

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ:
ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 544(015.3, 344.2, 344.015, .228), 661.635

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ
В СИСТЕМЕ $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$

© 2024 г. М. О. Еникеева^{a, b, *}, О. В. Проскурина^{a, b}, В. В. Гусаров^a

^aФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,

ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194064 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),

Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: odin2tri45678@gmail.com

Поступила в редакцию 20.09.2023 г.

После доработки 19.10.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

Исследовано фазообразование в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$ в гидротермальных условиях при $T \sim 230^\circ\text{C}$ и после термообработки на воздухе в интервале температур 1000–1400°C. Построена диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$. Рассчитаны области метастабильного би- и спиноподального распада фазы со структурой монацита с критической точкой $T_{\text{кр}} = 931^\circ\text{C}$. Экспериментально определенная температура эвтектики $1850 \pm 35^\circ\text{C}$ хорошо согласуется с расчетным значением $T_{\text{эвт}} = 1820^\circ\text{C}$. Максимальная растворимость YPO_4 в LaPO_4 при эвтектической температуре, полученная по результатам термодинамической оптимизации фазовой диаграммы, составляет 50.5 мол. %.

Ключевые слова: монацит, ксенотим, гидротермальный синтез, фазовые равновесия, фазовая диаграмма, спиноподальный распад

DOI: 10.31857/S0044457X24030161 EDN: YDKJVI

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ, RE) ортофосфаты REPO_4 представляют значительный интерес в связи с их уникальными физико-химическими свойствами: высокой температурой плавления по сравнению с другими оксидными соединениями ($T_m \sim 1900\text{--}2300^\circ\text{C}$) [1–4], низкой теплопроводностью [5–7], способностью к изоморфному замещению актиноидов [8, 9], устойчивостью к радиационным повреждениям [10–14], небольшой растворимостью в водных и агрессивных средах [15–18].

В работах [10, 11, 13, 19–21] керамика на основе REPO_4 рассматривается в качестве перспективного материала для иммобилизации радиоактивных отходов. Установлено, что для ортофосфатов “легкой” (L) подгруппы РЗЭ (LREPO_4 , $\text{LRE} = \text{La} \rightarrow \text{Gd}$) характерна кристаллизация в структуре монацита с КЧ = 9 [22–25]. Для ортофосфатов РЗЭ, содержащих “тяжелые” (H) катионы (HREPO_4 , $\text{HRE} = \text{Tb} \rightarrow \text{Lu}$, Y, Sc), свойственно образование структуры ксенотима (изоструктурна циркону) с КЧ = 8 [23, 26, 27]. В структуре ксенотима способны кристаллизоваться ионы RE^{3+} относительно небольшого размера, что ограничивает образование твердых растворов с более крупными ионами LRE^{3+} [23, 28]. Вместе с тем

существует ряд ортофосфатов РЗЭ (GdPO_4 , TbPO_4 , DyPO_4), кристаллизующихся в зависимости от условий синтеза в различных кристаллических структурах: монацита, ксенотима, рабдофана или черчита [24, 29, 30].

Исследования фазовых отношений в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ проводили как в низкотемпературной области, так и с использованием высокотемпературных методов [21, 31–33]. Низкотемпературный синтез ортофосфатов РЗЭ осуществляли с помощью различных методов “мягкой” химии (осаждение, золь-гель, гидротермальный синтез), в результате которых образуются гидратированные фазы рабдофана ($\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \leq n \leq 0.8$) или черчита ($\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [30, 31, 34–40], но возможна кристаллизация и безводных структур монацита или ксенотима [6, 16, 41–43]. Сложности изучения низкотемпературной области существования фаз на основе $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ определяются зависимостью формирования тех или иных фаз в системе от условий синтеза, а также неопределенностью в содержании структурно связанной воды в элементарной ячейке гидратированных соединений, которая может приводить к их стабилизации [44].

В работах [21, 45] исследовали процессы фазообразования в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$ при

температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$. В работе [45] экспериментально установлено наличие твердого раствора на основе фазы со структурой монацита и крайне малая растворимость La^{3+} в структуре ксенотима на основе YPO_4 . Позднее в работе [46] были дополнены экспериментальные данные о пределах смесимости компонентов в твердой фазе в области температур $1000\text{--}1600^\circ\text{C}$ и рассчитаны термодинамические параметры фаз с использованием регулярной модели твердых растворов. Несмотря на наличие перечисленных выше работ по анализу фазовых состояний в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$, к настоящему времени отсутствует термодинамически согласованная информация о фазовых равновесиях в данной системе в широком диапазоне температур. Вместе с тем такая информация представляет значительный прикладной интерес, так как позволяет предсказывать поведение материалов, в которых температурные условия синтеза могут существенно отличаться от температурного диапазона их применения.

В связи с этим цель настоящей работы заключается в определении влияния условий низкотемпературного синтеза и высокотемпературной обработки на фазовые превращения в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$, построении термодинамически оптимизированной фазовой диаграммы системы $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$, описывающей ее состояние в широком диапазоне температур, а также в прогнозировании возможных метастабильных состояний в данной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза нанопорошков состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ использовали растворы солей шестиводного нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), шестиводного нитрата иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и монозамещенного фосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (х. ч.).

На первом этапе проводили осаждение, добавляя к раствору нитратов РЗЭ раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при постоянном перемешивании при $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Полученную суспензию белого цвета с pH 1 перемешивали в течение 15 мин. Далее образцы промывали дистиллированной водой до pH 7, осаждали центрифугированием (10 000 об/мин), сушили при $T = 75^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и измельчали в агатовой ступке.

Полученные порошки прессовали под давлением ~ 0.1 МПа. Термическую обработку образцов проводили в следующем режиме: нагрев со скоростью 3.5 град/мин в атмосфере воздуха до температуры отжига (при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 7 сут, при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 5 сут или при $T = 1400^\circ\text{C}$

в течение 2 сут), после чего образцы охлаждали в печи до комнатной температуры.

Для синтеза в низкотемпературной области полученную методом осаждения суспензию помещали в тefлоновый реактор лабораторного автоклава (коэффициент заполнения 0.7) и гидротермально обрабатывали при $T = 230^\circ\text{C}$ с продолжительностью изотермической выдержки 28 сут. Образцы промывали дистиллированной водой до pH 7, осаждали центрифугированием (10 000 об/мин), сушили при $T = 75^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и измельчали в агатовой ступке.

