

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ (Ca,Sr)-ЦИРКОНИЙ-ФОСФАТОВ

А.Р.Котельников, А.М.Ковальский, И.Г.Трубач, А.И.Орлова*, В.И.Петьков*

Институт экспериментальной минералогии РАН, пос. Черноголовка, Московская обл.

*Нижегородский государственный университет, химический факультет, г. Нижний Новгород

Вестник ОГГГН РАН № 5 т.1(15)'2000

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5-2000/term4

Введение

Кальций-стронциевые цирконий-фосфаты относятся к группе ортофосфатов и характеризуются широким развитием изоморфизма различных групп элементов [1]. Общая формула соединений класса ортофосфатов: $(A_x^I B_y^{II} R_z^{III} M_v^{IV} C_w^V)(XO_4)_n$, где $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, а x, y, z, v, w могут принимать как целые, так и дробные значения, а также ноль.

(A) - одновалентные - H, Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Tl;

(B) - двухвалентные - Be, Ca, Sr, Ba, Cu, Cd, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Eu;

(R) - трехвалентные - Sc, Y, La, Al, Ga, In, Bi, Cr, Fe, Co, Ce-Lu, Pu-Cm;

(M) - четырехвалентные - Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Ce, Th, U, Np, Pu;

(C) - пятивалентные - Nb, Ta, Sb.

X - P, As, V.

Исследование твердых растворов цирконий-фосфатов представляет интерес для изучения термодинамики изоморфных замещений в различных позициях (в рамках одной структуры). Кроме того, цирконий-фосфаты являются перспективным матричным материалом для иммобилизации радионуклидов, что определяется как широким развитием изоморфизма, так и высокой устойчивостью данных твердых растворов к процессам выщелачивания. Целью нашей работы было экспериментальное изучение изоморфизма кальция и стронция в твердых растворах цирконий-фосфатов: $(Ca,Sr)_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Экспериментальное изучение твердых растворов $(Ca,Sr)_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$

Исходные материалы. Для синтеза твердых растворов (Ca,Sr)- цирконий-фосфатов использовали механические смеси препаратов $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, полученные осаждением по золь-гель методике и выдержанные при 800-1000°C в течение 1-3 суток. Цирконий-фосфаты по данным проведенного рентгенофазового анализа соответствовали описанным в PDF JCPDS (пространственная группа R3c, Z=6).

Методика экспериментов. Опыты проводили в заваренных платиновых ампулах, помещаемых в реакторы гидротермальных установок высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором. В ампулы загружали навески исходных фосфатов циркония (80-100 мг) и необходимое количество дистиллированной воды. В каждом опыте

опыте твердые реагенты представляли собой смеси $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, взятых в различных соотношениях. Опыты проводили при 750°C и давлении воды 2 кбар. Точность регулировки температуры была не хуже $\pm 5^\circ C$, давления ± 50 бар. Продолжительность опытов составляла 15-20 суток.

Методики анализа. Рентгеновское изучение твердых растворов цирконий фосфатов проводили на дифрактометре HZG-4 в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта использовали Si спектральной чистоты. Уточнение параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) проводили по 12-17 отражениям в интервале углов 7-39 (θ). Расчет параметров выполняли с использованием программ LCC, PUDI [2], REFLAT [3].

Микрозондовый анализ выполняли на приборе "Camebax" с энергодисперсионным детектором Link AN-1000, используя для расчета составов метод ZAF-коррекции. Точность определения составов твердых растворов составляла 2.5 мол. %.

Результаты опытов

Как показал анализ полученных продуктов опытов, (Ca,Sr)- цирконий-фосфаты образуют при 750°C и давлении 2кбар непрерывный ряд твердых растворов. Вариации составов зерен в одном опыте не превышают 3-4 мол.%. Изучаемые фазы по данным РФА образуют серию структурных аналогов, характеризующихся пр.гр. R3c. В табл.1 представлены результаты уточнения параметров их элементарных ячеек.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек (Ca,Sr)- цирконий-фосфатов.

