

На правах рукописи

**ЧЕРНАКОВА ТАТЬЯНА АНАТОЛЬЕВНА**

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

1.3.8. Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Ульяновск, 2022 г

Работа выполнена в радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов» Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом».

Научный руководитель:

**Калыгин Владимир Валентинович,**  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

**Ястребинский Роман Николаевич,**  
доктор технических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный  
технологический университет им. В.Г. Шухова»,  
директор химико-технологического института.

**Митрошенков Николай Васильевич,**  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБОУ ВО «Брянский государственный  
университет имени академика И.Г. Петровского»,  
и.о. заведующего кафедрой экспериментальной и  
теоретической физики.

Ведущая организация:

Акционерное общество «Институт реакторных  
материалов» (АО «ИРМ») Государственной  
корпорации по атомной энергии «Росатом».

Защита диссертации состоится «16» декабря 2022 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.422.01 при ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный университет» по адресу: г. Ульяновск, ул. Набережная реки Свияги, д. 106, к. 1, ауд. 703.

С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Ульяновского государственного университета, и на сайте ВУЗа <https://www.ulsu.ru>, а также на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ – <https://vak.minobrnauki.ru>.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 432970, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, д. 42, УлГУ, отдел подготовки кадров высшей квалификации.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Вострцова Любовь Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

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 CM, обеспечивающий плотность потока тепловых нейтронов до  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . 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 *Sm-Pt* [15], *Sm-Pd* [16], *Sm-Al* [17], *Sm-Pu* [18], *Sm-Th* [19], исследованы их кристаллические структуры и другие свойства этих уникальных материалов. Однако, описание получения соединений в системах *Sm-Co*, *Sm-Fe*, *Sm-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 экстраполяционного 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 интерметаллиды:  $Cm_2Co_{17}$  (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. набухание 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, из них 5 статей в журналах из списка ВАК РФ, из которых 3 статьи входят в международные базы цитируемости Scopus и Web of Science; имеется 1 патент РФ на полезную модель; 13 статей опубликовано в сборниках трудов международных и российских научных конференций.

### **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.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа изложена на 100 страницах. Состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, списка иллюстративного материала. Содержит 27 таблиц, 17 рисунков. Список цитируемой литературы включает 124 библиографических наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы, определены цели и задачи исследования, показаны новизна и практическая значимость, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор о сплавообразовании кюрия-244 с другими элементами Периодической системы Д.И. Менделеева. Рассмотрены способы получения металлического кюрия, его интерметаллических и других соединений. Приведены известные интерметаллические соединения актинидов, а также их фазовые диаграммы с элементами VIII группы Периодической системы. Систематизированы сведения о способах получения и кристаллографических параметрах карбидов актинидов и лантанидов.

**Во второй главе** представлено описание процесса получения образцов систем Cm-Co, Cm-Fe и Cm-C: приводится перечень исходных веществ, а также аппаратура и методы исследования образцов. В АО «ГНЦ НИИАР» реализованы два метода получения образцов различного типа и назначения на основе трансплутониевых элементов. Суть первого метода, называемого “связывающим восстановлением”, состоит в нагревании в атмосфере водорода композиции, включающей в себя оксид ТПЭ и металл платиновой группы. Второй метод – торийтермическое восстановление оксида ТПЭ с последующей конденсацией паров металла на соответствующие подложки. Совокупность технологических установок и методик, реализованных в институте, позволила решить широкий круг задач по изучению сплавообразования трансплутониевых элементов, например, таких как, проблемы с высокой радиоактивностью, малой доступностью препаратов ТПЭ, высокими температурами (до 2000°C), жесткими требованиями к чистоте водорода и гелия, глубоким вакуумом (0,1 мПа).

При проведении настоящей работы использован метод торийтермического восстановления оксида ТПЭ с последующей конденсацией паров металла на соответствующие подложки. С его помощью было изготовлено два образца

соединений кюрия с кобальтом, один – с железом и два – с углеродом. Причем в последнем случае подложки для конденсации паров кюрия представляли собой плоскопараллельные пластины из иридия с предварительно нанесенным на них слоем аморфного углерода толщиной ~ 1 мкм.

Параметры получения образцов представлены в таблице 1.

**Таблица 1** - Параметры получения образцов соединений кюрия-244 с кобальтом, железом и углеродом

Материал подложки	Co		Fe	Ir+C	
	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)	<b>0,079</b>	<b>1,843</b>	<b>0,917</b>	<b>0,790</b>	<b>0,150</b>

При проведении исследований использовали счет нейтронов спонтанного деления и рентгенографический метод исследования. Содержание кюрия в образцах определяли по количеству испускаемых нейтронов спонтанного деления кюрия-244 методом сравнения с эталоном.

