

УДК 546.185

## СИНТЕЗ, ПОВЕДЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ И ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФАТОВ-МОЛИБДАТОВ И ФОСФАТОВ-ВОЛЬФРАМАТОВ Na-Zr И Ca-Zr

© 2022 г. М. Е. Караева<sup>1</sup> \*, Д. О. Савиных<sup>1</sup>, А. И. Орлова<sup>1</sup>, С. А. Хайнаков<sup>2</sup>, М. С. Болдин<sup>1</sup>, А. А. Попов<sup>1</sup>, А. В. Нохрин<sup>1</sup>, С. Гарсия-Гранда<sup>2</sup>, В. Н. Чувильдеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>2</sup>Университет Овьедо, Овьедо, Испания

\*e-mail: mary-karaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.04.2021 г.

После доработки 27.08.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Осуществлен синтез соединений со структурой NZP состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$ ,  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$ ,  $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). Тепловое расширение полученных соединений изучено методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур 25–800°C, наблюдается тенденция к уменьшению значений при уменьшении заселенности внекаркасных позиций структуры. На основе синтезированных фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфраматов методом ЭИПС получены керамические образцы с относительной плотностью более 97.5%. Измерены прочностные характеристики (микротвердость и трещиностойкость) и проведены испытания гидролитической устойчивости керамических образцов.

**Ключевые слова:** фосфаты, NZP-структура, рентгенофазовый анализ, порошки и керамика, метод электроискрового плазменного спекания, гидролитическая устойчивость, тепловое расширение

**DOI:** 10.31857/S0002337X22010067

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP, NASICON) характеризуются кристаллохимической формулой  $(\text{M1})^{\text{VI}}(\text{M2})_3^{\text{VIII}}[\text{L}_2^{\text{VI}}(\text{XO}_4)_3]^{n-}$ , где  $[\text{L}_2^{\text{VI}}(\text{XO}_4)_3]^{n-}$  – каркас структуры,  $(\text{M1})^{\text{VI}}, (\text{M2})_3^{\text{VIII}}$  – позиции в пустотах каркаса.

Группа фосфатов со структурой NZP широка благодаря возможности изоморфных замещений в различных позициях структуры [1–3]. Каркас структуры сформирован многозарядными катионами L небольшого размера со степенью окисления 5+, 4+, 3+ или 2+ и анионами  $\text{XO}_4^-$ . Большинство членов семейства NZP содержат фосфор как анионообразующий элемент X. Но также существуют соединения со структурой NZP, в которых фосфор замещен на анионы других элементов. Известны соединения, в которых фосфор замещен кремнием [4–8], серой [9, 10], ванадием [11], мышьяком [12], селеном [13], молибденом [14, 15].

Позиции типа M могут быть заселены полностью, частично или оставаться вакантными. В состав NZP-фосфатов могут входить катионы элементов в степенях окисления от 1+ до 4+. Заселе-

ние происходит в основном малозарядными и относительно большими катионами.

Благодаря наличию четырех кристаллографических позиций (M1, M2, L, X), в которых возможным является нахождение катионов различных размеров, открываются широкие возможности и перспективы использования материалов на основе соединений со структурой NZP. Они характеризуются высокой ионной проводимостью, коррозионной, термической [16], радиационной и химической устойчивостью, каталитической активностью [17].

Поведение фосфатов при нагревании и значения коэффициентов теплового расширения зависят от природы входящих в их состав ионов: заряда, размера и электроотрицательности. Благодаря тому, что в структуру могут быть введены различные элементы в разных сочетаниях и соотношениях, становится возможным создание материалов с заданными параметрами теплового расширения [10]. Для этих соединений при нагревании в большинстве случаев характерны расширение элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси c и сжатие вдоль осей a и b (анизотропия теплового расширения).

При частичном или полном замещении анионной части заряд каркаса  $n$  изменяется, а катионы в М-позиции компенсируют этот заряд для сохранения электронейтральности. Поэтому катионы в М-позиции и общая заселенность позиций оказывают большее влияние на изменение коэффициентов теплового расширения при замещении.

Некоторые из соединений обладают малым и ультрамалым (до  $(1-2) \times 10^{-6}$  град $^{-1}$ ) регулируемым тепловым расширением, устойчивы в гидротермальных условиях при температуре до 400°C и продолжительности контакта с водой в изученных системах до двух лет [16, 18–25]. Соединения на основе фосфатов со структурой NZP представляют интерес в качестве материалов для решения радиохимических проблем иммобилизации радиоактивных отходов (РАО) [26].

В настоящее время молибденсодержащие фракции РАО вместе с другими нуклидами отверждают путем включения в боросиликатные стекла [27], а также в клиновидную стеклокерамику [28, 29]. При наличии более 10 мас. % молибдена в многокомпонентных РАО возможно образование фазы пауэллита – минерала молибдата кальция  $\text{CaMoO}_4$ . Как следствие может иметь место неблагоприятное влияние на химическую стойкость стекол из-за влияния на растворимость молибдатов [27].

Стабильные кристаллические минералоподобные матричные вещества являются наиболее подходящими для иммобилизации Mo и W. Включение молибдена в NZP-подобные керамики приводит к снижению скорости его выщелачивания по сравнению с таковой в стеклах, стеклокерамике и синтетических минералоподобных материалах, содержащих индивидуальные фазы легкорастворимых молибдатов [14]. Перевод кристаллических соединений в керамики увеличивает их относительную плотность, при этом фазовый состав сохраняется неизменным, в то же время полученные керамики обладают высокими прочностными характеристиками [4, 23–25, 30–32].

Среди способов получения керамических образцов особого внимания заслуживает метод высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Суть метода состоит в высокоскоростном нагреве порошкового материала в вакууме путем пропускания последовательных импульсов постоянного тока через образец и пресс-форму с одновременным приложением гидростатического давления. Для этого метода характерны высокие скорости усадки. Спекание образцов происходит с большой экономией времени (малое время спекания).

Керамические материалы, полученные этим методом, характеризуются высокой относительной плотностью и повышенными физико-механическими свойствами, что открывает новые возможности получения керамических материалов

различного функционального назначения [2, 10, 30–32].

В настоящей работе синтезированы и исследованы свойства каркасных NZP-ортофосфатов, в которых ион фосфора в позиции каркаса частично замещен на ион молибдена или вольфрама, с различными катионами в полостях структуры.

Целью работы являлись синтез и изучение свойств данных материалов для оценки возможности их использования в качестве иммобилизационных матриц. Были изучены прочностные характеристики образцов, их термическая и гидротермическая устойчивость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны твердые растворы  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{XO}_4)_x$  и  $\text{Ca}_{0,5(1-x)}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{XO}_4)_x$ , где X = Mo, W,  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ .

