

УДК 546.798.24:546.74:546.73:546.72

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК СОЕДИНЕНИЙ КЮРИЯ С НИКЕЛЕМ, КОБАЛЬТОМ И ЖЕЛЕЗОМ

© 2020 г. [В. М. Радченко]¹, М. А. Рябинин¹, Т. А. Чернакова^{1,*}

¹ Научно-исследовательский институт атомных реакторов, Димитровград, Россия

*e-mail: taticher@mail.ru

Поступила в редакцию 25.09.2019 г.

После доработки 07.10.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Представлены результаты синтеза и рентгенографического исследования микрообразцов соединений кюрия-244 с кобальтом и железом, полученных методом высокотемпературной конденсации паров металлического кюрия на соответствующие подложки. В системе Cm–Co обнаружены интерметаллиды: $\text{Co}_{17}\text{Cm}_2$ (гексагональная решетка пространственной группы $P6_3/mcm$), Co_5Cm (гексагональная решетка пространственной группы $P6/mmm$) и Co_2Cm (кубическая решетка пространственной группы $Fd3m$). В системе Cm–Fe обнаружены два интерметаллических соединения: $\text{Fe}_{17}\text{Cm}_2$ (гексагональная кристаллическая решетка пространственной группы $P6_3/mcm$) и Fe_2Cm (кубическая решетка пространственной группы $Fd3m$). Приведено сравнение полученных интерметаллических соединений в системах Cm–Co и Cm–Fe с результатом исследования взаимодействия Cm-244 с никелем.

Ключевые слова: кюрий-244, высокотемпературная конденсация паров, интерметаллиды, кобальт, никель

DOI: 10.1134/S2304487X19060105

ВВЕДЕНИЕ

Металлы трансплутониевых элементов (ТПЭ) и их сплавы используют для изготовления источников ионизирующих излучений, применяемых в различных областях промышленности, медицине и научных исследованиях. Чаще всего для изготовления источников использовали оксиды металлов [1–5]. Однако существующие при этом ограничения потребовали применения иных соединений, более стойких в различных условиях и более технологичных в процессе изготовления. В частности, были рассмотрены сплавы ТПЭ с наиболее доступными металлами — кобальтом, железом и никелем.

Физические и химические свойства элементов восьмой группы Периодической системы, а именно элементы первой триады: железо, кобальт и никель очень сходны между собой и в тоже время сильно отличаются от элементов других триад (рутений, родий, палладий и осмий, иридий, платина) [6]. Ожидалось, что подобное сходство проявится и в интерметаллических соединениях ТПЭ с железом, кобальтом и никелем. Кроме того, изучение кристаллических структур бинарных соединений ТПЭ с переходными (3d) элементами, обладающими, в частности, ферромагнитными свойствами, важно для более глубо-

кого понимания закономерностей строения и изменения свойств актинидных элементов.

В АО “ГНЦ НИИАР” для изготовления источников различного типа и назначения на основе ТПЭ разработан и реализован метод высокотемпературной конденсации паров на подложки из различных материалов [7, 8]. Данный процесс состоит из двух стадий: восстановление оксида и вакуумная перегонка полученного металла. Обе стадии проводят не только в высоком вакууме, но и при высокой температуре (вплоть до 2000°C), что обеспечивает достаточную скорость испарения трансплутониевого металла. Аппараты, в которых происходит этот процесс, изготавливают в основном из тантала, сочетающего в себе высокую жаропрочность, химическую инертность и очень низкую упругость паров с удовлетворительными технологическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом высокотемпературной вакуумной конденсации паров металлического кюрия-244 на соответствующие плоские подложки получены первые микрообразцы. Исходный препарат кюрия содержал ~93% нуклида ^{244}Cm и менее 0.4% катионных примесей.

Таблица 1. Расчетные ПКР интерметаллидов системы Cm–Ni

Фаза	Решетка	n	Параметры решетки		
			a , Å	c , Å	V , Å ³
Образец 1 (245 мкг ²⁴⁴ Cm)					
Ni ₁₅ Cm ₂	Гекс ($P6_3/mcm$)	59	8.3470(3)	8.0685(4)	486.82(6)
Ni ₅ Cm	Гекс ($P6/mmm$)	25	4.8713(3)	4.0142(9)	82.49(3)
Ni ₃ Cm ?	Куб ($I\bar{4}3d$)	8	4.145(2)	—	—
Образец 2 (400 мкг ²⁴⁴ Cm)					
Ni ₁₅ Cm ₂	Гекс ($P6_3/mcm$)	33	8.3525(5)	8.0686(5)	487.47(9)
Ni ₅ Cm	Гекс ($P6/mmm$)	19	4.8674(5)	4.0306(4)	82.70(3)
Ni ₃ Cm ?	Куб ($I\bar{4}3d$)	7	4.153(2)	—	—

Примечания (здесь и далее). В столбце “Решетка” в скобках указана пространственная группа кристаллической решетки. В скобках после значений параметров решетки приведены ошибки определения последнего знака. *n* — число рефлексов в расчетном наборе.

Система Cm–Ni [9]: подложки для конденсации паров кюрия представляли собой полированные пластины металлического никеля. Изготовлено два образца с площадью активной части около 0.3 см² и содержанием кюрия 245 и 400 мкг.

