

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ РАДИЯ С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2013 И.Л. Буткалюк¹, П.С. Буткалюк², С.В. Томилин²

¹ Ульяновский государственный университет

² ОАО «ГНЦ НИИАР», Ульяновская область, г. Димитровград-10

Поступила в редакцию 26.11.2013

Путем прокаливания солей бария (как имитатора радия) на металлических подложках проведено исследование взаимодействия нитрата и карбоната бария с рядом конструкционных материалов: сталь марки ст3, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, тантал, никель, цирконий и серебро. Для никеля и нержавеющей стали эксперименты были повторены с использованием миллиграммовых количеств радия. Ключевые слова: изотопы, альфа-эмиттеры, смешанные оксиды, радий.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения является облучение радия в высокопоточном ядерном реакторе. При активации радия нейтронами образуются радионуклиды ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , которые могут быть использованы в качестве материнских изотопов для получения ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{225}Ac и ^{213}Bi .

При облучении компактных образцов радия происходит значительное уменьшение выхода полезных продуктов активации вследствие резонансного самоэкранирования (до 40 %). Для уменьшения масштаба эффекта самоэкранирования при облучении радия нейтронами ранее нами было предложено разбавление радия оксидом свинца, слабо поглощающим нейтроны [1]. Ранее нами был синтезирован и охарактеризован методом рентгеновской дифракции метаплюмбат радия состава RaPbO_3 [2, 3]. Данное соединение было получено совместным прокаливанием карбонатов радия и свинца в тигле из нержавеющей стали и в платиновом тигле. Рентгенофазовый анализ показал присутствие фазы хромата бария-радия $(\text{Ba,Ra})\text{CrO}_4$, который вероятно образовался путем взаимодействия примеси бария и радия с хромом, присутствующим в нержавеющей стали. Кроме того, было установлено, что при прокаливании препаратов радия в платиновом тигле происходит взаимодействие солей радия с

платиной с образованием платината радия состава RaPtO_{3-x} [3] имеющего гексагональную сингонию. Экспериментально было подтверждено, что при прокаливании нитрата бария в платиновом тигле образуется платинат бария состава BaPtO_3 . Но согласно полученным экспериментальным данным образование его происходит при более высокой температуре (было получено при 980°C), в то время как платинат радия образуется при 800°C .

Исходя из полученных данных, было сделано предположение о возможности взаимодействия радия с другими металлами, входящими в состав оболочек мишеней или тиглей используемых для получения стартовой композиции. Образование подобных соединений необходимо учитывать как при оценке характеристик облучаемого материала (необходимы для нейтронно-физических и теплофизических расчетов мишеней), так и при выборе методики обращения с облученными образцами.

Поэтому для выяснения наиболее пригодных материалов для работы с радием необходимо провести исследование взаимодействия радия с рядом конструкционных материалов. Так как в большинстве случаев в качестве конструкционных материалов используется сталь, то большое внимание было уделено именно ей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Для исследования взаимодействия солей радия с конструкционными материалами использовали: азотную кислоту квалификации о.с.ч, нитрат и карбонат бария марки х.ч. Барий в настоящей работе рассматривался как химический имитатор и кристаллохимический аналог радия. Использованный в работе $^{226}\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ был выде-

Буткалюк Ирина Львовна, научный сотрудник Отделения радионуклидных источников и препаратов, аспирант.

E-mail: orip@niiar.ru

Буткалюк Павел Сергеевич, научный сотрудник Отделения радионуклидных источников и препаратов.

E-mail: orip@niiar.ru

Томилин Сергей Васильевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Радиохимического отделения.

E-mail: lukinykh@niiar.ru

лен из отходов, полученных при изготовлении опытных радиевых мишеней.

Содержание ^{226}Ra определяли методом гамма-спектрометрии с помощью гамма-спектрометра SBS на базе детектора ДГДК-150В по линии 186 кэВ. Содержание примесей определяли при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 2100 DV. Измерение рН растворов проводили при помощи иономера «Аквилон» И-500 и стеклянного электрода.

