

УДК 548:546.185

ИЗУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОРТОФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

© 2013 г. А. И. Орлова, А. Е. Канунов, С. Г. Самойлов*, А. Ю. Казакова*, Г. Н. Казанцев*

Нижегородский государственный университет

E-mail: a.kanunov@mail.ru

* Физико-энергетический институт, Обнинск

Поступила в редакцию 31.05.2011 г.

Ортофосфаты $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$, $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (структурный тип $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) с разной степенью заселенности кальцием межкаркасных позиций приготовлены золь-гель методом с последующей термической обработкой высушенных гелей и исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Проведено аналитическое индентирование рентгенограмм в рамках пр. гр. $R\bar{3}$. Методом высокотемпературной рентгенографии исследовано поведение при нагревании: тепловое расширение в интервале температур 20–610°C (в случае $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ до 500°C). Рассчитаны коэффициенты теплового линейного расширения по сдвигу дифракционных максимумов. Определены параметры элементарных ячеек кристаллов при разных температурах. Выявлены зависимости теплового расширения и его анизотропии от степени заполнения катионных M -позиций кальцием.

DOI: 10.7868/S0023476113020185

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты – структурные аналоги $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) привлекают внимание благодаря разнообразию свойств и уникальной возможности изменения и оптимизации этих свойств за счет изменения состава. Важными свойствами этих соединений являются ионная проводимость, люминесценция, каталитическая активность, способность противостоять действию разрушающих факторов природного и техногенного характера (высоких температур, тепловых стрессов, радиации, химических систем). Принципы кристаллохимического моделирования формульных типов каркасных фосфатов и других соединений с тетраэдрическими оксоанионами, изложенные в [1–4], позволяют обосновывать состав соединений при разработке материалов “по замыслу”.

Одним из направлений современного материаловедения, где такой подход в отношении семейства изоморфных NZP-фосфатов оправдан, является разработка кристаллических, в том числе керамических композиций для биологических применений. Для таких целей выбор базовых соединений должен основываться на фосфатах, содержащих кальций. Однако систематические данные о роли биогенных элементов (кальция, магния, кремния) в формировании каркасных соединений со структурой NZP ограничены, в том числе в отношении теплового расширения.

Для фосфатов NZP-подобного строения характерно малое и ультрамалое тепловое расшире-

ние, которое достигается за счет анизотропии расширения. Для большинства этих соединений при повышении температуры параметр c увеличивается, параметр a уменьшается [5]. В соответствии с моделью теплового расширения [4], поведение таких фосфатов при нагревании зависит от природы входящих в их состав катионов (их размера, заряда, электроотрицательности). В большей степени сказывается влияние катионов, находящихся во внекаркасных позициях, а также заселенности этих позиций. Данные о тепловом расширении Ca-содержащих фосфатов NZP-строения приведены в табл. 1. Это фосфаты вида $\text{Ca}_{0.5}M_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, где $M^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$. Титансодержащие фосфаты расширяются вдоль всех кристаллографических направлений, для фосфатов, содержащих цирконий, характерно расширение (вдоль c) – сжатие (вдоль a и b) при нагревании.

В настоящей работе на основании анализа схемы возможных кристаллохимических моделей для каркасных NZP-ортофосфатов [1, 2] выбраны формульные составы с Ca^{2+} в качестве иона-компенсатора заряда каркаса с различной его концентрацией. Соединения получены и охарактеризованы методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), исследовано их тепловое расширение, а также оценена зависимость последнего от степени заполнения межкаркасных позиций, т.е. от концентрации кальция в их составе.

Таблица 1. Средние коэффициенты теплового расширения кальцийсодержащих фосфатов со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в температурном интервале 25–1000°C

Состав	Коэффициент теплового расширения ($\alpha \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)				Литература
	α_a	α_c	$\alpha_{\text{ср}}$	$ \alpha_a - \alpha_c $	
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	8.77	2.56	6.74	6.21	[6]
	6.99	1.31	5.14	5.68	[7]
$\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	–2.57	7.74	0.85	10.31	[7]
	–5.10	9.90	–0.10	4.80	[8, 9]
	–3.30	10.10	1.17	6.80	[10]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны фосфат титана $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и фосфаты циркониевого ряда $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$, $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Эти соединения, кроме соединения с кремнием, были синтезированы в [11–13].