Система Cm–Co: подложки для конденсации паров представляли собой полированные пластины из металлического кобальта (содержание кобальта не менее 99.98%). Содержание кюрия в образце 1 составило 79 мкг, в образце 2—1843 мкг.

Система Cm–Fe: подложка для образца представляла собой фольгу из железа “Армко”. Конденсацию кюрия на нее проводили при постепенном увеличении температуры испарения до ~2050°C. В образце содержание кюрия-244 составило 917 мкг.

Идентификацию новых соединений ТПЭ проводили рентгеновским дифрактометрическим методом, который позволяет: производить структурный анализ исследуемого материала (определять координаты атомов в элементарной ячейке); определять параметры элементарной ячейки исследуемого вещества; определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями); исследовать фазовый состав вещества (качественный и количественный анализы).

Рентгенографическую идентификацию фаз выполняли с использованием “Рентгенометрической картотеки”, издаваемой Объединенным комитетом по порошковым дифракционным стандартам [10].

Содержание кюрия в образцах определяли альфа, гамма-спектрометрическими методами сравнением с эталонами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Интерметаллиды кюрия с никелем

Авторы работы [9] представили результаты получения и исследования интерметаллидов кюрия с никелем. На исходных рентгенограммах образцов № 1 (245 мкг ²⁴⁴Cm) и № 2 (400 мкг ²⁴⁴Cm), снятых через 4 ч после их получения, зафиксированы интенсивные рефлексы, принадлежащие в основном кристаллическим решеткам интерметаллидов никеля: гексагональной решетке типа Ni₁₇Th₂, принадлежащей, по аналогии с решеткой Ni₁₅Gd₂ [11] интерметаллиду Ni₁₅Cm₂ (или Ni₁₇Cm₂); гексагональной решетке типа Cu₅Ca, принадлежащей по аналогии с решеткой Ni₅Gd [11] и Pt₅Cm [12], интерметаллиду Ni₅Cm; кубической решетке с параметром *a* = 4.153 Å (предположительно интерметаллиду Ni₃Cm). Расчетные параметры кристаллических решеток (ПКР) обнаруженных интерметаллидов приведены в табл. 1.

Авторам данной работы удалось изучить влияние интенсивного альфа-распада ²⁴⁴Cm на решетки обнаруженных фаз в ходе выдержки образцов при комнатной температуре. Это влияние проявляется исчезновением слабых рефлексов, ослаблением интенсивности и уширением более интенсивных рефлексов с одновременным смещением их в сторону малых углов (т.н. распуханием решетки). Распухание объема ячейки интерметаллида Ni₁₅Cm₂ составило ~1.2% [9], оно обусловлено примерно одинаковым увеличением обоих параметров решетки. Распухание объема ячейки интерметаллида Ni₅Cm составило около 0.3% в образце 1 и примерно 1.2% [9] в образце 2 при заметном отличии исходных параметров решетки. Полная рентгеноаморфизация решеток

Таблица 2. Расчетные ПКР интерметаллидов, обнаруженных на рентгенограммах образца 1 системы Sm–Co

Фаза	Решетка	τ , ч	n	Параметры решетки			$\Delta V/V$, %
				a , Å	c , Å	V , Å ³	
α -Co	ГПУ	4	7	2.5063(1)	4.0928(2)	22.26(1)	0
		24	5	2.495(5)	4.075(3)	21.97(10)	–1.2(5)
β -Co	ГЦК	4	5	3.5447(1)	–	44.539(3)	0
		24	3	3.5455(5)	–	44.57(2)	+0.07(5)
Sm ₂ Co ₁₇	Гекс ($P6_3/mcm$)	4	8	8.353(8)	8.067(6)	487(1)	
SmCo ₅	Гекс ($P6/mmm$)	4	6	4.917(3)	4.057(2)	84.9(2)	
Sm ₂ C ₃	Куб ($I\bar{4}3d$)	4	4	8.323(6)			0
		24	1	8.34(1)*			+2.3(6)

Примечания (здесь и далее). τ – время выдержки образца при комнатной температуре; *) – одинаковые наборы рефлексов.

интерметаллидов Ni₁₅Sm₂ и Ni₅Sm произошла в образце 2 в период между 5 и 7 сут выдержки.

Интерметаллиды кюрия с кобальтом

Металлический кобальт оказался двухфазным: на рентгенограмме отчетливо выявлялись рефлексы гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки α -Co (низкотемпературная аллотропическая модификация [13]) с параметрами $a = 2.506(1)$ Å, $c = 4.092(2)$ Å и рефлексы гранецентрированной (ГЦК) решетки β -Co (высокотемпературная аллотропическая модификация [10]) с параметром $a = 3.5465(1)$ Å (здесь и далее в скобках указывается ошибка определения последнего знака). Даже после отжига в вакууме, сохранилась двухфазная структура кобальтовой подложки. Но параметры обеих решеток заметно уменьшились: α -Co: $a = 2.500(3)$ Å, $c = 4.086(5)$ Å; β -Co: $a = 3.5451(1)$ Å.

