in forward and return gate-movement, prohibit the use of a combination arrangement for low weightratios. A large ratio of weights of back to front gates is thus indicated.



Fig. 8 The effect on the dose rate (R) of varying the source strength on the back gate in a double gate combination.

Consider now the variation in dose rate for a double-gate combination with the characteristics shown in Fig. 7c and having sources of equal strength at the midpoint of each lower edge. At low flow-velocities the change in dose rate at the detector is due to movement of the front gate only and this continues until the back gate starts to move. From this velocity the front gate maintains a steady inclination and, because of its relative proximity to the detector compared with the back gate, the dose rate also remains approximately constant, due to an inverse-square-law effect. To overcome this range of insensitivity it is sufficient to increase the size of the source on the back gate above that on the front gate and the effect of doing this is demonstrated in Fig. 8, for ratios of source strengths of 20/1, 10/1 and 1/1. The dose rate due to the source on the back gate alone is also included in this figure.

3. Discussion

The general operation of an instrument based on the single-gate system appears to be straightforward and, from Fig. 4, where the relationship between flow velocity and dose rate is given, it is clear that by a suitable choice of gate weight an instrument can be designed which will cover a wide range of flow rates. With a cadmium sulphide detector having a linear relationship between induced current and dose rate, the ordinates of Fig. 4 are directly proportional to detector current and this is seen to be quasi-linear over the operating range.

For any installation, pre-calibration is required, but once this has been done the instrument should be capable of operating reliably in a clean gas. If, however, it is used to measure the flow of "dirty" gas, errors are likely to be introduced from deposits building up on the gate and on the hinge. Operation in a corrosive gas system should be possible provided that suitable materials are chosen for the moving components.

Extension to the normal operating range of the single gate can be obtained by adopting the multi-gate system. Experience with the double-gate combination, however, indicates that because of interaction between the gates, some degree of non-linearity in dose rate may result from wide-range operation.

Depending on the distribution of traps in the forbidden band, the induced current in cadmium sulphide may vary as a fractional power (between 0.5 and 1.0) of the dose rate, and by selecting crystals of this type, the non-linearity in the curves of Fig. 8 may be partly eliminated. A closer approach to linearity in these curves may also be achieved by using line sources instead of the point sources with which this work was done. The value of the line source, which can be restricted to the upstream gate, can easily be seen to increase with the dimensions of the gate. The advantages of these two modifications have not yet been fully exploited.

Although the combination gate principle has obvious advantages of compactness, it is not necessary to restrict the system to operation on a single hinge. If multiple detectors can be tolerated (and one of the main advantages of cadmium sulphide is that this is usually possible), the gates, each in combination with its own radiation detector, may be suspended independently and operated in cascade along a short section of pipe. A system of this type is illustrated in Fig. 9. By switching the detectors as shown, a single meter can be used to monitor a very wide range of flow velocities. The only precaution required is that switching must be arranged so that the operating voltage is continuously applied to the cadmiumsulphide crystals. Besides measuring flow rates the principle described can also be used to obtain an accurate control of flow at a single or at a number of flow rates in a given range.

For accurate monitoring of a single flow rate, the system shown in Fig. 10 could be used with a solid gate for low flow rates and an aperture-gate for higher rates.



Fig. 9

The cascade gate system and detector circuit for wide-range flow measurement.



Fig. 10

System with solid gate and aperture-gate for single-flow-rate measurements.

Because of the inverse-square law and the close approach of the source to the detector in the zero position, the induced current in the detector (A) is very sensitive to changes in flow.

To control flow accurately at a number of different rates over a wide range, a second detector (B in Fig. 10) should be introduced. For the lower end of the range detector A would be operational; for the upper end of the range detector B would be operational.

4. Conclusions

By using a radioactive source on a hinged gate in conjunction with a cadmium sulphide radiation detector outside the pipe, a very simple arrangement for measuring gas-flow is possible.

The principle of the combination gate has been introduced and shown to extend the operating range of the single gate by a large factor. When suspended from the same hinge, the combination gate, though simple, can only be operated with some degree of non-linearity in detector current over the full range of flow measurement. This non-linearity may be minimized by using a line-source and choosing a detector with a suitable relationship of current dose-rate.

The combination-gate system may be extended to a cascade system of gates each suspended independently and in association with its own radiation detector. By switching the detectors, a single monitor can be used for a very wide flow-range. For applications of this type in which multiple detectors are required, cadmium sulphide is extremely suitable.

REFERENCES

- [1] VOLK, W., Absperrorgane in Rohrleitungen, Springer-Verlag, Berlin (1959) 105 - 128.
- WORSTER, R. C., 6th Conf. on Hydromechanics, Troon, Scotland, May 1959: Brit. Hydromech. Res. Assocn., Report SP 626 (1959).
 LIVINGSTONE, A. C., Brit. Hydromech. Res. Assocn. Report SP. 490 (1954).
 GIFFORD, A. T., NECE, R. E. and DuBOIS, R. E., Tech. Report No. 5. USAEC, Mass. Inst. of Tech., Cambridge, Mass. USA (1953).
 The Instrument Manual. United Trade Press, London (1960) 162.

- [6] ROSE, A., *RCA Rev.* **12** (1951) 362. [7] BUBE, R. H. and BARTON, L. A., *RCA Rev.* **20** (1959) 564.
- [8] CLAYTON, C. G. and BRIGGS, G. A., J. of Phys. in Med. and Biol. In Press.

DISCUSSION

G. Henneberke (Netherlands) said that the underlying idea seemed to be to make the gas meter as cheap as possible, as could be deduced from the employment of cadmium-sulphide crystals to give an extra parameter to match a linear response-the same effect could of course have been obtained by using a Geiger-Müller counter and a more or less complicated electronic instrument. He would therefore like to ask what the estimated cost of the rate meter would be.

C. G. Clayton replied that the instrument was designed to use cheap detectors with high intrinsic amplification in order to avoid costly electronic apparatus*. It was impossible to give an estimated cost at the moment as, although cadmiumsulphide crystals were now available commercially, their cost was artificially high owing to small-scale production.

^{*} The small size of cadmium-sulphide crystals enhanced the application of multiple detectors, by which a move versatile instrument is obtained.

APPLICATION OF TRITIATED WATER AS A TRACER FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF WATER FLOW DISTRIBUTION IN AN OIL-FIELD

E. KUYPER AND A. HOFSTRA KONINKLIJKE/SHELL-LABORATORIUM, AMSTERDAM,

AND

H. NAUTA

Koninklijke/Shell Exploratie-en Produktie-Laboratorium Netherlands

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Application of tritiated water as a tracer for quantitative determination of water flow distribution in an oil-field. In order to study the flow of water in an underground oil reservoir, tritiated water was injected in a well and, subsequently, tritium was determined in the water produced by the surrounding wells. Since the specific radioactivity of the water produced by the more remote wells appeared to be rather low, partly owing to dilution of the tritium water by the water present in the formation, enrichment methods were used, in order to increase counting sensitivity. Three methods of enrichment were examined: exchange with ethanol, conversion to toluene, and electrolysis. The latter method proved to be the most useful. The tritium was determined with a liquid scintillation counter; the scintillator consisted of a toluene-ethanol (2:1) mixture with DPO and POPOP, the water sample being dissolved in this liquid.

Some statistical problems in connexion with the minimum detectable specific activity and the reduction of background are discussed briefly.

Emploi de l'eau tritiée comme indicateur pour l'étude quantitative de la répartition des eaux dans un champ pétrolifère. Pour étudier la répartition des eaux dans un gisement de pétrole, on a injecté de l'eau tritiée dans un puits et l'on a ensuite cherché à déceler la présence de tritium dans l'eau extraite des puits voisins. Comme la radioactivité spécifique de l'eau des puits les plus éloignés semblait assez faible, en partie à cause de la dilution de l'eau tritiée par l'eau présente dans la formation, on a eu recours à diverses méthodes d'enrichissement. Trois méthodes ont été examinées: échange avec l'éthanol, conversion en toluène et électrolyse. C'est cette dernière qui s'est révélée la plus utile. Le tritium a été mesuré avec un scintillomètre à liquide; le scintillateur était un mélange toluène-éthanol (2:1) additionné de DPO et de POPOP, l'échantillon d'eau étant dissous dans ce liquide.

Les auteurs examinent brièvement quelques problèmes statistiques relatifs à l'activité spécifique minimum qui peut être décelée et à la réduction du bruit de fond.

Применение насыщенной тритием воды в качестве меченого атома для количественного определения распределения потока воды в нефтяном поле. Для того, чтобы изучить течение воды в подземном нефтяном резервуаре, была пущена насыщенная тритием вода в скважину, и впоследствии тритий был обнаружен в воде, взятой из окружающих колодцев. Поскольку удельная радиоактивность воды, взятой из более отдаленных колодцев, является, как кажется, довольно низкой, отчасти благодаря разжижению насыщенной тритием воды, водой, находящейся в образовании, были использованы методы обогащения для того, чтобы увеличить расчетную чувствительность. Были изучены три метода обогащения: обмен с этанолом, конверсия в толуол и электролиз. Последний метод оказался наиболее полезным. Тритий был обнаружен при помощи жидкостного сцинтилляционного счетчика; сцинтилляционный материал состоял из смеси толуола с этанолом (2:1) с DPO и POPOP; вода была растворена в этой жидкости.