Прокаливание исходных реагентов проводили в тиглях из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, стали марки ст3, никелевом тигле с содержанием никеля не менее 99,99%, на подложках из никеля, тантала, циркония, серебра с содержанием основного металла не менее 99,99%. Нагревание производили на воздухе в трубчатых печах с внутренним стаканом из кварца, закрытых от попадания примесей кварцевым колпаком. Измерение температуры проводили при помощи термопары ХА с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

Полученные препараты, содержащие барий, анализировали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-7. Препарат радия анализировали фотометодом (камера Дебая РКУ-114М, медное излучение, Ni-фильтр) на рентгеновском аппарате ИРИС. При этом радиоактивные порошки перед измерениями запаивали в герметичные кварцевые капилляры с толщиной стенок ~ 20 мкм. При расчете рентгенограмм учитывали основные систематические погрешности на поглощение и усадку пленки. Расчет рентгенограмм (углов отражений, межплоскостных расстояний и параметр кристаллической решетки), полученных фотометодом, рассчитывали с помощью измерительного комплекса ПИКАР [4, 5].

Фазовый состав анализировали с использованием базы дифракционных данных PDF [6].

Взаимодействие препаратов бария с образцами металлов

В качестве имитатора радия использовали барий. Использовали нитрат и карбонат бария. На пластинки круглой формы диаметром 24 мм из различных металлов и сплавов (нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, сталь ст3, серебро, цирконий, тантал, никель) наносили растворы нитрата или трихлорацетата бария. Раствор переносили на пластины по каплям, упаривая на электроплитке. Затем полученный образец помещали в кварцевый стакан и прокаливали в печи в течение 6 часов при температуре 800°C . Все полученные образцы анализировали методом рентгенофазового анализа.

Взаимодействие препаратов радия с образцами металлов

Препарат ^{226}Ra очищали методом катионообменной хроматографии с использованием АГ50х8. Сорбцию проводили из раствора ЭДТА концентрации 0,02 моль/л в ацетатно-аммиачном буферном растворе рН 4,5. Для элюирования примесей через колонку последовательно пропускали растворы ЭДТА с концентрацией 0,01 моль/л с рН 8,8, дист. воду, 0,1 М HNO_3 , затем 0,4 М HNO_3 . Радий элюировали 8 М HNO_3 .

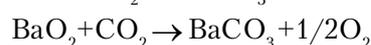
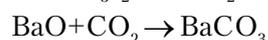
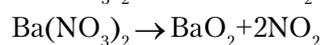
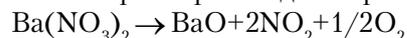
Раствор очищенного радия поделили на две порции, одну порцию внесли в тигель из нержавеющей стали, другую в тигель из никеля. Растворы упарили досуха и прокалили при 800°C в течение 8 ч. Полученные препараты анализировали методом рентгенофазового анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие препаратов бария с образцами металлов

Условия синтеза препаратов и результаты рентгенофазового анализа представлены в табл. 1.

В образцах 2 и 4 барий был идентифицирован в виде карбоната BaCO_3 . Образование карбоната бария из нитрата происходит по реакциям:



При прокаливании образцов на пластинах из циркония и тантала пластины покрылись шубой из соответствующих оксидов. Согласно экспериментальным данным нитрат бария реагирует со всеми материалами подложки, кроме тантала. На пластине из тантала барий был идентифицирован только в виде BaCO_3 . Но использование тиглей из тантала нетехнологично, так как при прокаливании происходит окисление тантала до оксида.

После прокаливании серебряной пластины по результатам РФА, была найдена только одна известная фаза – металлическое серебро. Помимо рефлексов, отвечающих металлическому серебру, на дифрактограмме присутствует множество рефлексов, соотнести которые с какими-либо фазами не удалось.

