**Изменение характера теплового расширения апатитов при полиморфном переходе**

Буланов Е.Н., Князев А.В., Корокин В.Ж., Блохина А.Г.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*603950, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.*

*E-mail: bulanoven@yandex.ru*

Соединения со структурой апатита имеют общую формулу M5(AO4)3L (M – одно-, двух-, трех- и четырех-зарядные катионы и их различные комбинации; А – P, V, Cr, Mn, As; Si, Ge; S; L – галогены, OH, O, CO3) [1]. Именно благодаря такому разнообразию химического состава и высокой изоморфной емкости материалы на основе апатитов нашли применение во многих областях промышленности: от получения «чистых» химических элементов (свинец, ванадий) и фосфатных удобрений до изготовления биоактивных керамических имплантатов и твердотельных топливных ячеек. Для большинства областей применения апатитов ключевыми являются данные об их теплофизических свойствах, в частности, термической стабильности и тепловом расширении.

Для апатитов характерно образование кристаллов различной симметрии. Данные о рассматриваемых соединениях, кристаллизующихся в моноклинной и гексагональной сингонии, впервые были получены с природных объектов. Однако данные о возможном взаимном переходе кристаллических модификаций друг в друга и сопровождающих этот процесс изменениях свойств практически отсутствовали до недавнего времени [2].

На данный момент для апатитов обнаружены следующие возможные схемы изменения симметрии элементарной ячейки при нагревании:

1. гекс. (пр.гр. *P*63/*m*) → гекс. (пр.гр. *P*63) [3]
2. гекс. (пр.гр. *P*63/*m*) → монокл. (пр.гр. *P*21/*b*) [4]
3. гекс. (пр.гр. *P*63/*m*) → орторомб. (пр.гр. *Pna*21) («неапатитная» структура) [5]

В виду того, что указанные полиморфные превращения наблюдаются в широком интервале температур (400 – 1100 К), они могут оказывать влияние на процессы изготовления и эксплуатации материалов на основе апатитов. В связи с этим, целесообразным представляется изучение такого теплофизического свойства как тепловое расширение при указанных температурах и, в том числе, влияние на него полиморфных превращений [6].

Количественной характеристикой термической деформации (теплового расширения) является коэффициент термического расширения (относительное приращение величины параметра *а* при повышении температуры Т на один градус) [7]:

*a* (K-1) = (1/*a*)(d*a*/dT)

В связи с тем, что в результате полиморфных превращений апатитов наблюдается изменение симметрии их элементарных ячеек, наиболее оптимальным параметром сравнения высокотемпературного поведения исследуемых фаз является так называемый объемный коэффициент теплового расширения как интегральная величина, отражающая термические деформации элементарной ячейки в целом.

Основной экспериментальный метод проведенных исследований – метод высокотемпературной рентгеновской порошковой дифрактометрии. Эксперименты проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu (излучение CuKα, геометрия θ-2θ) в интервале углов 2θ 10-60º с шагом сканирования 0,02º, оборудованном нагревающей приставкой HA-1001 Shimadzu (скорость нагрева 10 К/мин, шаг нагрева 100 К). По полученным дифракционным картинам методом аналитического индицирования определяли параметры элементарных ячеек. Температурные зависимости линейных, угловых и объемных параметров аппроксимировали линейными и квадратичными функциями вида

*a* = piTi.

По коэффициентам pi c помощью программного комплекса DTC [8] были рассчитаны линейные, угловые и объемные коэффициенты теплового расширения 40 апатитов, для которых методом ДСК были обнаружены полиморфные превращения (эксперименты проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Labsys Setaram в аргоновой атмосфере с использованием платиновых тиглей; интервал температур 298-1673 К, скорость нагрева 10 К/мин). В Таблице 1 представлены уравнения температурных зависимостей объемных коэффициентов теплового расширения для 10 апатитов, претерпевающих полиморфные превращение по представленным выше схемам.