Синтез порошков проводили методом совместного осаждения. В смеси растворов молибдата либо вольфрамата аммония и нитрата натрия либо кальция растворяли навеску оксихлорида циркония. К полученному раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли 1 М раствор дигидрофосфата аммония. Реагенты смешивали в стехиометрических соотношениях. В результате образовывался гелеобразный осадок. Далее для более полного осаждения добавляли высаливатель (этиловый спирт). После кратковременного перемешивания гель сушили при 90°C в течение 1 сут. Полученный порошок термостатировали при температурах 600 и 800°C в течение 20 ч на каждой стадии с промежуточным диспергированием в агатовой ступке и контролем фазового состава методом РФА.

Из полученных порошков спекали керамику методом ЭИПС на установке Dr. Sinter model-625 (SPS SYNTEX, Япония). Порошки помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 12.8 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности. Температуру измеряли с помощью пирометра Chino IR-АН, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме. Величина приложенного одноосевого давления составляла ~70 МПа.

Рентгенофазовый анализ порошков и керамик выполняли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD 6000 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ,  $2\theta 10^\circ-50^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ ). Тепловое расширение исследовали методом высокотемпературной рентгенографии. Высокотемпературную съемку рентгеновских спектров проводили на дифрактометре Panalytical X'Pert Pro с использованием высокотемпературной камеры Anton

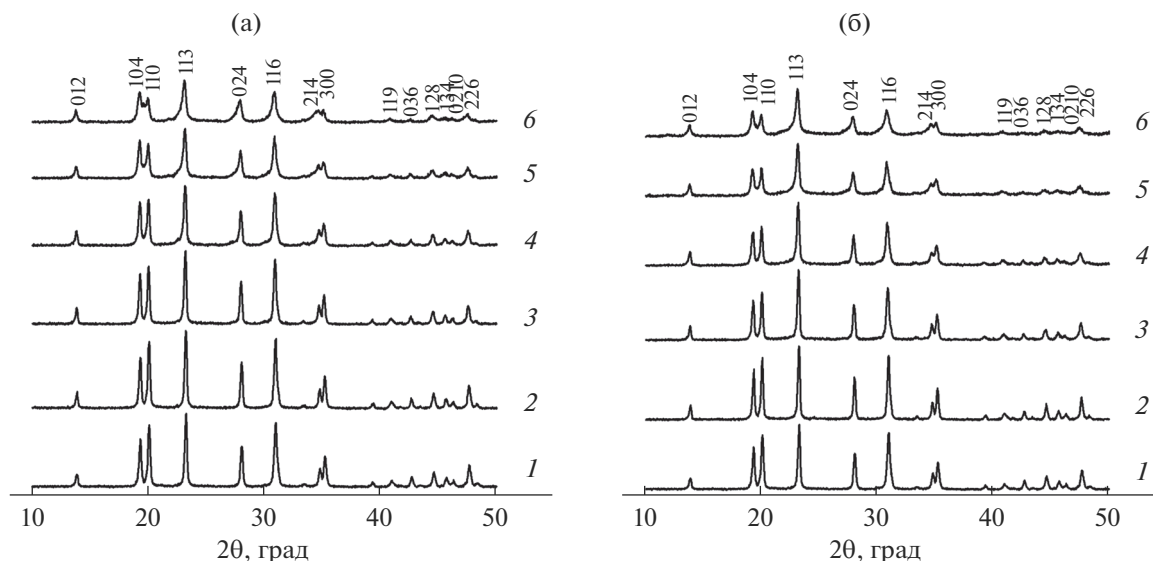


Рис. 1. Диффрактограммы  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$  с  $X = \text{Mo}$  (а),  $\text{W}$  (б),  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

Раар НТК-1200N в интервале температур 25–800°C с шагом 100°C.

Плотность полученных керамик измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D. Точность определения плотности составляла  $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$ . Микротвердость ( $HV$ ) керамик измеряли с использованием твердомера Dugamini Struers-5. Нагрузка составляла 20 Н. Коэффициент трещиностойкости ( $K_{Ic}$ ) рассчитывали по методу Палмквиста – по длине наибольшей радиальной трещины, образующейся при индентировании керамики пирамидой Викерса.

Гидролитическую устойчивость керамических образцов определяли в статических условиях в соответствии с ГОСТ Р 52126–2003 [33]. Пробы контактного раствора отбирали через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сут после начала испытаний. Анализ содержания молибдена и вольфрама в них выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (Thermo Scientific, Bremen, Germany) по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-B производства High Purity Standards (США).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки белого цвета. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, 2), изучаемые соединения кристаллизовались в ожидаемой структуре типа  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , гексагональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}c$  (аналог  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [34])

для Na-содержащих образцов и пр. гр.  $R\bar{3}$  (аналог  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [35]) для Ca-содержащих. На рентгенограммах образцов с Ca при  $x > 0.2$  для фосфатов-молибдатов и  $x > 0.3$  для фосфатов-вольфраматов присутствовали в значительном количестве рефлексы дополнительных фаз. Поэтому эти образцы далее не изучали.

Из рентгеновских данных определили параметры элементарных ячеек твердых растворов (табл. 1, 2).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$

X	x	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
Mo	0	8.799(4)	22.826(7)	1530.6(7)
	0.1	8.811(8)	22.856(6)	1536.9(9)
	0.2	8.825(5)	22.882(7)	1543.5(3)
	0.3	8.833(4)	22.904(9)	1547.8(0)
	0.4	8.851(9)	22.921(5)	1555.4(2)
	0.5	8.891(7)	22.897(1)	1567.7(8)
W	0.1	8.821(6)	22.862(2)	1540.7(7)
	0.2	8.827(5)	22.935(1)	1547.7(9)
	0.3	8.833(3)	22.989(5)	1553.4(7)
	0.4	8.857(1)	23.046(1)	1565.7(0)
	0.5	8.881(3)	23.053(7)	1574.8(0)

