

Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXIV. Сплавы кюрия с кобальтом

© В. М. Радченко, А. Г. Селезнев, Р. Р. Дрозник, М. А. Рябинин, В. Г. Нагайцев, Т. А. Чернакова, В. Д. Шушаков

ГНЦ РФ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград

Получено 26.12.2002

УДК 546.799.6546.73

Исследованы два микрообразца сплавов ^{244}Cm с кобальтом, полученные методом высокотемпературной конденсации паров металлического кюрия на плоские подложки кобальта. В этих образцах обнаружены два интерметаллида с гексагональными решетками: $\text{Co}_{17}\text{Cm}_2$ и Co_5Cm . Предположительно существует интерметаллид Co_2Cm или $\text{Co}_2(\text{Cm}, \text{Th})$, имеющий кубическую решетку. Установлено отсутствие растворимости Cm в α - и β - Co при комнатной и повышенной температурах.

Настоящая работа продолжает многолетний цикл по получению сплавов и соединений трансплутониевых элементов (ТПЭ) с другими элементами. В ней получены и исследованы микрообразцы сплавов ^{244}Cm с Co .

Работа продолжает исследование сплавобразования ^{244}Cm с Pt , Ir , Rh [1], Ni [2], Al [3], Si [4]: микрообразцы соответствующих сплавов получают при высокотемпературной конденсации паров металлического Cm на плоскую подложку из второго компонента изучаемой бинарной системы. При этом на поверхности подложки образуется одно или несколько интерметаллических соединений Cm с элементом подложки и/или твердый раствор одного элемента в решетке другого. Рентгеновский анализ такого образца позволяет установить кристаллическую структуру интерметаллида и проследить за ее изменением под действием α -распада ^{244}Cm .

Литературные данные по соединениям Cm с Co авторам настоящей работы неизвестны.

Экспериментальная часть

Исходный препарат кюрия содержал ~93% ^{244}Cm и менее 0.4% катионных примесей. Подложки для конденсации паров представляли собой полированные пластины из металлического Co марки КО (содержание Co не менее 99.98%) размером $8 \times 8 \times 1$ мм. Подложки предварительно промывали в этаноле и перед получением образцов отжигали в вакууме на установке ВУП-5 при 1200°C .

Образцы Cm с Co получали взаимодействием паров металлического Cm с подложкой при высокой температуре в вакууме. Аппаратура и способ получения металлического Cm , устройство для его испарения и конденсации в вакууме описаны в работе [1]. Конкретные условия получения и характеристики образцов приведены в табл. 1.

Содержание Cm в образцах определяли по количеству испускаемых нейтронов спонтанного

деления ^{244}Cm методом сравнения с эталоном, а также α -спектрометрией.

Образцы исследовали рентгеновским дифрактометрическим методом при комнатной температуре. Использовали монохроматизированное $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Рентгенограммы снимали по точкам с шагом 0.01° , экспозицией 2 с и записью в цифровой форме (имп/с). Угловое положение рефлексов корректировали по рефлексам кубической решетки алмаза, наносимого тонким слоем на поверхность образца. Для идентификации кристаллических решеток и соответствующих им соединений использовали картотеку ASTM [5] и компьютерный банк данных по кристаллическим структурам неорганических материалов.

Результаты и обсуждение

На исходной рентгенограмме образца 1, снятой через 4 ч после его получения, зафиксирован 61 рефлекс. Кроме решеток α - и β - Co и $\text{V-Cm}_2\text{O}_3$ удалось выявить рефлексы еще по крайней мере 6 решеток: гексагональной решетки типа $\text{Ni}_{17}\text{Th}_2$ [5], приписанной по аналогии с $\text{Ni}_{17}\text{Cm}_2$ [2] интерметаллиду $\text{Co}_{17}\text{Cm}_2$; гексагональной решетки типа Cu_5Ca , приписанной по аналогии с интерметаллидом Ni_5Cm [2] интерметаллиду Co_5Cm ; куби-

