

# Выделение $Zr^{95}$ , $Nb^{95}$ и $Ru^{106}$ из смеси продуктов деления экстракцией трибутилфосфатом

Н. Е. Брежнева, В. И. Левин, Г. В. Корпусов, Е. К. Богачева, Н. М. Манько

Излагаются результаты исследования методов получения радиохимически чистых изотопов  $Zr^{95}$ ,  $Nb^{95}$  и  $Ru^{106}$  по описанной ранее [1] общей схеме разделения осколочных радиоактивных элементов.

Рассматриваются главным образом закономерности, которые удалось установить при изучении экстракции циркония, ниобия и рутения трибутилфосфатом.

Экстракция рутения ТБФ проводится после предварительного концентрирования на сульфидах металлов.

Разделение ниобия и циркония осуществляется путем последовательной реэкстракции ниобия перекисью водорода и циркония щавелевой кислотой.

## Методика экспериментов

Экстракцию циркония, ниобия и рутения изучали как в статических условиях путем взбалтывания растворов в делительных воронках, так и в динамических условиях с помощью стеклянной экстракционной полупротивоточной установки, состоящей из 20 секций. Для индикации растворов использовались чистые препараты радиоактивных изотопов  $Zr^{95}$ ,  $Nb^{95}$ ,  $Ru^{106}$ ,  $Y^{91}$ ,  $Eu^{152}$  и  $Eu^{154}$ .

При проведении опытов в динамических условиях исследуемый раствор, содержащий смесь изотопов в азотной кислоте определенной концентрации, помещали в первую секцию экстрактора, описанного в работе [1]. В следующие секции были залиты промывные растворы соответствующего состава. Через экстрактор пропускали ТБФ, предварительно приведенный в равновесие с водной фазой. Пробы растворителя, выходящего из аппарата, а также содержимого экстракционных ячеек по окончании опыта подвергали радиометрическому анализу.

## Экстракция $Zr^{95}$ и $Nb^{95}$

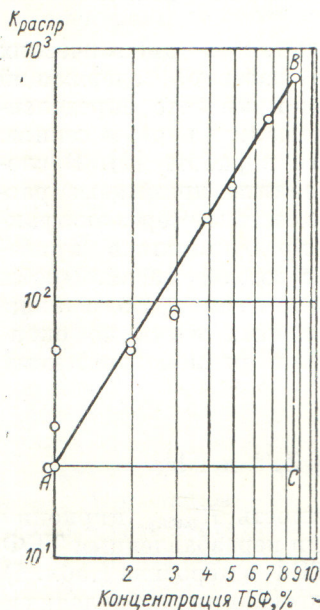
Была изучена зависимость  $K_{распр}$  циркония и ниобия при экстракции неразбавленным ТБФ и 40%-ным раствором ТБФ в керосине (табл. 1) от ряда факторов. При экстракции разбавленным ТБФ  $K_{распр}$  ниобия возрастает пропорционально

Таблица 1

$K_{распр}$  циркония и ниобия между ТБФ и водными растворами азотной кислоты при 20°C

Неразбавленный ТБФ									
<b>Цирконий</b>									
Равновесная концентрация $HNO_3, M$									
$K_{распр}$	1,3	3,7	4,6	8,1	9,7	11,2	13,5		
	7,5	18	25	66	109	217	270		
<b>Ниобий</b>									
Равновесная концентрация $HNO_3, M$	2,6	4,6	5,4	6,4	7,9	8,5	9,3	9,5	10,5
$K_{распр}$	0,9	1,2	1,5	2,15	3,6	4,3	4,5	4,8	5,9
									12,2
									11,2
									24
40%-ный раствор ТБФ в керосине									
<b>Цирконий</b>									
Равновесная концентрация $HNO_3, M$	0,9	2,0	5,1	6,2	8,0	9,1	10,2	11,1	12,2
$K_{распр}$	0,03	0,09	1,1	3,4	5,0	9,3	17,3	22,8	85,3
<b>Ниобий</b>									
Равновесная концентрация $HNO_3, M$	1,4	2,4	3,2	4,3	5,6	6,9	7,2	10,3	
$K_{распр}$	0,009	0,02	0,04	0,09	0,13	0,23	0,42	0,93	

приблизительно второй степени концентрации ТБФ в органической фазе (рис. 1). Это показывает, что в состав экстрагируемого комплекса входят две молекулы ТБФ. Учитывая возрастание  $K_{распр}$  с увеличением кислотности, можно предположить, что в образовании экстрагируемого комплекса участвуют также молекулы  $HNO_3$ .