При рентгенографическом исследовании полученных образцов использовали рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-3М с монохроматизированным медным  $K_{\alpha}$ -излучением. Рентгенограммы записывали по точкам с шагом 0,01 град, экспозицией 2 с и фиксацией в цифровой форме (имп/с). Интервал съемки составлял 20-142 град. Рентгеновский дифрактометрический метод, позволяет:

- производить структурный анализ исследуемого материала;
- определять параметры элементарной ячейки исследуемого вещества;
- определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями);
- исследовать фазовый состав вещества (качественный и количественный анализы).

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

**Третья глава** посвящена изучению интерметаллидов юрия с кобальтом и железом. Методически исследования систем Cm-Co, Cm-Fe являются продолжением программы изучения сплавообразования юрия-244 с элементами VIII группы Периодической системы. Данным работам предшествовало исследование системы Cm-Ni [11], в которой удалось идентифицировать два интерметаллида  $Ni_{17}Cm_2$  [11] и  $Ni_5Cm$  [11]. Ожидалось, что в системах Cm-Co и Cm-Fe образуются интерметаллиды подобного стехиометрического состава.

### **Интерметаллиды юрия с кобальтом**

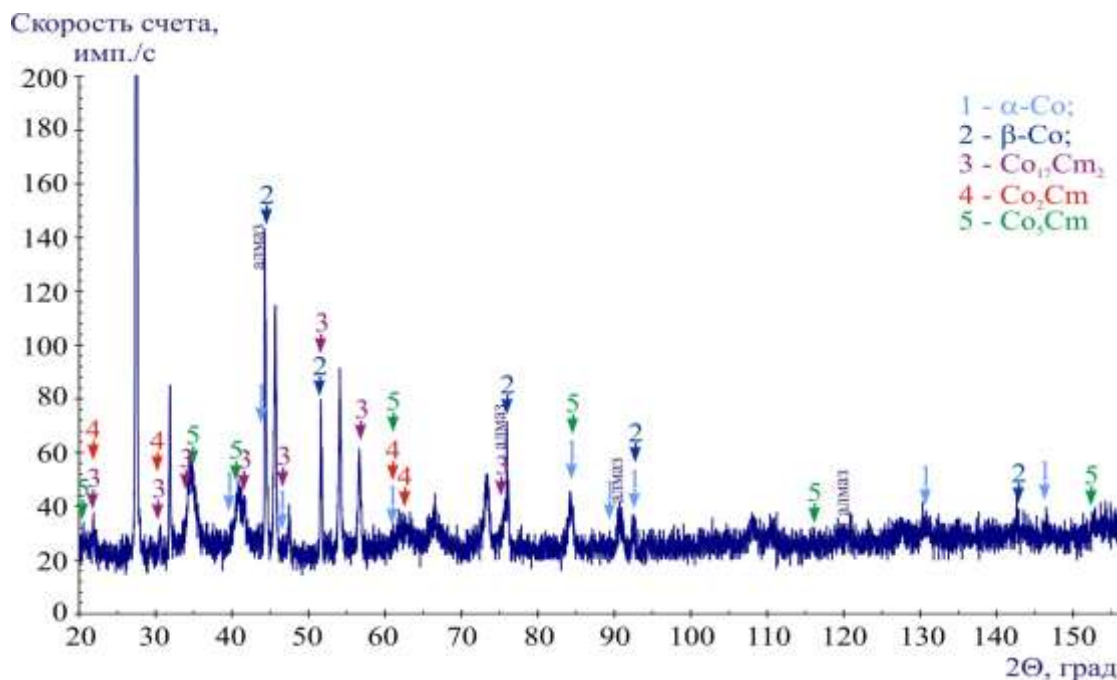
На исходной рентгенограмме образца 1, удалось выявить рефлексы, принадлежащие следующим кристаллическим решеткам:

- ГПУ (гексагональной плотноупакованной)  $\alpha$ -Co;
- ГЦК (гранецентрированной кубической)  $\beta$ -Co;
- гексагональной решетке пространственной группы  $R\bar{6}_3/mmc$ , приписанной, по аналогии с  $Ni_{17}Cm_2$  [11], интерметаллиду  $Co_{17}Cm_2$ ;
- гексагональной решетке пространственной группы  $R6/mmm$ , приписанной, по аналогии с интерметаллидом  $Ni_5Cm$  [11], интерметаллиду  $Co_5Cm$ ;
- кубической решетке с пространственной группой  $I\bar{4}3d$ , приписанной, по аналогии с  $Th_2C_3$  [22], карбиду юрия  $Cm_2C_3$ .