Таблица 1. Характеристики образцов Cm-Co

Образец	Режим получения		Масса Cm , мг		Примечание
	T , $^\circ\text{C}$	τ , мин	в испарителе	в образце	
1	1240	2	0.141	0.079	Испарение Cm с Та подложки (дистилляция)
	1820	1			
2	1480	1.5	2.5	1.843	Испарение Cm из брикета смеси $\text{Cm} + \text{ThO}_2$ (восстановление + испарение)
	1600	1			
	1700	1			
	1800	1			
	1910	1			
	2020	0.5			

Таблица 2. Расчетные ПКР фаз, обнаруженных на рентгенограммах образца 1

Фаза	Решетка	τ , ч	n	Параметры решетки					F	$\Delta V/V$, %
				a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³		
α -Со	ГПУ	4	7	2.5063(1)		4.0928(2)		22.26(1)	0.25	0
		24	5	2.495(5)		4.075(3)		21.97(10)	3.6	-1.2(5)
β -Со	ГЦК	4	5	3.5447(1)				44.539(3)	0.50	0
		24	3	3.5455(5)				44.57(2)	-	-0.07(5)
В-См ₂ O ₃	Моноклинная ($C2/m$)	4	30	14.348(2)	3.6591(2)	8.9334(6)	100.322(6)	461.4(1)	0.14	
		24	18	14.316(4)	3.656(1)	8.879(1)	99.89(1)	457.8(3)	0.6	
		4	23*	14.319(7)	3.660(1)	8.922(2)	100.15(2)	460.3(4)	1.3	0
		24		14.358(9)	3.670(1)	8.933(2)	100.06(2)	463.5(5)	2.1	+0.7(2)
Со ₁₇ См ₂	Гексагональная ($P6_3/mcm$)	4	8	8.353(8)		8.067(6)		487(1)	2.3	
Со ₅ См	Гексагональная ($P6/mmm$)	4	6	4.917(3)		4.057(2)		84.9(2)	3.7	
См ₂ С ₃	Кубическая ($I\bar{4}3d$)	4	4	8.323(6)					4.4	
		24	1	8.34(1)**					-	+2.3(6)
Со ₃ O ₄	Кубическая ($Fd\bar{3}m$)	4	4	8.094(7)					8.7	
Fe ₃ O ₄		4	5	8.384(4)					1.0	
ThC ₂	Моноклинная ($C2/c$)	4	15	6.541(4)	4.259(3)	6.584(4)	103.96(3)	178.0(4)	2.7	

Примечание. В столбце «Решетка» в скобках указана пространственная группа; то же в табл. 4. В скобках после значений параметров решетки приведены ошибки определения последнего знака; n – число рефлексов в расчетном наборе; F – критерий адекватности: чем меньше F , тем лучше расчетная модель соответствует экспериментальному набору рефлексов $2\theta_{\text{эксп}}$; то же в табл. 4, 5.

* Одинаковые наборы рефлексов. ** По рефлексу (211).

ческой решетки с пространственной группой $I\bar{4}3d$, приписанной по аналогии с Th₂C₃ карбиду кюрия См₂C₃; двух кубических решеток типа шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$), приписанных оксиду Со₃O₄; моноклинной решетки ThC₂.

Повторную рентгенограмму образца сняли через 24 ч после его приготовления. На ней зафиксировано 32 рефлекса: исчезли слабые рефлексы В-См₂O₃, практически все рефлексы Со₅См, См₂С₃, Со₃O₄ и Fe₃O₄. Оставшиеся рефлексы В-См₂O₃ сместились в сторону малых углов.

Результаты расчетов параметров кристаллических решеток (ПКР) фаз, обнаруженных при исследовании образца 1, приведены в табл. 2. Для моноклинной решетки В-См₂O₃ приведены результаты расчета ее параметров в одинаковых (по обеим рентгенограммам) наборах рефлексов, что позволяет оценить распухание этой решетки под действием интенсивного α -распада ²⁴⁴См.

Исходную рентгенограмму образца 2 сняли через 4 ч после его получения. На ней зафиксировано 43 рефлекса, принадлежащих по крайней мере 8 решеткам: ГПУ α -Со; ГЦК β -Со; моноклинной решетки В-См₂O₃; ГЦК решетки ThO₂; моноклинной решетки ThC₂; двум гексагональным решеткам, интерпретированным как решетки интерметаллидов Со₁₇См₂ и Со₅См, а также кубической решетке с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, интерпретированной по аналогии с решеткой GdCo₂ как решетка интерметаллида Со₂См

(фаза Лавеса). Расшифровка этой рентгенограммы приведена в табл. 3.

