



ОРГАНИЗАЦИЯ АО «НАУКА И ИННОВАЦИИ»

**Акционерное общество
«Государственный научный центр –
Научно-исследовательский институт
атомных реакторов»
(АО «ГНЦ НИИАР»)**

На правах рукописи

ЧЕРНАКОВА ТАТЬЯНА АНАТОЛЬЕВНА

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
СОЕДИНЕНИЙ КЮРИЯ
С КОБАЛЬТОМ, ЖЕЛЕЗОМ И УГЛЕРОДОМ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Калыгин Владимир Валентинович

Димитровград, 2022 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Кюриль.....	11
1.2. Получение кюриль.....	13
1.3. Получение интерметаллидов и других соединений ТПЭ.....	15
1.4. Интерметаллиды ТПЭ с элементами VIII группы Периодической системы	16
1.5. Карбиды ТПЭ	22
1.6. Основные выводы главы 1 и выбор направлений исследования.....	27
Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	29
2.1. Получение образцов	29
2.1.1. Исходные вещества	29
2.1.2. Аппаратура и способ получения образцов.....	29
2.2. Методы исследования	32
2.2.1. Измерение потока нейтронов полученных образцов.....	32
2.2.2. Рентгенографический анализ.....	34
2.3. Выводы по главе 2	37
Глава 3. ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ КЮРИЛЬ.....	39
3.1. Интерметаллиды кюриль с кобальтом.....	39
3.1.1. Расшифровка рентгенограмм полученных образцов.....	39
3.1.2. Идентификация интерметаллидов в системе $Sm-Co$ и расчет параметры кристаллических решеток	47
3.1.3. О параметрах кристаллических решеток кобальта	50
3.2. Интерметаллиды кюриль с железом	52
3.2.1. Расшифровка рентгенограмм полученного образца	54
3.3. Сравнение систем $Sm-Ni$, $Sm-Co$, $Sm-Fe$	59

3.4.	Влияние интенсивного альфа-распада ^{244}Cm на кристаллические структуры интерметаллидов.....	61
3.5.	Углеродный фактор в системах <i>Cm-Co</i> , <i>Cm-Fe</i>	64
3.6.	Выводы по главе 3	65
Глава 4.КАРБИДЫ КЮРИЯ		67
4.1.	Расшифровка рентгенограмм образцов системы Cm-C.....	67
4.2.	Идентификация полуторного карбида кюрия Cm_2C_3	75
4.3.	Идентификация карбида кюрия Cm_3C	77
4.4.	Влияние альфа-распада ^{244}Cm на кристаллическую структуру карбидов кюрия и металлического иридия	78
4.5.	Выводы по главе 4	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		82
ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ		85
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		86
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА		98

ВВЕДЕНИЕ

Трансплутониевые элементы (ТПЭ) получают искусственным путем, как правило, в исследовательских реакторах. Они нашли достаточно широкое применение в народном хозяйстве, медицине и научных исследованиях. К примеру, открытые источники альфа-излучения на основе кюрия-244, разработанные и изготовленные в АО «ГНЦ НИИАР», были использованы в комплектации аппаратуры, предназначенной для анализа элементного состава поверхностных пород и атмосферы Марса и его спутника Фобоса [1]. Кроме того, ТПЭ – это стартовые материалы для синтеза сверхтяжелых ядер бомбардировкой ускоренными частицами. Разработанные и изготовленные в АО «ГНЦ НИИАР» мишенные модули с применением высокообогащённых изотопов ТПЭ, позволили синтезировать и изучить в «Объединенном институте ядерных исследований» (ОИЯИ, г. Дубна) ядерно-физические свойства новых элементов, а именно Mc, Lv, Ts, Og (московия, ливермория, теннессия и оганессона) [2-6].

Основой, определяющей области применения ТПЭ, служат ядерно-физические характеристики радионуклидов, а также химический состав и кристаллическая структура материала источника. До недавнего времени практически все источники на основе трансплутониевых элементов включали в себя радионуклиды в виде оксидов. Использование ТПЭ в такой форме накладывает на изделия ряд ограничений по различным параметрам: геометрическая форма и габариты источников, содержание радионуклида в них, недостаточный срок службы и безопасность в окружающей среде. Потребности науки и техники стимулируют расширение сферы практического использования ТПЭ, подталкивают к поиску новых, наиболее стойких к окружающей среде материалов, а также разработке и применению простых, безопасных и экономически выгодных технологий изготовления различных по назначению и конструкции источников. Применение для этих целей чистых металлов ТПЭ, их сплавов, либо интерметаллических и химически устойчивых соединений в виде силицидов, карбидов и т.п., считают наиболее перспективным, в том числе и в экологическом аспекте. Однако в случае применения кюрия в виде чистого металла, нанесенного на подложку, физико-химические свойства источников не стабильны вследствие быстрого окисления его кислородом и быстро теряют свои спектрометрические характеристики. Поэтому поиск устойчивых химических

форм высококачественных радионуклидных источников на основе кюрия-244, удовлетворяющих условиям проведения продолжительных экспериментов, имеет приоритетный характер.

АО «ГНЦ НИИАР» имеет уникальную возможность выполнения работ по всему циклу получения ТПЭ, а именно:

- накопление ТПЭ в реакторе: главной особенностью производства является использование собственных сырьевых радионуклидов, базовым реактором для наработки которых является высокопоточный исследовательский реактор СМ, обеспечивающий плотность потока тепловых нейтронов до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Единственный реактор с близкими характеристиками – High Flux Isotope Reactor (HFIR), работающий в Окриджской национальной лаборатории США. Действующие в Европе высокопоточные реакторы BR-2 (Моль, Бельгия) и HFR (Петтен, Голландия) обеспечивают облучение мишеней в потоках тепловых нейтронов, имеющих в 5-7 раз меньшую плотность. Именно это обстоятельство определяет рыночную нишу и спектр производимой радионуклидной продукции АО «ГНЦ НИИАР»;
- радиохимический комплекс позволяет проводить химическое выделение ТПЭ из облученных мишеней, а также осуществлять фундаментальные, прикладные научно-исследовательские работы в области химии и технологии трансурановых элементов, исследовать их химические, радиохимические и физические свойства;
- материаловедческий комплекс позволяет проводить послереакторные исследования, технологические операции по изготовлению мишеней и других изделий на основе ТПЭ.

Получены сплавы различных металлов с ТПЭ [7-8], и в частности, с кюрием, таких как *Pt* [9], *Ir* [9], *Rh* [9], *Pd* [10], *Ni* [11], *Si* [12], *Al* [13], *Ru* [14], построены участки диаграмм состояния Cm-Pt [15], Cm-Pd [16], Cm-Al [17], Cm-Pu [18], Cm-Th [19], исследованы их кристаллические структуры и другие свойства этих уникальных материалов. Однако, описание получения соединений в системах Cm-Co, Cm-Fe, Cm-C и результаты исследования их свойств в литературных источниках отсутствуют. Интерес к сплавообразованию кюрия с элементами первой триады восьмой группы Периодической системы обусловлен поиском наиболее доступного и дешёвого конструктивного материала для изготовления

источников ионизирующего излучения. Среди таких материалов можно выделить легированные нержавеющей и жаропрочные стали, в составе которых как раз и содержатся железо, кобальт и углерод. Получение и исследование свойств соединений кюрия-244 с перечисленными элементами – одно из основных и актуальных направлений работ в области использования ТПЭ.

Цель и задачи работы

Целью данной работы является получение и рентгеноструктурное исследование образцов **Cm-Co**, **Cm-Fe**, **Cm-C**, включая идентификацию кристаллических структур новых соединений и расчет параметров кристаллических решеток, изучение влияния собственного интенсивного альфа-излучения на физико-химические свойства синтезированных интерметаллидов и карбидов кюрия.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие основные задачи:

1. выбор метода получения соединений кюрия-244 с кобальтом, железом и углеродом;
2. экспериментальное получение образцов систем Cm-Co, Cm-Fe и Cm-C выбранным методом;
3. исследование фазового состава полученных соединений систем Cm-Co, Cm-Fe и Cm-C методом рентгенографического анализа, а также изучение и идентификация кристаллических структур ранее не известных соединений, определение параметров их кристаллических решеток;
4. экспериментальное исследование физико-химических свойств выявленных интерметаллидов и карбидов кюрия, связанных с воздействием альфа-распада кюрия.

Научная новизна полученных автором результатов

1. Впервые синтезированы соединения кюрия-244 с кобальтом, железом и углеродом.
2. Получены данные о фазовом составе образцов систем Cm-Co, Cm-Fe и Cm-C.

3. Идентифицированы новые ранее не известные соединения Cm_2Co_{17} , $CmCo_5$, $CmCo_2$, $CmFe_2$, Cm_2Fe_{17} , Cm_2C_3 , Cm_3C и рассчитаны параметры их кристаллических решеток.
4. Экспериментально изучено влияние альфа-распада кюрия-244 на физико-химические свойства новых интерметаллидов и карбидов кюрия.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты проведенной работы расширяют знания в области сплавообразования кюрия с кобальтом, железом и соединений с углеродом. Получены уникальные справочные данные о параметрах кристаллических решеток новых соединений, исследован эффект, связанный с воздействием альфа-распада кюрия на физико-химические свойства интерметаллидов и карбидов кюрия.

Практическая значимость работы определяется тем, что знание сплавообразующих свойств кюрия позволяет понять процессы, происходящие при транспортировке, либо длительном хранении радионуклидной продукции, будь то чистый металл, интерметаллид, либо сплав на основе кюрия, выявить в какой форме и с каким компонентом хранение или транспортировка может оказаться наиболее экологически безопасной. И, конечно же, специально синтезированные интерметаллиды на основе кюрия-244 позволяют создавать мощные, компактные и более экологически безопасные источники альфа-излучения.

Методология и методы исследования

Образцы кюрия с кобальтом, железом и углеродом получены методом высокотемпературной конденсации паров металлического кюрия на соответствующие подложки. 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 $2000^{\circ}C$), что обеспечивает достаточную скорость испарения трансплутониевого металла. Аппаратуру, в которой осуществляют данный процесс, изготавливают в основном из тантала, сочетающего в себе высокую жаропрочность, химическую инертность и очень низкую упругость паров с удовлетворительными технологическими свойствами.

Содержание кюрия в образцах определяли по количеству испускаемых нейтронов спонтанного деления Cm-244 методом сравнения с эталонным источником на основе Cm-248.

Полученные образцы исследовали с использованием метода рентгенографического анализа. Для обработки рентгенограмм применяли программный комплекс «X-ray». Для расчета параметров кристаллических решеток (ПКР) фаз, идентифицированных на рентгенограммах, использовали аналитический способ экстраполяции нахождения точных значений ПКР, основанный на методе наименьших квадратов, и математическую модель множественной регрессии [20, 21].

Рентгенографическую идентификацию фаз выполняли с использованием «Рентгенометрической картотеки», издаваемой Объединенным комитетом по порошковым дифракционным стандартам [22].

Исследования проводили с применением аттестованных методик испытаний, сертифицированного оборудования, в соответствии с действующими правилами, установленными в нормативных документах АО «ГНЦ НИИАР».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Метод высокотемпературной конденсации паров металлического кюрия-244 позволяет получить образцы кюрия с кобальтом, железом и углеродом, используя при этом минимальное количество радионуклида.
2. В системе Cm-Co существуют три интерметаллида: Cm_2Co_{17} (гексагональная решетка пространственной группы $R\bar{6}_3/mmc$), $CmCo_5$ (гексагональная решетка пространственной группы $R\bar{6}/mmm$), $CmCo_2$ (кубическая решетка пространственной группы $Fd\bar{3}m$).
3. В системе Cm-Fe существуют интерметаллиды Cm_2Fe_{17} (гексагональная решетка пространственной группы $R\bar{6}_3/mmc$) и $CmFe_2$ (кубическая решетка пространственной группы $Fd\bar{3}m$).
4. В системе Cm-C кюрий образует карбиды Cm_2C_3 и Cm_3C , имеющие кубическую решетку.
5. В процессе выдержки образцов при комнатной температуре, происходит влияние интенсивного альфа-распада кюрия-244 на физико-химические свойства интерметаллидов и карбидов. Данное влияние проявляется в

регистрируемом увеличении параметров решетки с одновременным ослаблением интенсивности рефлексов и последующим их полным исчезновением (т.н. распухание и последующая рентгеноаморфизация).

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, метрологической аттестацией методик исследования, согласованностью с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям, наличием системы обеспечения качества в АО «ГНЦ НИИАР» в соответствии с государственной аккредитацией научной организации в области обеспечения единства измерения для выполнения работ и (или) оказания услуг по аттестации методик (методов) измерений, метрологической экспертизе и поверке средств измерений (аттестат аккредитации № 01.00050-2014 от 12.05.2014), а также лицензией на осуществление деятельности по данному тематическому направлению (ГН-03-115-3888 от 10.08.2020).

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертации были доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях и семинарах: Второй Всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики (г. Нижний Новгород, 2002г.); Четвертой Российской конференции по радиохимии: Радиохимия-2003 (г. Озерск, 2003г.); Пятнадцатой международной конференции по радиохимии (Чехия, г. Марианские Лазни, 2006г.); Второй Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (г. Озерск, 2006г.); Пятой Российской конференции по радиохимии (г. Дубна, 2006г.); Научно-технической конференции «Экспериментальное обоснование проектных, конструкторских и технологических решений в инновационных разработках ядерной энергетики» (г. Димитровград, 2006г.); Третьей Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (г. Озерск, 2008г.); Международной конференции Актиниды-2009 (США, г. Сан-Франциско, 2009г.); Шестнадцатой международной конференции по радиохимии (Чехия, г. Марианские Лазни, 2010г.); Седьмой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (г. Димитровград, 2012г.); The

First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry “RNSR-2013” (г. Москва, 2013г).

Публикации

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 19 научных работах, в том числе, 3 статьи в отечественных изданиях, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science (ESCI), 2 статьи – в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций (журналы из списка ВАК), в сборниках трудов конференций – 13, патентов РФ – 1.

Личный вклад.

При непосредственном участии автора выбран метод получения исследуемых образцов и подобраны оптимальные режимы синтеза соединений. Автором лично изучены физико-химические свойства новых соединений, включая идентификацию кристаллических структур и расчет их параметров, а также исследовано влияние самооблучения на физико-химические свойства, проведена полная обработка и интерпретация экспериментальных данных, подготовлены основные публикации по выполненной работе.

Участие в научных конкурсах

Результаты диссертационных исследований были представлены на различных молодежных конкурсах, по итогам которых высокий уровень предоставленных материалов отмечен:

- Почетной грамотой Межведомственного научного совета по радиохимии при Президиуме РАН и Минатоме РФ, с присуждением II места и звания Лауреата Всероссийского Конкурса работ молодой творческой молодежи по радиохимии, г. Москва 2003г за конкурсный доклад «Карбиды кюрия»;
- Дипломом третьей степени по результатам конкурса молодых сотрудников за 2006-2007 г, проводимом в ГНЦ НИИАР, г. Димитровград 2007г.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Исследования по разработке и изготовлению радионуклидных источников на основе трансплутониевых элементов (ТПЭ) проводят в США, Англии, Германии, Франции и России более 40 лет. По результатам исследований опубликованы патенты, статьи, ряд обзоров, монографий. Монография Сытина В.П. и др. «Радиоактивные источники ионизирующих излучений» [23], опубликованная более 30 лет назад, осветила первые результаты исследований о способах изготовления источников ионизирующих излучений (ИИИ), их основных свойствах и параметрах источников на основе ТПЭ. Методы, описанные в данной монографии, такие, как электрохимическое осаждение, получение эмалевых композиций, порошковая металлургия, до сих пор применяют в технологии изготовления источников.

Спустя 20 лет, в 2008г., сотрудники АО «ГНЦ НИИАР» (далее по тексту НИИАР) опубликовали монографию «Источники ионизирующих излучений на основе трансплутониевых элементов» [24]. В ней систематизированы сведения об основных типах ИИИ на основе радионуклидов ТПЭ, о способах изготовления радиоактивного материала, приведены описания конструкций и характеристик источников, рассмотрены основные области их практического применения. Спустя год в НИИАР была опубликована следующая монография «Металловедение трансплутониевых металлов» [25], включающая в себя обобщённые и систематизированные сведения о методах получения, основных свойствах и практическом применении металлов и сплавов ТПЭ. Стоит отметить, что большая часть описанных в данных монографиях результатов принадлежит сотрудникам НИИАР, которые занимались данной тематикой. За работу «Создание и разработка трансурановых элементов спецназначения» группа ученых под руководством заслуженного химика РФ Радченко В.М. в 1994 г была отмечена Государственной премией Российской Федерации в области науки и техники.

1.1.Кюрий

Кюрий – последний элемент в Периодической системе, доступный в миллиграммовых количествах. Он завершает первую половину актинидного ряда

и имеет $5f$ -«магическую» (особоустойчивую) электронную подболочку, вследствие чего на свойства металлического кюрия минимально влияет гибридизация $5f$ -электронов с электронами внешних (валентных) уровней, сильно отличающаяся от свойства урана, нептуния и плутония. Основной нуклид – ^{244}Cm – имеет очень высокую удельную α -активность ($3 \cdot 10^{12}$ Бк/г) и большой выход нейтронов спонтанного деления, что и определяет его практическую ценность. Основные характеристики нуклида ^{244}Cm представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные характеристики кюрия-244

Параметр	Значение	Литература
Период полураспада $T_{1/2}$	18,099 года	[26]
Энергия α -излучения, МэВ	5,808	[26]
Удельная активность	$8,175 \cdot 10^5$ кюри/мкг	[26]
Металлический радиус, нм	0,1743(1)	[27]
Рентгеновская плотность, г/см ³	13,53(3)	[27]
Температура плавления T , °С	1340(40)	[27]
	1350(60)	[28]
	1340(25)	[29]
	1358	[30]
	1350	[18]
Температура кипения T , °С	3110	[30]
Энтальпия сублимации кюрия, кДж/моль	387	[30]

Примечание (здесь и далее). В скобках после значений параметров решетки приведены ошибки определения последних знаков.

Основные (стабильные при нормальных условиях) кристаллические структуры кюрия в настоящее время установлены однозначно: этот металл имеет двойную гексагональную плотноупакованную (ДГПУ) решетку типа α -La с отношением $c/2a$, равным в среднем 1,621. Параметры этой структуры, несколько отличающиеся в различных работах, приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры решеток ДГПУ кристаллических структур кюрия

Металл	Чистота, %	a , нм	c , нм	$c/2a$	Литература
^{244}Cm	~ 99,4	0,3496(3)	1,1331(5)	1,621(2)	[27]
^{244}Cm	~ 99,8	0,3492(2)	1,1338(6)	1,623(2)	[31]
^{244}Cm	-	0,3494	1,1334	1,622	[32]
^{244}Cm	> 99,9	0,3498(3)	1,134(1)	1,621(3)	[33]

1.2.Получение кюрия

Первое сообщение о получении металлического кюрия-242 восстановлением трифторида парама бария при температуре 1275 °С появилось в 1951 г [34]. Было получено около 150 мкг металла, высокая радиоактивность которого не позволила исследовать его свойства.

Лишь через 13 лет те же исследователи и по той же реакции [27] получили микрограммовые количества менее радиоактивного кюрия-244. Впервые были определены кристаллическая структура и точка плавления нового металла [27].

Способы получения граммовых количеств металлического кюрия отличаются большим разнообразием по сравнению с микрометаллургической техникой. Судя по опубликованным работам, граммовые количества кюрия получали:

- экстракцией из расплава солей [35];
- торийтермическим восстановлением диоксида кюрия с вакуумной перегонкой металла [31,33];
- кальцийтермическим восстановлением трихлорида кюрия[36];
- связывающим восстановлением [37];
- восстановлением из карбидов кюрия[38].

Рассмотрим подробнее способ торийтермического восстановления оксида кюрия, реализованный в работах [31, 33]. Суть его состоит в следующем: из смеси порошка оксида кюрия и опилок тория брикетируют таблетки диаметром 8 мм, которые затем прокачивают в танталовом аппарате при 1400 °С в течение 1 ч в высоком вакууме (стадия восстановления). При повышении температуры до 1650 °С на внутренней поверхности кварцевого колпачка-конденсатора осаждается примерно 17 % металлического кюрия. Дальнейший подъём до 2000 °С и выдержка при такой температуре в течение 2 ч позволяют дополнительно получить 57 % металла. После охлаждения конденсат в компактном виде легко отделяется от кварцевого колпачка. Авторы метода торийтермического восстановления оксида кюрия, который впервые был опубликован в работе [39], получили около 3,5 г металла. Массовая доля тория в

нем по данным масс-спектрометрического искрового анализа не превышала 0,002 %. В целом чистота металла ($\geq 99,8$ %) оказалась несколько выше чистоты исходного диоксида. Анализы на неметаллические примеси не проводили.

Более подробно получение кюрия способом торийтермического восстановления описано в работе [33]. Данный способ состоял из стадий:

- восстановления оксида кюрия торием при быстром нагреве брикетированной смеси до 1300 °С;
- вакуумной перегонки полученного металла на тантал (температура испарения и конденсации 1750 и 1250 °С соответственно, остаточное давление ~ 0,1 мПа, выдержка 3 ч, выход металла ~ 90 %);
- повторной вакуумной перегонки (температура испарения и конденсации 1600 и 1300 °С соответственно).

Чистота металла, полученного таким способом, превышала 99,9 % (образец анализировали на содержание 17 металлических и 4 неметаллических примесей) без учёта америция и дочернего ^{240}Pu . Следует отметить, что замена кварцевого конденсатора танталовым позволила существенно снизить содержание неметаллических примесей в кюриии (по данным анализов массовая доля кислорода, азота и водорода в дополнительно очищенном металле не превышала 0,025, 0,002 и 0,001 % соответственно [33]). Однако эта замена значительно усложняет операцию отделения полученного металла: кюриий отделяли от танталового конденсатора токарной обработкой резцом из карбида вольфрама, что, разумеется, приводило к потере кюрия [33].

1.3. Получение интерметаллидов и других соединений ТПЭ

Простейшим и наиболее распространенным методом получения интерметаллических соединений и сплавов является прямое сплавление металлических компонентов [40]. Однако при этом требуются довольно большие количества (более сотни миллиграммов) исходных материалов, что создает трудности при обращении с высокорadioактивными веществами. Необходимо учитывать и то, что некоторые актиниды доступны в весьма ограниченном количестве. Поэтому для ТПЭ с их малыми навесками, высокой химической активностью и большим различием даже между собой в давлении паров [41] этот способ используют редко. Так, его использовали для получения сплавов Am–Pu [42,43], отдельных соединений (фаз Лавеса Me_2Am , где $Me = Al, Co, Fe, Rh$ и Ru) [44], сплавов системы Am–Al, Am–Ce [45] и Am–La [46]. Для кюрия известны работы по получению сплавов Cm–Au [47], Cm–Al [48].

Интерметаллиды ТПЭ на плоских подложках из платины, иридия и родия были получены методом «связывающего восстановления» [49-52], методически разработанным в Германии [53-55]. Суть метода заключается в нанесении на металлическую подложку любым способом оксида ТПЭ и последующем нагреве образцов при высоких температурах в атмосфере чистого водорода. При этом на поверхности подложки образуется один или два интерметаллида ТПЭ с металлом подложки. Однако метод связывающего восстановления не позволяет получать интерметаллиды и сплавы ТПЭ на подложках из металлов (например, таких как *Zr, Cu, Al, Ni, Co, Fe* и др., не обладающих каталитической способностью в водороде.

Поиск иного способа получения интерметаллидов и сплавов ТПЭ с различными материалами, с целью расширения экспериментальных возможностей сплавообразования ТПЭ, привел группу ученых НИИАР к успешной разработке совершенно нового метода изготовления источников различного типа и назначения – метод высокотемпературной конденсации паров на подложки из различных материалов [9, 57]. Его достоинства – использование минимальных количеств ТПЭ (исследования проводят на микрограммовом

уровне) и широкий выбор второго компонента (материала подложки). Данный метод позволяет в первом приближении исследовать диаграммы состояния изучаемых систем «ТПЭ – материал подложки», а именно, образуются ли твердые растворы на основе решеток чистых компонентов, оценивать границы их взаимной растворимости, устанавливать наличие интерметаллидов в системе, их кристаллические структуры, а часто и стехиометрический состав. Из недостатков метода можно выделить: невозможность применения «классических» методов исследования диаграмм состояния (измерение плотности, термический анализ, дилатометрия, электросопротивление и др.), ограниченное применение металлографии и микронзондирования, а также легкость образования нестабильных (неравновесных) фаз.

С использованием метода высокотемпературной конденсации паров на подложки из различных материалов в НИИАР разработаны и изготовлены источники ионизирующего излучения на основе ТПЭ различного типа и назначения, результаты многолетних исследований приведены в монографиях [24, 25].

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 осуществляют данный процесс, изготавливают в основном из тантала, сочетающего в себе высокую жаропрочность, химическую инертность и очень низкую упругость паров с удовлетворительными технологическими свойствами.

1.4.Интерметаллиды ТПЭ с элементами VIII группы Периодической системы

Побочная подгруппа восьмой группы периодической системы охватывает три триады d-элементов. Первую триаду образуют элементы железо, кобальт, и никель, вторую – рутений, родий и палладий, и третью – осмий, иридий и платина. Сравнение физических и химических свойств элементов восьмой группы

показывает, что железо, кобальт и никель, находящиеся в первом большом периоде, очень сходны между собой и в то же время сильно отличаются от элементов других триад. Поэтому их обычно выделяют в *семейство железа*. Остальные шесть стабильных элементов восьмой группы объединяют под общим названием *платиновых металлов*.

Информация о сплавообразовании ТПЭ с платиновыми металлами в достаточно полном объеме приведена в монографии Радченко В.М., Рябикина М.А., Топорова Ю.Г. [25].