На исходной рентгенограмме образца 1, снятой через 4 ч после его получения, зафиксирован 61 рефлекс. Кроме решеток α - и β -Co и В-Sm₂O₃, удалось выявить рефлексы еще, по крайней мере, 6 решеток: гексагональной решетки пространственной группы $P6_3/mcm$, приписанной, по аналогии с Ni₁₇Sm₂ [9], интерметаллиду Co₁₇Sm₂; гексагональной решетки пространственной группы $P6/mmm$, приписанной, по аналогии с интерметаллидом Ni₅Sm [9], интерметаллиду Co₅Sm; кубической решетки с пространственной группой $I\bar{4}3d$, приписанной, по аналогии с Th₂C₃ [10], карбиду кюрия Sm₂C₃; двух кубических решеток типа шпинели (пространственная группа Fd3m), приписанных оксиду Co₃O₄; моноклинной решетки ThC₂. Результаты расчетов параметров некоторых кристаллических решеток фаз, обнаруженных при исследовании образца 1, приведены в табл. 2.

На повторной рентгенограмме образца, снятой через ~24 ч после его приготовления, отмечено исчезновение практически всех обнаруженных на первой рентгенограмме кристаллических структур, кроме моноклинной структуры полукторного оксида кюрия (В-Sm₂O₃) и отдельных рефлексов карбида кюрия Sm₂C₃, для которых удалось проследить и рассчитать распухание кристаллических решеток под действием интенсивного альфа-распада ²⁴⁴Sm.

На исходной рентгенограмме образца 2, снятой через 4 ч после его получения, зафиксированы рефлексы, принадлежащие по крайней мере 8 решеткам: ГПУ α -Co; ГЦК β -Co; моноклинной решетки В-Sm₂O₃; ГЦК решетке ThO₂; моноклинной решетке ThC₂, двум гексагональным решеткам, интерпретированным как решетки интерметаллидов Sm₂Co₁₇ и SmCo₅, а также кубической решетке с пространственной группой Fd3m, интерпретированной, по аналогии с решеткой GdCo₂ [10], как решетка интерметаллида SmCo₂ (фаза Лавеса). Расчетные параметры решеток фаз, обнаруженных при исследовании образца 2, приведены в табл. 3. Повторную рентгенограмму образца сняли через 5 сут. Количество рефлексов сократилось практически в два раза: полностью сохранились рефлексы β -Co и ThO₂; сократилось число рефлексов В-Sm₂O₃, α -Co и ThC₂; полностью исчезли рефлексы интерметаллидов кюрия.

Выявлению рефлексов интерметаллических соединений Sm₂Co₁₇ и SmCo₅ на рентгенограммах полученных образцов помогло порефлексное сравнение исходных рентгенограмм с рентгенограммами образцов системы Sm–Ni [9]. Образцы Sm–Ni получали тем же способом; Ni и Co – соседни в Периодической системе; их металлические радиусы очень близки (1.246 Å у Ni и 1.252 Å у Co, если исходить из параметров ГЦК решеток соответствующих подложек). Также аналогами кюрия в редкоземельном ряде (4f элементов) являются

Таблица 3. Расчетные ПКР отдельных фаз, обнаруженных на рентгенограммах образца 2 системы Sm–Co

Фаза	Тип решетки	τ , сут.	n	Параметры решетки			$\Delta V/V$, %
				a , Å	c , Å	V , Å ³	
α -Co	ГПУ	0.16	5	2.5078(1)	4.0716(1)	22.18(1)	+2.5(1)
		5	6	2.508(1)	4.073(3)	22.18(4)	
		0.16	6	3.5450(1)	—	44.550(4)	
β -Co	ГЦК	5	6	3.5447(1)	—	44.539(4)	
		7	1	3.548(2)	—	44.66(8)	
Co ₁₇ Sm ₂	Гекс. ($P6_3/mmc$)	0.16	9	8.367(9)	8.080(6)	490(1)	
Co ₅ Sm	Гекс. ($P6/mmm$)	0.16	6	4.88(1)	4.08(4)	84(1)	
Co ₂ Sm	Куб. $Fd\bar{3}m$	0.16	6	7.242(2)	—	379.8(3)	

Nd и Gd [14, 15]. В системе Gd–Co существуют интерметаллиды Gd₁₇Co₂ и GdCo₅ [10], изоструктурные интерметаллидам Ni₁₇Co₂ и NiCo₅, а радиус Gd (1.804 Å [14]) больше радиуса Sm (1.744 Å [15]). Ожидания, что на исходных рентгенограммах исследуемых образцов системы Sm–Co могут присутствовать рефлексы интерметаллидов Co₁₇Sm₂ и Co₅Sm подтвердились. Причем угловые положения данных рефлексов попадают в довольно узкую “вилку” между положениями соответствующих рефлексов Ni₁₇Sm₂ и Ni₅Sm – с одной стороны – и рефлексов Gd₁₇Co₂ и GdCo₅ – с другой. Выявленные таким образом рефлексы собраны в табл. 4, которая представляет собой идентификационную таблицу двух новых соединений: Co₁₇Sm₂ и Co₅Sm. Как видно, на исходной рентгенограмме образца 1 выявлено 11 рефлексов Co₁₇Sm₂ и 8 рефлексов Co₅Sm, образца 2 – соответственно 10 и 6 рефлексов.

