

УДК 542.464

Печковский В. В., Дзюба Е. Д., Салонец Г. И.,
Моссэ А. Л., Малашонок И. Е.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$

Термическая, химическая стабильность и другие свойства материалов зависят от состава продуктов и формирования определенных кристаллических фаз. С точки зрения получения термо- и гидролитически стабильных материалов представляет интерес изучение состава и свойств продуктов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$. В литературе не обнаружено данных по систематическим исследованиям силикофосфатов титана и натрия. Но имеется довольно значительное число публикаций для аналога титана — циркония, например [1—4], где рассмотрены вопросы синтеза и кристаллохимии двойных силикофосфатов натрия и циркония типа $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$).

Составы на основе $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ могут быть представлены как ряд соединений, конечными членами которого являются $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (при $x=0$) и $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ (при $x=3$) [2]. Сопоставление координат базисных атомов для $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ с соответствующими величинами для $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ указывает на изоструктурность этих соединений [5, 6].

Целью данной работы явилось исследование состава и некоторых свойств продуктов, образующихся при взаимодействии компонентов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$.

В качестве исходных реагентов использовали оксиды титана и кремния, дигидрофосфат аммония (для введения в шихту P_2O_5) и нитрат натрия. Шихты исследуемых образцов составляли в соответствии с расчетом, исходя из мольных соотношений реагентов для соединений типа $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ при целых значениях x от 0 до 3:

№ шихты	1	2	3	4
x	0	1	2	3
Предполагаемое соединение	$\text{NaTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Мольное отношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$	1,0:4,0:0:3,0	1,0:2,0:1,0:1,0	1,0:1,33:1,33:0,33	1,0:1,0:1,5:0

Взаимодействие компонентов шихты изучали в неподвижном слое в интервале температур 900—1400°С. Термообработку образцов проводили в фарфоровых тиглях в электрической печи на воздухе. Температуру поднимали автоматически со скоростью 4—5 град/мин, образцы охлаждали вместе с печью. Шихты, приготовленные из тщательно смешанных исходных реагентов, предварительно прогревали в течение 4 ч при 400°С до полного исчезновения жидкой фазы, появляющейся в результате разложения $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Затем образцы нагревали до заданной температуры без выдержки при максимальном ее значении.

Кристаллические фазы в системе идентифицировали, используя данные рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

Экспериментальное исследование взаимодействий в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ показало, что состав продуктов зависит от соотношения компонентов в шихте. Так, при нагревании шихты 1 до 900°С, по данным рентгенофазового анализа (рис. 1, кривая 1), в составе образца появляется промежуточное соединение — дифосфат титана [7]. Кроме TiP_2O_7 в продукте термообработки присутствуют $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и непро-