Изучение сплавообразования кюрия с семейством железа началось с исследования системы $^{244}\text{Cm-Ni}$. Результаты данного исследования представлены в работе [11], в которой авторам удалось впервые получить интерметаллиды кюрия-244 с никелем и изучить влияние интенсивного α -излучения на полученные интерметаллические соединения. Образцы были получены методом высокотемпературной вакуумной конденсации паров металлического кюрия-244 на полированную пластину металлического никеля. Расчетные параметры кристаллических решеток (ПКР) обнаруженных интерметаллидов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Расчетные ПКР интерметаллидов системы *Cm-Ni* [11]

Фаза	Решетка (пространственная группа)	Параметры решетки		
		<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	$V \cdot 10^{-3}$, нм ³
Образец 1 (245 мкг ^{244}Cm)				
$\text{Ni}_{15}\text{Cm}_2$	Гекс (P6 ₃ /mmc)	0,83470(3)	0,80685(4)	486,82(6)
Ni_5Cm	Гекс (P6/mmm)	0,48713(3)	0,40142(9)	82,49(3)
$\text{Ni}_3\text{Cm} ?$	Куб (I43d)	0,4145(2)	-	-
Образец 2 (400 мкг ^{244}Cm)				
$\text{Ni}_{15}\text{Cm}_2$	Гекс (P6 ₃ /mmc)	0,83525(5)	0,80686(5)	487,47(9)
Ni_5Cm	Гекс (P6/mmm)	0,48674(5)	0,40306(4)	82,70(3)
$\text{Ni}_3\text{Cm} ?$	Куб (I43d)	0,4153(2)	-	-

Влияние интенсивного альфа-распада ^{244}Cm на кристаллические решетки обнаруженных фаз в ходе выдержки образцов при комнатной температуре проявляется исчезновением слабых рефлексов, ослаблением интенсивности и

уширением более интенсивных рефлексов с одновременным смещением их в сторону малых углов (т.н. распуханием решетки).

Регистрируемое распухание решётки $Ni_{15}Sm_2$ за 2 сут выдержки образцов составило 1,0–1,2 %; решётки интерметаллида Ni_5Sm – от 0,2 до 0,4 %; отдельные рефлексы этих соединений сохранялись после 5 сут выдержки, но исчезали после ~ 7 сут.

Распухание решётки интерметаллида $Ni_{15}Sm_2$ обусловлено примерно одинаковым ростом параметров “ a ” и “ c ” (рисунок 1 [11]), в то время как распухание решётки интерметаллида Ni_5Sm связано, главным образом, с увеличением параметра “ c ” (рисунок 2 [11]). Авторами отмечено нерегулярное изменение интенсивности рефлексов ГЦК-решётки подложки (Ni) и небольшое смещение переднеугловых рефлексов в сторону малых углов в ходе выдержки образцов $Sm-Ni$ [11].

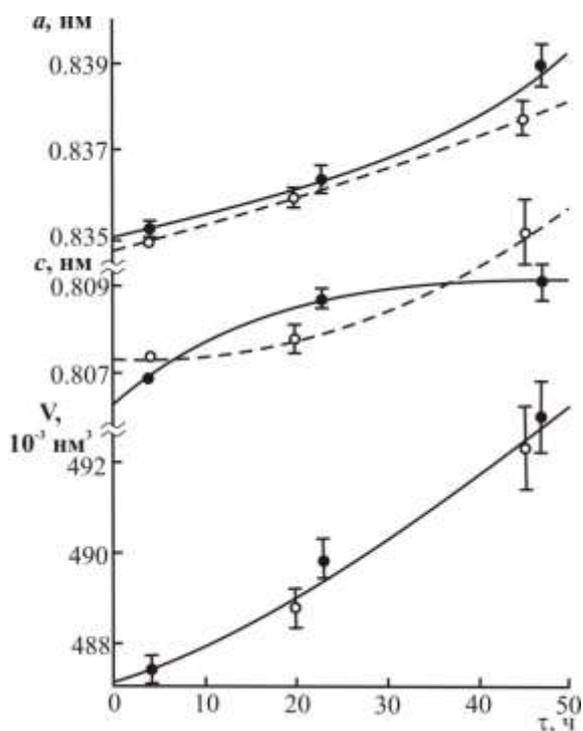


Рисунок 1 – Изменение параметров и объёма ячейки гексагональной решётки интерметаллида $Ni_{15}Sm_2$ в зависимости от времени выдержки образцов 1(○) и 2(●) [11]

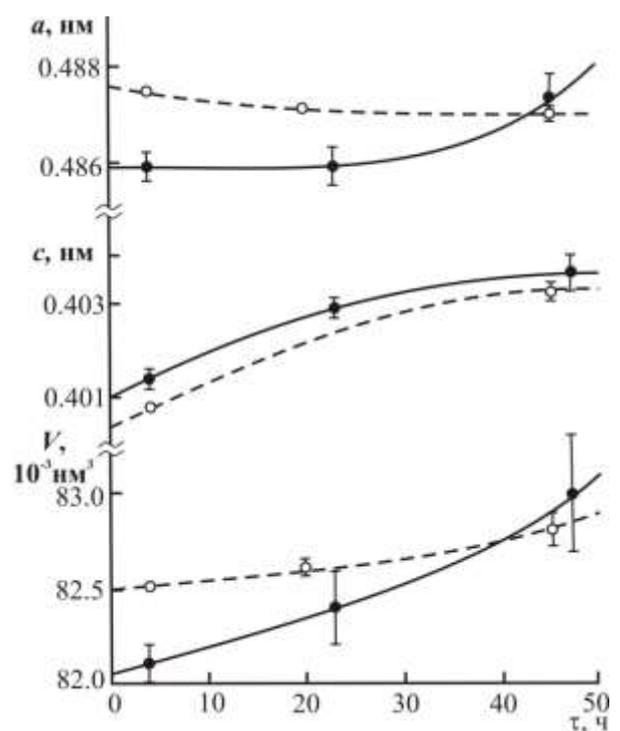


Рисунок 2 – Изменение параметров и объёма ячейки гексагональной решётки интерметаллида Ni_5Sm в зависимости от времени выдержки образцов 1(○) и 2(●) [11]

Особенности сплавообразования других актинидов с семейством железа приведены в справочнике японского автора М. Курата «Фазовые диаграммы актинидных сплавов» [58], в котором собраны результаты исследований сплавообразования актинидов, приведены фазовые диаграммы, выполненные с помощью термодинамического моделирования (метод CaLPHAD [59]). Данный справочник объединил все ранее опубликованные результаты проведенных исследований по сплавообразованию актинидов. Обобщенные данные об интерметаллических соединениях актинидов с металлами VIII группы приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Интерметаллические соединения актинидов (An) с Fe, Co и Ni [58]

	Fe	Co	Ni
Th	Th ₇ Fe ₃ (<i>Th₇Fe₃-type</i>) ThFe ₃ (<i>PuNi₃-type</i>) α -Th ₂ Fe ₇ (<i>Ce₂Ni₇-type</i>) β -Th ₂ Fe ₇ (<i>Gd₂Co₇-type</i>) ThFe₅ (<i>CaCu₅-type</i>) Th₂Fe₁₇ (<i>Th₂Zn₁₇-type</i>)	Th ₇ Co ₃ (<i>Th₇Fe₃-type</i>) ThCo (<i>CrB-type</i>) α -Th ₂ Co ₇ (<i>Ce₂Ni₇-type</i>) β -Th ₂ Co ₇ (<i>Er₂C₁₇-type</i>) ThCo₅ (<i>CaCu₅-type</i>) Th₂Co₁₇ (<i>Th₂Zn₁₇-type</i>)	Th ₇ Ni ₃ (<i>Th₇Fe₃-type</i>) ThNi (?) Th ₄ Ni ₇ (?) ThNi ₂ (<i>AlB₂-type</i>) α -Th ₂ Ni ₇ (?) β -Th ₂ Ni ₇ (?) ThNi₅ (<i>CaCu₅-type</i>) Th ₂ Ni ₁₉ (?)
U	U ₆ Fe (<i>U₆Mn-type</i>) UFe₂ (<i>Cu₂Mg-type</i>)	U ₆ Co (<i>U₆Mn-type</i>) UCo (<i>UCo-type</i>) UCo₂ (<i>Cu₂Mg-type</i>) UCo ₃ (<i>PuNi₃-type</i>) UCo ₄ (?) U ₂ Co ₁₁ (?)	U ₆ Ni (<i>U₆Mn-type</i>) U ₇ Ni ₉ (?) U ₅ Ni ₇ (?) UNi₂ (<i>MgZn₂-type</i>) UNi ₅ (<i>AuBe₅-type</i>)
Np	Np ₆ Fe? (<i>U₆Mn-type</i>) NpFe₂ (<i>Cu₂Mg-type</i>)	NpCo₂ (<i>Cu₂Mg-type</i>)	NpNi₂ (<i>Cu₂Mg-type</i>)
Pu	Pu ₆ Fe (<i>U₆Mn-type</i>) α-PuFe₂ (<i>Cu₂Mg-type</i>) β -PuFe ₂ (<i>MgNi₂-type</i>) γ -PuFe ₂ (?)	Pu ₆ Co (<i>U₆Mn-type</i>) Pu ₃ Co (<i>BRe₃-type</i>) Pu ₂ Co (<i>Fe₂P-type</i>) PuCo₂ (<i>Cu₂Mg-type</i>) PuCo ₃ (<i>NbBe₃-type</i>) Pu₂Co₁₇ (<i>Th₂Ni₁₇-type</i>)	PuNi ₃ (<i>NbBe₃-type</i>) PuNi (<i>CrB-type</i>) PuNi ₄ (<i>PuNi₄-type</i>) PuNi₂ (<i>Cu₂Mg-type</i>) PuNi ₅ (<i>CaCu₅-type</i>) Pu₂Ni₁₇ (<i>Th₂Ni₁₇-type</i>)
Am	AmFe₂ (<i>Cu₂Mg-type</i>)	AmCo ₂	AmNi ₂

Примечание: В скобках указан тип кристаллической решетки.

Фазовая диаграмма *U-Fe* (рисунок 3) выполнена с использованием данных авторов Лейбовица и др. [60], Гордон и Кауфманн [61], Гроган [62], Мишо [63],

Чепмен и Холкомб [64] и Гардие и др. [65]. Результаты расчетов хорошо совпадают с точками экспериментальных данных. Фазовая диаграмма Pu-Fe (рисунок 4), представленная М. Курата [66], демонстрирует термодинамическое моделирование системы Pu-Fe с использованием результатов работ Конобеевского [67], Бочвара и др. [68], Мардон и др. [69], Авиви [70] и Офтес Витенберг [71]. Некоторые термодинамические данные для систем Th – Fe и U – Fe приведены в таблицах 5 и 6.

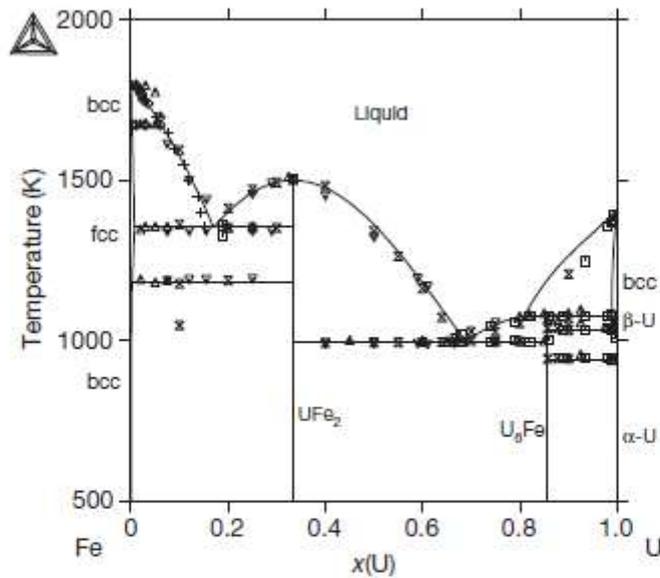


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы U – Fe [58]

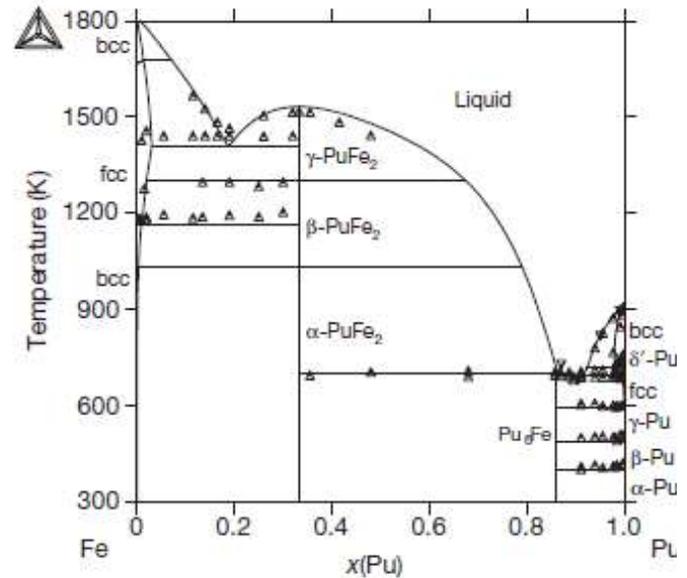


Рисунок 4 - Фазовая диаграмма системы Pu – Fe [58]

Таблица 5 – Интегральные термодинамические величины для системы Th-Fe [72]

Фаза	Энтальпия $\Delta_f H$ (кДж/моль)	Энтропия $\Delta_f S$ (кДж/моль К)	Энергия Гиббса $\Delta_f G$ (кДж/моль К)	Температура, °К
Th ₂ Fe ₁₇	-14.0	-5.92	-8.0	1000
ThFe ₅	-20.6	-9.37	-11.2	
Th ₂ Fe ₇	-24.5	-12.02	-12.4	
ThFe ₃	-26.2	-13.3	-12.9	
Th ₇ Fe ₃	-12.3	-5.34	-7.0	

В системе «актинид – кобальт или никель» особенности фазовых диаграмм изменяются от Th к Pu из-за разницы в температуре плавления актинидов. В качестве примера сравнивают системы Th-Ni и Pu-Ni (Рисунки 5 и 6). Фазовая диаграмма Th-Ni, изученная Сирафичи А. и Паленцона П. [74] на основе

наблюдений Хорн Л., Бассерман С. [75] и Томсон [76], фиксирует появление семи видов интерметаллических соединений. Фазовая диаграмма Ru–Ni Петерсона [76], построенная на основе наблюдений Конобеевского [67], Венша и Уайта, свидетельствует об образовании шести видов интерметаллических соединений. Жидкая фаза существует в довольно низкотемпературной области в системе Ru–Ni, и в ней нет интерметаллидов, богатых Ru (отличие от системы Th–Ni).

Таблица 6 – Термодинамические функции для системы U–Fe [73]

$$G^0(\text{Fe, liq}) = 0$$

$$G^0(\text{U, liq}) = 0$$

$$G^0(\text{Fe, bcc}) = -13800 + 7,169 T$$

$$G^0(\text{Fe, fcc}) = -14640 + 8,123 T$$

$$G^0(\text{U, bcc}) = -9142 + 9,492 T$$

$$G^0(\text{Fe}_2\text{U}) = -25314 + 6,202 T$$

$$G^0(\text{FeU}_6) = -26438 + 17,360 T$$

$$G^{\text{ex}}(\text{U–Fe, liq}) = x_{\text{U}}(1-x_{\text{U}})(-38746-7736x_{\text{U}})$$

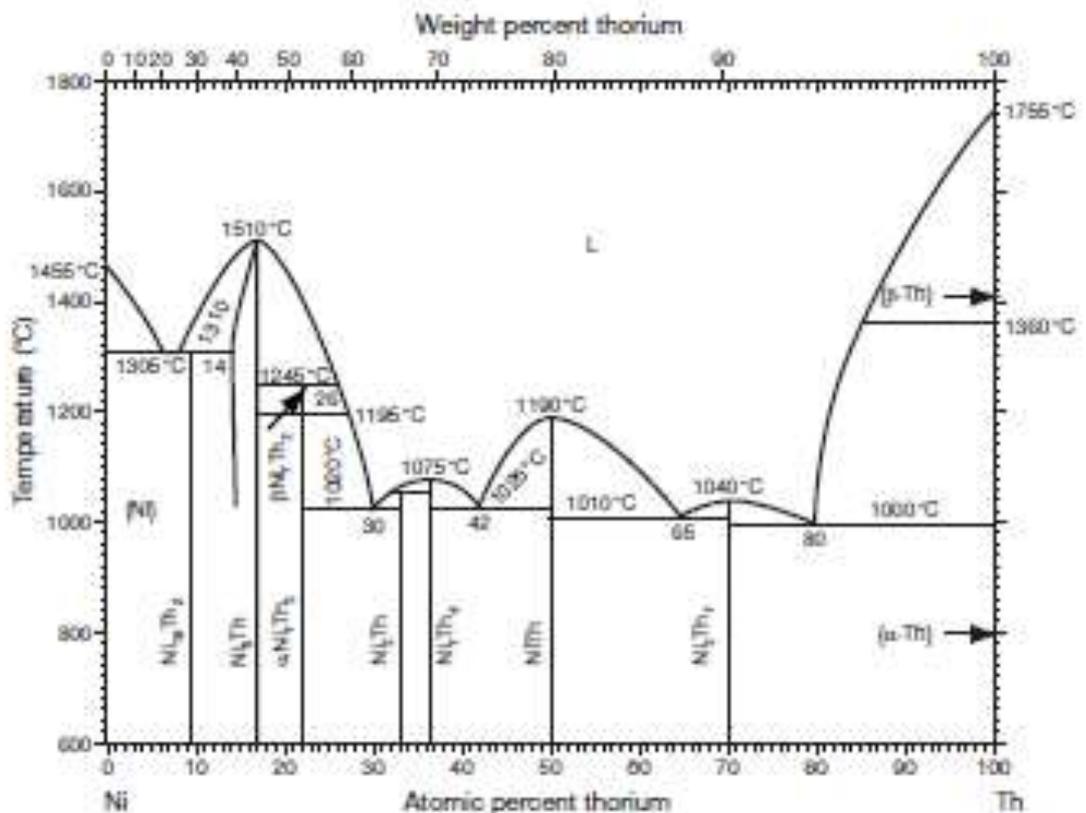


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма системы Th–Ni [78]

Таблица 7 – Условия получения и кристаллографические характеристики NpC_{1-x} и PuC_{1-x}

Соединение	Параметр решетки, a , нм	$\rho_{расч}$, г/см ²	Примечание	Литература
$NpC_{0,82}$	0,4991	13,91	Температура закалки 950 °С	[88]
$NpC_{0,94}$	0,50026	13,17	По реакции NpH_2 с C при 1400 °С	[80]
$NpC_{0,96}$	0,5005	13,17	Температура закалки 950 °С	[88]
PuC	0,49582	-	Плавка с избытком Pu	[89]
PuC	0,49737	-	Плавка в равновесии с Pu_2C_3	[89]
PuC	0,4953	-	Закалка от 600 °С в присутствии Pu	[90]
PuC	0,4973	-	Закалка от 570 °С в присутствии Pu_2C_3	[90]

Монокарбиды нептуния и плутония являются кристаллическими веществами серебристого цвета с металлическим блеском. Они имеют ГЦК-решетку типа NaCl. Параметр решетки соединений a зависит от соотношения $An:C$, условий синтеза (см. таблицу 7) и скорости охлаждения образцов [86]. При прочих равных условиях с уменьшением x в AnC_{1-x} параметр a возрастает. Для интервала гомогенности образцов PuC_{1-x} с температурой закалки 400 ÷ 620 °С зависимость a (в нм) от x можно выразить уравнением [87] $a = 0,49813 - 0,01150 \cdot x$.

Полуторные карбиды актинидов можно готовить теми же методами, как и монокарбиды, но при более высоком отношении $C:An$. Для синтеза Np_2C_3 смесь NpC_{1-x} и углерода нагревали в вакууме до 1400 °С [81]. Pu_2C_3 [85] и Am_2C_3 [87] получали дуговой плавкой элементов в инертной атмосфере. Этот способ пригоден также для приготовления Np_2C_3 [87]. Для гомогенизации плавленных образцов рекомендуется их переплавка и длительных отжиг. Выдержка при 1000 °С в течении 1 ч не обеспечивала образования однофазного препарата Am_2C_3 [87]. Синтез Pu_2C_3 спеканием проводили при 1200 °С [91, 89]. Из PuH_2 полуторный карбид получали по реакции с пропаном при температуре около 650-750 °С [92]. Весьма удобным и практически важным способом

приготовления однофазных образцов Pu_2C_3 является нагревание PuO_2 с углеродом в вакууме [89, 82, 93]: $2PuO_2 + 7C \rightarrow Pu_2C_3 + 4CO$

Соединения An_2C_3 изоструктурны и имеют ОЦК-решетку, пространственная группа $T_d^6 - \bar{1}43d$, $Z=8$. Межатомные состояния $Pu-Pu$ и $Pu-C$ в Pu_2C_3 составляют $0,335 \div 0,370$ нм и $0,248 \div 0,284$ нм соответственно [94]. Область гомогенности соединения сравнительно узка [89, 86, 87] и несколько расширяется с повышением температуры. По-видимому, Np_2C_3 также может иметь нестехиометрический состав [80]. В зависимости от соотношения $C : An$ параметр решетки полуторных карбидов актинидов заметно изменяется (см. таблицу 8).

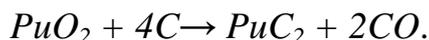
Таблица 8 – Кристаллографические характеристики полуторных карбидов актинидов

Соединение	Параметр решетки, a , нм	$\rho_{расч}$, г/см ²	Примечание	Литература
Np_2C_3	0,81023	12,78	В равновесии с NpC	[80]
Np_2C_3	0,81030	12,73	Стехиометрического состава	[92]
Pu_2C_3	0,81258	12,72	Плавленный, в равновесии с PuC_{1-x}	[89]
Pu_2C_3	0,81311	12,70	Однофазный, спекание при 1500 °С	[91]
Pu_2C_3	0,81317	12,70	Плавленный, с избытком С	[89]
Am_2C_3	0,82757	12,14	Плавленный, оттожен около 1000 °С	[91]

При длительном хранении препаратов Pu_2C_3 наблюдается увеличение параметров решетки за счет самооблучения [88].

Дикарбиды актинидов устойчивы только при высокой температуре, что затрудняет их приготовление в чистой форме. NpC_2 был синтезирован [95] нагреванием NpO_2 в графитовом тигле до $2660 \div 2800$ °С. При нагревании Np_2C_3 в присутствии графита и последующем быстром охлаждении продукта от 2400 °С образования дикарбида не наблюдали [80]. В случае же Pu_2C_3 реакция $Pu_2C_3 + C \rightarrow 2PuC_2$ выше 1660 °С протекает без осложнений [96]. Дикарбид плутония можно синтезировать также нагреванием стехиометрических количеств

PuO_2 с углеродом в вакууме до $2200 \div 2600$ °С в течение 5-10 мин с последующей закалкой продукта [97]:



NpC_2 – кристаллическое вещество с металлическим блеском, имеющее деформированную тетрагональную решетку с параметрами $a = 0,3580$ нм и $c = 0,6030$ нм [94]. PuC_2 известен в двух модификациях. В области $1660 \div 2230$ °С устойчива ГЦК-фаза с параметром, $a = 0,572$ нм при 1750 °С [96]. Быстрое охлаждение кубического PuC_2 ведет к образованию метастабильной тетрагональной модификации (пространственная группа $D_{4h}^{17} - I4/mmm$) с $a = 0,363$ нм и $c = 0,6094$ нм, $\rho_{расч} = 10,9$ г/см³ [97].

Система Pu–C подробно рассмотрена Фишером (см. рисунок 7), он предложил фазовую диаграмму данной системы, основываясь на значениях энергии Гиббса известных фаз с применением метода CALPHAD [98]. В системе Pu–C идентифицированы четыре стабильных соединения: Pu_3C_2 , PuC_{1-x} , Pu_2C_3 и PuC_2 .

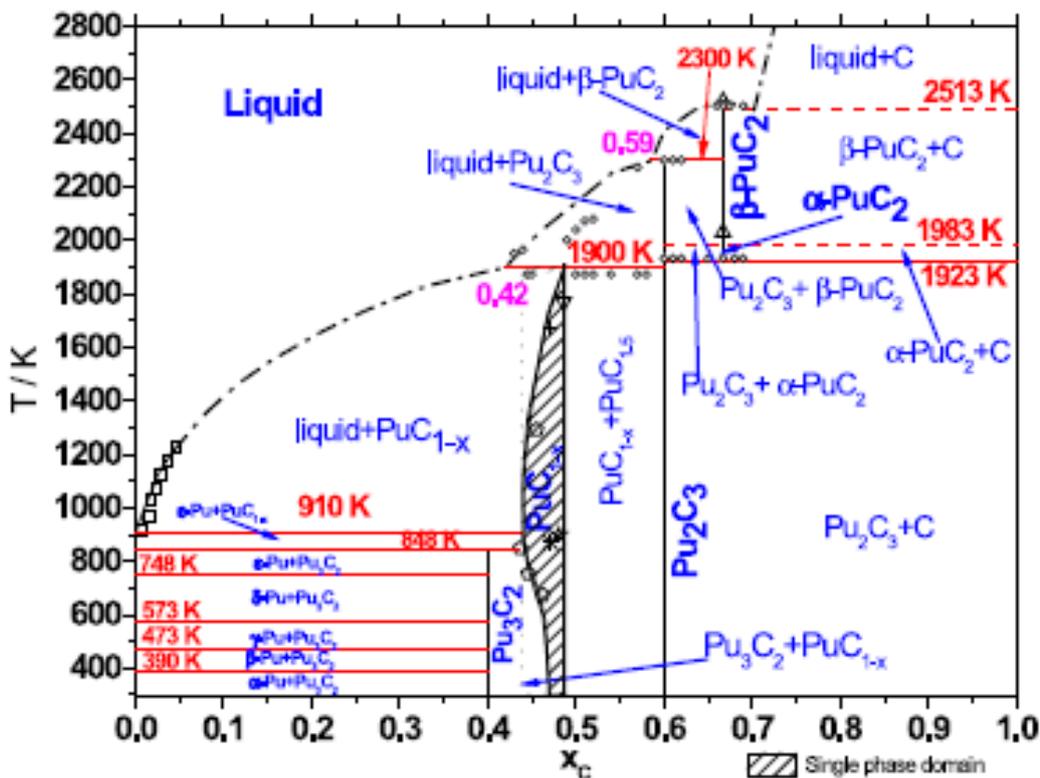


Рисунок 7 – Фазовая диаграмма системы Pu–C с экспериментальными точками [98]

Твердая область, богатая Pu ($T <$ температуры плавления Pu = 910 ± 5 °К) характеризуется шестью аллотропиями Pu: α -Pu (простая моноклинная, стабильная до 390 °К), β -Pu (базоцентрированная моноклинная, стабильная до 473 °К), γ -Pu (гранецентрированная ромбическая, стабильная до 573 °К), δ -Pu (гранецентрированная кубическая) и δ' -Pu (объемноцентрированная тетрагональная, устойчивая до 748 °К) и ε -Pu (объемноцентрированная кубическая стабильная до 910 °К) [99]. Сообщается, что температура плавления ε -Pu снижается на 8 °К при добавлении углерода. Разрыв смешиваемости Pu–C простирается до 40 ат.% C, что соответствует составу Pu_3C_2 . Это соединение (также называемое ζ -фазой) уже наблюдалось исследователями в 1960-х годах, но его структура до сих пор не определена. Pu_3C_2 разделяется на фазы Pu + PuC_{1-x} при 848 °К.