Расчет ПКР интерметаллидов проводили в различных наборах рефлексов, представленных в табл. 4. Перебрали несколько десятков вариантов, из которых отобрали 11. Результаты представлены вместе с ПКР изоструктурных интерметаллидов в системах Ni–Sm [9] и Co–Gd [10] в табл. 5. Отбор проводили по объему ячейки, который для интерметаллидов системы Co–Sm должен быть несколько больше, чем для интерметаллидов системы Ni–Sm, но меньше, чем для интерметаллидов Co–Gd. Введен также критерий c/a , по которому гексагональные решетки Co₁₇Sm₂ и Co₅Sm должны быть гораздо ближе к решеткам Ni₁₇Sm₂ и Ni₅Sm, чем к решеткам Co₁₇Gd₂ и Co₅Gd; на этот критерий сильнее влияет различие в металлических радиусах Gd и Sm (на 3.4%), чем небольшое различие в радиусах Co и Ni (на 0.56%).

Анализ данных табл. 4 и 5 показывает, что решетка интерметаллида Co₁₇Sm₂ лучше выражена в образце 2, а решетка Co₅Sm – в образце 1. С учетом критерия адекватности и ошибок, учитывающих наложения, справочными можно считать следующие значения:

– для интерметаллида Co₁₇Sm₂: $a = 8.372(9)$ Å, $c = 8.075(5)$ Å;

– для интерметаллида Co₅Sm: $a = 4.917(3)$ Å, $c = 4.057(2)$ Å.

Несколько слов о возможности существования в системе Co–Sm интерметаллида Co₂Sm с кубической решеткой (см. табл. 3). Подобные соединения (“фазы Лавеса”) существуют во многих бинарных системах редкоземельных и актинидных элементов с Pt, Ir, Rh, Fe, Ni, Co, Al. Наиболее близкими к Co₂Sm (по положению элементов в периодической системе) являются соединения Co₂Pu ($a = 7.08$ Å) [10], Co₂La ($a = 7.449$ Å) [10], Co₂Gd ($a = 7.256$ Å) [10], Ni₂Am ($a = 6.99$ Å) [10] и Fe₂Am ($a = 7.30$ Å) [10]. Расчетный ПКР предполагаемого интерметаллида Co₂Sm ($a = 7.242$ Å, см. табл. 3) в сравнении с ПКР этих соединений оказывается несколько завышенным (интерполяции дают значения от 6.97 до 7.09 Å), что может быть связано с частичной заменой в решетке атомов Sm на атомы Th: состав Co₂(Sm, Th).

На рентгенограммах обоих образцов Ni–Sm рефлексы интерметаллида Ni₂Sm также четко не выявляются. Таким образом, о существовании интерметаллида Co₂Sm по экспериментальным данным настоящей работы говорим только предположительно.

Таблица 4. Идентификация интерметаллидов $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ и Co_5Sm

$\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$		Co_5Sm		Образец 1				Образец 2			
hkl	$I, \%$	hkl	$I, \%$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$I, \%$	Наложения	$2\vartheta_{\text{расч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$I, \%$	Наложения	$2\vartheta_{\text{расч}}$
110	1	100	1.5	—	—	—	—	20.90	3	Нет	20.88
002	1	001	6	—	—	—	—	21.68	9	20-2 В- Sm_2O_3	21.69
112	29	101	50	30.90	81	В- Sm_2O_3 , ThC_2	30.87	30.38	7	003 В- Sm_2O_3	30.38
210	—	—	—	—	—	—	—	32.25	4	Нет	32.32
211	2	—	—	—	—	—	—	34.34	14	Нет	34.24
103	13	—	—	35.69	3	11-2 ThC_2 (н)	35.68	35.21	5	11-2 ThC_2	35.22
—	—	110	33	36.96	4	311 Co_3O_4	36.96	36.49	1	Нет	36.63
300	43	—	—	37.29	2	Нет	37.31	—	—	—	—
203	8	—	—	—	—	—	—	41.48	7	100 α -Co	41.45
—	—	200	36	42.82	11	020 ThC_2	42.82	—	—	—	—
220	47	111	100	43.35	10	Нет	43.34	43.24	1	Нет	43.22
302	100	—	—	43.73	33	400 Sm_2C_3	43.73	—	—	—	—
—	—	201	6	48.32	1	310 ThC_2	48.35	—	—	—	—
222	22	—	—	49.49	6	Нет	49.25	—	—	—	—
204	1.5	—	—	—	—	—	—	51.47	50	200 β -Co	51.49
402	0.5	—	—	55.74	2	422 Co_3O_4	55.70	—	—	—	—
105	1.5	—	—	58.62	15	40-2. 400 ThC_2	58.61	—	—	—	—
(304)	7.5	112	14	59.24	5	В- Sm_2O_3 , Co_3O_4	59.33	—	—	—	—
—	—	211	13	—	—	—	—	62.33	5	102 α -Co	62.34
—	—	300	5.5	—	—	—	—	66.31	6	400 ThO_2	66.28
315	6	—	—	75.17	6	42-2 ThC_2	75.17	—	—	—	—
—	—	113	12.5	81.42	5	В- Sm_2O_3 , ThC_2	81.41	—	—	—	—
(306)	16.5	222	17	94.52	4	201 α -Co	94.50	—	—	—	—

Примечания. 1. “Теоретические” интенсивности рефлексов I_T взяты по интерметаллидам $\text{Gd}_{17}\text{Co}_2$ и GdCo_5 ; 2. В скобках указаны HKL рефлексов, которые не вошли в конечные наборы при расчете ПКР.

