

Материал для источника гамма-излучения на основе селенида ванадия

**Б. М. Фрейдин, Ю. В. Кузьмич, И. Г. Колесникова, Л. А. Майоров,
С. И. Ворончук, В. Г. Коротков, В. Т. Калинин, С. Г. Хаютин**

Исследованы возможности получения двойных сплавов с номинальными составами VSe и VSe_2 методом механического легирования при разных временах обработки. Рентгеновские дифрактограммы показали, что с увеличением продолжительности обработки формируются соответствующие фазы селенидов ванадия. В конечных продуктах присутствуют избыточные количества исходных компонентов: селена и ванадия. Методами рентгенодифракционного анализа (РДА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) проведен анализ структурных превращений в смесях при различном времени обработки.

Ключевые слова: ванадий, селен, селенид ванадия, дифрактометрия рентгеновских лучей, дифференциальная сканирующая калориметрия.

The possibilities of obtaining of binary VSe , VSe_2 alloys by mechanical alloying method under different treatment time were studied. It is shown by X-ray diffraction that increase of treatment time leads to appropriate phase formation. Analysis of mix structure transformations under different processing time by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DCS) was made.

Keywords: vanadium, selenium, vanadium selenide, X-ray diffractometry, differential scanning calorimetry.

Введение

Сплавы на основе селена очень важны для современного материаловедения с технологической и научной точек зрения из-за своих физических и химических особенностей. Известно [1], что ^{75}Se в качестве источника γ -излучения с низкой энергией находит широкое применение: в дефектоскопии — при неразрушающем контроле изделий из различного рода материалов; в медицине — при диагностике и терапии злокачественных опухолей; в биологических исследованиях, где осуществляется замена изотопного источника излучения ^{35}S на ^{75}Se .

Конструкция источника γ -излучения для дефектоскопии изделий, применяемых в атомной промышленности, предусматривает помещение порошка (гранул) Se (используется ^{75}Se) в герметичный ванадиевый контейнер. В процессе эксплуатации при повышенной температуре происходит реакционная диффузия компонентов источника с образо-

ванием жидкой фазы и химических соединений с относительно низкой температурой плавления. Селен плавится при $217^\circ C$. При контакте селена с ванадием образуются легкоплавкая эвтектика и относительно тугоплавкие интерметаллиды VSe , V_2Se_3 , VSe_2 , имеющие кристаллические решетки с низкой симметрией и, соответственно, малой плотностью и относительно большим атомным объемом. Образование жидкой фазы и продуктов реакционной диффузии приводит к деформации источника и изменению его физических параметров, в результате чего происходит искажение сигнала дефектоскопии и разрушение источника.

Избежать этого эффекта можно, если подавить взаимную диффузию и образование жидкой фазы, заранее переведя селен в состояние тугоплавкого химического соединения, например, фазу VSe_2 с температурой плавления около $1000^\circ C$. В этом случае можно ожидать резкого замедления диффузии между материалами селенсодержащей активной “начинки”

источника и его ванадиевой оболочки. При этом полностью исключается образование жидкой фазы в процессе диффузии (то есть в процессе эксплуатации).

Один из известных в настоящее время методов получения селенидов ванадия представлен в [2] — это трудоемкий и продолжительный процесс. Образцы изготавливали прямым синтезом из исходных компонентов в тиглях из оксида алюминия. Сплавы закаливали в воде после отжига при температурах 1000°C и 750°C.

Существуют и другие методы синтеза селенидов ванадия [3 – 6], однако все они очень трудоемки и технологически сложны.

Цель работы — разработка металлургической технологии получения интерметаллидов VSe и VSe₂ с заданным отклонением от стехиометрии, обеспечивающей стабильность формы и размеров датчика и его физических параметров в течение всего срока службы источника. Проведение анализа полученных соединений VSe и VSe₂ методами РДА и ДСК.

Технология основана на термомеханической обработке смеси порошков ванадия и селена с получением наноразмерного порошка селенида ванадия. Получение практически чистых VSe и VSe₂ подтверждено методами РДА и ДСК.

