

УДК 544.02

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА СПЛАВОВ Tc-RU  
РЕАКТОРНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ****Пичужкина Е.М., Рисованый В.Д., Гончаренко Ю.Д., Ротманов К.В.***ГНЦ НИИАР, Димитровград-10, e-mail: elenap173@mail.ru*

Представлены результаты получения и исследования соединений рутения с технецием-99. Исследование сплавобразования рутения с технецием проводится в рамках работ по изучению трансмутации технеция. В рамках работ по изучению трансмутации радиоактивного отхода Tc-99 исследованы структура и состав реакторной мишени из металлического технеция, а также сплавов Tc-Ru с различным содержанием рутения, которые были получены в результате облучения металлического Tc в высокопоточном реакторе SM-3 (Димитровград, Россия). Установлено, что все образцы сплавов имеют однородную структуру, характерную для твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов. Показано, что трансмутационный рутений накапливается в образцах неравномерно и максимальное его содержание наблюдается на поверхности образцов. При исследовании поверхности образцов сплавов различного состава установлено, что с повышением содержания рутения происходит увеличение хрупкости материала.

**Ключевые слова:** технеций, рутений, сплав, параметр кристаллической решетки, структура, состав

**INVESTIGATION OF STRUCTURE  
AND COMPOSITION OF Tc-RU REACTOR ALLOYS****Pichuzhkina E.M., Risovanyy V.D., Goncharenko Y.D., Rotmanov K.V.***SSC RIAR, Dimitrovgrad-10, e-mail: elenap173@mail.ru*

Presented are results of production and examination of ruthenium compounds with technetium-99. The study on the formation of ruthenium alloys with technetium is performed within the investigations of technetium transmutation. In the frame of work on study of transmutation of Tc-99 radioactive waste the structure and composition of the reactor target made of metallic technetium as well as Tc-Ru alloys with different content of ruthenium which were obtained as a result of irradiation of metallic Tc in the high-flux reactor SM-3 (Dimitrovgrad, Russia) were investigated. It has been established that all the alloy samples have homogeneous structure typical for solid solutions with complete solubility of the components. It is shown that transmutational ruthenium is accumulated inhomogeneously in the samples, and its maximal content is observed on the samples surface. When investigating the surface of samples made of different composition alloys it has been established that the material fragility increases with the growth of ruthenium content.

**Keywords:** technetium, ruthenium, alloy, parameter of crystal lattice, structure, composition

Долгоживущие радиоактивные изотопы технеция-99 ( $\beta$ -излучатель,  $T_{1/2} = 2,13 \cdot 10^5$  лет) накапливаются в топливе атомных электростанций и, обладая высокой миграционной способностью, представляют серьезную экологическую опасность. Перспективный способ утилизации технеция – трансмутация путем облучения нейтронами, в результате которой образуется нерадиоактивный рутений, что может решить проблему неблагоприятного воздействия технеция на биосферу [3, 4].

Мишень из металлического технеция подвергается трансмутации в ядерном реакторе под действием интенсивного потока нейтронов. При облучении в потоке нейтронов из технеция-99 в результате  $\beta$ -распада образуется рутений, который растворяется в матрице металлического технеция, образуя сплавы Tc-Ru с различной концентрацией рутения в зависимости от накопленной дозы. Для максимального обеспечения безопасности данной операции необходимо не только знание химического состава, но и физических свойств и характеристик мишени, а также их изменений под действием

облучения в реакторе. С целью получения такой информации в данной работе было проведено исследование структуры и состава мишени из металлического технеция, а также сплавов Tc-Ru с различным содержанием рутения, полученных в результате облучения в реакторе SM.

**Материалы и методы исследований**

Металлический технеций для исследований был получен из отходов от переработки облученного топлива. Порошок металлического технеция был проплавлен и прокатан в фольгу, затем из фольги вырезались образцы в виде дисков, которые в дальнейшем использовались в настоящей работе в качестве мишени для облучения в реакторе. Химическая чистота технеция составила 99,99%.

Облучение проводилось в нейтронной ловушке и в ближайшем к активной зоне канале отражателя реактора SM-3 [1]. Загруженные в реактор SM-3 образцы, помещенные в специально изготовленные облучательные устройства, представляли собой диски диаметром 6 мм и толщиной 0,3 мм. Мишени выгружались из реактора партиями при достижении расчётного выгорания. В результате облучения были получены образцы с содержанием рутения 19(2), 45(3) и 70(5)% (содержание рутения определено

спектрофотометрическим и эмиссионно-спектральным методами [2]).