На исходной рентгенограмме образца 2 (рисунок 1) зафиксированы рефлексы, принадлежащие:

- ГПУ  $\alpha$ -Co;
- ГЦК  $\beta$ -Co;
- двум гексагональным решеткам, интерпретированным как решетки интерметаллидов  $Co_{17}Cm_2$  и  $Co_5Cm$ ;

- кубической решетке с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ , интерпретированной, по аналогии с решеткой  $Co_2Gd$  [22], как решетка интерметаллида  $Co_2Sm$  (фаза Лавеса).



**Рисунок 1** - Расшифровка исходной рентгенограммы образца 2 системы  $Sm-Co$

Выявлению рефлексов интерметаллических соединений  $Co_{17}Sm_2$  и  $Co_5Sm$  на рентгенограммах полученных образцов помогло порефлексное сравнение исходных рентгенограмм с рентгенограммами образцов системы  $Sm-Ni$  [11]. Образцы  $Sm-Ni$  получали тем же способом;  $Ni$  и  $Co$  – соседи в Периодической системе; их металлические радиусы очень близки (0,146 нм у  $Ni$  и 0,1252 нм у  $Co$ , если исходить из параметров ГЦК решеток соответствующих подложек).

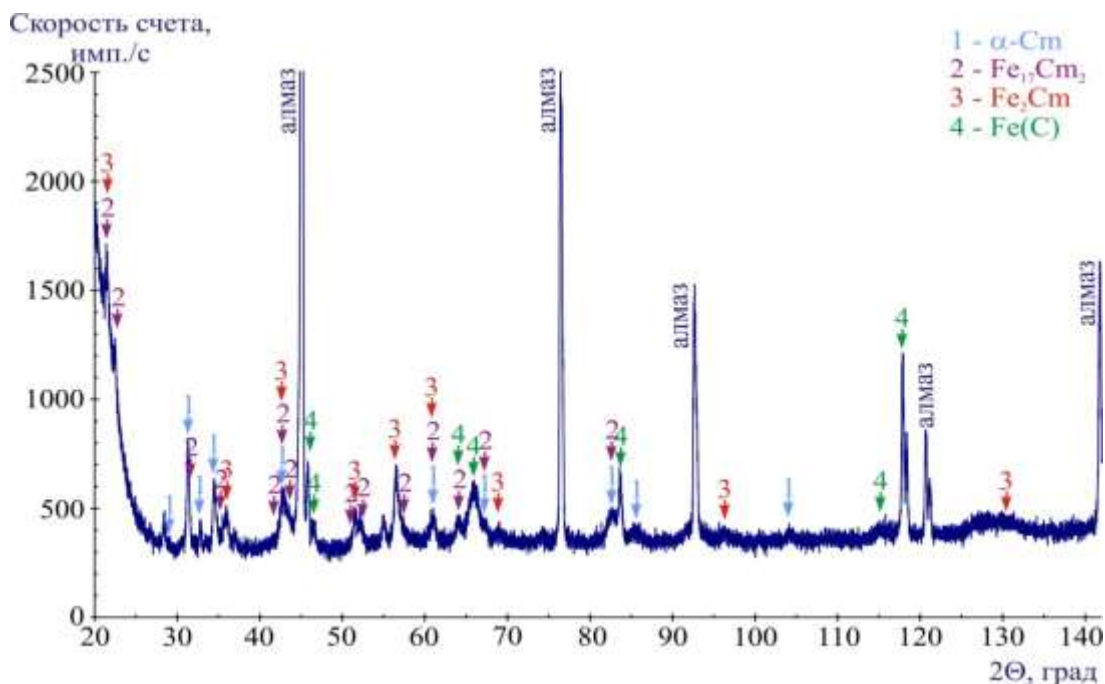
Существование интерметаллида  $Co_2Sm$  или  $Co_2(Sm,Th)$ , имеющего кубическую решетку пространственной группы  $Fd\bar{3}m$  (фаза Лавеса) с параметром  $a = 0,7242(2)$  нм пока лишь предположительно.

### Интерметаллиды кюрия с железом

На исходной рентгенограмме полученного образца  $Sm-Fe$  (рисунок 2) выявлены следующие кристаллические решетки:

- тетрагональная решетка твердого раствора углерода в  $\alpha-Fe$ ;
- кубическая решетка с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  (фаза Лавеса) интерметаллида  $Fe_2Sm$ ;

- гексагональная решетка с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  интерметаллида  $Fe_{17}Sm_2$ ;
- ДГПУ (двойная гексагональная плотноупакованная) решетка  $\alpha$ -Sm.