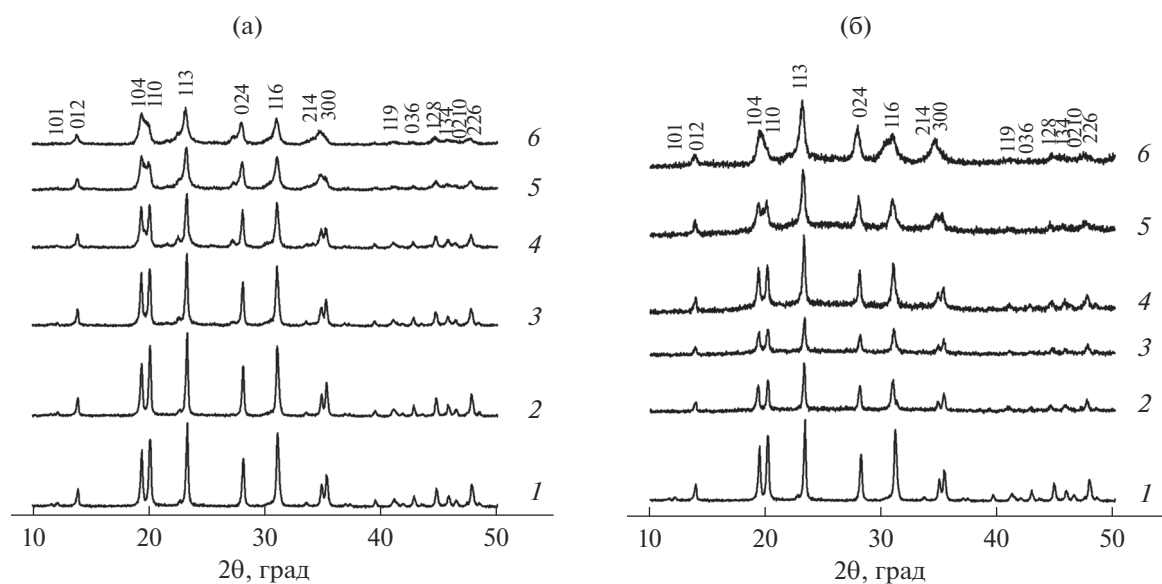


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{Ca}_{0.5(1-x)}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$  с  $\text{X} = \text{Mo}$  (а),  $\text{W}$  (б),  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

Построили графические зависимости параметров элементарной ячейки фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфрамов от состава соединений (рис. 3). При замещении фосфат-аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$  ( $R(\text{P}^{5+}) = 0.17 \text{ \AA}$ ) на более крупные молибдат-анионы  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  ( $R(\text{Mo}^{6+}) = 0.41 \text{ \AA}$ ) и вольфрамат-анионы  $(\text{WO}_4)^{2-}$  ( $R(\text{W}^{6+}) = 0.44 \text{ \AA}$ ) наблюдали увеличение параметров элементарной ячейки. Исключение составлял ряд Са-содержащих фосфатов-вольфрамов, для которого явно выраженные закономерности влияния состава на параметры элементарной ячейки не обнаружены.

Для изучения поведения полученных соединений при нагревании провели запись рентгенограмм образцов при повышенных температурах

(25–800°C). Из рентгеновских данных рассчитали значения параметров элементарных ячеек образцов при различных температурах. Графические зависимости параметров ячеек от температуры представлены на рис. 4, 5.

По построенным зависимостям рассчитали значения осевых ( $\alpha_a$  и  $\alpha_c$ ), среднего ( $\alpha_{\text{ср}}$ ) и объемного ( $\beta$ ) коэффициентов теплового расширения, а также анизотропию теплового расширения ( $\Delta\alpha$ ) исследуемых фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфрамов (табл. 3, 4; рис. 6, 7).

Можно отметить тенденцию к приближению к нулю значений параметров теплового расширения при уменьшении заселенности внекаркасной

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек  $\text{Ca}_{0.5(1-x)}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$

X	x	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
—	0	8.784(6)	22.736(0)	1519.4(7)
Mo	0.1	8.792(0)	22.762(2)	1523.7(7)
	0.2	8.801(2)	22.777(7)	1528.0(2)
W	0.1	8.813(5)	23.079(8)	1552.6(0)
	0.2	8.815(2)	22.949(0)	1544.3(9)
	0.3	8.827(4)	22.996(8)	1551.9(0)