Фазовый состав и кристаллическую структуру сплавов исследовали рентгеновским дифрактометрическим методом (дифрактометр ДРОН-3М) при комнатной температуре. Использовали отфильтрованное (Ni-фильтр) немонахроматизированное медное  $K_{\alpha}$ -излучение. Обработку рентгенограмм проводили с использованием специального программного комплекса [5].

Исследования микроструктуры и состава исходных образцов технеция и облученных образцов сплавов Tc-Ru проводили с использованием растрового сканирующего микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss SUPRA 55VP, оснащённого энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350, спектрометром с волновой дисперсией Inca Wave 500 и системой регистрации и анализа дифракции отраженных электронов HKL EBSD Premium. При проведении фрактографических исследований и определении элементного состава применяли ускоряющее напряжение 20 кВ. Точность определения содержания Ru и Tc в локальных точках и областях изучаемой поверхности составила 1% (с доверительной вероятностью 0,95).

### Результаты исследований и их обсуждение

Результаты рентгенографического фазового анализа [2] исследованных образцов обобщены в табл. 1.

Наиболее сильные и многочисленные рефлексы во всех облученных образцах дает ГПУ-фаза твердого раствора рутения в технеции, изоструктурная с ГПУ-фазой металлического Tc и обозначенная в табл. 3 как Tc-Ru.

Особенностью дифракционной картины этой фазы во всех образцах, начиная с необлученного Tc и заканчивая образцом Tc-70% Ru, является плохое разрешение  $K_{\alpha}$ -дублетов на больших углах отражения, что свидетельствует, по-видимому, о заметной дефектности кристаллической структуры этой фазы.

Другая особенность этой фазы заключается в текстурированности, т.е. в перераспределении интенсивности с усилением отражений типа 00 $l$ . Последнее обстоятельство является, видимо, следствием способа приготовления металлических дисков с использованием прокатки.

Все ГПУ-металлы характеризуются легким скольжением вдоль направлений, лежащих в плоскостях базиса [0001], и трудным скольжением вдоль оси «с». В металлах с ГПУ-решеткой преимущественно действующее базисное скольжение приводит к тому, что плоскости базиса [0001] выстраиваются параллельно плоскости прокатки.

Кроме фазы твердого раствора Tc-Ru во всех облученных образцах было обнаружено еще и 4–6 рефлексов неуставленной фазы ГПУ-типа (ГПУ, табл. 1), которая оказалась метастабильной (ее рефлексы исчезли после выдержки на воздухе).

Из рентгеновских данных с использованием закона Вегарда было определено содержание рутения в поверхностном (3–5 мкм) слое каждого облученного образца (табл. 2) [2].

Таблица 1

Результаты рентгенографического анализа сплавов Tc-Ru

Название образца	Фазовый состав	Число наблюдаемых рефлексов фазы	ПКР, нм	
			a	c
Tc	Tc	10	0,2740 (1)	0,4397 (1)
Tc-19% Ru	Tc-Ru	8	0,2730 (1)	0,4356 (1)
	ГПУ	5	0,2778 (14)	0,4508 (16)
Tc-45% Ru	Tc-Ru	10	0,2724 (1)	0,4330 (1)
	ГПУ	6	0,2784 (5)	0,4514 (5)
Tc-70% Ru	Tc-Ru	10	0,2716 (2)	0,4299 (1)
	ГПУ	4	0,2785 (1)	0,4509 (1)

Примечание. Здесь и далее будет употребляться название образцов, которое соответствует содержанию в них рутения, определенному спектрофотометрическим и эмиссионно-спектральным методами (без указания погрешности измерения); ПКР- параметры кристаллической решетки.

Как видно, эти значения несколько выше значений, полученных спектрофотометрическим и эмиссионно-спектральными методами (соответствуют названию образцов в табл. 2), особенно для образца Tc-19% Ru.

При определении содержания рутения этими методами облученные образцы предварительно полностью растворяли и затем проводили анализ раствора. Полученные таким образом значения содержания ру-

тения являются усредненными по объему образцов. В связи с этим было высказано предположение [2], что распределение рутения в образце неомогенно с максимальным содержанием на поверхности.

Это предположение подтвердилось при детальном исследовании распределения рутения по поперечному сечению диска образца Tc-45% Ru с использованием метода рентгеноструктурного микро-

анализа (РСМА), а также при послойном растворении образцов Тс-19% Ru и Тс-45% Ru [2].