Микрофотографии образцов получали в режиме фазового контраста при помощи растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH (Tescan, Чехия). Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием приставки к растровому электронному микроскопу Oxford Instruments INCA x-act (Великобритания). Из-за перекрывания профилей пиков энергетических линий L_α -серии иттрия (1.922 кэВ) и K_α -серии фосфора (2.013 кэВ) анализ состава проводили в диапазоне до 20 кэВ по пяти разным областям, усредняя полученные значения.

Рентгенодифракционное исследование образцов осуществляли по порошковым дифрактограммам, полученным на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (CuK_α -излучение) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом 0.01° и скоростью сканирования 0.2 и 0.8 град/мин. Фазовый анализ образцов проводили с использованием базы данных ICSD PDF-2 и открытой базы данных CSD. Полнопрофильный фазовый анализ выполняли с помощью программы SmartLab Studio IV (Rigaku Corporation, Япония).

Для определения температуры солидуса (T_{solid}) применяли визуально-политермический анализ (ВПА) с использованием высокотемпературного микроскопа конструкции Н.А. Торопова [47]. Появление первых капель расплава фиксировали высокоскоростной видеокамерой. Максимальная погрешность измерения данным методом не превышает 30°C [48, 49]. Применение ВПА с держателем образца из иридия обеспечивает практически полное отсутствие его взаимодействия с исследуемыми образцами. Измерения проводили в атмосфере воздуха в диапазоне температур $1000\text{--}2000^\circ\text{C}$ для образцов после их термической обработки при 1400°C .

Параметры термодинамической модели твердой фазы переменного состава определяли на основе комплекса экспериментальных данных, полученных в настоящей работе и взятых из литературных источников [21, 45, 46] (табл. 1). Поскольку растворимость

Таблица 1. Экспериментальные данные по пределам растворимости YPO_4 в фазе со структурой монацита и $LaPO_4$ в фазе со структурой ксенотима

№ образца	$T, ^\circ C$	$\tau, ч$	Содержание YPO_4 в фазе со структурой монацита, мол. д.	Содержание $LaPO_4$ в фазе со структурой ксенотима, мол. д.	Источник
1	230	672	0.03	Отсутствует	Наст. работа
2	1000	100	0.12	<0.01	[21]
3	1000	168	0.13	Отсутствует	Наст. работа
4	1200	40	~0.23 / 0.23	<0.01 / ~0.006	[45, 46]
5	1200	120	0.16	Отсутствует	Наст. работа
6	1400	1	0.29	~0.02	[21]
7	1400	48	0.31	Отсутствует	Наст. работа
8	1500	40, 275	~0.38 / 0.37	<0.01 / ~0.012	[45, 46]
9	1590	330	>40 / 0.41	<0.01 / ~0.014	[45, 46]
10	1600	8	0.42	Данных нет	[21]

Примечание. T – температура изотермической выдержки, τ – продолжительность изотермической выдержки.

$LaPO_4$ в фазе на основе YPO_4 крайне мала, при расчетах ее значением $(1 - x_j^{Xen})$ пренебрегали.

Решение обратной задачи термодинамики фазовых равновесий проверяли на устойчивость параметров термодинамической модели к ошибкам в определении экспериментальных данных о пределах взаимной растворимости компонентов методом, описанным в работах [50, 51]. Для более устойчивого решения обратной задачи термодинамики фазовых равновесий первоначально была выбрана модель регулярного раствора на основе фазы состава $La_{1-x}Y_xPO_4$ со структурой монацита, содержащая минимально возможное число неизвестных параметров:

$$G_{m(x,T)}^{Mon} = G_{m,0}^{Mon} \cdot (1 - x) + G_{m,1}^{Mon} \cdot x + x \cdot (1 - x) \cdot Q^{Mon} - T \cdot S^{id}, \quad (1)$$

где $G_{m(x,T)}^{Mon}$ – мольная энергия Гиббса фазы переменного состава на основе $La_{1-x}Y_xPO_4$ со структурой монацита, $G_{m,0}^{Mon}$ – мольная энергия Гиббса чистого компонента $LaPO_4$ в фазе со структурой монацита, $G_{m,1}^{Mon}$ – мольная энергия Гиббса чистого компонента YPO_4 , гипотетически имеющего структуру монацита, Q^{Mon} – параметр регулярной модели фазы со структурой монацита, S^{id} – мольная энтропия идеального раствора, x – мольная доля компонента YPO_4 , T – температура, К.

В связи с пренебрежимо малой растворимостью $LaPO_4$ в фазе на основе YPO_4 со структурой ксенотима уравнение химического равновесия между твердыми фазами будет иметь вид:

$$\bar{G}_{m,1}^{Mon}(x, T) = \bar{G}_{m,1}^{Xen}(T), \quad (2)$$

где $\bar{G}_{m,1}^{Mon}$ и $\bar{G}_{m,1}^{Xen}$ – парциальные мольные энергии Гиббса YPO_4 в фазе на основе монацита и ксенотима соответственно.

Сопоставляя соотношения (1) и (2), по экспериментальным данным о значениях T, x^{Mon} (табл. 1) определяли параметры термодинамической модели Q^{Mon} , $\Delta G_{m,1}^{Xen \rightarrow Mon} = G_{m,1}^{Mon} - G_{m,1}^{Xen}$. После нахождения этих параметров регулярная модель твердых растворов в фазе монацита трансформировалась в субрегулярную с учетом выводов теории изоморфной смесимости [52] и в приближении параболической зависимости энтальпии смешения от концентрации компонентов [53, 54]. Значения ионных радиусов La^{3+} , Y^{3+} , O^{2-} в соответствующем координационном окружении были взяты из [55].

Определенные таким образом термодинамические модели твердых фаз использовали для построения термодинамически оптимизированной [56] диаграммы фазовых равновесий в твердофазной области.

Следует отметить, что предложенный подход к решению обратной задачи термодинамики фазовых равновесий позволил получить физически более обоснованную термодинамическую модель твердого раствора $La_{1-x}Y_xPO_4$ со структурой монацита по сравнению с чисто эмпирической моделью регулярных растворов без увеличения числа определяемых параметров.