Экспериментальная процедура

Для исследования использованы порошки ванадия и селена (99,9 масс. %) взятые в стехиометрическом соответствии с формулами VSe или VSe₂. Смесь подвергали интенсивному энергетическому воздействию в планетарной мельнице Pulverisette-7, продолжительностью от 25 до 200 ч, в ходе этой обработки в материал подведена энергия в количестве 0,5 – 5 кДж/г. Отбор проб проводили через 25, 50, 100, 200 ч в процессе обработки. Часть продукта после 200 ч обработки подвергли отжигу в атмосфере аргона при 800°C в течение 1 ч, были отобраны пробы для анализа. Дифрактограммы (XRD) были записаны на дифрактометре ДРФ 2.2, либо ДРОН 2 (с излучение CuK_α, λ = 0,154178 нм). ДСК проводили на Netzsch STA 409 PC/PG, образцы после 200 ч обработки при 30 – 1000°C, в токе аргона, со скоростью нагрева 10 град./мин.

Результаты и обсуждение

Дифрактометрия образцов

На рис. 1 приведена дифрактограмма смеси состава, соответствующего формуле VSe, после

обработки в течение заданного временного периода, кроме того сняты дифрактограммы исходных компонентов и продукта после 200 ч обработки и последующего отжига при 800°C. Дифрактограмма после 25 ч обработки имеет пики, идентифицируемые с V и V_{1,13}Se₂, в то время как, пики связанные с кристаллическим селеном, полностью исчезли, что указывает на полный переход кристаллического селена в аморфное состояние. Подобное превращение известно по [7], связанной с интенсивной обработкой чистого тригонального селена, в которой обнаружена трансформация кристаллической фазы до аморфного состояния в течение нескольких часов обработки. В нашем случае аморфизация селена произошла “внутри” 25-ти часового периода обработки, а к исходу этого временного промежутка начинается образование фазы V_{1,13}Se₂ из компонентов, находящихся в аморфном состоянии, с после-

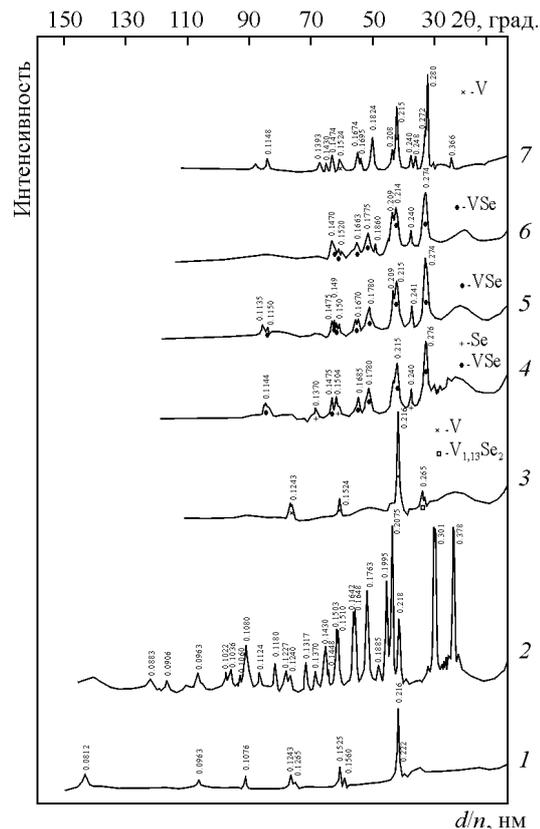


Рис. 1. Дифрактограммы исходных компонентов: 1 – ванадий; 2 – селен; продуктов обработки в зависимости от продолжительности энергетического воздействия: 3 – после 25 ч; 4 – после 50 ч; 5 – после 100 ч; 6 – после 200 ч, а также 7 – дифрактограмма отожженного при 800°C продукта. Начальное соотношение исходных компонентов – 50 ат.% V – 50 ат.% Se.