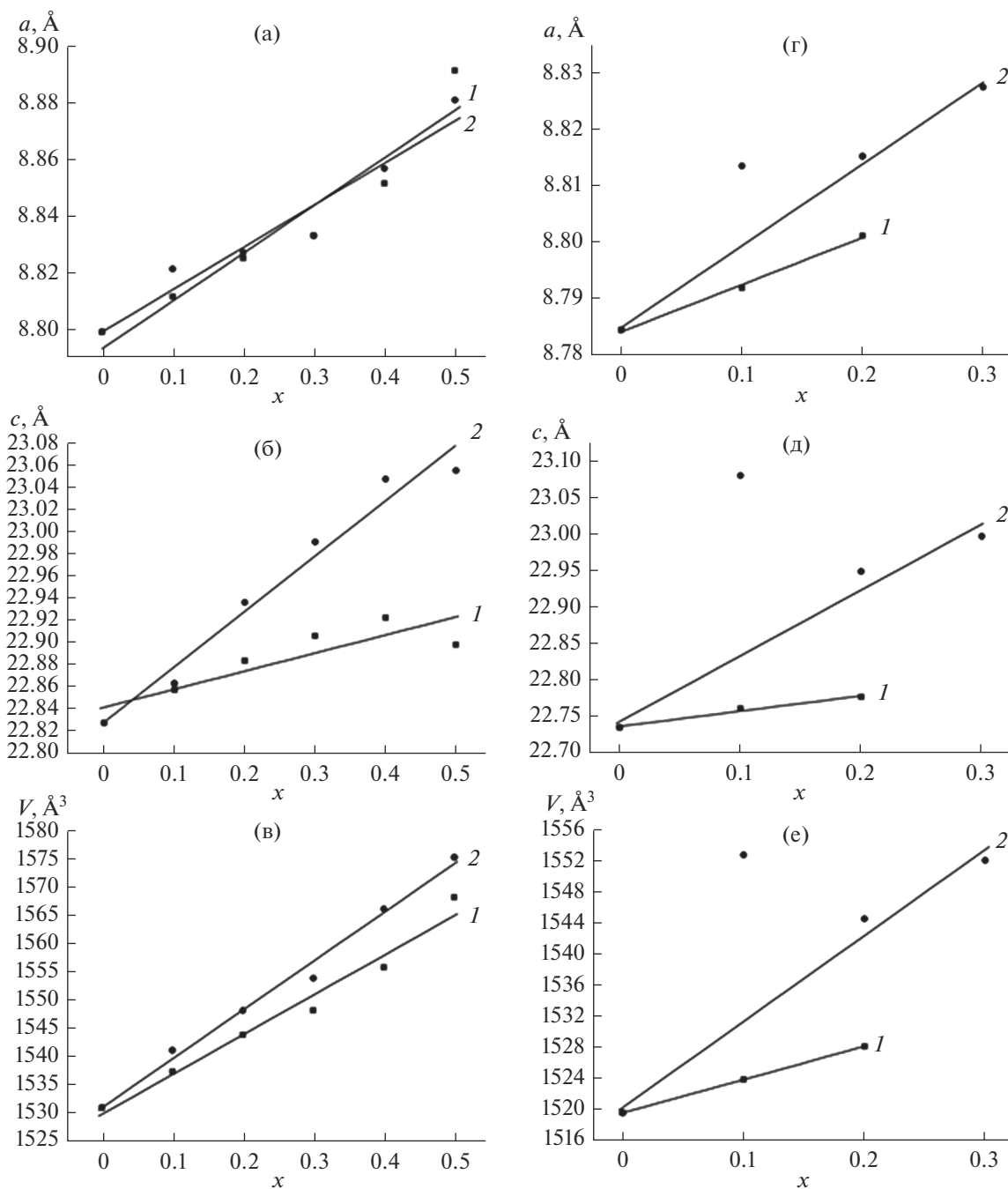


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки от состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{XO}_4)_x$  (а-в) и  $\text{Ca}_{0.5(1-x)}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{XO}_4)_x$  (г-е): X = Mo (1), W (2).

позиции структуры в исследуемых рядах фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфрамов.

Методом высокоскоростного ЭИПС получили керамические образцы из Na-содержащих рядов с высокой относительной плотностью. Примеры диаграмм спекания приведены на рис. 8. Из анализа кривых следует, что среднее время спекания составляет 13 мин для фосфатов-молибдатов и

16 мин для фосфатов-вольфрамов. Максимальные температуру и время спекания имели соединения с  $x = 0.3$ .

Характеристики процесса спекания, значения достигнутых относительных плотностей, микротвердости и коэффициента трещиностойкости полученных керамик представлены в табл. 5.

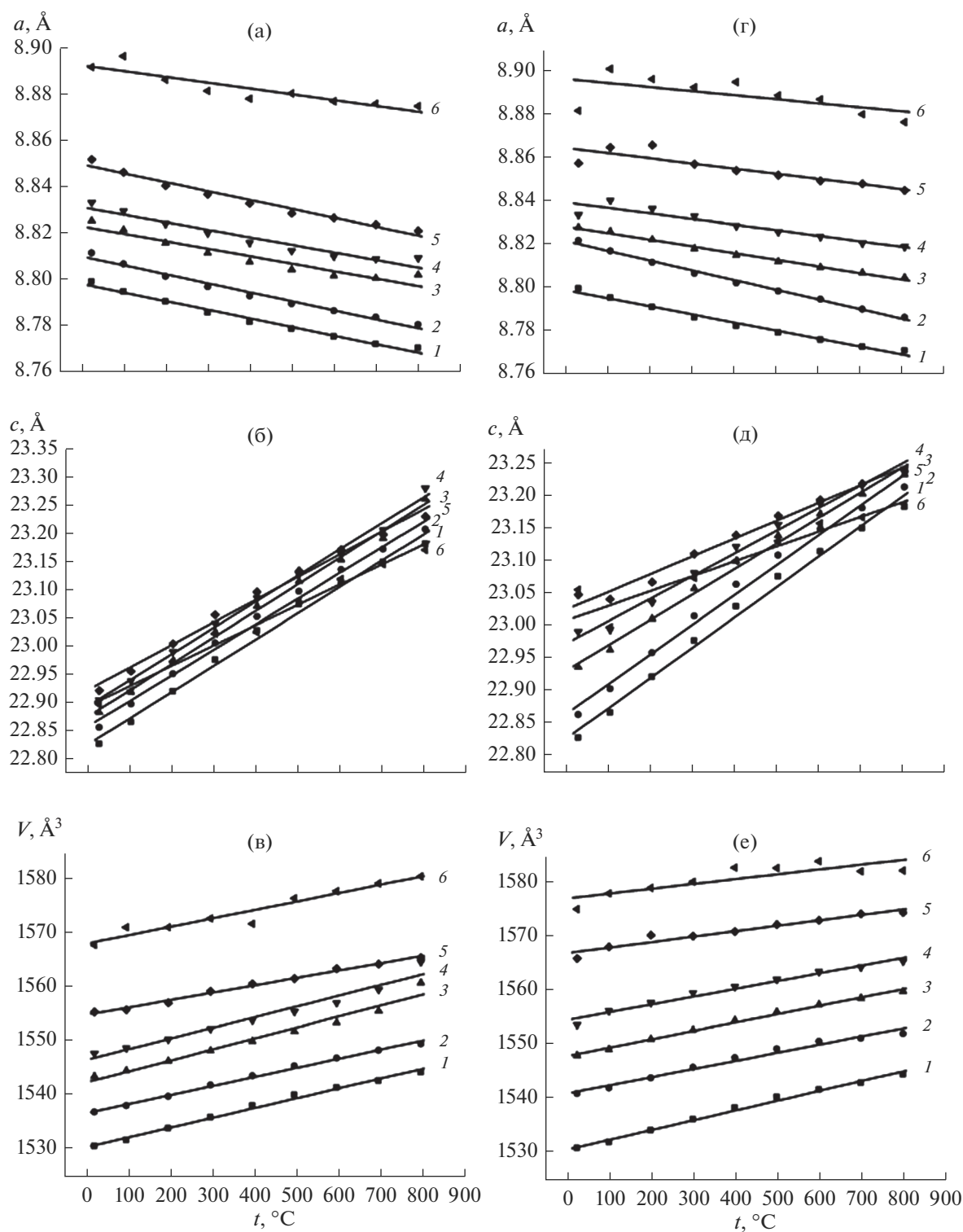
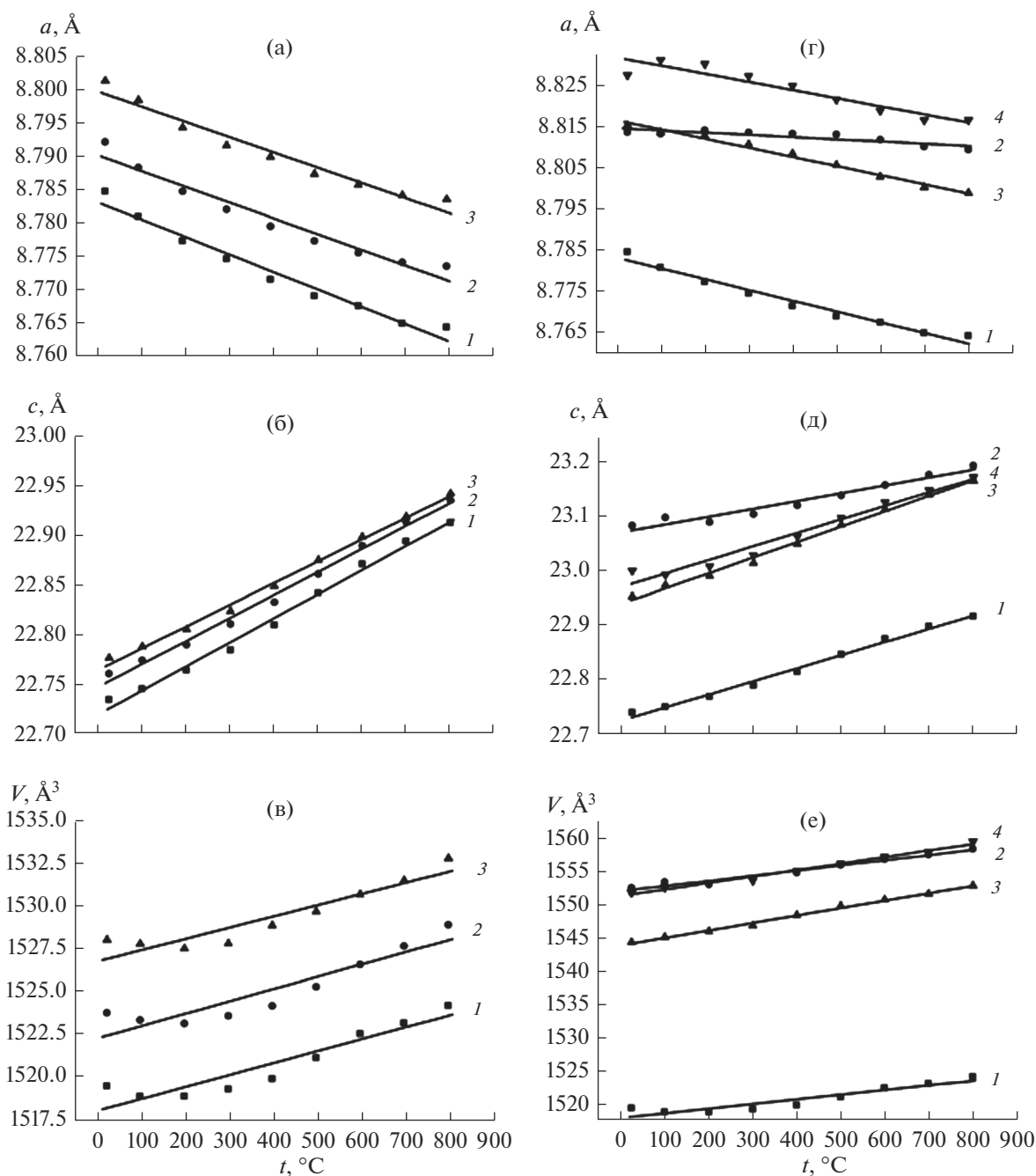


Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$  с  $\text{X} = \text{Mo}$  (а–в),  $\text{W}$  (г–е),  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

Фазовый состав образцов в результате спекания не претерпел изменений.

Для образцов с максимальным содержанием молибдена и вольфрама ( $x = 0.4, 0.5$ ) провели ис-

следования гидролитической устойчивости. По данным РФА, разрушения кристаллической структуры в результате гидролитических испытаний не зафиксированы.



**Рис. 5.** Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{Ca}_{0.5(1-x)}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$  с  $\text{X} = \text{Mo}$  (а–в),  $\text{W}$  (г–е),  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4).

Скорость выхода компонента с единицы площади поверхности ( $R$ ) определяли по формуле

$$R = \frac{NL}{\tau}, \quad NL = \frac{m}{\omega S},$$

где  $m$  – масса компонента, выщелоченная за данный интервал времени, г;  $\tau$  – продолжительность периода выщелачивания, сут;  $S$  – площадь от-

крытой геометрической поверхности,  $\text{см}^2$ ;  $\omega$  – массовая концентрация компонента в исходном образце.

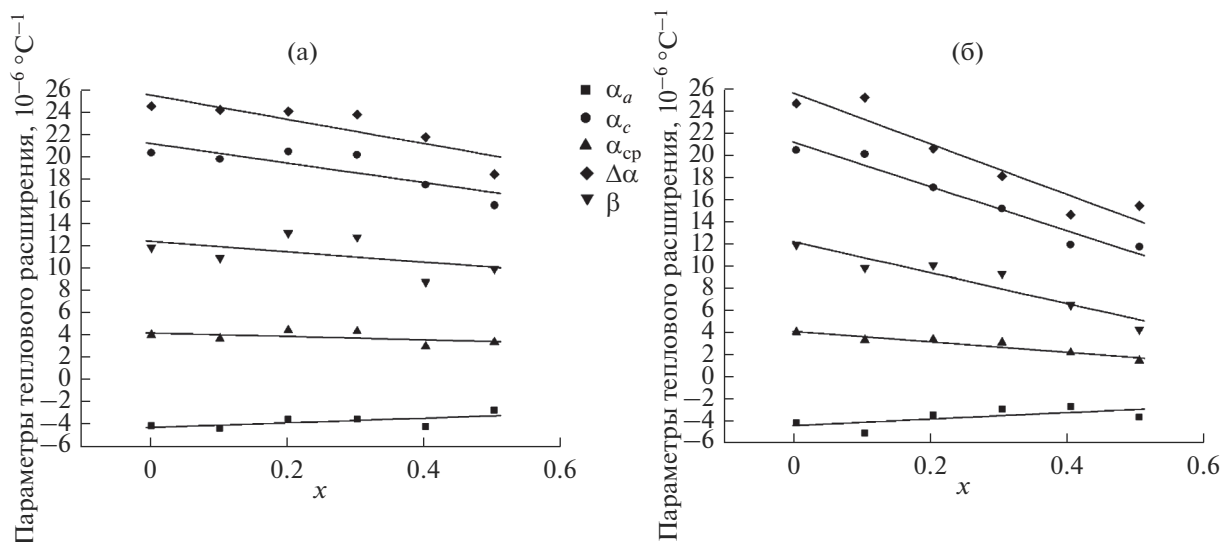
Полученные значения нормализованной потери массы и скоростей выщелачивания приведены в табл. 6, а их графические зависимости от времени представлены на рис. 9.

