

УДК 546.05

СИНТЕЗ, ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И СПЕКАНИЕ ФОСФАТОВ Na-Zr-Ni и Ca-Zr-Ni

© 2021 г. Д. О. Савиных^{1, *}, С. А. Хайнаков², М. С. Болдин¹, А. И. Орлова¹, А. А. Александров¹,
А. А. Попов¹, А. А. Мурашов¹, С. Гарсия-Гранда², А. В. Нохрин¹, В. Н. Чувильдеев¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Университет Овьедо, ул. Сан Франциско, 1, Овьедо, 33003 Испания

*e-mail: savinyhdmitry@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 14.12.2020 г.

Новые твердые растворы со структурой NZP вида $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0.10, 0.25, 0.50$, синтезированы твердофазным методом. Полученные соединения охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Кристаллическая структура образца состава $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ уточнена методом полнопрофильного рентгеновского анализа, факторы достоверности составили: профильный $R_p = 4.78\%$, весовой $R_{wp} = 6.45\%$. Тепловое расширение фосфатов изучено методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур 25–700°C. Полученные соединения относятся к средне- и малорасширяющимся при нагревании материалам. Из порошков фосфатов методом SPS получены керамические образцы с высокой относительной плотностью ($\rho_{\text{отн}} > 97\%$). Определены прочностные характеристики (микротвердость и коэффициент трещиностойкости) керамик.

Ключевые слова: NZP, твердые растворы, фосфаты, тепловое расширение, керамика, SPS

DOI: 10.31857/S0002337X21050079

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты со структурой NZP привлекают внимание при разработке керамических материалов различного назначения [1, 2]. Благодаря ионной проводимости [3, 4], высокой термической [5–7], химической [8–11] и радиационной [12, 13] устойчивости, малому тепловому расширению [14–16] они могут быть использованы при создании твердых электролитов [17, 18], ионообменных мембран [19, 20], электродов [21, 22], газочувствительных сенсоров [23, 24], форм отверждения радиоактивных отходов [10, 25–28], инструментальных керамик [29], керамических деталей двигателей внутреннего сгорания и турбин, подложек для микросхем в аэрокосмических устройствах [29], катализаторов и их носителей [30, 31], элементов оптической системы телескопов, керамических пигментов [7, 32, 33], люминофоров различного применения [34].

Физико-химические свойства этих соединений тесно связаны с их структурой и элементным составом. NZP-фосфаты характеризуются каркасным строением [35]. Каркас состоит из свя-

занных друг с другом тетраэдров PO_4 и октаэдров ZrO_6 так, что каждый тетраэдр соединен с четырьмя октаэдрами и каждый октаэдр – с шестью тетраэдрами. В структуре имеются т. н. полости, которые могут заселяться катионами, компенсирующими заряд каркаса. Различают две разновидности полостей: M1 и M2. На одну формульную единицу каркаса $[\text{T}_2(\text{XO}_4)_3]$ приходится одна полость типа M1 и три полости M2, таким образом структура NZP может быть описана общей кристаллохимической формулой $(\text{M1})(\text{M2})_3[\text{T}_2(\text{XO}_4)_3]$. Замечательным свойством данной структуры является широкое многообразие возможных композиций [26]. Каждую позицию может занимать множество различных ионов. Комбинирование вариантов состава позволяет регулировать свойства получаемых соединений в желаемом направлении.

К наиболее часто применяемым методам получения керамических материалов на основе различных неорганических соединений относятся холодное прессование с последующим спеканием и горячее изостатическое прессование. Существенным недостатком данных технологий явля-

ется высокая продолжительность и, соответственно, низкая энергоэффективность процесса. Кроме того, длительное выдерживание спрессованной заготовки при повышенной температуре может негативно сказываться на микроструктурных характеристиках материала.

Данного недостатка лишен метод Spark Plasma Sintering (SPS). Идея метода заключается в нагреве порошкового материала до температуры спекания с высокой скоростью (до 2500°С/мин) в вакууме путем пропускания импульсов постоянного тока (сила тока до 5000 А, длительность импульса 3.3 мс) через спекаемый материал и графитовую пресс-форму с одновременным приложением давления до 100 кН [36]. Высокие скорости нагрева позволяют сократить длительность процесса спекания и ограничить рост частиц порошка в процессе консолидации. Использование данного метода позволяет получать керамику с плотностями, близкими к теоретическим, и размером зерен, близким к размеру частиц исходного порошка. Еще одним преимуществом данной технологии является возможность контроля и управления параметрами процесса: температурой спекания, временем изотермической выдержки, скоростью нагрева, давлением и т.д.

В литературе описано применение метода SPS для спекания твердых электролитов на основе соединений со структурой NZP [37–46]. В большинстве случаев такие материалы рассматриваются в качестве компонентов литий- и натрий-ионных батарей. Отмечаются более высокая относительная плотность полученных керамических образцов, а также меньшие температура и продолжительность процессов спекания в сравнении с традиционными методами. В [13, 47, 48] SPS-методом получены керамики составов $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.875}\text{Zr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{SiO}_4)_{0.25}$, исследуемые с целью разработки устойчивых к тепловым стрессам матриц для захоронения радиоактивных отходов.

Проблемой большинства керамических материалов является высокая чувствительность к термоударам. Из-за деформаций, вызываемых тепловым расширением, в материале возникают микронапряжения, которые могут приводить к растрескиванию. Поэтому керамики, спекаемые из порошков с малым тепловым расширением, характеризуются лучшей термоустойчивостью. Это наиболее ярко проявляется при использовании метода SPS, так как в данном случае резкие колебания температуры сопровождаются не только эксплуатацией керамики, но и ее получение.

Многие соединения со структурой NZP обладают малым тепловым расширением, однако в большинстве случаев наблюдаются значительные различия осевых коэффициентов теплового расширения (анизотропия), что оказывает негативное влияние на термомеханические свойства материала. Ранее обнаружено, что замещение ионов Zr^{4+} на ионы Fe^{3+} [48, 49], Co^{2+} [50] и Cu^{2+} [51, 52] способствует снижению абсолютных значений линейных коэффициентов теплового расширения и анизотропии.

Цель данной работы – исследование влияния введения ионов Ni^{2+} в каркасообразующие позиции структуры на тепловое расширение порошков, а также возможности получения из таких соединений керамических образцов с высокой относительной плотностью методом SPS и прочностных характеристик этих образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны твердые растворы $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0.10, 0.25, 0.50$.

Синтез соединений проводился твердофазным методом. Навески исходных реагентов: NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, взятые в стехиометрических соотношениях, диспергировались в агатовой ступке в виде суспензии с этиловым спиртом. Затем полученная смесь нагревалась в муфельной печи при $t = 600$ и 700°C в течение 20 ч с промежуточным диспергированием на каждой стадии.

Из полученного порошка спекалась керамика методом SPS на установке Dr. Sinter model-625 (SPS SYNTEX, Япония). Порошки помещались в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 12.8 мм и нагревались за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности. Температура измерялась с помощью пирометра Chino IR-АН, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществлялось в вакууме. Величина приложенного одноосного давления составляла ~ 70 МПа.

