

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ РУТЕНИЯ С КЮРИЕМ И ТЕХНЕЦИЕМ¹

Аннотация. Представлены результаты получения и рентгенографического исследования соединений рутения с кюрием и технецием. Микрообразец сплава кюрия-244 с рутением получен методом высокотемпературной конденсации паров металлического кюрия на подложку из рутения и исследован рентгеновским дифрактометрическим методом. В образце обнаружены два интерметаллида: Ru_2Cm с гексагональной решеткой типа Zn_2Mg с параметрами $a = 5,279$ (1) Å, $c = 8,812$ (3) Å; Ru_3Cm с кубической решеткой типа Cu_3Au и $a = 4,151$ (2) Å. Получены данные по рентгеноаморфизации решетки интерметаллида Ru_3Cm под действием интенсивного альфа-распада кюрия-244. С использованием метода рентгеновской дифрактометрии изучены образцы металлического технеция, а также образцы сплавов технеция, облученные в реакторе до накопления 19, 45, 70 % рутения. Показано, что в результате накопления рутения образуются гомогенные твердые растворы рутений-технеций с гексагональной плотноупакованной структурой.

Ключевые слова: кюриум, металлический технеций, рутений, рентгеновский дифрактометрический анализ, сплав, кристаллическая структура, параметры кристаллической решетки.

Abstract. The article introduces the results of radiographic examination of ruthenium compounds with curium and technetium. The authors have obtained a microsample of curium-244-ruthenium alloy by high-temperature condensation of metallic Cm on a ruthenium substrate. After X-ray diffractometry method examination, the authors have discovered two intermetallic semiconductors in the microsample: Ru_2Cm with a hexagonal lattice of Zn_2Mg type with the following parameters: $a = 5,279$ (1) Å, $c = 8,812$ (3) Å; Ru_3Cm with a cubic lattice of Cu_3Au type and $a = 4,151$ (2) Å. The authors have received the data on X-ray lattice amorphization of Ru_3Cm intermetallic semiconductor under intensive alpha decay of curium-244. Metallic samples of technetium, as well as samples of technetium alloys, irradiated in the reactor up to the accumulation of 19, 45, 70 % ruthenium have been studied by the X-ray diffraction method. The article shows that ruthenium accumulation results in formation of homogeneous solid solutions of ruthenium-technetium with hexagonal close-packed structures.

Key words: curium, metallic technetium, ruthenium, X-ray diffractometry analysis, alloy, crystal structure, lattice parameters.

Введение

На протяжении многих лет в НИИАР проводятся работы по получению и исследованию металлов трансплутониевых элементов (ТПЭ), их сплавов и соединений. Исследование системы Ru-Cm является продолжением изучения сплавообразования кюрия с элементами группы платиновых металлов. Ранее были получены интерметаллиды Cm с Pt, Ir, Rh [1].

¹ Работа частично финансируется в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

Исследование сплавообразования рутения с технецием проводится в рамках работ по изучению трансмутации технеция. Этот процесс с приемлемой скоростью может быть реализован в высокопоточном реакторе СМ-3 (Димитровград, Россия). Для последующего выделения рутения из облученных образцов необходимы сведения о фазовых соотношениях в системе технеций-рутений в условиях облучения. В настоящей работе с использованием метода рентгеновской дифрактометрии изучены образцы металлического технеция, а также образцы технеция, облученные в реакторе до накопления 19, 45, 70 % рутения.

1. Экспериментальная часть

Образец сплава Ru с ^{244}Cm был получен методом торий-термического восстановления оксида кюрия с одновременной конденсацией паров металлического кюрия на плоскую подложку из рутения (диаметр 8 мм, толщина 0,3 мм). Процесс проводили в высоком вакууме при постепенном повышении температуры до 2000 °С в течение 5 мин. Содержание кюрия в образце определяли по количеству испускаемых нейтронов спонтанного деления ^{244}Cm методом сравнения с эталоном. Было установлено, что образец содержит примерно 365 мкг кюрия.