Несмотря на сходство кристаллических структур карбидов урана и плутония, фазовые диаграммы этих двух систем сильно различаются, отражается это в ухудшении стабильности монокарбида плутония по отношению к UC. Монокарбид урана является стабильным до ~ 1400 °К и имеет очень широкую нестехиометрию при более высокой температуре, тогда как PuC_{1-x} существует только в виде гипостехиометрического соединения. Объясняется это меньшим размером атомов Pu по сравнению с U, и как следствие наличием более крупных вакантных центров углеродных междоузлий. Его узкий диапазон однородности простирается до $0,74 \leq C/Pu \leq 0,94$. PuC_{1-x} распадается по периметру в Pu_2C_3 + раствор при 1900 ± 30 °К [98, 100]. Pu_2C_3 является наиболее стабильным соединением в системе Pu–C. Он также переходит в PuC_2 + раствор при 2300 ± 25 °К [100, 101].

Как и UC_2 , тетрагональная фаза α - PuC_2 стабильна в узком диапазоне температур. Эта фаза может быть метастабильно погашена до комнатной температуры, и было обнаружено, что при температуре около 1983 °К она превращается в ГЦК-фазу β - PuC_2 , так же как β - UC_2 (Харпер и соавт.) [102]. До сих пор неясно, плавится ли кубический PuC_2 перитектически [103]

(твердый раствор + графит) или конгруэнтно [104], что подразумевает существование PuC_2-C эвтектики, которая лучше объясняет экспериментальные кривые парциального давления Pu в этой фазовой области и согласуется с расчетами энергии Гиббса Фишера [98].

В системах «лантаниды – углерод» образуются по три – четыре соединения: Ln_3C , Ln_2C_3 , LnC_2 . Для некоторых лантанидов установлено существование соединения LnC . Карбиды лантанидов имеют высокие температуры плавления – более 2000 °С и представляют интерес как тугоплавкие соединения. Исследованы карбиды лантанидов довольно широко. Соединения Ln_3C имеют кубические решетки типа Fe_3N , соединения Ln_2C_3 – кубические решетки типа Pu_2C_3 и соединения LnC_2 – тетрагональные решетки типа CaC_2 .

Подробно исследованы физико-химические свойства карбидов лантанидов. Наиболее полные данные по физическим свойствам карбидов лантанидов составов LnC_2 и Ln_2C_3 представлены в работе [105].

1.6. Основные выводы главы 1 и выбор направлений исследования

1 Исследования по разработке и изготовлению источников на основе ТПЭ проводились в США, Англии, Германии, Франции и России, но именно Россия, в лице АО «Государственного научного центра – Научно-исследовательского института атомных реакторов», является лидером по полученным экспериментальным данным и исследованиям в данной области.

2 Представленные в литературе способы получения интерметаллидов и других соединений на основе ТПЭ имеют большое разнообразие, однако при использовании данных методов необходимо большое количество исходного материала, что создает трудности при обращении с высокоактивными веществами, кроме того, некоторые актиниды доступны в весьма ограниченном количестве.

3 Результаты исследований сплавообразования ТПЭ с элементами VIII группы Периодической системы ограничены изучением сплавообразования ТПЭ с элементами платиновой группы. Что касается изучения сплавообразования ТПЭ с

кобальтом, железом и никелем, так называемым семейством железа, изучены и построены диаграммы состояния для систем тория, урана, нептуния, плутония и америция, для кюрия исследована только система Cm-Ni.

4 Информация о карбидах ТПЭ ограничена изучением систем Pu-C, U-C, Np-C, Am-C. Изучение сплавообразования кюрия с углеродом в литературных источниках отсутствуют.

Литературный анализ проблемы изучения сплавообразования ТПЭ с другими элементами Периодической системы позволяет выделить основные задачи исследования:

- выбрать способ получения и получить выбранным методом экспериментальные данные по сплавообразованию кюрия-244 с кобальтом, железом и углеродом;

- методом рентгенографического анализа изучить фазовый состав полученных соединений Cm-Co, Cm-Fe и Cm-C, идентифицировать их кристаллические структуры и определить параметры их кристаллических решеток;

- получить экспериментальные данные о воздействии альфа-распада кюрия-244 на физико-химические свойства выявленных интерметаллидов и карбидов кюрия.

Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение образцов

2.1.1. Исходные вещества

Кюрий. Препарат кюрия (ТУИ 369-81) подвергали дополнительной очистке ионообменным и осадительным методами. Очистку кюрия от дочернего плутония проводили жидкостноэкстракционным методом с использованием в качестве экстрагента Д2ЭГФК. Исходный препарат кюрия содержал ~93% нуклида ^{244}Cm и менее 0,4% катионных примесей по данным эмиссионной спектрометрии.

Кобальт. Подложки для конденсации паров представляли собой полированные пластины из металлического кобальта марки КО (содержание кобальта не менее 99,98%) размером $8 \times 8 \times 1$ мм. Подложки предварительно промывали в этаноле и отжигали в вакууме на установке ВУП-5 при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин.

Железо. Подложка представляла собой фольгу из железа «Армко» размерами $8 \times 8 \times 0,5$ мм, механически очищенную от оксидного слоя и затем отоженную в вакууме при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин.

Углерод. Подложки представляли собой плоскопараллельные пластины из иридия с предварительно нанесенным на них слоем аморфного углерода толщиной ~ 1 мкм.

2.1.2. Аппаратура и способ получения образцов

Центральная часть установки представлена на рисунке 8 [25].

Вакуумная часть установки состоит из форвакуумного насоса 2НВР-5Д и высоковакуумного агрегата АВП-100 с азотной ловушкой. Предельное остаточное давление в системе составляло 0,01мПа. Питание на высокочастотный индуктор подавалось от генератора ВЧГ4-10/0,44, что позволило нагревать тигель до $2200\text{ }^\circ\text{C}$. Температуру измеряли пирометром «Проминь» с погрешностью $\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$.

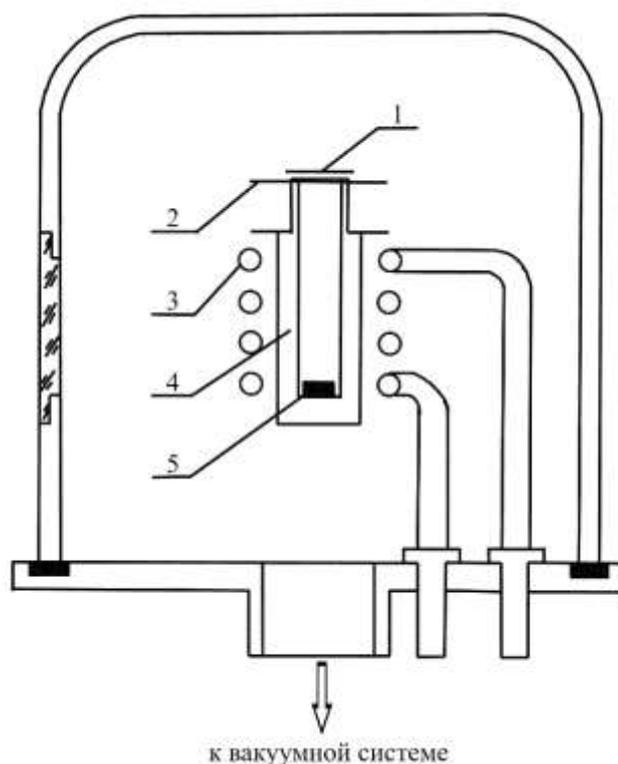


Рисунок 8 - Схема установки для получения
металлического кюрия и его сплавов:

- 1 – подложка; 2 – тепловой экран; 3 – высокочастотный индуктор;
4 – тигель; 5 – смесь $\text{SmO}_2 + \text{Th}$ или испаряемый металл

Методика получения сплавов кюрия способом высокотемпературной конденсации паров на металлические подложки заключалась в следующем. Металлический кюрий получали торийтермическим восстановлением оксида. Для получения оксида к азотнокислomu раствору, содержащему 3-4 мг кюрия, добавляли насыщенный раствор щавелевой кислоты. После отделения маточного раствора полученный оксалат кюрия высушивали на воздухе и отжигали при температуре 800 °С в течение 1 ч. Затем оксид кюрия перемешивали с опилками спектрально чистого металлического тория, взятого с 10-кратным избытком, и эту смесь прессовали на гидравлическом прессе при давлении 3 МПа. Полученную таблетку (5, см. рисунок 1) диаметром 2 мм помещали в танталовый тигель (4, см. рисунок 1), который подвешивали вертикально внутри маловиткового высокочастотного индуктора (3, см. рисунок 1). Плоскую подложку-конденсатор

(1, см. рисунок 1) устанавливали с зазором менее 0,5 мм над верхней открытой частью тигля. При этом конденсаты, полученные при температуре испарения ниже 1600 °С (обогащенные легколетучими катионными примесями) и выше 2000 °С (обогащенные низколетучими катионными примесями и содержавшие заметные количества неметаллических включений), исключали из дальнейшей работы. Танталовую подложку с основной массой конденсата (2÷3 мг) разрезали на несколько частей, которые последовательно загружали в отожженный танталовый тигель и использовали для приготовления интерметаллидов кюрия с кобальтом, железом и углеродом. В процессе получения интерметаллидов при вакуумной дистилляции кюрия происходила его дополнительная очистка. Температура и время испарения кюрия при приготовлении образцов, содержание в них кюрия по данным счета нейтронов, приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Исходные характеристики образцов

Материал подложки	Co		Fe	Ir + C	
	1	2	1	1	2
№ образца	1	2	1	1	2
Температура испарения, °С	~1820	~2020	~2050	~1900	~1810
Время испарения, мин	3	6	3	3	0,67
Содержание Cm, мг (Счет нейтронов)	0,079	1,843	0,917	0,790	0,150
Примечание	Испарение кюрия с танталовой подложки (дистилляция)	Испарение кюрия из брикета смеси CmO ₂ + Th (восстановление + испарение)			

2.2. Методы исследования

2.2.1. Измерение потока нейтронов полученных образцов

Содержание кюрия в образцах определяли по количеству нейтронов, образующихся при спонтанном делении ^{244}Cm методом сравнения с эталонным источником на основе ^{248}Cm .

Установка измерения малых нейтронных потоков (далее УИМНП), предназначенная для измерения нейтронных препаратов и источников с малыми нейтронными потоками ($\Phi = 10^2 \div 10^5$ н/с) позволяет проводить измерения потока источников (диаметр не более 20 мм и высота источника не более 20 мм), изготовленных на основе спонтанно делящихся нуклидов (калifornia-252, кюрия-248, кюрия-244 и др.). Установка включает в себя блок замедлителя и электронную часть. Блок замедлителя представляет собой кубическую емкость, заполненную водой, в которой на равноудаленном расстоянии от центра расположены шесть нейтронных счетчиков СНМ-18. Проба/источник помещается в центр блока в гнездо для проб (см. рисунок 9). Счетчики СНМ-18, находящиеся в блоке замедлителя, регистрируют нейтроны. Электрические импульсы, поступающие от счетчиков, усиливаются предварительным согласующим усилителем. С предварительного усилителя импульсы подаются на усилитель БУС2-47, а затем, сформированные и усиленные, на счетный прибор ПСО2-4.

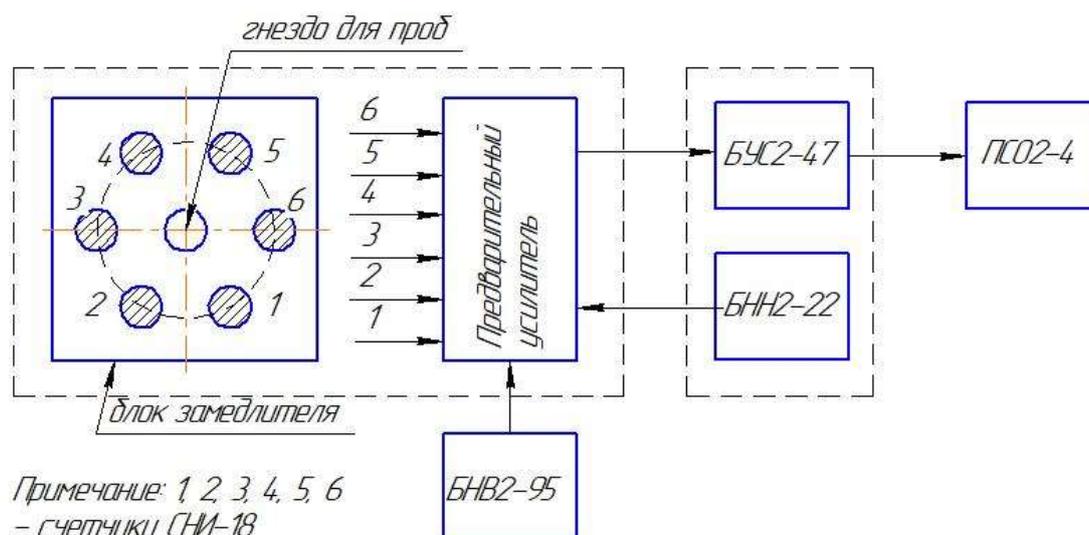


Рисунок 9 - Блок схема установки УИМНП

Основой метода [106] является измерение на УИМНП в идентичных геометрических условиях скоростей счета импульсов от образцового и изготовленного источников с последующим расчетом значения потока нейтронов Φ изготовленного источника по формуле 1, н/с:

$$\Phi = \frac{\Phi_0 \cdot e^{-\lambda \cdot \Delta t}}{n_0} \cdot n_x, (1)$$

где Φ_0 – значение потока нейтронов образцового источника, приведенное в его свидетельстве об аттестации, н/с; Δt – время, прошедшее со дня аттестации образцового источника до дня измерения, сут; λ – постоянная распада радионуклида, сут⁻¹; n_x , n_0 – скорости счета импульсов изготовленного и образцового источников с учетом поправки на «мертвое» время и фон, с⁻¹.

В качестве эталона использовали источники нейтронов, аттестованные органами Госстандарта в качестве образцовых мер потока нейтронов, доверительные границы погрешности измерения потока нейтронов которых не превышают $\pm 6\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ (с потоком нейтронов в диапазоне $10^3 \div 5 \cdot 10^4$ н/с).

Нейтронный блок детектирования используется в тех случаях, когда измерения потока альфа-частиц не позволяют с требуемой точностью определить содержание радионуклида в источнике (например, когда часть ядер кюрия внедрилась в подложку на глубину более 20 мкм и излучаемые ими альфа-частицы поглощаются внутри подложки, при этом происходит занижение результатов измерения активности кюрия в источнике). Соответственно содержание кюрия-244 в образце определяется путем сравнения нейтронного потока от образцового источника (в качестве эталона сравнения применяется источник ²⁵²Cf) с кюриевым источником по следующей формуле:

$$M(^{244}\text{Cm}) = \frac{(n_{cm} - n_{\phi}) \cdot \Phi_{cf}}{(n_{cf} - n_{\phi}) \cdot \Phi_0(^{244}\text{Cm})} (2)$$

где n_{cm} – скорость счета нейтронов кюриевого источника; n_{ϕ} – скорость счета фона; Φ_{cf} – нейтронный поток образцового источника; n_{cf} – скорость счета

нейтронов образцового источника из ^{252}Cf ; $\Phi_{0(\text{ }^{244}\text{Cm})} = 1,084 \cdot 10^4$ – нейтронный поток источника с массой ^{244}Cm 1 мг.

2.2.2. Рентгенографический анализ

Образцы сплавов исследовали рентгеновским дифрактометрическим методом при комнатной температуре. Использовали монохроматизированное медное K_{α} -излучение. Рентгенограммы записывали по точкам с шагом 0,01 град., экспозицией 2 с и записью в цифровой форме. Интервал съемки составлял с 20÷140 град. Начальную обработку рентгенограмм проводили с использованием программного комплекса «X-ray».

Он состоит из следующих программ: начальной обработки рентгеновского спектра OUTSET, качественного фазового анализа PHAN, количественного фазового анализа PHAN%, анализа профиля рентгеновской линии PROFILE, индицирования порошковой рентгенограммы чистой фазы для всех сингоний кроме триклинной INDEX. Данный программный комплекс разработан на кафедре рентгенографии и физики металлов МИСиС с целью автоматизации рентгеновских дифрактометров, позволяющий проводить автоматический сбор данных с помощью персональных ЭВМ и решать практически все задачи порошковой дифрактометрии [20, 21].

Программой OUTSET проводилась начальная обработка рентгеновского спектра: определялась интегральная интенсивность, центр тяжести, межплоскостное расстояние и интегральная ширина для изолированного $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ дублета. Кроме того, программа позволяет осуществлять расщепление мультиплета, т.е. выделять компоненты из сложного профиля, представляющего собой несколько перекрывающихся $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ дублетов; расчет межплоскостных расстояний и формирование файла с линиями для программы качественного фазового анализа; вывод спектра на принтер в кодах EPSONa (аналог записи на диаграммную ленту); сглаживание спектра; сложение нескольких спектров; просмотр и сравнение двух спектров на экране; преобразование спектра к другому излучению и/или другому шагу съемки.

Для идентификации кристаллических решеток и соответствующих им фаз (соединений) использовали картотеку ASTM [22] и компьютерный банк данных по кристаллическим структурам неорганических материалов используя программу PHAN. С помощью данной программы проводили качественный фазовый анализ по рентгеновским спектрам. Программа работает с большим банком фаз (более 200000 карточек), которые получены из нескольких источников. Примерно 2/3 фаз взяты из картотеки JCPDS (ASTM) [22]. Кроме того, банк содержит более 20000 расчетных фаз, полученных с использованием программы SPECTRUM на основании информации о структуре и периодах фаз из справочника Pearson's Handbook [107], который содержит сведения о 20000 интерметаллидов, фаз внедрения, окислов, а также соединениях с серой, фосфором и их аналогами. Источником информации о структуре фаз, а также о межплоскостных расстояниях и интенсивностях отдельных фаз служит также и периодическая литература (в частности, журналы "Кристаллография", "Less-Common Metals", "Acta Crystallographica" и др.). Карточки содержат информацию о составе, межплоскостных расстояниях и относительных интенсивностях линий. Примерно для половины фаз приведена дополнительная информация, включающая в себя сведения о сингонии или пространственной группе, периодах решетки, числе атомов на элементарную ячейку, а также об условиях существования фазы. В карточке могут содержаться также данные об условиях съемки (метод съемки, излучение, наличие фильтра или монохроматора и др.). Если известны параметры решетки, состав и число атомов в ячейке, для фазы рассчитывается весовая и атомная плотности, а также линейные коэффициенты поглощения на различных излучениях.

Угловое положение рефлексов корректировали по рефлексам кубической решетки алмаза, наносимого тонким слоем на поверхность образца при каждой съемке.

Алгоритм расшифровки полученных рентгенограмм заключается в следующем: на рентгенограмме фиксируются все линии, интенсивность которых J_n можно обнаружить, если она превышает флуктуации фона, равные $\sqrt{J_n}$,

т.е. $J_n > \sqrt{J_\phi}$. Определяется в градусах 2Θ положение максимума интенсивности каждой линии. Положение пиков измеряется с точностью $\Delta\Theta = 0,01^\circ$. По формуле $n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta$ рассчитывают значения межплоскостных расстояний.

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, которая определяется положением линий и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них. Поэтому определение одной фазы или смеси фаз может быть произведено путем сравнения рентгенограмм известных и исследуемого веществ, т.е. сопоставление экспериментальных данных $d(hkl)$ и $I(hkl)$ с теми же данными из справочника или картотеки, например JCPDS (ASTM) [22]. Поиск и идентификация фаз начинается с самой сильной линии рентгенограммы. Определив предположительно принадлежность ее к какой-то определенной фазе (по совпадению межплоскостного расстояния), определяют принадлежность к этой фазе других линий рентгенограммы путем сравнения с табличными данными. Анализ проводится по мере уменьшения интенсивности линии. Если межплоскостные расстояния совпадают и соотношения интенсивности для исследуемой и табличной рентгенограмм пропорциональны, значит фаза идентифицирована, верно. Точно так же поступают с остальными линиями рентгенограммы. Различия в измеренных и табличных межплоскостных расстояниях (за пределами ошибки) могут быть следствием отклонения состава от стехиометрического, образованием твердого раствора на основе данного соединения и т.д.

Для идентификации неизвестного вещества, содержащего в своем составе кюрий-244, необходимо выявить рефлексы, интенсивность которых заметно уменьшается в процессе выдержки образца при комнатной температуре. Для этого сравнивают несколько рентгенограмм полученных спустя некоторое время после получения исследуемого образца. Связано это с тем, что под действием внутреннего альфа-распада кюрия происходит самооблучение образца. Рентгенографически это проявляется ослаблением интенсивности рефлексов, либо их полным исчезновением, смещением углового положения максимума

интенсивной линии в сторону меньших значений, а также увеличением объема кристаллической решетки. После выявления таких рефлексов повторяется процедура определения кристаллической фазы, указанная в предыдущем абзаце. Если в справочном материале или в рентгенометрической картотеке отсутствуют данные о кристаллических фазах, содержащих в своем составе кюриев, то рассматриваются возможные аналоги среди актинидов и лантанидов, с учетом поправки на металлический радиус кюрия-244.

Для установления типа фаз, присутствующих в исследуемой системе, из общего ряда полученных значений межплоскостных расстояний $d(hkl)$ следует выделить ряды, характерные для каждой из фаз системы в отдельности, путем сопоставления их с табличными значениями. При этом должна сохраняться пропорциональность интенсивностей соответствующих линий (табличных и анализируемых для каждой фазы). Если же пропорциональность где-то нарушается, то это дает основание предположить возможность наложения линий различных фаз, что случается довольно часто. Процедура фазового анализа считается законченной, если остаются не идентифицированными не более 2÷3 линий.

Для расчета параметров кристаллических решеток (ПКР) фаз, идентифицированных на рентгенограммах, использовали аналитический способ экстраполяционного нахождения точных значений ПКР, основанный на методе наименьших квадратов, и математическую модель множественной регрессии.

2.3. Выводы по главе 2

Для проведения исследований выбраны следующие элементы: кюриев, содержание радионуклида ^{244}Cm ~93% и менее 0,4% катионных примесей, металлический кобальт марки КО (содержание кобальта не менее 99,98%), фольга из железа «Армко» и плоскопараллельные пластины из иридия с предварительно нанесенным на них слоем аморфного углерода.

Для получения образцов кюрия с кобальтом, железом и углеродом, выбран метод высокотемпературной конденсации паров металлического кюрия на

подложки из различных материалов, разработанный в АО «ГНЦ НИИАР». Основные преимущества данного метода – это использование минимального (микрограммового) количества исходного вещества и его дополнительная очистка от примесей в процессе вакуумной дистилляции при получении сплавов и соединений.

Содержание кюрия в образцах определяли по количеству нейтронов, образующихся при спонтанном делении ^{244}Cm методом сравнения с эталонным источником на основе ^{248}Cm .

Исследование полученных образцов проводится исключительно рентгеновским дифрактометрическим методом при комнатной температуре, позволяющий определить кристаллическую структуру новых интерметаллических соединений. Кристаллическая структура в основном является их единственной характеристикой, но, тем не менее, она позволяет рассчитать по параметрам объем элементарной ячейки, плотность, межатомные расстояния, определить тип связи, а так же выявить закономерности изменения этих свойств вдоль актинидного ряда.

Начальную обработку проводили с использованием программного комплекса «X-ray». Для идентификации кристаллических решёток и соответствующих им фаз (соединений) использовали картотеку ASTM и компьютерный банк данных по кристаллическим структурам неорганических материалов.

Глава 3. ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ КЮРИЯ

3.1. Интерметаллиды юрия с кобальтом

3.1.1. Расшифровка рентгенограмм полученных образцов

Образец 1. Металлический кобальт (подложка для образца 1), предварительно отождѐнный в вакууме, оказался двухфазным: на рентгенограмме отчетливо выявлялись рефлексы гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки α -Co (низкотемпературная аллотропическая модификация [109]) с параметрами, $a = 0,2500(3)$ нм, $c = 0,4086(5)$ нм и рефлексы гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки β -Co (высокотемпературная аллотропическая модификация [22]) с параметром, $a = 0,35451(1)$ нм.

Исходную рентгенограмму образца 1 записали через ~ 4 ч после его получения. На рентгенограмме зафиксирован 61 рефлекс (см. таблицу 10). Кроме решеток α - и β -Co и B - Sm_2O_3 , на рентгенограмме удалось выявить рефлексы ещё по крайней мере 6 решеток:

- гексагональной типа $Ni_{17}Th_2$ [22], приписанной, по аналогии с интерметаллидом $Ni_{17}Sm_2$ [3], интерметаллиду $Co_{17}Sm_2$;
- гексагональной типа $CaCu_5$ [22], приписанной, по аналогии с интерметаллидом Ni_5Sm [11], интерметаллиду Co_5Sm ;
- кубической пространственной группы $\bar{I}43d$, приписанной, по аналогии с карбидом тория Th_2C_3 [22], карбиду юрия Sm_2C_3 ;
- двух кубических пространственной группы $Fd3m$ (шпинели), приписанных оксидам Co_3O_4 и Fe_2O_4 ;
- моноклинной ThC_2 .