Образцы получали методом осаждения (зольгель-процесс). Исходные 1М-растворы солей металлов смешивали в стехиометрических соотношениях и затем при постоянном перемешивании

прибавляли 1М-раствор дигидрофосфата аммония. Далее полученную суспензию подвергали изотермической обработке на воздухе в несколько этапов: при 600, 800, 900°C в течение 24 ч при каждой температуре и диспергировали перед каждой стадией нагревания.

Характеризацию фаз проводили методами ИК-спектроскопии и РФА. Спектры поглощения образцов, приготовленных методом тонкодисперсных пленок на подложке КВг, регистрировались с помощью спектрофотометра Shimadzu IR-Prestige-21 в диапазоне 1800–400 см^{-1} . Дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Съемка проводилась в интервале брэгговских углов (2θ) 10°–50°.

Поведение фосфатов при нагревании исследовали с помощью метода высокотемпературной рентгенографии. Измерения с шагом по 2θ 0.05° проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54078 \text{ \AA}$) с высокотемпературной приставкой ГВПТ-1500. Коэффициенты теплового линейного расширения (α_a , α_c) определяли графически по величинам термических смещений дифракционных максимумов в соответствии с методикой [14]. Измерения проводили в области температур 20–620°C. Величины температур определялись Pt–Pt/10%Rh-термопарой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовленные образцы представляли собой кристаллические порошки белого цвета. Результаты ИК-спектрального анализа подтвердили их принадлежность к классу ортофосфатов. ИК-спектры образцов типичны для ортофосфатов, кристаллизующихся в пр. гр. $R\bar{3}$ (рис. 1). В спектре силикофосфата $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ проявились полосы поглощения, соответствующие как PO_4 (валентные колебания 1250–950 см^{-1}), так и SiO_4 (валентные колебания 1700–1400 см^{-1}) тетрадрам.

Рентгенограммы по местоположению и относительной интенсивности дифракционных мак-

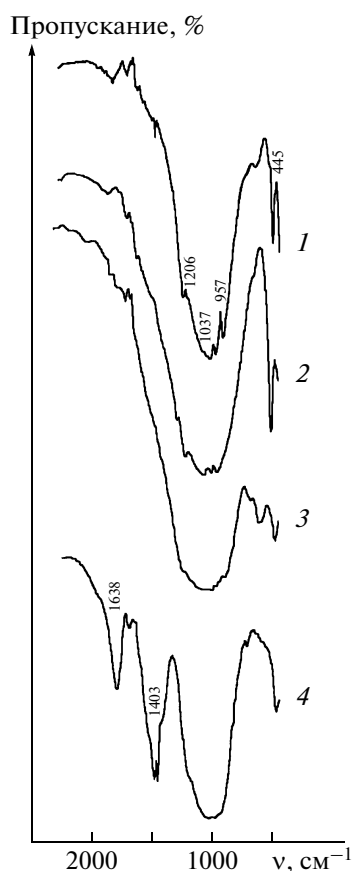


Рис. 1. ИК-спектры фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (3), $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ (4).

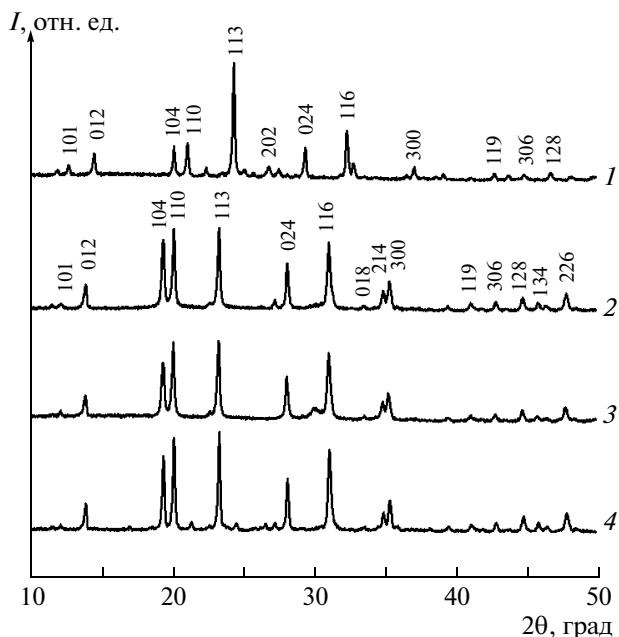


Рис. 2. Рентгенограммы фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ (3), $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (4).

