

О СОЕДИНЕНИЯХ КЮРИЯ С РУТЕНИЕМ

© 2012 Е.М. Пичужкина^{1,2}, С.В. Томилин²¹ Ульяновский государственный университет² ОАО «ГНЦ НИИ атомных реакторов», г. Димитровград

Поступила в редакцию 20.11.2012

Рентгенографически охарактеризованы соединения трансплутониевого элемента кюрия-244 с платиномидом рутением – интерметаллиды Ru_2Cm с гексагональной решеткой типа Zn_2Mg и Ru_3Cm с кубической решеткой типа Cu_3Au . Для них определены значения межплоскостных расстояний, кристаллографическая плотность. Проведен их сравнительный анализ с ранее изученными соединениями кюрия.

Ключевые слова: сплав, кюриий, рутений, дифрактограмма, кристаллическая структура, параметры кристаллической решетки.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе были приведены результаты рентгенографической идентификации новых соединений – интерметаллидов Ru_2Cm с гексагональной решеткой типа Zn_2Mg и Ru_3Cm с кубической решеткой типа Cu_3Au , полученных при изучении сплавобразования платиноида рутения с трансплутониевым элементом кюрием-244. В данной работе будет продолжен анализ полученных экспериментальных результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, в сплаве рутения с кюрием-244, полученном методом высокотемпературной конденсации паров металлического кюрия на подложку из рутения, установлено образование двух интерметаллидов: Ru_2Cm структурного

типа Zn_2Mg (параметры кристаллической решетки (ПКР) $a = 5,279(1) \text{ \AA}$, $c = 8,812(3) \text{ \AA}$) и Ru_3Cm структурного типа Cu_3Au (ПКР $a = 4,151(2) \text{ \AA}$).

Эти результаты согласуются с результатами, полученными ранее [1] при исследованиях изготовленных тем же методом сплавов кюрия-244 с платиной, иридием, родием, в которых установлено образование интерметаллидов того же стехиометрического состава (табл. 1): Pn_2Cm и Pn_3Cm (где $Pn=Pt, Ir, Rh$).

В табл. 2, 3 приведены индексы отражений hkl , экспериментальные и теоретические межплоскостные расстояния ($d_{\text{эксп}}$, $d_{\text{выч}}$), а также относительные интенсивности ($I_{\text{отн экс}}$ и $I_{\text{отн выч}}$) рефлексов, соответствующих соединениям Ru_2Cm и Ru_3Cm . Из рентгеновских данных определена их кристаллографическая плотность: для Ru_2Cm она составила $14,02 \text{ г/см}^3$, для Ru_3Cm $12,77 \text{ г/см}^3$.

Таблица 1. Интерметаллические соединения кюрия с платиновыми металлами

Интерметаллид	Структура (тип)	ПКР, \AA
		a
Pt_3Cm	Кубическая (Cu_3Au)	4,181-4,196
Pt_2Cm	Кубическая (Cu_2Mg)	7,600-7,670
Ir_3Cm	Кубическая (Cu_3Au)	4,1729(5)
Ir_2Cm	Кубическая (Cu_2Mg)	7,5714(3)
Rh_3Cm	Кубическая (Cu_3Au)	4,161(1)
Rh_2Cm	Кубическая (Cu_2Mg)	7,5187(2)

Пичужкина Елена Михайловна, аспирант, научный сотрудник. E-mail: elena810@mail.ru

Томилин Сергей Васильевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. E-mail: nanolabniti@gmail.com

Как было установлено, система $Ru-Cm$ характеризуется отсутствием взаимной растворимости компонентов при комнатной температуре, чего и следовало ожидать, поскольку метал-

Таблица 2. Результаты расчета межплоскостных расстояний для фазы Ru₃Сm.

hkl	I _{отн экс}	d _{экс} , Å	I _{отн выч} *	d _{выч} , Å
(110)	0,57	2,643	0,58	2,640
(103)	0,96	2,472	0,98	2,471
(112)	1,00	2,266	1,00	2,264
(201)	0,55	2,211	0,60	2,213
(213)	0,35	1,489	0,37	1,489
(302)	0,25	1,440	0,23	1,440
(205)	0,32	1,396	0,29	1,396
(220)	0,14	1,319	0,22	1,320
(313)	0,15	1,163	0,17	1,164