дующим переходом в ультрадисперсное кристаллическое состояние. С увеличением продолжительности обработки происходит заметное изменение фазового состава продуктов, исчезает свободный ванадий, и в конечном итоге образуется соединение соответствующее составу VSe. Однако после 50-ти часовой обработки появляются пики, которые можно приписать кристаллическому селену. Эти пики исчезают при дальнейшей обработке. Ко времени обработки 100 и более часов наступает динамическое равновесие, дифрактограммы после 100 и 200 ч имеют идентичный вид, что можно принять как характеристику завершения процесса образования конечного продукта — VSe.

Последующий отжиг продукта, полученного в результате 200 ч обработки, в аргоновой среде при температуре 800°C позволил получить соединение, набор пиков на дифрактограмме которого несколько отличается от имеющегося в базе данных для VSe.

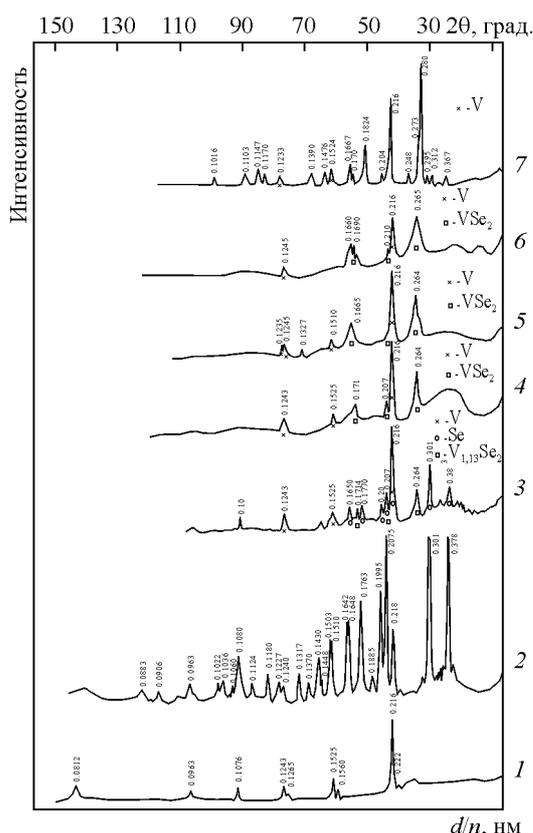


Рис. 2. Дифрактограммы исходных компонентов: 1 – ванадий; 2 – селен; продуктов обработки в зависимости от продолжительности энергетического воздействия: 3 – после 25 ч; 4 – после 50 ч; 5 – после 100 ч; 6 – после 200 ч, а также 7 – дифрактограмма продукта после отжига при 800°C. Начальное соотношение исходных компонентов – 33 ат.% V – 66 ат.% Se.

Дифрактограммы продуктов обработки смеси исходных компонентов с заданным отношением 33 ат.% V – 66 ат.% Se приведены на рис. 2. Продолжительность обработки в этой серии экспериментов была 25, 50, 100 и 200 ч. Также был проведен отжиг при 800°C продукта после 200 ч обработки. После 25 ч обработки появляются пики, характерные для фазы $V_{1,13}Se_2$ и свободных ванадия и селена. Как и в первом случае (рис. 1) образование фазы $V_{1,13}Se_2$ проходит из рентгеноаморфного состояния исходных ванадия и селена, которые по мере обработки претерпевают трансформацию в ультрадисперсное состояние, что отражается в появлении на дифрактограмме пиков, характерных для них, но со слабой интенсивностью. Дальнейшая обработка приводит к динамическому равновесию, при котором образуется фаза VSe₂ и одновременно присутствуют небольшие остаточные количества ванадия, что отражается на виде дифрактограмм. Все дифрактограммы, снятые после 50, 100 и 200 ч обработки, имеют сравнительно схожий вид, то есть состав фаз не изменяется. Последующий отжиг продукта, полученного в результате 200 ч в аргоновой среде при температуре 800°C так же, как и в первом случае позволил получить соединение, набор пиков на дифрактограмме которого несколько отличается от имеющегося в базе данных VSe₂.

