

а значения $Re_{ж}$ вычислялись по отношению к толщине пленки

$$Re_{ж} = \frac{Q_{ж} L}{60 \mu_{ж}},$$

где M — молекулярный вес газа; l — характерный размер элемента насадки, см; L — плотность орошения, мл/см²·мин; $\mu_{г}$ — вязкость газа, $\mu_{ж}$ и $\mu_{ж}$ — плотность и вязкость жидкости соответственно.

Данные для построения графиков в координатах $\frac{VEП}{G}$, $\frac{1}{Re_{г,8}}$ и определенные этим методом отношения

диффузионных сопротивлений представлены в таблице. Как видно из рис. 1 и 2, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию, что свидетельствует о достаточном постоянстве в течение опыта поверхности контакта фаз и коэффициента массопередачи в жидкости.

Таким образом, при разделении изотопов бора методом дистилляции BF_3 основное сопротивление массопередаче сосредоточено в газовой фазе. Увеличение нагрузки приводит к уменьшению основной части общего диффузионного сопротивления и интенсификации процесса массопередачи.

При концентрировании изотопа N^{15} методом химического обмена между NO и HNO_3 значительная часть сопротивления сосредоточена в жидкой фазе. Так как условия массопередачи в жидкости в данном интервале плотности орошения изменяются незначительно, увеличение потоков в колонке не влияет на большую часть общего сопротивления, чем и объясняются высокие значения ВЕП, получаемые для процесса обмена между NO и HNO_3 .

Автор благодарен И. Г. Гвердцители за обсуждение результатов, а Ю. В. Николаеву и Е. Д. Озанивили за консультацию при проведении опытов.

Поступило в Редакцию 9/VI 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Taylor, W. Spindel. Proc. Internat. Symposium Isotope Separation, Amsterdam, 1958.
2. В. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Изд-во АН СССР, 1952.
3. Ю. Мюллерфорт, Г. Зиверт, Т. Гауга. В. кн.: «Получение изотопов». Труды Всесоюзной конференции по применению изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 127.

621.039.531:546.27

О связи поведения борсодержащих фаз при действии нейтронного облучения с особенностями их кристаллического строения

Г. В. Самсонов

Известно, что бор и борсодержащие материалы, отличающиеся большим поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, занимают видное место среди материалов, применяемых в реакторостроении, в связи с возможностью их использования в качестве выгорающих поглотителей, а также для изготовления управляющих стержней и биологической защиты.

При рассмотрении поведения борсодержащих материалов во время и после облучения наиболее характерной является ядерная реакция выгорания изотопа B^{10} , сопровождающаяся накоплением гелия, что приводит к разбуханию, а при повышенных температурах — к выделению гелия с соответственным деформированием и растрескиванием изделий.

Как следует из экспериментальных данных об облучении тепловыми нейтронами изотопа B^{10} , диспергированного в титане, а также керметов TiB_2 — Ti , в которых борид титана обогащен изотопом B^{10} [1, 2], при дозах 10^{20} — 10^{21} тепл.нейтр/см² титан с диспергированным в нем бором обнаруживает существенные изменения, в том числе увеличение объема частиц фазы с B^{10} и возникновение вблизи этих частиц трещин, длина которых возрастает с повышением температуры облучения. Во всех случаях облучения сплавов TiB_2 — Ti трещины в них не возникают.

На основе данных обзора [3] регулирующие стержни из бора и карбида бора при облучении сильно растрескиваются с выделением всего накопленного в них гелия; из боридов оказались наиболее устойчивыми при одинаковом процентном выгорании соединения типа

MeB_2 и менее устойчивыми — тетрабориды MeB_4 и гексабориды MeB_6 .

Металлокерамическая композиция из железа с 3,23 вес. % В (в том числе 1,67 и 2,81 вес. % B^{10}), представляющая кермет из боридов железа FeB и Fe_2B с железом, после облучения сильно разбухает, так что толщина пластинок из этой композиции увеличивается по мере облучения, причем после выгорания 33 ат. % B^{10} это увеличение достигает предельного значения — 34%. Однако толщина облученной пластины после нагрева при 315° С в продолжение 312 ч вновь увеличивается на 72,4% [4].