Сплавы Ru с Tc были получены в результате облучения металлического технеция в реакторе СМ. Исходные образцы металлического технеция, а также сплавов Tc-Ru, полученных в реакторных экспериментах, представляли собой диски серого цвета диаметром 6 мм и толщиной 0,3 мм. По данным спектрофотометрического и эмиссионного спектрального анализа, содержание рутения в исследуемых образцах составляло 19, 45 и 70 %.

Образцы исследовали рентгеновским дифрактометрическим методом (дифрактометр ДРОН-3М) при комнатной температуре. Использовали отфильтрованное (Ni-фильтр) немонахроматизированное медное K_{α} -излучение. Начальную обработку рентгенограмм проводили с использованием специального программного комплекса. Угловое положение рефлексов корректировали по рефлексам кубической решетки алмаза, наносимого тонким слоем на поверхность образцов при каждой съемке. Рентгенографическую идентификацию фаз выполняли с использованием картотеки ASTM [2] и компьютерного банка данных по кристаллическим структурам неорганических материалов. Параметры кристаллических решеток (ПКР) рассчитывали аналитическим методом с экстраполяцией точных значений ПКР по задаваемым наборам Брэгговских рефлексов.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Сплавы рутения с кюрием

Исходная рентгенограмма образца (РГ1) была получена через 6 ч после его изготовления. После 68 сут хранения на воздухе образец был отожжен в высоком вакууме (0,1 мПа) при 1000–1100 °С. Затем было снято еще несколько рентгенограмм – сразу после отжига образца (РГ2), а также в ходе выдержки его на воздухе при комнатной температуре (с целью наблюдения динамики изменения дифракционной картины).

На исходной рентгенограмме образца РГ1 были выявлены рефлексы, принадлежащие следующим кристаллическим решеткам:

- гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетке металлического Ru;
- гексагональной решетке типа Zn_2Mg , идентифицированной, по аналогии с Ru_2Gd [2], как интерметаллид Ru_2Cm ;
- моноклинной решетке $B-Cm_2O_3$.

Расчетные параметры кристаллической решетки интерметаллида Ru_2Cm приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные ПКР интерметаллидов кюрия,
обнаруженных на рентгенограммах образца системы Ru-Cm

Фаза	Сингония (пространственная группа)	n	Параметры решетки		
			$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
РГ1					
Ru ₂ Cm	Гексагональная (P6 ₃ /mmc)	9	5,279 (1)	8,812 (3)	212,7 (1)
РГ2					
Ru ₃ Cm	Кубическая (Pm3m)	4	4,151 (2)	–	71,51 (5)

Примечание. Здесь и далее: n – число рефлексов в расчетном наборе; V – объем элементарной ячейки. В скобках после значений параметров решетки приведены ошибки определения последнего знака.

На рентгенограмме образца РГ2 были выявлены рефлексы, отнесенные к следующим кристаллическим решеткам:

- ГПУ решетке металлического Ru;
- кубической решетке типа Cu_3Au , идентифицированной, по аналогии с Rh_3Cm [1], как интерметаллид Ru_3Cm ;
- моноклинной решетке $B-Cm_2O_3$.

Расчетные параметры кристаллической решетки интерметаллида Ru_3Cm приведены в табл. 1.

Идентификацию интерметаллидов рутения с кюрием проводили методом, ставшим традиционным при идентификации новых соединений ТПЭ с другими элементами Периодической системы. Он заключается в сравнении наборов межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов известных соединений лантанидов и актинилов с данными, полученными на рентгенограмме исследуемого образца, при этом учитывается разница металлических радиусов лантанидов и кюрия.

Следует заметить, что полученные ранее методом высокотемпературной конденсации паров кюрия на подложки из Rh, Pt, Ir интерметаллиды Rh_2Cm , Pt_2Cm , Ir_2Cm [1], в отличие от полученного в данной работе Ru_2Cm с гексагональной решеткой, имели кубическую решетку типа Cu_2Mg . Этот результат, видимо, закономерен, поскольку известные фазы Лавеса, образованные металлами с ГПУ структурой (Ru, Os) с элементами IIIA группы, обладают преимущественно гексагональной структурой типа Zn_2Mg , в то время как платиноиды с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой (Ir, Rh, Pt, Pd) образуют фазы Лавеса с кубической решеткой типа Cu_2Mg [3].