Для подтверждения принадлежности полученных соединений к классу ортофосфатов использовался метод ИК-спектроскопии. Спектры поглощения образцов, приготовленных методом тонкодисперсных пленок на подложке KBr, записывались в диапазоне $1300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige-21. Кристаллические фазы идентифицировали методом рентгенофазового анализа. Кристалличе-

ская структура одного из полученных соединений ($\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$) была уточнена методом полнопрофильного рентгеновского анализа (методом Ритвельда) [53]. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD 6000 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$, шаг 0.02° , выдержка в точке 0.6 с (для РФА) либо $2\theta = 10^\circ\text{--}120^\circ$, шаг 0.02° , выдержка в точке 6.7 с (для уточнения структуры)).

Тепловое расширение исследовалось методом высокотемпературной рентгенографии. Высокотемпературная съемка рентгеновских спектров проводилась на дифрактометре Panalytical X'Pert Pro с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК-1200N в интервале температур $25\text{--}700^\circ\text{C}$ с шагом 100°C . Обработка рентгенографических данных осуществлялась с использованием программного комплекса GSAS [54] с графическим интерфейсом EXPGUI [55].

Плотность полученных керамик измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D. Точность определения плотности составляла $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$. Микротвердость (H_V) керамик измерялась с использованием твердомера Duramin Struers-5. Нагрузка составляла 2 Н . Коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) рассчитывался по методу Палмквиста – по длине наибольшей радиальной трещины, образующейся при индентировании керамики пирамидой Виккерса. Значение модуля Юнга было принято равным 70 МПа в соответствии с информацией из электронной базы данных MatWeb для керамик на основе NZP-фосфатов [56].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки желтого (Na-содержащие) или оранжевого (Ca-содержащие) цвета. Интенсивность окраски зависела от содержания ионов Ni^{2+} .

На рис. 1 представлены ИК-спектры полученных соединений.

Из анализа спектров сделан вывод о принадлежности полученных соединений к классу ортофосфатов. Полосы поглощения в области $1240\text{--}960 \text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 связи P–O фосфатного тетраэдра. Деформационные асимметричные колебания ν_4 представлены полосами в области $670\text{--}540 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в областях 880 и 420 см^{-1} отнесены к валентным симметричным колебаниям ν_1 и симметричным деформационным колебаниям ν_2 соответственно.

По данным рентгенофазового анализа образцов (рис. 2), фосфаты кристаллизовались в ожидаемой структуре типа NZP: гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$ (аналог $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [35]) для Na-содержащих твердых растворов и пр. гр. $R\bar{3}$ (аналог $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [15]) для Ca-содержащих.

Рассчитанные параметры элементарной ячейки полученных соединений приведены в табл. 1, их графические зависимости от x представлены на рис. 3. В ряду Na-содержащих фосфатов замена циркония на никель приводила к уменьшению параметра элементарной ячейки c и увеличению параметра a , объем немного уменьшался. В ряду Ca-содержащих фосфатов при замене циркония на никель уменьшались все параметры элементарной ячейки.

Кристаллическая структура фосфата $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ была уточнена методом пол-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$

М	x	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
Na	0.1	8.819 ± 0.002	22.87 ± 0.02	1540 ± 1
	0.25	8.833 ± 0.002	22.80 ± 0.02	1541 ± 1
	0.5	8.852 ± 0.002	22.68 ± 0.02	1539 ± 1
Ca	0.1	8.788 ± 0.002	22.75 ± 0.02	1522 ± 1
	0.25	8.784 ± 0.002	22.68 ± 0.02	1515 ± 1
	0.5	8.776 ± 0.002	22.63 ± 0.02	1509 ± 1

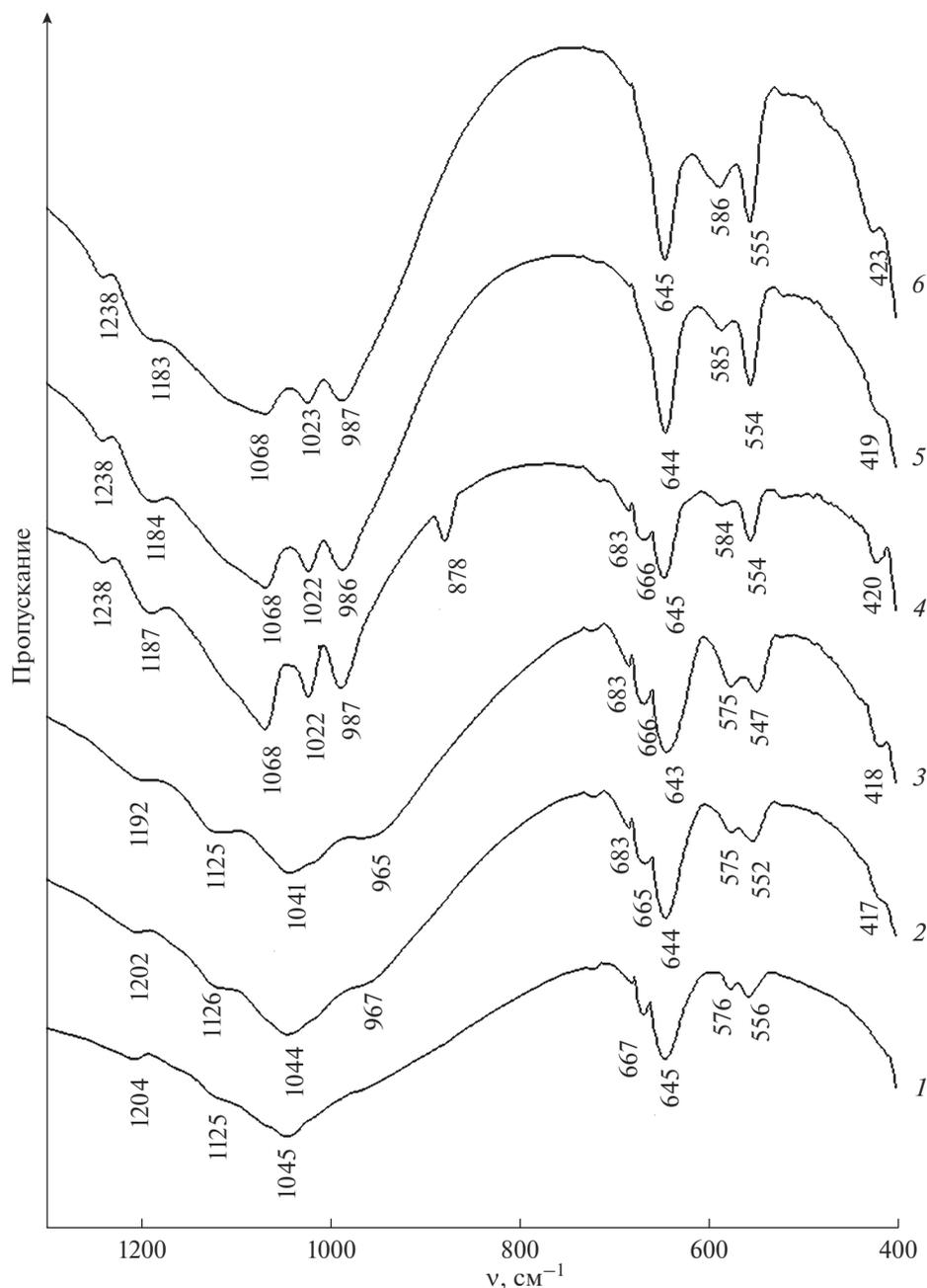


Рис. 1. ИК-спектры $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.1$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3) и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.1$ (4), 0.25 (5), 0.5 (6).