Кроме построения термодинамически оптимизированной равновесной кривой распада твердого раствора в системе $LaPO_4$ – YPO_4 , на основании термодинамической модели фазы переменного состава $La_{1-x}Y_xPO_4$ со структурой монацита рассчитаны кривые метастабильного би- и спиноподального расщепления этой фазы, т.е. в предположении, что фаза со структурой ксенотима не успевает сформироваться в данной системе. Такой расчет может представлять интерес для анализа фазообразования

в низкотемпературной области, в которой твердофазные процессы заторможены по кинетическим причинам.

Расчетные значения энтальпии и энтропии плавления индивидуальных компонентов LaPO_4 и YPO_4 определены по выражению, приведенному в [57], с использованием данных о значениях температуры плавления индивидуальных фаз: $T_m = 2050^\circ\text{C}$ для LaPO_4 и $T_m = 1950^\circ\text{C}$ для YPO_4 [1]. Линии равновесия между жидкой и твердой фазами рассчитаны с применением для жидкой фазы модели идеального раствора и термодинамической модели твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита, построенной по описанной выше процедуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным элементного анализа, мольное соотношение $RE : P$ близко к 1 : 1 во всех образцах, что отвечает стехиометрии ортофосфата РЗЭ. Экспериментально определенное мольное соотношение иттрия и лантана в образцах для удобства анализа результатов используется в дальнейшем при обозначении образцов в виде $Yn\% = n(Y)/(n(Y) + n(La)) \times 100\%$, где $n(Y)$ и $n(La)$ – мольные доли иттрия и лантана в образце, $n\%$ – выраженная в процентах мольная доля иттрия по отношению к сумме РЗЭ.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных методом осаждения, представлены на рис. 1. Образцы в диапазоне составов $Y0\%–Y73\%$ кристаллизуются в структуре рабдофана с пр. гр. $C2$ [35, 38]. Дальнейшее увеличение доли иттрия в системе приводит к уменьшению доли кристаллической фазы со структурой рабдофана и увеличению содержания в ней рентгеноаморфной фазы (образец $Y81\%$). На дифрактограммах образцов $Y90\%–Y100\%$ появляется рентгеноаморфное гало в области сильно уширенных рефлексов структуры ксенотима. Отметим, что в образце $Y90\%$ обнаруживаются также слабые рефлексы фазы со структурой черчита, появление которой, по-видимому, связано с небольшим повышением температуры во время синтеза. Повторный синтез образцов в области составов $Y85\%–Y90\%$ показал формирование в них кристаллических фаз со структурой черчита и рабдофана.

На рис. 2 приведены зависимости объема элементарной ячейки твердых растворов со структурой рабдофана и ксенотима, отнесенного к числу формульных единиц V/z , в зависимости от содержания иттрия в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$. Полученные данные об уменьшении параметров элементарной ячейки рабдофана при увеличении доли иттрия согласуются с правилом Ретгерса [58]. Для образца

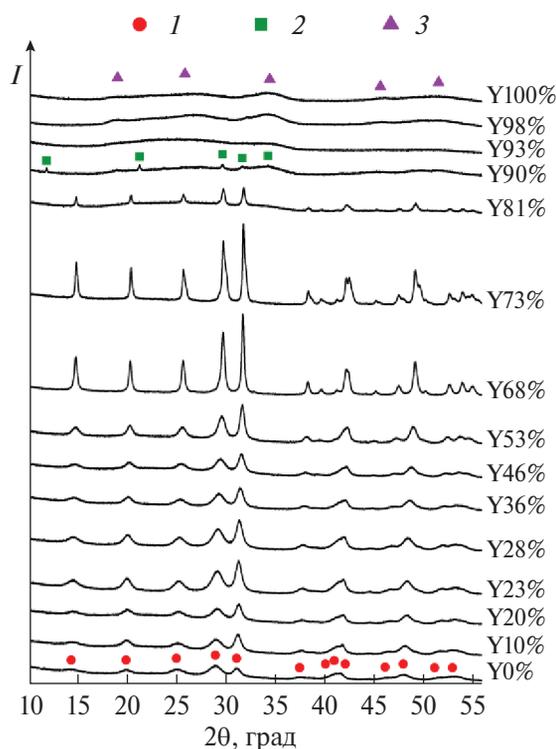


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных методом осаждения: 1, 2 и 3 – обозначения рефлексов со структурой рабдофана, черчита и ксенотима соответственно.

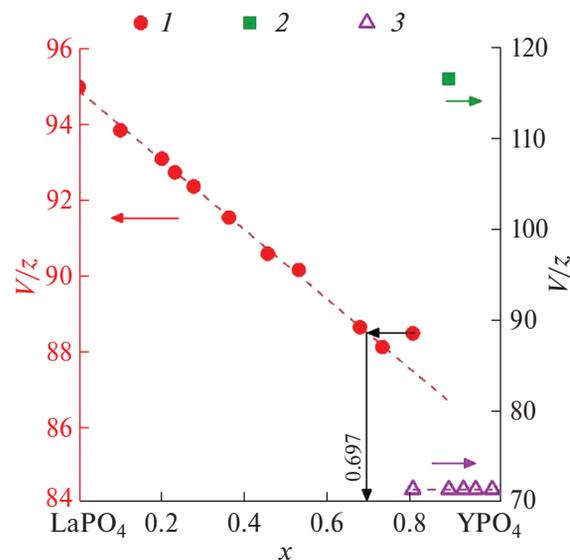


Рис. 2. Зависимость изменения объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице (V/z), в структурах рабдофана (1), черчита (2) и ксенотима (3) от содержания YPO_4 в системе.

$Y81\%$ полученные значения объема элементарной ячейки рабдофана выпадают из общей зависимости V/z от x . Заметно большие, чем можно было ожидать в соответствии с правилом Ретгерса, значения V/z для данного образца связаны, по-видимому, с появлением в нем фазы со структурой ксенотима, обо-