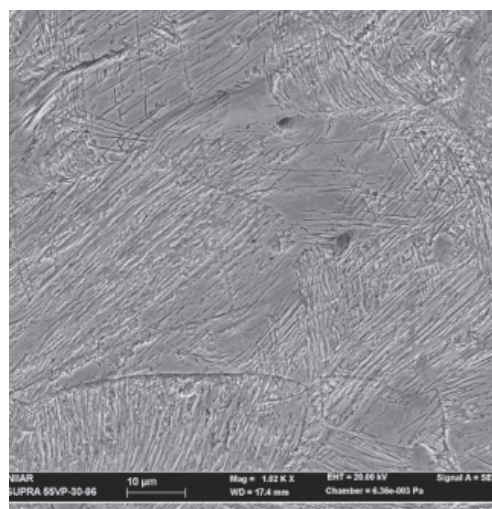
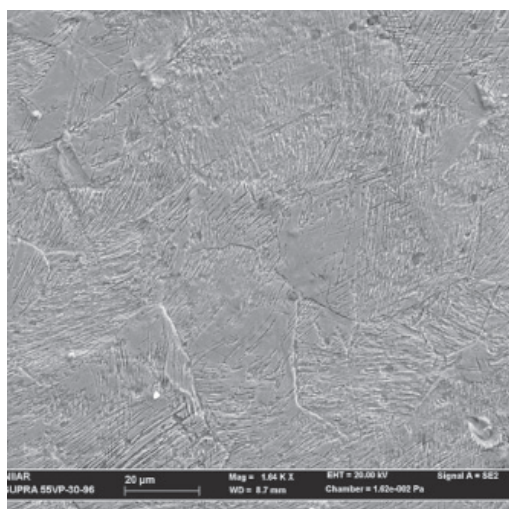
При исследованиях микроструктуры изучалась поверхность образцов как без

предварительной подготовки (рис. 1, 2, 3), так и после электрохимического травления в азотной кислоте (рис. 4, 5). Для сплава Тс-45% Ru была исследована также поверхность разрушения (скола) (рис. 6).

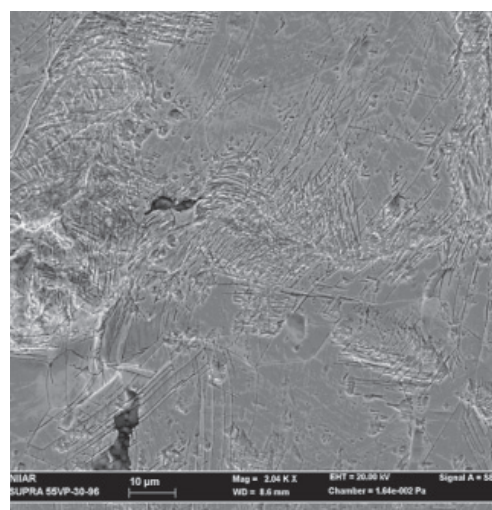
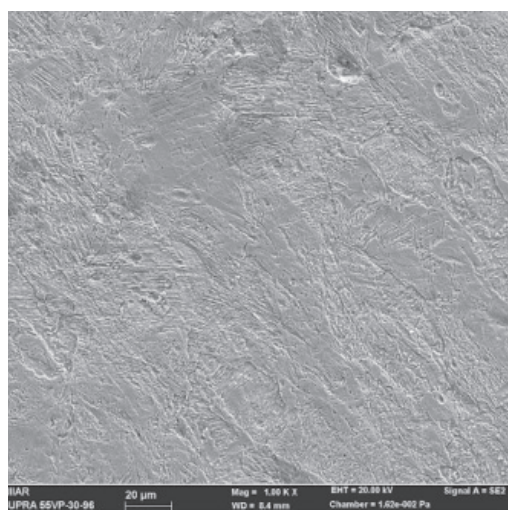
**Таблица 2**

Содержание рутения в поверхностном слое образцов Тс-Ru, определенное по параметрам кристаллической решетки «а» и «с»

Название образца	Содержание, %	
	а	с
Тс-19% Ru	34 (3)	27 (2)
Тс-45% Ru	50 (3)	45 (2)
Тс-70% Ru	72 (4)	75 (2)



*Рис. 1. Поверхность исходной мишени-диска из металлического технеция*



*Рис. 2. Поверхность сплава реакторного происхождения Тс-19% Ru*

Было установлено, что все образцы имеют однородную структуру, характерную для твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов.