**Рисунок 2** - Расшифровка исходной рентгенограммы образца  $Sm-Fe$

Параметры кристаллических решеток (ПКР) полученных интерметаллидов при исследовании систем Sm-Co и Sm-Fe приведены в таблице 2.

**Таблица 2** - Расчетные ПКР интерметаллидов, обнаруженных на рентгенограммах образцов систем Sm-Co, Sm-Fe

Фаза	Решетка	$\tau$ , ч	$n$	Параметры решетки		
				$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , $10^{-3} \text{нм}^3$
<b>Образец 1 Sm-Co</b>						
$Co_{17}Sm_2$	Гексагональная ( $R\bar{6}_3/mmc$ )	4	8	<b>0,8353(8)</b>	<b>0,8067(6)</b>	<b>487(1)</b>
$Co_5Sm$	Гексагональная ( $R\bar{6}/mmm$ )	4	6	<b>0,4917(3)</b>	<b>0,4057(2)</b>	<b>84,9(2)</b>
<b>Образец 2 Sm-Co</b>						
$Co_{17}Sm_2$	Гексагональная ( $R\bar{6}_3/mmc$ )	0,16	8	<b>0,8378(7)</b>	<b>0,8070(5)</b>	<b>491(1)</b>
$Co_5Sm$	Гексагональная ( $R\bar{6}/mmm$ )	0,16	6	<b>0,488(1)</b>	<b>0,408(4)</b>	<b>84(1)</b>
$Co_2Sm$	Кубическая ( $Fd\bar{3}m$ )	0,16	6	<b>0,7242(2)</b>	-	-
<b>Образец Sm-Fe</b>						
$Fe_{17}Sm_2$	Гексагональная ( $R\bar{6}_3/mmc$ )	1	12	<b>0,8406(3)</b>	<b>0,8122(2)</b>	<b>497,0(5)</b>
$Fe_2Sm$	Кубическая ( $Fd\bar{3}m$ )	1	8	<b>0,7213(2)</b>	-	-

**Примечания** (здесь и далее). В столбце «Решетка» в скобках указана пространственная группа кристаллической решетки.  $\tau$  – время выдержки образца при комнатной температуре после его получения.  $n$  – число рефлексов в расчетном наборе.  $V$  – объем элементарной ячейки. В скобках после значений параметров решетки приведены ошибки определения последнего знака.

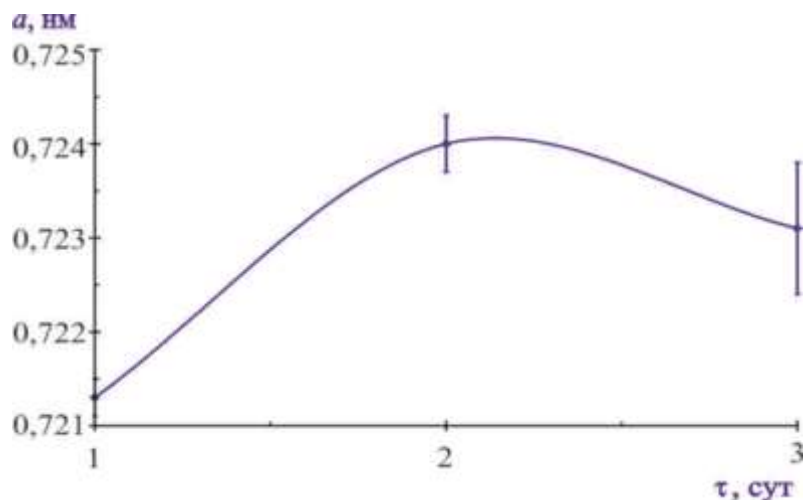
### Сравнение систем Cm-Ni, Cm-Co, Cm-Fe

**Таблица 3** - Параметры гексагональной решетки интерметаллидов  $Me_{17}Cm_2$  ( $Me = Fe, Co, Ni$ ) и их связь с металлическими радиусами переходных металлов

Me	$r_m$ , нм	Образец	Параметры решетки Интерметаллида $M_{17}Cm_2$				$\sqrt[3]{V}/r_m$	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[11]	0,124	1	0,8362(1)	0,8076(2)	0,966(1)	489,0(3)	6,35	$\tau = 20$ ч
		2	0,8363(2)	0,8084(3)	0,967(1)	489,6(4)	6,36	$\tau = 23$ ч

Общим для систем Cm-Fe, Cm-Co, Cm-Ni является отсутствие взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии и наличие изоструктурных интерметаллидов состава  $Me_{17}Cm_2$  ( $Me = Fe, Co, Ni$ ) (см. таблицу 3). 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.