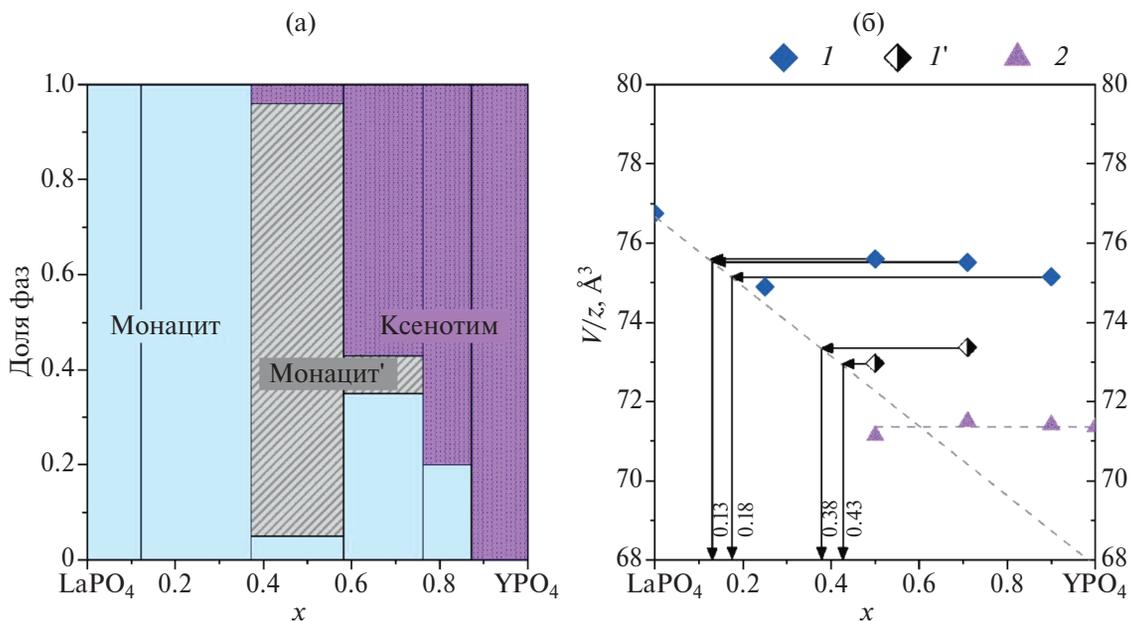


Рис. 3. Соотношение количества фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ после отжига при 1000°C в течение 7 сут в зависимости от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе (а) и зависимости объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице структуры (V/z), от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе для структур: 1, 1' – монацита, 2 – ксенотима (б).

гашенной YPO_4 , что приводит к уменьшению доли YPO_4 в фазе со структурой рабдофана. Значения параметра V/z фазы со структурой черчита в образце Y90% близки к значениям, характерным для индивидуального соединения $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [37]. По-видимому, фосфат лантана не растворяется в фазе со структурой черчита ($\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и существует в виде аморфной фазы.

После отжига образцов, полученных методом осаждения, при температурах 1000, 1200 и 1400°C , как можно заключить на основе данных рентгенофазового анализа, формируются фазы монацита и ксенотима (дифрактограммы показаны в приложении, рис. S1–S3). Данные о пределах растворимости YPO_4 в фазе монацита и LaPO_4 в фазе ксенотима приведены в табл. 1.

На рис. 3 приведены данные о соотношении фаз и изменении объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице (V/z), для фаз со структурой монацита и ксенотима после отжига при 1000°C в течение 7 сут. Термообработка образцов приводит к образованию твердого раствора на основе фазы монацита с долей YPO_4 до 25 мол. %. Для образцов Y50% и Y71%, содержащих после осаждения фазу со структурой рабдофана, наблюдается образование двух фаз со структурой монацита различного состава и фазы со структурой ксенотима на основе YPO_4 . Полученные данные отличаются от результатов работы [21], в которой наблюдалось формирование фазы со структурой монацита только

одного состава и фазы со структурой ксенотима. Содержание YPO_4 в фазе со структурой монацита, определенное по линейной зависимости V/z от x , согласующейся с правилом Ретгерса, составило ~15 и 40 мол. %. Для образца Y90% фиксируется фаза со структурой монацита только одного состава, что указывает на более близкое к равновесию состояние.

Соотношение фаз и изменение объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, фаз со структурой монацита и ксенотима после отжига при 1200°C в течение 5 сут приведены на рис. 4. В результате термообработки образцов Y78% и Y85% доля YPO_4 в твердом растворе со структурой монацита близка к 16 мол. %, а растворимость LaPO_4 в фазе со структурой ксенотима не наблюдается. Для образца с валовым составом Y50% доля фазы со структурой монацита уменьшается с 90 до 50% по сравнению с образцом того же состава, отожженным при 1000°C , вследствие перекристаллизации в фазы со структурами ксенотима и монацита, имеющего состав, более близкий к равновесному.

Анализ микроструктуры образцов Y50% и Y85% после отжига при 1200°C показал их расщепление на фазы (микрофотографии в режиме фазового контраста представлены на рис. S4a, S4б), соответствующие структурам монацита состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($x < 0.4$ м.д.) и ксенотима YPO_4 .

На рис. 5 показано соотношение фаз в образцах после отжига при 1400°C в течение 2 сут и изменение

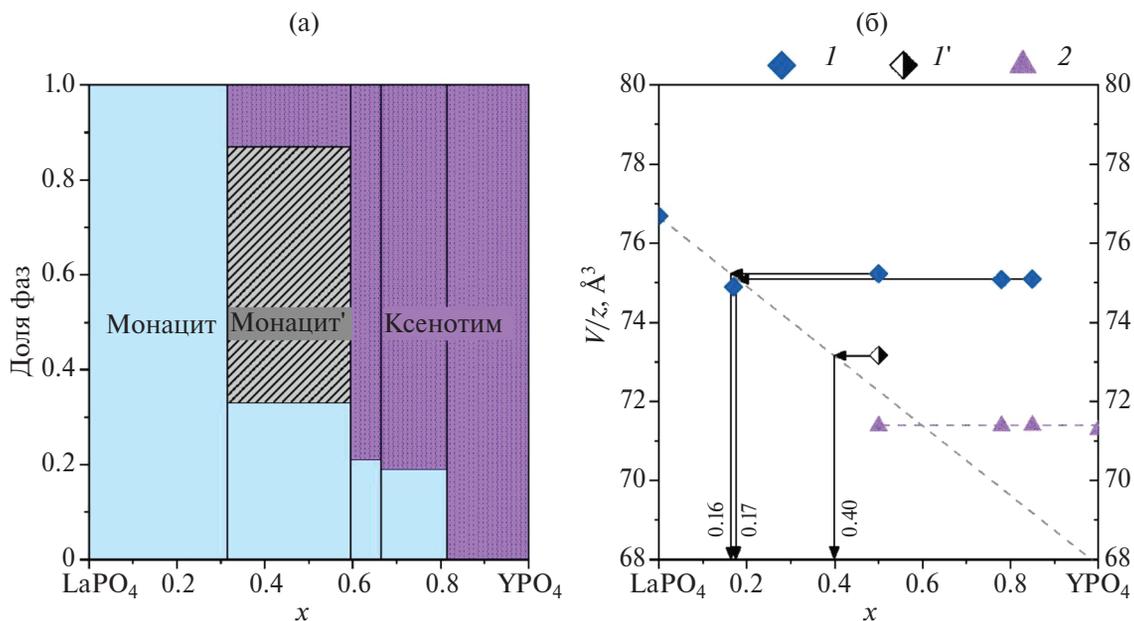


Рис. 4. Соотношение количества фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ после отжига при 1200°C в течение 5 сут в зависимости от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе (а) и зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице структуры (V/z), от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе для структур: 1, 1' – монацита, 2 – ксенотима (б).