Примечание. Здесь и далее: $* - I_{отн выч} = I_{HKL} = \left(\frac{F_{HKL}}{V_{cell}} \right)^2 \cdot P_{HKL} \cdot \frac{1 + \gamma \cdot \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} e^{-2M}$, где F_{HKL} – структурная

амплитуда, V_{cell} – объем ячейки, P_{HKL} – множитель повторяемости, γ=1 при съемке без монохроматора, 2M=(2π/d_{HKL}) · <ξ²> – фактор Дебая-Валлера, <ξ²> – средний квадрат тепловых смещений атомов вдоль дифракционного вектора (по нормали к отражающим плоскостям), <ξ²>=0,07 Å

Таблица 3. Результаты расчета межплоскостных расстояний для фазы Ru₃Сm.

hkl	I _{отн экс}	d _{экс} , Å	I _{отн выч} *	d _{выч} , Å
(001)	0,07	4,154	0,15	4,151
(101)	0,09	2,931	0,13	2,935
(111)	1,00	2,399	1,00	2,397
(002)	0,61	2,077	0,48	2,076
(202)	0,38	1,467	0,30	1,468
(113)	0,40	1,251	0,34	1,252
(222)	0,15	1,198	0,10	1,198

лический радиус кюрия на ~30 % больше радиуса рутения.

Влияние альфа-распада ²⁴⁴Сm («самооблучения») на кристаллическую решётку интерметаллида Ru₃Сm исследовали в ходе выдержки отожженного образца сплава на воздухе при комнатной температуре. При этом было получено

несколько его дифрактограмм - сразу после отжига, затем через 1 сут. и через 3 сут. В процессе выдержки наблюдалось резкое уменьшение интенсивности рефлексов кубической решётки интерметаллида Ru₃Сm, сопровождаемое их смещением в сторону малых углов (т.е. возрастанием параметра решётки (рис. 1, табл. 4)). На рен-