Повторную рентгенограмму образца записали через ~ 24 ч после его приготовления. На ней зафиксировано 32 рефлекса: исчезли слабые рефлексы B - Sm_2O_3 , практически все рефлексы Co_5Sm , Sm_2C_3 , Co_3O_4 и Fe_3O_4 . Оставшиеся рефлексы B - Sm_2O_3 сместились в сторону малых углов.

Таблица 10 - Расшифровка исходной рентгенограммы образца 1 ($\tau = 4$ ч)

$2\Theta_{\text{экс.}}$ град.	I, %	d, нм	Индексы Миллера (hkl)									$2\Theta_{\text{расч.}}$ град.
			α -Co	β -Co	Co ₁₇ Сm ₂	Co ₅ Сm	Сm ₂ С ₃	В-Сm ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	ThC ₂	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
19,24	2,1	0,4609							111			19,67
25,66	3,5	0,3469						202			110 _H	25,65
26,36	6,3	0,3378					211					26,40
27,44	24,3	0,3248						111			11 $\bar{1}$	27,49
28,26	3,5	0,3155									002	28,31
28,79	6,3	0,3098						401			200 _H	28,85
29,36	13,2	0,3039						40 $\bar{2}$				29,40
30,46	26,4	0,2932				101 H	220H	003				30,44
30,90	56,3	0,2891			112			310			111	30,87
31,60	11,8	0,2829						11 $\bar{2}$	220 _H			31,62
32,87	2,1	0,2722						30 $\bar{3}$, 21 $\bar{2}$				32,85
34,35	0,7	0,2608					310					34,25
35,12	2,1	0,2553						203			20 $\bar{2}$	35,11
35,42	3,5	0,2532								311		35,37
35,69	2,1	0,2514			103						11 $\bar{2}$ _H	35,68
36,96	2,8	0,2430				110			311	222 _H		36,96
37,29	1,4	0,2409			300							37,31
39,60	2,1	0,2274			212 H			21 $\bar{3}$				39,58
40,12	4,9	0,2246						51 $\bar{1}$, 50 $\bar{3}$				40,09
40,67	0,7	0,2217					321 H	20 $\bar{4}$			112 _H	40,66
41,28	2,1	0,2185						31 $\bar{3}$				41,30
41,59	3,5	0,2170	100		203 H							41,57
42,82	7,6	0,2110				200					020	42,82
43,12	4,9	0,2096						511		400 _H		43,06
43,35	6,9	0,2086			220	111						43,34
43,73	22,9	0,2068			302		400 H					43,73
44,22	70,8	0,2046	002	111	004				400 _H			44,22
46,20	5,6	0,1963						70 $\bar{2}$				-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
94,52	2,8	0,1049	201			222						94,50
97,67	4,2	0,1023	004	222			741 н					97,66
142,59	8,3	0,0813		331								142,59

Примечания. Здесь и далее: τ – Время выдержки образца при комнатной температуре после его получения. Все $2\Theta_{\text{экс.}}$ приведены в пересчете на медное $K_{\alpha 1}$ излучение ($\lambda = 0,15405$ нм). d – Межплоскостное расстояние. I – Максимальная интенсивность рефлексов на рентгенограммах. Буквой «н» обозначено наложение рефлекса данной решетки на более интенсивный рефлекс другой решетки; Все $2\Theta_{\text{расч.}}$ приведены по результатам расчета ПКР на ЭВМ.

Результаты расчетов параметров решеток фаз, обнаруженных при исследовании образца 1, приведены в таблице 11. Для моноклинной решетки $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ приведены результаты расчета её параметров по одинаковым (по обоим рентгенограммам) наборам рефлексов, что позволяет рассчитать распухание этой решетки под действием интенсивного альфа-распада ^{244}Sm .

Таблица 11 - Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца 1 [110]

Фаза	Решетка	τ , ч	n	Параметры решетки					F
				a , нм	b , нм	c , нм	β , град	V , 10^{-3} нм ³	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α - Co	ГПУ ($P6_3/mmc$)	4	7	0,25063(1)		0,40928(2)		22,26(1)	0,25
		24	5	0,2495(5)		0,4075(3)		21,97(10)	3,6
β - Co	ГЦК ($Fd3m$)	4	5	0,35447(1)					0,50
		24	3	0,35455(5)					-
$\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$	гекс. ($P6_3/mmc$)	4	8	0,8353(8)		0,8067(6)		487(1)	2,3
Co_5Sm	гекс. ($P6/mmm$)	4	6	0,4917(3)		0,4057(2)		84,9(2)	3,7
Sm_2C_3	куб. ($I\bar{4}3d$)	4	4	0,8323(6)					4,4
		24	1	0,834(1)					-
Sm_2O_3	МНКЛ. ($C2/m$)	4	30	1,4348(2)	0,36591(2)	0,89334(6)	100,322(6)	461,4(1)	0,14
		24	18	1,4316(4)	0,3656(1)	0,8879(1)	99,89(1)	457,8(3)	0,6
		4	22*)	1,4320(6)	0,3658(1)	0,8922(2)	100,14(2)	460,1(4)	0,99
		24	22*)	1,4361(6)	0,3670(1)	0,8933(2)	100,05(1)	463,6(4)	0,9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Co₃O₄	куб. (<i>Fd3m</i>)	4	4	0,8094(7)					8,7
Fe₃O₄		4	5	0,8384(4)					1,0
ThC₂	мнкл. (<i>C2/c</i>)	4	15	0,6541(4)	0,4259(3)	0,6584(4)	103,96(3)	178,0(4)	2,7

Примечания. Здесь и далее: В столбце «Решетка» в скобках указывается пространственная группа. «*n*» – Число рефлексов в расчетном наборе. *) одинаковые наборы рефлексов. «*V*» – объём элементарной ячейки; «*F*» – обобщенный критерий, показывающий степень соответствия экспериментальных данных расчетной модели: чем меньше «*F*», тем выше степень соответствия. В скобках указывается ошибка определения последнего знака.

Образец 2. Кобальтовую подложку перед нанесением кюрия шлифовали тонкой наждачной шкуркой с целью вызвать $\beta \rightarrow \alpha$ переход в кобальте. Рентгеновский анализ, однако, показал, что двухфазная структура подложки сохранилась. Параметры решеток:

α -Co: $a = 0,2507(1)$ нм, $c = 0,4093(1)$ нм; β -Co: $a = 0,3544(1)$ нм.

Исходную рентгенограмму образца записали через ~ 4 ч после его получения. На ней зафиксировано 43 рефлекса (таблица 12), принадлежащих, по крайней мере, 8 решеткам: ГПУ α -Co; ГЦК β -Co; моноклинной решетке B - Sm_2O_3 ; ГЦК решетке ThO_2 ; моноклинной решетке ThC_2 ; двум гексагональным решеткам, интерпретированным, по аналогии с $Ni_{17}Sm_2$ и Ni_5Sm [11], как решетки интерметаллидов $Co_{17}Sm_2$ и Co_5Sm , а также кубической решетке пространственной группы $Fd3m$, интерпретированной, по аналогии с решеткой Co_2Gd [22], как решетка интерметаллида Co_2Sm (т.н. «фаза Лавеса»).

Таблица 12 - Расшифровка исходной рентгенограммы образца 2 ($\tau = 4$ ч) [110]

$2\Theta_{\text{экс.}}$ град.	I, %	d, нм	Индексы Миллера (<i>hkl</i>)								$2\Theta_{\text{расч.}}$ град.
			α -Co	β -Co	$Co_{17}Sm_2$	Co_5Sm	Co_2Sm	B - Sm_2O_3	ThO_2	ThC_2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
20,41	0,8	0,4348					111	002 н			20,61
20,90	0,8	0,4247			110	100					20,88
21,68	2,5	0,4096			002	001		20 $\bar{2}$			21,69
27,32	100	0,3262						111 н	111	11 $\bar{1}$	27,30

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
29,20	1,1	0,3056						40 $\bar{2}$			29,22
30,38	2	0,2940			112	101		003		111 н	30,38
31,71	13,2	0,2819						11 $\bar{2}$,012н	200		31,70
32,25	1,1	0,2773									
34,34	3,9	0,2609			211						34,24
34,43	5,6	0,2603					220			20 $\bar{2}$	34,43
34,86	2,5	0,2571						203			34,88
35,21	1,4	0,2547			103			31 $\bar{2}$ н		11 $\bar{2}$	35,22
36,49	0,3	0,2460				110					36,63
40,72	3,7	0,2214					311	20 $\bar{4}$, 113		112	40,72
41,48	2	0,2175	100 н		203			31 $\bar{3}$ н			41,45
43,24	0,3	0,2091			302	111	222 н				43,22
44,18	23,3	0,2048	002 н	111							44,19
45,46	18,5	0,1994							220	021 н	45,46
47,31	3,4	0,1919	101		213 н					31 $\bar{1}$ н	47,26
51,47	14	0,1774		200	204						51,49
52,42	0,6	0,1744						71 $\bar{2}$			52,42
53,93	12,9	0,1699						40 $\bar{5}$	311		53,93
56,48	6,7	0,1628			214 н				222	221н	56,50
62,33	1,4	0,1488	102			211	422				62,34
66,31	1,7	0,1408				300			400		66,28
73,09	4,8	0,1294							331	402н	73,10
74,59	0,8	0,1271						22 $\bar{5}$		024	74,59
75,17	1,7	0,1263			315					42 $\bar{2}$	75,17
75,54	3,1	0,1258						424	420 н		75,54
75,82	11	0,1254	110 н	220				316			75,82
84,06	3,4	0,1151	103 н				620 н		422	115	84,06
90,51	2,2	0,1085	200 н						511		90,51
92,22	2,5	0,1069	112	311						13 $\bar{4}$ н	92,22

Окончание таблицы 12

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
107,90	1,4	0,0953							531		107,94
110,26	1,1	0,0939							600		110,20
116,77	0,6	0,0905					800				116,47
120,45	0,8	0,0887		400					620 н		120,65
127,36	0,8	0,0859							533		127,38
130,41	1,1	0,0849	203						622		130,33
142,57	2	0,0813		331					444		142,56
146,33	0,8	0,0805	211								146,32
152,62	0,8	0,0793		420							152,66
154,13	0,8	0,0790	114				842		711 н		154,11

Повторную рентгенограмму образца записали через 5 сут, на ней зафиксировано 29 рефлексов. Полностью сохранились рефлексы β -Co и ThO_2 ; сократилось число рефлексов α -Co, $B-Cm_2O_3$ и ThC_2 ; полностью исчезли рефлексы обоих интерметаллидов. На последней рентгенограмме ($\tau = 7$ сут) зафиксировано только 14 рефлексов: в основном это рефлексы ThO_2 и отдельные рефлексы α -Co, β -Co и ThC_2 . Появились первые (самые интенсивные) рефлексы B -формы Cm_2O_3 и монооксида CmO .

Расчетные параметры решеток фаз, обнаруженных при исследовании образца 2, приведены в таблице 13.

Характерная особенность всех полученных образцов системы Cm-Co – наличие на их рентгенограммах многочисленных рефлексов оксидных фаз, в первую очередь – рефлексов моноклинной решетки B -формы Cm_2O_3 . Кроме этого, в образце 1 идентифицированы – следовые количества Co_3O_4 и Fe_3O_4 , карбиды ThC_2 (моноклинная решетка) и Cm_2C_3 (кубическая решетка); в образце 2 – хорошо выраженная кубическая решетка на основе ThO_2 и карбид ThC_2 .

Таблица 13 - Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца 2 [109]

Фаза	Решетка	τ , сут.	n	Параметры решетки					F
				a , нм	b , нм	c , нм	β , град.	V , 10^{-3} нм ³	
α -Co	ГПУ ($P6_3/mmc$)	0,16	5	0,25078(1)		0,40716(1)		22,18(1)	0,5
		5	6	0,2508(1)		0,4073(3)		22,18(4)	7,9
β -Co	ГЦК ($Fd3m$)	0,16	6	0,35450(1)					0,3
		5	6	0,35447(1)					0,3
		7	1	0,3548(2)					-
$Co_{17}Sm_2$	гекс. ($P6_3/mmc$)	0,16	8	0,8372(9)		0,8075(5)		490(1)	6,7
Co_5Sm	гекс. ($P6/mmm$)	0,16	6	0,488(1)		0,408(4)		84(1)	20
Co_2Sm	куб. ($Fd3m$)	0,16	5	0,7242(2)					11,8
$B-Sm_2O_3$	МНКЛ. ($C2/m$)	0,16	15	1,444(1)	0,3629(1)	0,8890(3)	99,88(2)	458,9(6)	1,1
ThO_2	ГЦК ($Fd3m$)	0,16	13	0,56342(2)					0,4
		5	16	0,56290(1)					0,07
		7	9	0,5627(1)					0,9
ThC_2	МНКЛ. ($C2/c$)	0,16	10	0,6523(3)	0,4185(1)	0,6603(3)	104,55(2)	174,5(0,2)	0,3
		5	7	0,654(1)	0,4215(4)	0,662(2)	104,6(1)	177(1)	3,8
		7	5	0,652(7)	0,4202(9)	0,662(7)	104,9(3)	175(4)	3,7

По-видимому, с кислородом и углеродом взаимодействовал не только кюрий, конденсировавшийся на подложке, но и кюрий, находившийся в тигле (при более высокой температуре). Об этом говорит очень низкий выход кюрия на подложку в образце 1 (56%, см. данные таблицы 9). Несколько выше этот выход при получении образца 2 (74%). Это связано с тем, что получение образца 2 совместили с торийтермическим восстановлением SmO_2 , и в тигле содержалось большое количество металлического тория. Торий частично испарился на подложку (благодаря образованию нестабильного, но летучего монооксида ThO) и окислился на ней до ThO_2 , а частично восстанавливал кюрий в тигле, способствуя его испарению на подложку.

Параметр решетки ThO_2 на исходной рентгенограмме образца 2 ($a = 0,56342(2)$ нм) заметно выше, чем у чистого ThO_2 ($a = 0,55973(1)$ нм [22]), и он медленно уменьшается при выдержке образца (см. таблица 13). Это может означать, что атомы кислорода в кубической решетке частично замещены

атомами углерода, т.е. состав фазы $Th(O,C)_2$ (чистый ThC_2 имеет не только моноклинную, но и кубическую решетку с параметром $a = 0,5808(1)$ нм [22]). Судя по интенсивности и наличию больше угловых рефлексов (см. таблицу 13), решетки $Th(O,C)_2$ сформировалась на самой поверхности образца 2, что заметно ослабило интенсивность рефлексов других решеток, включая α - и β - Co .

3.1.2. Идентификация интерметаллидов в системе $Sm-Co$ и расчет параметры кристаллических решеток

Наличие на рентгенограммах полученных образцов многочисленных и интенсивных рефлексов оксидов кюрия, тория, рефлексов оксидов кобальта и даже железа, а также карбидов тория и кюрия, чрезвычайно осложнили идентификацию интерметаллидов $Sm-Co$. Выявлению рефлексов, принадлежащих возможным интерметаллидам $Sm-Co$, на исходных рентгенограммах образцов 1 и 2 сильно помогло порефлексное сравнение с рентгенограммами образцов системы $Sm-Ni$ [11]. Образцы $Sm-Ni$ получали тем же путем, и на их рентгенограммах присутствовали многочисленные рефлексы интерметаллидов $Ni_{17}Sm_2$ (до 72 рефлексов) и Ni_5Sm (до 30 рефлексов). Учитывая близость металлических радиусов Ni и Co (соответственно 0,1246 нм [110] и 0,1253 нм [110], если исходить из параметров их ГЦК решеток) и их соседство в Периодической системе, мы предположили, что в системе $Sm-Co$ должны существовать изоструктурные интерметаллиды $Co_{17}Sm_2$ и Co_5Sm .

Аналогами кюрия в редкоземельном ряду (4f элементов) являются Nd и Gd [112, 40]. В системе $Gd-Co$ существуют интерметаллиды $Co_{17}Gd_2$ и Co_5Gd , изоструктурные интерметаллидам Co_2Ni_{17} и Co_5Ni , а радиус Gd (0,1804 нм [111]) больше радиуса Sm (0,1744 нм [41]). Мы предположили, что на исходных рентгенограммах образцов 1 и 2 могут (должны) присутствовать отдельные наиболее интенсивные (в основном - малоугловые) рефлексы интерметаллидов $Co_{17}Sm_2$ и Co_5Sm , причем их угловые положения попадают в довольно узкую «вилку» между положениями соответствующих рефлексов $Ni_{17}Sm_2$ и Ni_5Sm – с одной стороны – и рефлексов $Co_{17}Gd_2$ и Co_5Gd – с другой. Выявленные таким

образом рефлексы собраны в таблице 14, которая представляет собой идентификационную таблицу двух новых соединений: $Co_{17}Sm_2$ и Co_5Sm . Как видно, на исходной рентгенограмме образца 1 выявлено 11 рефлексов $Co_{17}Sm_2$ и 8 рефлексов Co_5Sm , образца 2 – соответственно 10 и 6 рефлексов.

Таблица 14 - Идентификация интерметаллидов $Co_{17}Sm_2$ и Co_5Sm на исходных рентгенограммах образцов 1 и 2 [112]

$Co_{17}Sm_2$		Co_5Sm		Образец 1				Образец 2			
hkl	$I_T, \%$	hkl	$I_T, \%$	$2\Theta_{\text{экс}}$ град	$I, \%$	Наложения	$2\Theta_{\text{расч.}}$ град	$2\Theta_{\text{экс}}$ град	$I, \%$	Наложения	$2\Theta_{\text{расч.}}$ град
110	1	100	1,5					20,90	0,8		20,88
002	1	001	6					21,68	2,5	$B-Sm_2O_3$	21,69
112	29	101	50	30,90	56,3	$B-Sm_2O_3, ThC_2$	30,87	30,38	2	$B-Sm_2O_3$	30,38
210								32,25	1,1		32,32
211	2							34,34	3,9		34,24
103	13			35,69	2,1	$ThC_2(n)$	35,68	35,21	1,4	ThC_2	35,22
		110	33	36,96	2,8	Co_3O_4	36,96	36,49	0,3		36,63
300	43			37,29	1,4		37,31				
203	8						-	41,48	2	$\alpha-Co$	41,45
		200	36	42,82	7,6	ThC_2	42,82				
220	47	111	100	43,35	6,9		43,34	43,24	0,3		43,22
302	100			43,73	22,9	Sm_2C_3	43,73				
		201	6	48,32	0,7	ThC_2	48,35				
222	22			49,49	4,2		49,25				
204	1,5						-	51,47	14	$\beta-Co$	51,49
402	0,5			55,74	1,4	Co_3O_4	55,70				
105	1,5			58,62	10,4	ThC_2	58,61				
(304)	7,5	112	14	59,24	3,5	$B-Sm_2O_3,$ Co_3O_4	59,33				
		211	13					62,33	1,4	$\alpha-Co$	62,34
		300	5,5					66,31	1,7	ThO_2	66,28
		113	12,5	81,42	3,5	$B-Sm_2O_3, ThC_2$	81,41				
(306)	16,5	222	17	94,52	2,8	$\alpha-Co$	94,50				

Примечания. 1. «Теоретические» интенсивности рефлексов I_T взяты по интерметаллидам $Co_{17}Gd_2$ [22] и Co_5Gd [22]; 2. В скобках указаны hkl рефлексов, которые не вошли в конечные наборы при расчете параметров кристаллических решеток.

Расчет ПКР интерметаллидов проводили в различных наборах рефлексов, представленных в таблице 14. Перебрали несколько десятков вариантов, из которых отобрали 11. Результаты расчета ПКР обоих интерметаллидов приведены в таблице 11 (образец 1) и в таблице 13 (образец 2), а в таблице 15 эти же результаты представлены вместе с ПКР изоструктурных интерметаллидов в системах Cm-Ni [11] и Gd-Co [22].

Таблица 15 – Результаты расчета параметров гексагональных решеток интерметаллидов $Co_{17}Sm_2$ и Co_5Sm и их сравнение с ПКР изоструктурных интерметаллидов в системах Cm-Ni и Gd-Co [109, 112]

Интер-металлид	Образец	τ ч	n	Параметры решетки				F
				a, нм	c, нм	c/a, нм	V, 10^{-3} нм ³	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ni ₁₇ Sm ₂ [11]	1	4	59	0,83470(3)	0,80685(4)	0,9666(1)	486,82 (6)	0,55
	3	4	33	0,83525(5)	0,80686(5)	0,9661(1)	487,47(9)	0,48
Co ₁₇ Sm ₂	1	4	8	0,8353(8)	0,80667(6)	0,966(1)	487(1)	2,3
	2	4	10	0,8372(9)	0,8075(5)	0,965(1)	490(1)	6,7
Co ₁₇ Gd ₂ [22]	1	-	85	0,8373(1)	0,8134(1)	0,971(1)	493,8(2)	-
Ni ₅ Sm [11]	1	4	25	0,48713(3)	0,40142(9)	0,8241(2)	82,49(3)	0,82
	3	4	19	0,48674(5)	0,40306(4)	0,8281(1)	82,70(3)	1,2
Co ₅ Sm	1	4	6	0,4917(3)	0,4057(2)	0,8251(7)	84,9(2)	3,7
	2	4	6	0,488(1)	0,408(4)	0,837(8)	84(1)	20
Co ₅ Gd [22]	1	-	37	0,4970(1)	0,3970(1)	0,799(1)	84,92(1)	-

Отбор проводили по объёму ячейки, который для интерметаллидов системы Cm-Co должен быть несколько больше, чем для интерметаллидов системы Cm-Ni, но меньше, чем для интерметаллидов Gd-Co. Введен критерий c/a, по которому гексагональные решетки $Co_{17}Sm_2$ и Co_5Sm должны быть гораздо ближе к решеткам $Ni_{17}Sm_2$ и Ni_5Sm соответственно, чем к решеткам $Co_{17}Gd_2$ и Co_5Gd . 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 таблиц 14 и 15 показывает, что решетка интерметаллида $Co_{17}Sm_2$ лучше выражена в образце 2, а решетка Co_5Sm - в образце 1. С учетом критерия адекватности и ошибок, учитывающих наложения, справочными можно считать следующие значения:

- для интерметаллида $Co_{17}Sm_2$: $a = 0,8372(9)$ нм, $c = 0,8075(5)$ нм
- для интерметаллида Co_5Sm : $a = 0,4917(3)$ нм, $c = 0,4057(2)$ нм

Несколько слов о возможности существования в системе Sm-Co интерметаллида $SmCo_2$ с кубической решеткой (см. таблицу 13) [109]. Подобные соединения («фазы Лавеса») существуют во многих бинарных системах редкоземельных и актинидных элементов с Pt , Ir , Rh , Fe , Ni , Co , Al (см. таблицу 4). Наиболее близкими к Co_2Sm (по положению элементов в периодической системе) являются соединения Co_2Pu ($a = 0,7081(1)$ нм), Co_2La ($a = 0,7449(1)$ нм), Co_2Gd ($a = 0,7256(1)$ нм), Ni_2Am ($a = 0,699(1)$ нм) и Fe_2Am ($a = 0,730(1)$ нм) [22]. Расчетный ПКР предполагаемого интерметаллида Co_2Sm ($a = 0,7242(2)$ нм, см. таблицу 13) в сравнении с ПКР этих соединений оказывается несколько завышенным (интерполяции дают значения от 0,697 до 0,709 нм), что может быть связано с частичной заменой в решетке атомов Sm на атомы Th : состав $Co_2(Sm, Th)$.

3.1.3. О параметрах кристаллических решеток кобальта

В работе использовали кобальт марки КО, который, согласно ТУ, имеет чистоту 99,98 %. Этот металл оказался двухфазным, т.е. состоящим из смеси двух аллотропических модификаций: «низкотемпературной» α -Co, имеющий ГПУ решетку и «высокотемпературной» β -Co с ГЦК решеткой. Согласно литературным данным, «температура превращения для деформированных образцов кобальта со степенью чистоты выше 99,9 %» составляет (417 ± 7) °С [112].

Пытаясь вызвать (инициировать) $\beta \rightarrow \alpha$ переход, подложку кобальта, перед получением образца 1, отжигали в вакууме, а перед получением образца 2 – деформировали шлифовкой. Рентгеновский анализ показал сохранение в металле

обеих модификаций. ПКР обеих модификаций кобальта, полученных в настоящей работе, собраны в таблице 16 вместе с соответствующими литературными данными.

Таблица 16 – Параметры кристаллических решеток α - и β -Co в настоящей работе и по литературным данным

Образец, обработка	РГ ^{*)}	ГПУ α -Co				ГЦК β -Co	
		a , нм	c , нм	c/a	$V_{ат}$, 10^{-3} нм ³	a , нм	$V_{ат}$, 10^{-3} нм ³
Отжиг подложки	-	0,2500(3)	0,4086(5)	1,634(4)	11,06(4)	0,35451(1)	11,138(1)
Образец 1	1	0,25063(1)	0,40928(2)	1,6330(1)	11,132(1)	0,35447(1)	11,135(1)
	2	0,2495(5)	0,4075(3)	1,633(5)	10,98(6)	0,3545(2)	11,14(2)
Шлифовка подложки	-	0,25065(9)	0,40929(9)	1,633(1)	11,13(1)	0,35445(6)	11,133(5)
Образец 2	1	0,25078(1)	0,40716(1)	1,6236(1)	11,088(1)	0,35450(1)	11,138(1)
	2	0,2508(1)	0,4073(3)	1,624(2)	11,09(2)	0,35447(1)	11,135(1)
	3					0,3548(2)	11,17(2)
Закалка с 400 °С	[109]	0,25074(1)	0,40699(1)	1,6232(1)	11,079(2)		
Зонная плавка, 99,9%	[109]	0,25059(1)	0,40695(1)	1,6240(1)	11,065(2)		
Чистота > 99,9%	[109]	0,25017(1)	0,40614(1)	1,6235(1)	11,006(2)	0,35370(1)	11,062(1)

Примечание: *) - номер рентгенограммы для образцов Sm-Co, $V_{ат}$ – «атомный объем» ($V_{ат} = V_{яч} / s$, где $V_{яч}$ – объем элементарной ячейки, s – количество атомов в элементарной ячейке).