симумов сходны между собой (рис. 2). Индексирование фаз проводили с использованием в качестве аналогов $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ [15] и $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ [16], относящихся к структурному типу NZP, пр. гр. $R\bar{3}$. На рентгенограммах присутствовали все рефлексы с характерными для данной структуры индексами Миллера $[hkl]$ гексагональной ячейки: 104, 110, 113, 024, 116, 300, 128, 226 (рис. 2).

Данные высокотемпературной рентгенографии свидетельствуют, что при повышении температуры во всех изученных интервалах температур наблюдаемые смещения дифракционных максимумов незначительны. Для примера на рис. 3 представлены рентгенограммы фосфатов в интервалах температур 20 и 120°C (20 и 500°C в случае для фосфата $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$).

Коэффициенты теплового расширения вдоль кристаллографических осей a (α_a) и c (α_c) рассчитывали непосредственно по смещениям дифракционных максимумов спектра путем построения математической модели и ее графического анализа. Для гексагональной сингонии функция $z(x) = (\alpha_a - \alpha_c)x + \alpha_c$, α_a и α_c принимают значения $\alpha_a = z(1)$, $\alpha_c = z(0)$, где $z_i = -(\text{ctg}\theta_i)\Delta\theta/\Delta T$, $x_i = \frac{4(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2)c^2}{4(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2)c^2 + 3l_i^2 a^2}$, где $h k l$ – индексы Миллера, a и c – параметры элементарной ячейки.

Рассчитанные экспериментальные значения z и x при разных T и аппроксимирующие кривые приведены на рис. 4. По этим графическим зави-

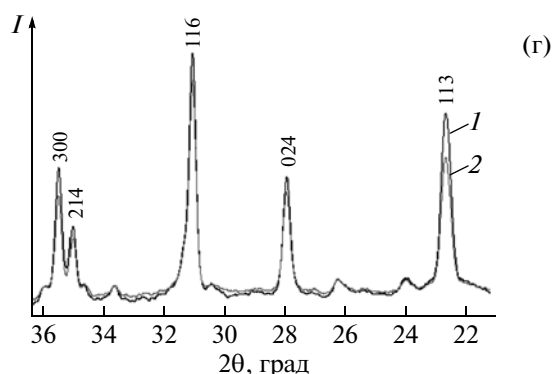
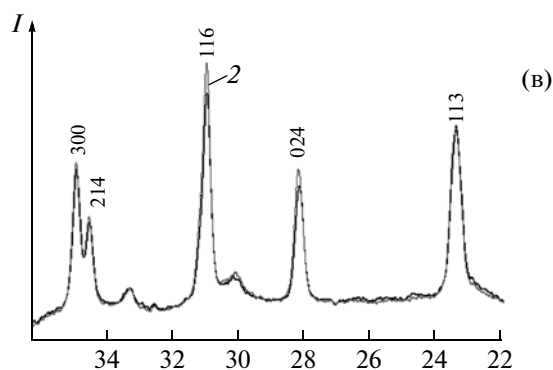
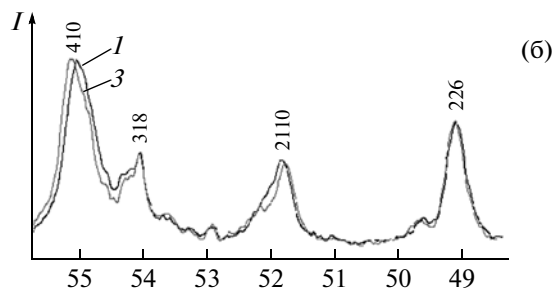
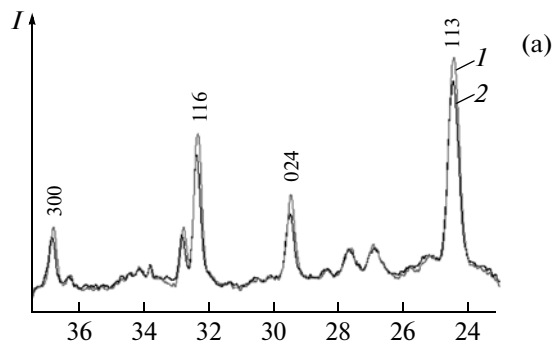


Рис. 3. Рентгенограммы фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (б), $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ (в), $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (г) при $T = 20$ (1), 120 (2), 500°C (3).