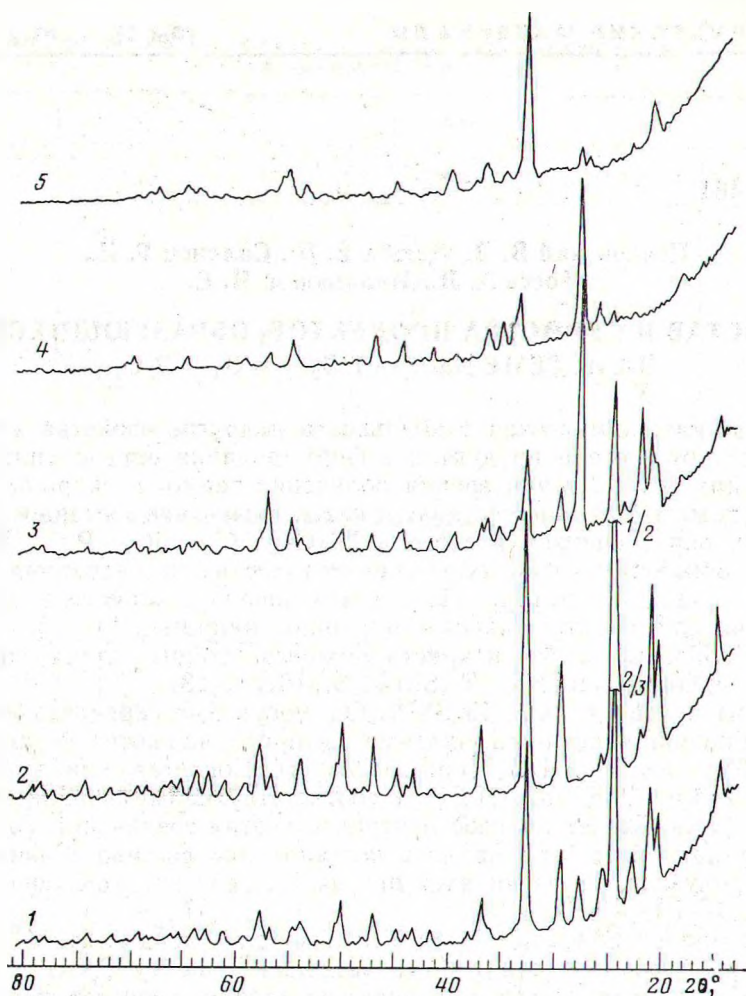


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ в зависимости от содержания компонентов и температуры термообработки (1, 2 — шихта 1, прогретая при 900 и 1300°С соответственно; 3, 4 — шихты 2, 3 соответственно, прогретые при 1300°С; 5 — шихта 4, прогретая при 900°С)

реагировавший TiO_2 . Исходя из соотношения реагентов в шихте 1 и наличия кристаллических фаз в полученном образце, оставшееся количество натрия и фосфора относят к метафосфату натрия (NaPO_3), который, вероятно, находится в аморфном состоянии.

При анализе ИК спектра поглощения указанного образца (рис. 2, кривая 1) обнаружена полоса в области частот $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$, которая может быть обусловлена валентными колебаниями группы PO_2 метафосфатных анионов. Кроме того, в ИК спектре присутствуют полоса поглощения малой интенсивности при 735 см^{-1} и плечо при $\sim 954 \text{ см}^{-1}$, которые характерны для колебаний связей PO_4 (ν_s и ν_{as}) в конденсированных фосфатах [8].

С повышением температуры обработки шихты 1 интенсивность пиков на дифрактограммах, относящихся к TiO_2 и TiP_2O_7 , уменьшается, и на рентгенограмме образца, прогретого при 1300°С (рис. 1, кривая 2), присутствуют только рефлексы, соответствующие соединению $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Данные ИК спектроскопии (рис. 2, кривая 2) подтверждают результаты рентгенофазового анализа: в ИК спектре исчезают полосы поглощения, принадлежащие пиро- и метафосфатным ионам, и остаются только полосы, характерные для PO_4^{3-} -иона. Конечным продуктом термообработ-