**Влияние альфа-излучения нуклида кюрия-244** на изменение физико-химических свойств полученных интерметаллидов удалось проследить только на образце системы Cm-Fe. Исчезновение рефлексов интерметаллидов  $Fe_{17}Cm_2$  и  $Fe_2Cm$  произошло через 4 сут выдержки с момента получения образца. Изменение параметра  $a$  интерметаллида  $Fe_2Cm$  от времени выдержки приведено на рисунке 3.



**Рисунок 3** - Изменение параметра интерметаллида  $Fe_2Cm$  при выдержке образца [23]

Исчезновение рефлексов обнаруженных интерметаллидов системы Cm-Co произошло очень быстро – за время ~20 ч после получения образца.

### **Углеродный фактор в системах Cm-Co, Cm-Fe**

Как уже отмечалось ранее на рентгенограммах полученных образцов Cm-Co, Cm-Fe, кроме интерметаллидов кюрия были выявлены карбиды.

Наличие углерода подтверждается появлением:

#### **в системе Cm-Co**

- моноклинной решетки  $ThC_2$ ,
- кубической решетки карбида кюрия  $Cm_2C_3$ ,

#### **в системе Cm-Fe:**

- тетрагонализации решетки  $\alpha-Fe$  (подложки)  
(т.е. ОЦК  $\alpha-Fe \rightarrow метр. Fe(C)$ ),
- карбида  $ThC_2$  на подложке.

Источником углерода при приготовлении образцов могли являться конструкционные материалы вакуумной установки.

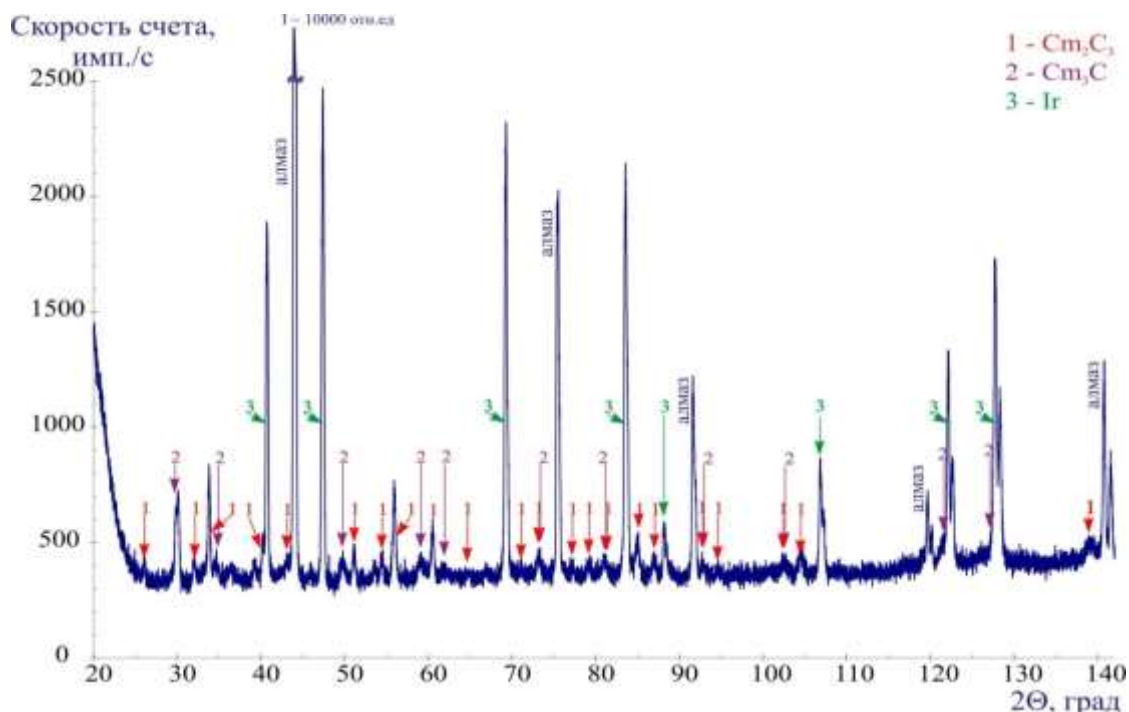
Наличие «углеродного фактора» при исследовании систем Cm-Co и Cm-Fe, а также отсутствие информации в литературных источниках о карбидах кюрия привело к целенаправленному исследованию взаимодействия кюрия-244 с углеродом.