Интерметаллиды кюрия с железом

Рентгенограммы образца системы Sm-Fe снимали через 1, 2, 3 и 4 сут после его получения. На первых двух рентгенограммах образца, зафиксировано соответственно 50 и 34 рефлекса. С помощью компьютерного банка данных и сложных расчетов установлено, что рефлексы принадлежат по крайней мере восьми кристаллическим решеткам:

— тетрагональной решетке твердого раствора углерода в α -Fe;

— ГЦК решетке $\text{Th}(\text{O}, \text{C})_2$ (исходный параметр $a = 5.642 \text{ \AA}$);

— моноклинной решетке ThC_2 ;

— моноклинной решетке В-формы Sm_2O_3 с заметно выраженной текстурой;

— кубической решетке с пространственной группой $\text{Fd}3m$ (фаза Лавеса) интерметаллида Sm-Fe_2 (исходный параметр решетки $a = 7.213(2) \text{ \AA}$);

— гексагональной решетке с пространственной группой $\text{P}6_3/\text{mmc}$ и с исходными параметрами $a = 8.406(3) \text{ \AA}$, $c = 8.122(2) \text{ \AA}$;

— ДГПУ решетке α -Sm;

— ГЦК решетке SmO или моноклинной решетке соединения SmOS .

Расчетные параметры некоторых кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограмме, представлены в табл. 6.

Таблица 5. Результаты расчета параметров гексагональных решеток интерметаллидов $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ и Co_5Sm и их сравнение с ПКР изоструктурных интерметаллидов в системах Sm-Ni [9] и Gd-Co [10]

Соединение	Образец	τ , ч	n	a , Å	c , Å	c/a , Å	$V_{\text{яч}}$, Å ³
$\text{Ni}_{17}\text{Sm}_2$ [9]	1	4	59	8.3470(3)	8.0685(4)	0.9666(1)	486.82 ± 0.06
	2	4	33	3.3525(5)	8.0686(5)	0.9661(1)	487.47 ± 0.09
$\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$	1	4	8	8.353(8)	8.0667(6)	0.966(1)	487.4 ± 1.3
	2	4	9	8.367(9)	8.080(6)	0.966(1)	489.9 ± 1.4
$\text{Co}_{17}\text{Gd}_2$ [10]	—	—	85	8.373	8.134	0.971	493.8
Ni_5Sm [9]	1	4	25	4.8713(3)	4.0142(9)	0.8241(2)	82.49 ± 0.03
	2	4	19	4.8674(5)	4.0306(4)	0.8281(1)	82.70 ± 0.03
Co_5Sm	1	4	8	4.912(7)	4.061(6)	0.827(2)	84.9 ± 0.3
	2	4	7	4.867(9)	4.03(3)	0.829(7)	82.7 ± 0.9
Co_5Gd [10]	—	—	37	4.970	3.970	0.799	84.92

Таблица 6. Расчетные ПКР отдельных фаз, обнаруженных на исходной рентгенограмме образца системы Sm-Fe

Фаза	Решетка	τ , сут	n	Параметры решетки		
				a , Å	c , Å	V , Å ³
SmFe_2	куб. Куб ($Fd3m$)	1	8	7.213(2)		
		2	5	7.240(3)		
		3	5	7.231(7)		
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	гекс. ($P6_3/mmc$)	1	12	8.406(3)	8.122(2)	497.0(5)
		2	9	8.377(5)	8.081(6)	491(1)
		3	9	8.401(8)	8.12(1)	496(2)
Fe(C)	тетр.	1	6	2.8635(5) ²	2.9083(6)	23.85(1)
		2	5	2.858(1)	2.889(3)	23.60(4)
		3	5	2.860(1)	2.874(9)	23.51(9)
$\alpha\text{-Fe}$	ОЦК	3	4	2.861(1)		23.42(3)

Между съемками образец хранили в герметичном контейнере, слегка поджатым между двумя танталовыми фольгами, т.е. при минимальном доступе воздуха. Тем не менее, перед третьей съемкой визуально фиксировалось появление бурого неметаллического налета на части подложки, покрытой кюрием.