Особенность поведения циркония и ниобия — кажущаяся необратимость<sup>1</sup> распределения. Так, например,  $K_{распр}$  при реэкстракции значительно выше, чем при экстракции.

Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения ниобия между азотной кислотой и смесью ТБФ с бензолом от концентрации ТБФ ( $tg \alpha = \frac{BC}{AC} = \frac{154}{96} = 1,64$ ).

готовления (разбавлением раствора ниобия в концентрированной  $HNO_3$ ).

Эти данные указывают на наличие в обеих фазах нескольких химических форм циркония и ниобия, равновесие между которыми устанавливается с относительно небольшой скоростью. Затрудненность реэкстракции циркония и ниобия легко преодолевается в резуль-

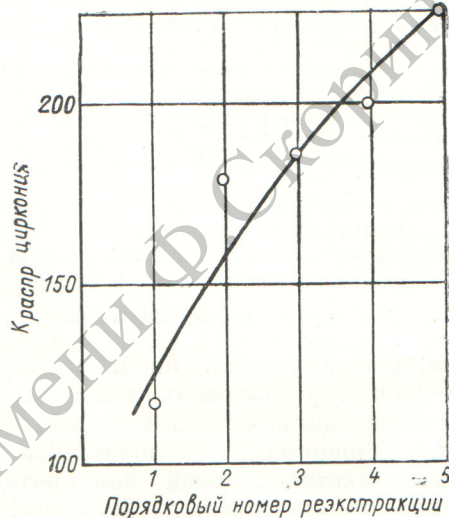


Рис. 2. Коэффициент распределения циркония при последовательных реэкстракциях из ТБФ.

На существование нескольких химических форм циркония и ниобия в растворах указывают данные, полученные при проведении экстракции и реэкстракции последовательными порциями из одного раствора (рис. 2). Значения  $K_{распр}$  ниобия при трех последовательных экстракциях из одной и той же порции раствора составляют соответственно 8,2; 1,4; 0,9. С другой стороны,  $K_{распр}$  ниобия зависит от времени выдержки раствора (табл. 2) после его при-

тате применения комплексообразователей: перекиси водорода для ниобия и щавелевой кислоты для циркония. Опытные данные по реэкстракции с комплексообразователями приведены в табл. 3—4. Видно, что увеличение концентрации  $HNO_3$  выше 13 N для ниобия и выше 5 N для циркония препятствует реэкстракции. Перекись водорода не влияет на распределение циркония.

Таблица 2

Зависимость  $K_{распр}$  ниобия от времени выдержки раствора

Время выдержки, ч	$K_{распр}$	
	2,2N $HNO_3$	4,1N $HNO_3$
0	0,49	0,71
24	0,69	0,89
48	0,34	1,05
72	0,25	0,91
96	0,15	0,88
216	0,05	0,59
264	—	0,32

### Экстракция циркония и ниобия в динамических условиях

В стеклянном экстракторе был проведен опыт по разделению искусственно приготовленной смеси циркония с ниобием. В первой секции находилась смесь  $Zr^{95}$  и  $Nb^{95}$  в 10 N  $HNO_3$ , во второй и третьей — 10 N  $HNO_3$ , содержащая 2%  $H_2O_2$ . Через систему пропускали ТБФ, равновесный с 10 N  $HNO_3$ . По окончании опыта была измерена активность содержимого секций и получены кривые поглощения излучения водных фаз из секций с  $H_2O_2$  и последней порции растворителя, выходящего из аппарата. Насколько можно судить по кривым

Таблица 3

Реэкстракция циркония  $\text{HNO}_3$ , содержащей комплексобразователи (1%-ная  $\text{H}_2\text{O}_2$  или 0,1%-ная  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )

Равновесная концентрация $\text{HNO}_3$ в водной фазе, $M$ . . . . .	5,3	8,0	1,0	1,45	2,5	5,3	5,8	6,7	7,7
Комплексообразователь . . . . .	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$K_{\text{распр}}$ при реэкстракции	380	400	$10^{-3}$	0,005	0,004	0,52	1,7	4,7	21,4

Таблица 4

Реэкстракция ниобия  $\text{HNO}_3$ , содержащей комплексобразователь (1%-ная  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Равновесная концентрация $\text{HNO}_3$ в водной фазе, $M$ . . . . .	2,6	6,8	7,3	9,3	10,5	12,0	13,0	14,6	16,5
$K_{\text{распр}}$ при реэкстракции . . . . .	0,11	0,1	0,1	0,1	0,13	0,20	0,35	7,0	11,0
Степень реэкстракции, % . . . . .	90	91	91	91	89	83	74	13	8,3

поглощения, реэкстрагированный ниобий не содержит заметных примесей циркония, а последний не загрязнен ниобием.