**Четвертая глава** посвящена изучению карбидов кюрия. Из литературных данных известно три типа бинарных соединений трансурановых элементов ( $Np$  и  $Pu$ ) с углеродом: моно-, полуторные и дикарбиды [24]. Для  $Pu$  дополнительно идентифицирован также карбид состава  $Pu_3C_2$ . Для  $Am$  получен только полуторный карбид.

На исходной рентгенограмме образца 1 системы Cm-C (рисунок 4) зафиксированы: рефлексы кубической решетки пространственной группы  $I\bar{4}3d$  карбида  $Cm_2C_3$ ; рефлексы ГЦК решетки  $Cm_3C$ , а на исходной рентгенограмме образца 2: рефлексы кубической решетки пространственной группы  $I\bar{4}3d$   $Cm_2C_3$ . Результаты расчета параметров кристаллических решеток карбидов кюрия, обнаруженных при исследовании образцов, представлены в таблице 4. Идентификацию кубических решеток полученных карбидов проводили путем



сравнения набора межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов известных карбидов лантанидов и актининов с данными, полученными на рентгенограммах исследуемых образцов, при этом учитывая разницу металлических радиусов лантанидов и кюрия.



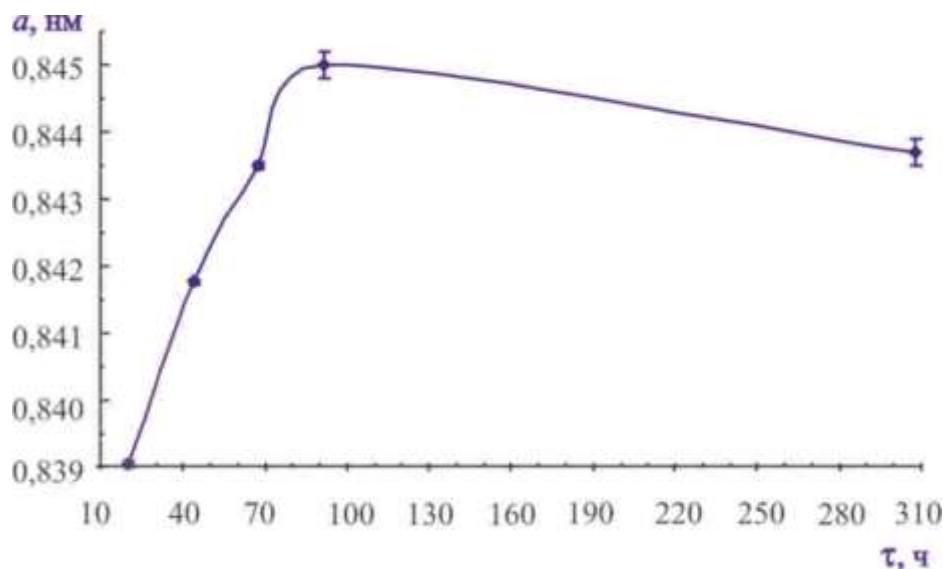
**Рисунок 4** - Расшифровка исходной рентгенограммы образца 1 системы Cm-C

**Таблица 4** - Расчетные ПКР карбидов кюрия, обнаруженных на рентгенограммах образцов системы Cm-C

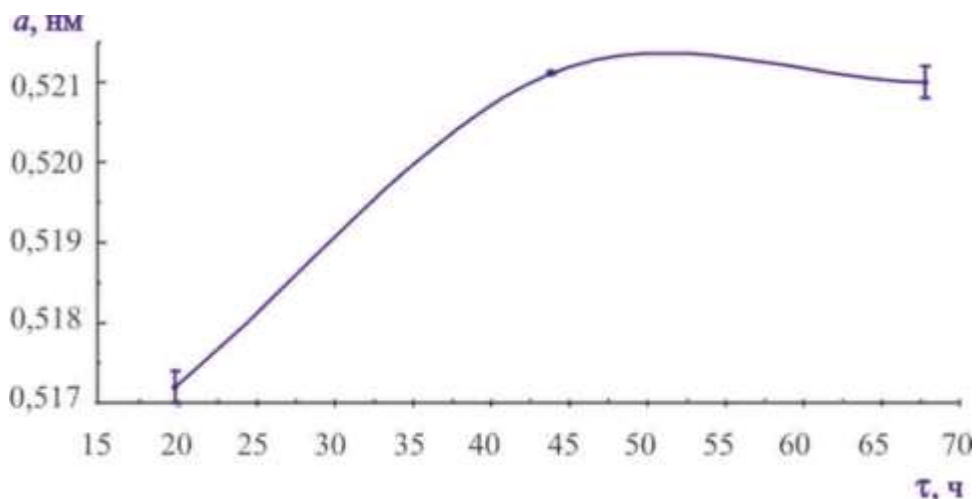
Фаза	Решетка	$\tau$ , ч	n	Параметры решетки	
				a, нм	V, $10^{-3}$ нм <sup>3</sup>
<b>Образец 1 Cm-C</b>					
<b>Cm<sub>2</sub>C<sub>3</sub></b>	Кубическая ( $I\bar{4}3d$ )	20	19	<b>0,83904(5)</b>	590,7(1)
<b>Cm<sub>3</sub>C</b>	ГЦК	20	6	<b>0,5172(2)</b>	138,3(2)
<b>Образец 2 Cm-C</b>					
<b>Cm<sub>2</sub>C<sub>3</sub></b>	Кубическая ( $I\bar{4}3d$ )	24	5	<b>0,8391(3)</b>	590,8(6)