Интерметаллид Ru_3Cm имеет кубическую решетку того же типа, что и полученные ранее методом конденсации паров кюрия интерметаллиды

Pt_3Sm , Ir_3Sm , Rh_3Sm [1]. Зависимость параметра кристаллической решетки от металлического радиуса платиноида для интерметаллидов M_3Sm с кубической решеткой типа Cu_3Au , полученных методом конденсации паров, приведена на рис. 1. Показано, что ПКР этих соединений пропорционален металлическому радиусу платиноида.

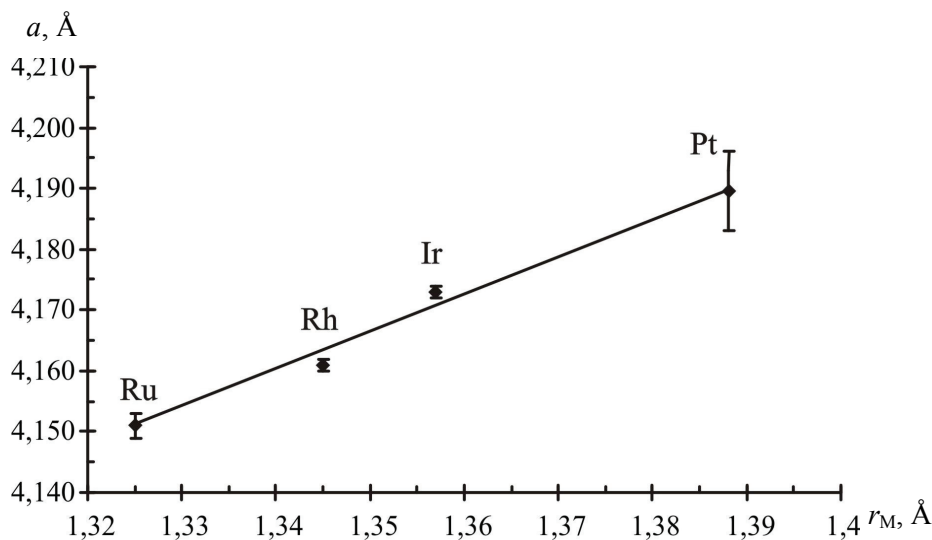


Рис. 1. Зависимость параметра решетки для интерметаллидов M_3Sm от металлического радиуса платиноида

Установлено, что параметры кристаллической решетки рутения после конденсации юрия не изменились, что свидетельствует об отсутствии растворимости юрия в рутении.

Влияние интенсивного альфа-распада ^{244}Sm на кристаллическую структуру интерметаллида Ru_3Sm проявилось в увеличении объема его кристаллической ячейки в процессе выдержки образца, которое сопровождалось уменьшением интенсивности рефлексов вплоть до полного их исчезновения (рентгеноаморфизация фазы).

Полная аморфизация кристаллической решетки интерметаллида Ru_3Sm произошла за 2–3 сут. Зафиксированное увеличение объема элементарной ячейки ($\Delta V/V$) составило 0,7 % за первые сутки выдержки.

2.2. Сплавы рутения с технецием

В настоящей работе исследованы сплавы рутения с технецием, полученные в результате облучения металлического технеция в реакторе СМ.

Результаты рентгенографического фазового анализа исследованных образцов обобщены в табл. 2.

Наиболее сильные и многочисленные рефлексы во всех облученных образцах дает ГПУ-фаза твердого раствора рутения в технеции (рис. 2), изоструктурная с ГПУ-фазой металлического Тс и обозначенная в табл. 2 как Тс-Ru (Ф-1). Особенностью дифракционной картины этой фазы во всех образцах, начиная с необлученного Тс и заканчивая образцом Тс – 70 % Ru, является плохое разрешение K_α -дублетов на больших углах отражения, что сви-

детельствует, по-видимому, о заметной дефектности кристаллической структуры этой фазы. Другая особенность этой фазы заключается в текстурированности, т.е. в перераспределении интенсивности с усилением отражений типа 00 l . Последнее обстоятельство является, видимо, следствием способа приготовления металлических дисков с использованием прокатки.