симостям определили коэффициенты α_a и α_c , рассчитали средний коэффициент $\alpha_{cp} = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$ и анизотропию $|\alpha_a - \alpha_c|$ (табл. 2). С использованием найденных α_a и α_c рассчитали параметры эле-

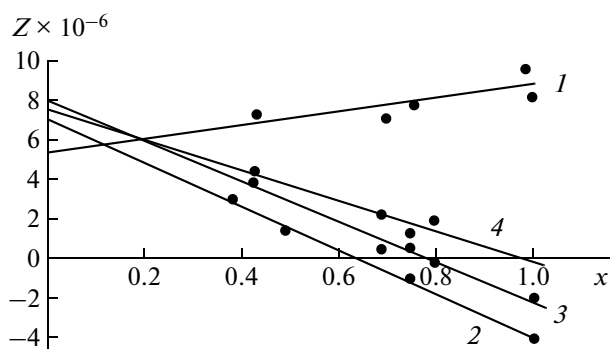


Рис. 4. Экспериментальные значения z и x и аппроксимирующие кривые для фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ (3), $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (4) в интервалах изучаемых температур.

ментарных ячеек a и c (табл. 3) для разных температур (рис. 5).

Как следует из полученных данных, структура фосфата с титаном $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуется нетипичным для NZP-фосфатов расширением по всем кристаллографическим направлениям (табл. 2, 3; рис. 5). При этом значения α_a и α_c согласуются с данными [6, 7].

Для ряда фосфатов с цирконием характерно расширение–сжатие вдоль разных кристаллографических направлений: $\alpha_a < 0$, $\alpha_c > 0$ (табл. 2, 3, рис. 5). Исключением являются данные, полученные в небольшом интервале температур (20–80°C) для фосфата $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$, где

Таблица 2. Характеристики теплового расширения кальцийсодержащих ортофосфатов: α_a , α_c , $\alpha_{\text{ср}}$, $|\alpha_a - \alpha_c|$

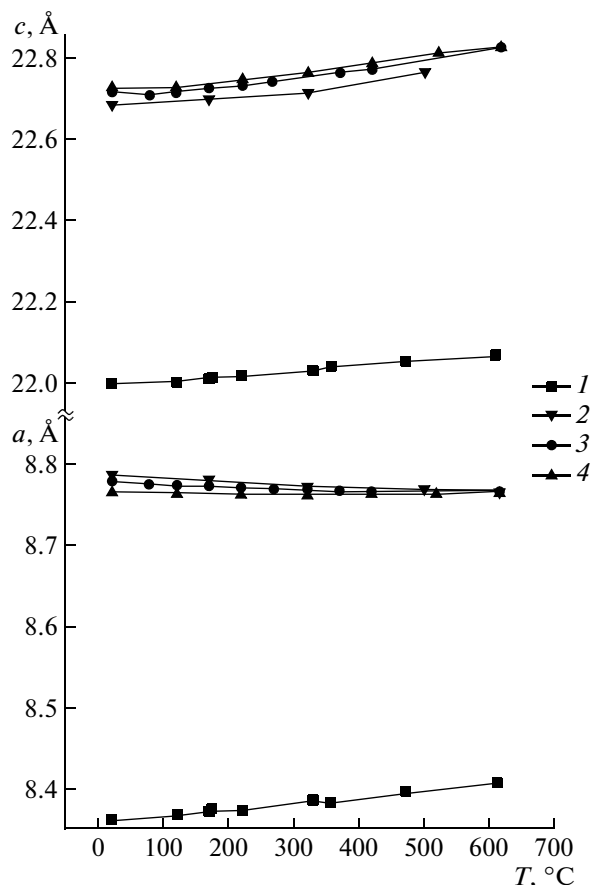
Формульный состав	Температурный интервал, °C	Параметры теплового расширения ($\alpha \times 10^6$, °C ⁻¹)			
		$\alpha_a \pm 0.5$	$\alpha_c \pm 0.3$	$\alpha_{\text{ср}} \pm 0.5$	$ \alpha_a - \alpha_c \pm 0.5$
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	20–120	6.6	3.3	5.5	3.3
	20–170	8.7	4.7	7.4	4.0
	20–173	9.2	3.2	7.2	6.0
	20–220	7.1	5.1	6.4	2.0
	20–329	8.8	4.7	7.4	4.1
	20–354	7.5	5.0	6.7	2.5
	20–470	9.0	5.6	7.9	3.4
	20–610	8.7	5.4	7.6	3.3
	20– T	$\alpha_a \pm 0.3$	$\alpha_c \pm 0.4$	$\alpha_{\text{ср}} \pm 0.4$	$ \alpha_a - \alpha_c \pm 0.4$
$\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	20–170	–5.2	5.2	–1.7	10.4
	20–500	–4.0	7.1	–0.3	11.1
	20– T	$\alpha_a \pm 0.2$	$\alpha_c \pm 0.5$	$\alpha_{\text{ср}} \pm 0.5$	$ \alpha_a - \alpha_c \pm 0.5$
$\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$	20–80	–6.0	–5.2	–5.7	0.8
	20–120	–6.1	–1.0	–4.4	5.1
	20–170	–4.6	2.6	–2.2	7.2
	20–220	–4.9	2.6	–2.4	7.5
	20–270	–4.1	4.2	–1.4	8.3
	20–370	–4.3	5.6	–1.0	10.0
	20–420	–3.3	6.3	–0.1	9.5
	20–620	–2.3	8.0	1.1	10.3
	20– T	$\alpha_a \pm 0.2$	$\alpha_c \pm 0.3$	$\alpha_{\text{ср}} \pm 0.3$	$ \alpha_a - \alpha_c \pm 0.3$
$\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	20–120	–1.5	0.7	–0.8	2.2
	20–220	–1.5	3.9	0.3	5.5
	20–320	–1.1	5.6	1.2	6.7
	20–420	–0.8	6.9	1.8	7.7
	20–520	–0.6	7.6	2.1	8.1
	20–620	–0.2	7.5	2.3	7.7