Анализ этих данных показывает следующее:

1. Исходный кобальт имел завышенные ПКР по сравнению с величинами, приводимыми для металла высокой чистоты [108]: атомный объем α -Co увеличен на 1,1%; β -Co – на 0,81%. Отжиг подложки в хорошем вакууме уменьшил эти превышения соответственно до 0,49% и 0,69%. Можно предположить, что это произошло за счет уменьшения содержания некоторых легколетучих примесей в поверхностном (рентгенографируемом) слое металла, причем эти примеси должны иметь металлический радиус больший, чем радиус кобальта (0,125 нм [110]). С учетом состава (но не содержания!) этих примесей по ТУ, это могут быть Al ($r = 0,143$ нм [110]), Si ($r = 0,132$ нм [110]), Cu ($r = 0,128$ нм [110]), Sn ($r = 0,158$ нм [110]) и Zn ($r = 0,138$ нм [110]).

2. Шлифовка подложки, по-видимому, несколько увеличила количество α -*Co* в ней (повысилась точность измерения ПКР α -*Co* и понизилась точность измерения ПКР β -*Co*). При нанесении на эту подложку кюрия (образец 2) произошел её отжиг, в результате которого заметно уменьшился атомный объём α -*Co*.

Сосуществование в кобальте при комнатной температуре двух аллотропических модификаций с практически одинаковыми атомными объёмами отличает этот металл от очень близких ему по свойствам *Fe* и *Ni*. При отношении ПКР α -*Co* $c/a = 1,633$ плотность упаковки атомов металла в ГПУ решетке та же, что в ГЦК решетке [111] (об этом свидетельствуют одинаковые атомные объёмы в тех строках таблицы 16, где $c/a = 1,633$). Такая особенность кобальта делает его удобным модельным металлом при изучении трансурановых металлов (*Am*, *Cm*, *Bk*, *Cf*), низкотемпературные (α) модификации которых имеют ДГПУ решетки, а высокотемпературные – ГЦК решетки с близкими атомными объёмами [41].

3.2.Интерметаллиды кюрия с железом

Рентгенограммы полученного образца системы *Cm-Fe* записывали через 1, 2, 3 и 4 сут после его получения. На исходной рентгенограмме зарегистрировано 50 рефлексов разной интенсивности, на рентгенограмме 2 (РГ 2) – 34 рефлекса, на рентгенограмме 3 (РГ 3) – 26 рефлексов и на рентгенограмме 4 (РГ 4) – лишь 19 рефлексов. Полученные экспериментальные рентгеновские данные представлены в таблице 17. Рефлексы сгруппированы по близости их углового положения.

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

Таблица 17 - Положение и интенсивность рефлексов на рентгенограммах образца системы Cm-Fe

РГ 1		РГ 2		РГ 3		РГ 4	
$2\Theta_{\text{экс.}}$, град	I, %						
1	2	3	4	5	6	7	8
20,44	27,2						
21,40	17,8						
24,62	6,4						
25,66	3,2	26,00	18,0				
27,40	10,8	27,33	37,3	27,38	47	27,40	15
29,46	3,2						
30,23	46,8	30,15	69,7	30,21	87	30,21	20,1
30,80	5,2			30,86	19		
31,07	2,4						
31,71	10,2	31,73	29,4	31,74	44	31,76	13
32,41	3,4	32,42	17,5				
		33,07	23,7	33,19	10,4	33,09	1,4
33,40	28,3	33,45	14,9				
34,50	3,5	34,56	22,8	34,57	14	34,58	4,9
34,88	12,5						
35,93	5,0	35,69	7,5	35,75	4,7		
41,36	5,2						
41,70	15,8	41,54	14,9				
42,30	6,6	42,23	11,0				
				42,99	3,8	43,17	7,0
43,56	36,3	43,42	42,1	43,63	4,7		
44,64	33,2	44,64	100	44,68	99,5	44,71	15,6
44,79	15,4	44,80	23,7				
45,40	9,9	45,43	24,6	45,49	35,5	45,53	12,0
50,13	1,7						
50,43	13,0	50,33	22,4	50,26	22	50,28	5,9
51,06	9,9						
51,62	1,7						
53,88	9,9	53,85	4,8	53,91	44	53,96	12,8
55,09	0,8						
55,36	25,2	55,05	21,1	55,01	9,0		
55,80	9,1	56,20	9,6	56,44	10,9	56,47	2,0
59,79	9,9	59,44	11,8	59,51	12,8	59,39	3,1
62,90	8,3	62,86	13,6	62,88	11,8	62,89	5,0
64,23	5,7	64,46	14,9				
64,88	19,7	65,09	17,1	65,17	13,3		
66,18	4,6	66,28	7,9	66,39	10,0	66,42	2,5
67,81	4,3						
73,01	2,4	73,08	9,6	73,17	11,8	73,18	3,5
81,46	12,7	81,44	17,1				
82,46	30,3	82,44	42,5	82,46	100	82,47	43
84,27	5,6	84,10	12,3	84,06	11,4	84,19	3,6
90,49	5,3			90,52	14,2	90,40	2,0

1	2	3	4	5	6	7	8
99,29	1,1			99,27	13,3		
102,99	2,2						
107,47	1,5	107,90	6,1				
114,21	4,5						
116,69	100	116,70	13,2	116,71	64	116,76	100
125,46	3,4	125,32	7,0				
126,98	4,1	127,42	5,3	127,20	4,7		
128,66	2,1						
129,86	3,1	129,70	7,9				
		134,32	5,3				

3.2.1. Расшифровка рентгенограмм полученного образца

Расшифровку начали с рентгенограммы 4. Предположили, что 19 рефлексов на этой рентгенограмме должны представлять фазы, в состав которых не входят атомы кюрия-244. При этом исходили из того, что интерметаллические соединения кюрия-244 быстро рентгеноаморфизируются, т.е. в ходе выдержки при комнатной температуре происходит уменьшение интенсивности и/или исчезновение рефлексов этих соединений [113], и именно с этим, главным образом, связано последовательное уменьшение числа рефлексов на рентгенограммах (см. таблицу 17). По этой логике на рентгенограмме 4 были выделены 3 рефлекса ОЦК решетки Fe и 9 рефлексов, принадлежащих ГЦК решетке с параметром, $a = 0,5629(2)$ нм, интерпретированной как решетка ThO_2 .

На рентгенограмме 3 выявлено уже 5 рефлексов ОЦК решетки Fe и 10 рефлексов ГЦК решетки ThO_2 с параметром, $a = 0,5635(2)$ нм. Принадлежность остальных 11 рефлексов оставалась неясной.

На всех рентгенограммах оставались рефлексы на углах $\sim 30,2^\circ$; $\sim 34,6^\circ$; $43,6 \div 43,2^\circ$, интенсивность которых явно не уменьшалась с выдержкой образца. Это означало присутствие, по крайней мере, еще одной решетки, в состав которой не входили атомы кюрия-244. Используя «Рентгенометрическую картотеку», издаваемую Объединенным комитетом по порошковым дифракционным стандартам [22], были проверены по угловым положениям рефлексов

кристаллические решетки многочисленных оксидов железа, карбидов железа, карбидов тория, а также оксидов кюрия. В результате установлено присутствие рефлексов моноклинной решетки ThC_2 , а также рефлексов моноклинной решетки *B-формы* Cm_2O_3 и ГЦК решетки монооксида CmO . Кроме того, на рентгенограммах 1 и 2 явно прослеживалась система рефлексов ДГПУ решетки металлического кюрия [41].

По аналогии с интерметаллидами редкоземельных элементов с железом, а также с учетом опыта получения и идентификации кристаллических решеток интерметаллидов системы $Cm-Ni$ [11] и $Cm-Co$, рассматривали возможность существования на рентгенограммах 1 и 2 рефлексов интерметаллических соединений $Fe_{17}Cm_2$ (гексагональная решетка), Fe_5Cm (гексагональная решетка) и Fe_2Cm (кубическая решетка с параметром, $a \approx 0,72$ нм).

Рефлексы, которые могут принадлежать кубической решетке Fe_2Cm (фазе Лавеса с хорошо известными индексами Миллера), удалось выделить на рентгенограммах 1 и 2 сравнительно быстро.

Сложнее было с некубическими решетками предполагаемых интерметаллидов $Fe_{17}Cm_2$ и Fe_5Cm . Расчетные угловые положения рефлексов этих решеток получали по межплоскостным расстояниям « d » решеток $Fe_{17}Pr_2$ [22] и Fe_5Nd [22] для этого значения межплоскостных расстояний известных решеток умножали на отношение металлического радиуса кюрия к металлическому радиусу редкоземельного элемента, но полученные таким образом значения $2\Theta_{расч}$ не соответствовали положениям рефлексов $2\Theta_{экс}$ на рентгенограммах образца $Cm-Fe$.

Однако более успешным оказалось прямое сравнение рентгенограмм 1 и 2 с исходными рентгенограммами образцов $Cm-Ni$ [11], по аналогии расшифровки рентгенограмм кюрий-кобальт (см.п.3.1.2), т.к. 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 $Fe_{17}Cm_2$, а на рентгенограмме 2÷10 таких рефлексов. Попытки выделить тем же методом рефлексы решетки Fe_5Cm оказались безуспешными.

Результаты полной расшифровки наиболее сложной (но и наиболее информативной) рентгенограммы 1 приведены в таблице 18.

Таблица 18 - Расшифровка исходной рентгенограммы образца Cm-Fe ($\tau = 1$ сут) [114]

$2\Theta_{\text{экс.}}$ град	I, %	d, нм	Индексы Миллера (<i>hkl</i>)								$2\Theta_{\text{расч.}}$ град
			Fe(C)	α -Cm	Fe ₁₇ Cm ₂	Fe ₂ Cm	B-Cm ₂ O ₃	CmO	ThO ₂	ThC ₂	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
20,44	27,2	0,4341					002				20,36
21,40	17,8	0,4149			110	111 н					21,31
24,62	6,4	0,3613			200						24,62
25,66	3,2	0,3469			102н		202				25,73
27,40	10,8	0,3252			201н		111н		111	11 $\bar{1}$, 002н	27,37
29,46	3,2	0,3029		100н			40 $\bar{2}$				29,42
30,23	46,8	0,2954		101						111н	30,22
30,80	5,2	0,2901			112		003, 310н				30,80
31,07	2,4	0,2876						111			31,04
31,71	10,2	0,2819		004н			11 $\bar{2}$ н		200		31,70
32,41	3,4	0,2760			210						32,57
33,40	28,3	0,2680		102	202н		112н				33,27
34,50	3,5	0,2597			211					20 $\bar{2}$ н	34,51
34,88	12,5	0,2570				220н				11-2	34,91
35,93	5	0,2497			103н			200			35,94
41,36	5,2	0,2181				311	004н				41,34
41,70	15,8	0,2164			203		601н				41,71
42,30	6,6	0,2135								020	42,45
43,56	36,3	0,2076		104	302н	222н				202н	43,55
44,64	33,2	0,2028	101		221н						44,67
44,79	15,4	0,2022	110		004н					021н	44,76
45,40	9,9	0,1996							220		45,44
50,13	1,7	0,1818		105н	114, 400		020н				50,13
50,43	13	0,1808				400					50,44

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
51,06	9,9	0,1787					$80\bar{1}_H$			022	51,08
51,62	1,7	0,1769		110 _H	204, 401		$20\bar{5}_H$	220 _H		220, 113	51,62
55,09	0,8	0,1666					711				54,94
53,88	9,9	0,1700							311		53,86
55,36	25,2	0,1658				331				221 _H	55,35
55,80	9,1	0,1646					205 _H			004, 400	55,83
59,79	9,9	0,1545			304_H		023				59,83
62,90	8,3	0,1476		202 _H	412	422_H	223 _H				62,91
64,23	5,7	0,1449	002		224_H		006 _H	222 _H			64,25
64,88	19,7	0,1436	200 _H				620				64,78
66,18	4,6	0,1411		008	323_H				400		66,19
67,81	4,3	0,1381				333_H	$91\bar{3}_H$			130	67,80
73,01	2,4	0,1295							331	$13\bar{2}_H$	73,02
81,46	12,7	0,1180	112 _H	206 _H	306_H					330	81,47
82,46	30,3	0,1169	211								82,43
84,27	5,6	0,1148		211				331 _H	422 _H		84,20
90,49	5,3	0,1085					008		333 _H		90,53
99,29	1,1	0,1011	220			711_H					99,28
102,99	2,2	0,0984		216			12 2 0				102,99
107,47	1,5	0,0955							531 _H		107,73
114,21	4,5	0,0917	103				$62\bar{8}_H$				114,20
116,69	100	0,0905	310 _H								116,72
125,46	3,4	0,0867					00 10 _H				125,43
126,98	4,1	0,0861					$53\bar{7}$		533 _H		126,96
128,66	2,1	0,0855					$51\bar{10}$				128,73
129,86	3,1	0,0850				660		531 _H	622 _H		129,87

Параметры всех восьми выявленных решеток рассчитывали в различных наборах рефлексов, что позволяло учесть многочисленные наложения. Расчетные параметры всех восьми кристаллических решеток, выявленных на

рентгенограмме 1, приведены в таблице 19. Для некубических решеток приведены также расчетные значения объёмов ячейки V .

По сравнению с исходной рентгенограммой, на повторной рентгенограмме (таблица 17) полученного образца отсутствуют переднеугловые слабоинтенсивные рефлексы обоих интерметаллидов и некоторые слабые рефлексы, принадлежащие другим решеткам. Произошло заметное перераспределение интенсивностей рефлексов тетрагональной решетки $Fe(C)$. На рентгенограмме 3 продолжается исчезновение слабых рефлексов различной принадлежности во всем интервале углов. В результате ДГПУ решетка $\alpha-Cm$ уже не выявляется, а решетка CmO представлена лишь тремя рефлексами. Расшифровка последней рентгенограммы 4 ($\tau = 4$ сут) исследуемого образца показала, что, количество рефлексов сократилось до 19 (см. таблицу 17), а количество выявляемых решеток (фаз) – до 5; ОЦК решетка Fe представлена лишь тремя рефлексами; угловое положение этих рефлексов $2\Theta_{расч.}$ приведено по данным, полученным при рентгенографировании исходной подложки.

Расчетные параметры решеток фаз, обнаруженных на рентгенограммах, приведены в таблице 19. Решетка металлической подложки железа (Fe) представлена как в тетрагональной, так и в ОЦК модификации, стоит обратить внимание, что объёмы элементарных ячеек обеих модификаций совпадают в пределах ошибок определений.

Таблица 19 – Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца $Cm-Fe$ [114]

Фаза	Решетка	τ , сут	n	Параметры решетки					F
				a , нм	b , нм	c , нм	β , град	$V, 10^{-3} \text{ нм}^3$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe(C)	тетр. ($I4/mmm$)	1	6	0,28635(5)		0,29083(6)		23,85(1)	0,93
		2	5	0,2858(1)		0,2889(3)		23,60(4)	3,8
		3	5	0,2860(1)		0,2874(9)		23,51(9)	7,3
$\alpha-Fe$	ОЦК ($Im\bar{3}m$)	3	4	0,2861(1)					5,2
		4	3	0,2862(2)					-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α -Cm	ДГПУ ($P6_3/mmc$)	1	10	0,3527(1)		1,1280(8)		30,38(4)	8
		2	5	0,3506(2)		1,1262(9)		29,97(6)	2,8
$Fe_{17}Cm_2$	гекс. ($P6_3/mmc$)	1	12	0,8406(3)		0,8122(2)		497,0(5)	1,6
		2	9	0,8377(5)		0,8081(6)		491(1)	1,9
Fe_2Cm	куб. ($Fd3m$)	1	8	0,7213(2)					13
		2	5	0,7240(3)					19,6
		3	5	0,7231(7)					5,5
B- Cm_2O_3	МНКЛ. ($C2/m$)	1	18	1,4279(7)	0,3641(1)	0,8820(2)	100,84(3)	450,4(5)	2,7
		2	8	1,427(6)	0,3636(2)	0,883(1)	101,1(2)	450(2)	9,2
		3	10	1,428(8)	0,3602(5)	0,886(2)	100,3(1)	448(5)	14,8
		4	10	1,421(6)	0,3605(4)	0,888(1)	100,21(8)	448(3)	8
CmO	ГЦК ($Fd3m$)	1	5	0,5033(2)					11,9
		2	4	0,5015(6)					92
		3	3	0,501±0,502					-
		4	4	0,5116(5)					41
ThO_2	ГЦК ($Fd3m$)	1	11	0,5642(1)					4,1
		2	10	0,5638(1)					3,3
		3	7	0,5635(2)					1,4
		4	7	0,5629(2)					1,8
ThC_2	МНКЛ. ($C2/c$)	1	11	0,659(1)	0,4245(2)	0,674(2)	102,77(7)	184(1)	3,4
		2	9	0,674(1)	0,4230(3)	0,674(1)	103,2(1)	187,1(8)	2,6
		3	9	0,672(1)	0,4244(5)	0,672(1)	103,3(2)	186,5(9)	5,6
		4	9	0,668(1)	0,4245(4)	0,668(1)	101,9(1)	186(1)	3,5

3.3. Сравнение систем $Cm-Ni$, $Cm-Co$, $Cm-Fe$

Во всех трех системах юрия с переходными элементами ^{26}Fe , ^{27}Co и ^{28}Ni обнаружены интерметаллиды состава $Me_{17}Cm_2$, имеющие гексагональную решетку с пространственной группой $P6_3/mmc$. Параметры решетки этих соединений собраны в таблице 20. Для системы $Cm-Ni$ приведены данные по образцам 1 и 2, полученные соответственно после 20 и 23 сут их выдержки [11] (для системы $Cm-Co$ имеются только данные для 4 ч выдержки) [115].

Из приведенных данных видно, что:

- параметр c/a для всех трех интерметаллидов совпадает (для сравнения: этот параметр для $Co_{17}Gd_2$ равен 0,971 [22], а для $Fe_{17}Gd_2$ – 0,982 [22]);
- 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 $\sqrt[3]{V}/r_m$).

Таблица 20 - Параметры гексагональной решетки интерметаллидов $Me_{17}Sm_2$ ($Me=Fe, Co, Ni$) и их связь с металлическими радиусами переходных металлов [115]

Me	r_m , нм	Образец	Параметры кристаллической решетки интерметаллида $Me_{17}Sm_2$				$\sqrt[3]{V}/r_m$	Примечание
			a , нм	c , нм	c/a	$V, 10^{-3} \text{ нм}^3$		
Fe	0,126	2	0,8406(3)	0,8122(2)	0,966(1)	497,0(5)	6,29	$\tau = 24$ ч
Co	0,125	1	0,8353(8)	0,8067(6)	0,966(1)	487(1)	6,29	$\tau = 4$ ч
		2	0,8372(9)	0,8075(5)	0,965(1)	490(1)	6,31	$\tau = 4$ ч
Ni	0,124	1 [11]	0,8362(1)	0,8076(2)	0,966(1)	489,0(3)	6,35	$\tau = 20$ ч
		2 [11]	0,8363(2)	0,8084(3)	0,967(1)	489,6(4)	6,36	$\tau = 23$ ч

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 Ni_5Sm и Co_5Sm с гексагональными решетками; в настоящей работе рефлексов изоструктурного интерметаллида Fe_5Sm выявить не удалось (см. таблицу 21).

В системе Sm-Fe с высокой долей вероятности обнаружен интерметаллид Fe_2Sm (фаза Лавеса) с периодом кубической решетки $a = 0,7213(2)$ нм; в системе Sm-Co существование изоструктурного интерметаллида Co_2Sm лишь

предполагается, причем, параметр его решетки ($a = 0,7242$ нм) представляется явно завышенным.

Таблица 21 – Сравнение систем Cm-Ni, Cm-Co, Cm-Fe [115]

Содержание ^{244}Cm в образце	Cm-Ni [11]		Cm-Co		Cm-Fe
	245 мкг	400 мкг	79 мкг	1843 мкг	917 мкг
Me₁₇Cm₂ Гекс ($P6_3/mmc$)	$a=0,8362(1)$ нм $c=0,8076(2)$ нм	$a=0,8363(2)$ нм $c=0,8084(3)$ нм	$a=0,8353(8)$ нм $c=0,8067(6)$ нм	$a=0,8372(9)$ нм $c=0,8075(5)$ нм	$a=0,8406(3)$ нм $c=0,8122(2)$ нм
Me₅Cm Гекс ($P6/mmm$)	$a=0,48713(3)$ нм $c=0,40142(9)$ нм	$a=0,48674(5)$ нм $c=0,40306(4)$ нм	$a=0,4912(7)$ нм $c=0,4061(6)$ нм	$a=0,488(1)$ нм $c=0,408(4)$ нм	-
Me₃Cm Куб ($Pm\bar{3}m$)	$a=0,4145(2)$ нм	$a=0,4153(2)$ нм	-	-	-
Me₂Cm Куб ($Fd\bar{3}m$)	-	-	-	$a=0,7242(2)$ нм	$a=0,7213(2)$ нм

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

3.4. Влияние интенсивного альфа-распада ^{244}Cm на кристаллические структуры интерметаллидов

Интерметаллиды Cm-Co. Аморфизация кристаллических решеток обнаруженных интерметаллидов системы Cm-Co произошла очень быстро – за время ~20 ч после получения образца.

Влияние интенсивного альфа-распада кюрия-244 проявилось уширением и ослаблением некоторых рефлексов обеих решеток кобальта, вплоть до их полного исчезновения. Колебания параметров решеток обеих модификаций при этом не превышают колебаний, обусловленных, вероятно, термомеханической обработкой

кобальта. Это означает, что кюрий практически не растворяется ни в α -, ни в β -*Co*.

Интерметаллиды *Sm-Fe*. Практически все фазы, кристаллические решетки которых выявлены на исходной рентгенограмме полученного образца, 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 [115, 116]:

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

2. В интервале 1÷2 сут выдержки наблюдалось уменьшение параметров «*a*» и «*c*» ДГПУ решетки α -*Sm*; при этом атомный объем уменьшился от $30,38(4) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ до $29,97(6) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$, т.е. до значения, характерного для чистого металлического кюрия-244 [117]. При дальнейшей выдержке образца рефлекс ДГПУ решетки уже не выявлялись.

3. Для гексагональной решетки интерметаллида $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ в интервале 1÷2 сут наблюдалось уменьшение обоих ПКР; в интервале 2÷3 сут – обратный процесс, а после 4 сут выдержки уже произошла рентгеноаморфизация решетки.

4. ПКР интерметаллида Fe_2Sm изменялся следующим образом: $a = 0,7213(2) \text{ нм}$ ($\tau = 1 \text{ сут}$) $\rightarrow 0,7240(3) \text{ нм}$ ($\tau = 2 \text{ сут}$) $\rightarrow 0,7231(7) \text{ нм}$ ($\tau = 3 \text{ сут}$) \rightarrow аморфизация ($\tau = 4 \text{ сут}$ выдержки (рисунок 10)).

5. Неравновесность фазы $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ проявлялась на исходной рентгенограмме своеобразной текстурой по оси (00*l*): выявлялись теоретически

очень слабые рефлексы 002, 004, 006, 008 и 0010 и другие рефлексы с большими индексами «*l*» ($51\bar{1}0$ - на рентгенограмме 1; $71\bar{1}0$ - на рентгенограмме 2). На рентгенограммах 3 и 4 «текстурированные» рефлексы уже не выявлялись, как, впрочем, и многие другие рефлексы решетки Sm_2O_3 ; очевидно, началась её рентгеноаморфизация. Атомный объём решетки в интервале (1÷4 сут) практически не изменялся.

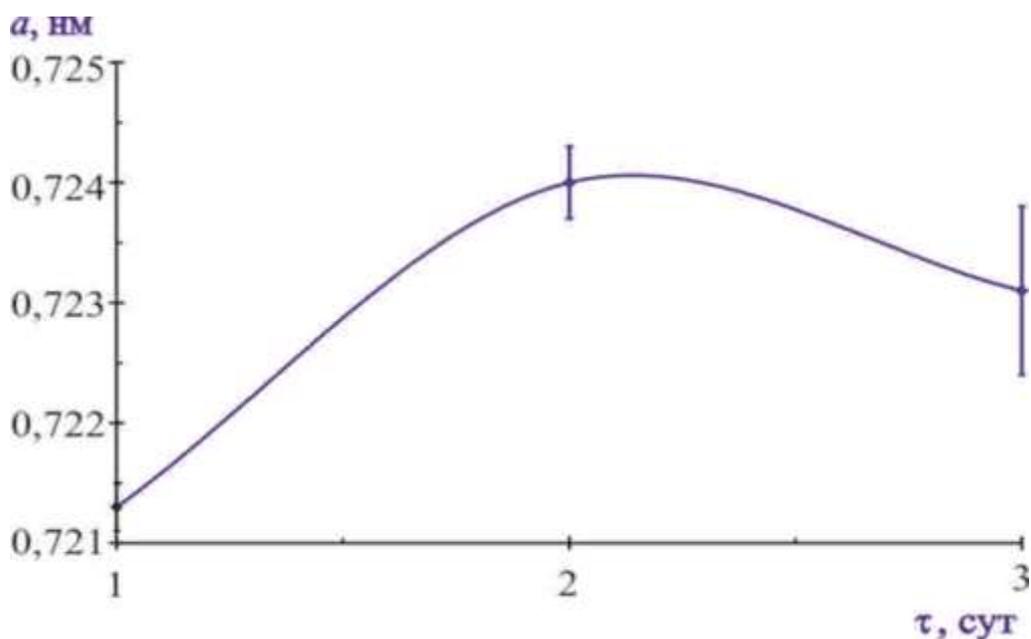


Рисунок 10 - Изменение параметра решетки интерметаллида $SmFe_2$ при выдержке образца [116]

6. Углерод уходил из ГЦК решетки $Th(O,C)_2$, что проявилось уменьшением ПКР соединения от $a = 0,5642(1)$ нм ($\tau = 1$ сут) до $a = 0,5629(2)$ нм ($\tau = 4$ сут), т.е. приближением ПКР к значению $a = 0,5600(1)$ нм [22], соответствующему чистому ThO_2 .

7. В моноклинной решетке ThC_2 наблюдалось сближение ПКР «*a*» и «*c*» с одновременным уменьшением объёма ячейки (см. таблицу 19); это может означать преобразование моноклинной решетки соединения в более равновесную (тетрагональную или гексагональную) модификацию.