Таблица 2
Результаты рентгенографического анализа сплавов рутения и технеция

Образец	Фазовый состав	Число наблюдаемых рефлексов фазы	ПКР, нм	
			a	c
Tc	Tc (Ф-1) НФ (1)	10 3	0,2740 (1)	0,4397 (1)
Tc – 19 % Ru	Tc-Ru (Ф-1)	8	0,2730 (1)	0,4356 (1)
	НФ (1)	2		
	ГПУ (Ф-2)	5	0,2778 (14)	0,4508 (16)
	НФ (2)	3		
Tc – 45 % Ru	Tc-Ru (Ф-1)	10	0,2724 (1)	0,4330 (1)
	НФ (1)	3		
	ГПУ (Ф-2)	6	0,2784 (5)	0,4514 (5)
Tc – 70 % Ru	Tc-Ru (Ф-1)	10	0,2716 (2)	0,4299 (1)
	НФ (1)	3		
	ГПУ (Ф-2)	4	0,2785 (1)	0,4509 (1)

Примечание. Здесь и далее: НФ – неизвестная фаза.

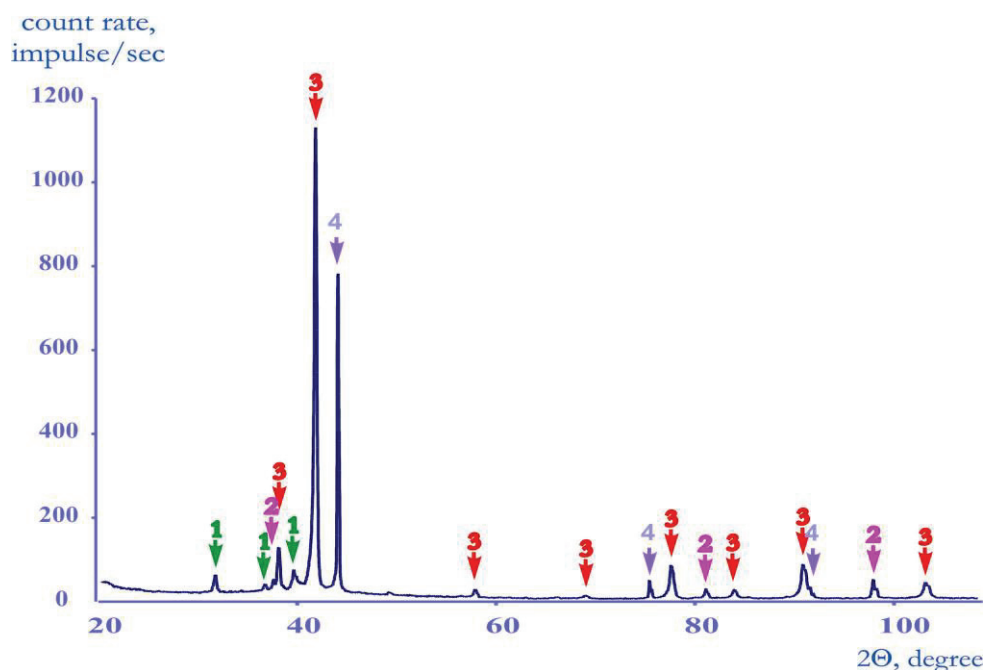


Рис. 2. Дифрактограмма образца Tc – 45 % Ru: 1 – пики неизвестной фазы; 2 – пики неизвестной фазы ГПУ-типа; 3 – пики твердого раствора Tc-Ru; 4 – пики алмаза

Значения параметров кристаллической решетки твердого раствора Tc-Ru зависят от содержания рутения (табл. 2) и находятся между значения-

ми параметров чистых компонентов (для Тс $a = 2,743 \text{ \AA}$ и $c = 4,400 \text{ \AA}$, для Ru $a = 2,706 \text{ \AA}$ и $c = 4,281 \text{ \AA}$ [4]).