нопрофильного рентгеновского анализа. В качестве исходной модели использовался фосфат $\text{CaZr}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ [57]. Уточнение проводилось в рамках пр. гр. $R32$. Теоретическая, экспериментальная, разностная и штрих-рентгенограммы образца представлены на рис. 4. Уточненные параметры элементарной ячейки фосфата составили: $a = 8.7728(5) \text{ \AA}$, $c = 22.6858(9) \text{ \AA}$, $V = 1512.05(6) \text{ \AA}^3$. Факторы достоверности уточнения составили:

профильный $R_p = 4.78\%$, весовой $R_{wp} = 6.45\%$. Уточненные координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенность кристаллографических позиций приведены в табл. 2.

Построенная по результатам уточнения модель структуры изображена на рис. 5. Из полученной модели определены межатомные расстояния (табл. 3) и валентные углы (табл. 4).

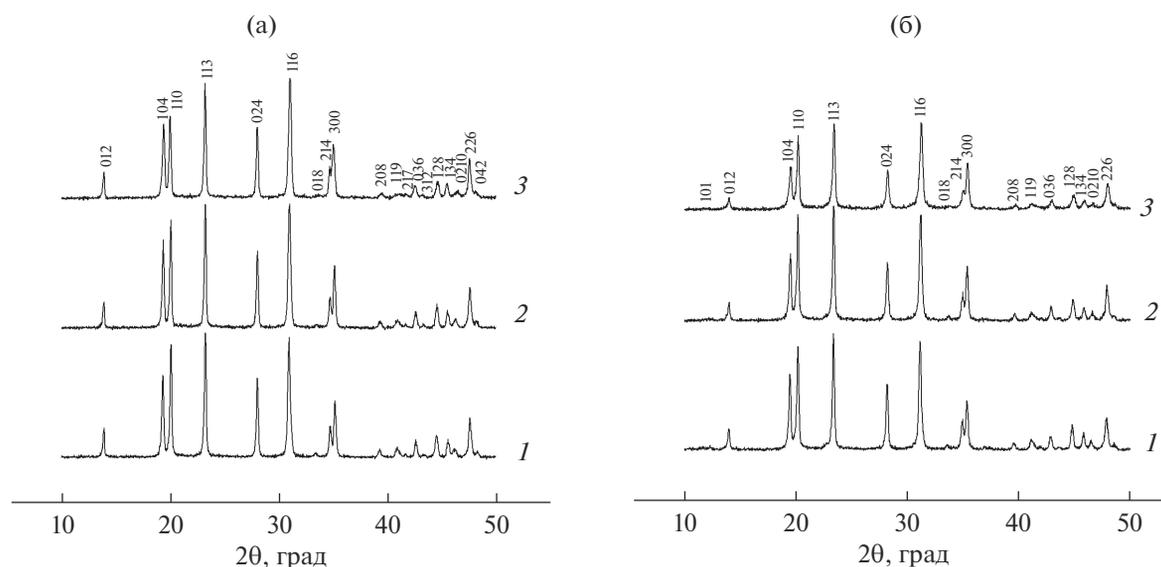


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ (б) с $x = 0.1$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3).

Для изучения поведения полученных соединений при нагревании была проведена запись рентгенограмм образцов при повышенных температурах (25–700°C). Из рентгеновских данных рассчитаны значения параметров элементарных ячеек образцов при различных температурах. Графические температурные зависимости параметров ячеек представлены на рис. 6.

По построенным зависимостям рассчитаны значения осевых (α_a и α_c), среднего ($\alpha_{\text{ср}}$) и объем-

ного (β) коэффициентов теплового расширения, а также анизотропия теплового расширения ($\Delta\alpha$) исследуемых фосфатов (табл. 5, рис. 7). Полученные соединения относятся к средне- и малорасширяющимся при нагревании материалам. С увеличением содержания ионов Ni^{2+} и, соответственно, заселенности позиций полостей структуры в твердых растворах происходило увеличение осевых, среднего и объемного коэффициентов теплового расширения (α_a уменьшался по абсолютному значе-

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенность кристаллографических позиций фосфата $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

Атом	x	y	z	Мультиплетность	Заселенность	$U_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
Ca	0.0000	0.0000	0.2338	6	1.000	0.0393
Zr1	0.0000	0.0000	0.8927	6	0.750	0.0114
Zr2	0.0000	0.0000	0.3980	6	0.750	0.0114
Ni1	0.0000	0.0000	0.8927	6	0.250	0.0011
Ni2	0.0000	0.0000	0.3980	6	0.250	0.0011
P1	0.2977	0.0000	0.0000	9	1.000	0.0097
P2	0.7237	0.0000	0.5000	9	1.000	0.0097
O1	0.1669	-0.0358	-0.0553	18	1.000	0.0285
O2	0.3223	-0.1180	0.0104	18	1.000	0.0285
O3	0.7785	0.0252	0.5576	18	1.000	0.0285
O4	0.5296	-0.2423	0.5031	18	1.000	0.0285