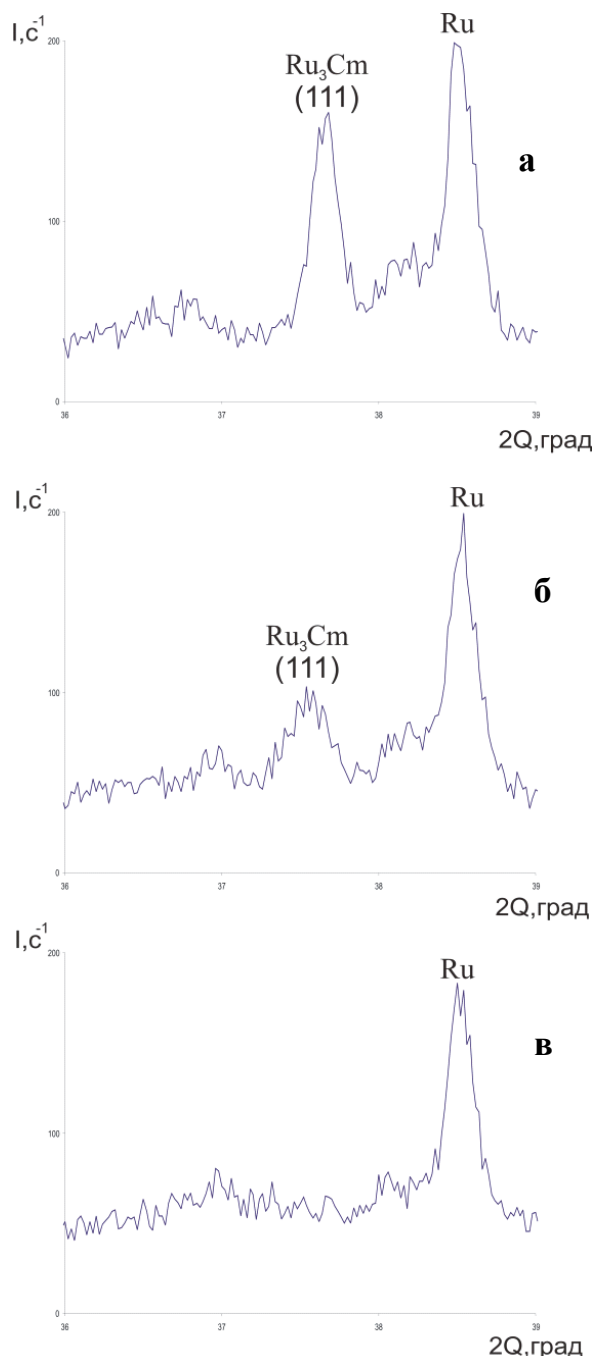


Рис. 1. Изменение интенсивности рефлекса (111) интерметаллида Ru_3Cm в зависимости от времени выдержки (t): а – $t = 0,1$ сут.; б – $t = 1$ сут.; в – $t = 3$ сут.

тенограмме образца, полученной через 3 сут., не зафиксировано ни одного рефлекса данного соединения, наступила полная аморфизация его кристаллической решётки.

Следует заметить, что рентгеноаморфизация изоструктурных соединений Pn_3Cm (где $Pn=Pt, Ir, Rh$) произошла еще быстрее – менее чем за 22 ч [1]. Немного более устойчивыми оказались соединения вида Pn_2Cm – их рефлексы сохранялись на рентгенограммах до 5-7 сут. выдержки.

Таблица 4. Изменение ПКР интерметаллида Ru_3Cm во времени

n_0	n	Параметры решетки		t , сут.
		a , Å	V , Å ³	
6	4	4,151(2)	71,5(1)	0,1
4	4	4,161(2)	72,0(1)	1
-	-	-	-	3

Примечание. Здесь n_0 – число рефлексов интерметаллида на рентгенограмме, n – число рефлексов в расчетном наборе ПКР

Следует заметить также, что быстрая рентгеноаморфизация характерна именно для интерметаллических соединений, в то время как например оксидные фазы кюрия-244 весьма устойчивы к самооблучению, полной их аморфизации не наблюдается и через год выдержки, хотя интенсивность дифракционной картины заметно уменьшается. Примерами могут служить оксиды кюрия состава $CmO_{1,5}$ (гексагональная А-форма) и $CmO_{1,9}$ (гранцентрированная кубическая α -форма) [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для соединений Ru_2Cm и Ru_3Cm определены значения межплоскостных расстояний и относительной интенсивности рефлексов, рассчитана кристаллографическая плотность (для Ru_2Cm – 14,02 г/см³, для Ru_3Cm – 12,77 г/см³). Установлено, что во всех системах кюрия с платиновыми металлами (Ir, Rh, Pt, Ru) существуют интерметаллиды состава Pn_2Cm и Pn_3Cm , для которых характерна быстрая аморфизация под воздействием альфа-распада кюрия-244.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральных целевых программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы» и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радченко В.М., Селезнев А.Г., Рябинин М.А. и др. Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XVII. Исследование сплавов ²⁴⁴Cm с платиной, иридием и родием, полученных конденсацией паров металлического кюрия // Радиохимия, 1994. Т. 36. Вып.4. С. 229–303.

2. *Судаков Л.В., Капиуков И.И., Баранов А.Ю., Шимбарев Е.В., Лялюшкин Н.В.* Устойчивость окисей Cm²⁴⁴

при комнатной температуре // Радиохимия, 1977. Т.19. Вып.4. С. 490-496.

ON A COMBINATION OF CIRIUM WITH RUTHENIUM

© 2012 E.M. Pichuzhkina^{1,2}, S.V. Tomilin²

¹ Ulyanovsk State University

² Joint Stock Company "State Scientific Center Research Institute of Atomic Reactors", Dimitrovgrad

Radiographically characterized compounds transplutonium element curium-244 and PGE ruthenium - Ru₂Cm intermetallics with a hexagonal lattice of Zn₂Mg Ru₃Cm and with a cubic lattice type Cu₃Au. For them, the values of the distance between planes, crystallographic density. Conducted a comparative analysis with the previously studied compounds curium.

Keywords: alloy, curium, ruthenium, diffraction, crystal structure, lattice parameters.

*Elena Pichuzhkina, Postgraduate Student, Research Fellow.
E-mail: elena810@mail.ru
Sergey Tomilin, Candidate of Chemical Sciences, Leading
Research Fellow. E-mail: nanolabniti@gmail.com*