Влияние интенсивного альфа-распада  $^{244}\text{Cm}$  на изменение физико-химических свойств карбидов  $\text{Cm}_2\text{C}_3$  и  $\text{Cm}_3\text{C}$  при комнатной температуре отследили по результатам обработки пяти последовательно снятых рентгенограмм образца 1. Как и для интерметаллических соединений  $^{244}\text{Cm}$ , это влияние

проявляется увеличением параметров решетки с одновременным ослаблением интенсивности рефлексов и последующим их полным исчезновением, т. е. набуханием и последующей рентгеноаморфизацией. Регистрируемое набухание решетки  $Sm_2C_3$  составило 2,4% за 92 ч выдержки (рисунок 5), а набухание решетки  $Sm_3C$  – 2,1÷2,4% за 68 ч (рисунок 6). Обнаружено также небольшое набухание ГЦК решетки иридия под действием альфа-частиц  $^{244}Sm$ , находящегося на его поверхности.



**Рисунок 5** -Изменение параметра решетки карбида  $Sm_2C_3$  при выдержке образца [25]



**Рисунок 6** - Изменение параметра решетки карбида  $Sm_3C$  при выдержке образца [25]

Количество юрия в образце 1 оказалось достаточным для образования как карбида  $Sm_2C_3$  (атомная доля юрия 40%), так и карбида  $Sm_3C$  (атомная доля юрия 75%). Содержание юрия 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 получены образцы 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  $R6_3/mmc$ ):

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

$Co_5Cm$  гексагональная решетка (пространственная группа  $R6/mmm$ ):

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

$Co_2Cm$  кубическая решетка (пространственная группа  $Fd3m$ ):

$$a = 0,7242(2) \text{ нм};$$

В системе Cm-Fe:

$Fe_{17}Cm_2$  гексагональная решетка (пространственная группа  $R6_3/mmc$ ):

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

$Fe_2Cm$  кубическая решетка (пространственная группа  $Fd3m$ ):

$$a = 0,7213(2) \text{ нм}$$

В системе Cm-C:

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

$$a = 0,83904(5) \text{ нм};$$

$Cm_3C$  кубическая решетка (пространственная группа  $Fm3m$ )

$$a = 0,5172(2) \text{ нм}.$$

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  $Fe_5Sm$ , а в системах Sm-Co и Sm-Ni не обнаружены фазы Лавеса состава  $Me_2Sm$ .

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 Sm-Co и Sm-Fe открывают новые возможности изготовления компактных источников ионизирующего излучения на основе кюрия с применением наиболее доступных и дешевых конструкционных материалов, 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»[26].

**Перечень основных публикаций  
по теме диссертационного исследования:**

**Статьи в отечественных изданиях, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus:**

1. Радченко В. М., Селезнев А. Г., Чернакова Т. А., Рябинин М. А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXIV. Сплавы юрия с кобальтом. // **Радиохимия**, 2004, Т.46, N 1. С. 3-6
2. Радченко В. М., Селезнев А. Г., Рябинин М. А., Чернакова Т. А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXV. Карбиды юрия. // **Радиохимия**, 2004, Т.46, N 1. С. 7-11
3. Радченко В. М., Селезнев А. Г., Чернакова Т. А., Рябинин М. А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXVI. Сплавы юрия с железом. // **Радиохимия**, 2004, Т.46, N 5. С. 385-388.

**Статьи в журналах, входящих**

**в перечень рецензируемых научных изданий ВАК:**

4. Радченко В. М., Рябинин М. А., Чернакова Т. А. Углеродный фактор в соединениях юрия с кобальтом, железом. Карбиды юрия // **Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ**. – 2019. – Т. 8. – №. 6. – С. 507-514.
5. Радченко В. М., Рябинин М. А., Чернакова Т. А. Определение параметров кристаллических решеток соединений юрия с никелем, кобальтом и железом // **Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ**. – 2020. – Т. 9. – №. 1. – С. 16-24.