Несмотря на отсутствие специальной подготовки поверхности образцов для ис-

следования, можно отметить, что поверхность образца из технеция (рис. 1) соответствует поверхности прочного материала после прокатки, т.е. на поверхности присутствуют следы дислокационного скольжения значительных по толщине блоков (порядка

1 мкм). По изменению ориентации сдвиговых полос можно оценить размер зёрен в этом образце и их форму. Размер зёрен –

примерно 40–50 мкм, а форма (в первом приближении, в направлении, перпендикулярном прокатке) – равноосная.

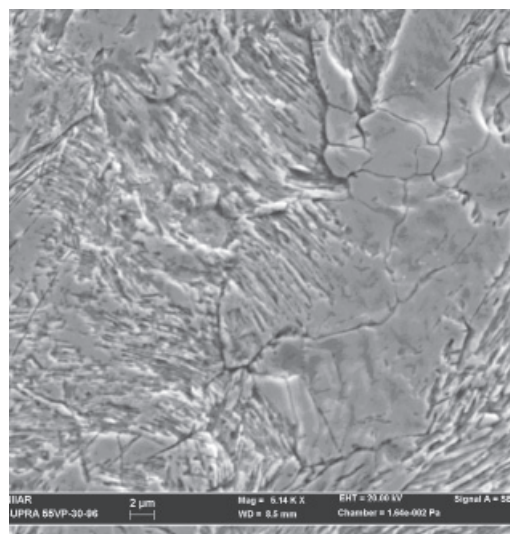
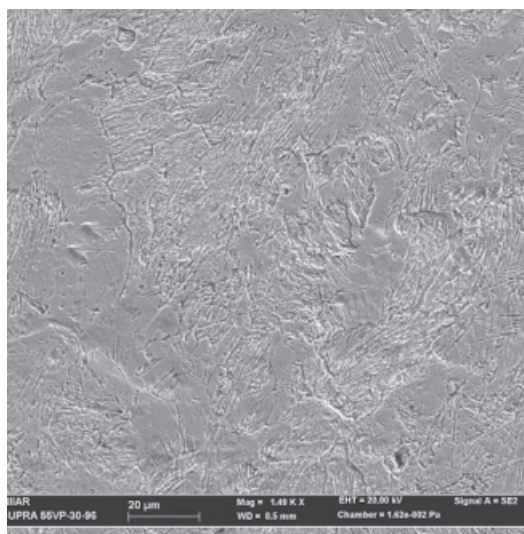


Рис. 3. Поверхность сплава реакторного происхождения Tc-70% Ru

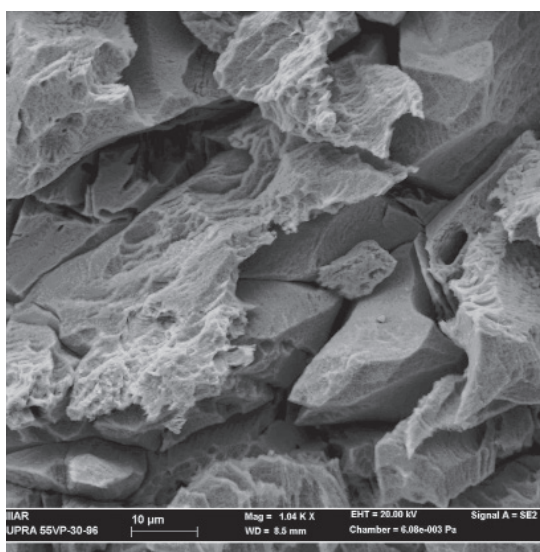


Рис. 4. Поверхность исходной мишени-диска из металлического технеция после электрохимического травления в азотной кислоте в течение 30 мин (видна не сплошная оксидная пленка)

При исследовании поверхности образцов сплавов реакторного происхождения Tc-19% Ru и Tc-70% Ru было установлено, что с повышением содержания рутения происходит увеличение хрупкости материала (рис. 2, 3, видны растрескивание и сколы), что вполне ожидаемо, поскольку металлический рутений – хрупкий материал. В то же время целостность образцов сохраняется и во время реакторного облучения, и после всех манипуляций с ними, и после

длительной (несколько лет) выдержки их на воздухе.

Размер кристаллических зёрен в образцах сплавов Tc-19% Ru и Tc-70% Ru находится в диапазоне 20–30 мкм, что примерно в два раза меньше чем у образца технеция. Такое отличие в размерах зёрен может быть связано с перекристаллизацией в процессе облучения при достижении достаточно высоких температур в облучательном устройстве.