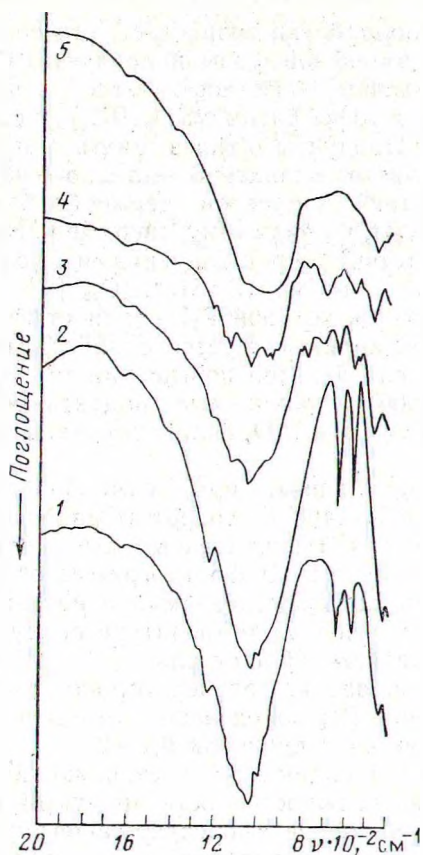


Рис. 2

Рис. 2. ИК спектры поглощения продуктов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, в зависимости от соотношения компонентов и температуры термообработки (1, 2 — шихта 1, прогретая при 900 и 1300° С соответственно; 3, 4, 5 — шихты 2, 3 и 4 соответственно, прогретые при 1300° С)

Рис. 3. Изменение гидролитической стабильности образцов, полученных при 1400° С, в зависимости от содержания P_2O_5 (1 — образцы на основе ортофосфорной кислоты, 2 — на основе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

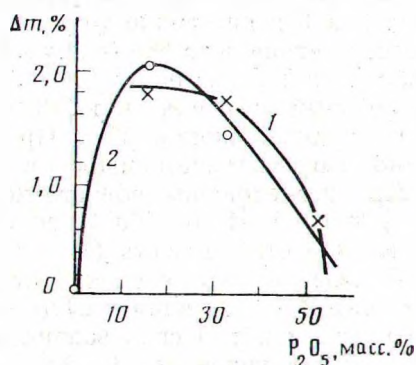


Рис. 3

ки шихты 1 при 1400° С является плотный однородный спек белого цвета, который представляет собой однофазное кристаллическое соединение $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Частичная замена P_2O_5 на диоксид кремния (шихты 2 и 3) приводит к изменению состава продуктов: наряду с TiO_2 и $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ рентгенофазовым анализом и методом ИК спектроскопии обнаруживается фаза силикофосфатного состава, которая представляет собой твердый раствор замещения. Присутствует она в продуктах термообработки шихты 2 в интервале температур 900—1400° С (рис. 1, кривая 3) и характеризуется на рентгенограммах пиками с $d=0,542$; 0,4908; 0,3690; 0,3607; 0,3445; 0,3398; 0,3066; 0,2699; 0,2660; 0,2659; 0,1932 и 0,1335 нм. Исследование условий образования силикофосфатной фазы показало, что по составу она близка к соединению $\text{Na}_3\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, а соединение $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$, на которое рассчитана шихта 2, в исследуемых условиях не образуется.

Продукты нагревания в интервале температур 900—1100° С шихты 3, в которой мольное отношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1,0:1,33:1,33:0,33$, т. е. содержание диоксида кремния выше по сравнению с шихтой 2, имеют качественный состав по кристаллическим продуктам, идентичный с составом образцов, полученных при обжиге шихты 2. В количественном отношении, судя по изменению интенсивностей пиков на дифрактограммах, содержание $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ с повышением температуры уменьшается и на дифрактограммах образцов, нагретых выше 1100° С, регистрируются только фаза силикофосфатного состава и TiO_2 (рис. 1, кривая 4).

Результаты ИК спектроскопии показали, что кристалличность соединений шихты 2 с повышением температуры от 900 до 1400° С несколько увеличивается, в то время как для образцов шихты 3 диффузность спек-

ров с повышением температуры термообработки возрастает, что свидетельствует об изменении количества аморфной фазы в продукте, т. е. наблюдается промежуточное положение силикофосфатной фазы $\text{Na}_3\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ между кристаллическим ортофосфатом $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и стеклообразным силикатом $\text{Na}_4\text{Ti}_2(\text{SiO}_4)_3$. Продукты обжига шихты 2 представляют собой плотный спек серого цвета, а шихты 3 — стекло с неоднородностями. Обнаруженные в составе продуктов термообработки шихт 2 и 3 фосфаты и силикаты образуют, по-видимому, твердые растворы замещения, что находится в соответствии с представлениями о непрерывном ряде твердых растворов замещения $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [1].