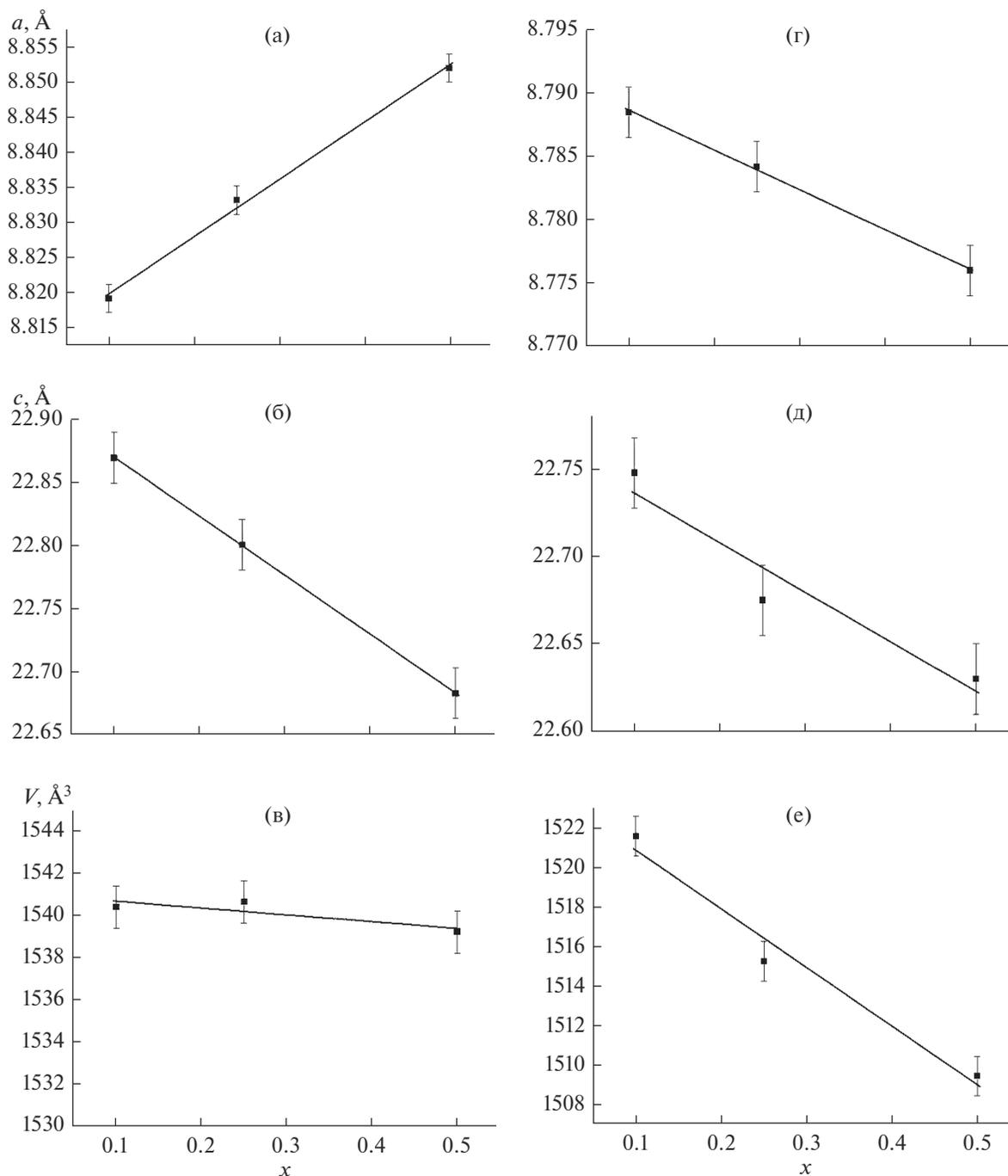


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки от состава фосфатов $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ (а–в) и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ (г–е).

нию, при этом происходила смена его знака с отрицательного на положительный), в результате анизотропия снижалась.

На основе порошков $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1, 0.5$) методом SPS получены керамики с высокой относительной плот-

ностью. Зависимости величины усадки L и скорости усадки S от температуры нагревания приведены на рис. 8. Спекание фосфата $\text{Na}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ происходило в интервале температур от 680 до 900°C, максимальная скорость усадки достигалась при температуре 780–810°C. Усадка фосфата $\text{Na}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ начиналась при более низ-

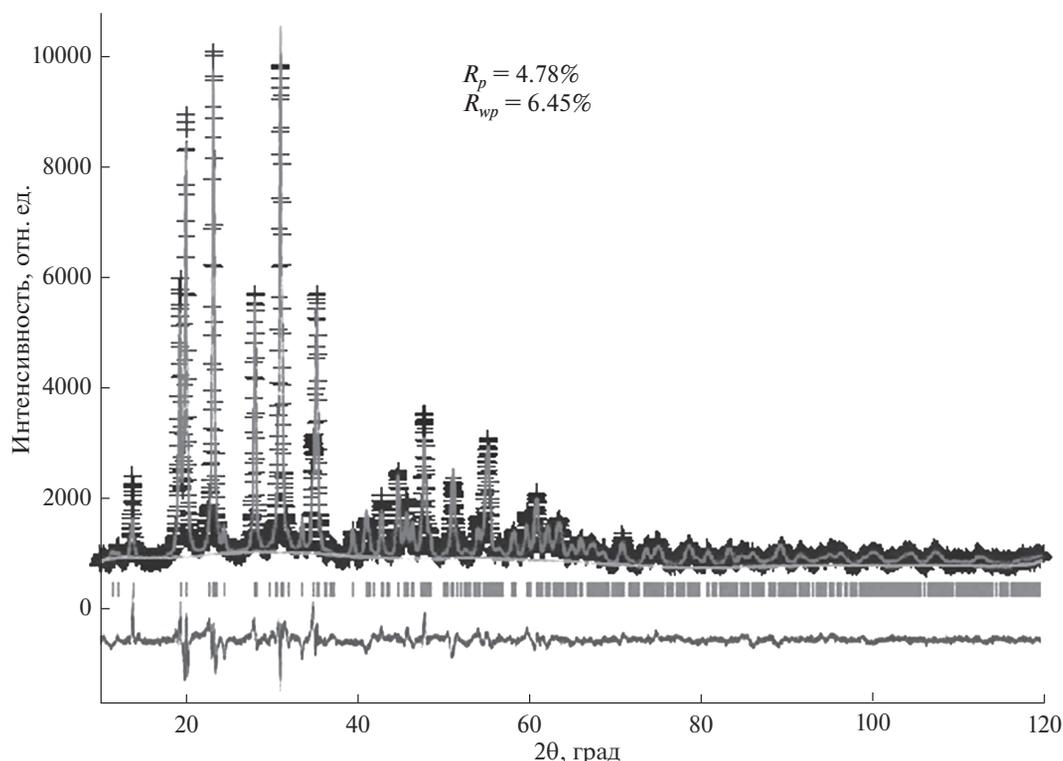


Рис. 4. Теоретическая, экспериментальная, разностная и штрих-рентгенограммы фосфата $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

кой температуре (менее 600°C) и проходила в несколько стадий: до 600°C , в интервалах температур $630\text{--}820$ и $930\text{--}1080^\circ\text{C}$. Для $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ можно увидеть, что спекание образца с большим содержанием никеля происходило при меньшей температуре: $720\text{--}920^\circ\text{C}$ для образца с $x = 0.1$ и $650\text{--}850^\circ\text{C}$ для образца с $x = 0.5$. Максимальные скорости усадки наблюдались при температурах $840\text{--}850$ и $760\text{--}770^\circ\text{C}$ для составов с $x = 0.1$ и 0.5 соответственно.

Полученные керамики характеризовались высокими относительными плотностями (табл. 6), т.е. теоретические (рассчитанные по рентгеновским данным) и экспериментальные плотности близки между собой. Данный фактор в совокупности с низкой продолжительностью процесса спекания (τ) подтверждают перспективность применения SPS-метода для получения керамических образцов на базе соединений с NZP-структурой.