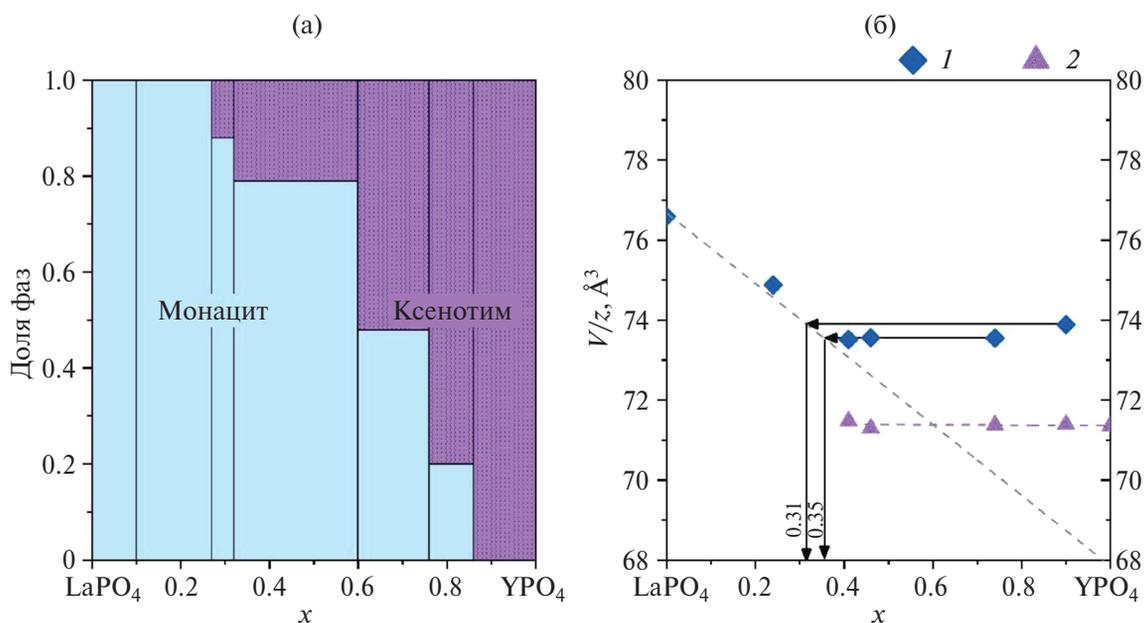


Рис. 5. Соотношение количества фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ после отжига при 1400°C в течение 2 сут в зависимости от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе (а) и зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице структуры (V/z), от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе для структур: 1 – монацита, 2 – ксенотима (б).

объема элементарной ячейки фаз со структурами монацита и ксенотима в зависимости от состава. Для образцов Y32%–Y90% получена двухфазная область с фазами со структурами монацита и ксенотима. Растворимость LaPO_4 в фазе со структурой ксенотима в пределах погрешности близка к нулю. Соотношение фаз во всей двухфазной области имеет

линейный характер, что отвечает характеру равновесного соотношения фаз в системе.

Синтез в гидротермальных условиях в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ подробно исследован в работе [59]. Соотношение количества фаз и объемы элементарных ячеек фаз со структурами монацита и

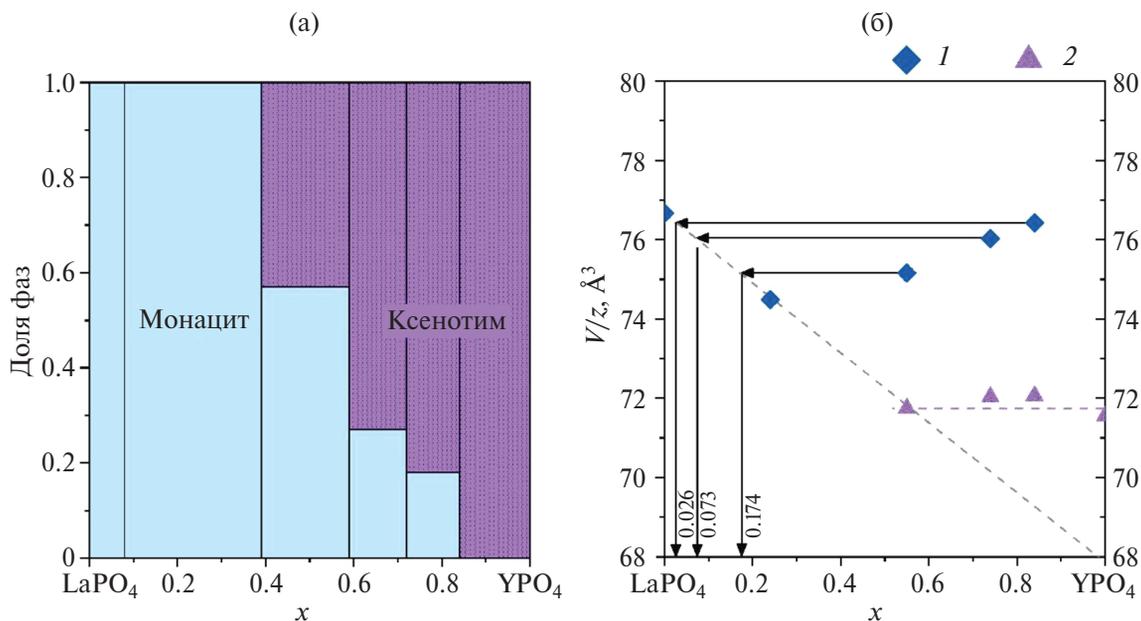


Рис. 6. Соотношение количества фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ после отжига при 230°C в течение 28 сут в зависимости от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе (а) и зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице структуры (V/z , Å^3), от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе для структур: 1 – монацита, 2 – ксенотима (б).