Взаимодействие препаратов радия с образцами металлов

Согласно гамма-спектрометрическому анализу препарат радия содержал 9 мг ^{226}Ra . Очищенный препарат $^{226}\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ проанализирова-

Таблица 1. Экспериментальные данные по взаимодействию препаратов бария с образцами металлов

Номер образца	Условия синтеза		Продукты реакции	Структура решётки
	Соль	Материал		
1	BaCO ₃	12X18H9	Fe ₂ O ₃	Тригональная
			BaCr ₂ O ₄	Орторомбическая
			BaCrO ₄	Орторомбическая
2	Ba(NO ₃) ₂	ст3	BaFeO _{3-x}	Гексагональная типа BaTiO ₃
			BaCO ₃	Орторомбическая типа KNO ₃
			BaO ₂ •CO ₂	-
3	Ba(NO ₃) ₂	12X18H9	BaCrO _{2,9}	Гексагональная
			BaO•Cr ₂ O ₃	-
			BaCr ₂ O ₄	Орторомбическая
			BaCrO ₄	Орторомбическая
4	Ba(NO ₃) ₂	Тантал	Тантал, кислород (дельта-фаза)	Гексагональная
			Ta ₂ O ₅	Орторомбическая
			BaCO ₃	Орторомбическая типа KNO ₃
5	Ba(NO ₃) ₂	Никель	NiO	Кубическая
			BaNiO ₃	Гексагональная
			Никель металлический	Кубическая
6	Ba(NO ₃) ₂	Цирконий	ZrO ₂	Моноклинная
			Zr _{0,94} O ₂	Тетрагональная
			BaZrO ₃	Кубическая типа CaTiO ₃
7	Ba(NO ₃) ₂	Серебро	Серебро металлическое	Кубическая
			Неизвестная фаза	

ли на содержание металлических примесей методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. Качественный и количественный состав примесей, содержащихся в очищенном препарате радия, представлено в табл. 2. Общее содержание металлических примесей не превышало 1 масс %.

Коэффициент очистки от бария, наиболее близкого по свойствам аналога радия, составил ~26.

На рис. 1 представлена штрих-рентгенограмма препарата, полученного прокаливанием нитрата радия в тигле из никеля.

Согласно результатам рентгеновской дифракции препарат, полученный прокаливанием

Таблица 2. Результаты атомно-эмиссионного анализа очищенного раствора ²²⁶Ra

Элемент	Содержание элемента, мг
Ba	0,004
Pb	0,032
Ca	<0,012
Na	<0,008
Al	0,008
Fe	<0,012
Mg	<0,012
Cr	<0,012

нитрата радия в никелевом тигле, содержит радий только в виде карбоната радия RaCO₃.

Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием нитрата радия в тигле из нержавеющей стали представлена на рис. 2.

Дифрактограмма показывает сложную дифракционную картину с большим количеством рефлексов. В целом фазовый состав образца идентифицировать однозначно не удалось. Тем не менее, имеется набор из 7 рефлексов, очень близкий к фазе типа MeTiO₃ перовскитной структуре. В остальном имеется определенная близость рефлексов (но не точное совпадение) к следующим фазам: NiCr₂O₄, MeO, NaFeO₂, MeNiO₃, Me₃(CrO₄)₂, Na₂O*Fe₂O₃*3TiO₂, MeFe_{0,24}Fe_{0,76}O_{2,88}, где Me, возможно, соответствует соединениям радия.

Согласно результатам рентгенофазового анализа образца, полученного прокаливанием нитрата радия в тигле из нержавеющей стали, можно утверждать о взаимодействии нитрата радия с материалом тигля с образованием соединения, имеющего перовскитную структуру типа RaTiO₃.

Результаты проведенных экспериментов хорошо согласуются с ранее полученными данными о том, что при прокаливании солей радия в металлических тиглях, радий склонен к образованию перовскитных соединений типа ABO₃.