Полученные результаты явились основанием для экстракционного выделения циркония и ниобия в динамических условиях из азотнокислого раствора осадка гидроксидов железа, полученного при переработке смесей продуктов деления по схеме работы [1].

С этой целью был использован экстрактор с 19 секциями. В первой секции находился исходный раствор с  $9,8 N \text{HNO}_3$ , в следующих четырех —  $\text{HNO}_3$  для удаления из ТБФ радиоактивных элементов, экстрагирующихся хуже циркония и ниобия, затем в четырех секциях содержалась  $\text{HNO}_3$  с 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  для реэкстракции ниобия. Для реэкстракции циркония за секциями с  $1 N \text{HNO}_3$ , предназначенными для отмывки от загрязнений, следовали секции, содержащие 2  $N \text{HNO}_3$  и 1  $N$  щавелевую кислоту. Через экстрактор пропускали ТБФ, равновесный с  $9,7 N \text{HNO}_3$ . На рис. 3 кривые поглощения излучения реэкстрактов, содержащих цирконий и ниобий, сравниваются с кривыми поглощения излучения чистых препаратов.

Анализ промывных секций показал, что в них концентрируются примеси радиоактивных цезия и иттрия, содержащихся в исходном азотнокислом растворе.

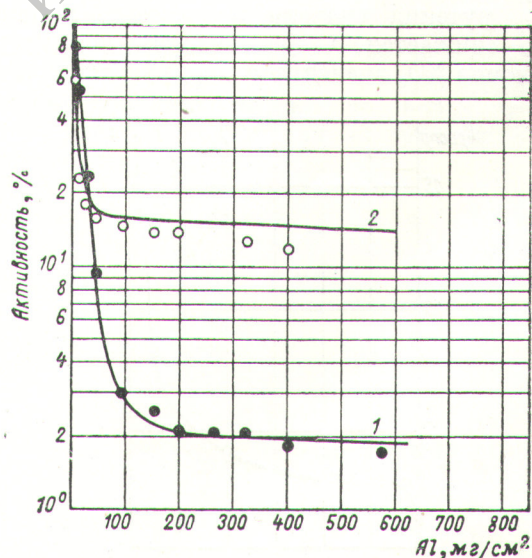


Рис. 3. Кривые поглощения излучения препаратов  $\text{Zr}^{95}$  и  $\text{Nb}^{95}$ , полученных в опыте на экстракторе: 1 — чистый  $\text{Zr}^{95}$ ; 2 — чистый  $\text{Nb}^{95}$ ; ● — препарат  $\text{Zr}^{95}$ ; ○ — препарат  $\text{Nb}^{95}$ .

### Экстракция $\text{Ru}^{106}$

Основные закономерности распределения рутения при экстракции изучались с препаратами чистого радиоактивного рутения. Для полу-

чения экстрагируемых комплексов нитрозил-рутения необходимы окислы азота или легко выделяющие их соединения, например азотистая кислота. Специально проведенные опыты,

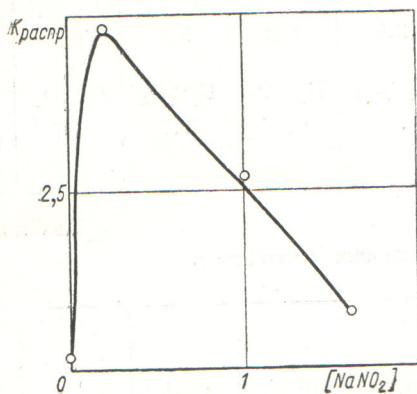


Рис. 4. Зависимость  $K_{распр}$  рутения между ТБФ и  $HNO_3$  от концентрации нитрит-иона в водной фазе.