ксенотима для образцов, полученных в гидротермальных условиях при 230°C в течение 28 сут, приведены на рис. 6. В области невысоких температур формируется фаза со структурой ксенотима, близкая по составу к чистому YPO_4 , и фаза со структурой монацита с содержанием $\text{YPO}_4 \sim 3$ мол. %.

На основании данных об изотермических разрезах и соответствующих им равновесных составах (табл. 1) определены параметры термодинамической модели в приближении модели регулярных растворов для фазы переменного состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита. Параметры субрегулярной модели для этой фазы, определенные с учетом соотношений энергетической модели В.С. Урусова для энтальпии смешения [52] в варианте их полиномиального представления [53, 54], составляют $Q_1^{\text{Mon}} = 20.75 \pm 2.90$ кДж/моль и $Q_2^{\text{Mon}} = 18.55 \pm 1.78$ кДж/моль. Для мольной энергии Гиббса гипотетического превращения $\Delta G_{m,1}^{\text{Xen} \rightarrow \text{Mon}}$ получено значение 6.84 ± 0.64 кДж/моль.

С использованием выражений (1), (2) и полученных значений параметров термодинамических моделей сосуществующих фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ построена диаграмма фазовых равновесий и определено положение метастабильной бинодали и спинодали фазы со структурой монацита (рис. 7). Расчетные координаты эвтектической точки в системе соответствуют значениям $x_{\text{эвт}} = 0.560$ м.д. YPO_4 , $T_{\text{эвт}} = 1820^\circ\text{C}$. Критическая точка метастабильного

расплаивания фазы со структурой монацита, по данным термодинамического расчета, соответствует значениям $x_{\text{кр}} = 0.541$ м.д. YPO_4 , $T_{\text{кр}} = 931^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что сравнение рассчитанного значения температуры эвтектики ($T_{\text{эвт}} = 1820^\circ\text{C}$) с экспериментально полученным методом ВПА ($1850 \pm 35^\circ\text{C}$) показывает достаточно высокую степень их взаимного соответствия. Так как при параметризации термодинамических моделей экспериментальные данные о температуре эвтектики не использовались, вышеуказанный факт может служить подтверждением достаточно высокой точности расчетных данных о равновесии фаз в данной системе, по крайней мере в высокотемпературной области. Подтверждением приемлемости использования метода ВПА для определения температуры начала плавления является тот факт, что полученное данным методом значение температуры плавления LaPO_4 (2035°C) в пределах погрешности метода совпадает с литературными данными ($T_m = 2050^\circ\text{C}$) [1].

Показателем приемлемой точности расчетных значений пределов растворимости компонентов в низкотемпературной области является близость результатов расчета и экспериментальных данных о растворимости фосфата иттрия в фазе со структурой монацита в гидротермальных условиях при $T = 230^\circ\text{C}$ (рис. 7), которые также не были использованы для определения параметров термодинамических моделей сосуществующих фаз.

