

УДК 621.74

Поступила 10.05.2017

БОР. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ BORON. PROPERTIES AND APPLICATION IN NUCLEAR ENERGY

В. А. ПАЛЕХА, А. А. ГЕТЬМАН, Военно-морской политехнический институт, г. Санкт-Петербург, Россия. E-mail: a.a.getman@mail.ru

V. A. PALEKHA, A. A. GETMAN, Naval Polytechnic Institute, Saint-Petersburg, Russia. E-mail: a.a.getman@mail.ru

Бор является одним из доступных химических элементов, активно влияющих на свойства сплавов. Главное применение бора в сплавах – регулирующие стержни ядерных реакторов для прекращения или замедления реакции деления.

Boron is one of the available chemical elements actively influencing the properties of the alloys. The main use of boron is in the alloys of the control rods of nuclear reactors to stop or slow down the fission reaction.

Ключевые слова. Тепловые нейтроны, заряженные α -частицы, нитрид бора, карбид бора, бориды.

Keywords. Thermal neutrons, charged α -particles, boron nitride, boron carbide, borides.

Содержание бора в земной коре – $3 \cdot 10^{-4}$ мас.%. В природе бор в свободном состоянии не обнаружен. Соединения бора в небольших концентрациях распространены в виде боросиликатов, боратов, бороалюмосиликатов. Как изоморфная примесь в других минералах бор присутствует во многих изверженных и осадочных породах, соединения бора имеются в нефтяных водах, морской воде, соляных озерах, горячих источниках, вулканических и сопочных грязях, во многих почвах.

Бор – химический элемент III группы периодической системы Менделеева, атомный номер – 5; атомная масса – 10,811; кристаллы серовато-черного цвета, чистый бор бесцветен. Природный бор состоит из двух стабильных изотопов: ^{10}B (19%) и ^{11}B (81%).

Известно несколько кристаллических модификаций бора. Для двух из них рентгеноструктурным анализом удалось полностью определить кристаллическую структуру, которая в обоих случаях оказалась весьма сложной. Атомы бора образуют в этих структурах трехмерный каркас подобно атомам углерода в алмазе. Этим объясняется высокая твердость бора. Однако строение каркаса в структурах бора гораздо сложнее, чем в алмазе. Основной структурной единицей в кристаллах бора служат 20-гранники (икосаэдры), в вершинах каждого из которых находятся 12 атомов бора. Икосаэдры соединяются между собой как непосредственно, так и посредством промежуточных атомов бора, не входящих в состав какого-либо икосаэдра. При таком строении оказывается, что атомы бора в кристаллах имеют разные координационные числа: 4, 5, 6 и $5 + 2$ (5 ближних «соседей» и 2 более далеких). Так как на внешней оболочке атома бора находятся всего три электрона (электронная конфигурация $2s^2 2p^1$), на каждую присутствующую в кристаллическом боре связь приходится существенно меньше двух электронов. В соответствии с современными представлениями в кристаллах бора осуществляется особый тип ковалентной связи – многоцентровая связь с дефицитом электронов. В соединениях ионного типа бор трехвалентен. Так называемый «аморфный» бор, получаемый при восстановлении B_2O_3 металлическим натрием или калием, имеет плотность $1,73 \text{ г/см}^3$. Чистый кристаллический бор имеет плотность $2,3 \text{ г/см}^3$, температуру плавления – $2030 \text{ }^\circ\text{C}$, температуру кипения – $3860 \text{ }^\circ\text{C}$; твердость бора по минералогической шкале – 9, микротвердость – 34 ГН/м^2 (3400 кгс/мм^2). Кристаллический бор – полупроводник. В обычных условиях он проводит электрический ток плохо. При нагревании до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ электрическая проводимость бора увеличивается на несколько порядков, причем знак проводимости меняется; электронная – при низких температурах, дырочная – при высоких.

Химически бор при обычных условиях довольно инертен (взаимодействует активно лишь с фтором), причем кристаллический бор менее активен, чем аморфный. С повышением температуры активность бора возрастает и он соединяется с кислородом, серой, галогенами. При нагревании на воздухе до 700 °С бор горит красноватым пламенем, образуя борный ангидрид B_2O_3 – бесцветную стекловидную массу. При нагревании выше 900 °С бор с азотом образует нитрид бора BN , при нагревании с углем – карбид бора B_4C_3 , с металлами – бориды. С водородом бор заметно не реагирует; его гидриды (бороводороды) получают косвенным путем. При температуре красного каления бор взаимодействует с водяным паром: $2B + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2$. В кислотах бор при обычной температуре не растворяется, кроме концентрированной азотной кислоты, которая окисляет его до борной кислоты H_3BO_3 . Медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием боратов.