Содержание технеция и рутения в образцах сплавов определялось методом РСМА с применением энергодисперсионного спектрометра Inca Energy 350. При этом была исследована неподготовленная поверхность для образцов Tc-19% Ru и Tc-70% Ru (рис. 2, 3), поверхность скола для образца Tc-45% Ru (рис. 6) и поверхность после снятия слоя материала на глубину примерно 0,06–0,1 мм для Tc-19% Ru и Tc-70% Ru (материал был снят путем чередования операций электрохимического растворения в азотной кислоте и шлифовки).

При этом было установлено, что технеций и рутений во всех случаях распределены по поверхности равномерно (разница в содержании данных элементов в разных точках и областях поверхности одного и того же образца не превышала 1%). Результаты исследования для образцов без предварительной подготовки поверхности приведены в табл. 3. Видно, что содержание Ru здесь в пределах ошибки измерения соответствует его содержанию, определенному из рентгеновских данных для поверхности (табл. 2).

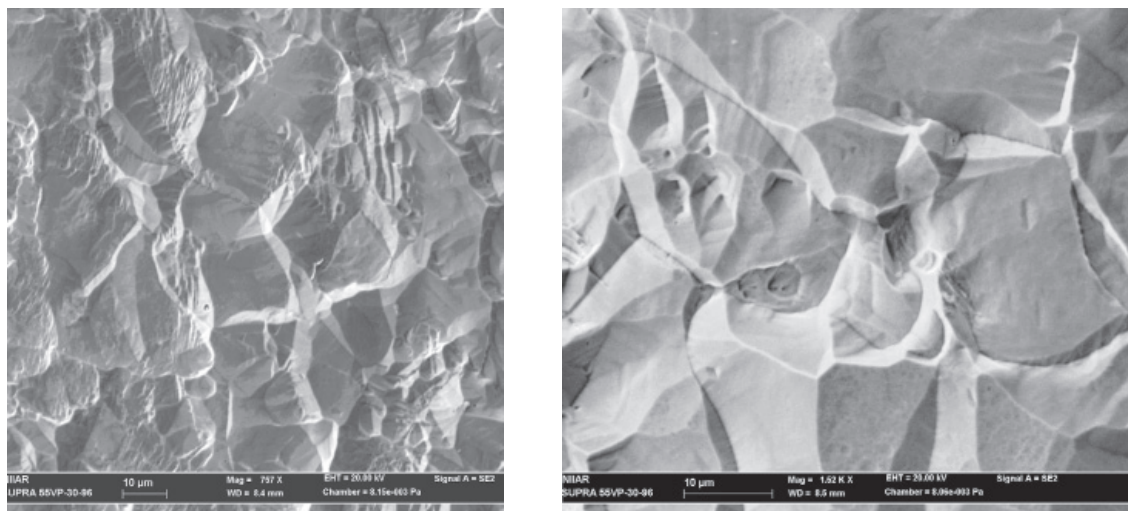


Рис. 5. Поверхность сплава Tc-19% Ru после электрохимического травления в азотной кислоте в течение 30 мин

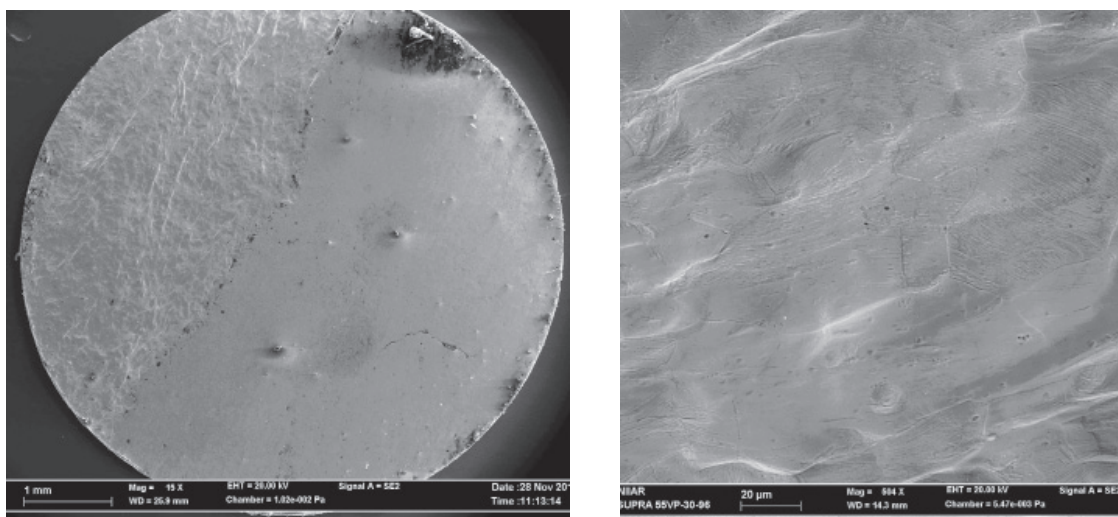


Рис. 6. Поверхность разрушения сплава Tc-45% Ru (скол вдоль поверхности на глубину около 0,1 мм)