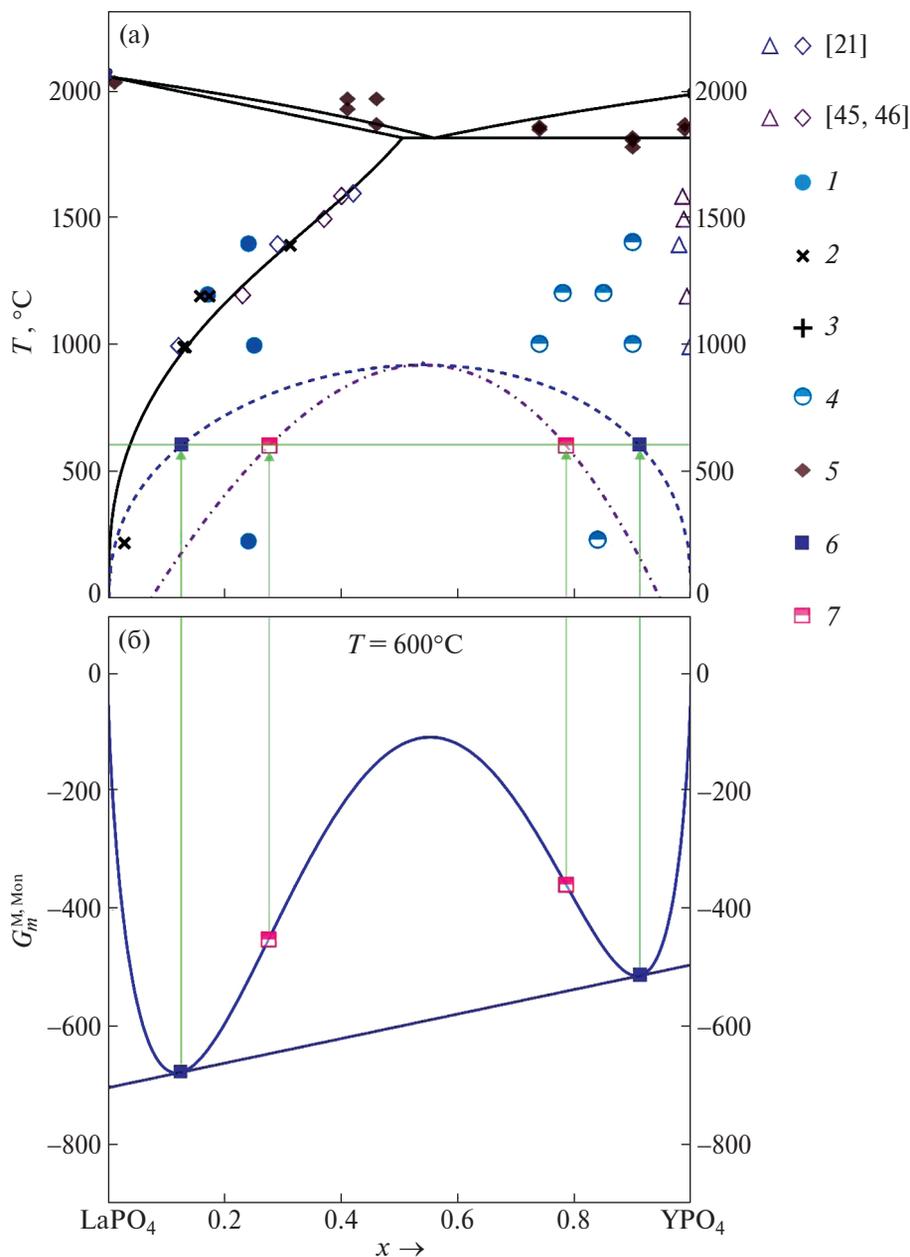


Рис. 7. (а) Диаграмма состояния системы $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$. Сплошная кривая – термодинамически оптимизированная диаграмма фазовых равновесий, пунктирная кривая – метастабильная бинадаль – гипотетическое расслаивание фазы со структурой монацита, точка-пунктирная кривая – спиновальный распад фазы со структурой монацита. Экспериментальные данные: 1 – однофазный состав со структурой монацита, 2 – равновесный состав на основе фазы со структурой монацита, 3 – равновесный состав со структурой ксенотима, 4 – валовый состав образцов в двухфазной области, 5 – температура начала плавления твердой фазы, определенная методом ВПА. Расчетные данные: 6 – точки метастабильной бинадали для фазы со структурой монацита при $T = 600^\circ\text{C}$, 7 – точки спиновального распада для фазы со структурой монацита при $T = 600^\circ\text{C}$. (б) Кривая мольной энергии Гиббса смешения фазы со структурой монацита с общей касательной к кривой: x – мол. д. YPO_4 , $G_m^{\text{M, Mon}}$ – мольная энергия смешения Гиббса фазы со структурой монацита (субрегулярная модель), Дж/моль.

Следует отметить, что завышенные по сравнению с расчетом экспериментальные значения температуры солидуса твердого раствора со структурой монацита могут быть связаны со сложностью фиксации начала плавления методом ВПА в условиях близости значений температур солидуса и ликвидуса и с вы-

сокой испаряемостью компонентов фосфатного расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы фазовые равновесия в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$. Построена

термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы $\text{LaPO}_4\text{—YPO}_4$ с использованием модели субрегулярных твердых растворов и проведен расчет метастабильной бинадали и спинодали фазы со структурой монацита. Показано, что система $\text{LaPO}_4\text{—YPO}_4$ является эвтектической с областью ограниченной растворимости YPO_4 в LaPO_4 и практически с отсутствующей растворимостью LaPO_4 в YPO_4 . По результатам термодинамической оптимизации фазовой диаграммы можно заключить, что координаты эвтектической точки близки к значениям $x_{\text{эвт}} = 0.560$ мол. д. YPO_4 , $T_{\text{эвт}} = 1820^\circ\text{C}$, максимальная растворимость YPO_4 в LaPO_4 при температуре эвтектики составляет 50.5 мол. %. Параметры субрегулярной модели для фазы со структурой монацита на основе $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ составляют $Q_1^{\text{Mon}} = 20.75 \pm 2.90$ кДж/моль и $Q_2^{\text{Mon}} = 18.55 \pm 1.78$ кДж/моль, значение мольной энергии Гиббса гипотетического превращения компонента YPO_4 в структуру монацита $\Delta G_{m,1}^{\text{Xen} \rightarrow \text{Mon}}$ составило 6.84 ± 0.64 кДж/моль. Расчетные значения равновесной растворимости компонентов при $T \sim 230^\circ\text{C}$ (в условиях гидротермальной обработки) пренебрежимо малы, что согласуется с экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеновская дифракция и сканирующая электронная микроскопия проведены с использованием оборудования и программного обеспечения Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ). Визуально-политермический анализ выполнен на оборудовании Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Авторы выражают благодарность А.А. Красилену и О.Ю. Синельщиковой за помощь в исследованиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00260).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

М.О. Еникеева — синтез и исследование образцов, обработка данных, проведение расчетов, визуализация данных, написание и подготовка оригинального текста.

О.В. Проскурина — написание и редактирование текста, курирование работы.

В.В. Гусаров — написание и редактирование текста, проведение расчетов, курирование работы, руководство проектом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondar I.A., Mezentseva L.P. // Prog. Cryst. Growth Charact. 1988. V. 16. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/0146-3535\(88\)90016-0](https://doi.org/10.1016/0146-3535(88)90016-0)
2. Hikichi Y., Nomura T. // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. № 10. P. C252.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1987.TB04890.X>
3. Барзаковский В.П., Курцева Н.Н., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Выпуск первый. Двойные системы. Л., 1969. 822 с.
4. Kropiwnicka J., Znamierowska T. // Polish. J. Chem. 1988. V. 62. № 2. P. 587.
5. Hikichi Y., Nomura T., Tanimura Y. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 12. P. 3594.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb04263.x>
6. Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Motaylo E.S. et al. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2021. V. 12. № 6. P. 799.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-6-799-807>
7. Sudre O., Cheung J., Marshall D. et al. // 2008. P. 367.
<https://doi.org/10.1002/9780470294703.CH44>
8. Dacheux N., Clavier N., Podor R. // Am. Mineral. 2013. V. 98. № 5–6. P. 833.
<https://doi.org/10.2138/am.2013.4307>
9. Hetherington C.J., Dumond G. // Am. Mineral. 2013. V. 98. № 5–6. P. 817.
<https://doi.org/10.2138/AM.2013.4454>
10. Schlenz H., Heuser J., Neumann A. et al. // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. № 3. P. 113.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1597>
11. Boatner L.A., Beall G.W., Abraham M.M. et al. // Advances in Nuclear Science & Technology ((ANST)). Springer, 1980. P. 289.
https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3839-0_35
12. Lessing P.A., Erickson A.W. // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. № 16. P. 3049.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00100-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00100-6)
13. Leys J.M., Ji Y., Klinkenberg M. et al. // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 10. P. 3434.
<https://doi.org/10.3390/ma15103434>
14. Mikhailova P., Burakov B., Eremin N. et al. // Sustain. 2021. V. 13. P. 1203.
<https://doi.org/10.3390/SU13031203>
15. Gysi A.P., Harlov D., Miron G.D. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 242. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/J.GCA.2018.08.038>
16. Van Hoozen C.J., Gysi A.P., Harlov D.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2020. V. 280. P. 302.
<https://doi.org/10.1016/J.GCA.2020.04.019>