В результате термообработки шихты, в которой P_2O_5 полностью заменен на SiO_2 (шихта 4), при 900°C кристаллизуется силикотитанат натрия состава $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ (рис. 1, кривая 5). При повышении температуры нагревания шихты 4 до $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ получаемые продукты рентгеноаморфны. Установлено, что в присутствии P_2O_5 силикотитанаты натрия в образцах не кристаллизуются.

Следует отметить, что образцы, полученные при термообработке шихт 2 и 3 в интервале температур $900\text{--}1400^\circ\text{C}$, содержат свободный диоксид титана, в то время как в продуктах обжига шихты 4 выше 900°C свободного TiO_2 не обнаруживается. Только на дифрактограмме образца, который нагревали при 900°C , присутствуют пики малой интенсивности, принадлежащие TiO_2 . При более высокой температуре продукты полностью рентгеноаморфны и представляют собой стекла.

При исследовании водостойкости образцов, полученных при нагревании шихт 1—4 до 1400°C , по методике [9] определено, что их гидролитическая стабильность (Δm) изменяется в пределах $0,1\text{--}2\%$.

Изменение соотношения фосфатной и силикатной составляющих в образцах 2 и 3 не влияет существенно на водостойкость продуктов обжига этих шихт. Использование в качестве фосфорсодержащего реагента однозамещенного фосфата аммония или ортофосфорной кислоты приводит к следующим результатам: для образцов на основе H_3PO_4 водостойкость составляет $1,73\text{--}1,80\%$ (рис. 3, кривая 1), а на основе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — изменяется от $1,41$ до $2,02\%$ соответственно для шихт 2 и 3 (рис. 3, кривая 2). Небольшое отличие в гидролитической стабильности образцов в зависимости от выбора исходного фосфорсодержащего реагента объясняется, очевидно, различным соотношением кристаллических фаз в составе продуктов обжига шихт 2 и 3. Применение H_3PO_4 или $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в качестве исходного реагента не влияет на стабильность образцов фосфатного состава (шихта 1), и водостойкость в обоих случаях составляет $0,68\%$.

Продукты термообработки силикатной шихты 4 обладают высокой гидролитической устойчивостью, но при этом их термостойкость ниже термостойкости образцов силикофосфатной серии. При повторной термообработке продуктов обжига шихты 4 температура начала деформации равна 680°C , что значительно ниже таковой для силикофосфатных образцов (температура начала деформации 890°C).

ВЫВОДЫ

Состав продуктов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{O}\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ при нагревании в интервале температур $900\text{--}1400^\circ\text{C}$, зависит от соотношения компонентов в шихте и температуры ее обработки. Оптимальной гидролитической и термической устойчивостью обладают образцы силикофосфатных составов.

Литература

1. Hong H. J.-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ //Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 2. P. 173—182.
2. Clearfield A., Jerus P., Cotman R. N. Hydrothermal and solid state synthesis of sodium zirconium silicophosphates//Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 301—304.

3. *Boilot J. P., Collin G., Comes R.* Stoichiometry and phase transitions in nasicon type compounds//Solid State Ionics. 1983. V. 9—10. № 2. P. 829—833.
4. *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. Amer. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 5. P. 78—80.
5. *Hagman L.-O., Kierkegaard P.* The crystal structure of $\text{NaMe}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ //Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 6. P. 1822—1833.
6. *Иванов Ю. А., Белоконева Е. Л., Егоров Ю. К. и др.* Кристаллическая структура $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ //Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 5. С. 1122—1125.
7. International centre for diffraction data. Swarthmore, 1949—1977.
8. *Мельникова Р. Я., Печковский В. В., Дзюба Е. Д., Малашонок И. Е.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. М.: Наука, 1985. 240 с.
9. Стекло неорганическое и стекло-кристаллические материалы. Методы определения водостойкости при 98°C . М.: Изд-во стандартов, 1983.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23.IV.1987