Кратко рассмотрены некоторые статистические проблемы в связи с минимально измеряемой удельной активностью и уменьшением фона.

Empleo del agua tritiada como trazador en la determinación cuantitativa de la distribución del flujo de agua en un campo petrolífero. Con el propósito de estudiar el flujo de agua en un yacimiento petrolífero, se inyectó agua tritiada en uno de los pozos y, seguidamente, se determinó la cantidad de tritio presente en el agua extraída de los pozos circundantes. Como la radiactividad específica del agua procedente de los pozos más alejados parecía ser relativamente baja, debido en parte a la dilución del agua tritiada por el agua presente en la formación geológica, se aplicaron métodos de enriquecimiento con miras a aumentar la sensibilidad del recuento. Se estudiaron los tres métodos siguientes: intercambio con etanol, transformación en tolueno y electrólisis. Este último método resultó ser el más útil. El tritio se determinó con un contador de centelleo líquido; la sustancia de centelleo, en la que se disolvió la muestra de agua, consistió en una mezcla de tolueno y etanol (2:1) adicionado de DPO y POPOP.

1. Introduction

The movement and distribution of water in underground porous layers, e.g. in oil fields, is often of considerable practical importance. Tracers added to the water fed into injection wells, and tracers detected in the water collected in various sampling points, afford the means to evaluate certain characteristics of the water-bearing formation. Many water tracers, however, are limited in their usefulness by adsorption on the matrix grains of the porous strata. A very attractive tracer for underground fluid movement is tritium, since in addition to being cheap and safe to handle, it can be easily brought into a form chemically identical with that of the material to be traced: tritiated hydrocarbons to trace oil or tritiated water to trace water. Moreover, tritium, which decays by a low-energy betaray emission, has a very favourable half-life (12.3 yr). This means that the decrease in radioactivity is only 5.5% in 1 yr, so that even long-term experiments can be run without serious loss in accuracy.

One of the particular difficulties of underground water tracing is that the quantities of water involved are exceedingly large. As the quantities of tracer which can be used are, after all, limited, it may happen that water samples taken from the field, especially from the more distant sampling points, are too dilute for accurate measurement.

"Enrichment" of the samples might be a way to deal with this problem and it has actually proved effective in practice. In the present paper, a method for determining the activity of water samples is described and three methods for increasing the counting accuracy, which can be denoted as "enrichment" techniques, are discussed. Among these is a new method, in which the tritiated water is used to prepare tritiated toluene via a Grignard synthesis. In an appendix some statistical problems in connection with sample enrichment and background reduction are briefly treated.

2. Determination of tritium in the water samples

The determination of tritium has been performed with the aid of a liquid scintillation counter. The overall counting efficiency of this instrument for beta-rays of tritium (as tritiated water) is about 12%. This compares unfavourably with the 90% efficiency attainable with gas counters. In general, however, the effective sample weight that can be accommodated in liquid scintillation counting is larger than that used in a gas counter. For this reason the ultimate concentration sensitivity — the minimum detectable specific activity [1] — of the liquid scintillation method, even when using commercial instruments, is comparable to that of the gas methods. In addition, the preparation of the liquid for the scintillation counter is much simpler than that of the gas for the gas counter.

The scintillator consisted of a solution of ethanol (33%) in toluene to which had been added PPO (2,5-diphenyloxazole) (4 g/l) and POPOP (1,4-di[2-(5phenyloxazolyl)]benzene) (0.2 g/l). In 50 ml of this scintillator one can dissolve about 1 ml of the tritiated water at -4° C. The concentration sensitivity is mainly limited by the quantity of water that can be dissolved in the scintillator solution and by the quenching of the scintillations caused by water and ethanol. The limit of detectability for tritiated water with this apparatus is of the order of 30 pc/ml. This corresponds to a tritium concentration (H³/H¹ ratio) of 10^{-14} . The relative tritium content in natural water [2] is of the order of 10^{-16} to 10^{-18} . Even after a hundredfold enrichment, these natural concentrations will not interfere with the results of a tracer experiment as described, designed in the range 10^{-12} to 10^{-13} .

3. Enrichment techniques

(a) ETHANOL

Tritium-labelled ethanol can be prepared by a direct tritium-protium exchange between ethanol and the tritiated water, followed by distillation. This is the simplest enrichment method. The scintillator in this case consists of tritiated ethanol and toluene (1:2) + PPO + POPOP without any water. The theoretical gain in sensitivity if the tritium content of $18 \text{ ml } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^3$) is compared with that of $1 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}$ (with $\text{H}^1\text{H}^3\text{O}$), is about a factor of 3. The experimental gain appeared to be less, however. Therefore this technique was not investigated further.

(b) TOLUENE

It would be an important advantage if the tritium originally present in the water sample could be incorporated in the molecules of toluene. Thus a scintillator solution would be obtained containing neither water nor alcohol. This leads to much better counting-conditions for the weak tritium beta-rays, since no scin-tillation-quenching component is present. It appeared possible to prepare tritium-labelled toluene from the tritiated water by a Grignard synthesis. Toluene is formed by hydrolysis of benzyl-magnesium chloride with the tritiated water in ether.

 $C_{6}H_{5}CH_{2}MgCl + H^{1}H^{3}O \rightarrow C_{6}H_{5}CH_{2}H^{3} + MgOHCl$ $C_{6}H_{5}CH_{2}MgCl + H^{1}H^{3}O \rightarrow C_{6}H_{5}CH_{3} + MgOH^{3}Cl$

This synthesis can be performed with an excess of Grignard compound or with an excess of water. In view of easier processing, the latter method was preferred. Allowance has to be made in this case for the isotope effect, i.e. the ratio between the velocity constants of the HOH³ and HOH reactions respectively, which is smaller than unity and depends upon the temperature. If the isotope effect and the better quality of the scintillator are left out of consideration, the theoretical increase in sensitivity is a factor of 4.7. The experimental increase (which includes the isotope effect and the scintillator improvement) amounted to a factor of 8 under the conditions chosen for the present investigation. As will be shown in the last section, this is a valuable gain. A small number of samples were treated in this manner.

(c) ENRICHMENT BY ELECTROLYSIS

Methods (a) and (b) are not isotopic enrichment procedures in the proper sense, but they merely enlarge the number of tritium atoms in a given volume of scintillator liquid. A gain higher than 8 could in principle be attained by using toluene in which, say, 50% of all hydrogen atoms were replaced by tritium. The preparations needed, however, consume many man-hours per sample and are extremely difficult to standardize in such a way that the reactions involved give yields that are reproducible from an analytical point of view. For this reason, a small-scale electrolysis cell was constructed when it became clear, during the investigation, that further enrichment was needed for samples from some distant samplingpoints. Electrolysis as a method for hydrogen-isotope fractionation, especially for the production of deuterium, has been known for many years. As an analytical tool for determining tritium in low concentration it was used for the first time by Libby and his collaborators. Experimental conditions for obtaining more than 1000-fold an enrichment in 4 stages are described in detail by BROWN and GRUMMITT [3].

For our experiments, an increase in sensitivity by a factor of about 25 seemed sufficient. This can be accomplished in one stage. An advantage of single-stage over multi-stage enrichment is that the gain factor for the conditions chosen (electrolyte concentration, current density, temperature, etc.) can be determined by electrolysis of a standardized solution. When there are several stages, the gain must be measured separately for each sample from its deuterium content. In view of the small scale of the experiments described (75 ml water has to be electrolysed down to slightly over 1 ml), platinum electrodes could be used. This has the advantage that sulphuric acid can be used for rendering the water conductive. Contrary to NaOH, diluted H_2SO_4 does not attack the scintillator material seriously, and the quenching it causes is restricted. When, for example, 1 ml of tritiated water with 20% H_2SO_4 is added to 50 ml of a toluene/alcohol scintillation solution, the counting efficiency is about 10% lower than for the water without the H_2SO_4 . Much time can be saved by omitting a final distillation stage (separation of enriched water and electrolyte) and counting the $H_{2}SO_{4}$ solution as such. An enrichment factor of 30 was easily attainable in this way.

This enrichment factor proved to be sufficiently high in a specific field test. The determination of the activity of water even from the more distant samplingpoints was now accurate enough to draw conclusions about the water flow and distribution. Without enrichment these data could only have been obtained by the use of impracticably large amounts of tracer.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank Mr. J. A. van Klaveren, who evaluated the chemical enrichment methods for ethanol and toluene.

APPENDIX

Accuracy gain by sample enrichment and background reduction

The counting rate R_t as determined from a radioactive sample essentially consists of two parts:

a) R_b , due to background radiation;

b) R_s , due to radiation from the sample; $R_s = R_t - R_b$.