Повторную рентгенограмму образца сняли через 5 сут. На ней зафиксировано 29 рефлексов. Полностью сохранились рефлексы β -Со и ThO₂; сократилось число рефлексов В-См₂O₃, α -Со и ThC₂; полностью исчезли рефлексы обоих интерметаллидов.

Расчетные параметры решеток фаз, обнаруженных при исследовании образца 2, приведены в табл. 4. Для интерметаллидов См–Со приведены результаты расчета их ПКР по различным наборам рефлексов. Выявлению рефлексов интерметаллических соединений Со₁₇См₂ и Со₅См на рентгенограммах полученных образцов помогло порефлексное сравнение исходных рентгенограмм с рентгенограммами образцов системы См–Ni [2]. Образцы См–Ni получали тем же способом. Ni и Со – соседи в Периодической системе; их металлические радиусы очень близки (1.46 Å у Ni и 1.452 Å у Со, если исходить из параметров ГЦК решеток соответствующих подложек). На рентгенограммах образцов См–Ni присутствовали многочисленные рефлексы интерметаллидов См₂Ni₁₇ (до 72 рефлексов) и СмNi₅ (до 30 рефлексов).

Мы предположили существование изоструктурных интерметаллидов в системе См–Со, а на исходных рентгенограммах обоих образцов – наличие наиболее интенсивных (в основном малых угловых) рефлексов кристаллических решеток

Таблица 3. Расшифровка исходной рентгенограммы образца 2

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	I , отн.ед.	$d_{\text{эксп}}$, Å	hkl							$2\theta_{\text{расч}}$, град	
			α -Co	β -Co	B-Co ₂ O ₃	ThO ₂	ThC ₂	Co ₁₇ Sm ₂	Co ₅ Sm		SmCo ₂
20.41	3	4.3475			002 _н					111	20.61
20.90	3	4.2467						110			20.88
21.68	9	4.0956			00 $\bar{2}$			002		100	21.69
27.32	356	3.2616			111 _н	111	11 $\bar{1}$				27.30
29.20	4	3.0557			40 $\bar{2}$						29.22
30.38	7	2.9397			003		111 _н	112		101	30.38
31.71	47	2.8193			11 $\bar{2}$, 012 _н	200					31.70
32.25	4	2.7733									
34.34	14	2.6092						211			34.24
34.43	20	2.6026					20 $\bar{2}$			220	34.43
34.86	9	2.5714			203						34.88
35.21	5	2.5467			31 $\bar{2}$ _н		11 $\bar{2}$	103			35.22
36.49	1	2.4602							110		36.63
40.72	13	2.2139			20 $\bar{4}$, 113		112			311	40.72
41.78	7	2.1751	110 _н		31 $\bar{3}$ _н			203			41.45
43.24	1	2.0905						220 _н , 302		222 _н	43.22
44.18	83	2.0482	002 _н	111		220	021 _н				44.19
45.46	66	1.9935					31 $\bar{1}$ _н	213 _н			45.46
47.31	12	1.9193	101					204			47.26
51.47	50	1.7739		200							51.49
52.42	2	1.7440			71 $\bar{2}$						52.42
53.93	46	1.6987			40 $\bar{5}$	311					53.93
56.48	24	1.6279				222	221, 22 $\bar{2}$ _н	214 _н			56.50
62.33	5	1.4884	102						211	422	62.34
66.31	6	1.4084				400			300		66.28
73.09	17	1.2936				331	402, 13 $\bar{2}$ _н				73.10
74.59	3	1.2712			22 $\bar{5}$		02 $\bar{4}$				74.59
75.17	6	1.2628					42 $\bar{2}$	315			75.17
75.54	11	1.2576			424	420 _н					75.54
75.82	39	1.2536	110 _н	220	316						75.82
84.06	12	1.1505	103 _н			422	115			620 _н	84.06
90.51	8	1.0845	200 _н			511					90.51
92.22	9	1.0688	112	311			134 _н				92.22
107.90	5	0.9527				531					107.94
110.26	4	0.9388				600					110.20
116.77	2	0.9045								800	116.47
120.45	3	0.8874		400		620 _н					120.65
127.36	3	0.8593				533					127.38
130.41	4	0.8485	203			622					130.33
142.57	7	0.8132		331		444					142.56
146.33	3	0.8047	211								146.32
152.62	3	0.7928		420							152.66
154.13	3	0.7903	114			711 _н				842	154.11