**Патенты:**

6. 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.

**В сборниках трудов конференций:**

7. Чернакова Т. А., Нагайцев В. Г. Интерметаллические соединения юрия с кобальтом. // **Вторая Всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии атомной энергетики: Тезисы доклада**. 12-14 ноября 2002 г. Нижний Новгород. 2002, с.71.

8. Радченко В.М., Селезнев А.Г., Чернакова Т.А., Рябинин М.А. и др. Исследование карбидов кюрия. // **Четвертая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2003**: Тезисы докладов. 20-25 октября 2003 г. Озерск. 2003, с. 73.

9. Радченко В.М., Селезнев А.Г., Чернакова Т.А., Рябинин М.А. и др. Исследование системы Cm-Fe. // **Четвертая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2003**: Тезисы докладов. Озерск, 20-25 октября 2003 г. Озерск. 2003. С. 75.

10. Ryabinin M.A., Radchenko V.M., Chernakova T.A., Nagaitsev V.G. Study of curium carbides. // **15<sup>th</sup> Radiochemical Conference: Booklet of Abstracts & Conference Programme**. Marianske Lazne, Czech Republic 23-28 April 2006. p. 159.

11. Чернакова Т.А., Нагайцев В.Г. Сплавы кюрия с железом. // **Вторая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям**: Тезисы стендовых докладов. Озерск, 4-8 сентября 2006г. – Озерск: ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк»», 2006. С. 100.

12. Рябинин М.А., Радченко М.А., Чернакова Т.А., Томилин С.В. Исследование сплавообразования америция с медью и кюрия с железом и рутением. // **Пятая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2006**: Тезисы докладов. Дубна 23-27 октября 2006г. – г. Дубна, 2006. С. 51.

13. Рябинин М.А., Радченко М.А., Чернакова Т.А., Нагайцев В.Г. Изучение карбидов кюрия. // **Пятая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2006**: Тезисы докладов. Дубна 23-27 октября 2006г. – г. Дубна, 2006. С. 93-94.

14. Рябинин М.А., Радченко В.М., Чернакова Т.А. и др. Исследование сплавообразования америция с медью и кюрия с железом и рутением. // **Экспериментальное обоснование проектных, конструкторских и технологических решений в инновационных разработках ядерной энергетики**: Тезисы докладов научно-технической конференции, посвященной 50-летию НИИАРа. Димитровград, 4-8 декабря 2006г. / ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР». – Димитровград: ФГУП «ГНУ РФ НИИКР», 2006. С. 111.

15. Чернакова Т.А. Рентгенографическое исследование соединений кюрия с кобальтом, железом, углеродом. // **Третья Российская школа по радиохимии и**

**ядерным технологиям:** Тезисы стендовых докладов. Озерск, 8-12 сентября 2008г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк»», 2008. С. 127-129.

16. Radchenko V. M., Ryabinin M. A., Pichuzhkina E. M. and Chernakova T. A.. Formation of curium alloys with iron, cobalt and ruthenium. // **2010 IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering** 9 (2010) 012094. doi: 10.1088/1757-899X/9/1/012094

17. Radchenko V., Chernakova T. Radiographic examination of curium alloys with cobalt, iron, and carbon // **16<sup>th</sup> Radiochemical Conference: Booklet of Abstracts & Conference Programme Marianske Lazne, Czech Republic 18-23 April 2010.** Chem. Listy 104s170-s262 (2010), TAN.P15 (Id:118),. s170.

18. Чернакова Т.А. Углеродный фактор систем Cm-Co и Cm-Fe. Карбиды кюрия. // **Седьмая Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012».** Тезисы стендовых докладов. ООО «ВДВ «ПАК», Димитровград, 2012г

19. 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

#### Список цитируемой 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., Yereimin A. V., Popeko A. G. et al. Synthesis of nuclei of the superheavy element 114 in reactions induced by  $^{48}\text{Ca}$  // *Nature*, 1999. V. 400, N 6743. P. 242–245.

4 Oganessian Yu. Ts., Utyonkov V. K., Moody K. J. Synthesis of  $^{292}\text{116}$  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  $^{48}\text{Ca}$  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  $^{244}\text{Cm}$  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  $\text{Pd3An}$  ( $\text{An} = \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ ). *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-кюри // 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. г.
- 23 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
- 24 Зубарев В.Г., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1983. Т. 25, вып. 5. С. 631–638.
- 25 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
- 26 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.