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

3.5. Углеродный фактор в системах *Cm-Co*, *Cm-Fe*

«Углеродный фактор» в системе кюриум – кобальт [118]

На исходной рентгенограмме образца 1 системы кюриум-кобальт, снятой через 4 ч после его получения, кроме решеток интерметаллических соединений присутствовали рефлексы, которые отнесли к следующим фазам (см. таблицу 11): α - и β -*Co*, *B-Cm₂O₃*, карбид кюриум *Cm₂C₃*, идентифицированной по аналогии с *Th₂C₃* [22] и две кубических решетки типа шпинели (пространственная группа *Fd3m*), приписанных оксиду *Co₃O₄*; моноклинной решетки *ThC₂*. На рентгенограмме образца 2, наличие углерода в системе обозначилось в моноклинной решетке *ThC₂* (см. таблицу 13).

Казалось бы, присутствие оксидов и оксикарбидов на рентгенограммах интерметаллических соединений ТПЭ было замечено и при более ранних исследованиях, но наличие карбида кюриум идентифицировано впервые в образце *Cm-Co* с содержанием 0,079 мг кюриум в образце. Причем во втором образце с большим содержанием кюриум данная находка наличия карбида кюриум не подтвердилась, кюриум полностью прореагировал с кобальтом, это новое интерметаллическое соединение *Co₂Cm* (фаза Лавеса) интерпретированное, по аналогии с решеткой *Co₂Gd* [22].

«Углеродный фактор» в системе кюриум – железо [118]

В интерметаллической системе *Cm-Fe* «углеродный фактор» проявился в следующем:

- тетрагонализация решетки α -*Fe* (подложки);
- появление карбида *ThC₂* на подложке;
- увеличенный параметр *ThO₂* (0,5642 нм по сравнению с 0,5600 нм для чистого *ThO₂*) – фактически это соединение имеет состав *Th(O,C)₂*;
- увеличенный атомный объём ДГПУ решетки α -*Cm* в результате внедрения в неё атомов углерода;
- увеличенный параметр *CmO* на исходной рентгенограмме образца и отсутствие некоторых рефлексов ГЦК решетки *CmO* на последующих

рентгенограммах: не исключено что фактически мы видим отдельные рефлексы некубической решетки соединения $CmOC$ (в банке данных имеются сведения о возможном аналоге – соединении $CeOC$ с моноклинной (при $T < 1333$ °К) и тетрагональной (при $T > 1333$ °К) решеткой).

Наличие «углеродного фактора» при приготовлении образцов систем $Cm-Co$ и $Cm-Fe$ объясняли возможным присутствием углерода как в самом тигле, так и в атмосфере остаточных газов (в виде летучих соединений). Отсутствие информации в литературных источниках о карбидах кюрия и желание получения достоверной информации о поведении углерода в процессе приготовления образцов с содержанием кюрия-244, привели к необходимости целенаправленного исследования взаимодействия кюрия-244 с углеродом, результаты которого рассмотрим в следующей главе.

3.6. Выводы по главе 3

1. Порекслексным сравнением исходных рентгенограмм образцов систем $Cm-Co$ и $Cm-Fe$ с рентгенограммами образцов $Cm-Ni$, полученными в 1992 г тем же способом, удалось выделить слабые немногочисленные рефлексы интерметаллических соединений $Co_{17}Cm_2$, $Fe_{17}Cm_2$, Co_5Cm (изоструктурных соединениям $Ni_{17}Cm_2$ и Ni_5Cm) и рассчитать их ПКР:

– $Co_{17}Cm_2$ – гексагональная решетка пространственной группы $P6_3/mmc$:
 $a = 0,8372(9)$ нм, $c = 0,8075(5)$ нм;

– Co_5Cm – гексагональная решетка пространственной группы $P6/mmm$:
 $a = 0,4917(3)$ нм, $c = 0,4057(2)$ нм.

– $Fe_{17}Cm_2$ – гексагональная решетка пространственной группой $P6_3/mmc$:
 $a=0,8406(3)$ нм, $c=0,8122(2)$ нм.

– Fe_2Cm – кубическая решетка пространственной группой $Fd3m$ (фаза Лавеса) (параметр решетки $a = 0,7213(2)$ нм);

Существование интерметаллида Co_2Cm или $Co_2(Cm,Th)$, имеющего кубическую решетку пространственной группы $Fd3m$ (фаза Лавеса) с параметром $a = 0,7242(2)$ нм пока лишь предположительно.

2. Впервые идентифицировано бинарное соединение кюрия: полупорный карбид Cm_2C_3 , имеющий кубическую решетку пространственной группы $\bar{I}43d$, экспериментально определенный параметр которой ($a = 0,8323(6)$ нм) совпадает с полученным интерполяцией по ПКР изоструктурных карбидов тория и америция ($a = 0,8315 \div 0,8330$ нм).

3. Проанализировано влияние углеродного фактора.

4. Установлено влияние интенсивного альфа-распада ^{244}Cm на кристаллические решетки интерметаллидов $Fe_{17}Cm_2$ и Fe_2Cm .

5. По результатам работы проведен сравнительный анализ систем Cm-Fe, Cm-Co, Cm-Ni. Общим для них является отсутствие взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии и наличие изоструктурных интерметаллидов состава $Me_{17}Cm_2$ ($Me = Fe, Co, Ni$). Однако в системе Cm-Fe пока не обнаружен интерметаллид Fe_5Cm , а в системах Cm-Co и Cm-Ni пока не обнаружены фазы Лавеса состава Me_2Cm . Показано, что химическое сродство металлического кюрия к никелю заметно выше, чем к кобальту и железу.

Глава 4.КАРБИДЫ КЮРИЯ

Наличие «углеродного фактора» при исследовании систем Cm-Co и Cm-Fe, а также отсутствие информации в литературных источниках о карбидах юрия привело к выводу о необходимости целенаправленного исследования взаимодействия юрия-244 с углеродом. Для получения карбидов юрия в настоящей работе применен способ, ставший уже традиционным при получении бинарных соединений юрия с другими элементами Периодической системы: высокотемпературная конденсация паров юрия на подложку из другого компонента. Отличие состояло в том, что такой «подложкой» стал тонкий слой аморфного углерода, который был предварительно нанесен в небольшом количестве на плоскую пластину иридия. Выбор иридия обусловлен тем, что этот металл имеет весьма высокую температуру плавления и не образует карбидов. Поэтому ожидалось, что весь углерод прореагирует с юрием, а не с иридием. Эти ожидания оправдались.

4.1. Расшифровка рентгенограмм образцов системы Cm-C

Образец 1 системы Cm-C. Рентгенограммы образца 1 системы Cm-C записывали через 20, 44, 68, 92, 308 ч после его получения. На исходной рентгенограмме и на рентгенограмме 2 (РГ 2) зарегистрировано одинаковое количество рефлексов разной интенсивности – 42 рефлекса, на рентгенограмме 3 (РГ 3) – 37 рефлексов, на рентгенограмме 4 (РГ 4) – 27 рефлексов, и лишь спустя 308 ч на рентгенограмме 5 зафиксировано уже только 16 рефлексов.

Полученные экспериментальные рентгеновские данные представлены в таблице 22. Рефлексы сгруппированы по близости их углового положения.

Таблица 22 – Положение и интенсивность рефлексов на рентгенограммах образца 1 системы Cm-C

РГ 1		РГ 2		РГ 3		РГ 4		РГ 5		Индексы Миллера (hkl)		
$\tau = 20$ ч		$\tau = 44$ ч		$\tau = 68$ ч		$\tau = 92$ ч		$\tau = 308$ ч		Ir	Cm ₂ C ₃	Cm ₃ C
2 $\Theta_{\text{экс.}}$ град.	I, %											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
25,98	3,6	25,90	5,7	25,84	3,8	25,72	2,3				211	
		27,50	1,5	27,46	1,3	27,53	2,5	27,53	4,1			
		28,28	0,7									
29,79	10,5	29,65	6,4	29,57	2,5							111 н
30,06	12,8	29,99	14,6	29,84	8,9	29,82	6,2				220	
31,94	2,9	31,90	8,3	31,86	8,5	31,88	9,8	31,91	4,5			
33,73	18,3	33,64	25,7	33,54	16,4	33,47	9,4	33,55	0,3		310	
34,47	6,4	34,32	1,6	34,17	0,9							200
36,16	3,5											
39,07	8,4	38,97	1,9									
40,16	7,8	40,03	9,1	39,91	5,6	39,77	3,3				321	
40,64	72,3	40,65	70,3	40,64	77	40,64	69	40,64	64	111		
43,08	2,1	42,90	3,6	42,82	2	42,93	3,1				400	
45,85	1	45,73	2,7	45,74	2,5	45,70	4,2	45,71	2,8			
47,28	100	47,29	100	47,28	100	47,29	100	47,28	100	200		
49,68	3,3	49,42	1,6	49,27	0,8							220
51,00	5,9	50,84	6	50,67	3,9	50,57	2				332	
52,94	1,3											
53,45	2,8	53,28	2,6	53,05	1,4	52,95	2				422	
54,31	4,4	54,23	6,7	54,16	6,5	54,16	7,6	54,23	3,9			
55,80	17,4	55,62	17,5	55,46	10,7	55,35	5				510	
60,36	9,3	60,16	8,6	59,97	5,6	59,86	2,4				521	
61,71	0,8											222 н
64,74	0,6	64,56	0,8	64,58	0,4						530	
66,81	1,5	66,69	1,8	66,68	1,7	66,58	2,7	66,68	0,4			
69,11	97,8	69,13	90,2	69,11	95,9	69,10	96	69,10	97	220		
70,90	1,3	70,65	0,9	70,45	1,1						620	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
73,01	3,6	72,75	3,5	72,50	1,8	72,41	0,5	72,53	0,7		541	400 н
		75,74	1,5									
77,10	1	76,73	1,5	76,31	1,1						631 н	
79,01	1,4	78,72	1,8	78,45	1						444	
80,93	2,7	80,57	2,2	80,40	1,4						710	331 н
83,41	95,1	83,42	76	83,40	97,4	83,39	92	83,38	87	311		420 н
84,75	5,9	84,53	5,9	84,21	3,1	84,47	1,9				721 н	
86,77	3,3	86,43	2,8	86,18	1,2	85,58	0,4				642	
88,04	11,2	88,07	9,9	88,02	14,3	88,04	13	88,03	12	222		
92,63	2,5	92,21	2,4			91,08	1,9	90,89	0,6		651	422 н
94,53	1,2	94,17	0,8	94,09	0,8						800	
102,37	2,2	101,86	1,4	101,78	1						660	333 н
104,36	4,2	103,85	3	103,53	1,6	103,22	0,8				831	
106,71	26,4	106,72	24,8	106,69	27,7	106,70	25	106,67	29	400		
		120,65	2,2									
121,95	50,7	121,95	43,6	121,92	52,4	121,92	47	121,90	48	331		531 н
127,56	76,5	127,54	65,2	127,53	86,5	127,53	80	127,49	83	420		600 н
138,74	3,8	137,83	2,2	137,23	1,2						862	

На исходной рентгенограмме образца 1 (таблица 23) зафиксировали: полный набор рефлексов ГЦК решетки иридия (расчетный параметр $a = 0,38395(4)$ нм – тот же, что у исходного иридия); рефлексы хорошо сформированной кубической решетки пространственной группы $\bar{I}43d$, интерпретированной как решетка полупуторного карбида кюрия Sm_2C_3 (см. п. 4.2.); рефлексы кубической решетки пространственной группы $Fm\bar{3}m$, интерпретированной как решетка карбида кюрия Sm_3C (см. п. 4.3.); рефлексы слабо выраженной кубической решетки ThO_2 , а также немногочисленные рефлексы В-формы Sm_2O_3 .

Рентгенограмма 2 оказалась более информативной, чем первая: рефлексы кубической решетки пространственной группы $\bar{I}43d$ и ThO_2 представлены в более

полном объеме (таблица 22). В решетках Ir , Sm_3C , $B-Sm_2O_3$ наблюдали смещение рефлексов в сторону меньших угловых значений 2Θ . На последующих рентгенограммах замечено ослабление интенсивности рефлексов кристаллических решеток обоих карбидов, а также заметное ослабление интенсивности рефлексов полуторного карбида кюрия Sm_2C_3 , вплоть до исчезновения отдельных рефлексов. На последней рентгенограмме зафиксированы: интенсивные рефлексы ГЦК решеток Ir и ThO_2 ; два очень слабых рефлекса карбида Sm_2C_3 и несколько рефлексов решетки Sm_2O_3 .

Таблица 23 – Расшифровка исходной рентгенограммы образца 1 ($\tau \approx 20$ ч) [120]

$2\Theta_{\text{экс.}}$ град.	I, %	$d, \text{нм}$	Индексы Миллера (hkl)					$2\Theta_{\text{расч.}}$ град.
			Ir	Sm_2C_3	Sm_3C	Sm_2O_3	ThO_2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
25,98	3,6	0,3427		211		202 н		25,99
29,79	10,5	0,2997			111 н	$40\bar{2}$		29,77
30,06	12,8	0,2970		220				30,10
31,94	2,9	0,2799				$11\bar{2}$ н	200	31,92
33,73	18,3	0,2655		310				33,75
34,47	6,4	0,2599			200			34,49
36,16	3,5	0,2482						
39,07	8,4	0,2304				$11\bar{3}$		39,28
40,16	7,8	0,2243		321		$60\bar{2}, 51\bar{1}$ н		40,18
40,64	72,3	0,2218	111			$51\bar{1}$ н		40,64
43,08	2,1	0,2098		400				43,09
45,85	1,0	0,1977					220	45,80
47,28	100	0,1921	200					47,29
49,68	3,3	0,1834			220	$31\bar{4}$ н		49,67
51,00	5,9	0,1789		332		$80\bar{1}$ н		51,01
52,94	1,3	0,1728				$71\bar{2}$		52,89
53,45	2,8	0,1713		422		404 н		53,45
54,31	4,4	0,1688				$40\bar{5}, 603$ н	311	54,31

1	2	3	4	5	6	7	8	9
55,80	17,4	0,1646		510				55,82
59,07	2,9	0,1563			311	421, 422 \bar{h}		59,06
60,36	9,3	0,1532		521				60,37
61,71	0,8	0,1502			222 h	80 $\bar{4}$ h		61,50
64,74	0,6	0,1439		530		620 h		64,73
66,81	1,5	0,1399				621 h	400	66,81
69,11	97,8	0,1358	220					69,12
70,90	1,3	0,1328		620		116 h		70,98
73,01	3,6	0,1295		541	400 h		(331)h	73,02
77,10	1,0	0,1236		631 h		42 $\bar{5}$, 623		77,03
79,01	1,4	0,1211		444		91 $\bar{5}$ h		78,99
80,93	2,7	0,1187		710	331 h			80,95
83,41	95,1	0,1158	311		420 h			83,40
84,75	5,9	0,1143		721 h		111 $\bar{4}$	422 h	84,76
86,77	3,3	0,1121		642		914, 91 $\bar{6}$ h		86,78
88,04	11,2	0,1108	222					88,03
92,63	2,5	0,1065		651	422 h			92,58
94,53	1,2	0,1049		800				94,52
102,37	2,2	0,0989		660	333 h		440 h	102,33
104,36	4,2	0,0975		831				104,32
106,71	26,4	0,0960	400					106,72
121,95	50,7	0,0881	331		531 h			121,95
127,56	76,5	0,0859	420		600 h			127,57
138,74	3,8	0,0823		862		120 $\bar{9}$ h		138,84

Результаты расчета параметров кристаллических решеток, обнаруженных при исследовании образца 1, представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца 1 системы Cm-C [120]

Фаза	Решетка	τ , ч	n	Параметры решетки					F
				a, нм	b, нм	c, нм	β , град	V, 10^{-3} нм ³	
Ir	ГЦК (Fd3m)	20	8	0,38395(4)					1,5
		44	8	0,38398(1)					0,2
		68	8	0,38401(4)					1,1
		92	8	0,38400(5)					2,3
		308	8	0,38407(4)					1,5
Cm ₂ C ₃	куб. (I43d)	20	19	0,83904(5)					0,9
		44	22	0,84177(4)					0,4
		68	16	0,84351(5)					0,5
		92	10	0,8450(2)					2,5
		308	2	0,8437(2)					-
Cm ₃ C	ГЦК (Fd3m)	20	6	0,5172(2)					0,6
		44	5	0,5211(1)					0,5
		68	4	0,5210(2)					14,5
		92	-						
B-Cm ₂ O ₃	мнкл. (C2/m)	20	10	1,4366(5)	0,3665(1)	0,8870(1)	100,20(1)	459,6(4)	0,4
		44	10	1,434(1)	0,3642(2)	0,8911(2)	100,08(1)	458,2(7)	1,01
		68	12	1,4439(6)	0,3689(2)	0,8906(2)	100,18(1)	466,9(6)	0,8
		92	7	1,447(2)	0,3659(1)	0,8927(4)	99,69(2)	466(1)	0,7
ThO ₂	ГЦК (Fd3m)	20	6	0,5593(3)					9,7
		44	8	0,5608(2)					5,4
		68	5	0,5602(8)					7,8
		92	6	0,5616(3)					2,8
		308	5	0,5605(5)					3,1

Образец 2 системы Cm-C. Рентгенограммы образца 2 системы Cm-C записывали через 24, 48, 72 ч после его получения. На исходной рентгенограмме (РГ 1) зарегистрировано 23 рефлекса разной интенсивности, на рентгенограмме 2 (РГ 2) – 20 рефлексов, на рентгенограмме 3 (РГ 3) – 16 рефлексов. Полученные экспериментальные рентгеновские данные представлены в таблице 25. Рефлексы сгруппированы по близости их углового положения.

Таблица 25 - Положение и интенсивность рефлексов на рентгенограммах образца 2 системы *Сm-C* [120]

РГ 1($\tau=24\text{ч}$)		РГ 2($\tau=48\text{ч}$)		РГ 3($\tau=72\text{ч}$)		Индексы Миллера (<i>hkl</i>)	
$2\Theta_{\text{экс.}}$,град.	I, %	$2\Theta_{\text{экс.}}$,град.	I, %	$2\Theta_{\text{экс.}}$,град.	I, %	Ir	Cm_2C_3
1	2	3	4	5	6	7	8
25,86	0,9	25,89	0,8	25,81	1,1		211
26,66	1,6		0,8				
27,31	1,5	27,31	2,7	27,30	0,4		
28,50	0,4	28,59	2,3	28,59	0,2		
30,04	2,0	29,98	0,7	29,89	1,3		220
30,60	0,6		2,4				
33,17	0,3	33,02	1,9	32,92	0,4		
33,73	1,9	33,61	80,7	33,55	1,3		310
39,38	1,9	39,78	100				321
40,63	85,4	40,65	0,1	40,63	77,2	111	
47,26	100	47,28	0,1	47,27	100	200	
50,99	0,3	50,74					332
		53,29					422
55,81	1,1	55,65	1,0	55,62	0,4		510
60,24	0,3	60,18	0,4	60,09	0,5		521
63,10	0,5						530
69,09	94,9	69,11	91,1	69,10	90,6	220	
72,98	0,2						541
83,37	108,7	83,38	106,0	83,38	1,1	311	
88,00	13,9	88,01	12,4	88,01	12,5	222	
		92,99	0,4				651
99,41	0,8						
106,68	13,2	106,68	13,0	106,66	13,6	400	
121,92	55,4	121,92	52,0	121,91	55,0	331	
127,50	89,7	127,50	81,4	127,49	82,7	420	

Результат полной расшифровки исходной рентгенограммы образца 2 системы *Сm-C* представлен в таблице 26, на ней зафиксированы: рефлексы ГЦК

решетки Ir , которая представлена в полном объеме; немногочисленные наиболее сильные рефлексy кубической решетки пространственной группы $\bar{I}43d$, приписанные полоторному карбиду Sm_2C_3 ; а также отдельные рефлексy ГЦК решетки ThO_2 и моноклинной решетки В-формы Sm_2O_3 .

Таблица 26 – Расшифровка исходной рентгенограммы образца 2 ($\tau \approx 24$ ч)[120]

$2\Theta_{\text{экс.}}$ град.	I, %	d, Å	<i>hkl</i>			$2\Theta_{\text{расч.}}$ град.
			Ir	Sm_2C_3	Другие	
1	2	3	4	5	6	7
25,86	0,9	0,3442		211		25,93
26,66	1,6	0,3341			202 В- Sm_2O_3	
27,31	1,5	0,3263			111 ThO_2	
28,50	0,4	0,3129			401 В- Sm_2O_3	
30,04	2,0	0,2972		220		30,04
30,60	0,6	0,2919			003 В- Sm_2O_3	
33,17	0,3	0,2698			112 В- Sm_2O_3	
33,73	1,9	0,2655		310		33,73
39,38	1,9	0,2286		321	$11\bar{3}$ В- Sm_2O_3	
40,63	85,4	0,2219	111			40,62
47,26	100	0,1922	200			47,26
50,99	0,3	0,1790		332		50,99
55,81	1,1	0,1646		510		55,77
60,24	0,3	0,1535		521		60,32
63,10	0,5	0,1472		530	604 В- Sm_2O_3	
69,09	94,9	0,1358	220			69,09
72,98	0,2	0,1295		541		72,97
83,37	108,7	0,1158	311			83,37
88,00	13,9	0,1109	222			88,00
99,41	0,8	0,1010			$102\bar{5}$ В- Sm_2O_3	
106,68	13,2	0,0960	400			106,68
121,92	55,4	0,0881	331			121,90
127,50	89,7	0,0859	420			127,70

Повторную рентгенограмму записали на следующие сутки. Установлено, что полностью сохранились рефлексы кубической решетки *Ir* (таблица 25), появились два новых рефлекса полупереходного карбида кюрия Sm_2C_3 , сократилось число рефлексов моноклинной решетки В-формы Sm_2O_3 . На последней рентгенограмме образца 2 зафиксированы в основном рефлексы ГЦК решетки *Ir*, отдельные рефлексы кубической решетки пространственной группы $I\bar{4}3d$, интерпретированной как Sm_2C_3 , и моноклинной решетки В-формы Sm_2O_3 .

Результаты расчетов параметров кристаллических решеток, обнаруженных при исследовании образца 2, представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца 2 [120]

Фаза	Решетка	τ , ч	n	Параметр решетки a , нм	F
Ir	ГЦК	24	8	0,38402(5)	2,3
		48	8	0,38404(1)	0,2
		72	8	0,38406(4)	1,0
Sm_2C_3	куб.($I\bar{4}3d$)	24	5	0,8391(3)	1,0
		48	6	0,8408(6)	1,7
		72	5	0,841(1)	5,1

4.2. Идентификация полупереходного карбида кюрия Sm_2C_3

Идентификацию кубической решетки (пространственная группа $I\bar{4}3d$), рефлексы которой зафиксированы на рентгенограмме образцов 1 и 2, проводили путем сравнения набора межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов известных карбидов лантанидов и актинидов с данными, полученными на рентгенограмме исследуемого образца, при этом учитывая разницу металлических радиусов лантанидов и кюрия. Соответствующие данные представлены на рисунке 11 в виде зависимости периода решетки карбида от металлического радиуса элемента. Эта зависимость носит очень сложный характер, и получить по ней интерполяцией значение ПКР Sm_2C_3 трудно.

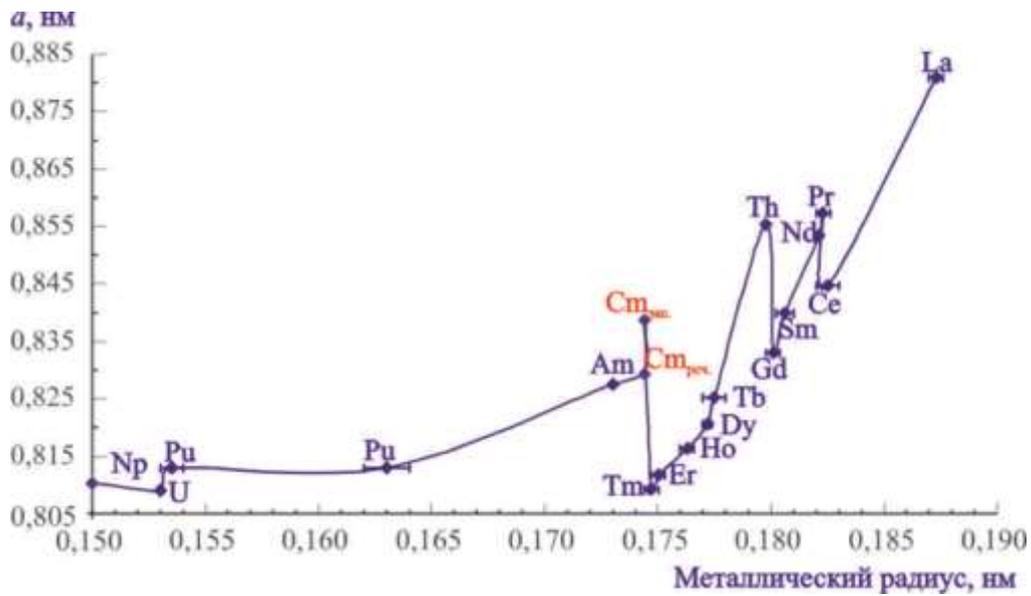


Рисунок 11 – Карбид Me_2C_3 лантанидов и актинилов [120]

Зависимость ПКР карбидов только редкоземельных элементов от металлического радиуса – это практически прямая, но экспериментальное значение ПКР Sm_2C_3 явно отклоняется от этой прямой (рисунок 12).