Примечание. Все значения $2\theta_{\text{эксп}}$ приведены в пересчете на излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405$ Å). Буквой «н» обозначено наложение рефлекса данной решетки на более интенсивный рефлекс другой решетки. Все значения $2\theta_{\text{расч}}$ приведены по результатам расчета ПКР на ПЭВМ.

Co₁₇Sm₂ и Co₅Sm, угловое положение которых близко к положению аналогичных рефлексов на рентгенограммах образцов Sm-Ni.

Таким способом на исходных рентгенограммах образцов 1 и 2 выявлено соответственно 11 и 10 рефлексов решетки Co₁₇Sm₂ и 8 и 6 рефлексов решетки Co₅Sm (табл. 1, 3).

Результаты расчета ПКР обоих интерметаллидов представлены в табл. 5 вместе с ПКР изоструктурных интерметаллидов в системах Sm-Ni и Gd-Co. Видно, что объем элементарной ячейки интерметаллида Co₁₇Sm₂ больше, чем Sm₂Ni₁₇,

но меньше, чем Gd₂Co₁₇, как это и должно быть исходя из отношения металлических радиусов компонентов. Критерии c/a для обоих интерметаллидов в системах Sm-Co и Sm-Ni практически совпадают, существенно отличаясь от c/a для обоих интерметаллидов системы Gd-Co. Это связано с тем, что металлические радиусы Co и Ni отличаются только на 0.56%, а металлические радиусы Gd и Sm - на 3.4%.

Анализ данных табл. 5 показывает, что решетка интерметаллида Co₁₇Sm₂ лучше выражена в образце 2, а решетка Co₅Sm - в образце 1. С учетом критерия адекватности и ошибок, учитываю-

Таблица 4. Расчетные ПКР фаз, обнаруженных на рентгенограммах образца 2

Фаза	Тип решетки	τ , ч	n	Параметры решетки					F
				a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³	
α -Co	ГПУ	0.16	5	2.5078(1)		4.0716(1)		22.18(1)	0.5
		5	6	2.508(1)		4.073(3)		22.18(4)	7.9
β -Co	ГЦК	0.16	6	3.5450(1)				44.550(4)	0.3
		5	6	3.5447(1)				44.539(4)	0.3
		7	1	3.548(2)				44.66(8)	—
V - Sm_2O_3	Моноклинная ($C2/m$)	0.16	15	14.44(1)	3.629(1)	8.890(3)	99.88(2)	458.9(6)	1.1
ThO ₂	ГЦК	0.16	13	5.6342(2)				178.85(2)	0.4
		5	16	5.6290(1)				178.36(1)	0.07
		7	9	5.627(1)				178.17(9)	0.9
		0.16	10	6.523(3)	4.185(1)	6.603(3)	104.55(2)	174.5(2)	0.3
ThC ₂	Моноклинная ($C2/c$)	5	7	6.54(1)	4.215(4)	6.62(2)	104.6(1)	177(1)	3.8
		7	5	6.52(7)	4.202(9)	6.62(7)	104.9(3)	175(4)	3.7
		0.16	9	8.367(9)		8.080(6)		490(1)	5.1
Co ₁₇ Sm ₂	Гексагональная ($P6_3/mcm$)	0.16	8	8.378(7)		8.070(5)		491(1)	2.1
		0.16	10	8.372(9)		8.075(5)		490(1)	6.7
		0.16	6	4.88(1)		4.08(4)		84(1)	20
Co ₅ Sm	Гексагональная ($P6/mmm$)	0.16	7	4.867(9)		4.03(3)		82.7(9)	31
		0.16	6	7.242(2)				379.8(3)	13.2
SmCo ₂	Кубическая ($Fd3m$)	0.16	5	7.242(2)				379.8(3)	11.8