**Таблица 3.** Параметры теплового расширения  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$ 

X	x	$\alpha_a \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{\text{cp}} \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\beta \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta\alpha \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
–	0	–4.20	20.37	3.99	11.82	24.56
Mo	0.1	–4.43	19.82	3.66	10.90	24.25
	0.2	–3.63	20.50	4.41	13.14	24.12
	0.3	–3.62	20.20	4.32	12.75	23.82
	0.4	–4.29	17.49	2.97	8.75	21.79
	0.5	–2.81	15.64	3.34	9.92	18.45
W	0.1	–5.10	20.03	3.28	9.75	25.13
	0.2	–3.51	17.00	3.33	9.99	20.52
	0.3	–2.94	15.09	3.07	9.23	18.04
	0.4	–2.71	11.85	2.14	6.45	14.56
	0.5	–3.71	11.65	1.41	4.23	15.36

**Таблица 4.** Параметры теплового расширения  $\text{Ca}_{0.5(1-x)}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$ 

X	x	$\alpha_a \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{\text{cp}} \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\beta \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta\alpha \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
–	0	–2.96	10.60	1.56	4.60	13.56
Mo	0.1	–2.73	10.10	1.55	4.71	12.83
	0.2	–2.61	9.57	1.45	4.30	12.18
W	0.1	–0.57	6.24	1.70	5.00	6.81
	0.2	–2.50	12.33	2.44	7.26	14.83
	0.3	–2.26	10.80	2.09	6.29	13.06

**Рис. 6.** Зависимости параметров теплового расширения от состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$  с X = Mo (а), W (б).



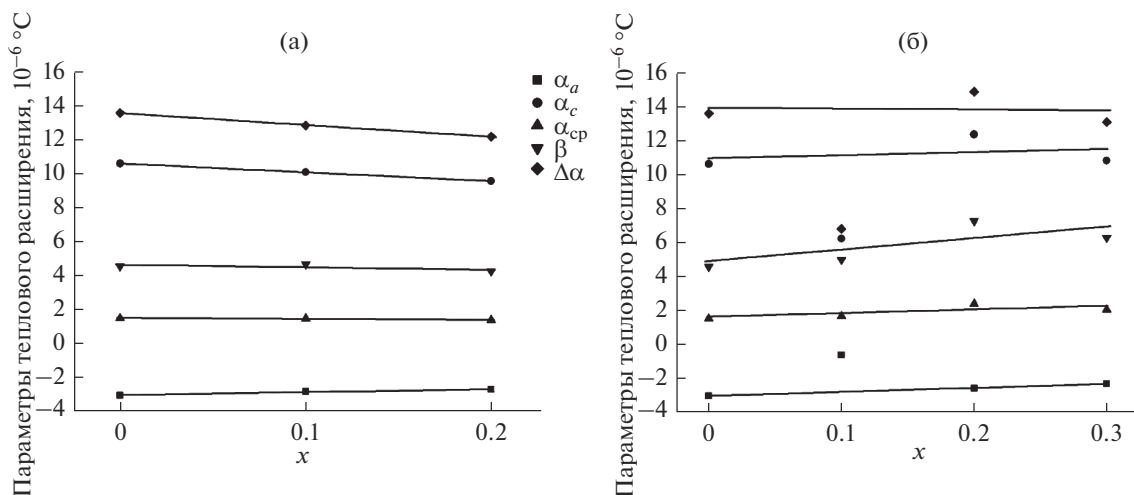


Рис. 7. Зависимости параметров теплового расширения от составов  $\text{Ca}_{0.5(1-x)}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$  с  $X = \text{Mo}$  (а),  $\text{W}$  (б).