По данным рентгенофазового анализа структура соединений в результате спекания не разрушалась. На рентгенограмме керамического образца, полученного из порошка $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, наблюдались рефлексы орторомбической фазы аналогично ранее описанной для медьсодержащих образцов, прокаленных при температурах выше 700°C [52].

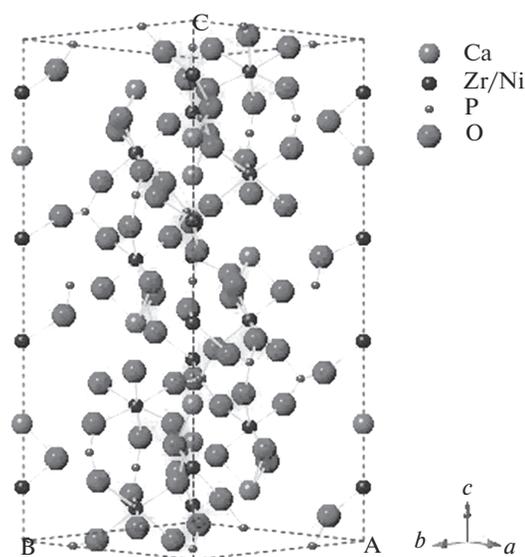


Рис. 5. Уточненная модель структуры фосфата $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 3. Межатомные расстояния в структуре фосфата $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Ca—O4	2.184	P1—O1	1.622
Zr1/Ni1—O1	2.023	P1—O2	1.182
Zr1/Ni1—O4	1.963	P2—O3	1.371
Zr2/Ni2—O2	2.297	P2—O4	1.950
Zr2/Ni2—O3	2.296		

Таблица 4. Валентные углы (град) в структуре фосфата $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

O4–Ca–O4	72.54	O3–Zr2/Ni2–O3	102.14
O1–Zr1/Ni1–O1	89.47	O1–P1–O1	104.74
O1–Zr1/Ni1–O4	83.46	O1–P1–O2	113.97
O1–Zr1/Ni1–O4	161.42	O1–P1–O2	110.56
O1–Zr1/Ni1–O4	107.56	O2–P1–O2	103.31
O4–Zr1/Ni1–O4	82.34	O3–P2–O3	148.60
O2–Zr2/Ni2–O2	94.00	O3–P2–O4	100.69
O2–Zr2/Ni2–O3	173.22	O3–P2–O4	89.55
O2–Zr2/Ni2–O3	79.87	O4–P2–O4	141.68
O2–Zr2/Ni2–O3	83.63		

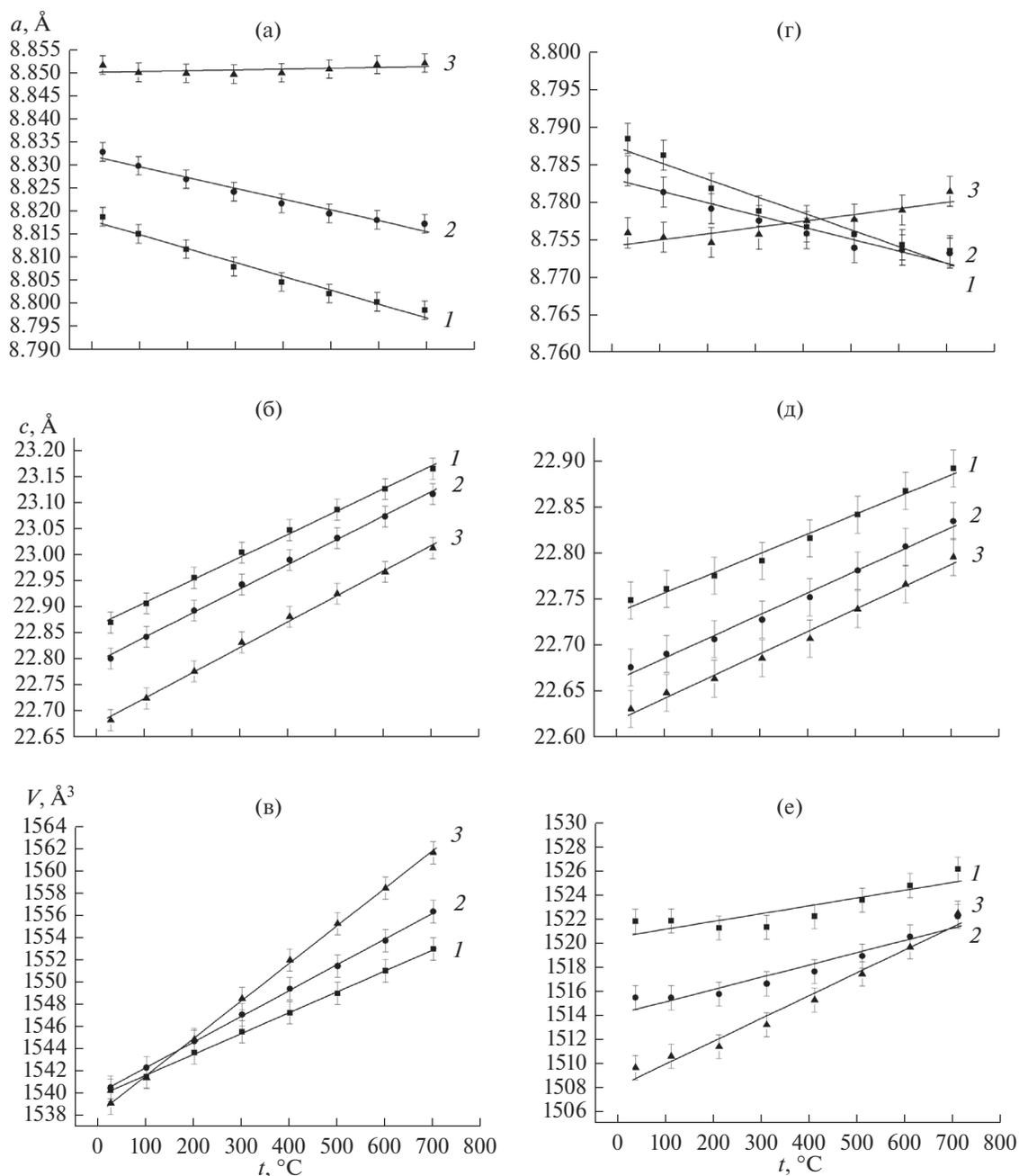


Рис. 6. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ (а–в) и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ (г–е) с $x = 0.1$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3).