На дифрактограммах всех без исключения образцов обнаружены 2–3 слабых рефлекса на передних углах (рис. 2), местоположение и относительная интенсивность которых практически одинаковы для всех образцов. По-видимому, они принадлежат фазе, которая изначально присутствовала во всех образцах. Они интерпретированы как рефлексы НФ (1) (табл. 2).

Кроме того, на рентгенограммах всех облученных образцов обнаружены слабые рефлексы фазы, которая была интерпретирована как вторая ГПУ-фаза с параметрами решетки $a = 2,78 - 2,79 \text{ \AA}$ и $c = 4,50 - 4,52 \text{ \AA}$ (табл. 2, фаза Ф-2; рис. 2). Существование этой фазы не укладывается в рамки представлений о твердом растворе Тс–Ru, и для выяснения ее природы необходимы дополнительные исследования.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований были впервые идентифицированы ранее неизвестные соединения: интерметаллид Ru_2Cm с гексагональной решеткой типа Zn_2Mg (ПКР $a = 5,279(1) \text{ \AA}$, $c = 8,812(3) \text{ \AA}$) и интерметаллид Ru_3Cm с кубической решеткой типа Cu_3Au (ПКР $a = 4,151(2) \text{ \AA}$). Установлено, что ПКР интерметаллидов M_3Cm (где М – металл платиновой группы) с кубической решеткой типа Cu_3Au , полученных методом конденсации паров, пропорционален металлическому радиусу платиноида.

Рентгенофазовый анализ облученных в реакторе образцов металлического технеция показал, что при накоплении рутения образуются гомогенные твердые растворы рутений-технеций с ГПУ-структурой; параметры их кристаллической решетки a и c закономерно уменьшаются с увеличением концентрации рутения.

Список литературы

1. **Радченко, В. М.** Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XVIII. Исследование сплавов ^{244}Cm с платиной, иридием и родием, полученных конденсацией паров металлического кюрия / В. М. Радченко и др. // Радиохимия. – 1994. – Т. 36, Вып. 4. – С. 299–303.
2. X-Ray Diffraction Data Cards. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). – Philadelphia, 1999.
3. **Савицкий, Е. М.** Металловедение платиновых металлов / Е. М. Савицкий и др. – М. : Металлургия, 1975. – 224 с.
4. **Эмсли, Дж.** Элементы / Дж. Эмсли. – М. : Мир, 1993. – 256 с.

Пичужкина Елена Михайловна

аспирант, Ульяновский государственный университет; научный сотрудник
ОАО «ГНЦ Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

Pichuzhkina Elena Mikhaylovna

Postgraduate student, Ulyanovsk State University, researcher at “GNT Nauchno-issledovatel'skiy institut yadernykh reaktorov” plc. (State research institute of nuclear reactors)

E-mail: elena810@mail.ru

Радченко Вячеслав Михайлович

доктор химических наук, лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники, начальник лаборатории технологии источников Радиохимического объединения ОАО «ГНЦ Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

Radchenko Vyacheslav Mikhaylovich

Doctor of chemical sciences, laureate of the public award of the Russian Federation in science and engineering, head of the laboratory of sources technology at "GNT Nauchno-issledovatel'skiy institut yadernykh reaktorov" plc. (State research institute of nuclear reactors)

Томилин Сергей Васильевич

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ОАО «ГНЦ Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

Tomilin Sergey Vasilyevich

Candidate of chemical sciences, chief researcher at "GNT Nauchno-issledovatel'skiy institut yadernykh reaktorov" plc. (State research institute of nuclear reactors)

E-mail: RotmKV@yandex.ru

Ротманов Константин Владиславович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник ОАО «ГНЦ Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

Rotmanov Konstantin Vladislavovich

Candidate of chemical sciences, senior staff researcher at "GNT Nauchno-issledovatel'skiy institut yadernykh reaktorov" plc. (State research institute of nuclear reactors)

E-mail: RotmKV@yandex.ru

УДК 539.125

Пичужкина, Е. М.

Рентгенографическое исследование сплавообразования рутения с кюрием и технецием / Е. М. Пичужкина, В. М. Радченко, С. В. Томилин, К. В. Ротманов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2011. – № 1 (17). – С. 80–86.