Результаты исследования поверхности для образцов с удаленным верхним слоем приведены в табл. 4. Видно, что состав сплавов в данном случае близок к составу, полученному с применением эмиссионно-спектрального и спектрофотометрического анализа, т.е. к усредненному по объему составу (соответствует названию образцов).

Данные результаты являются еще одним доказательством того, что рутений при облучении металлического технеция в реакторе накапливается в образцах неравномерно, и максимальное его содержание наблюдается на поверхности образцов образующихся сплавов. Причем, как видно, этот эффект более выражен в сплавах с меньшим содержанием рутения (меньшей накопленной дозой).

**Таблица 3**  
Состав сплавов Tc-Ru на поверхности образцов

Название образца	Ru, %	Tc, %
Tc-9% Ru	27 (1)	73 (1)
Tc-70% Ru	74 (1)	26 (1)

**Таблица 4**  
Состав сплавов Tc-Ru на глубине 0,06–0,1 мм

Название образца	Ru, %	Tc, %
Tc-19% Ru	19 (1)	81 (1)
Tc-45% Ru	43 (1)	57 (1)
Tc-70% Ru	73 (1)	27 (1)

Структура поверхности и образца технеция, и образца Tc-19% Ru после электрохимического травления позволяет оценить размер зёрен и характер «травимости» материала в состоянии постановки на облучение и после облучения (рис. 4, 5). Поверхность образца из технеция претерпевает очень сильное зернограничное растравливание (рис. 4), при этом очень легко оценить размеры зерен в направлении, перпендикулярном поверхности прокатки. Как было оценено и до травления, размеры зерен находятся в диапазоне 40–50 мкм. Зернограничное растравливание, по-видимому, связано с большей плотностью дислокаций на границах зёрен.

Травление образца сплава Tc-19% Ru позволило лучше выявить его структуру (рис. 5). Размер кристаллических зёрен в этом образце находится в диапазоне 20–30 мкм, что совпадает с оценкой размера до травления образца. Поверхность образца сплава имеет значительно меньшее растравливание по границам зёрен, чем поверхность образца из технеция, т.е. плотность дислокаций вблизи границ не столь большая, как в исходном образце, и травление идёт с меньшей скоростью и более равномерно.

Представляет интерес и исследование структуры поверхности скола на образце сплава с 45% рутения (рис. 6). Прежде всего, собственно структура скола свидетельствует об очень хрупком состоянии материала. На поверхности скола можно отметить

небольшое количество пор размером около 1 мкм, расположенных в теле зёрен (пористость не более 0,3%). По-видимому, эти поры присутствовали в материале в состоянии до облучения. При большем увеличении удалось исследовать субструктуру данного материала (рис. 7). Она оказалась однородной со следами деформации – полосами (линиями) сдвига в отдельных зернах, в которых плоскости легчайшего сдвига ближе к направлению максимальных касательных напряжений. Данный эффект является, по всей видимости, следствием изготовления образцов с использованием прокатки, в результате которой образовалась текстура материала.

Выделений вторых фаз внутри и на границах зерен не обнаружено ни в одном из сплавов.

Для исследования растворения облученных образцов металлического технеция с целью выделения из них продукта трансмутации – рутения – важна информация о том, как распределен рутений внутри зерна сплава. Использование РЭМ сверхвысокого разрешения Zeiss SUPRA 55VP позволило получить эту информацию. При исследовании поверхности разрушения образца сплава Tc-45% Ru было проведено сканирование по сечению зерна от одного края до другого (рис. 8), при котором определялся элементный состав в локальных точках. Видно, что трансмутационный рутений распределен внутри зерна сплава равномерно.