В обоих случаях, по данным химического анализа, образуются продукты, содержащие соответствующее количество ванадия и селена, однако идентификация фазового состава требует дальнейших исследований.

Термические измерения

На рис. 3 и 4 показаны результаты термического анализа образцов двух исследуемых смесей после 200 ч обработки. Скорость нагрева 10 град./мин, температурный интервал исследований 30 – 1000°C.

Кривые термогравиметрического (ТГ) анализа и ДТА (рис. 3) позволили определить температурную устойчивость продукта, полученного из смеси компонентов 50 ат.% V – 50 ат.% Se: до температуры приблизительно 500°C не происходит заметной убыли массы, а от 500°C до 830°C теряется ~30% массы. Принимая во внимание результаты химического анализа и данные дифрактометрии, можно предположить, что в данном случае наблюдается разложение соединения и сублимация освободившегося селена. На это косвенно указывает присутствие пиков ванадия на дифрактограммах. Эндозэффект в области 200°C связан с плавлением свободного селена, а в области 360 – 390°C —

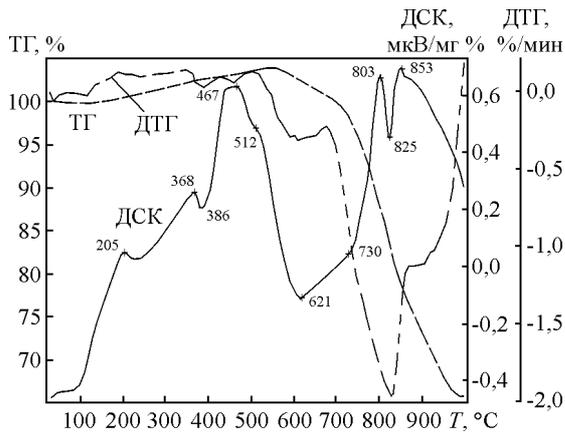


Рис. 3. Термограммы продукта после 200 часов обработки смеси, начальное соотношение исходных компонентов — 50 ат.% V — 50 ат.% Se.

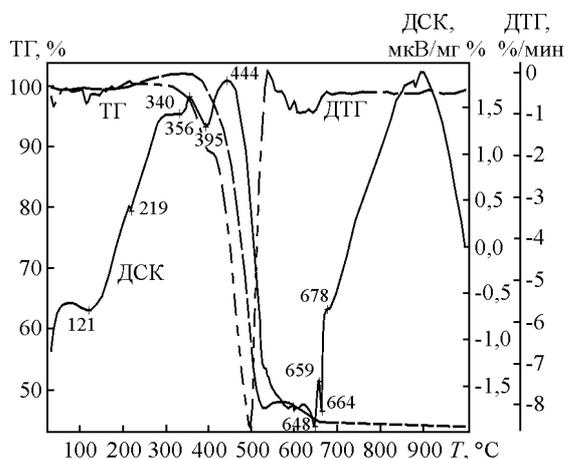


Рис. 4. Термограммы продукта после 200 ч обработки смеси, начальное соотношение исходных компонентов — 33 ат.% V — 66 ат.% Se.

определяется структурной трансформацией ультрадисперсной фазы, в диапазоне 500–850°C — связан с убылью массы. После 950°C продукт достигает состояния полной массовой устойчивости и вероятно может быть соотнесен с продуктом после отжига 1 ч, соответствующая дифрактограмма не была нами идентифицирована по фазовому составу.