В обзоре [3] упоминается также работа Робертса по облучению бористых сталей с 4 вес. % В, причем после облучения при 300° С в течение 30 месяцев внутри боридной составляющей (Fe_2B) не было замечено изменений, но после отжига около частиц боридов образуются и растут пузырьки гелия, которые при больших выгораниях укрупняются и удаляются от границ боридной фазы на расстояние, приблизительно равное длине пробега α -частиц (4—6 мк).

Сопоставляя эти и другие подобные данные [5] о характере действия нейтронного облучения на поведение борсодержащих материалов, последние следует разделить на две группы: собственно борсодержащие фазы и различные борсодержащие материалы с включениями этих фаз.

При рассмотрении первой группы — химически индивидуальных борсодержащих фаз — обращает на себя внимание тот факт, что сам бор, карбид бора, а так-

же тетра- и гексабориды, наиболее чувствительные к действию нейтронного облучения, содержат трехмерные каркасы из атомов бора, в то время как наиболее устойчивые при нейтронном облучении дибориды

более благоприятной с точки зрения устойчивости при нейтронном облучении. Следует отметить, что при увеличении содержания бора в боридных фазах и соответственном усложнении конфигураций из атомов бора

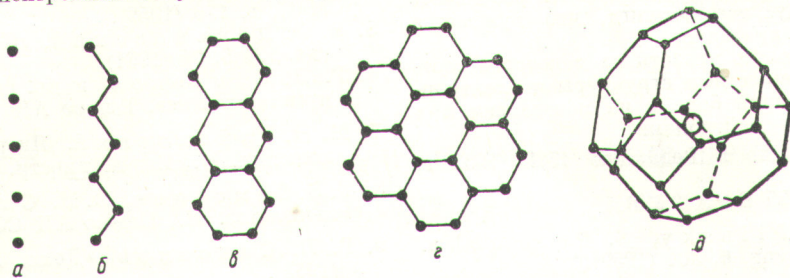


Рис. 1. Структурные элементы из атомов бора в боридах:
а — изолированные атомы бора (Me_4B , Me_2B); б — одиночные цепи из атомов бора (MeB); в — двойные цепи из атомов бора (Me_3B_4); г — сетки из атомов бора (MeB); д — каркасы из атомов бора (MeB_6 , MeB_{12}).

характеризуются чередованиями гексагональных слоев из атомов металла и слоев из атомов бора, образующих гексагональную двухмерную сетку [6]. На рис. 1 показано усложнение структурных элементов из атомов бора с возрастанием содержания бора в бориде, на рис. 2 — структура боридов MeB_2 и на рис. 3 — структура карбида бора.

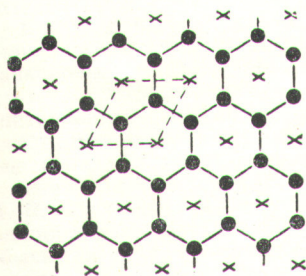


Рис. 2. Схема чередования атомов металла и бора в структуре типа AlB_2 .
х — атомы металла; ● — атомы бора.

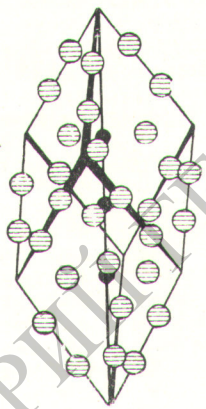


Рис. 3. Структура карбида бора:
● — атомы углерода;
заштрихованный кружок — атомы бора.