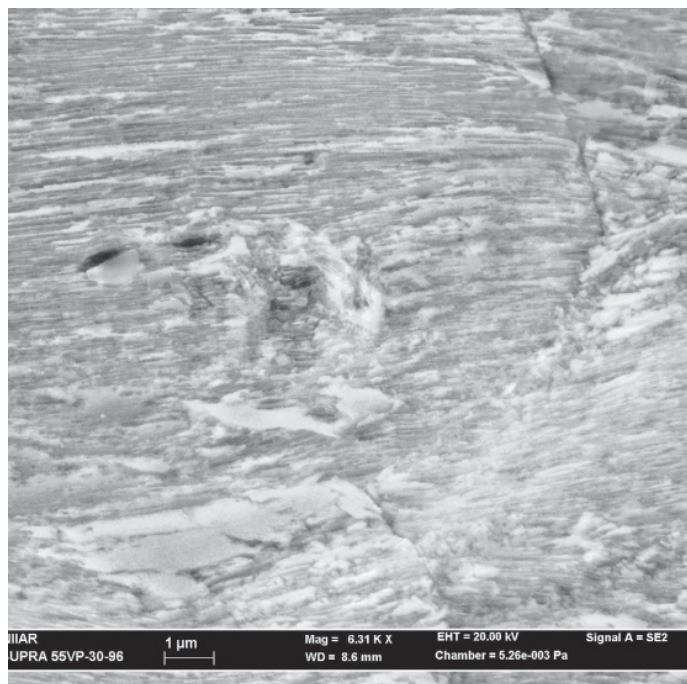


Рис. 7. Фрагмент микроструктуры поверхности разрушения сплава Tc-45% Ru

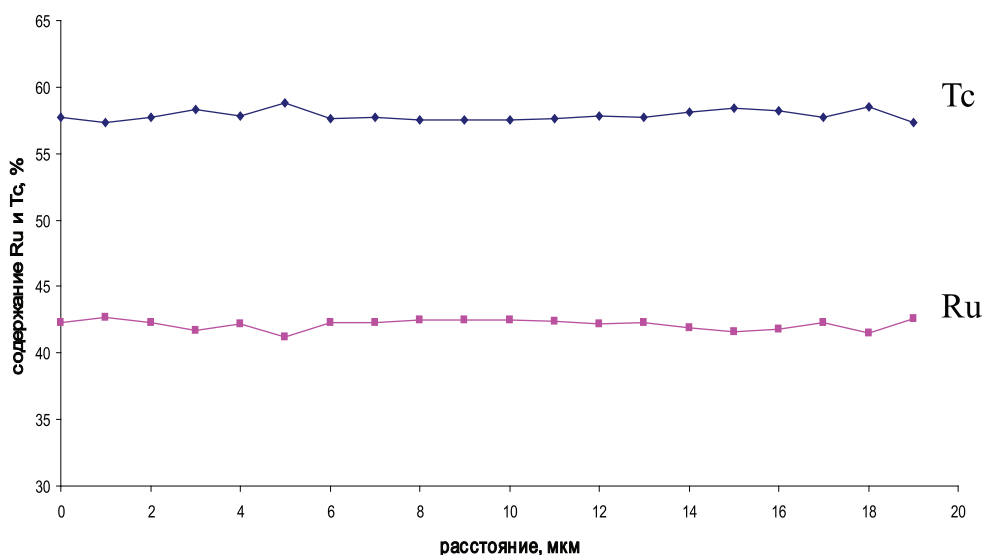
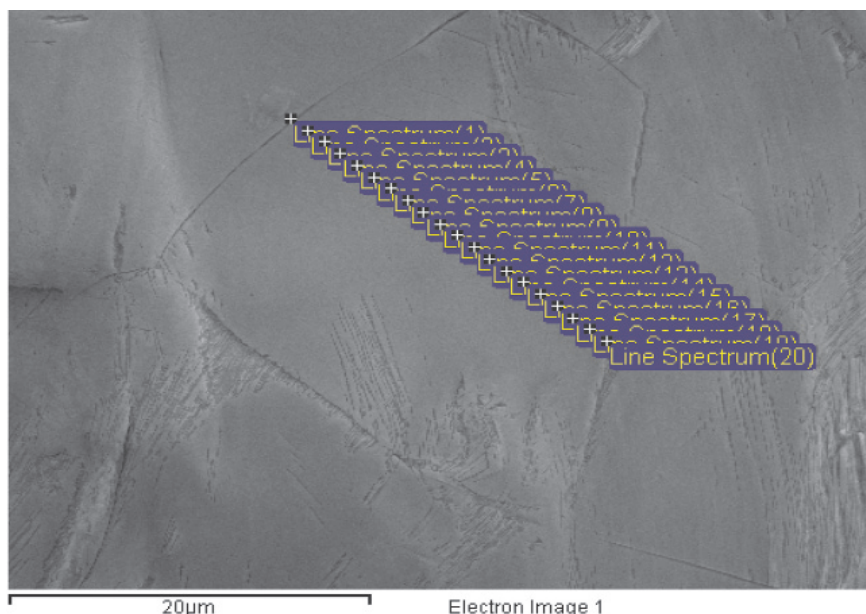


Рис. 8. Маршрут сканирования (а) и распределение элементов (б) по сечению зерна образца сплава Tc-45% Ru.