результаты которых приведены на рис. 4, показывают, что в присутствии ионов  $NO_2^-$  при экстракции ТБФ из азотнокислых растворов  $K_{распр}$  рутения сначала возрастает, а затем резко снижается. С увеличением концентрации ионов  $NO_3^-$  значение  $K_{распр}$  рутения непре-

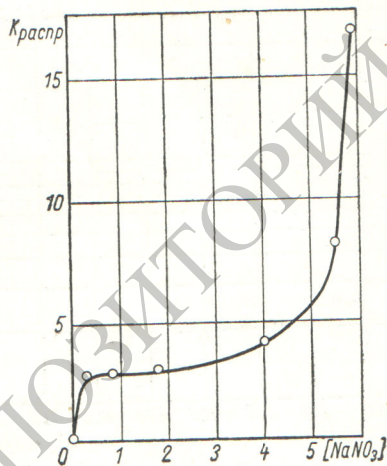


Рис. 5. Зависимость  $K_{распр}$  рутения между ТБФ и азотнокислым раствором от концентрации нитрат-иона (при постоянной ионной силе).

рывно возрастает (рис. 5). Изучение распределения рутения в зависимости от кислотности показало, что  $K_{распр}$  рутения проходит через острый максимум (рис. 6). При повторной экс-

тракции через определенные промежутки времени из одного и того же раствора  $K_{распр}$  рутения непрерывно уменьшается (табл. 5).

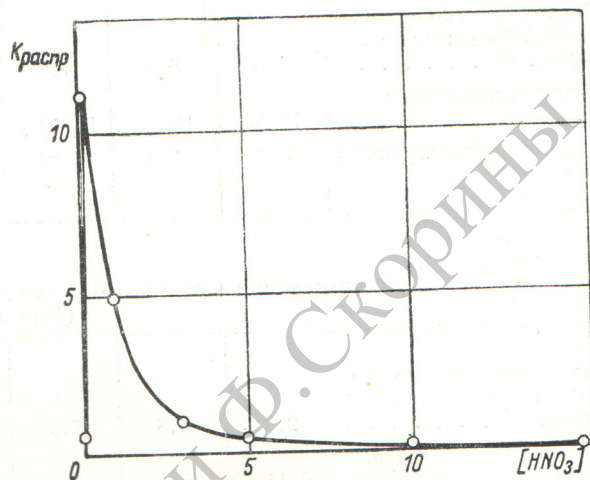


Рис. 6. Зависимость  $K_{распр}$  рутения между ТБФ и азотной кислотой от концентрации последней.

Как видно из табл. 5 и рис. 7, при увеличении кислотности раствора различия в  $K_{распр}$  при первичной и повторной экстракциях уменьшаются и, наконец, совсем исчезают.

Таблица 5

Изменение  $K_{распр}$  рутения при повторной последовательной экстракции из одного и того же раствора

Порядковый номер экстракции	Первая серия опытов	Вторая серия опытов
1	0,64	0,58
2	0,27	0,27
3	0,23	0,20
4	0,20	0,66*
5	0,13	—

\* Раствор обработан 24 N  $HNO_3$ .

При последовательных реэкстракциях из органической фазы через небольшие промежутки времени значения  $K_{распр}$  постепенно возрастают даже при использовании такого сильно действующего реэкстрагирующего средства, как 2N раствор карбоната аммония. В этом случае  $K_{распр}$  для двух последовательных реэкстракций составляет соответственно 0,175 и 0,270.

Увеличение концентрации  $HNO_3$  при реэкстракции приводит, как это видно из рис. 8, к уменьшению значений  $K_{распр}$ . Значения  $K_{распр}$

рутения при экстракции возрастают с увеличением содержания в ТБФ продуктов его гидролиза, интенсивно образующихся особенно при нагревании с кислотой.

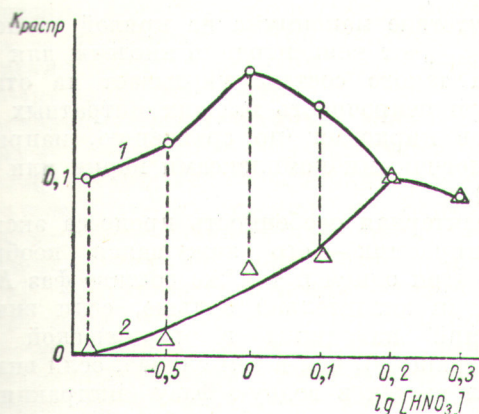


Рис. 7. Экстракция рутения ТБФ из растворов различной кислотности: 1 — первичная экстракция; 2 — вторичная экстракция.