По аналогии с интерметаллидами редкоземельных элементов с железом, а также с учетом опыта получения и идентификации кристалличе-

ских решеток интерметаллидов системы Sm-Ni [9] и Sm-Co , рассматривали возможность существования на рентгенограммах 1 и 2 рефлексов интерметаллических соединений $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (гексагональная решетка), SmFe_5 (гексагональная решетка) и SmFe_2 (кубическая решетка с периодом $a \approx 7.2$ Å). Рефлексы, которые могут принадлежать кубической решетке SmFe_2 (фазе Лавеса с хорошо известными индексами Миллера), удалось выделить на рентгенограммах 1 и 2 сравни-

Таблица 7. Параметры гексагональной решетки интерметаллидов Sm_2M_{17} ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) и их связь с металлическими радиусами переходных металлов

M	$r_M, \text{\AA}$	Образец	ПКР интерметаллида Sm_2M_{17}				$\sqrt[3]{V}/r_M$	Примечание
			$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$V, \text{\AA}^3$		
Fe	1.26	2	8.406(3)	8.122(2)	0.966(1)	497.0(5)	6.29	$\tau = 24$ ч
Co	1.25	1	8.353(8)	8.067(6)	0.966(1)	487(1)	6.29	$\tau = 4$ ч
		2	8.372(9)	8.075(5)	0.965(1)	490(1)	6.31	$\tau = 4$ ч
Ni	1.24	1 [9]	8.362(1)	8.076(2)	0.966(1)	489.0(3)	6.35	$\tau = 20$ ч
		2 [9]	8.363(2)	8.084(3)	0.967(1)	489.6(4)	6.36	$\tau = 23$ ч

Таблица 8. Сравнение систем Sm-Ni [9], Sm-Co , Sm-Fe

Содержание ^{244}Sm в образце	Sm-Ni [9]		Sm-Co		Sm-Fe
	245 мкг	400 мкг	79 мкг	1843 мкг	917 мкг
Sm_2M_{17} Гекс ($P6_3/mmc$)	$a = 8.362(1) \text{\AA}$ $c = 8.076(2) \text{\AA}$	$a = 8.363(2) \text{\AA}$ $c = 8.084(3) \text{\AA}$	$a = 8.353(8) \text{\AA}$ $c = 8.067(6) \text{\AA}$	$a = 8.372(9) \text{\AA}$ $c = 8.075(5) \text{\AA}$	$a = 8.406(3) \text{\AA}$ $c = 8.122(2) \text{\AA}$
SmM_5 Гекс ($P6/mmm$)	$a = 4.8713(3) \text{\AA}$ $c = 4.0142(9) \text{\AA}$	$a = 4.8674(5) \text{\AA}$ $c = 4.0306(4) \text{\AA}$	$a = 4.912(7) \text{\AA}$ $c = 4.061(6) \text{\AA}$	$a = 4.88(1) \text{\AA}$ $c = 4.08(4) \text{\AA}$	—
SmM_3 Куб ($Pm3m$)	$a = 4.145(2) \text{\AA}$	$a = 4.153(2) \text{\AA}$	—	—	—
SmM_2 Куб ($Fd3m$)	—	—	—	$a = 7.242(2) \text{\AA}$	$a = 7.213(2) \text{\AA}$

тельно быстро. Более успешным оказалось прямое сравнение рентгенограмм 1 и 2 с исходными рентгенограммами образцов Sm-Ni [9]. Такой прием вполне оправдан, поскольку металлические радиусы Ni и Fe очень близки, а способ получения образцов один и тот же. На рентгенограмме 1 удалось выделить 20 рефлексов, которые могут принадлежать решетке $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, а на рентгенограмме 2 — 10 таких рефлексов. Попытка выделить тем же методом рефлексы решетки SmFe_5 оказались безуспешными.

Практически все фазы, кристаллические решетки которых выявлены на исходной рентгенограмме образца Sm-Fe , являются неравновесными: они были получены при кратковременном высокотемпературном взаимодействии атомов Sm , Th , O и C с твердым кристаллическим Fe , за которым последовало быстрое охлаждение (закалка) образца. Последующее облучение (рентгенографируемой) поверхности образца α -частицами и ядрами отдачи при интенсивном альфа-

распаде ^{244}Sm привело к своеобразному радиационному отжигу неравновесных фаз, их переходу в более равновесное состояние. Рентгенографически это за 4 сут выдержки проявилось следующим образом:

1. Распадался твердый раствор углерода в α - Fe , что проявлялось исчезновением “расщепления” рефлексов и уменьшением атомного объема решетки α - Fe .

2. Для гексагональной решетки интерметаллида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ в интервале 1–2 сут наблюдалось уменьшение обоих ПКР; в интервале 2–3 сут — обратный процесс (см. табл. 6), а после 4 сут выдержки уже ничего не наблюдалось: произошла рентгеноаморфизация решетки.

3. ПКР интерметаллида SmFe_2 изменялся следующим образом: $a = 7.213(2) \text{\AA}$ ($\tau = 1$ сут) $\rightarrow 7.240(3) \text{\AA}$ ($\tau = 2$ сут) $\rightarrow 7.231(7) \text{\AA}$ ($\tau = 3$ сут) $\rightarrow$ аморфизация ($\tau = 4$ сут выдержки).

В целом, фазы, в состав которых не входил ^{244}Sm , переходили в более равновесное состояние, а кристаллические решетки фаз, содержащих ^{244}Sm , частично или полностью рентгеноаморфизировались.

Сравнение систем Sm-Ni [9], Sm-Co , Sm-Fe

Во всех трех системах кюрия с переходными элементами ^{26}Fe , ^{27}Co и ^{28}Ni обнаружены интерметаллиды состава Sm_2M_{17} , имеющие гексагональную решетку с пространственной группой $P6_3/mmc$. Параметры решетки этих соединений собраны в табл. 7. Для системы Sm-Ni приведены данные по образцам 1 и 2, полученные соответственно после 20 и 23 сут их выдержки [9] (для системы Sm-Co имеются только данные для 4 ч выдержки).