When the sample + background has been counted during a time t_t and the background alone during a time t_b , the absolute standard deviations associated with the counting rates are expressed by:

$$\sigma_t = \left(\frac{R_t}{t_t}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 and $\sigma_b = \left(\frac{R_b}{t_b}\right)^{\frac{1}{2}}$ (1)

The absolute standard deviation σ_s for the sample counting rate is given by

$$\sigma_{s} = (\sigma_{t}^{2} + \sigma_{b}^{2})^{\frac{1}{2}} = \left\{ R_{b} \left(\frac{1}{t_{t}} + \frac{1}{t_{b}} \right) + \frac{R_{s}}{t_{t}} \right\}^{\frac{1}{2}}$$
(2)

and the expression for the relative standard deviation $\sigma_{s rel}$ associated with the sample counting rate becomes:

$$\sigma_{s \, rel} = \frac{\sigma_s}{R_s} = \left\{ \frac{R_b}{R_s^2} \left(\frac{1}{t_l} + \frac{1}{t_b} \right) + \frac{1}{R_s t_l} \right\}^{\frac{1}{2}}$$
(3)

In the present investigation, samples of a low specific activity have been measured by a liquid scintillation counting technique. Since the influence of differences between sample bottles (weight, dimensions, potassium content) on the background is not negligible, the same scintillator solution and the same bottle were used for each sample. The following procedure has been adopted:

(a) counting of 50 ml of scintillator solution for 30 min (background);

- (b) addition of 0.9 ml of the (enriched) water sample;
- (c) counting of sample + background, again for 30 min.

As, for this case, $t_b = t_t = t = 30$ min, formula (3) is reduced to:

$$\sigma_{s\,\text{rel}} = \left(\frac{2\,R_b + R_s}{R_s^2 \cdot t}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

By enrichment the sample counting rate R_s is increased by a factor f; hence the new counting rate is $f.R_s$. If at the same time the background counting rate R_b is reduced by a factor g, this rate will become R_b/g .

The relative standard deviation associated with the counting rate of an enriched sample, measured under reduced background conditions can be written as:

$$\sigma'_{s \, rel} = \left(\frac{2 \, R_b + f \cdot g \, R_s}{f^2 \, g \, R_s^2 \, t}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

The accuracy gain G, defined as the ratio $\frac{\sigma_{s \text{ rel}}}{\sigma'_{s \text{ rel}}}$ can be found by combining formulae (4) and (5):

$$G = f \cdot g^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2 + \alpha}{2 + f \cdot g \cdot \alpha} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(6)

 α being the signal-to-background ratio R_s/R_b .

In the case of low-level counting, $R_s \ll R_b$, hence $\alpha \ll 1$. Provided f.g.a. is also much smaller than unity, Eq. (6) can be written approximately:

$$G = f \cdot g^{\frac{1}{2}} \tag{7}$$

If $f.g.\alpha$, is much larger than 2, whereas α itself is still much smaller than 2, Eq. (6) can be approximated by:

$$G = \left(\frac{2f}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{8}$$

which means that no further gain will be obtained by background reduction since the influence of the background on the statistical accuracy has vanished. As is demonstrated by Eqs. (6), (7) and (8), the enrichment of radioactive samples gives, in the case of low-level counting and equal counting times for sample and background, a larger increase in accuracy than an equal reduction of the background.

REFERENCES

- [1] WAGNER, C. D. and GUINN, V. P., Nucleonics 13 (1955) 56.
- BEGEMANN, F. and LIBBY, W. F., International Conference on Radioisotopes in Scientific Research, Paris, 2 (1957) 657.
 BROWN, R. M. and GRUMMITT, W. E., Can. J. Chem., 34 (1956) 220.

DISCUSSION

B. E. Gordon (United States of America) said that he had been impressed by the enrichment method described for tritium. He wondered, however, whether the authors of the paper were satisfied with the counting solution that had been used or whether they felt that it could be further improved.

E. Kuyper said that the experiments referred to had been started in 1957 and had been greatly developed since then. In his opinion the best solution available at present was one devised by Davidson and Feigelson (United States of America) containing dioxane, anisole and dimethoxyethane with PPO and POPOP. Ten times as much water could be used in that solution as in the toluene-alcohol mixture he and his associates had used. However, the counting efficiency was somewhat diminished, so the net gain in counting rate was about sixfold.

Replying to questions by R. Hours (France), E. Kuyper said that in order to obtain the enrichment factor of 30 he had referred to, it had been necessary to continue the electrolysis process for between 80 and 100 h but the apparatus required no attention; the tritiated water-alcohol exchange which had led to a threefold gain in sensitivity had taken only a few hours, the exchange between the hydrogen in the OH group of the alcohol and the tritium in the water proceeding very rapidly; finally, in taking the limit of detectability with the direct measurement method as 30 pc/ml, he and his colleagues had simply regarded as the limit, for practical purposes, the concentration which corresponded to a net activity of 20 counts/min for a background of 130 counts/min.

R. Hours said that Mr. Kuyper's reply to his third question led him to insist on the necessity of using sensitivity criteria which allowed a valid comparison between the results of different experimenters.

In an account of work carried out with Professor W. J. Kaufman at the University of California, Berkeley* he had proposed two criteria and discussed their merits:

- (a) A minimum discernible concentration corresponding to about 2 standard deviations (2σ) above the background for a half hour's counting;
- (b) A minimum measurable concentration corresponding to a relative standard deviation of 10% for a half hour's counting. In practice the minimum measureable concentration was about five times the minimum discernible concentration for a background above 10 to 20 counts/min.

Using a mixture of dioxane, naphthalene and water containing 18.7% water, with a total liquid volume of 200 ml, in direct contact with the photomultipliers of a slightly modified liquid-scintillation spectrometer, he and Professor Kaufman had obtained a minimum discernible concentration of the order of $1 \mu c$ in 2000 l of water. The practical criterion used by Mr. Kuyper corresponded approximately to what he and Professor Kaufman had taken as the minimum measureable concentration.

Replying to questions by D. B. Smith (United Kingdom), E. Kuyper said that electrolysis had been carried out in a thermostated bath at about 10° C. and the reproducibility of the process had been between ± 5 and 10%. The enrichment equation was

$$rac{T}{T_0} = \left(rac{V_0}{V}
ight)^{1-rac{1}{eta}},$$

where V_0 is original volume,

- V reduced volume after electrolysis,
- T_0 original tritium concentration,
- T enriched tritium concentration and
- ß separation factor.

The differences between the values of β found by him and Hofstra ($\beta = 6$) and those published in the literature ($\beta = 13.5$) were probably due to small impurities, such as arsenic, in the sulphuric acid or to the condition of the electrode surfaces. The speed of the electrolysis and the current density were also of importance.

Replying to questions by J. F. Cameron (United Kingdom), E. Kuyper said he had used a dual-channel coincidence instrument. The background was about 130 counts/min, a considerable part of which was due to potassium in the glass of the phials that he had used. There was also some coincidence background owing to the relative slowness of the linear amplifiers, which had a resolving time of 0.25 µs. Probably 10-15 counts/min was electronic noise, 20-30 counts/min was due to potassium in the glass and the remainder was true radiation background. The equipment was operated at an efficiency of about 12%.

 ^{* [1]} Progress Report No. 3, Sanitary Engineering Research Laboratory, University of California, Berkeley, Calif. (1959).
 [2] Nuclear Engineering and Science Conference, Paper 51, New York (1960).

ТРИТИЙ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Ф. А. АЛЕКСЕЕВ, Г. Р. ГОЛЬБЕК, В. Н. СОЙФЕР, Н. А. ВАСИЛЬЕВА, В. Н. МАЙДЕБОР, Э. В. СОКОЛОВСКИЙ И Н. Н. ШАНЬГИН СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Abstract — Résumé — Анногация — Resumen

Tritium in underground-water studies. The authors show the development of the water-indicator method, and the use of artificial and natural tritium for the study of underground-water movement.

Two possible types of liquid movement on a seam were established: water seepage through the more pervious sections of the seam at speeds of 10-30 m/d; and the advance of the basic contour of pumped water on a relatively uniform part of the seam at a speed of 2 m/d. The latter movement corresponds to the movement speeds (1.9 to 2.2 m/d) calculated theoretically for a uniform seam. It is possible to estimate the flow quantitatively in movement of the first and second types. A method has been evolved for observing with tritium, water communication between the separate intercalations of the productive stratum of a petroleum seam.

A new method is proposed for controlling the exploitation of petroleum deposits by means of the natural tritium contained in surface water pumped into the seam both inside and outside the contour. The slow contour movement in large petroleum deposits with a sparse well-network can be studied over long periods (about 10 yr).

From the amount of decayed tritium in the water below the petroleum layer in working wells, the times and speeds of the contour water movement can be determined to within ± 1 yr. Very little analysis (not more than 300—500 analyses per year on a large deposit) is necessary for following the contour movement.

A supersensitive apparatus has been evolved for measuring tritium in surface waters with liquid-filled standardized counters, and can be obtained by most industrial organizations.

Emploi du tritium dans les études sur les eaux souterraines. Le mémoire décrit la mise au point de la méthode consistant à employer les indicateurs et notamment le tritium artificiel et naturel pour l'étude du mouvement des nappes d'eau souterraines.

Les auteurs ont pu étudier deux mouvements différents du liquide se trouvant dans une nappe pétrolifère: infiltration de l'eau à travers les couches les plus perméables à des vitesses de 10 à 30 m par jour, et déplacement, à une vitesse de 2 m par jour, de la ligne de niveau de l'eau après pompage dans une partie relativement homogène de la nappe. Ce deuxième type de mouvement correspond aux valeurs obtenues par calcul théorique des vitesses de mouvement (1,9 à 2,2 m par jour) pour une nappe homogène. Une évaluation quantitative du débit est possible tant pour le mouvement du premier que pour celui du deuxième type. Les auteurs ont élaboré une méthode permettant d'observer, au moyen d'eau tritiée, les transferts d'eau entre les diverses séparations de la couche productive de la nappe pétrolifère.