Таблица 5. Параметры теплового расширения $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$

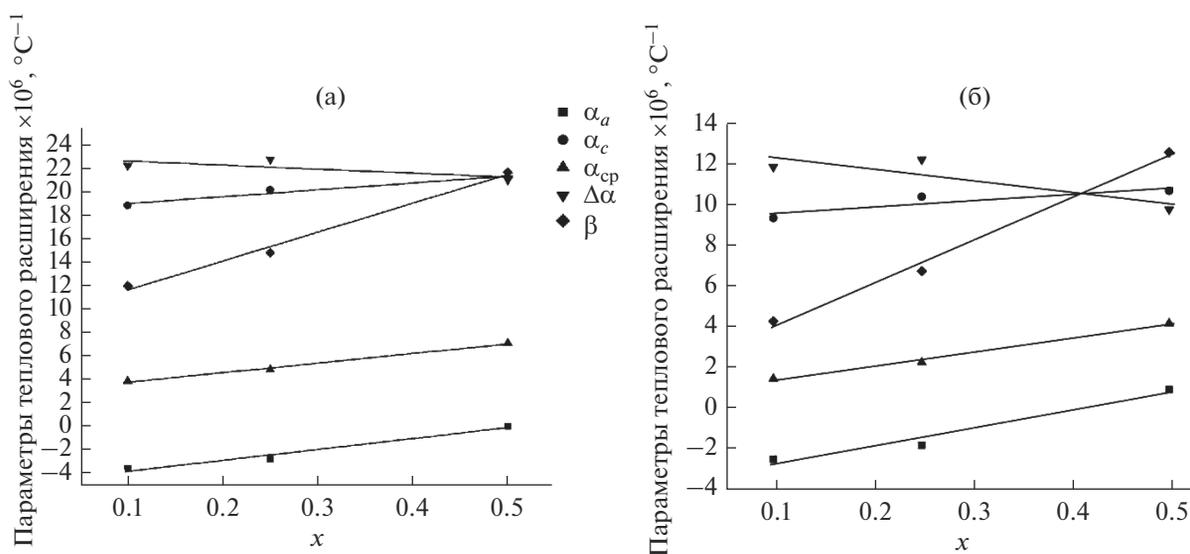
М	x	$\alpha_a \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{\text{ср}} \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\beta \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta\alpha \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Na	0.1	-3.40 ± 0.07	18.98 ± 0.09	4.06 ± 0.06	12.1 ± 0.2	22.4 ± 0.1
	0.25	-2.60 ± 0.07	20.31 ± 0.09	5.03 ± 0.06	15.0 ± 0.2	22.9 ± 0.1
	0.5	0.2 ± 0.1	21.4 ± 0.2	7.28 ± 0.09	21.8 ± 0.3	21.2 ± 0.2
Ca	0.1	-2.54 ± 0.07	9.3 ± 0.1	1.4 ± 0.1	4.3 ± 0.2	11.8 ± 0.1
	0.25	-1.8 ± 0.1	10.4 ± 0.2	2.2 ± 0.2	6.7 ± 0.3	12.2 ± 0.2
	0.5	0.9 ± 0.2	10.7 ± 0.2	4.2 ± 0.2	12.5 ± 0.4	9.7 ± 0.3

Таблица 6. Теоретические, экспериментальные и относительные плотности полученных образцов, а также продолжительность процесса спекания

Образец	$\rho_{\text{теор}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$\tau, \text{ мин}$
$\text{Na}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	3.181 ± 0.002	3.142 ± 0.004	98.4 ± 0.2	9
$\text{Na}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	3.218 ± 0.002	3.140 ± 0.009	97.0 ± 0.3	12
$\text{Ca}_{0.6}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	3.196 ± 0.002	3.169 ± 0.005	98.6 ± 0.2	8
$\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	3.243 ± 0.002	3.322 ± 0.004	102.4 ± 0.2	6

Результаты измерения микротвердости (H_v) и коэффициента трещиностойкости (K_{Ic}) исследуемых керамик приведены в табл. 7. Данные образ-

цы характеризовались типичными значениями микротвердости и трещиностойкости для керамик на основе NZP-фосфатов.

**Рис. 7.** Зависимости параметров теплового расширения от состава $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ (б).

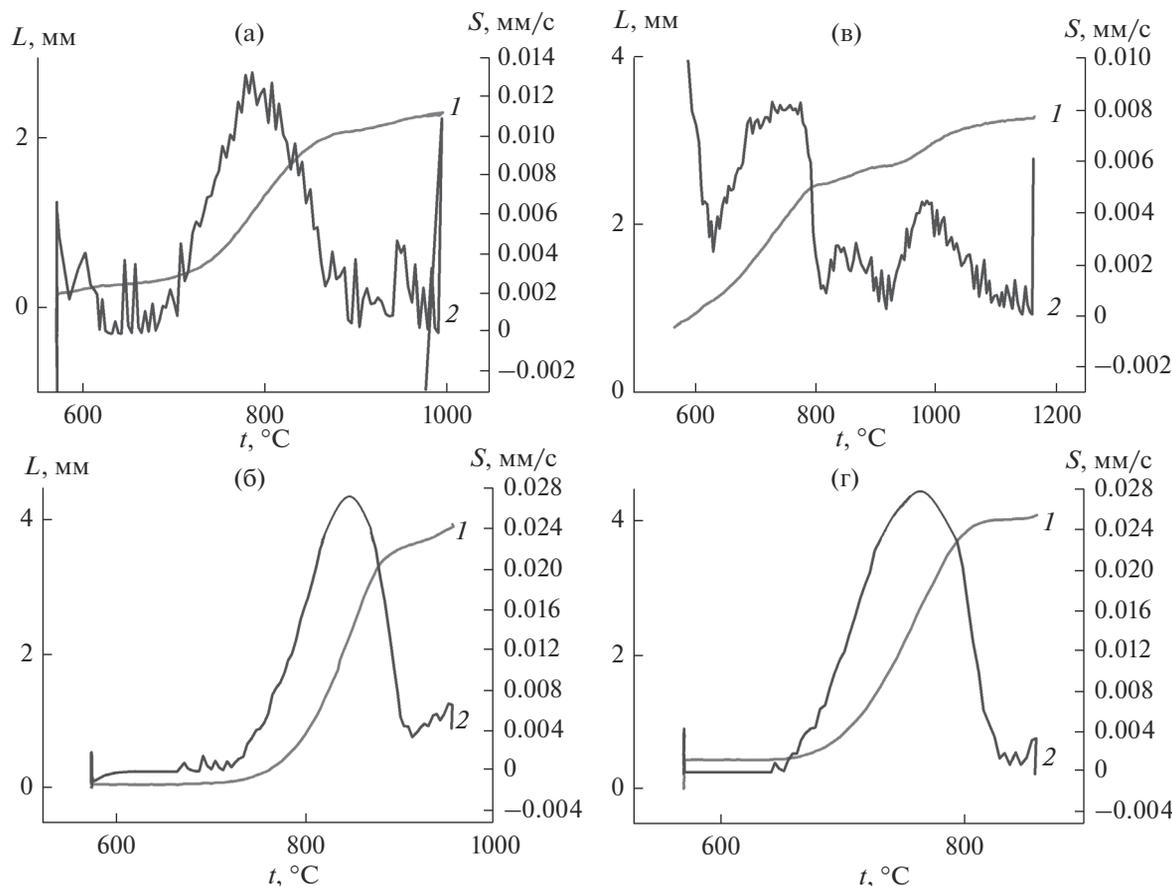


Рис. 8. Зависимости величины усадки L (1) и скорости усадки S (2) от температуры нагрева $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.1$ (а), 0.5 (в) и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.1$ (б), 0.5 (г).