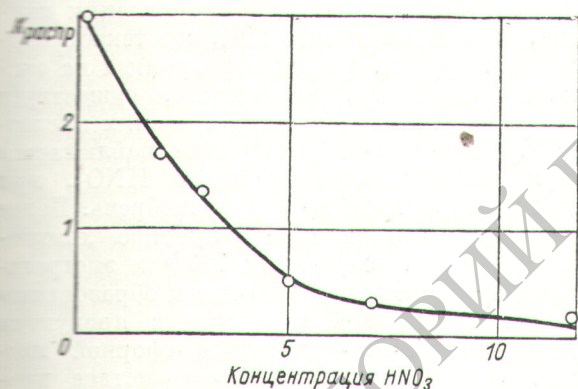


Рис. 8. Значения  $K_{распр}$  рутения между ТБФ и  $HNO_3$  при экстракции из органической фазы (по оси абсцисс отложена концентрация  $HNO_3$  в водной фазе).

**Концентрирование  $Ru^{106}$  на осадках сульфидов.** Условия захвата радиоактивного рутения осадками сульфида никеля, меди, кадмия изучались в зависимости от количества носителя, избыточной концентрации ионов осадителя, температуры и концентрации добавляемого восстановителя. Как видно из табл. 6, наилучшие результаты получаются при использовании осадков сульфидов никеля и меди. Применение сульфида свинца менее удобно из-за трудности растворения этого осадка. Введение в раствор до 1 г/л гидразина не влияет на извлечение рутения.

Таблица 6

Зависимость захвата радиоактивного рутения сульфидными осадками от природы носителя (концентрация носителя 3,4 мМ)

Носитель	Концентрация сульфида натрия, М	Захват радиоактивного рутения осадком, %
Ni	0,1	99,2
Cu	0,1	98,2
Pb	0,1	98,2
Cd	0,1	91,0
Ni	0,02	20
Cu	0,02	24
Pb	0,02	7,5
Cd	0,02	9,0
Bi	0,02	9,0
Sb	0,02	1,5

Выделение радиоактивного рутения из раствора смеси продуктов деления. По описанной методике был выделен радиоактивный  $Ru^{106}$  из оксалатного декантата, полученного при переработке смеси радиоактивных долгоживущих изотопов.

Полученный из оксалатного декантата промытый осадок сульфида никеля растворяли в  $HNO_3$ , кислотность раствора доводили до 0,2N добавлением едкой щелочи, и после введения нитрита натрия до концентрации 0,2 N раствор подвергали экстракции ТБФ, равновесным с 0,2 N  $HNO_3$ .

Результаты опытов по извлечению радиоактивного рутения приведены в табл. 7, из которой видно, что лучшие результаты получены для сульфидов никеля и меди.

Таблица 7

Экстракция радиоактивного рутения ТБФ из раствора осадков сульфидов различных металлов

Носитель	Захват $Ru^{106}$ осадком, %	$K_{распр}$	Экстракционное извлечение $Ru^{106}$ , %
Ni	98,3	4,6	82
Cu	98,2	4,0	80
Pb	98,0	3,1	76
Cd	91,0	0,45	31

Одновременное изучение экстракции никеля и меди показало, что  $K_{распр}$  этих элементов составляет соответственно 0,05 и 0,12.

Таким образом, степень извлечения радиоактивного рутения из осадка сульфидов составляет не менее 80%.

### Обсуждение результатов

Значение  $K_{распр}$  циркония между ТБФ и  $HNO_3$  непрерывно увеличивается с ростом концентрации последней, не проходя через максимум, как это имеет место и при экстракции многих других элементов. Такую же закономерность наблюдали и другие исследователи, изучавшие экстракцию циркония [2—4]. Возможно, конечно, что максимум все же существует, но находится за пределами исследованной области концентрации  $HNO_3$ . Появление его на кривой зависимости  $K_{распр}$  от концентрации кислоты связано обычно с уменьшением концентрации свободного растворителя в результате связывания его экстрагируемой кислотой или с образованием в водной фазе неэкстрагируемых комплексов распределяющегося элемента с анионом кислоты.

О составе экстрагируемого комплекса циркония мы не смогли получить достаточно определенных данных. Можно предположить, что такими комплексами являются нейтральная молекула  $Me(NO_3)_4$  или же комплексная кислота  $H_2Me(NO_3)_6$ .