Le mémoire propose une nouvelle méthode pouvant servir pour l'exploitation des gisements de pétrole et utilisant le tritium naturel contenu dans les eaux de surface injectées par pompage dans la nappe, à l'intérieur et à l'extérieur de la ligne de niveau. Dans les grands gisements pétrolifères où les puits sont peu nombreux, cette méthode permet d'étudier le mouvement lent de la ligne de niveau sur une longue période (de l'ordre de 10 ans).

D'après les quantités de tritium qui se désintègrent dans l'eau qui se trouve sous la couche de pétrole, dans les puits d'exploitation, il est possible de déterminer les temps et les vitesses du mouvement de la ligne de niveau de l'eau avec une précision de ± 1 an. Il faut un nombre minimum d'analyses (pas plus de 300 à 500 par an pour un gisement important) pour suivre le mouvement de la ligne de niveau.

Un appareil hautement sensible pour le dosage du tritium dans les eaux de surface, qui comprend notamment des compteurs standard à remplissage interne, a été mis au point et peut être obtenu par la plupart des organisations industrielles.

Тритий в иследованиях подземных вод. Излагается развитие метода водного индикатора с использованием искусственного и природного трития при изучении движения подземных вод.

Установлено два возможных типа движения жидкости по пласту: против воды по наиболее проницаемым участкам пласта со скоростями $10 \div 30$ м/сутки и продвижение основного контура закачиваемой воды по относительно однородной части пласта со скоростью 2 м/сутки. Последнее соответствует теоретически вычисленным значениям скоростей движения ($1,9 \div 2,2$ м/сутки), в предположении однородности пласта. Возможна количественная оценка расхода жидкости при движениях первого и второго типа. Разработан метод контроля сообщаемости между отдельными пропластками продуктивной толщи нефтяного пласта с помощью тритиевой воды.

Предлагается новый метод контроля разработки нефтяных месторождений с законтурным и внутриконтурным заводнением с помощью природного трития, содержащегося в закачиваемых в пласт поверхностных водах. Метод позволяет изучать медленное движение контура в течение продолжительного времени (порядка 10 лет) на крупных нефтяных месторождениях с редкой сеткой скважин.

По доле распавшегося трития в пластовой воде эксплуатационных скважин могут быть определены времена и скорости движения водного контура с точностью ± 1 год. Требуется минимальный объем аналитической работы (не более $300 \div 500$ анализов в год на групном месторождении) для контроля за движением контура.

Разработана высокочувствительная аппаратура для измерения трития в поверхностных водах с использованием стандартных счетчиков внутреннего заполнения, доступная для большинства промысловых организаций.

Empleo del tritio en el estudio de las aguas subterráneas. La memoria expone el desarrollo del método de marcación de aguas y el empleo de tritio artificial y natural en el estudio del desplazamiento de las aguas subterráneas.

Se han observado dos tipos posibles de desplazamiento del líquido contenido en un estrato: infiltración del agua a través de los sectores más permeables del estrato, a velocidades comprendidas entre 10 y 30 m por día, y avance del contorno básico de agua bombeada en una parte relativamente homogénea del estrato, a una velocidad de 2 m por día. Este último desplazamiento corresponde a las velocidades (1,9 a 2,2 m por día) calculadas teóricamente para un estrato homogéneo. Es posible evaluar cuantitativamente el flujo en los desplazamientos de ambos tipos. Se ha ideado un método que emplea tritio para observar la comunicación entre las aguas presentes en los distintos sectores intercalados en el estrato productivo de una vena petrolífera.

Los autores proponen un método nuevo para controlar la explotación de yacimientos petrolíferos gracias al tritio natural contenido en las aguas superficiales inyectadas en el estrato, tanto en el interior como en el exterior del contorno. El lento desplazamiento del contorno de yacimientos petrolíferos grandes, en los que se hayan realizado pocas perforaciones, puede ser estudiado durante períodos largos (unos 10 años).

De la cantidad de tritio desintegrado que contenga el agua subyacente a la capa petrolífera de un pozo en explotación pueden deducirse los tiempos y velocidades de desplazamiento del agua de contorno con una exactitud de ± 1 año. Basta un número reducido de análisis (no más de 300 a 500 análisis por año en un gran yacimiento) para seguir el desplazamiento del contorno.

Se ha ideado un aparato sumamente sensible para medir el tritio en las aguas superficiales con contadores contrastados llenos de líquido. La mayor parte de las organizaciones industriales puede disponer de aparatos de este tipo.

1. Введение

Применение радиоактивных изотопов для изучения движения подземных вод приобретает все больший интерес при решении вопросов общей гидрогеологии и разработки месторождений полезных ископаемых. Большое практическое значение имеет их использование для изучения движения по пласту нагнетаемой воды в процессе разработки нефтяных месторождений.

Для рационального управления заводнением нефтяного пласта важно, в каждом случае, иметь отчетливое представление о характере продвижения нагнетаемой воды, знать скорость ее фильтрации и распределение по площади и мощности пласта. Решение этих вопросов методами подземной гидродинамики вследствие неоднородности нефтяных коллекторов зачастую не обеспечивает получение удовлетворительных результатов. Данные, характеризующие действительную картину происходящих в пласте явлений, можно получить путем добавления в нагнетаемую воду индикатора и определения его в жидкости эксплуатационных скважин.

Основная трудность в проведении таких исследований заключается в подборе индикатора, который бы не адсорбировался породой, хорошо растворялся в воде и не растворялся в нефти, легко обнаруживался в малых концентрациях, был безопасен в работе и приемлем с экономической точки зрения.

На основании теоретических предпосылок и проведенных экспериментальных работ показано, что тритий является наиболее совершенным индикатором для трассирования подземных вод [1].

Тритиевая вода позволяет с большой надежностью решать вопросы нефтепромысловой практики — определение скорости фильтрации по пласту нагнетаемой воды, выявление фактической картины ее распределениямежду эксплуатационными скважинами, установление неоднородности пластов по площади и сообщаемости между отдельными интервалами по разрезу.

Исследования проводились на Октябрьском нефтяном месторождении (Грознефть), где добыча ведется при форсированном режиме отбора, и месторождении Карабулак-Ачалуки для выяснения сообщаемости отдельных зон коллекторов.

В докладе рассматриваются материалы промысловых исследований и аппаратурных разработок для регистрации трития в "меченых" и природных водах; дается описание лабораторных и промысловых установок.

П. Промысловое исследования

Впервые для изучения распределения водных потоков в пластах тритий был использован в 1956—1957 годах на Октябрьском нефтяном месторождении [2]. Эти работы показали высокую эффективность предложенного нами метода для контроля за разработкой нефтяных месторождений. В последующем были продолжены исследования режимов заводнения Октябрьского месторождения с помощью тритиевой воды и изучалась возможность использования этого индикатора для установления гидродинамической связи отдельных зон карбонатного разреза месторождения Карабулак-Ачалуки.

Объектом исследований режима заводнения служила зона XV пласта в

районе расположения нагнетательной скважины № 135—11 и эксплуатационных скважин №№ 98-11, 120-11, 123-11.

XV пласт представлен мелкозернистым кварцевым песчаником. Эффективная мощность исследуемой зоны пласта изменяется от 3-х до 6 метров. Средняя пористость 20,8%, средняя проницаемость 0,2 дарси.

Эксплуатационные скважины исследуемого объекта удалены от нагнетательной на расстояния: 105 м (скв. 89-11), 290 м (скв. 123-11) и 335 м (скв. 120-11). Через нагнетательную скважину в XV пласт ежесуточно закачивалось в среднем 160 м³ воды. Отбор жидкости из эксплуатационных скважин составлял: 125 (скв. 89-11), 110 (скв. 123-11) и 100 (скв. 120-11) кубометров в сутки.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика исследований сводилась к проведению инъекции трития в пласт с нагнетаемой водой, отбору проб из наблюдательных - эксплуатационных скважин и их анализу на содержание трития.

Тритиевая вода вводилась в пласт через нагнетательную скважину в один прием. Ампула с индикатором разбивалась непосредственно в стволе скважины с помощью специального инжектора (рис. 1). Отбор усредненных по времени проб из наблюдательных эксплуатационных скважин производился непрерывно и круглосуточно с помощью автоматического пробоотборника конструкции ГрозНИИ. Количество проб изменялось со временем и составляло: 6, 2, 1 проб/сутки.

Измерение активности трития производилось в специальных счетчиках внутреннего заполнения типа Гейгера-Мюллера с низким фоном.

По данным анализа проб строились кривые, иллюстрировавшие время подхода меченой тритием жидкости к эксплуатационным скважинам и характер изменения концентрации трития в добываемой жидкости во времени.



[•] Рис. 1 Конструкция инжектора.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

а) П-ой промысел Октябрьского месторождения Грознефти.