17. Arinicheva Y., Gausse C., Neumeier S. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 509. P. 488.
<https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2018.07.009>
18. Qin D., Shelyug A., Szenknect S. et al. // Appl. Geochem. 2023. V. 148. P. 105504.
<https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2022.105504>
19. Arinicheva Y., Bukaemskiy A., Neumeier S. et al. // Prog. Nucl. Energy. 2014. V. 72. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.09.004>
20. Ma J., Teng Y., Huang Y. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 465. P. 550.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.046>
21. Mogilevsky P., Boakye E.E., Hay R.S. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 6. P. 1899.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01653.x>
22. Hirsch A., Kegler P., Alencar I. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 245. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.09.032>
23. Yunxiang Ni, Hughes J.M., Mariano A.N. // Am. Mineral. 1995. V. 80. № 1–2. P. 21.
<https://doi.org/10.2138/AM-1995-1-203>
24. Heuser J.M., Neumeier S., Peters L. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 273. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2019.02.028>
25. Clavier N., Podor R., Dacheux N. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
26. Milligan W.O., Mullica D.F., Beall G.W. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 60. P. 39.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91148-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91148-4)
27. Strzelecki A.C., Zhao X., Estevenon P. et al. // Am. Mineral. 2024. V. 109.
<https://doi.org/10.2138/am-2022-8632>
28. Ushakov S.V., Helean K.B., Navrotsky A. et al. // J. Mater. Res. 2001. V. 16. № 9. P. 2623.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0361>
29. Clavier N., Mesbah A., Szenknect S. et al. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. V. 205. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/J.SAA.2018.07.016>
30. Rafiuddin M.R., Guo S., Donato G. et al. // J. Solid State Chem. 2022. V. 312. P. 123261.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2022.123261>
31. Maslennikova T.P., Osipov A.V., Mezentseva L.P. et al. // Glass. Phys. Chem. 2010. V. 36. № 3. P. 351.
<https://doi.org/10.1134/S1087659610030120>
32. Ugolkov V.L., Mezentseva L.P., Osipov A.V. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 1. P. 28.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217010050>
33. Boakye E.E., Hay R.S., Mogilevsky P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 1. P. 17.
<https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2007.02005.X>
34. Boakye E.E., Mogilevsky P., Hay R.S. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 10. P. 2740.
<https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2005.00525.X>
35. Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Levin A.A. et al. // J. Solid State Chem. 2023. V. 319. P. 123829.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2022.123829>
36. Mezentseva L.P., Kruchinina I.Y., Osipov A.V. et al. // Glass. Phys. Chem. 2017. V. 43. № 1. P. 98.
<https://doi.org/10.1134/S1087659617010114>
37. Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Selevich A.F. // Phosphorus Res. Bull. 2013. V. 28. P. 45.
<https://doi.org/10.3363/PRB.28.45>
38. Mesbah A., Clavier N., Elkaim E. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 249. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2017.03.004>
39. Yasuo Hikichi, Toshitaka Ota, Tomotoshi Hattori et al. // Mineral. J. 1996. V. 183. P. 87.
40. Khorvat I., Bondar' I.A., Mezentseva L.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 1986. V. 31. № 9. P. 2250.
41. Pechkovskaya K.I., Nikiforova G.E., Kritskaya A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1785.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120123>
42. Ioku K., Okada T., Okano E. et al. // Phosphorus Res. Bull. 1995. V. 5. P. 71.
https://doi.org/10.3363/PRB1992.5.0_71
43. Gratz R., Heinrich W. // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. № 3. P. 579.
<https://doi.org/10.1127/EJM/10/3/0579>
44. Shelyug A., Mesbah A., Szenknect S. et al. // Front. Chem. 2018. V. 6. № DEC. P. 427386.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00604>
45. Emden B. V., Thornber M., Graham J. et al. // 45th Annual Denver X-ray Conference. Denver, Colorado, USA. 1996.
46. Mogilevsky P. // Phys. Chem. Miner. 2007. V. 34. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.1007/s00269-006-0139-1>
47. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И. и др. // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46.
48. Bechta S.V., Krushinov E.V., Almjashv V.I. et al. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 362. № 1. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2006.11.004>
49. Bechta S.V., Krushinov E.V., Almjashv V.I. et al. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 348. № 1–2. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2005.09.009>
50. Чебраков Ю.В., Гусаров В.В. // Изв. вузов. Физика. 1990. Т. 33. № 1. С. 126.
51. Чебраков Ю.В. Теория оценивания параметров в измерительных экспериментах. СПб.: СПбГУ, 1997. 300 с.
52. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
53. Гусаров В.В., Семин Е.Г., Суворов С.А. Термодинамика гетероалентных изоморфных смесей $\text{Ve}_{1-1.5x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me – 3d-элемент) // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 9. С. 1956.
54. Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В. Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. 140 с.

55. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751.
56. Saunders N. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / N. Saunders, A.P. Miodownik. Elsevier Science Ltd., 1998. 479 p.
57. Epstein L.F. // J. Nucl. Mater. 1967. V. 22. № 3. P. 340. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90052-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90052-9)
58. Retgers J.W. // Z. Phys. Chem. 1889. V. 3. P. 497. [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(84\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0146-3535(84)90002-9)
59. Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Gerasimov E.Yu. et al. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2023. V. 14. № 6. P. 660. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-6-660-671>

PHASE DIAGRAM AND METASTABLE PHASES IN THE $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ SYSTEM

M. O. Enikeeva^{a, b, *}, O. V. Proskurina^{a, b}, and V. V. Gusarov^a

^aIoffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

^bSt. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, 190013 Russia

*e-mail: odin2tri45678@gmail.com

Phase formation in the $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ system was studied under hydrothermal conditions at $T \approx 230^\circ\text{C}$ and after thermal treatment in the temperature range $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$. The phase equilibrium diagram was constructed for the $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ system. The regions of metastable binodal and spinodal phase transition monazite-structured with a critical point $T_{\text{cr}} = 931^\circ\text{C}$ have been calculated. The experimentally determined eutectic temperature of $1850 \pm 35^\circ\text{C}$ is in good agreement with the calculated value $T_{\text{e}} = 1820^\circ\text{C}$. The maximum solubility of YPO_4 in LaPO_4 at eutectic temperature obtained from the thermodynamic optimized phase diagram is 50.5 mol.%.

Keywords monazite, xenotime, hydrothermal synthesis, phase equilibria, phase diagram, spinodal decomposition