Некоторые исследователи [2, 4], изучавшие экстракцию циркония, считают, что этот элемент переходит в органическую фазу в виде  $Zr(NO_3)_4 \cdot x$  ТБФ. Однако по данным работы [5],  $K_{распр}$  циркония при постоянной концентрации ионов  $NO_3^-$  возрастает приблизительно пропорционально второй степени концентрации ионов  $H^+$ . Авторы работы [5] объясняют это явление подавлением гидролиза циркония или образованием комплекса  $H_2Me(NO_3)_6 \cdot x$  ТБФ. Первое объяснение маловероятно, поскольку при концентрациях кислоты 3—5  $N$ , при которых производилось исследование, микроколичества циркония практически не гидролизуются [6, 7]. А. М. Розен с сотрудниками объясняют закономерности экстракции циркония при высоких кислотностях образованием комплексов типа  $Zr(NO_3)_4 \cdot mHNO_3$  [8].

В отношении числа молекул ТБФ, входящих в состав экстрагируемого комплекса циркония, в литературе имеются разногласия. По данным работы [2] число молекул ТБФ, входящих в состав сольвата, равно двум. В другой работе [4] для состава комплекса приводится формула  $Zr(NO_3)_4 \cdot (ТБФ)_3$ . Приведены также данные, свидетельствующие в пользу формулы  $Zr(NO_3)_4 \cdot ТБФ \cdot xHNO_3$  [9]. Наиболее убедительны, по нашему мнению, данные работы [8], в которой для трех концентраций азотной кислоты (0,5; 4 и 9  $M$ ) получены

кривые с тангенсом угла наклона, близким к двум, что указывает на следующий состав экстрагируемого комплекса:



Отсутствие максимума на кривой зависимости  $K_{распр}$  от концентрации кислоты для комплекса такого состава указывает на относительную непрочность высших нитратных комплексов циркония (по сравнению, например, с аналогичными комплексами церия или плутония).

Характерная особенность процесса экстракции циркония — его кажущаяся необратимость. При одном и том же составе фаз  $K_{распр}$  циркония значительно больше, если вначале цирконий находился в органической фазе (реэкстракция), чем в том случае, если вначале он был введен в водную фазу (экстракция).

Эти явления можно было бы объяснить гидролизом на основании того, что цирконий образует гидролитический комплекс высокой прочности в слабых растворах [10—12]. При этом гидролиз сопровождается полимеризацией, и обратный процесс деполимеризации циркония, как и плутония [14], протекает медленно и с трудом. Влияние гидролиза на экстракцию циркония, несомненно, существует и имеет большое значение при низких кислотностях, однако «необратимость» наблюдается и при высоких концентрациях  $HNO_3$ , при которых гидролизом можно пренебречь. Более вероятным представляется глубокое химическое взаимодействие между ТБФ и экстрагируемым цирконием, приводящее к образованию прочных комплексов циркония с продуктом расщепления ТБФ — дибутилфосфорной кислотой. Это химическое взаимодействие протекает с измеримой скоростью, и поэтому  $K_{распр}$  при реэкстракции имеет устойчивые значения, возрастающие на каждой из последующих ступеней реэкстракции. На взаимодействие циркония с продуктами разложения ТБФ указывает также возрастание  $K_{распр}$  со временем при использовании недостаточно очищенного растворителя [2].

Как известно, ниобий гидролизует еще больше, чем цирконий [15—17]. Равновесие между различными продуктами гидролиза и ионными формами ниобия устанавливается иногда чрезвычайно медленно. Гидролиз вызывает медленное уменьшение  $K_{распр}$ , наблюдающееся в течение многих часов и дней. В растворах ниобия неэкстрагируемые гидролитические полимеры и даже коллоидные (или

псевдоколлоидные) формы существуют при сравнительно высоких концентрациях кислоты [18]. Этим объясняется изменение  $K_{распр}$  при повторных экстракциях из одного и того же водного раствора: после каждой экстракции доля гидролитических комплексов в растворе возрастает, а  $K_{распр}$  уменьшается. При увеличении концентрации  $HNO_3$  значение  $K_{распр}$  ниобия не проходит через максимум.

Поскольку экстрагируемая форма рутения содержит кроме нитрат-иона также нитрогруппу  $NO$  [19, 20], очевидно, что для образования иона нитрозил-рутения  $RuNO^{3+}$  необходимо присутствие низших окислов азота или соединений, легко выделяющих последние, например азотистой кислоты. Действительно, в присутствии нитритов  $K_{распр}$  рутения резко возрастает. Однако ионы нитрита оказывают и отрицательное влияние на экстракцию: с увеличением их концентрации возрастает доля неэкстрагируемых нитритных комплексов типа  $RuNO(NO_2)_3$  [20—24]. Поэтому  $K_{распр}$  рутения с повышением концентрации нитрит-ионов сначала возрастает, проходит через максимум и затем вновь убывает.