Для оценки ожидаемого времени подхода "меченой" тритием воды к наблюдательным эксплуатационным скважинам были произведены ориентировочные расчеты методами подземной гидравлики при допущении, что пласт в исследуемой зоне однороден. Расчеты показали, что "меченая" жидкость должна подойти к наблюдательным эксплуатационным скважинам №№ 89-11, 120-11, и 123-11 соответственно через 47,175 и 136 суток со скоростью 1,9—2,2 м/сутки.

Пользуясь теми же методами подземной гидравлики был построен ряд теоретических кривых, иллюстрирующих изменение концентрации радиоактивного вещества в пробах жидкости во времени. Одна из них, построенная с учетом ширины радиоактивного слоя воды, для однородно-проницаемого пласта приведена на рис. 2.



Рис. 2

Теоретическая кривая изменения концентрации радиоактивного вещества во времени для однородно-проницаемого пласта.

Фактические результаты экспериментальных исследований движения по пласту нагнетаемой воды отличаются от полученных расчетных.

Анализ отбиравшихся проб показал, что первые порции меченой жидкости подошли к эксплуатационным скважинам за короткие сроки: к скважине 98-11 через 2 суток; к скважине 123-11 через 5 суток и к скважине 120-11 через 6 суток. При этом, средняя скорость движения жидкости по пласту, отвечающая столь быстрому подходу к скважинам первых ее порций, составляет 55 м/сутки.

Характер изменения концентрации трития в пробах жидкости эксплуатационных скважин показан на рис. 3.

Сравнение фактических кривых изменения концентрации трития во времени с теоретической кривой указывает на различие их начальных участков. Как видно, каждую фактическую кривую изменения концентрации трития можно разбить на 2 участка, границы которых во времени соответствуют: 46 суткам (скв. 89-11), 64 суткам (скв. 120-11) и 139 суткам (скв. 123-11) с момента отбора проб жидкости. Начальные участки всех 3-х кривых характеризуются наличием воды "пик" повышенной концентрации трития.

Анализ причин, могущих вызвать появление "пик" активности показал, что возникновение их обуславливается наличием в пласте, между нагнета-

тельной и эксплуатационными скважинами, отдельных, более проницаемых путей движения, сравнительно с проницаемостью, характерной для всего исследуемого участка пласта.



Графики изменения концентрации трития в пробах из подконтрольных скважин.

Вторые участки фактических кривых изменения концентрации трития во времени, характеризуются сходством с теоретической кривой. Следовательно, они отражают движение жидкости по остальной, относительно однородной по проницаемости, части пласта. Имеющиеся на данных участках "пики" небольшой амплитуды, по-видимому, вызваны наличием в гомогенной среде микроструктурной неоднородности.

Следует обратить внимание, что выявленная неоднородность пласта не была обнаружена всеми ранее производившимися исследованиями.

Таким образом, можно придти к заключению, что в силу специфичности строения коллектора "меченая" жидкость не продвигалась единым фронтом, часть ее, заполнив высокопроницаемые зоны, быстро продвигалась в эксплуатационные скважины.

Основной же контур меченой жидкости продвигался по относительно гомогенной среде пласта, в общем подчиняясь законам фильтрации жидкости по однородному пласту.

Подсчитанная, исходя из времени подхода к скважинам основного контура меченой жидкости, скорость фильтрации по пласту нагнетаемой воды, по данным скважин 89-11 и 123-11 (2,3 и 2,0 м/сутки), хорошо согласуется с значением расчетной скорости фильтрации (2,3 и 2,1 м/сутки).

Распределение нагнетаемого потока по суммарной активности прошедшего через скважины трития показывает, что через скважину № 89-11 проходит 70%, а через скважины № 120-11 и 123-11 по 15% всего заканчиваемого в нагнетательную скважину № 135-11 объема воды.

б) Исследования по установлению наличия гидродинамической связи между отдельными интервалами продуктивной толщи трещиноватого коллектора месторождения Карабулак-Ачалуки.

В процессе разработки нефтяного месторождения Карабулак-Ачалуки, приуроченного к верхне-меловым трещиноватым отложениям, в связи со своеобразием строения залежи, возникли затруднения в установлении гидродинамической связи между отдельными интервалами (пачками) продуктивной толщи. В настоящее время единого мнения по данному вопросу не существует.

Согласно одной точки зрения, имеющиеся в разрезе разнопроницаемые пачки (I—VI) практически изолированы друг от друга и будут вести себя в процессе разработки как самостоятельные пласты. По иному мнению, залежь представляет собой единый резервуар, все пачки продуктивной толщи которого между собой гидродинамический связаны.

Окончательное решение данного вопроса имеет большое практическое значение для осуществления рациональной разработки месторождения.

В 1959 году были проведены исследования по установлению вертикальной сообщаемости с помощью радиоактивного изотопа водородатрития.

Ниже изложена методика работ и приведены результаты исследований.

После выхода скважины из бурения в интервал, законченный испытанием, закачивалось и оттеснялось от забоя определенное количество меченной тритием воды.

Для обеспечения безопасности, удельная активность жидкости бралась равной допустимой для сброса в открытые водоемы (5·10⁻⁶ кюри/л).

Объем "меченой" жидкости и количество продавочной жидкости выбиралось в зависимости от мощности пачки и расстояния до следующего интервала испытания.

Меченая жидкость приготовлялась в приемных емкостьях цементировочных агрегатов, в которых разбивка ампул с тритием производилась инжектором ударного типа.

Перед закачкой в скважину "меченной" тритием воды проводилась проверка герметичности цементного кольца за колонной с помощью воды, "меченной" радиоактивным изотопом железа — Fe-59 или цинка Zn-65.

После инъекции трития в пласт испытываемый интервал изолировался цементным мостом и простреливался вышележащий объект. Во время

Таблица	I
---------	---

№№ пп	Интервалы перфорации 1 м 1	Объем введеной "меченой" жидкости (м ³)	Общая активность "меченой" ж-ти (т Сп)	Объем прода- вочной ж-ти (M ⁸)	Радиус оттеснения от забоя (м)	Заключение о герметичности цементного кольца и моста	Дебит скв. (м ³ сут.)	Продолжитель- ность отбора проб (сутки)	Результаты анализа проб
1.	2543—2556 (подошва VI пачки)	5,4	25	15	6	герметичны	6	-	
2.	2484—2520 (кровля VI пачки)	9	50	60	8	герметичны	9,6	8	Наличие трития за- фиксировано через 3 суток после выхода пластовой жидкости на поверхность.
3.	2400—2434 (VI пачка)	9	45	70	8	герметичны	6—17	16	Наличие трития за- фиксировано через 1 сутки после выхода пластов жидкости на поверхность.
4.	2355—2379 (III пачка)	9	45	70	10	герметичны	28	7	Наличие трития за- фиксировано в пер- вой же отобранной пробе жидкости (че- рез 6 часов после выхода пластовой жидкости на поверх- ность).

526

Ф. А. АЛЕКСЕЕВ И ДР.

опробования этого интервала отбирались пробы пластовой жидкости, которые нализировались в лабораторных условиях на содержание трития. Если гидродинамическая связь между интервалом дренирования и интервалом в который был закачен тритий, существут, то в пробах жидкости должно быть обнаружено присутствие индикатора. Аналогичным образом устанавливалась сообщаемость между остальными пачками разреза. В результате исследований, проведенных по скважине № 45, была установлена сообщаемость в интервале 2355—2556 м (см. таблица I). Это свидетельствует о том, что в районе расположения скв. № 45 (р-он западного периклинального окончания складки) существует гидродинамическая связь по вертикали между отдельными пачками коллектора.

III. Аппаратура и методика для изучения содержания трития в природных водах

Рассмотренный выше метод индикации вод тритием требует введения в пласт тритиевой воды.

Весьма привлекательным является использование природного индикатора естественной тритиевой воды для изучения движения воды по пласту от скважины к скважине в течение нескольких лет. Объем аналитической работы при этом сокращается в десятки раз. Чрезвычайно малая концентрация трития в природных водах (порядка 10⁻⁸ атомов трития на атом протия, или сокращено, T(H) накладывает большие ограничения на выбор метода регистрации трития, сводя все многообразие приемов обнаружения трития к счету газообразного образца водорода внутри счетчика Гейгера-Мюллера [3, 4] или диффузионной камеры [5] с обязательным предварительным обогащением тритием образцов воды с помощью электролиза.

С целью использоавния метода "датирования" вод при разработке нефтяных месторождений была создана высокочувствительная аппаратура для регистрации природного трития.

Лабораторная установка состоит из 3 ступеней электролизеров (в каждой ступени — 5 электролизеров) и счетчика Г. М. с низким фоном.

Для удаления посторонних радиоактивных загрязнений и очистки образца воды перед электролизом последний предварительно перегонялся. Затем проба подщелачивалась химически чистым едким калием (концентрация электролита ~30 г/л) и подвергалась электролизу. Конструктивно электролизеры выполнены в виде двух коаксиальных цилиндров, интенсивно охлаждаемых водопроводной водой.

Изоляция электрических вводов и уплотнения тефлоновые, катоды железные, анод никелевый. Конструкция электролизеров 1-й и 2-й ступени отличаются только габаритами; электролизеры 3-й ступени помещены в стеклянный холодильник, электродами служат никелевая и железная пластинки.