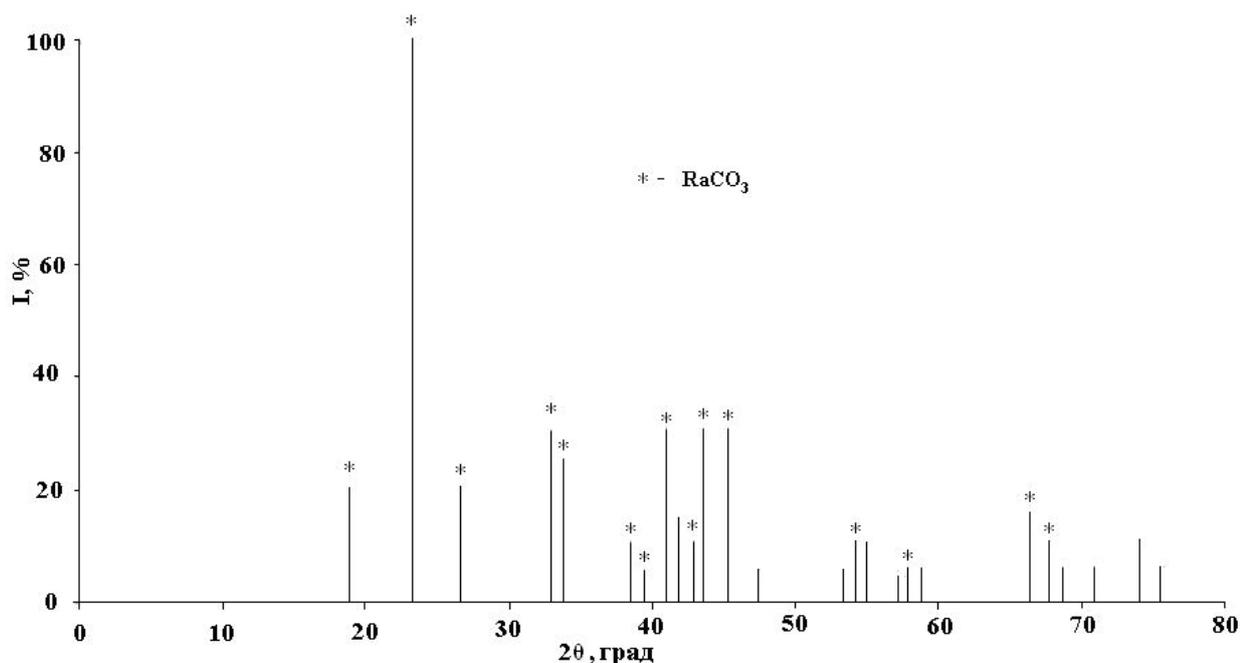


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма препарата, полученного прокаливанием нитрата радия в никелевом тигле