Среди нитратных комплексов, образуемых нитрозил-рутением, наибольшей экстрагируемостью обладает насыщенный нейтральный комплекс  $RuNO(NO_3)_3$  [19, 25], доля которого, естественно, возрастает с увеличением концентрации  $HNO_3$  [19—20] и вообще ионов  $NO_3^-$ . Этим объясняется рост экстракции рутения с повышением концентрации  $NaNO_3$ .

Экстракция рутения очень чувствительна к кислотности раствора. При экстракции из растворов  $HNO_3$  различной концентрации  $K_{распр}$  рутения проходит через довольно острый максимум (см. рис. 6).

Из данных по изучению экстракции следует также, что при низкой кислотности, соответствующей наибольшей экстракции рутения, последний находится в растворе в нескольких химических формах, равновесие между которыми устанавливается медленно. Аналогичные выводы делают и другие исследователи [19, 25]. При повторной экстракции из одного и того же раствора  $K_{распр}$  рутения через небольшие промежутки времени непрерывно уменьшается (см. табл. 5), так как после каждой экстракции снижается содержание лучше экстрагируемых форм. Хорошо экстрагируемой формой является  $RuNO(NO_3)_3$ , а плохо экстрагируемыми — низшие нитратные комплексы [19, 20] и различные ступени гидролиза нитрозил-рутения и его нитратных комплексов [19, 26].

В соответствии с этим с увеличением концентрации кислоты различия в  $K_{распр}$  при первичной и повторной экстракциях уменьшаются и, наконец, совсем исчезают (см. рис. 7).

В органической фазе рутений также находится в различных связанных с ТБФ формах разной степени прочности. Поэтому при последовательных реэкстракциях из органической фазы через небольшие промежутки времени значения  $K_{распр}$  постепенно возрастают даже при использовании раствора карбоната аммония.

Экстрагируемый комплекс рутения  $RuNO(NO_3)_3$  в органической фазе постепенно переходит в другие соединения, более прочно связанные с растворителем. Как и при экстракции циркония и ниобия, можно предположить медленное глубокое взаимодействие рутения с ТБФ или продуктами распада последнего. Это подтверждается тем, что  $K_{распр}$  рутения при экстракции возрастает с увеличением содержания в органической фазе продуктов гидролиза ТБФ.

Приведенные в настоящей статье результаты опытов по выделению радиоактивных циркония, ниобия и рутения из растворов, остающихся после отделения осадка оксалата кальция, указывают на то, что по разработанному нами комплексному методу [1] можно получить радиохимически чистые препараты указанных продуктов деления.

Концентрирование циркония и ниобия на осадке гидроокисей не представляет собой необычной операции. Менее обычной является операция концентрирования рутения на сульфиде. Этот метод позволяет наиболее полно выделять рутений из раствора. Поглощение радиоактивного рутения сульфидами металлов было описано также в работах [27, 28].

Поступила в Редакцию 6/VII 1962 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Брежнева, В. И. Левин, Г. В. Корпусов и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Докл. сов. ученых. Т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 57.
2. K. A l s o c k et al. J. Inorg. and Nucl. Chem., 4, 100 (1957).
3. D. P e r r a r d et al. J. Inorg. and Nucl. Chem., 3, 215 (1956).
4. E. M u r b a c h, W. M e V e y. Nucl. Sci. Abstr., 10, 18A, 904 (1956).
5. Г. Ф. Егоров, В. В. Фомин, Ю. Г. Фролов, Г. А. Ягодин. «Ж. неорганич. хим.», 5, 1044 (1960).
6. А. С. Соловкин. Там же, 2, 611 (1957).
7. В. И. Парамонова, А. Н. Сергеев. Там же, 3, 215 (1958).