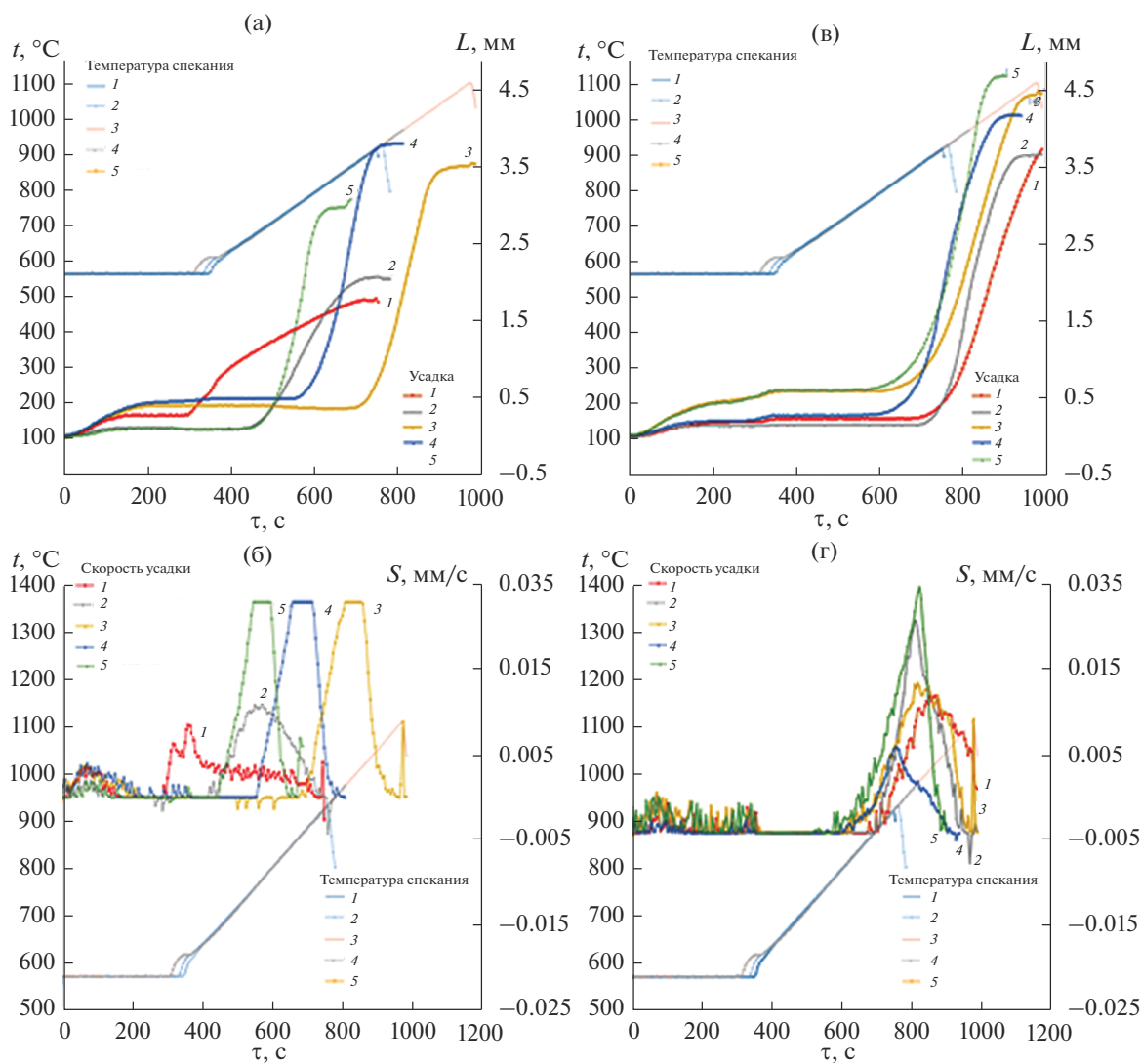


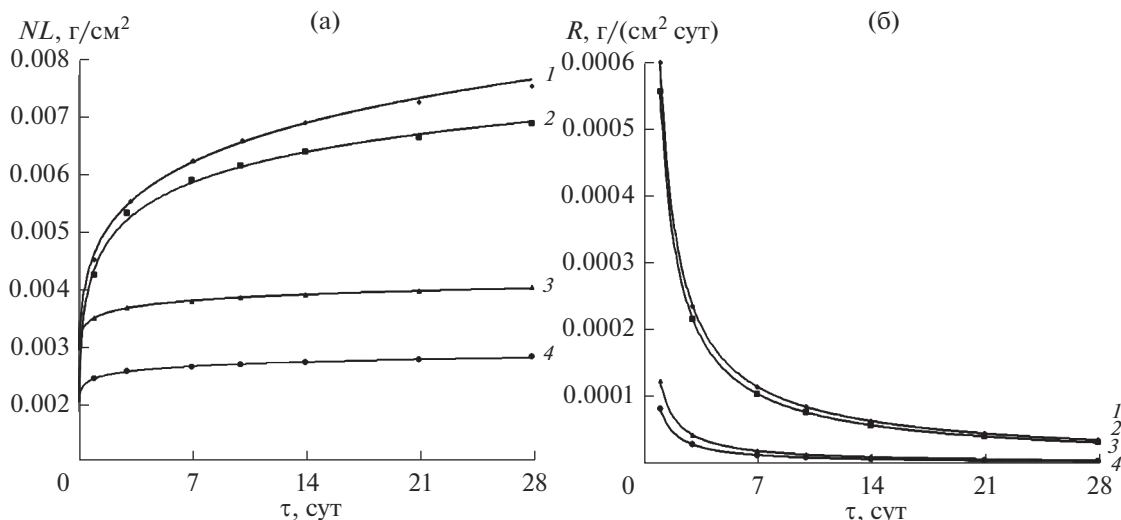
Рис. 8. Диаграммы спекания  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$  с  $X = \text{Mo}$  (а, б),  $\text{W}$  (в, г),  $x = 0.1$  (1),  $0.2$  (2),  $0.3$  (3),  $0.4$  (4),  $0.5$  (5).

**Таблица 5.** Характеристики керамических образцов  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$ 

X	x	t, °C	τ, мин	ρ <sub>отн</sub> , %	HV, ГПа	K <sub>Ic</sub> , МПа м <sup>1/2</sup>
Mo	0.1	920	12.58	100.07	3.60	
	0.2	932	13.08	—		
	0.3	1110	16.50	97.55	5.28	0.86
	0.4	975	13.58	100.06		
	0.5	861	11.50	101.66	5.15	1.35
W	0.1	1190	18.08	97.70	5.34	1.29
	0.2	1100	16.83	98.75	5.60	1.62
	0.3	1110	17.58	98.59	5.64	1.51
	0.4	1065	15.67	100.20	5.46	1.07
	0.5	1065	15.08	100.70		

**Таблица 6.** Нормализованная потеря массы и скорость выщелачивания Mo и W из образцов  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$ 

X	x	τ, сут	m × 10 <sup>4</sup> , г	NL × 10 <sup>2</sup> , г/см <sup>2</sup>	R × 10 <sup>5</sup> , г/(см <sup>2</sup> сут)
Mo	0.4	1	5.917	0.453	60.000
		3	1.417	0.561	23.583
		7	0.958	0.634	11.477
		10	0.375	0.663	8.475
		14	0.375	0.692	6.367
		21	0.458	0.727	4.511
		28	0.375	0.755	3.532
	0.5	1	7.250	0.427	55.600
		3	1.833	0.535	21.591
		7	0.958	0.591	10.410
		10	0.433	0.617	7.657
		14	0.400	0.640	5.731
		21	0.442	0.666	4.042
		28	0.408	0.690	3.156
W	0.4	1	8.333	0.352	12.300
		3	0.417	0.369	4.289
		7	0.275	0.381	1.903
		10	0.133	0.387	1.352
		14	0.125	0.392	0.979
		21	0.167	0.399	0.664
		28	0.125	0.404	0.504
	0.5	1	7.500	0.246	8.200
		3	0.392	0.259	2.859
		7	0.208	0.266	1.269
		10	0.125	0.270	0.901
		14	0.108	0.274	0.653
		21	0.167	0.279	0.442
		28	0.167	0.285	0.336



**Рис. 9.** Зависимости нормализованной потери массы (а) и скорости выхода компонента с единицы площади поверхности (б) керамик  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{XO}_4)_x$  с  $\text{X} = \text{Mo}$ ,  $x = 0.4$  (1), 0.5 (2);  $\text{X} = \text{W}$ ,  $x = 0.4$  (3), 0.5 (4) от времени.

Достигнутые минимальные скорости выщелачивания за 28 сут проведения эксперимента имели значения  $3.1 \times 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup> сут) для соединений, содержащих молибден, и  $3.36 \times 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> сут) для соединений, содержащих вольфрам.

рости выщелачивания за 28 сут имеют значения:  $31 \times 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> сут) для соединений, содержащих молибден, и  $3.36 \times 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> сут) для соединений, содержащих вольфрам.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа результатов следует, что полученные соединения кристаллизуются в структуре типа NZP, гексагональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}c$  для натрийсодержащих и пр. гр.  $R\bar{3}$  для кальцийсодержащих фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфраматов.

Замещение фосфат-аниона ( $R(\text{P}^{5+}) = 0.17 \text{ \AA}$ ) на более крупные молибдат- ( $R(\text{Mo}^{6+}) = 0.41 \text{ \AA}$ ) и вольфрамат-анионы ( $R(\text{W}^{6+}) = 0.44 \text{ \AA}$ ) приводит к увеличению параметров элементарной ячейки. При уменьшении заселенности внекаркасной позиции структуры в исследуемых рядах фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфраматов значения параметров теплового расширения приближаются к нулю.