Во фториде BF_3 и других галогенидах бор связан с галогенами тремя ковалентными связями. Поскольку для завершения устойчивой 8-электронной оболочки атому бора в галогениде BX_3 недостает пары электронов, молекулы галогенидов, особенно BF_3 , присоединяют молекулы других веществ, имеющие свободные электронные пары, например аммиака. В таких комплексных соединениях атом бора окружен четырьмя атомами (или группами атомов), что соответствует характерному для бора в его соединениях координационному числу 4. Важные комплексные соединения бора – борогидриды, например $Na[BH_4]$, и фтороборная, или борофтористоводородная, кислота $H[BF_4]$, образующаяся из BF_3 и HF ; большинство солей этой кислоты (фтороборатов) растворимы в воде (за исключением солей K , Rb , Cs).

Общая особенность самого бора и его соединений – их сходство с кремнием и его соединениями. Так, борная кислота, подобно кремниевой, обладает слабыми кислотными свойствами и растворяется в HF с образованием газообразного BF_3 (кремниевая дает SiF_4). Бороводороды напоминают кремневодороды, а карбид бора – карбид кремния и т. д. Представляет интерес особое сходство модификаций нитрида BN с графитом или алмазом. Это связано с тем, что атомы B и N по электронной конфигурации совместно имитируют два атома C (у B – три валентных электрона, у N – пять, у двух атомов C – по четыре). Эта аналогия характерна и для других соединений, содержащих одновременно бор и азот. Так, боразан BH_3-NH_3 подобен этану CH_3-CH_3 , а боразен $BH_2 = NH_2$ и простейший боразин $BH \equiv NH$ подобны соответственно этилену $CH_2 = CH_2$ и ацетилену $CH \equiv CH$. Если тримеризация ацетилена C_2H_2 дает бензол C_6H_6 , то аналогичный процесс приводит от боразина $BHNN$ к боразолу $B_3N_3H_6$.

Элементарный бор из природного сырья получают в несколько стадий. Разложением боратов горячей водой или серной кислотой (в зависимости от их растворимости) получают борную кислоту, а ее обезвоживанием – борный ангидрид. Восстановление B_2O_3 металлическим магнием дает бор в виде темно-бурого порошка; от примесей его очищают обработкой азотной и плавиковой кислотами. Чистый бор, необходимый в производстве полупроводников, получают из его галогенидов: восстанавливают BCl_3 водородом при 1200 °С или разлагают пары BBr_3 на танталовой проволоке, раскаленной до 1500 °С. Чистый бор получают также термическим разложением бороводородов.

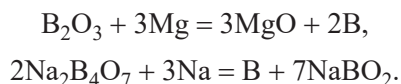
Бор в небольших количествах (доли%) вводят в сталь и некоторые сплавы для улучшения их механических свойств [1]. Легирование стали 0,001–0,003% бора существенно повышает ее прочность. Бор вводят в виде ферробора, т. е. сплава железа с 10–20% бора. Поверхностное насыщение стальных деталей бором (до глубины 0,1–0,5 мм) улучшает не только механические свойства, но и стойкость стали против коррозии [2].

Благодаря способности изотопа ^{10}B поглощать тепловые нейтроны его применяют для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов, служащих для прекращения или замедления реакции деления. Бор в виде газообразного BF_3 используют в счетчиках нейтронов. При взаимодействии ядер ^{10}B с нейтронами образуются заряженные α -частицы, которые легко регистрировать; число же α -частиц равно числу нейтронов, поступивших в счетчик: $^{10}_5B + ^1_0n = ^7_3Li + ^4_2\alpha$.

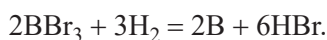
Бор и его соединения (нитрид BN , карбид B_4C_3 , фосфид BP и др.) применяют как диэлектрики и полупроводниковые материалы. Обширное применение находят борная кислота и ее соли (прежде всего бура), бориды и др. BF_3 – катализатор некоторых органических реакций.

Бор относится к числу химических элементов, необходимых для поддержания нормальной жизнедеятельности растений.

В промышленности из природных боратов сплавлением с содой получают буру. При обработке природных минералов бора серной кислотой образуется борная кислота. Из борной кислоты H_3BO_3 прокаливанием получают оксид B_2O_3 , а затем его или буру восстанавливают активными металлами (магнием или натрием) до свободного бора:

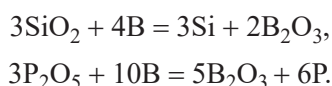


При этом в виде серого порошка образуется аморфный бор. Кристаллический бор высокой чистоты можно получить перекристаллизацией, но в промышленности его чаще получают электролизом расплавленных фтороборатов или термическим разложением паров бромид бора BBr_3 на раскаленной до $1000\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ танталовой проволоке в присутствии водорода:



По многим физическим и химическим свойствам неметалл бор напоминает элемент группы IVA – неметалл кремний.