Начальные объемы электролизеров 1-й, 2-й и 3-й ступеней составляют, соответственно 3200 мл, 500 мл и 16 мл; конечные объемы 110 мл, 16 мл и 0,3-0,5 мл. Для улавливания паров воды, которое, в конечном итоге, повышает эффективность электролитического процесса разделения изотопов водорода, выхлопные трубки электролизеров оборудованы специальными холодильниками с плексигласовыми расширителями. Для удобства при работе на электролизной установке предусмотрены коммутация и автоматический контроль расхода охлаждающей воды. Уменьшение числа ступеней электролиза, было достигнуто порционной загрузкой электролизеров, благодаря которой сокращение объемов электролитов на I и II ступенях достигало 40 (в работе [5] порядка 10—20), а на III-ей ступени свыше 100. Это мероприятие позволило при общем уменьшении числа ступеней довести сокращение объема электролита на всей установке до 8000 место 25000 у других авторов, при этом время электролиза было сокращено и составляло для 1-ой, 2-ой и 3-ей ступеней, 70, 60 и 60 ч соответственно. Регенерация проб после электролиза производилась по разработанной для этой цели методике, заключавшейся в применении азотнокислого свинца, как нейтрализатора:

$$2 \operatorname{KOH} + \operatorname{Pb} (\operatorname{NO}_3)_2 = 2 \operatorname{KNO}_3 + \operatorname{PbO} + \operatorname{H}_2 O$$

Потеря воды при нейтрализации и перегонке при этом не превосходили 3-4%.

Был определен оптимальный режим электролиза, при котором не происходит коррозия электродов.

Вследствие связи коэффициентов разделения при электролизе, для трития и дейтерия обычно применяется контроль степени обогащения электролита тритием с помощью анализа на дейтерий. В случае очень большого сокращения объемов электролита в процессе электролиза это не может дать надежной величины коэффициента обогащения для трития, т.к. на последней ступени идет электролиз воды с концентрацией дейтерия, близкой к 100%.

Поэтому для измерения абсолютного значения Т/Н в пробах нами была проведена прямая оценка степени обогащения тритием на каждой ступени с помощью электролиза "меченой" пробы (Таблица II).

Как видно из таблицы, из-за более высокой плотности тока на электролизерах 1-й ступени (0,1 A/см²)) коэффициент разделения снижается до 4-х, в то время как на 2-й и особенно на 3-ей ступени коэффициент разделения очень высок (плотности тока 0,06 и 0,03 A/см²).

Полученный после 3-ей ступени электролиза образец воды, насыщенный КОН, разлагался с помощью специального препарата алюминия.

Была проведена экспериментальная оценка эффектов фракционирования реакции разложения воды из препарата алюминия, показавшая отсутствие этих эффектов в пределах точности изменения (10%). Реакции подвергались 50 мг воды.

Была определан полнота реакции разложения воды в различных условиях. Оказалось, что происходит 100% разложение воды насыщенной КООН без нагрева в течение 2 часов, либо при легком нагреве (не выше 200° C) в течение 0,5 ч. Эта реакция разложения воды более удобна, чем двухступенчатая реакция в работе [3].

Для измерения концентрации трития в обогащенных пробах применялся стандартный счетчик внутреннего наполнения типа СБМ-7, фон которого был снижен до 17 имп/мин. с помощью схемы антисовпадений и железного экрана.

Плато счетчика было не менее 300 вольт с практически нулевым наклоном. В качестве гасящего газа применялся очищенный этилен. Разработан вариант аппаратуры, имеющей более высокую чувствительность за счет увеличения давления в счетчике и переходу к счетчику с большим объемом.

Для проверки стабильности работы аппаратуры были проведены измерения 6 проб воды московского водопровода, отобранной в апреле 1959 г.
TURNING IT

		1	ступень		
№ электролиза	(T/H) нач. — 10 ¹³	(T/H) кон. — 10 ¹³	v_0/v_K	Коэф, разд.	Фактор разделения
1	10,40±0,37	123,0± 6,8	30,5±0,2	11,8±1,1	3,64±0,08
2	10,40±0,37	106,1±13	$21,5\pm0,1$	$10,2\pm 1,7$	3,58±0,14
3	10,40±0,37	90,0± 5,2	19,5±0,1	8,6±0,8	$3,64 \pm 0,08$
4	10,40±0,37	101,0± 4,5	19,6±0,1	9,7±0,9	4,15±0,43
5	10,40±0,37	161,0± 7,2	40,2±0,4	15,5±1,8	3,56±0,68
2 пов.	10,40±0,37	74,2± 4,5	15,7±0,1	7,1±0,7	3,50±0,22
	Средний фактор разделения				3,72±0,05
		2 0	ступень	I	
1	30,30± 2,70	380± 18	23,75±0,08	15,5±1,5	7 ,4 ±4,4
2	30,30± 2,70	330± 17	13,70±0,04	10,9±1,3	12,0±0,2
3	30,30± 2,70	$307\pm~17$	11,45±0,03	10,1±1,3	18,2±0,2
4	30,30± 2,70	$398\pm~20$	16,70±0,05	13,3±1,6	12,5±0,7
5	$0,32\pm~0,08$	3± 0,22	10,30±0,03	7,7±2,3	10,5±1,3
6 пов.	118 ± 10^{-1}	4400±140	56,0 ±0,1	37,3±5,0	10,5±1,3
	Средний фактор разделения				11,8±1,5
		3 с	ступень	·	
1	28 ±3,3	$780~\pm~64$	35,0 ±0,9	28,0±5,1	16,7±4,0
2	3 ±0,22	93,8± 61	32,8 ±0,90	31,2±1,0	21,0±0,3
3	28 ±3,3	390 ±270	14,65±0,2	13,2±2,0	25,0±4,3
4	28 ±33	595 ±540	21,8 ±0,3	$20,4 \pm 3,1$	$20,3 \pm 0,6$
Средний фактор разделения				20,6±0	

тритий в исследованиях подземных вод

№№ пробы	Концентрация трития в обо- гащенной пробе T/H × 10 ¹³	$V_0/V_K = K$	Коэффициент разделения (экспер.)	$\frac{T/H}{K} \times 10^{18}$	Коэффициент трития в исследуемой пробе
2 4 3 6 7 8	$\begin{array}{c} 8,80\pm0,50\\ 15,05\pm0,92\\ 3,60\pm0,70\\ 8,12\pm0,55\\ 10,90\pm0,64\\ 9,10\pm0,60\end{array}$	$\begin{array}{c} 41200\pm930\\ 74000\pm4400\\ 16900\pm580\\ 43400\pm1175\\ 48000\pm2500\\ 37000\pm950\\ \text{Средняя} \end{array}$	$\begin{array}{c} 9800\pm1200\\ 16750\pm1700\\ 4400\pm380\\ 9950\pm800\\ 11100\pm1005\\ 9350\pm850\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 21,2\pm2,3\\ 20,3\pm2,0\\ 21,2\pm2,0\\ 18,7\pm1,5\\ 22,7\pm2,9\\ 24,4\pm2,6\\ 21,2\pm0,8\\ \end{array}$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$

Таблица Ш

Результаты анализа в Таблице III.

Сопоставление полученных результатов с данными других авторов указывает на возросший за последние годы фон по тритию в природных водах. Тем не менее метод может быть применен для решения конкретных задач обнаруживания трития в пластовых водах, закаченных в пласты с поверхности. Следует отметить, что не требуется точное определение абсолютного значения Т/Н. т.к. для "латирования" вод достаточно получить величину (Т/Н) кон. (Т/Н) нач.

Возможная точность определения возраста вод в пределах первых 10 лет составляет ±1 год. Чувствительность аппаратуры позволяет различить воды не "старше" 50 лет.

IV. Заключение

Метод контроля за разработкой месторождений с помошью нагнетания .меченой" воды в пласт в сочетании с методом природного трития, расширяющего интервал времени, в течение которого возможен контроль, до нескольких десятков лет, может стать весьма действенным средством повышения эффективности добычи нефти.

Величина отношения Т/Н может быть успешно использована при изучении направлений подземных потоков, установлении связи грунтовых вод с глубинными водами и решении некоторых других задач гидрогеологии и гидродинамики, где возможно привлечение рассмотренного выше метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] АГЛЕКСЕЕВ, Ф. А., СОЙ ФЕР, В. Н., ФИЛОНОВ, В. А., ФИНКЕЛЬШТЕЙН, Я. Б., Геология нефти, 12, 1958.
- [2] АЛЕКСЕЕВ, Ф. А., СОЙФЕР, В. Н., ФИЛОНОВ, В. А., ФИНКЕЛЬШТЕЙН, Я. Б., 1958, Атомная энергия. № 3, том 4, 298—301.
 [3] КАИFMAN, S. and LIBBY, W. F., *Phys. Rev.*, 93 (1954) 1137.
 [4] BROWN, R. M. and GRUMMITT, W. E., *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 220.

- [5] FIREMAN, E. L. and SCHWARZER, D., Phys. Rev., 94 (1954) 385.

DISCUSSION

B. R. Payne (Scientific Secretary) asked what methods of enrichment of water had been employed or envisaged for the proposed work using the natural tritium content of water.