X_{Sr}	a, [Å]	c, [Å]	V, [Å] ³	Источник
0.0	8.772(2) ¹⁾	22.766(6)	1517.2(4)	1
0.0	8.772(1)	22.759(4)	1516.9(3)	1
0.12(3)	8.757(1)	22.881(5)	1519.9(4)	1
0.24(2)	8.744(2)	23.034(5)	1525.1(5)	1
0.64(3)	8.722(1)	23.149(6)	1525.0(6)	1
0.93(4)	8.696(1)	23.315(5)	1526.9(3)	1
1.00	8.700(1)	23.330(4)	1529.9(3)	1
0.0	8.785	22.680	1516.1	2
1.0	8.693	23.380	1530.8	2

¹⁾ погрешности расчетов приведены в скобках и относятся к последним десятичным знакам. Источник: 1 - данная работа, 2 - данные PDF JCPDS.

Зависимости параметров элементарных ячеек от состава фаз твердых растворов $(\text{Ca},\text{Sr})_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуются нелинейными кривыми и могут быть описаны полиномами 3-го порядка:

$$a = 8.7723 - 0.13776 \cdot x + 0.129335 \cdot x^2 - 0.067508 \cdot x^3 \quad [\text{\AA}] (\pm 0.003) \quad (1)$$

$$c = 22.757 + 1.45150 \cdot x - 2.00305 \cdot x^2 + 1.139735 \cdot x^3 \quad [\text{\AA}] (\pm 0.021) \quad (2)$$

$$V = 1516.75 + 49.24236 \cdot x - 93.24639 \cdot x^2 + 56.7028 \cdot x^3 \quad [\text{\AA}]^3 (\pm 0.9) \quad (3)$$

где x - мольная доля стронция в твердом растворе (Ca,Sr) -цирконий-фосфатов. На основании полученных уравнений (1)-(3) был рассчитан избыточный объем смешения твердых растворов $(\text{Ca},\text{Sr})_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Зависимость избыточного объема смешения от состава была аппроксимирована следующим полиномом:

$$V^e = -0.008544 + 36.567 \cdot x - 95.4772 \cdot x^2 + 58.8625 \cdot x^3 \quad [\text{\AA}^3/\text{моль}] (\pm 0.6) \quad (4)$$

Избыточные функции смешения твердых растворов удобно описывать в рамках модели Маргулеса:

$$F^e = x_1 \cdot x_2 \cdot (W1 \cdot x_2 + W2 \cdot x_1),$$

где F^e - соответствующая функция смешения (избыточный объем или избыточная энергия и т.д.); x_1 и x_2 - мольные доли компонентов бинарного твердого раствора 1-2; а $W1$ и $W2$ - константы

уравнения Маргулеса [4]. Рассчитанные параметры Маргулеса для описания избыточного объема смешения (Ca,Sr) - цирконий - фосфатов равны: $W1 = -2.25(55)$; $W2 = 3.67(41) \text{ см}^3/\text{моль}$.

$$V^e = x \cdot (1-x) \cdot [-2.25 \cdot x + 3.67 \cdot (1-x)] \quad (5)$$

Уравнение (5) описывает опытные значения избыточного объема смешения с точностью $0.2 \text{ см}^3/\text{моль}$.

1. Волков Ю.Ф., Орлова А.И. Систематика "формульных" типов ортофосфатов одно-, двух-, трёх-, четырёх- и пятивалентных элементов. Радиохимия, 1996, т.38, №1, с.15-21.
2. Burnham C.W. // Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles, Harvard University, Cambridge MA02138, 1991 (program description), 24p.
3. Chichagov A.V. // Information-calculating system on crystal structure data of minerals (MINCRYST). Materials Science Forum, vols 166-169, 1994, p. 187-192. Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1994.
4. Саксена С. Термодинамика твердых растворов порообразующих минералов. М., Мир, 1975, 205 с.