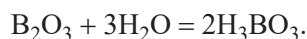
При сильном нагревании бор проявляет восстановительные свойства. Он способен, например, восстановить кремний или фосфор из их оксидов:



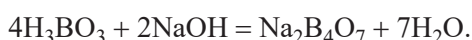
Данное свойство бора можно объяснить очень высокой прочностью химических связей в оксиде бора B_2O_3 .

При отсутствии окислителей бор устойчив к действию растворов щелочей. В горячей азотной, серной кислотах и в царской водке бор растворяется с образованием борной кислоты H_3BO_3 .

Оксид бора B_2O_3 – типичный кислотный оксид. Он реагирует с водой с образованием борной кислоты:

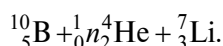


При взаимодействии борной кислоты со щелочами возникают соли не самой борной кислоты – бораты (содержащие анион BO_3^{3-}), а тетрабораты, например:



Изменения в изотопном составе бора, полученного из разных образцов, заключаются в том, что под действием протонов часть бора-10 превращается в бериллий-7, а тот в свою очередь после серии ядерных превращений – в гелий-4. Вопрос об изотопном составе элемента № 5 очень важный, а именно по одной из самых главных для ядерной энергетики характеристик – сечению захвата тепловых нейтронов – изотопы бора отличаются друг от друга очень сильно.

Бор (его нуклид ^{10}B) характеризуется высоким эффективным сечением захвата тепловых нейтронов ($3 \cdot 10^{-25}\text{ м}^2$):



Важно, что при этой ядерной реакции возникают только стабильные ядра. Поэтому чистый бор и особенно его сплавы применяют в виде поглощающих нейтроны материалов при изготовлении для ядерных реакторов регулирующих стержней, замедляющих или прекращающих реакции деления.

Сечение захвата – это способность ядра захватывать замедленные (тепловые) нейтроны, служащие возбудителями и распространителями цепной ядерной реакции. С помощью веществ, имеющих большое сечение захвата, можно регулировать ход цепной реакции и если нужно гасить ее. Из таких веществ делают управляющие стержни атомных реакторов. Но как конструкционные материалы «горячей зоны» такие вещества, конечно, не подходят. Наоборот, от элементов ядерной энергетики, имеющих большое сечение захвата, в том числе и от бора, конструкционные материалы атомной техники приходится тщательно очищать. Необходимы материалы с минимальным сечением, от которых нейтроны отскакивали бы.

По величине сечения захвата тепловых нейтронов легкий изотоп бора занимает одно из первых мест среди всех элементов и изотопов, а тяжелый – одно из самых последних. Это значит, что материалы на основе обоих изотопов элемента № 5 весьма интересны для реакторостроения, как, впрочем, и для других областей ядерной энергетики. Этот укрепляется отличными физико-механическими свойствами бора и многих его соединений: прочность, термостойкость, твердость. По твердости, например, кристаллический бор (AlB_{12}) занимает второе место среди всех элементов, уступая лишь углероду в виде алмаза.

Разделяют природный бор на изотопы и получают соединения бора с измененным изотопным составом во многих странах. Но разделяют, конечно, не элементарный бор, а одно из его соединений, чаще всего газообразный при нормальных условиях трехфтористый бор. В жидкость BF_3 превращается при температуре около минус 100°C . Установлено, что молекулы трехфтористого бора, в состав которых входит бор-11, немного подвижнее тех, в которых заключен бор-10. Из-за этого $^{11}\text{BF}_3$ испаряется из жидкого трехфтористого бора чуть легче и быстрее, чем $^{10}\text{BF}_3$. Этой минимальной разницей в свойствах и пользуются для разделения изотопов бора в ректификационных колоннах. Процесс этот сложный и долгий – разница в свойствах моноизотопных фторидов бора невелика.

Регулирующие стержни производят не из фторида бора, даже если его изотопный состав изменен. Но превратить BF_3 в элементарный бор или карбид бора B_4C намного проще, чем разделить изотопы. Это выполняется химическими способами. Способностью бора активно захватывать нейтроны пользуются и для защиты от нейтронного излучения.

Литература

1. **Иванова В. А., Васильева А. В., Гетьман А. А.** Разработка новых комплекснолегированных сталей. Литейные процессы. Магнитогорск: МГТУ, 2000.
2. **Гетьман А. А., Ершов Г. А., Палеха В. А., Васильева А. В.** Оценка надежности деталей и оборудования энергетических установок кораблей. СПб: ВМПИ, ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия», 2014.

References

1. **Ivanova V. A., Vasil'eva A. V., Get'man A. A.** *Razrabotka novykh kompleksnolegированных сталей* [Development of new complex-alloyed steels]. Magnitogorsk, MGTU Publ., 2000, 4 p.
2. **Get'man A. A., Ershov G. A., Paleha V. A., Vasil'eva A. V.** *Oценка nadezhnosti detalej i oborudovanija jenergeticheskikh ustanovok korablej* [Evaluation of the reliability of parts and equipment of ship power plants]. St. Petersburg, VMPI Publ., 2014.