G. N. Flerov said that in the Oil Institute where the experiments described had been carried out, there is an installation giving a 10⁴ enrichment. It had many stages, using electrolysis with iron-nickel electrodes. The stability and reproducibility of the installation was checked by analysing eight samples of natural water from the Moscow watershed. The results coincided to within ± 6 to $\pm 7\%$, which allowed a one or two years' margin of error in determining the age of the water. He and his associates thought that the determination of enrichment could be made accurate to 1 or 2%, in which case the method described could be used for underground-water studies where the movement of the water was to be reckoned in months or more.

H. Nauta (Netherlands) wished to ask Mr. Flerov, in connection with the tritium-labelled-water injection experiment, whether the Soviet research workers had been able to draw any conclusions regarding adsorption of the tritium-water molecules on the grain surfaces, and regarding the dilution of the labelled water already present in the reservoir before the injection experiment.

G. N. Flerov said that when water labelled with tritium was used as tracer, isotope effects and isotope exchange could affect whether the movement of the tritium really reflected the movement of the water. It had been found, however, that the method described was fully satisfactory in the two extreme cases, where (a) water containing tritium moved along the layers and there was no exchange with the water in the rock, and (b) the exchange between the water pumped in and the ground water was extremely rapid. He himself had no doubt that, in between those extremes, the method described would still be reasonably accurate.

APPLICATION OF RADIOCHEMISTRY TO THE PREPARATION OF HIGH-PURITY SILICON

Torao Ichimiya, Hideo Baba and Tadashi Nozaki The Electrical Communication Laboratory, Musashino-shi, Tokyo Japan

Abstract — Résumé — Аннотация — Resumen

Application of radiochemistry to the preparation of high-purity silicon. Radiochemical studies on the preparation of highly pure silicon for semiconductor use provided various useful information and tools for development of the process.

The behaviour of phosphorus impurity during the purification steps of recrystallization and zone refining was followed by using radioactive phosphorus as tracer. The results showed that in each step, hydrolysed products suspended in the silicon tetraiodide played an important role in removing not only phosphorus but also other impurity elements.

Activation analysis was applied to the determination of the arsenic concentration throughout the process and it was indicated that this could be reduced to the order of 10^{-3} ppm after fractional distillation. It was also indicated, by neutron activation analysis, that elemental silicon, after thermal decomposition of the iodide, usually contained several ppm iodine, but its concentration could be reduced by one order of magnitude by a simple fusion.

The absorption of soft γ -rays has been applied to the determination of iodine concentration in the iodination gas stream and it has been found that the principle could be applied to the automatic control of the iodination reaction with further development of the technique.

Application de la radiochimie à la préparation de silicium de pureté élevée. Les études radiochimiques sur la préparation du silicium de grande pureté destiné à la fabrication de semi-conducteurs, ont fourni divers renseignements utiles ainsi que d'excellents moyens pour la mise au point de l'opération.

Les auteurs ont suivi le comportement des impuretés de phosphore pendant les stades successifs de la recristallisation et du raffinage par zones en utilisant du phosphore radioactif comme indicateur. Les résultats ont montré qu'à chaque stade, les produits de l'hydrolyse en suspension dans le tétraiodure de silicium jouaient un rôle important dans l'élimination non seulement du phosphore mais encore d'autres impuretés.

Pendant tout le processus, les auteurs ont eu recours à l'analyse par activation pour déterminer la concentration de l'arsenic; ils ont constaté qu'après distillation fractionnée cette concentration pouvait être ramenée à environ 10^{-3} ppm. Ils ont également constaté, au moyen d'une analyse par activation neutronique, qu'après la décomposition thermique du iodure le silicium élémentaire contenait habituellement plusieurs ppm d'iode mais qu'il était possible, par simple fusion, de réduire cette concentration d'un ordre de grandeur.

Les auteurs ont utilisé l'absorption du rayonnement gamma mou pour déterminer la concentration d'iode dans le gaz d'iodation; ils ont constaté qu'avec le développement de la technique, il serait possible d'appliquer le principe au contrôle automatique de la réaction d'iodation.

Применение радиохимии для проготовления кремния высокой чистоты. Радиохимические исследования процесса получения кремния высокой чистоты для его использования в качестве полупроводника обеспечили приобретение различного рода полезной информации и методов для развития данного процесса. Поведение фосфора в качестве примеси на очистительной стадии рекристаллизации и на уровне зональной очистки изучалось путем использования радиоактивного фосфора в качестве меченых атомов и было выяснено, что на каждой стадии продукты гидролиза, находящиеся в взвеси с четырехйодистым кремнием, играют важную роль в удалении не только фосфора, но и других примесей.

Был использован активационный анализ для определения концентрации мышьяка на протяжении всего процесса и было указано, что после фракционной перегонки она может быть снижена до 10—13 частей на миллион. Указывалось также на основании нейтронного активационного анализа, что элементарный кремний после термического разложения йода обычно содержит несколько частей йода на миллион, но его концентрация может быть с помощью простого синтеза снижена на один порядок величины.

Поглощение мягких лучей было применено для определения концентрации йода в йодистом потоке газа и было найдено, что такой принцип может быть применен к автоматическому контролю над йодистой реакцией с последующим развитием соответствующих методов.

Aplicación de la radioquímica a la preparación de silicio de elevada pureza. Los estudios radioquímicos sobre la preparación del silicio de elevada pureza destinado a la fabricación de semiconductores facilitan datos y conocimientos prácticos que permiten mejorar el proceso de obtención de ese elemento.

Con ayuda de fósforo radiactivo como indicador, los autores estudiaron el comportamiento de las impurezas de fósforo durante las etapas de purificación de los procesos de recristalización y refino por zonas. Los resultados demuestran que, en cada etapa, los productos de hidrólisis en suspensión en el tetrayoduro de silicio desempeñan un importante papel en la separación no sólo del fósforo sino también de otras impurezas.

Se recurrió al análisis por activación neutrónica para determinar la concentración del arsénico en las distintas etapas del proceso, comprobándose que dicha concentración podía reducirse hasta valores del orden de 10^{-3} p.p.m. por destilación fraccionada. El mismo método de análisis reveló asimismo que el silicio elemental, después de la descomposición térmica del yoduro, suele contener algunas partes por millón de yodo, pero esta concentración puede reducirse en un orden de magnitud por simple fusión.

Se utilizó la absorción de rayos γ blandos para determinar la concentración de yodo en la corriente de gas empleado para la yoduración, hallándose que este procedimiento podía aplicarse al control automático de la reacción de yoduración a condición de perfeccionar la técnica utilizada.

1. Introduction

The utilization of the elemental semiconductors, silicon and germanium, in electronics appears to have an extremely bright future. In Japan, the development of a production method of pure silicon promises to contribute greatly to improvements in silicon devices because of its relative abundance there. The further development of silicon transistors requires ever purer materials. In the quest for a practical solution, several purifying methods have been tried, besides the well-known du Pont process [1] [2]. To date, the following processes have been proposed:

- 1. silane process [3],
- 2. trichloro-silane process,
- 3. reduction of silicon tetrachloride by hydrogen [4] [5],

4. thermal decomposition or hydrogen reduction of silicon tetraiodide [6] [7]. Each method has individual merits and, at the present state of progress, it can hardly be determined conclusively whether or not any one process is better suited than others for industrial purposes. The authors believe the iodide method to be most favourable, since it lends itself well to industrial scale, and considerable efforts have been devoted to the silicon tetraiodide process to make it applicable to industry.

In order to improve the method, it is essential to determine the behaviour of trace amounts of impurity elements which will be intermingled with the material during purifying processes. The use of radioisotopes and neutron activation analysis provides valuable tools for this purpose. The present study is based on the use of these techniques in the purification of silicon.

2. General description of the purification system [8]

Fig. 1 shows a systematic diagram of the process adopted. A pilot plant, for the production of hyper-pure silicon by the process shown in Fig. 2, was planned to determine its adaptability to industrialization. Fig. 2 shows the flowsheet of



Systematic diagram for purifying silicon by the iodide process.

the apparatus. The iodination system consists of five sections, namely: purification of argon gas which is used as a carrier of iodine vapour; devices for the concentration measurement of the iodine in the gas stream by the absorption of a soft γ -ray; iodine saturator; iodination reaction tube; and continuous raw material feeding mechanism. The product of the iodination reaction is transferred to the distillation flask and is distilled under reduced pressure to remove the free iodine and some by-products of the reaction.

The recrystallization system can be heated or cooled by circulating thermomedia oil. The recrystallization of silicon tetraiodide from toluene is accomplished in three repetitive steps which can be carried out sequentially. The product purified by recrystallization is distilled under reduced pressure to remove the solvent and is then fractionally distilled with a plate-type distillation tower equipped



Fig. 2

Schematic diagram of the process used in the purification of silicon by the silicon iodide process.

with fifteen quartz plates. The distilled iodide is then zone-refined. The presence of hydrolysed products suspended in the iodide, produced by exposing the material to water vapour, can improve the refining efficiency of the recrystallization and zone melting of the iodide by virtue of the high adsorptivity of small amounts of residual impurity elements.

The iodide is then thermally decomposed to the elemental state in high vacuum. This reaction takes place inside a thin-wall quartz tube at a temperature of 1100° C.