Из приведенных данных видно, что:

- параметр c/a для всех трех интерметаллидов совпадает (для сравнения: этот параметр для $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ равен 0.971 [10], а для $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ — 0.982 [10]);
- имеется явная корреляция между параметрами “ a ”, “ c ” и “ V ” интерметаллидов и металлическими радиусами Fe, Co, и Ni;
- прослеживается тенденция к увеличению объема ячейки интерметаллида в зависимости от радиуса переходного металла (критерий $\sqrt[3]{V}/r_{\text{м}}$).

Все три системы характеризуются отсутствием взаимной растворимости компонентов при комнатной температуре, чего и следовало ожидать, поскольку металлический радиус кюрия на ~40% больше радиусов переходных металлов.

Однако на этом сходство между тремя системами заканчивается. В системах Sm-Ni и Sm-Co существуют интерметаллиды SmNi_5 и SmCo_5 с гексагональными решетками; в настоящей работе рефлексов изоструктурного интерметаллида SmFe_5 выявить не удалось (см. табл. 8).

В системе Sm-Fe с высокой долей вероятности обнаружен интерметаллид SmFe_2 (фаза Лавеса) с периодом кубической решетки $a = 7.213(2) \text{ \AA}$; в системе Sm-Co существование изоструктурного интерметаллида SmCo_2 лишь предполагается, причем, параметр его решетки ($a = 7.242 \text{ \AA}$) представляется явно завышенным.

Имеется еще одно важное отличие между рассматриваемыми системами. Оба интерметаллида в системе Sm-Ni имели весьма совершенную кристаллическую решетку с большим количеством выявленных рефлексов. В системах Sm-Co и Sm-Fe интерметаллиды рентгенографически выявились с большим трудом, лишь по аналогии с рентгенограммами образцов Sm-Ni . Увеличение температуры подложек и количества сконденсированного на них кюрия оказалось малоэффективным. Это означает, что химическая активность Ni к Sm выше, чем Co и Fe к Sm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературной вакуумной конденсации паров кюрия-244 на соответствующие подложки **получены первые образцы** для систем: Sm-Co , Sm-Fe .

Рентгенодифрактометрическим методом идентифицированы **новые ранее не известные** соединения: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ гексагональная решетка (пространственная группа $P6_3/mmc$), SmCo_5 гексагональная решетка (пространственная группа $P6/mmm$), SmCo_2 кубическая решетка (пространственная группа $Fd3m$), $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ гексагональная решетка (пространственная группа $P6_3/mmc$), Fe_2Sm кубическая решетка (пространственная группа $Fm3m$).

Сравнение взаимодействия кюрия-244 с элементами первой триады VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева, такими как **железо, кобальт и никель**, показало, что химическая активность никеля к кюрию-244 выше, чем у кобальта и железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сытин В.П., Теплов Ф.П., Череватенко Г.А.* Радиоактивные источники ионизирующих излучений. М.: Энергоатомиздат, 1984. 128 с.
2. *Lorch E.A.* Industrial and analytical applications of radioisotope radiation sources // J. Radioanal. Chem. 1979. V. 48. № 1–2. P. 209–215.
3. *Ainsworth A.* Review of Actinide Source Technology // J. Less-Common Metals, 1986. V. 122. P. 383–399.
4. *Крандалл Дж.* Применение трансплутониевых элементов // Атомная техника за рубежом. 1972. № 12. С. 19–25.
5. *Madic C., Bourges J., Koehly G.* Preparation of Nucleides and Sources of Actinide Elements // Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. 1985. V. A236. № 3. P. 474–484.
6. *Глинка Н.Л.* Общая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. А.И. Ермакова. — изд. — 2003.
7. *Радченко В.М., Селезнев А.Г., Рябинин М.А. и др.* Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XVII. Исследование сплавов ^{244}Sm с платиной, иридием и родием, полученных конденсацией паров металлического кюрия // Радиохимия. 1994. Т. 36. Вып. 4. С. 229–303.
8. Пат. 2030804 Российская Федерация. Способ изготовления активной части радионуклидного источника / В.М. Радченко, А.Г. Селезнев, М.А. Рябинин и др. // Бюллетень изобретений. 1995. № 7.
9. *Радченко В.М., Селезнев А.Г., Рябинин М.А. и др.* Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XX. Интерметаллиды кюрия с никелем // Радиохимия. 1995. Т. 37. Вып. 4. С. 317–321.
10. X-ray Diffraction Data Cards Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). Philadelphia, 1950 и др. годы.
11. *Савицкий Е.М., Терехова В.Ф.* Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 272 с.

12. Радченко В.М., Селезнев А.Г., Шушаков В.Д. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. VII. Сплавы кюрия с платиной // Радиохимия. 1985. Т. 27. Вып. 1. С. 38–42.
13. Справочник по редким металлам / Пер. с англ. под ред. В.Е. Плющева. М.: МИР, 1965.
14. Zachariasen W.H. // J. Inorg Nucl. Chem. 1973. V. 35. № 10. P. 3487.
15. Получение и свойства трансплутониевых металлов: Обзор / Селезнев А.Г. и др. М. ЦНИИАтоминформ, 1987.