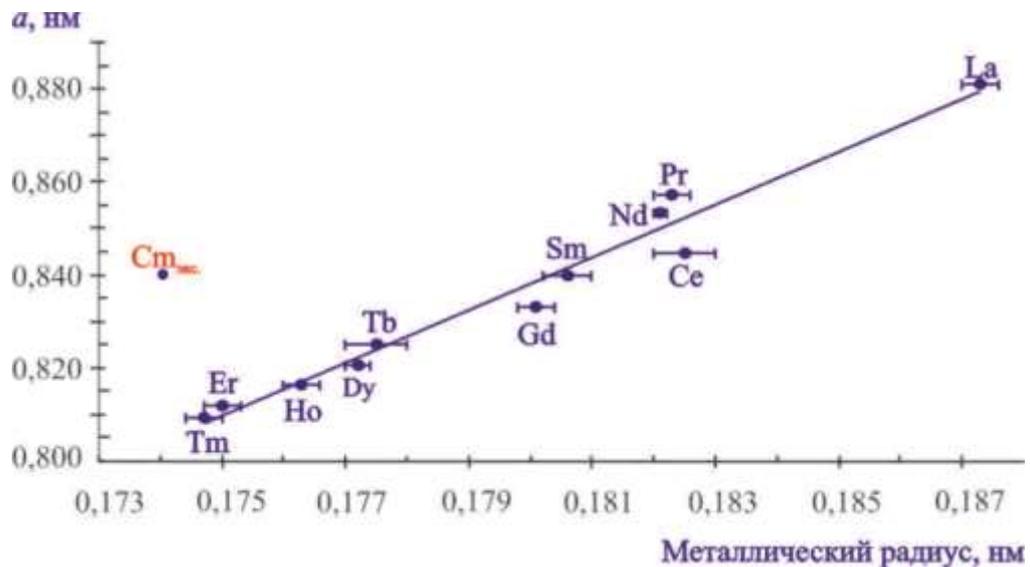


Рисунок 12 – К идентификации полупроцентного карбида $^{244}Sm_2C_3$ по РЗЭ [120]

Гораздо лучше экспериментальное значение ПКР Sm_2C_3 соответствует прямой, построенной по ПКР карбидов Am , Th , Nd , Pr , La (рисунок 13): экспериментальное значение ПКР $a = 0,83904(5)$ нм (рентгенограмма 1 образца 1) лишь на $0,7 \div 1,0\%$ больше интерполяционного значения ПКР (рисунок 13).

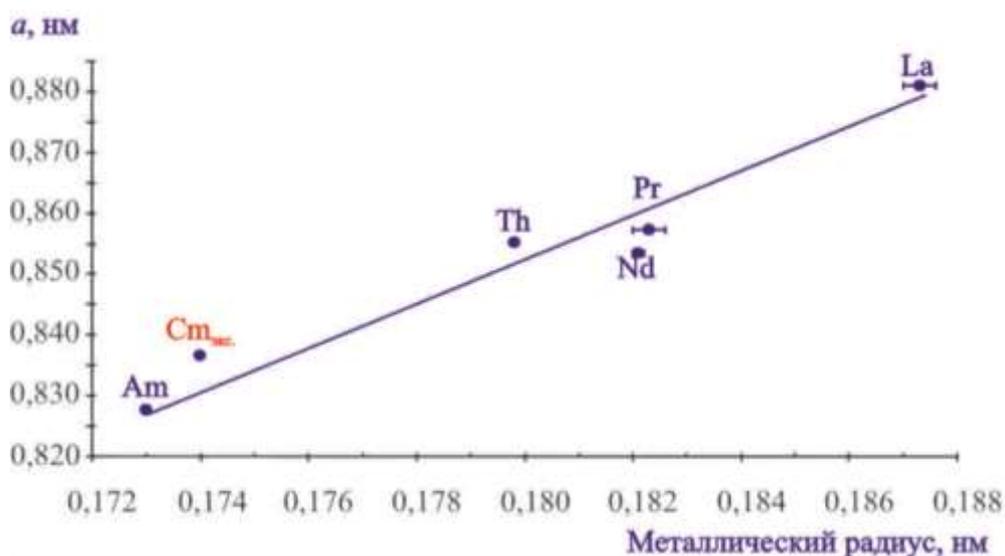


Рисунок 13 – К идентификации полуторного карбида $^{244}\text{Cm}_2\text{C}_3$ по Am , Th , Nd , Pr , La [120]

Необходимо отметить, что кубическая решетка пространственной группы $I\bar{4}3d$ с параметром $a = 0,8323(6)$ нм была обнаружена при исследовании системы Cm-Co на рентгенограмме одного из образцов (см. п.3.1.), где её предположительно приписали решетке Cm_2C_3 (см. п.3.5), образовавшейся в результате взаимодействия металлического кюрия с углеродосодержащими соединениями. Источником углерода мог являться конструкционный материал вакуумной установки.

4.3. Идентификация карбида кюрия Cm_3C

Идентификацию ГЦК решетки Cm_3C с параметром, $a = 0,5172(2)$ нм, обнаруженной на исходной рентгенограмме образца 1, проводили путем сравнения её параметра с параметрами аналогичных решеток карбидов металлов второй половины редкоземельного ряда. Соответствующая зависимость приведена на рисунке 14. Видно, что интерполированное по ней значение ПКР Cm_3C (0,4993 нм) существенно ниже экспериментального ($a = 0,5172(2)$ нм). Возможно, это связано с тем, что данные по соответствующим карбидам первых редкоземельных элементов отсутствуют, а металлический кюрий по многим своим свойствам близок именно к первым редкоземельным

металлам [41]. Однако возможно существование «интервала гомогенности» (состав $Sm_3C_{1\pm x}$), с которым связано «завышенное» экспериментальное значение ПКР.

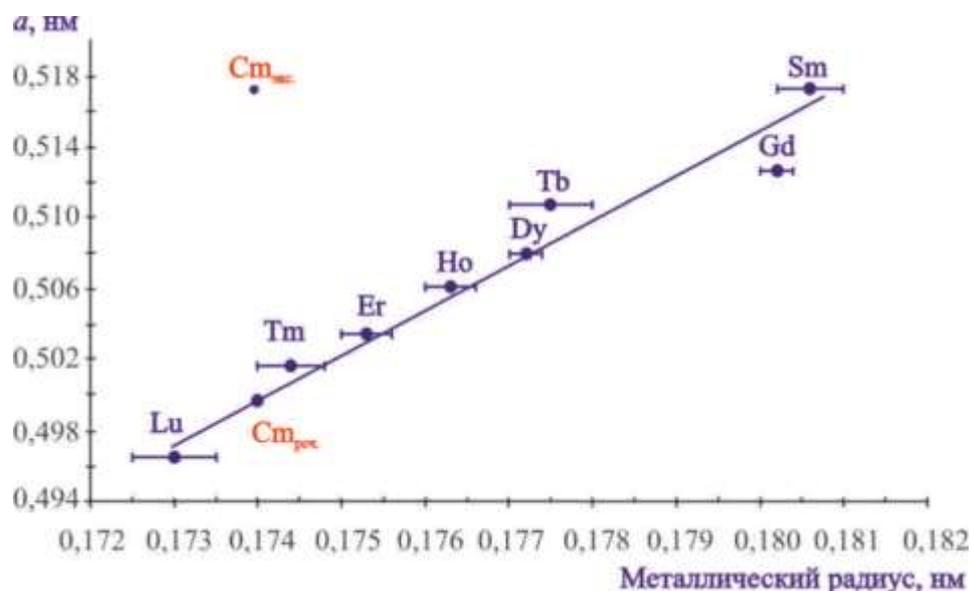


Рисунок 14 – К идентификации карбида юрия Sm_3C [120]

4.4. Влияние альфа-распада ^{244}Sm на кристаллическую структуру карбидов юрия и металлического иридия

Влияние интенсивного альфа-распада юрия-244 на кристаллические структуры Sm_2C_3 и Sm_3C при комнатной температуре можно проследить по результатам обработки пяти последовательно снятых рентгенограмм образца 1 (таблица 24). Как и для интерметаллических соединений ^{244}Sm , это влияние проявляется увеличением параметров решетки с одновременным ослаблением их интенсивности и последующим полным исчезновением (таблица 22), т.е. распуханием и последующей рентгеноаморфизацией решетки. Полной аморфизации кристаллической решетки Sm_2C_3 не произошло и через 13 сут выдержки, хотя на последней рентгенограмме осталось только два наиболее интенсивных рефлекса этой решетки (таблица 22). Зависимость изменения параметра решетки Sm_2C_3 от времени самооблучения приведена на рисунке 15. Регистрируемое распухание решетки за первые 92 ч выдержки составило 2,4%.

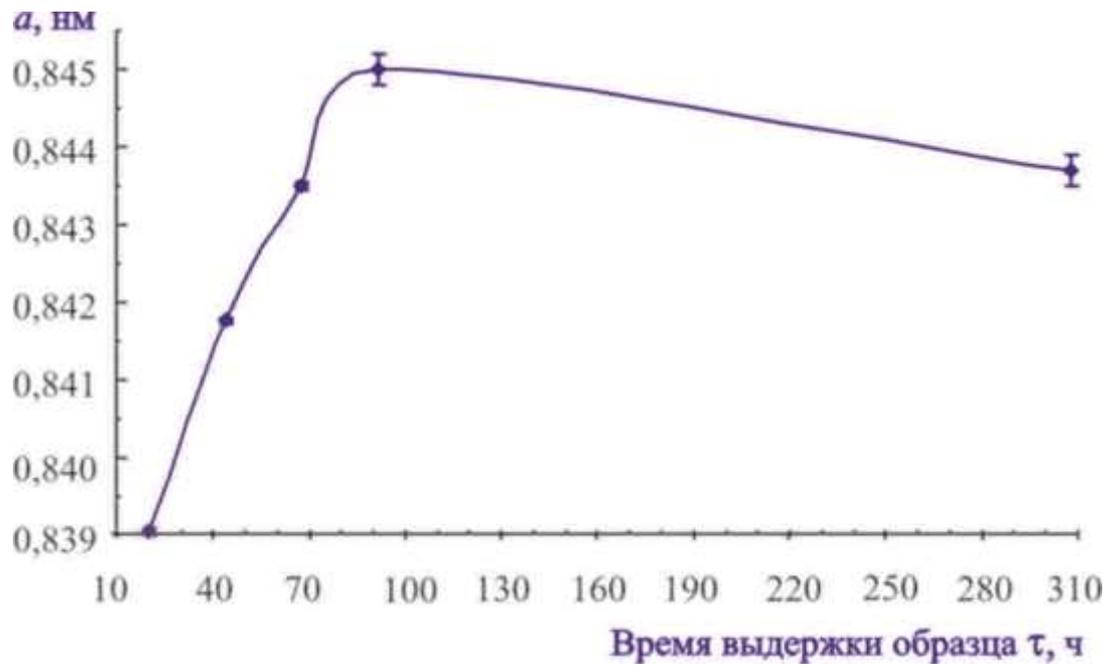


Рисунок 15 – Изменение параметра решетки полупрозрачного карбида кюрия Sm_2C_3 в процессе выдержки образца [120]

Аморфизация решетки карбида Sm_3C произошла заметно быстрее, чем решетки Sm_2C_3 : в интервале от 68 ч до 92 ч выдержки образца при комнатной температуре (таблица 22), а регистрируемое распухание решетки составило $2,1 \div 2,4\%$ за первые 68 ч выдержки (рисунок 16).

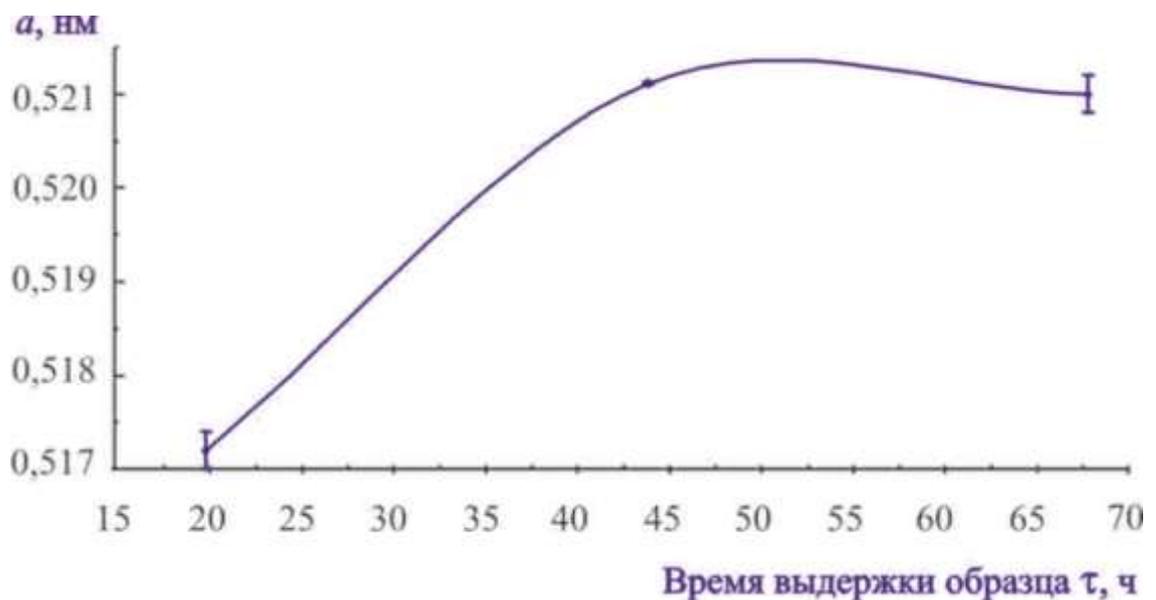


Рисунок 16- Изменение параметра решетки карбида кюрия Sm_3C в процессе выдержки образца [120]

Интересно отметить, что непосредственно перед аморфизацией параметр решетки обоих карбидов явно уменьшается (см. рисунки 15, 16).

Воздействие высокой удельной альфа-активности ^{244}Cm обнаружено и на кристаллической решетке иридия при рентгенографическом исследовании образца 1, проявляемое как слабое увеличение параметра решетки иридия при выдержке образца (рисунок 17).

Фиксируемое распухание решетки иридия (на $0,03 \pm 0,02\%$ за время выдержки образца 1) можно объяснить её повреждением в результате воздействия альфа-частиц, 50% которых вылетают из слоя соединений ^{244}Cm и тормозится в иридиевой подложке. При торможении альфа-частицы вдоль её трека образуются изолированные пары Френкеля [121, 122]. Остановившаяся альфа-частица приобретает электроны и превращается в атом гелия. В результате возрастает концентрация гелия в рентгенографируемом слое решетки иридия. Кроме того, в тугоплавком иридии ($T_{\text{пл}} = 2720^\circ\text{K}$) вакансии при комнатной температуре ($0,11 T_{\text{пл}}$) неподвижны [123]. Поэтому при облучении происходит увеличение концентраций вакансий. Это, а также влияние атомов гелия в позициях внедрения [123], и приводит к увеличению параметра решетки иридия.

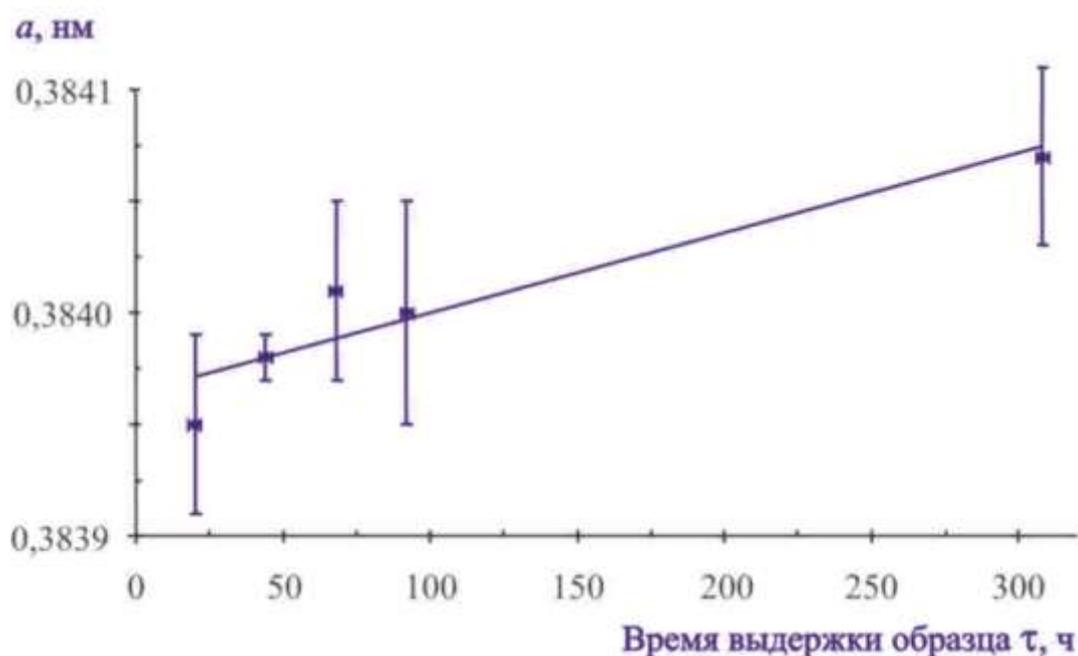


Рисунок 17 – Увеличение параметра решетки иридия в ходе выдержки образца при комнатной температуре

4.5. Выводы по главе 4

1. На поверхности образца 1 зафиксированы интенсивные рефлексы кубической решетки пространственной группы $I\bar{4}3d$ с параметром: $a = 0,83904(5)$ нм и рефлексы ГЦК решетки с параметром: $a = 0,5172(2)$ нм (время выдержки образца 20 ч), а на поверхности образца 2 – рефлексы кубической решетки пространственной группы $I\bar{4}3d$ с параметром: $a = 0,8391(3)$ нм (время выдержки образца 24 ч). Кроме того, на обеих исходных рентгенограммах присутствовали интенсивные рефлексы ГЦК решетки иридия, а также относительно слабые рефлексы моноклинной решетки Sm_2O_3 и рефлексы ГЦК решетки ThO_2 .

2. Сравнительным анализом структурного типа и параметров обнаруженных кубических решеток с решетками карбидов редкоземельных и первых актинидных элементов идентифицированы два новых соединения: карбид кюрия Sm_2C_3 (решетка пространственной группы $I\bar{4}3d$, $a = 0,83904(5)$ нм) и карбид кюрия Sm_3C (ГЦК решетка $a = 0,5172(2)$ нм).

3. Показано, что под действием интенсивного альфа-распада ^{244}Sm решетки обоих карбидов распухают, а затем полностью рентгеноаморфизируются. Регистрируемое распухание решетки Sm_2C_3 составило 2,4% за 92 ч выдержки, а распухание решетки Sm_3C – 2,1÷2,4% за 68 ч. Обнаружено также небольшое распухание ГЦК решетки иридия под действием альфа-частиц ^{244}Sm , находящегося на его поверхности.

4. Иридий образует интерметаллические соединения с кюрием Ir_2Sm и Ir_3Sm (кубические решетки с параметрами: $a = 0,7571$ нм и $a = 0,4173$ нм соответственно [113]), однако никаких признаков этих соединений на рентгенограммах обоих образцов не обнаружено. Это означает, что практически весь сконденсировавшийся кюрий в обоих образцах прореагировал именно с углеродом.

5. Количество кюрия в образце 1 оказалось достаточным для образования как Sm_2C_3 (атомная доля кюрия 40%), так и Sm_3C (атомная доля кюрия 75%). Содержание кюрия в образце 2 оказалось существенно меньше, и он весь прореагировал с углеродом с образованием только соединения Sm_2C_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы:

1. Для получения образцов выбран метод высокотемпературной конденсации паров кюрия на соответствующие подложки. С его помощью впервые были получены образцы для систем: Cm-Co, Cm-Fe, Cm-C. Уникальная особенность данного метода заключается в том, что двойная перегонка металлического кюрия в процессе сплавообразования позволяет получать сплавы с особо чистым кюрием, без примесей лантаноидов или минорных актиноидов.

2. С использованием рентгеновского метода идентифицированы новые ранее неизвестные соединения и определена их кристаллическая структура и стехиометрия:

В системе Cm-Co:

$Co_{17}Cm_2$ гексагональная решетка (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$):

$$a = 0,8353(8) \text{ нм}, c = 0,8067(7) \text{ нм};$$

Co_5Cm гексагональная решетка (пространственная группа $R\bar{6}/mmm$):

$$a = 0,4917(3) \text{ нм}, c = 0,4057(2) \text{ нм};$$

Co_2Cm кубическая решетка (пространственная группа $Fd\bar{3}m$):

$$a = 0,7242(2) \text{ нм};$$

В системе Cm-Fe:

$Fe_{17}Cm_2$ гексагональная решетка (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$):

$$a = 0,8406(3) \text{ нм}, c = 0,8122(2) \text{ нм};$$

Fe_2Cm кубическая решетка (пространственная группа $Fd\bar{3}m$):

$$a = 0,7213(2) \text{ нм}$$

В системе Cm-C:

Cm_2C_3 кубическая решетка (пространственная группа $I\bar{4}3d$):

$$a = 0,83904(5) \text{ нм};$$

CmC_3 кубическая решетка (пространственная группа $Fm\bar{3}m$)

$$a = 0,5172(2) \text{ нм}.$$

По результатам выполненной работы проведен сравнительный анализ систем Cm-Co, Cm-Fe и Cm-Ni. Для всех систем свойственно наличие изоструктурного интерметаллида состава $Me_{17}Cm_2$ ($Me = Fe, Co, Ni$), однако в системе Cm-Fe пока не обнаружен интерметаллид Fe_5Cm , а в системах Cm-Co и Cm-Ni не обнаружены фазы Лавеса состава Me_2Cm .

3. Экспериментально изучено влияние альфа-распада кюрия-244 на изменение физико-химических свойств новых интерметаллидов и карбидов кюрия. Оно проявляется в регистрируемом увеличении параметров решетки с одновременным ослаблением интенсивности рефлексов и последующим их полным исчезновением, т. е. распуханием и последующей рентгеноаморфизацией.

4. Выполненные автором исследования позволили решить научную задачу, имеющую значение для развития представлений о сплавообразующих свойствах кюрия. Впервые синтезированы соединения кюрия-244 с кобальтом, железом, углеродом и получены уникальные справочные данные о параметрах кристаллических решеток новых соединений.

5. Данные о наличии интерметаллидов в системах Cm-Co и Cm-Fe открывают новые возможности изготовления компактных ИИИ на основе кюрия с применением наиболее доступного и дешевого конструкционного материала, таких как легированные нержавеющей и жаропрочные стали. Полученные результаты исследования подтверждают перспективность использования интерметаллидов в качестве источников ионизирующих излучений. Результаты исследований способствуют успешному использованию новых соединений в качестве рабочих веществ в источниках радиоактивного излучения или тепловой и электрической энергии, например как «Компактный источник альфа-частиц для облучения клеточных культур» [124].

Благодарности

Автор выражает особую благодарность своим учителям, наставникам и коллегам Н.С. Косулину, А.Г. Селезневу, В.Д. Шушакову, В.М. Радченко, к сожалению, рано ушедшим из жизни, которые внесли весомый вклад в исследование фундаментальных свойств ТПЭ. Считаю приятным долгом выразить искреннюю благодарность и признательность научному руководителю профессору В.В. Калыгину за помощь в написании диссертации и подготовке к её защите, а также лаборанту В.А. Старостину, совместно с которым были подготовлены и проведены рентгенографические съемки высокоактивных образцов на основе кюрия-244.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

АО «ГНЦ НИИАР» – Акционерное общество «Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

ВКП	– высокотемпературная конденсация паров
Гекс.	– гексагональная
ГПУ	– гексагональная плотноупакованная
ГЦК	– гранецентрированная кубическая
ДГПУ	– двойная гексагональная плотноупакованная
ИИИ	- источники ионизирующих излучений
Куб.	– кубическая
Мнкл.	– моноклинная
ОИЯИ	– «Объединенный институт ядерных исследований», г. Дубна
ОЦК	– объемно-центрированная кубическая
ПКР	– параметр кристаллической решетки
РГ	– рентгенограмма
РЗЭ	– редкоземельные элементы
Расч.	– расчетное
СВ	– связывающее восстановление
Тетр.	– тетрагональная
ТПЭ	– трансплутониевые элементы
Экс.	– экспериментальное
hkl	– индексы Миллера

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Радченко В. М., Рябинин М. А., Ротманов К. В. Источники альфа-излучения на основе кюрия-244 для космических исследований. – Димитровград: ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР», 2004 – 80 с.
- 2 Oganessian Yu. Ts., Utyonkov V. K., Lobanov Yu. V. et al. Synthesis of Superheavy Nuclei in the $^{48}\text{Ca} + ^{244}\text{Pu}$ Reaction // *Physical Review Letters*, 1999. V. 83. P. 3154.
- 3 Oganessian Yu. Ts., Yeremin A. V., Popeko A. G. et al. Synthesis of nuclei of the superheavy element 114 in reactions induced by ^{48}Ca // *Nature*, 1999. V. 400, N 6743. P. 242–245.
- 4 Oganessian Yu. Ts., Utyonkov V. K., Moody K. J. Synthesis of $^{292}116$ in the $^{248}\text{Cm} + ^{48}\text{Ca}$ reaction // *Physics of Atomic Nuclei*, 2001. V. 64, N 8. P. 1349–1355.
- 5 Oganessian Yu. Ts. Synthesis and Properties of Even-even Isotopes with $Z = 110–116$ in ^{48}Ca Induced Reactions // *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 2002. V. 3, N. 1. P. 5–8.
- 6 Oganessian Yu. Ts., Abdullin F. Sh., Bailey P. D. et al. Synthesis of a New Element with Atomic Number $Z = 117$ // *Physical Review Letters*, 2010. V. 104. P. 142502
- 7 Радченко В.М. Интерметаллические соединения актиноидов и лантаноидов с металлами платиновой группы: обзор. – Димитровград: НИИАР, 1982
- 8 Radchenko V. M., Seleznyov A.G., Shushakov V.D. et al. Intermetallics and alloys of transplutonium elements with metals of the platinum group / *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, Vol. 143, N 1 (1990) 261-267.
- 9 Радченко В.М., Селезнев А.Г., Рябинин М.А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XVII. Исследование сплавов ^{244}Cm с платиной, иридием и родием, полученных конденсацией паров металлического кюрия. // *Радиохимия*, 1994. Т. 36, N 4. С. 229-303.