3. Tracer application

1. Recrystallizational purification of silicon tetraiodide using P^{32} as tracer

Activated red phosphorus was caused to react with iodine in toluene to form phosphorus iodide, which was mixed with silicon tetraiodide at 120° C. Silicon tetraiodide contaminated with radioactive phosphorus was crystallized out by cooling the solution after filtration. The silicon iodide thus obtained was dissolved in toluene at 120° C, and argon gas which had been saturated with water vapour at room temperature was introduced into the solution to suspend the hydrolysed products. The residue was filtered off, using glass filter while the solution was hot. The filtrate was then cooled to crystallize out the silicon iodide. The behaviour of impurity phosphorus during the recrystallization could be determined by measuring the activity of various samples at each step.



Distribution of P³² in fraction of recrystallizational purification process.

Fig. 3 shows the processes and the distribution of phosphorus in the hydrolysed product, silicon tetraiodide and filtrate at each step. This figure illustrates the relative concentration of phosphorus as a percentage with that of initial iodide assumed to be unity. The results show that impurity phosphorus in silicon tetraiodide can be removed effectively by its recrystallization process, and that the hydrolysed products, suspended in the iodide solution, play a predominant role because of their high adsorptivity of trace impurity elements. The results of spectrographic analysis of these samples showed that other impurity elements besides phosphorus could be removed effectively by this process.

2. Zone refining of silicon tetraiodide using P^{32} as tracer [9] [10]

Several kinds of impurities, which can hardly be removed by zone-melting of elemental silicon, can be effectively removed by zone-melting of silicon tetraiodide. The results of normal segregation using the radioactive isotope P^{32} as tracer are shown in Fig. 4. Curve (1) illustrates the distribution of the isotope after normal segregation. The distribution of the impurity element after normal segregation can be represented by the equation,

$$C = kC_0 \left(1 - g\right)^{k-1} \,. \tag{1}$$

Curves (2) and (3) in Fig. 4 correspond to k = 0.1 and 0.8 respectively in equation (1). A comparison of these curves with experimental results indicates that the experimental curve consists of two different k-values. In such a case, their distribution throughout the ingot is shown by,

$$C = C_0 \{ k_1 (1 - g) k_1^{-1} + k_2 (1 - g) k_2^{-1} \}$$
(2)

T. ICHIMIYA et al.

Curve (1) is drawn by assuming the values of k_1 and k_2 to be 0.1 and 0.8 respectively. The calculated results are in close agreement with those obtained experimentally. It is supposed that the hydrolysed products play a predominant role



Fig. 4

Distribution of P³² in silincontetraiodide matrix after normal segregation.

in segregation and this is concluded from the fact that the trace impurities are adsorbed in them and are segregated with them, as in the case of the recrystallizational purification of iodide. After three passes of the molten zone, the ratio of concentration of radioactive phosphorus at the head to that at the tail of the matrix was of the order of three powers of ten. The results of spectral analysis also showed that impurity elements such as B, Mn, and Ti were concentrated in the tail portion of the zone-refined iodide matrix.

4. Neutron activation analysis

1. DETERMINATION OF ARSENIC IMPURITY IN SILICON TETRAIODIDE

Any improvement of the purification process requires a thorough understanding of the behaviour of impurity elements. It is desirable to grasp the quantitative data of all kinds of impurities throughout the purifying processes. First of all, the authors determined the arsenic impurity in silicon tetraiodide samples taken out from each purification step described in section 2.

The samples were hydrolysed by adding a sufficient amount of water to form silicon dioxide and dried on a hot plate in quartz vessels. By this treatment, the impurity arsenic, which was assumed to be present as iodide, would be hydrolysed to its oxide. These were irradiated under a neutron flux of about $4 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2$ sec for 5 h.

The activated sample was fused with potassium hydroxide containing arsenious acid as a carrier. The fused cake was treated with concentrated hydrochloric acid and, after the addition of antimony chloride as a hold-back carrier, the arsenic was distilled and converted into arsenic sulfide for β -ray counting and weighing. The results are summarized in Fig. 5.



Fig. 5

Determination of arsenic impurity in silicon tetraiodide samples taken from successive purification steps.

2. Determination of iodine in thermally deposited elemental silicon [11]

Natural iodine consists entirely of I^{127} , which is activated by thermal neutrons into I^{128} . When more than a few ppm of iodine is present, the use of γ -ray spectrometry may be possible, but with lower iodine-content, chemical separation becomes necessary.

The silicon sample, which was irradiated under a thermal-neutron flux of about $6 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2$ sec for 1 h, was carefully added to fused potassium hydroxide containing potassium iodide as a carrier. The fused cake was treated with sulphuric acid, and molecular iodine was liberated with sodium nitrite, distilled out, further purified by solvent extraction, and converted into silver iodide for counting and weighing.

The detection limit of this method is 0.002 μ g using a 2 π counter. A silicon sample, just after the thermal decomposition of its iodide, contained several ppm iodine and was reduced to 0.3 ppm by simple fusion in argon gas atmosphere for 1 h. The distribution of iodine in a single crystal of silicon is shown in Table I.

A trace quantity of chlorine, bromine and iodine was determined simultaneously by neutron-activation analysis. By carefully distilling a solution containing the

Τ	ABLE	Ι	

SEGREGATION OF IODINE IN A SINGLE CRYSTAL OF SILICON

Location from the tail (cm)	0.3	1.6	2.9	4.8	6.2
Iodine content (ppm)	1.5	0.94	0.83	0.32	0.22

alkaline fused silicon, chromium oxide and sulphuric acid, bromine and chlorine were distilled out separately, leaving iodine in the residue, which was then distilled out on adding oxalic acid. Most high-purity silicons contained more than 0.1 ppm of one halogen, which was used in the course of the purification process, and also smaller quantities of the other two halogens.

5. Utilization of soft γ -ray absorption

A measurement of the concentration of iodine in the iodination gas stream by absorption of soft γ -rays

The iodine vapour, which is produced from the iodine boiler heated to about 200° C, is introduced into the reaction tube with argon gas as a carrier. The amount of iodine fed into the reaction tube must be controlled during the reaction. The authors tried to apply the absorption of soft γ -rays radiated from RaD by iodine vapour.

All parts of the system were heated to over 200° C to avoid the condensation of iodine. The absorption cell was located at the gas inlet opening of the reaction tube. The relationship between radiation absorbance and iodine concentration



Fig. 6

Relation between iodine density in carrier gas stream and absorbance of soft γ -ray.

can be calculated by weighing a known amount of iodine which is carried and trapped during a given time at a constant boiler temperature and argon-gas flow rate. The results are shown in Fig. 6 and Fig. 7.



Fig. 7

Relation between argon-gas flow rate and iodine density, absorbance, and iodine transfer.

(1) Iodine transferred in unit time.

(2) Absorbance of γ -ray.

(3) Iodine density.

As the mass absorption coefficients of iodine and argon gas are 15.53 (cm²/g) and 0.842 (cm²/g) respectively, the absorption by argon gas is negligible compared with that by iodine.

6. Summary

Application of radiochemistry to the studies of preparing high-purity silicon, for use as semiconductor, has provided a useful tool for developing the process.

The behaviour of impurity phosphorus was observed during the purification steps of recrystallization and zone-refining by using its radioactive tracer. The results showed that at each step, the hydrolysed product suspended in silicon tetraiodide played an important role in removing impurities, not only of phosphorus but also of other impurity elements.

Activation analysis was applied to determine arsenic throughout the process and it was clear that the concentration of arsenic could be reduced to the order of 10^{-9} after fractional distillation. The results of the activation analysis of iodine in elemental silicon, achieved by the process described in this paper, showed that a sample just after the thermal decomposition of the iodide contained several ppm iodine, but its concentration could be reduced by one order by simple fusion.

The authors applied absorption of soft γ -ray to determine iodine concentration in the iodination gas stream and found that with further improvement, the process could be applied to the automatic control of the iodination reaction.

T. ICHIMIYA et al.

REFERENCES

- LYON, D. W. et al., J. Elect. Chem. Soc., 96 (1949) 359.
 WARTENBERG, H. V., Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 265 (1951) 186.

- [2] WARTENBERG, H. V., Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 265 (
 [3] SCOTT, T. R., Patent of International Electric Corp.
 [4] TEAL, G. K., et al., J. Appl. Phys., 17 (1946) 879.
 [5] THEUERER, H. C., B.L.R., 33 (1955) 327.
 [6] LITTON, F. B., et al., J. Elect. Chem. Soc., 101 (1954) 287.
 [7] SZEKELY, G., ibid., 104 (1957) 663.
 [8] BABA, H., et al., Rept. of E.C.L.N.T.T., 7 (1959) 408.
 [9] RUBIN, B., et al., J. Elect. Chem. Soc., 104 (1957) 656.
 [10] BABA, H., et al., Bull. Chem. Soc. Japan., 32 (1959) 5.
 [11] NOZAKI, T., et al., ibid., 33 (1960) 320.

DISCUSSION

W. Gebauhr (Federal Republic of Germany) said that the last slide shown gave the distribution of iodine in a single crystal of silicon. Did the figure for concentration represent an atomic percentage or a percentage by weight?

H. Natsume said he believed it represented a percentage by weight.

END OF VOL. I

International Atomic Energy Agency, Vienna 1962

Price(B): North America: US \$8.00 Elsewhere: Sch 168;-(48s.stg; NF.32,-; DM 28,-)