Vestnik Natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta "MIFI", 2020, vol. 9, no. 1, pp. 16–24

Determination of the Parameters of Crystal Lattices Compounds of Curium with Nickel, Cobalt and Iron

V. M. Radchenko^a, M. A. Ryabinin^a, and T. A. Chernakova^{a, #}

^a JSC "SSC – Research Institute of Atomic Reactors", Dimitrovgrad, 433510 Russia

[#] e-mail: taticher@mail.ru

Received September 25, 2019; revised October 7, 2019; accepted October 15, 2019

Abstract—This paper presents the results of production and radiographic examination of micro-samples of curium-244 compounds with iron, cobalt and carbon, prepared by high temperature condensation of metal curium vapor onto corresponding substrates. In the Cm–Co system three intermetallic compounds were detected: Co₁₇Cm₂ (hexagonal lattice of spatial group P6₃/mcm), Co₅Cm (hexagonal lattice of spatial group P6₃/mmm) and intermetallide Co₂Cm (cubic lattice of spatial group Fd3m). In the Cm–Fe system two intermetallic compounds were detected: Fe₁₇Cm₂ (hexagonal lattice of spatial group P6₃/mcm) and Fe₂Cm (cubic lattice of spatial group Fd3m). A comparison of the obtained intermetallic compounds in the Cm–Co and Cm–Fe systems with the result of studying the interaction of Cm-244 with nickel is given.

Keywords: curium-244, high temperature condensation of metal, intermetallic compounds, nickel, cobalt, iron

DOI: 10.1134/S2304487X19060105

REFERENCES

1. Sytin V.P., Teplov F.P., Cherevatenko G.A. *Radioaktivnye istochniki ioniziruyushchikh izluchenij* [Radioactive sources of ionizing radiation]. M. Energoatomizdat, 1984. 128 p.
2. Lorch E.A. Industrial and analytical applications of radioisotope radiation sources. J. Radioanal. Chem., 1979, vol. 48, no. 1–2, pp. 209–215.
3. Ainsworth A. Review of Actinide Source Technology J. Less-Common Metals, 1986, vol. 122, pp. 383–399.
4. Crandall J. *Primenenie transplutoniyevykh elementov* [Applications of transplutonium elements]. Atomnaya Tekhnika za Rubezhom, 1972, pp. 19–25.
5. Madic C., Bourges J., Koehly G. Preparation of Nucleides and Sources of Actinide Elements. Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res., 1985, vol. A236, no. 3, pp. 474–484.
6. Glinka N.L. *Obschaya khimiya: Uchebnoe posobie dlya vuzov* [General chemistry: Textbook for high schools]. Ed. Ermakova A.I., 2003.
7. Radchenko V.M. e.a. *Sintez i izuchenie binarnykh soedinenij aktinoidov i lantanoidov. XVII. Issledovanie splavov 244 Cm s platinoj, iridiem i rodiiem, poluchennykh kondensaciej parov metallicheskoj kuriya* [Synthesis and study of binary compounds of actinides and lanthanides. XVII. A study of 244 Cm alloys with platinum, iridium and rhodium prepared by condensation of curium metal vapors]. Radiokhimiya, 1994, vol. 36, no. 4, pp. 299–303.
8. Radchenko V.M., Seleznev A.G., Ryabinin M.A. e.a. *Sposob izgotovleniya aktivnoj chaste radionuklidnogo istochnika* [A method of manufacturing the active part of a radionuclide source]. Patent RF no. 2030804, Bulletin' izobretenij, 1995, no. 7.
9. Radchenko V.M. e.a. *Sintez i izuchenie binarnykh soedinenij aktinoidov i lantanoidov. XX. Intermetallidy kuriya s nikelom* [Synthesis and study of binary compounds of actinides and lanthanides. XX. Curium alloys with nickel]. Radiokhimiya, 1995, vol. 37, no. 4, pp. 317–321.
10. X-ray Diffraction Data Cards Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). Philadelphia, 1999.
11. Savitsky E.M., Terekhova V.F. *Metallovedenie redkozemnykh metallov* [Metallurgy of rare earth metals]. M. Nauka, 1975. 272 p.
12. Radchenko V.M. e.a. *Sintez i izuchenie binarnykh soedinenij aktinoidov i lantanoidov. VII. Splavy kuriya s platinoj* [Synthesis and study of binary compounds of actinides and lanthanides. VII. Platinum-curium alloys]. Radiokhimiya, 1985, vol. 27, no. 1, pp. 38–42.
13. *Spravochnik po redkim metallam* [Handbook of rare metals]. Translation from English edited by V.E. Plyushcheva. M. Mir, 1965.
14. Zachariasen W.H. J. Inorg Nucl. Chem., 1973, vol. 35, no. 10, p. 3487.
15. *Poluchenie i svoistva transplutoniyevykh metallov: Obzor* [Obtaining and properties of transplutonium metals: Overview] / Seleznev A.G. e.a. – M. Central Research Institute of Atominform, 1987.