Таблица 3. Параметры a , c (Å) элементарной ячейки фосфатов при температуре от 20 до 620°C

Формульный состав	T , °C	$a \pm 1 \times 10^{-3}$	$c \pm 1 \times 10^{-3}$
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	20	8.361(3)	21.997(0)
	120	8.367(0)	22.001(3)
	170	8.372(2)	22.012(4)
	173	8.373(0)	22.013(3)
	220	8.373(1)	22.016(3)
	329	8.384(1)	22.029(0)
	354	8.382(1)	22.036(2)
	470	8.395(0)	22.052(7)
$\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	20	8.785(0)	22.682(0)
	170	8.778(9)	22.699(1)
	320	8.771(3)	22.713(0)
	500	8.768(3)	22.766(3)
$\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$	20	8.778(0)	22.718(0)
	80	8.774(9)	22.711(0)
	120	8.772(7)	22.715(8)
	170	8.771(9)	22.726(9)
	220	8.769(5)	22.730(0)
	270	8.769(0)	22.741(8)
	370	8.764(8)	22.762(8)
	420	8.766(5)	22.774(8)
$\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	20	8.765(0)	22.724(0)
	120	8.763(7)	22.725(6)
	220	8.762(3)	22.741(9)
	320	8.762(2)	22.762(5)
	420	8.762(1)	22.786(8)
	520	8.762(5)	22.809(9)
620	8.763(8)	22.826(0)	

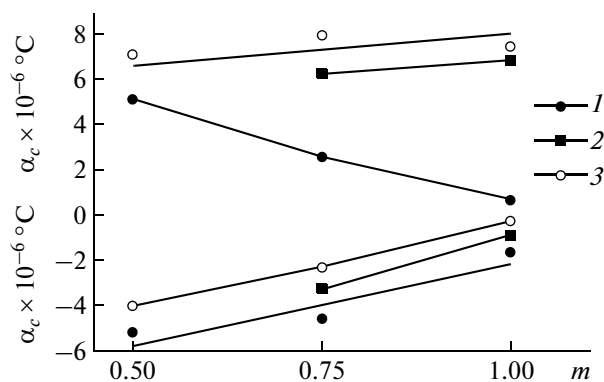
оба коэффициента отрицательные (-6.0 и -5.2×10^{-6} 1/град) (табл. 2).