- 10 Радченко В.М., Рябинин М.А., Незговоров Н.Ю. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. II. Получение интерметаллических соединений Pd_3An ($An = Pu, Am, Cm$). Радиохимия, 1982, Т. 24, вып. 1, С. 92-94
- 11 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.
- 12 Радченко В.М., Селезнев А.Г., Дрозник Р.Р., Рябинин М.А. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXII. Интерметаллиды кюрия с кремнием. // Радиохимия, 1998. Т. 40, вып. 1. С. 6-8.
- 13 Радченко В.М., Селезнев А.Г., Рябинин М.А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXI. О сплавообразовании кюрия с алюминием. // Радиохимия. 1996. Т. 38, N 5. С. 391-394.
- 14 Радченко В.М., Пичужкина Е.М., Рябинин М.А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXVII. Интерметаллиды кюрия с рутением. // Радиохимия, 2006, Т. 48, N 4, С. 289-293
- 15 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.
- 16 Радченко В.М., Селезнев А.Г., Шушаков В.Д. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. VI. Сплавы кюрия с палладием // Радиохимия, 1985. Т. 27, вып. 1. С. 33–37.
- 17 Шушаков В.Д. О диаграмме состояния кюрия с алюминием // Сборник трудов НИИАРа, 2001. Вып. 4. С. 51–55.
- 18 Шушаков В.Д., Чеботарев Н.Т. Диаграмма состояния плутоний-кюрий // Радиохимия, 1995. Т. 37, вып. 6. С. 486–488.

- 19 Шушаков В.Д. Исследование сплавов кюрия с торием // Сборник трудов НИИАРа, 2001. Вып. 2. С. 3–9.
- 20 Шелехов Е.В., Свиридова Т.А.. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. М., МИТОМ, N 8, 2000
- 21 Shelekhov E.V., Sviridova T.A.. Programs for X-ray Analysis of Polycrystals. Metal Science and Heat Treatment, V. 42 (2000), N 8, P. 309-313
- 22 X-Ray Diffraction Data Cards. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). Philadelphia. 1999 и др. годы
- 23 Сытин В.П. Радиоактивные источники ионизирующих излучений. М.: Энергоатомиздат, 1984. 128 с.
- 24 Радченко В.М., Рябинин М.А., Кузнецов Р.А. Источники ионизирующих излучений на основе трансплутониевых элементов. – 2008,.164.с.
- 25 Радченко В.М., Рябинин М.А., Топоров Ю.Г. Металловедение трансплутониевых металлов. – Димитровград: ОАО «ГНЦ НИИАР», 2009. – 200 с.
- 26 Келлер К. Химия трансурановых элементов. Сокр. Пер. с англ. Под ред. Б.Ф. Мясоедова и С.С. Родина. М., Атомиздат, 1976, 432 с.
- 27 Cunningham B.B., Wallmann J.C. Crystal structure and melting point of curium metal.-J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, V. 26, P. 271-275.
- 28 Eubanks J.D., Thompson M.C. Preparation of curium metal. - Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, V. 5, P. 137-191.
- 29 Stevenson J.N. The microchemical preparation of metallic curium-248 and californium-249 by the reduction of their trifluorides, and related structural studies.- Ph.D. Dissertation: Univ. of Tennessee, Knoxville, 1973
- 30 Ward J.W., Ohse R.W., Reul R. The vap our pressure of high purity solid and liquid curium.- J. Chem. Phys., 1975, V. 62, P. 2366-2372.

- 31 Baybarz R.D., Adair H.L. Preparation of high temperature form of curium metal.- J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, V. 34, P. 3127-3130.
- 32 Kanellakopulos B. The magnetic susceptibility of americium and curium metals and pnictides. - Ibid., P. 181-189.
- 33 Muller W., Reul J., Spirlet J.C. La preparation de curium metallique de hantepurete.- Revue de Chimie Minerale, 1977, T. 14, P. 212-224
- 34 Wallmann J.C., Grane W.W., Cunningham B.B. The Preparation and Some Properties of Curium Metal // J. Amer. Chem. Soc., 1951. v. 73.1 p. 493–494
- 35 Eubanks J.D., Thompson M.C. Preparation of curium metal // Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969. v. 5. p. 187–191.
- 36 Ступин В.А., Косулин Н.С. Metallургия кюрия: обзор. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1985.
- 37 B. ERDMANN, Darstellung von Actiniden / Lanthaniden Edelmetall (Pt, Pd, Ir, Rh): Legierungsphasen durch gekoppelte Reduction. - Диссертация университета Карлсруэ, Отчет KFK-1444, 1971
- 38 Spirlet J.C. Preparation of actinide metals. – In: Actinides-1981. Abstracts. – LBL-12441, 1981. p. 51.
- 39 Baybarz R.D., Adair H.L. Preparation of high temperature form of curium metal // J. Inorg. Nucl. Chem., 1972. v. 34. p. 3127–3130.
- 40 Интерметаллические соединения: пер. с англ. / под ред. И.И. Корнилова. – М.: Metallургия, 1970. – 440 с.
- 41 Селезнев А.Г., Ступин В.А., Радченко В.М. и др. Получение и свойства трансплутониевых металлов: обзор. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1987
- 42 Ellinger F.H., Johnson K.A., Struebing V.O. The Pu-Am system // J. Nucl. Mater. 1966. V. 20. P. 83–86.
- 43 Шушаков В.Д., Косулин Н.С. Диаграмма состояния системы Am-Pu. – Вторая Всесоюзная конференция по химии трансплутониевых элементов.

- Димитровград, 21–23 июня 1983 г. – Тезисы докладов. – Димитровград: НИИАР, 1983. С. 82.
- 44 Aldred, A.T.; Dunlap, B.D.; Lam, D.J.; Shenoy, G.K. Crystal structure and magnetic properties of americium Laves phases. – In: Plutonium 1975 and other Actinides. / Eds. H. Blank, R. Lindner. – Amsterdam: North Holland, 1976. P. 191–196.
- 45 Conner W.V. Investigation of Americium-241 metal alloys for target application // Nucl. Instr. and Methods, 1982. V. 200. P. 55–66.
- 46 Hill H.H., Ellinger F.H. The effective size of americium dissolved in lanthanum // J. Less-Common Metals, 1971. V. 23. P. 92.
- 47 Радченко В.М., Селезнев А.Г., Рябинин М.А., Лебедева Л.С. и др. Сплавы благородных металлов с кюрием: препринт: НИИАР- 22(634). – Димитровград, 1984.
- 48 Шушаков В.Д., Радченко В.М., Селезнев А.Г., Дрозник Р.Р., Рябинин М.А. Влияние самооблучения на кристаллическую структуру интерметаллидов ТПЭ. – Третья Всесоюзная конференция по химии трансплутониевых элементов. Димитровград, 18–21 октября 1988 г. – Тезисы докладов. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1988. С. 50–51
- 49 Радченко В.М., Шушаков В.Д., Рябинин М.А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. IV. О кристаллической структуре соединений Pt_5Am и Pt_5Cm // Радиохимия, 1983. Т 25, вып 5. с. 649-652.
- 50 Радченко В.М., Шушаков В.Д., Селезнев А.Г. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. VIII. Интерметаллиды берклия и калифорния с платиной // Радиохимия, 1986. Т 28, вып 4. с. 445-448.
- 51 Радченко В.М., Шушаков В.Д., Лебедева Л.С. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XIII. Интерметаллиды берклия с родием и иридием // Радиохимия, 1989. Т 31, вып 3. с. 20-23.

- 52 Радченко В.М., Шушаков В.Д., Лебедева Л.С. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XIV. Интерметаллиды калифорния с иридием // Радиохимия, 1991. Т 33, вып 1. с. 5-8.
- 53 Erdmann B. Darstellung von Actiniden / Lanthaniden – Edelmetall (Pt, Pd, Ir, Rh): Legierungsphasen durch gekoppelte Reduction: Dissertation von Universität Karlsruhe. – KFK-1444, 1971.
- 54 Berndt U., Erdmann B., Keller C. Coupled reduction with Platinum group Metals. The preparation of high purity rare metals // Platinum Metal Rev. 1974. V. 18. N 1. P. 29–34.
- 55 Erdmann B., Keller C. The preparation of actinide (+Zirconium and Hafnium) – noble metal alloy phases by coupled reductions // Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1971. V. 7. N 7. P. 675–683
- 56 Erdmann B., Keller C. Actinide (Lanthanide) – Noble Metal Alloy Phases, Preparation and properties // J. Solid State Chem., 1973. V. 7. N 1. P. 40–48
- 57 Пат. 2030804 Российская Федерация. Способ изготовления активной части радионуклидного источника / В.М. Радченко, А.Г. Селезнев, М.А. Рябинин и др. // Бюллетень изобретений, 1995, N 7.
- 58 Kurata M. Phase diagrams of actinide alloys. In: Konings R.J.M. (Ed.) Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier– 2012. Chapter 2.05
- 59 Saunders N., Miodownik A.P. (ed.). CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide. – Elsevier, 1998.
- 60 Leibowitz L., Blomquis R.A., Pelton A.D. Thermodynamic modeling of the phase equilibria of the plutonium-uranium system // J. Nucl. Mater. 1991, 184, 59–64.
- 61 Gordon P., Kaufmann A.R. Trans. AIME 1950, 188(1), 182–194
- 62 Grogan J.D. and Member B.A., "The uranium-iron system", internal report of National Physical Laboratory 1950, 77, 571–576.
- 63 Michaud G.G., "The Iron-rich portion of the U-Fe diagram," Can. Metall. Q. 1966, 5(4), 355–365.

- 64 Chapman L.R., Holcombe C.F., Jr. Revision of the uranium-iron phase diagram // J. Nucl. Mater. 1984, 126, 323–326
- 65 Gardie P., Bordier G., Poupeau J.J., Le Ny L. Thermodynamic activity measurements of U-Fe and U-Ga alloys by mass spectrometry // J. Nucl. Mater. 1992, 189, 85-96
- 66 Kurata, M. Thermodynamic database on U-Pu-Zr-Np-Am-Fe alloy system II-Evaluation of Np, Am and Fe containing systems. In Proceedings of the IOP Conference Series: Material Science and Engineering, San Francisco, CA, USA, 12–17 July 2009
- 67 Konobeevsky, S.T. Phase Diagram of Some Plutonium Systems, Conference on the Peaceful Use of Atomic Energy, Moscow, Soviet Union, 1955.; pp 362–376.
- 68 Bochvar A.A., Konobeevsky S.T., Kutaitsev V.I., Menshikova T.S., Chebotarev N. T. In Proceedings of the 2nd United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958; Vol. 6, pp 184–193.
- 69 Mardon P.G., Haines H.R., Pearce J. H., Waldron M.B. «The Plutonium-Iron system» J. Inst. Met. 1957, 86, 166–171.
- 70 Avivi, E. Studies of Plutonium-Iron and Uranium-Plutonium-Iron Alloys. Doctorate Thesis/Dissertation, CEA-Fontenay-aux-Roses, Université de Paris, Paris, France, 1964..
- 71 Ofte D., Wittenberg L.J. Viscosity-Composition Relationships in Molten Plutonium-Iron Alloys. Trans. ASM 1964, 57, 916–924.
- 72 Chiotti, P.; Akhachinskij, V.V.; Ansara, I.; Rand, M.H. (The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, The Actinide Binary Alloys, Pt. 5, IAEA, Vienna 1981, pp. 1/275; STI-PUB-424–5 [1981]).
- 73 Okamoto H. In Phase Diagrams of Binary Actinide Alloys; Kassner M.E., Peterson D.E., Eds.; Monograph Series on Alloy Phase Diagrams N 11; ASM International: Materials Park, OH, 1995; pp 22–24, 146–151, 164–168, 207–208, 218–219, 246–247, 297–300, 411–412, 423.
- 74 Cirafici S.; Palenzona A. Alloying behavior of thorium with Fe, Co and Ni

- // *Thermochim. Acta* Volume 162, Issue 1, 1 June 1990, Pages 117-125.
- 75 Horn L., Bassermann C. Das Zustands Bild Nickel-Thorium // *Zeitschrift fur Metallkunde*. – 1948. – Т. 39. – №. 9. – С. 272-275.
- 76 Thomson J.R. Alloys of thorium with certain transition metals VI. The constitution of thorium-nickel alloys containing 50–96% nickel // *Journal of the Less Common Metals* Volume 29, Issue 2, October 1972, Pages 183-188
- 77 Peterson D.E. In *Phase Diagrams of Binary Actinide Alloys*; Kassner M.E., Peterson D.E., Eds.; Monograph Series on Alloy Phase Diagrams N 11; ASM International: Materials Park, OH, 1995; pp 111–113, 351–354, 401–404, 444–446, 465–467.
- 78 Okamoto H. *Desk Handbook Phase Diagrams for Binary Alloys*; ASM International: Materials Park, OH, 2000.
- 79 Зубарев В.Г., Крот Н.Н. // *Радиохимия*. 1983. Т. 25, вып. 5. С. 631–638.
- 80 Lorenzelli R. Preparation et structures carbures de neptunium.// *C.r. Acad. Sci. C*. 1968. V. 266, N 12. P. 900-902
- 81 De Novion C.H., Lorenzelli R. Proprietes electroniques du monocarbure et du mononitruure de neptunium// *J. Phys. And Chem. Solids*. 1968. V. 29, N 10. P. 1901-1905.
- 82 Drummond J.L., Mc Donald B., Ockenden H. et.al. /The preparation and properties of some plutonium compounds. Part VII. Plutonium carbides/ *J. Chem. Soc.* 1957. N 12. P. 4785-4189.
- 83 Reshetnikov F.C., Artamonov V.V., Gurvich V.G. et. al. // *Plutonium 1965: Proc. 3rd intern. conf.* / Ed. A.E. Kay, M.B. Waldron. L.: Chapman and Hall, 1967. P. 751-767.
- 84 Anselin F., Dean G., Lorenzelli R. et.al. // *Carbides in nuclear energy* / Ed. L.E. Russell. L.: Macmillan, 1964. V 1. P. 113-161
- 85 Ross J.W., Lem D.J. The Magnetic Susceptibility of Neptunium Oxide and Carbide between 4.2° and 350°K // *J. Appl. Phys.* 1967. V 38, N 3. P. 1451-1453.

- 86 Kruger O.L. Phase Studies on Arc-Melted Plutonium-Carbon Alloys Near the Monocarbide Composition // J. Amer. Ceram. Soc. 1963. V 46, N 2. P. 80.
- 87 Mitchell A.W., Lam D.J. The crystal structure of americium sesquicarbide // J. Nucl. Mater. 1970. V. 36, N 1. P. 110-112
- 88 Holleck H., Kleykamp H. // Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. B. etc.: Springer, 1974. S. 199-231.
- 89 Mulford R.N.R., Ellinger F.H., Hendrix G.S. et.al. // Plutonium 1960 / Ed. E. Grison, W.B.H. Lord, R.D. Fowler. L.: Clevear-Hume, 1961. P. 301-311
- 90 Rosen S.I., Nevitt M.V., Mitchell A.W. Metallographic and X-ray observations of Pu-C alloys // J. Nucl. Mater. 1963. V. 10, N 2. P. 90-98.
- 91 Cleveland J.M. The Chemistry of plutonium. N.Y.; etc.: Gordon and Breach, 1970. P. 653.
- 92 Brawn F., Dennard F., Ellis P. et.al. Carbides in nuclear energy / Ed. L.E. Russell. L.: Macmillan, 1964. P. 693-722.
- 93 Ogard A.E., Pritchard W.C., Douglass R.M. et.al. The preparation of uranium monocarbide-plutonium monocarbide solid solutions, plutonium sesquicarbide and plutonium monocarbide // J. Inorg. And Nucl. Chem. 1962. V 24, N 1. P 29-34.
- 94 Holleck H., Kleykamp H. // Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. B. etc.: Springer, 1974. S. 199-231
- 95 Horspool J.M., Nowat J.A.S., Pickles S. // Carbides in nuclear energy // Ed. E. Russel. L.: Macmillan, 1964. P. 572-587.
- 96 Sowden R.G., Hodge N., Moreton-Smith M.J. et.al. // Carbides in nuclear energy / Ed. L.E. Russell. L.: Macmillan, 1964. P. 297-313
- 97 Конффинбери А.С., Эллингер Ф. // Материалы Междунар. конф. по мирному использ. атом. энергии (Женева, 1955). Л.: ГНТИХЛ, 1958. Т. 9. С. 174-183

- 98 Fischer E. Thermodynamic modeling of the C–Pu system // *Calphad*. – 2008. – Т. 32. – №. 2. – С. 371-377..
- 99 Lam D.J., Mueller M.H., Paulikas A.P., Lander G.H. The effect of carbon concentration on the magnetic properties and hyperfine interactions of neptunium monocarbide // *Le Journal de Physique Colloques*. – 1971. – Т. 32. – №. C1. – С. C1-917-C1-919.
- 100 Lander G. H., Mueller M. H. Magnetically induced lattice distortions in actinide compounds // *Physical Review B*. – 1974. – Т. 10. – №. 5. – С. 1994.
- 101 Baker R. D., Hecker S. S., Harbur D. R. Plutonium // *Los Alamos Science*. – 1983.
- 102 Reavis J.G., Reese L., 1970. Differential thermal analyses, Quarterly Status Report-Advanced Plutonium Fuels Program, April 1 to June 30, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, LA-4494-MS, Project 463.
- 103 Mulford R.N.R., Ellinger F.H., Hendrix G.S., Albrecht E.D., The plutonium-carbon system // *Plutonium 1960, Proc. Int. Conf. on Plutonium Metal*. – E. Grison, WBH Lord and RD Fowler, 1960. – С. 301-11.
- 104 Harper E. A., Hedger H. J., Dalton J. T. High Temperature Structure of Plutonium Dicarbide // *Nature*. – 1968. – Т. 219. – №. 5150. – С. 151-151..
- 105 Юпко В.Л., Макаренко Г.Н., Падерно Ю.Б. Тугоплавкие карбиды. Киев, «Наукова думка», 1970, стр. 148
- 106 Типовая методика. Выполнения измерений потока нейтронов от радионуклидных источников компараторным методом Регистр.№50-05 ОМИТ Регистр.№712 в Реестре ГНЦ НИИАР от 08.07.2005.
- 107 Villars P. and Calvert L.D., *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd Edition (ASM International, Materials Park, Ohio, 1991)
- 108 Справочник по редким металлам. / Пер. с англ. под ред. В.Е. Плющева. М.: МИР, 1965

- 109 Радченко В. М., Селезнев А.Г., Чернакова Т.А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXIV. Сплавы кюрия с кобальтом //Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – №. 1. – С. 3-6.
- 110 Свойства элементов. Справочник под ред. Г.А. Самсонова. М.: Металлургия, 1976
- 111 Финкель В.А. Структура редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 1978, С. 13-14.
- 112 Радченко В. М., Рябинин М. А., Чернакова Т. А. Определение параметров кристаллических решеток соединений кюрия с никелем, кобальтом и железом // Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. – 2020. – Т. 9. – N. 1. – С. 16-24.
- 113 Радченко В.М., Селезнев А.Г., Рябинин М.А., Дрозник Р.Р. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXIII. Влияние самооблучения на кристаллическую структуру интерметаллидов кюрия-244 // Радиохимия, 1999. Т. 41, вып. 1. С. 44–48.
- 114 Радченко В. М., Рябинин М.А., Селезнев А.Г., Чернакова Т.А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXVI. Сплавы Cm с Fe // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – N. 5. – С. 385-385.
- 115 Radchenko V., Chernakova T. Radiographic examination of curium alloys with cobalt, iron, and carbon // 16th Radiochemical Conference: Booklet of Abstracts & Conference Programme Marianske Lazne, Czech Republic 18-23 April 2010. Chem. Listy 104 s170-s262 (2010), TAN.P15 (Id:118),. s170
- 116 Chernakova T.A., Radchenko V.M. Radiographic examination of curium alloys with cobalt, iron and carbon // The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry “RNSR-2013”: Abstracts, 21-24 October 2013, Moscow, Russia: IDEA PRINT, p.7
- 117 Селезнёв А.Г., Дрозник Р.Р. Рентгенографическое изучение самооблучения металлического ²⁴⁴Cm при комнатной температуре: Препринт НИИАР – 14(745). М.: ЦНИИатоминформ, 1988.

- 118 Радченко В. М., Рябинин М. А., Чернакова Т. А. Углеродный фактор в соединениях кюрия с кобальтом, железом. Карбиды кюрия //Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. – 2019. – Т. 8. – №. 6. – С. 507-514.
- 119 Ryabinin M.A., Radchenko V.M., Chernakova T.A., Nagaitsev V.G. Study of curium carbides. // 15th Radiochemical Conference: Booklet of Abstracts & Conference Programme. Marianske Lazne, Czech Republic 23-28 April 2006. p. 159.
- 120 Радченко В. М., Селезнев А.Г., Чернакова Т.А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXV. Карбиды кюрия // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – N. 1. – С. 7-11.
- 121 Радиационные повреждения металлов и сплавов / Ш.Ш. Ибрагимов, В.В. Кирсанов, Ю.С. Пятилетов. – М.: Энергоатомиздат, 1985, 240 с.
- 122 Schilling W. Properties of Frenkel defects // J. Nucl. Mater., 1994, V. 216, P. 45-48.
- 123 Гольцев В.П., Чечеткина З.И., Завгородний А.Я.. Поведение инертных газов в металлах облученных нейтронами: Обзор. Ч. 1. Мелекес: НИИАР, 1968.
- 124 Компактный источник альфа-частиц для облучения клеточных культур // патент России №136227. 2013. Бюл.№36 / Андрейчук Н.Н., Кузнецов Р.А., Саенко Ю.В., Баранов А.Ю., Чернакова Т.А.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

РИСУНКИ:

Рисунок 1- Изменение параметров и объёма ячейки гексагональной решётки интерметаллида Cm_2Ni_{15} в зависимости от времени выдержки образцов 1(○) и 2(●) [11].....	18
Рисунок 2 -Изменение параметров и объёма ячейки гексагональной решётки интерметаллида $CmNi_5$ в зависимости от времени выдержки образцов 1(○) и 2(●) [11].....	18
Рисунок 3 - Фазовая диаграмма системы U – Fe [58]	20
Рисунок 4 - Фазовая диаграмма системы Pu – Fe [58]	20
Рисунок 5 - Фазовая диаграмма системы Th-Ni [78]	21
Рисунок 6 - Фазовая диаграмма системы Pu-Ni [78]	22
Рисунок 7 – Фазовая диаграмма системы Pu-Cс экспериментальными точками [98].....	25
Рисунок 8 - Схема установки для полученияметаллического кюрия и его сплавов: 1 – подложка; 2 – тепловой экран; 3 – высокочастотный индуктор; 4 – тигель; 5 – смесь CmO_2+Th или испаряемый металл.....	30
Рисунок 9 - Блок схема установки УИМНП.....	32
Рисунок 10 -Изменение параметра решетки интерметаллида $CmFe_2$	63
Рисунок 11 -Карбид Me_2C_3 лантанидов и актинидов [120].....	76
Рисунок 12 - К идентификации полупторного карбида $^{244}Cm_2C_3$ по РЗЭ [120].....	76
Рисунок 13- К идентификации полупторного карбида $^{244}Cm_2C_3$ по <i>Am, Th, Nd, Pr, La</i> [121]	77
Рисунок 14 - К идентификации карбида кюрия Cm_3C [121].....	78
Рисунок 15 - Изменение параметра решетки полупторного карбида кюрия Cm_2C_3 в процессе выдержки образца [121].....	79

Рисунок 16 - Изменение параметра решетки карбида кюрия Cm_3Cv процессе выдержки образца [122]	79
Рисунок 17 - Увеличение параметра решетки иридия в ходе выдержки образца при комнатной температуре	80

ТАБЛИЦЫ:

Таблица 1 - Основные характеристики кюрия-244.....	12
Таблица 2 - Параметры решеток ДГПУ кристаллических структур кюрия	12
Таблица 3 – Расчетные ПКР интерметаллидов системы $Cm-Ni$ [11]	17
Таблица 4 -Интерметаллические соединения актинидов $AncFe$, Co и Ni [58].....	19
Таблица 5 - Интегральные термодинамические величины для системы $Th-Fe$ [72].....	20
Таблица 6- Термодинамические функции для системы $U-Fe$ [73]	21
Таблица 7 - Условия получения и кристаллографические характеристики NpC_{1-x} и PuC_{1-x}	23
Таблица 8- Кристаллографические характеристики полторных карбидов актинидов.....	24
Таблица 9 - Исходные характеристики образцов	31
Таблица 10 - Расшифровка исходной рентгенограммы образца 1 ($\tau = 4$ ч).....	40
Таблица 11 - Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца 1	42
Таблица 12 - Расшифровка исходной рентгенограммы образца 2 ($\tau = 4$ ч).....	43
Таблица 13 - Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца 2.....	46
Таблица 14 - Идентификация интерметаллидов $Co_{17}Cm_2$ и Co_5Cm на исходных рентгенограммах образцов 1 и 2	48

Таблица 15 – Результаты расчета параметров гексагональных решеток интерметаллидов $Co_{17}Sm_2$ и Co_5Sm и их сравнение с ПКР изоструктурных интерметаллидов в системах $Sm-Ni$ [11] и $Gd-Co$ [22]	49
Таблица 16- Параметры кристаллических решеток α - и β - Co в настоящей работе и по литературным данным	51
Таблица 17 - Положение и интенсивность рефлексов на рентгенограммах образца системы $Sm-Fe$	53
Таблица 18 - Расшифровка исходной рентгенограммы образца $Sm-Fe$ ($\tau = 1$ сут)	56
Таблица 19 - Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца $Sm-Fe$	58
Таблица 20 - Параметры гексагональной решетки интерметаллидов Sm_2M_{17} ($M=Fe, Co, Ni$) и их связь с металлическими радиусами переходных металлов	60
Таблица 21- Сравнение систем $Sm-Ni, Sm-Co, Sm-Fe$	61
Таблица 22- Положение и интенсивность рефлексов на рентгенограммах образца 1 системы $Sm-C$	68
Таблица 23- Расшифровка исходной рентгенограммы образца 1 ($\tau \approx 20$ ч)	70
Таблица 24- Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца 1 системы $Sm-C$	72
Таблица 25 - Положение и интенсивность рефлексов на рентгенограммах образца 2 системы $Sm-C$	73
Таблица 26 - Расшифровка исходной рентгенограммы образца 2 ($\tau \approx 24$ ч)	74
Таблица 27- Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах образца 2	75