Из ТГ и ДТА (рис. 4) смеси компонентов 33 ат.% V — 66 ат.% Se определяли температурную устойчивость продукта; до температуры ~350°C не происходит заметной убыли массы, затем теряется ~55% массы. Начиная с температуры 550°C потеря массы замедляется и стабилизируется. Эндозффекты в интервале от 350°C до 700°C связаны с происходящей убылью массы в результате вероятного разложения продукта. К моменту достижения 800°C все изменения массы образца прекращаются (ДТГ — 650°C). Дифрактограмма снятая с образца после отжига,

обработанной в течение 200 ч смеси, полностью соответствует продукту и его термическим превращениям в интервале 650 – 1000°C. Небольшой эндозффект в области 120°C в соответствии с [8] можно соотнести с кристаллизацией аморфного селена в тригональное состояние, а пик в области 220°C — плавлением тригонального селена.

Выводы

Изучена возможность получения соединений с номинальным составом VSe и VSe₂ в зависимости от продолжительности механического легирования.

1. На первом этапе обработки (в течение 25 ч) исходные компоненты претерпевают превращение с образованием рентгеноаморфной фазы и из этого фазового состояния происходит образование промежуточной фазы V_{1,13}Se₂.

2. Продолжение механического легирования на временном отрезке 25 – 50 ч приводит к постепенной трансформации фазы V_{1,13}Se₂ в VSe или VSe₂, соответственно. Заметного изменения фазового состава при 50 – 100 ч обработки не наблюдается. В некоторых образцах после 50 – 200 ч обработки присутствуют следы исходных компонентов (ванадий, селен).

3. Термоанализ продуктов обработки 200 ч позволил провести оценку температурного интервала устойчивости продуктов. РДА подтверждает предположение об аморфном фазовом состоянии обрабатываемой смеси в период от 0 до 25 ч.

4. Проведение отжига продуктов термомеханической обработки при температурах выше 500°C дает возможность получить устойчивый до 1000°C продукт, пригодный для использования в датчиках дефектоскопии.

Литература

1. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Se (Erganzungsband A1). Berlin Heidelberg, Springer Verlag, 1979, p. 278.
2. Rost E., Gjertsen L. On the vanadium selenides. Z. Anorg. All. Chem., 1964, Bd. 328, № 5 – 6, s. 299 – 308.
3. Янаки А.А., Семенов-Кобзарь А.А., Оболончик В.А. и др. Способ получения диселенидов переходных металлов IV – VII групп периодической системы. А.с. 835059 СССР, МКИ³ C01B 19/00. НП.
4. Сафонов В.П., Анфимов Ю.А., Никокошева В.С. Способ получения диселенидов вольфрама и молибдена. А.с. 826667 СССР, МКИ³ C01B 19/04. НП.
5. Oosawa Yoshinao, Goto Yoshito. Multicomponent metal chalcogenide. Pat. 2-149406 JP, Int. Cl⁵ 17/20, 19/04, Опубл. 08.06.1990

6. Todd L.S., Kaiser R.H., Hilburger D.R. Method for producing metal sulfide and the product produced therefrom. Pat. 4676970 US, Int. Cl⁴ C01G 45/00; 9/08, Оубл. 30.06.1987.
7. de Lima J.C., et al. Structural study of the Zn-Se system by ball milling technique. Nanostruct. Mater., 1999, v. 11, no. 1, p. 51 – 57.
8. Campos C.E.M., et al. Structural studies of iron selenides prepared by mechanical alloying. Solid State Commun., 2002, v. 123, p. 179 – 184.

Статья поступила в редакцию 19.04.2011 г.

Фрейдин Борис Михайлович — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области порошковой металлургии. E-mail: freydin@chemy.kolasc.net.ru.

Кузьмич Юрий Васильевич — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии.

Колесникова Ирина Григорьевна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии.

Майоров Леонид Александрович — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), младший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии.

Хаятин Сергей Германович — ФГУП “САЛЮТ” (г. Москва), доктор технических наук, руководитель группы. Специалист в области материаловедения.

Ворончук Сергей Иванович — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), ведущий технолог. Специалист в области порошковой металлургии.

Коротков Владимир Геннадиевич — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), ведущий технолог. Специалист в области порошковой металлургии.

Калинников Владимир Трофимович — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Мурманская обл.), академик РАН, профессор. Специалист в области химии и материаловедения.