С увеличением концентрации кальция в составе соединений, а следовательно, доли занятых межкаркасных позиций отмечается тенденция к росту значений α_a (абсолютные значения уменьшаются). При этом величины α_c уменьшаются в области низких температур (до 170°C). Что касается остальных температурных интервалов, то значения α_c практически не зависят от состава (рис. 6, табл. 2). За счет анизотропии теплового расширения, которая имеет тенденцию к уменьшению при переходе от $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ к $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ и $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 7, табл. 2), средние значения $\alpha_{\text{ср}}$ характеризуются очень малыми величинами: $\alpha_{\text{ср, min}} = +0.3 \times 10^{-6}$ 1/град


Рис. 5. Зависимость параметров элементарной ячейки a и c фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ (3), $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (4) от температуры.

и -0.3×10^{-6} 1/град, $\alpha_{\text{ср, max}} = -2.2 \times 10^{-6}$ 1/град и 2.3×10^{-6} 1/град. Анизотропия минимальная для фосфата $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

По своему поведению при нагревании изученные вещества относятся, как и большинство NZP-фосфатов, к классу малорасширяющихся.


Рис. 6. Зависимость параметров теплового расширения от степени заселенности кальцием межкаркасных позиций (m) в интервалах температур 20–170 (1), 20–420 (2), 20–620°C (3).

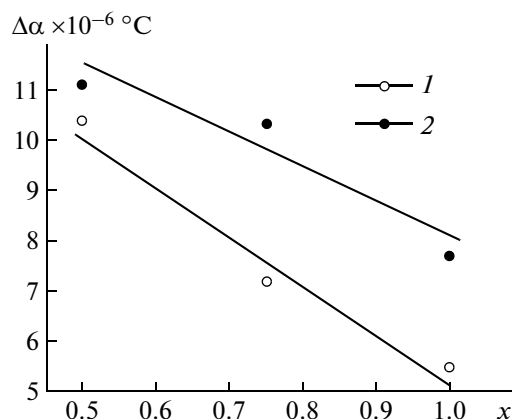


Рис. 7. Зависимость анизотропии теплового расширения в ряду фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$, $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ от концентрации кальция x в их составе при температурах 20–170 (1), 20–500 (620) °С (2).

Следовательно, керамические материалы на их основе должны обладать высокой устойчивостью к микрорастрескиванию в поле высоких температурных градиентов.

Их термомеханическая прочность, как следует из рис. 7, будет увеличиваться по мере увеличения заселенности позиций в полостях каркаса, т.е. при росте концентрации кальция. Наилучшим из исследуемых соединений по устойчивости к действию термошоков является фосфат $\text{CaMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. При выборе соединений из числа изученных для изготовления керамик биологического назначения предпочтение следует отдать названному выше фосфату с максимальной концентрацией кальция в его составе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлова А.И. // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 5. С. 385.
2. Волков Ю.Ф., Орлова А.И. Систематика и кристаллохимический аспект неорганических соединений с одноядерными тетраэдрическими оксоанионами. Димитровград: ФГУП "ГНЦ РФ НИИАР", 2004. 286 с.
3. Орлова А.И., Корытцева А.К. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 724.
4. Alamo J. // Solid State Ionic. 1993. V. 63–65. P. 547.
5. Sleight A.W. // Endeavor. 1995. V. 19. № 2. P. 64.
6. Huang C.-Y., Agrawal D.K., McKinstry H.A. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 3509.
7. Govindan Kutty K.V., Asuvathraman R., Sridharan R. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 4007.
8. Limaye Y., Agrawal D.K., McKinstry A. et al. // US Patent № 4.801.566. Jan. 31, 1989.
9. Limaye Y., Agrawal D.K., Roy R. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 93.
10. Chakraborty N., Basu D., Fischer W. // J. Europ. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 1885.
11. Крюкова А.И. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 35. № 8. С. 1962.
12. Черноуков Н.Г., Коршунов И.А., Прокофьева Т.В. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 4. С. 844.
13. Петьков В.И., Орлова А.И., Капранов Д.А. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 9. С. 1534.
14. Самойлов С.Г., Орлова А.И., Казанцев Г.Н. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 3. С. 519.
15. Senbhagaraman S., Guru Row T., Umarji A. // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. P. 309.
16. Alamo J., Rodrigo J.L. // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 678.