Таблица 1. Температурные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения различных полиморфных модификаций изученных апатитов

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Формула | *V* = *V*0 + *V*1T (·106 K-1) | | Температурный интервал (K) |
| *V*0 | *V*1 |
| гекс. (пр.гр. *P*63/*m*) → гекс. (пр.гр. *P*63) | | | |
| -Ca5(PO4)3Cl | 10.8 | 0.039 | 298-973 |
| -Ca5(PO4)3Cl | -139.8 | 0.154 | 1073-1173 |
| -Ca5(VO4)3Cl | 15.5 | 0.0184 | 298-773 |
| -Ca5(VO4)3Cl | 124.2 | -0.0873 | 873-1173 |
| -Ca5(CrO4)3F | 119.2 | -0.1288 | 298-673 |
| -Ca5(CrO4)3F | -194.8 | 0.2626 | 773-1173 |
| -Ca5(CrO4)3Cl | 23.8 | 0.0336 | 298-873 |
| -Ca5(CrO4)3Cl | 13.2 | - | 973-1073 |
| гекс. (пр.гр. *P*63/*m*) → монокл. (пр.гр. *P*21/*b*) | | | |
| -Sr5(CrO4)3Cl | 34.4 | 0.0478 | 298-673 |
| -Sr5(CrO4)3Cl | 10.4 | 0.0602 | 773-1173 |
| -Pb5(PO4)3F | 7.7 | 0.0722 | 298-1073 |
| -Pb5(PO4)3F | 165 | - | 1123-1173 |
| -Pb5(PO4)3Cl | 28.6 | 0.0345 | 298-1073 |
| -Pb5(PO4)3Cl | 87.2 | - | 1123-1173 |
| -Pb5(VO4)3Cl | 22.0 | 0.0584 | 298-973 |
| -Pb5(VO4)3Cl | 444.0 | - | 1073-1173 |
| -Na3Cd2(SO4)3Cl | 61.7 | 0.0167 | 298-473 |
| -Na3Cd2(SO4)3Cl | -54.7 | 0.2133 | 523-773 |
| гекс. (пр.гр. *P*63/*m*) → орторомб. (пр.гр. *Pna*21) | | | |
| -Na3Ca2(SO4)3F | 18.7 | 0.0863 | 298-873 |
| -Na3Ca2(SO4)3F | 97.3 | - | 923-973 |

Как видно, в результате полиморфного перехода наблюдается резкое увеличение скорости изменения объемного коэффициента теплового расширения, что особенно сильно заметно в случае понижения симметрии элементарной ячейки от гексагональной до моноклинной. Данный факт вероятно связан с тем, что моноклинные модификации апатитов характеризуются большим искажением структуры по сравнению с гексагональной [9], что и и обуславливает ее повышенную термочувствительность.

В связи с полученными данными, можно сказать, что при использовании представленных в таблице апатитов, необходимо учитывать температуру их полиморфного перехода при изготовлении материалов и их дальнейшей эксплуатации. Резкое изменение теплового расширения при нагреве материала выше данной температуры может привести к полному разрушению материала.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект No. 14-03-31234 мол\_а.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. M. Psasero, A.R. Kampf, C. Ferraris, I.V. Pekov, J. Rakovan, T.J. White. *Eur. J. Mineral*. **22** (2010) 163.
2. *Термические константы веществ*. Под. ред. В.П. Глушко. Изд-во АН СССР, М, 1968-1981.
3. Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Е.Н. Буланов. *Неорганические материалы.* **47** (2011) 215.
4. A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, E.N. Bulanov. *Materials Chemistry and Physics*. **132** (2012) 773.
5. А.В. Князев, Е.Н. Буланов, В.Ж. Корокин. *Неорганические материалы.* **50** (2014) 559.
6. E.N. Bulanov, A.V. Knyazev. Chapter in *Apatite: Synthesis, Structural Characterization and Biomedical Applications.*Nova Science Publishers, New York, 2014.
7. Р.С. Бубнова, С.К. Филатов. *Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов.* Наука, СПб, 2008.
8. Р.С. Бубнова, В.А. Фирсова, С.К. Филатов. *Физика и химия стекла.* **39** (2013) 347.
9. T. White, C. Ferraris, J. Kim, S. Madhavi. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **57** (2005) 307.