Керамики, полученные методом ЭИПС, обладают высокой относительной плотностью ( $\rho_{\text{отн}} > 97.5\%$ ). Микротвердость ( $HV$ ) керамик составила от 3.60 до 5.64 ГПа, коэффициент трещиностойкости ( $K_{Ic}$ ) – от 0.86 до 1.62 МПа м<sup>1/2</sup>. По данным рентгенофазового анализа, структура соединений не разрушилась в результате спекания и после проведения исследований гидролитической устойчивости. Минимальные достигнутые ско-

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлова А.И., Корытцева А.К. Фосфаты пятивалентных элементов: строение и свойства // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 811–819.
2. Орлова А.И. Изоморфизм в фосфатах NZP-подобного строения и радиохимические проблемы // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 5. С. 385–403.
3. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Орлова А.И. и др. Фосфаты актиноидов  $\text{A}^1\text{M}_2^1(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^1$  – уран, нептуний, плутоний;  $\text{A}^1$  – натрий, калий, рубидий) ромбоэдрического строения // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 319–328.
4. 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.
5. Oota T., Yamai I. Thermal Expansion Behavior of  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Type Compounds // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. № 1. P. 1–8.
6. Alamo J., Roy R. Ultralow-Expansion Ceramics in the System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 5. P. 78–80.
7. Орлова А.И., Канунов А.Е., Самойлов С.Г., Казакова А.Ю., Казанцев Г.Н. Изучение кальцийсодержащих ортофосфатов структурного типа  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  методами высокотемпературной рентгенографии // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 185–190.
8. Srikari Tantri P., Ushadevi S., Ramasesha S.K. High Temperature X-Ray Studies on Barium And Strontium

- Zirconium Phosphate Based Low Thermal Expansion Materials // Mater. Res. Bull. 2002. V. 37. P. 1141–1147.
9. *Alamo J., Roy R.* Zirconium Phospho-Sulfates with  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Type Structure // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. № 2. P. 270–273.
  10. *Savinykh D.O., Khainakov S.A., Orlova A.I. et al.* New Phosphate-Sulfates with NZP Structure // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 685–694.
  11. *Петьков В.И., Суханов М.В., Шипилов А.С. и др.* Синтез и строение ванадат-фосфатов циркония и щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1139–1145.
  12. *Суханов М.В., Петьков В.И., Фирсов Д.В. др.* Синтез, строение и тепловое расширение натрий-цирконий арсенат-фосфатов // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1423–1429.
  13. *Slater P.R., Greaves C.* Synthesis and Conductivities of Sulfate/Selenite Phases Related to Nasicon // J. Solid State Chem. 1993. V. 107. P. 12–18.
  14. *Pet'kov V.I., Sukhanov M.V., Kurazhkovskaya V.S.* Molybdenum Fixation in Crystalline NZP Matrices// Radiochemistry. 2003. V. 45. № 6. P. 620–625.
  15. *Rashmi Chourasiaa O.P., Shrivastavaa P.K.* Wattal Synthesis, Characterization and Structure Refinement of Sodium Zirconium Molibdato-Phosphate:  $\text{Na}_{0.9}\text{Zr}_2\text{Mo}_{0.1}\text{P}_{2.9}\text{O}_{12}$  (MoNZP)// J. Alloys Comp. 2009. V. 473. P. 579–583.
  16. *Petkov V.I., Orlova A.I., Egorkova O.V.* On the Existence of Phases with a Structure of  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  in Series of Binary Orthophosphates with Different Alkaline Element to Zirconium Ratios // J. Struct. Chem. 1996. V. 37. № 6. P. 933–940.
  17. *Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al.* A Wide-Ranging Review on Nasicon Type Materials // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 2821.
  18. *Орлова А.И., Петьков В.И., Егорькова О.В.* Получение и изучение строения комплексных ортофосфатов циркония и щелочных элементов. Циркониевые фосфаты цезия и натрия // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 1. С. 15–21.
  19. *Abmatouch R., Arsalane S., Kasimi M., Zijad M.* Synthesis and Properties of Copper-Hafnium Triphosphate  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$  // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. № 6. P. 755–761.
  20. *Орлова А.И., Кеменов Д. В., Самойлов С.Г. и др.* Тепловое расширение фосфатов циркония и щелочных металлов (Na, K) семейства  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  NZP // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 8. С. 995–1000.
  21. *Orlova A.I., Kemenov D.V., Pet'kov V.I. et al.* Ultralow and Negative Thermal Expansion in Zirconium Phosphate Ceramics // High Temp.-High Press. 2002. V. 34. P. 315–322.
  22. *Carrasco M.P., Guillem M.C., Alarmo J.* Preparation and Structural Study of Sodium Germanium Phosphate-Sodium Titanium Phosphate Solid Solutions II. Evolution of Thermal Expansion with Composition // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29. № 8. P. 817–826.
  23. *Орлова А.И., Зырянов В.Н., Котельников А.Р. и др.* Керамические фосфатные матрицы для высокоактивных отходов. Поведение в гидротермальных условиях // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 6. С. 120–126.
  24. *Орлова А.И., Лизунова Г.М., Китаев Д.Б. и др.* Тез. докл. XIV Междунар. совещ. по рентгенографии минералов. Санкт-Петербург. 1999. С. 84–86.
  25. *Стефановский С.В., Егорькова О.В., Орлова А.И.* Тез. докл. VII Совещ. по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Санкт-Петербург. 1995. С. 36.
  26. *Alamo J.* Chemistry and Properties of Solids with the [NZP] Skeleton // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 547–561.
  27. *Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г.* Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. С. 156–171.
  28. *Hayward P.J., Vance E.R., Cann C.D. et al.* Waste Management. II // Adv. Ceram. 1986. V. 20. P. 215–222.
  29. *Hayward P.J., Vance E.R., Cann C.D.* Crystallization of Titanosilicate Glasses for Nuclear Waste Immobilization // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 4. P. 579–586.
  30. *Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M.* The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 763–777.
  31. *Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al.* Characterization of  $\text{Na}_x(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-2x}\text{Nd}_x\text{WO}_4$  Complex Tungstates Fine-Grained Ceramics Obtained by Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 4. P. 4033–4044.
  32. *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.
  33. ГОСТ Р 52126–2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости.
  34. *Hagman L.O., Kierkegard P.* The Crystal Structure of  $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$  // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 6. P. 1822–1832.
  35. *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.