8. Н. М. Адамский, С. М. Карпачева, И. Н. Мельников, А. М. Розен. «Радио-химия», 2, 400 (1960).
9. З. Н. Цветкова, А. С. Соловкин, Н. С. Повицкий, И. Н. Давыдов. «Ж. неорганич. хим.», 6, 489 (1961).
10. R. Connick, W. Reas. J. Amer. Chem. Soc., 73, 1171 (1951).
11. K. Kraus, J. Johnson. J. Amer. Chem. Soc., 75, 5769 (1953); 78, 3937 (1956).
12. В. И. Парамонова, А. С. Воеводский. «Ж. неорганич. хим.», 1, 1905 (1956).
13. И. Е. Старик, А. И. Скульский, А. И. Юртов. «Радиохимия», 1, 66 (1959).
14. A. Brunstad. Industr. and Engng Chem., 51, 38 (1959).
15. J. Kanzelmeuer, J. Ruen. J. Amer. Chem. Soc., 78, 3020 (1956).
16. В. И. Парамонова и др. «Ж. неорганич. хим.», 3, 212 (1958).
17. И. Е. Старик, И. А. Скульский. «Радио-химия», 1, 77 (1959).
18. В. И. Парамонова, В. Б. Колычев. «Ж. неорганич. хим.», 1, 1896 (1956).
19. J. Fletcher. Progr. Nucl. Energy, Ser. III. Process Chem., 1. London, 1956, p. 105.
20. A. Wain, P. Brown, J. Fletcher. Chem. Ind., No. 1, 18 (1957).
21. О. Е. Звягинцев, С. М. Старостин. «Ж. неорганич. хим.», 2, 1281 (1957).
22. J. Fletcher. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1, 378 (1955).
23. J. Fletcher. J. Inorg. and Nucl. Chem., 8, 287 (1958).
24. F. Martin et al. J. Chem. Soc., 76 (1959).
25. В. Д. Никольский, В. С. Шмидт. «Ж. неорганич. хим.», 2, 2746 (1957); 3, 2967 (1958).
26. I. Jenkins, A. Wain. J. Inorg. and Nucl. Chem., 3, 28—37 (1956).
27. F. Martin, J. Miles. Progr. Nucl. Energy, Ser. III. Process Chem., 1. London, 1956, p. 369.
28. F. Martin, J. Mailes. AERE, C/R 2413 (1957).

УДК 621.039.54:  
669.15—196

## Влияние облучения нейтронами на структуру и механические свойства легированных сталей

Ш. Ш. Ибрагимов, И. М. Воронин, А. С. Круглов

Изучено влияние нейтронного облучения при температурах 200—500° С различными интегральными дозами ( $1,5 \cdot 10^{20}$ — $7 \cdot 10^{21}$  нейтр/см<sup>2</sup>) на свойства и микроструктуру некоторых сталей, различающихся химическим составом и исходной структурой. Показано влияние легирования различными элементами на чувствительность стали к облучению и температуру отжига радиационных дефектов упрочнения.

За последние годы выполнен ряд работ [1—6] по изучению влияния облучения нейтронами на механические свойства мало- и сложнолегированных сталей. Тем не менее имеющих данных далеко не достаточно, чтобы выяснить влияние легирования элементами и исходной структуры стали на изменение ее свойств при облучении. Также относительно мало данных об изменении механических свойств сталей при облучении большими интегральными дозами (свыше  $5 \cdot 10^{20}$  нейтр/см<sup>2</sup>). Настоящая работа до некоторой степени расширяет наши представления в этой области.

### Материал и облучение

Исследовались железо и стали (2Х2МС, 2Х6МСТ, 1Х12МС, 1Х16МСБ, 1Х18Н9Т и 1Х18Н14МСБ), значительно отличающиеся друг

от друга химическим составом и фазово-структурным состоянием.

Сталь 1Х16МСБ имеет структуру феррита со стойкими карбидами, стали 2Х2МС, 1Х6МСТ и 1Х12МС являются феррито-перлитными, а остальные — аустенитными.

Из прутков указанных материалов были изготовлены малогабаритные разрывные образцы диаметром 3 мм в расчетной части при общей длине 25 мм, которые использовались для испытания на разрыв, металлографического анализа и определения твердости. Из сталей некоторых марок изготавливались образцы в виде проволоки диаметром 2 мм для изучения электрического сопротивления.

Перед облучением в реакторе все образцы отжигались. Кроме того, для выяснения влияния исходной микроструктуры на изменение механических свойств при облучении образцы сталей некоторых марок подвергались различной термической обработке. Термически обработанные образцы в специальных контейнерах из нержавеющей стали загружались в реактор БР-5 [7,8] и облучались в активной зоне реактора и двух вертикальных каналах, предназначенных для материаловедческого исследова-