Таблица 5. Результаты расчета параметров гексагональных решеток интерметаллидов Co₁₇Sm₂ и Co₅Sm и их сравнение с ПКР изоструктурных интерметаллидов в системах Sm-Ni [2] и Gd-Co [5]

Соединение	Образец	τ , ч	n	a , Å	c , Å	c/a	$V_{яч}$, Å ³	F
Ni ₁₇ Sm ₂	1	4	59	8.3470(3)	8.0685(4)	0.9666(1)	486.82(6)	0.55
	3	4	33	8.3525(5)	8.0685(5)	0.9661(1)	487.47(9)	0.48
Co ₁₇ Sm ₂	1	4	8	8.353(8)	8.0667(6)	0.966(1)	487.4(1.3)	2.3
Co ₁₇ Sm ₂	2	4	9	8.367(9)	8.080(6)	0.966(1)	489.9(1.4)	5.1
		4	8	8.378(7)	8.070(5)	0.963(1)	490.5(1.2)	2.1
		4	10	8.372(9)	8.075(5)	0.965(1)	490.1(1.4)	6.7
		—	85	8.373	8.134	0.971	493.8	—
Co ₁₇ Gd ₂	[5]	—	—	—	—	—	—	—
Ni ₅ Sm	1	4	25	4.8713(3)	4.0142(9)	0.8241(2)	82.49(3)	0.82
	3	4	19	4.8674(5)	4.0306(4)	0.8281(1)	82.70(3)	1.2
Co ₅ Sm	1	4	7	4.915(4)	4.057(3)	0.826(1)	84.9(2)	7.9
		4	6	4.917(3)	4.057(2)	0.8251(7)	84.9(2)	3.7
Co ₅ Sm	2	4	7	4.867(9)	4.03(3)	0.829(7)	82.7(9)	31
Co ₅ Gd	[5]	—	37	4.970	3.970	0.799	84.92	—

щих наложения, справочными можно считать следующие значения: для интерметаллида Co₁₇Sm₂: $a = 8.372(9)$, $c = 8.075(5)$ Å; для интерметаллида Co₅Sm: $a = 4.917(3)$, $c = 4.057(2)$ Å.

Несколько слов о возможности существования в системе Sm-Co интерметаллида Co₂Sm с кубической решеткой (табл. 4). Подобные соединения (фазы Лавеса) существуют во многих бинарных системах лантаноидных и актиноидных элементов с Pt, Ir, Rh, Fe, Ni, Co, Al. Наиболее близкими к Co₂Sm (по положению элементов в Периодической системе) являются соединения Co₂Pu ($a = 7.08$ Å), Co₂La ($a = 7.449$ Å), Co₂Gd ($a = 7.256$ Å), Ni₂Am ($a = 6.99$ Å) и Fe₂Am ($a = 7.30$ Å). Расчетный ПКР предполагаемого интерметаллида Co₂Sm ($a = 7.242$ Å, табл. 3) в сравнении с ПКР этих соединений оказывается несколько завышенным (интерполяции дают значения от 6.97 до

7.09 Å), что может быть связано с частичным замещением в решетке атомов Sm атомами Th: состав Co₂(Sm, Th).

Список литературы

- [1] Радченко В. М., Селезнев А. Г., Рябинин М. А. и др. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 4. С. 299–303.
- [2] Радченко В. М., Селезнев А. Г., Рябинин М. А. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 4. С. 317–321.
- [3] Радченко В. М., Селезнев А. Г., Рябинин М. А. и др. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 5. С. 391–394.
- [4] Радченко В. М., Селезнев А. Г., Дрозник Р. П., Рябинин М. А. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 1. С. 6–8.
- [5] X-ray Diffraction Data Cards. Philadelphia: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Am. Soc. for Testing Materials (ASTM), 1950 and other years.
- [6] Zachariasen W. H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35, № 10. P. 3487.
- [7] Селезнев А. Г., Ступин В. А., Радченко В. М. и др. Получение и свойства трансплутониевых металлов: Обзор. М.: ЦНИИАтоминформ, 1987. 57 с.