Таблица 7. Значения микротвердости и коэффициента трещиностойкости спеченных керамик

Образец	H_v , ГПа	K_{Ic} , МПа м ^{1/2}
$\text{Na}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	4.1 ± 0.7	1.2 ± 0.2
$\text{Ca}_{0.6}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	5.1 ± 0.2	1.2 ± 0.2
$\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	5.8 ± 0.4	0.8 ± 0.2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые твердые растворы $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$. Методом ИК-спектроскопии подтверждена их принадлежность к классу ортофосфатов. По данным РФА, фосфаты кристаллизовались в структуре типа NZP. Исследовано влияние изоморфного замещения ионов Zr^{4+} ионами Ni^{2+} на структуру соединений, их поведение при нагревании, а также процесс спекания на их основе керамических образцов.

В изученных рядах твердых растворов наблюдалось уменьшение объемов элементарной ячейки с ростом концентрации катионов Ni^{2+} . По результатам рентгноструктурного анализ фосфата $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ выявлено снижение симметрии кристаллической решетки до пр. гр. $R32$.

Проведенные замещения привели к увеличению всех коэффициентов теплового расширения, при этом линейный коэффициент теплового расширения вдоль оси a уменьшился по абсолютному значению, что сопровождалось сменой его знака с отрицательного на положительный. В результате снизилась анизотропия теплового расширения. Изучаемые фосфаты отнесены к классам средне- и малорасширяющимся при нагревании соединений: $1.44 \times 10^{-6} \leq \alpha_{cp} \leq 7.28 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$.

Обнаружено, что замена катионов Zr^{4+} на Ni^{2+} привела к некоторому смещению интервалов, в которых происходило интенсивное уплотнение (усадка) керамических образцов, в область меньших температур. Полученные керамики характеризовались высокими относительными плотно-

стями ($\rho_{\text{отн}} > 97\%$). Данный фактор в совокупности с низкой продолжительностью процесса спекания ($\tau < 15$ мин) подтверждают перспективность применения SPS-метода для получения керамических образцов на базе соединений с NZP-структурой.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: грант РНФ, проект 16-13-10464 “Перспективные керамические материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение”, 2019–2020 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alamo J.* Chemistry and Properties of Solids with the [NZP] Skeleton // *Solid State Ionics*. 1993. V. 63–65. P. 547–561. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90158-y](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90158-y)
2. *Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al.* A Wide-Ranging Review on Nasicon Type Materials // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. № 9. P. 2821–2837. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5302-5>
3. *Bykov D.M., Shekhtman G.S., Orlova A.I. et al.* Multivalent Ionic Conductivity in the Series of Phosphates $\text{La}_x\text{Yb}_{1/3-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ with NASICON Structure // *Solid State Ionics*. 2011. V. 182. № 1. P. 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.11.019>
4. *Bucharsky E.C., Schell K.G., Hintennach A., Hoffmann M.J.* Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived High Lithium Ion Conductive NZP-Type Ceramics $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ // *Solid State Ionics*. 2015. V. 274. P. 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.009>
5. *Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И., Луговская Е.С.* О взаимодействии диоксида циркония с расплавами фосфатов щелочных металлов // *Журн. неорган. химии*. 1988. Т. 33. № 2. С. 443–448.
6. *Петьков В.И., Орлова А.И., Егорькова О.В.* О существовании фаз со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в рядах двойных ортофосфатов с различными соотношениями щелочного элемента и циркония // *Журн. структур. химии*. 1996. Т. 37. № 6. С. 1004–1013.
7. *Gorodylova N., Kosinova V., Sulcova P.* Interrelations between Composition, Structure, Thermal Stability, and Chromatic Characteristics of New Nasicon-Related Solid Solutions of $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 17. P. 14629–14635. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.135>
8. *Suganth M., Kumar N.R.S., Varadaraju U.V.* Synthesis and Leachability Studies of NZP and Eulytine Phases // *Waste Manage.* 1998. V. 18. № 4. P. 275–279. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(98\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00026-9)
9. *Buvanewari G., Varadaraju U.V.* Low Leachability Phosphate Lattices for Fixation of Select Metal Ions // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. № 8. P. 1313–1323. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00316-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00316-0)
10. *Pet'kov V., Asabina E., Loshkarev V., Sukhanov M.* Systematic Investigation of the Strontium Zirconium Phosphate Ceramic Form for Nuclear Waste Immobilization // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 471. P. 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.016>
11. *Крюкова А.И., Коршунов И.А., Воробьева Н.В., Муррофанова В.А.* Двойные фосфаты щелочных и редкоземельных элементов, а также титана, циркония, гафния в расплавах хлоридов щелочных металлов // *Радиохимия*. 1978. Т. 20. № 6. С. 818–822.
12. *Ordonez-Regil E., Contreras-Ramirez A., Fernandez-Valverde S.M. et al.* Crystal Growth and Thermoluminescence Response of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ at High Gamma Radiation Doses // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 443. P. 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.051>
13. *Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Mikhailov D.A. et al.* Phosphate $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Structure Type: Synthesis of a Dense Ceramic Material and its Radiation Testing // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 446. P. 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.025>
14. *Lenain G.E., McKinstry H.A., Limaye S.Y., Woodward A.* Low Thermal Expansion of Alkali-Zirconium Phosphates // *Mater. Res. Bull.* 1984. V. 19. № 11. P. 1451–1456. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90258-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90258-7)
15. *Limaye S.Y., Agrawal D.K., McKinstry H.A.* Synthesis and Thermal Expansion of $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. № 10. P. 232–236. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04884.x>
16. *Волгутов В.Ю., Орлова А.И.* Тепловое расширение фосфатов со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, содержащих лантаноиды и цирконий: $\text{R}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (R = Nd, Eu, Er) и $\text{Er}_{0.33(1-x)}\text{Zr}_{0.25x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 5. С. 786–793.
17. *Kim Y., Kim H., Park S. et al.* Na Ion-Conducting Ceramic as Solid Electrolyte for Rechargeable Seawater Batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 191. № 10. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.054>
18. *Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* Твердые электролиты на основе фосфатов со структурой Nasicon для литий и натрий ионных аккумуляторов // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. “Современные электрохимические технологии и оборудование”. Минск (28–30 ноября) 2017. С. 333–336.
19. *Puigsegur A., Mouazer R., Cretin M., Persin M.* Ionic Exchange by Electromigration on Nasicon Membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2003. V. 32. № 1–3. P. 51–56. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00052-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00052-2)
20. *Allcorn E., Nagasubramanian G., Pratt H.D. et al.* Elimination of Active Species Crossover in a Room Temperature, Neutral pH, Aqueous Flow Battery Using a Ceramic Nasicon Membrane // *J. Power Sources*. 2018. V. 378. P. 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.041>
21. *Liu X.H., Saito T., Doi T. et al.* Electrochemical Properties of Rechargeable Aqueous Lithium Ion Batteries with an Olivine-Type Cathode and a Nasicon-Type Anode // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. № 1. P. 706–710. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.050>