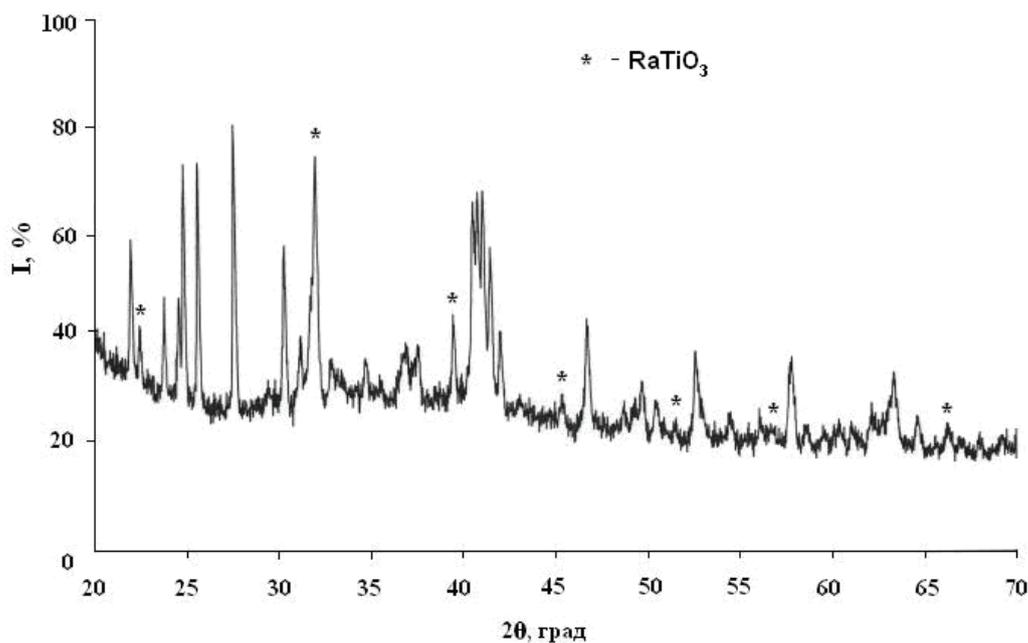


Рис. 2. Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием нитрата радия в тигле из нержавеющей стали

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно экспериментальным данным можно утверждать, что при прокаливании нитрата радия в тигле из нержавеющей стали, происходит взаимодействие нитрата радия с материалом тигля с образованием соединения, имеющего перовскитную структуру типа RaTiO_3 .

Результаты проведенных экспериментов хорошо согласуются с ранее полученными данны-

ми о том, что при прокаливании солей радия в металлических тиглях, радий склонен к образованию перовскитных соединений типа ABO_3 .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А., Баранов

- А.Ю., Буткалюк И.Л., Романов Е.Г., Курьянов В.Н., Казакова Е.В. Выходы продуктов активации при облучении радия-226 в высокопоточном реакторе СМ // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 4, С. 352–356.
2. Butkalyuk I.L., Kuznetsov R.A., Tomilin S.V., Butkalyuk P.S. Synthesis and X-ray examination of radium metaplumbate. Proceeding of the "International Conference on Nuclear and Radiochemistry", Italy, Como, 16-21 September 2012. P.62.
 3. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А., Томили Н.В. Синтез и рентгенографическое исследование пломбата радия // Радиохимия, 2013. Т. 55, № 1. С.19-22.
 4. Бутвин В.Н., Баранов А.Ю., Голушко В.В., Капшук И.И. Автоматизированный комплекс для измерения порошковых рентгенограмм. // Приборы и техника эксперимента. 1982. № 6. С. 208.
 5. Яковенко А.Г., Баранов А.Ю., Филитов А.Н. Модернизация измерительного комплекса порошковых рентгенограмм // Новые технологии для энергетики, промышленности и строительства. 2002. № 5. С. 77-85.
 6. PDF. International Centre for Diffraction. Data Siwarthmore. Pennsylvania. 1999.

EXAMINATION OF RADIUM COMPOUNDS INTERACTION WITH STRUCTURAL MATERIALS

© 2013 I.L. Butkalyuk¹, P.S. Butkalyuk², S.V. Tomilin²

¹Ulyanovsk State University

²JSC "SSC RIAR", Ulyanovsk Region, Dimitrovgrad-10

Through calcination of barium salts (as a simulant of radium) on metal substrates interaction of barium nitrate and barium carbonate with some structural materials was examined: steel grade St3, stainless steel 12X18H10T, tantalum, nickel, zirconium and silver. The experiments were performed again for nickel and stainless steel using milligram quantities of radium.

Key words: isotopes, alpha-emitters, mixed oxides, radium.

Irina Butkalyuk, Research Fellow, Radionuclide Sources and Radiochemicals Division, Graduate Student. E-mail: orip@niiar.ru
Pavel Butkalyuk, Research Fellow, Radionuclide Sources and Radiochemicals Division. E-mail: orip@niiar.ru
Sergey Tomilin, Ph.D., Leading Research Fellow, Radiochemical Division. E-mail: lukinykh@niiar.ru