### Заключение

Проведено исследование структуры и состава образцов из металлического технеция, а также сплавов Tc-Ru с различным содержанием рутения, полученных в результате облучения в реакторе СМ.

Установлено, что все образцы сплавов имеют однородную структуру, характерную для твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов. Выделений вторых фаз внутри и на границах зерен твердого раствора Tc-Ru не обнаружено. При исследовании поверхности образцов сплавов реакторного происхождения Tc-19% Ru и Tc-70% Ru было уста-

новлено, что с повышением содержания рутения происходит увеличение хрупкости материала. Установлено, что трансмутационный рутений распределен внутри зерна сплава Tc-Ru равномерно.

С использованием различных методов исследования состава установлено, что рутений при облучении металлического технеция в реакторе накапливается в образцах неравномерно, и максимальное его содержание наблюдается на поверхности образцов образующихся сплавов. Причем этот эффект более выражен в сплавах с меньшим содержанием рутения (меньшей накопленной дозой).

## Список литературы

1. Тарасов В.А., Романов Е.Г., Топоров Ю.Г. и др. Трансмутация  $^{99}\text{Tc}$  и получение искусственного стабильного рутения. I. Трансмутация металлического  $^{99}\text{Tc}$  в высокопоточном реакторе СМ // Радиохимия. – 2007. – т.49, № 3. – С. 255–257.

2. Томилин С.В., Радченко В.М., Пичужкина Е.М. и др. Трансмутация  $\text{Tc-99}$  и получение искусственного стабильного рутения. II. Исследование сплавов  $\text{Tc-Ru}$ , полученных при облучении металлического технеция // Радиохимия. – 2007. – т. 49, № 6. – С. 546–550.

3. Golfier H., Bergeron J., Lenain R. Parametrical Analysis of  $^{99}\text{Tc}$  and  $^{129}\text{I}$  Transmutation in Reactor // Proceed. Intern. Conference GLOBAL-99 Aug.-Sept. 1999. Show King Resort, Jackson Hole, Wyoming.

4. Kozar A.A., Silin V.I. and Peretroukhine V.F. Development of some techniques for immobilisation and transmutation of long-lived neptunium and technetium. // The 3-d Finnish – Russian Symposium on Radiochemistry. – Helsinki. Finland, Oct. 1993. Proceedings. – P. 133–144.

5. X-Ray Diffraction Data Cards. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). – Philadelphia, 1999.

## References

1. Tarasov V.A., Romanov E.G., Toporov Ju.G. i dr. Transmutacija  $^{99}\text{Tc}$  i poluchenie iskusstvennogo stabil'nogo rutenija. I. Transmutacija metallicheskogo  $^{99}\text{Tc}$  v vysokopotochnom reaktore SM // Radiohimija, 2007, t.49, no. 3, pp. 255–257.

2. Tomilin S.V., Radchenko V.M., Pichuzhkina E.M. i dr. Transmutacija  $\text{Tc-99}$  i poluchenie iskusstvennogo stabil'nogo rutenija. II. Issledovanie splavov  $\text{Tc-Ru}$ , poluchennyh pri obluchenii metallicheskogo tehnecija // Radiohimija, 2007, t. 49, no. 6, pp. 546–550.

3. Golfier H., Bergeron J., Lenain R. Parametrical Analysis of  $^{99}\text{Tc}$  and  $^{129}\text{I}$  Transmutation in Reactor // Proceed. Intern. Conference GLOBAL-99 Aug.-Sept. 1999. Show King Resort, Jackson Hole, Wyoming.

4. Kozar A.A., Silin V.I. and Peretroukhine V.F. Development of some techniques for immobilisation and transmutation of long-lived neptunium and technetium // The 3-d Finnish – Russian Symposium on Radiochemistry. Helsinki. Finland, Oct. 1993. Proceedings, pp. 133–144.

5. X-Ray Diffraction Data Cards. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). Philadelphia. 1999.

## Рецензенты:

Клочков Е.П., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, ГНЦ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград-10;

Косенков В.М., д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник, ГНЦ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград-10.

Работа поступила в редакцию 26.08.2014.