22. Liu T., Wang B., Gu X. et al. All-Climate Sodium Ion Batteries Based on the NASICON Electrode Materials // Nano Energy. 2016. V. 30. P. 756–761. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.024>
23. Saito Y., Maruyama T. Recent Developments of the Sensors for Carbon Oxides Using Solid Electrolytes // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. № 2. P. 1644–1647. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90434-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90434-1)
24. Liang X., Wang B., Zhang H. et al. Progress in Nasicon-Based Mixed-Potential Type Gas Sensors // Sens. Actuators, B. 2013. V. 187. P. 522–532. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.032>
25. Scheetz B.E., Agrawal D.K., Brevell E., Roy R. Sodium Zirconium Phosphate (NZP) as a Host Structure for Nuclear Waste Immobilization: A Review // Waste Manage. 1994. V. 14. № 6. P. 489–505. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(94\)90133-3](https://doi.org/10.1016/0956-053X(94)90133-3)
26. Орлова А.И. Изоморфизм в кристаллических фосфатах $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -подобного строения и радиохимические проблемы // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 5. С. 385–403.
27. Орлова А.И. Разработка минералоподобных материалов на основе фосфатов и сложных оксидов для иммобилизации ВАО. Кристаллохимическая концепция // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 3. С. 67–76.
28. Madhavan R.R., Gandhi A.S., Govindan Kutty K.V. Sodium Titanium Phosphate $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Waste Forms for Immobilization of Simulated High Level Waste from Fast Reactors // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 12. P. 9522–9530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.138>
29. Волгутов В.Ю. Разработка новых материалов на основе фосфатов со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), устойчивых в условиях высоких температур, тепловых “стрессов” и радиации: дис. ... канд. хим. наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Нижний Новгород. 2013. 150 с.
30. Oikonomou P., Dedeloudis Ch., Stournaras C.J., Ftikos Ch. [NZP]: A New Family of Ceramics with Low Thermal Expansion and Tunable Properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 1253–1258. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.021>
31. Ильин А.Б., Новикова С.А., Суханов М.В. и др. Каталитическая активность фосфатов со структурой NASICON при дегидратации и дегидрировании этанола // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 4. С. 466–471.
32. Gorodylova N., Kosinova V., Dohnalova Z. et al. New Purple-Blue Ceramic Pigments Based on $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ // Dyes Pigments. 2013. V. 98. № 3. P. 393–404. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.03.004>
33. Gorodylova N., Kosinova V., Dohnalova Z. et al. Thermal Stability and Colour Properties of $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 126. № 1. P. 121–128. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5415-9>
34. Kanunov A.E., Orlova A.I. Phosphors Based on Phosphates of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and Langbeinite Structural Families // Rev. J. Chem. 2018. V. 8. № 1. P. 1–33. <https://doi.org/10.1134/S207997801801003X>
35. Hagman L.O., Kierkegaard P. The Crystal Structure of $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22 P. 1822–1832. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-1822>
36. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications (Chapter 11.2.3) // Handbook of Advanced Ceramics (Second Ed.). N.Y.: Academ. Press, 2013. P. 1149–1177.
37. Kobayashi Y., Takeuchi T., Tabuchi M. et al. Densification of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Solid Electrolytes by Spark-Plasma-Sintering // J. Power Sources. 1999. V. 81–82. P. 853–858. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00121-4)
38. Lee J.S., Chang C.M., Lee Y.I. et al. Spark Plasma Sintering (SPS) of NASICON Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 2. P. 305–307. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00305.x>
39. Chang C.M., Hong S.H., Park H.M. Spark Plasma Sintering of Al Substituted $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolytes // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 35–36. P. 2583–2587. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.07.010>
40. Chang C.M., Lee Y.I., Hong S.H., Park H.M. Spark Plasma Sintering of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Solid Electrolytes // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 7. P. 1803–1807. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00246.x>
41. Xu X., Wen Z., Yang X., Chen L. Dense Nanostructured Solid Electrolyte with High Li-Ion Conductivity by Spark Plasma Sintering Technique // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. № 8–9. P. 2334–2341. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.007>
42. Barre M., Le Berre F., Crosnier-Lopez M.P. et al. The NASICON Solid Solution $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: Optimization of the Sintering Process and Ionic Conductivity Measurements // Ionics. 2009. V. 15. № 6. P. 681–687. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0332-6>
43. Wen Z., Xu X., Li J. Preparation, Microstructure and Electrical Properties of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ Nanoceramics // J. Electroceram. 2009. V. 22. № 1–3. P. 342–345. <https://doi.org/10.1007/s10832-008-9420-7>
44. Duluard S., Paillassa A., Puech L. et al. Lithium Conducting Solid Electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ Obtained via Solution Chemistry // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 6. P. 1145–1153. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.005>
45. Perez-Estebanez M., Isasi-Marin J., Rivera-Calzada A., Nygren M. Spark Plasma Versus Conventional Sintering in the Electrical Properties of Nasicon-Type Materials // J. Alloys Compd. 2015. V. 651. P. 636–642. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.126>
46. Wang H., Okubo K., Inada M. et al. Low Temperature-Densified NASICON-Based Ceramics Promoted by $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass Additive and Spark Plasma Sintering // Solid State Ionics. 2018. V. 322. P. 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.025>
47. Орлова А.И., Корытцева А.К., Канунов А.Е. и др. Высокоскоростное электроимпульсное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 372–377.
48. Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Болдин М.С. и др. Получение и тепловое расширение порошков и керамики $\text{Ca}_{0.75+0.5x}\text{Zr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$ со струк-

- турой NZP // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1338–1344.
49. Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И., Гарсия-Гранда С. Получение и тепловое расширение сложных фосфатов Ca, Fe, Zr со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 6. С. 622–627.
50. Orlova A., Alexandrov A., Khainakov S. et al. Crystallographic Studies of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Phosphates at High Temperatures // Acta Crystallogr., Sect. A. 2018. V. 74. P. 267–268.
<https://doi.org/10.1107/S2053273318091143>
51. Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И., Гарсия-Гранда С. Новые фосфато-сульфаты со структурой NZP // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 685–694.
52. Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И. и др. Синтез и тепловое расширение фосфатов Na–Zr–Cu и Ca–Zr–Cu // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 4. С. 408–414.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20040144>
53. Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 151–152.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
54. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS) // Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
55. Toby B.H. EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210–213.
<https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>
56. SMAHT Ceramics NZP Low Thermal Expansion Ceramic // MatWeb. Электронная база данных.
URL:<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=c01d2e1d241f4473b7e62bbf7c123c55&ckck=1>
57. Orlova M., Perfler L., Tribus M. et al. Temperature Induced Phase Transition of $\text{CaMn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Phosphate // J. Solid State Chem. 2016. V. 235. P. 36–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.014>