Можно полагать, что при каркасной конфигурации из атомов бора атомы гелия могут выходить за пределы решетки только с ее одновременным разрушением. В случае слоистой структуры диборидов атомы гелия могут проходить между жесткими слоями-сетками из атомов бора без нарушений или с минимальными нарушениями решетки. Очевидно, при дальнейшем упрощении структурных элементов из атомов бора (переходе к двойным цепям Me_3B_4 одиночным цепям MeB , спаренным атомам Me_2B и, наконец, к изолированным атомам бора Me_4B , Me_2B) возможности выхода гелия без нарушения целостности решетки должны увеличиваться, однако одновременно будет снижаться «армирующая», укрепляющая, роль конфигураций из атомов бора. Поэтому структура типа MeB_2 , обеспечивающая наряду с относительно свободным выходом гелия достаточно хорошее армирование решетки, является наиболее

возрастает доля ковалентной связи, поэтому можно сделать общий вывод о том, что при условии ковалентного характера связей стабильность боридов при облучении снижается, что было отмечено и для оксидов [7].

На основе сказанного следует ожидать, что действие нейтронного облучения на нитрид бора BN , имеющий структуру графита со слабыми связями между плоскими слоями решетки [8], будет незначительным. Последнее очень важно и для сравнительной оценки поведения при нейтронном облучении диборидов различных переходных металлов. Очевидно, возможности свободного прохода гелия между гексагональными слоями в диборидах будут зависеть от прочности химической связи между слоями из атомов переходного металла и атомов бора. Эта прочность в свою очередь возрастает, как это было показано в работе [9], с увеличением критерия незаполненности d -электронной оболочки переходного металла, выражаемого, например, числом $1/Nn$ (n — число электронов на d -оболочке, N — главное квантовое число оболочки), т. е. при переходе от молибдена и вольфрама к танталу, ниобию и хрому и далее — к гафнию, ванадию, цирконию и титану. Одновременно с этим должны ухудшаться условия для выхода гелия, усиливаться эффекты набухания, не говоря уже о том, что усиление связей Me—B должно приводить к ослаблению связей B—B и снижению устойчивости армирующих элементов из атомов бора. Так как дибориды со структурой AlB_2 образуются только переходными металлами IV и V групп элементов и хромом, то на основе изложенного наиболее устойчивыми в нейтронном потоке должны быть дибориды ниобия, тантала и хрома. С другой стороны, в результате усиления связей Me—B должно снижаться влияние эффекта смещения атомов и ускоряться возврат при отжиге после облучения.

Характер действия нейтронного облучения на материалы второй группы, в структуру которых включены частицы боридных фаз, определяется как тонкими структурными особенностями самих боридных фаз, так и особенностями матрицы, в частности, характером и распределением вакансий в последней, а также протяженностью и характером фазовых границ.

Это хорошо показано в упомянутой работе Робертса, в которой было обнаружено отсутствие изменений частиц Fe_2B (изолированные атомы бора в кристаллической решетке) при облучении и образование после

отжига пузырьков гелия у фазовых границ, являющихся эффективными местами стока вакансий.

В случае включения в матрицу боридных фаз с карбасной конфигурацией из атомов бора можно ожидать резкого измельчения частиц этих фаз в результате облучения и последующего отжига, что нуждается в экспериментальной проверке.

Таким образом, можно указать на некоторое соответствие между особенностями структуры и электронного строения соединений бора и их поведением при облучении тепловыми нейтронами.

Поступило в Редакцию 15/II 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Byron, F. Plinsky, S. Porembka. Nucl. Sci. and Engng, 6, 361 (1959).

2. L. Prus et al. Там же, стр. 167.

3. С. Т. Конобеевский. «Атомная энергия», 11, 462 (1961).

4. C. Leiten, R. Beaver, A. Richt. J. Nucl. Mat., 1, 136 (1959).

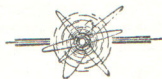
5. В. В. Пеньковский. «Порошковая металлургия», № 5, 74 (1961).

6. Г. В. Самсонов и др. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.

7. М. Н. Гайсинский. Ядерная химия и ее приложения. М., Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 455.

8. Г. В. Самсонов, В. М. Слепцов. Кинетика и катализ. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 129.

9. Г. В. Самсонов «Докл. АН СССР», 83, 689 (1953).



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.СКОРНИЧЕВА