

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-29-35>

КОНТРОЛЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА С ИЗОГНУТЫМ ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ДЕТЕКТОРОМ

© Владимир Петрович Сиротинкин*, Олег Витальевич Баранов, Александр Юрьевич Федотов, Сергей Миронович Барinov

Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр. 49;

*e-mail: sir@imet.ac.ru

*Статья поступила 7 июня 2019 г. Поступила после доработки 20 января 2020 г.
Принята к публикации 23 января 2020 г.*

Представлены результаты исследования фазового состава перспективных фосфатов кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с помощью рентгеновского дифрактометра с изогнутым позиционно-чувствительным детектором методом наложения рентгенодифракционных спектров. С учетом образующихся в процессе синтеза примесных фаз приведены оптимальные экспериментальные условия (угловые положения рентгеновской трубки и детектора, размер щелей, время экспозиции). Отмечены конструктивные особенности дифрактометра, влияющие на профильные характеристики рентгеновских дифракционных пиков, а также определен состав для его калибровки (смесь ацетата натрия и оксида иттрия). Построенные по литературным данным теоретические рентгенодифракционные спектры для исследуемых образцов перспективных фосфатов кальция использовали для анализа их фазового состава. Установлено, что порошок высокотемпературной формы трикальцийфосфата значительно адсорбирует воду из окружающей среды. Кроме того, на рентгенодифракционных спектрах дикальцийфосфата дигидрата присутствует значительная текстура, а на спектре октакальцийфосфата пентагидрата — лишь один интенсивный пик на малых углах. Для всех образцов фиксировали значительные отклонения зарегистрированных угловых положений и относительной интенсивности дифракционных пиков от теоретических значений. Наиболее эффективным оказался метод графического сопоставления экспериментальных рентгенодифракционных спектров и предварительно зарегистрированных спектров эталонных фосфатов кальция и возможных примесных фаз (в этом случае необходимость калибровки прибора отсутствует). При его использовании общее время анализа одного образца составляло не более 10 мин.

Ключевые слова: рентгенодифракционное исследование; позиционно-чувствительный детектор; калибровка; перспективные фосфаты кальция; примесные фазы; фазовый состав.

CONTROL OF THE PHASE COMPOSITION OF ADVANCED CALCIUM PHOSPHATES USING AN X-RAY DIFFRACTOMETER WITH A CURVED POSITION-SENSITIVE DETECTOR

© Vladimir P. Sirotinkin*, Oleg V. Baranov, Alexandr Yu. Fedotov, Sergei M. Barinov

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, 49, Leninsky prosp., Moscow, 119334, Russia;

*e-mail: sir@imet.ac.ru

Received June 7, 2019. Revised January 20, 2020. Accepted January 23, 2020.

The results of studying the phase composition of advanced calcium phosphates $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ using an x-ray diffractometer with a curved position-sensitive detector are presented. Optimal experimental conditions (angular positions of the x-ray tube and detector, size of the slits, exposure time) were determined with allowance for possible formation of the impurity phases during synthesis. The construction features of diffractometers with a position-sensitive detector affecting the profile characteristics of x-ray diffraction peaks are considered. The composition for calibration of the diffractometer (a mixture of sodium acetate and yttrium oxide) was determined. Theoretical x-ray diffraction patterns for corresponding calcium phosphates are constructed on the basis of the literature data. These x-ray diffraction patterns were used to determine the phase

composition of the advanced calcium phosphates. The features of advanced calcium phosphates, which should be taken into account during the phase analysis, are indicated. The powder of high-temperature form of tricalcium phosphate strongly adsorbs water from the environment. A strong texture is observed on the x-ray diffraction spectra of dicalcium phosphate dihydrate. A rather specific x-ray diffraction pattern of octacalcium phosphate pentahydrate revealed the only one strong peak at small angles. In all cases, significant deviations are observed for the recorded angular positions and relative intensity of the diffraction peaks. The results of the study of experimentally obtained mixtures of calcium phosphate are presented. It is shown that the graphic comparison of experimental x-ray diffraction spectra and pre-recorded spectra of the reference calcium phosphates and possible impurity phases is the most effective method. In this case, there is no need for calibration. When using this method, the total time for analysis of one sample is no more than 10 min.

Keywords: x-ray diffraction study; position-sensitive detector; calibration; advanced calcium phosphates; impurity phases; phase composition.

Введение

В последние годы при диагностике материалов широкое применение находят рентгеновские дифрактометры с позиционно-чувствительными (или координатными) детекторами [1, 2]. По сравнению с традиционно используемыми для проведения фазового анализа приборами с сцинтилляционными детекторами они имеют ряд преимуществ. Прежде всего время, необходимое для регистрации дифракционных спектров, значительно сокращается, а интенсивность регистрируемых пиков повышается. Однако необходимо учитывать, что при работе по методу на отражение для каждого фиксированного положения рентгеновской трубки и детектора требуется калибровка прибора, которая увеличивает продолжительность анализа [3].

Цель работы — исследование фазового состава перспективных фосфатов кальция с по-

мощью рентгеновского дифрактометра с изогнутым позиционно-чувствительным детектором методом наложения рентгенодифракционных спектров, исключая временные затраты на калибровку.

Материалы, методы, оборудование

Использовали дифрактометр «Дифрей-401» с блоком детектирования на основе изогнутого координатного детектора (газовая смесь — ксенон-метан, радиус изгиба — 114 мм, угловой разворот — 55° , число каналов аналого-цифрового преобразователя — 4000) [4]. В приборе реализована рентгенооптическая схема на отражение, при которой рентгеновская трубка и блок детектирования в процессе регистрации рентгенодифракционного спектра зафиксированы в необходимых положениях и неподвижны (рис. 1). Для определения угловых положений дифракционных пиков предварительно проводили калибровку дифрактометра по стандартным образцам.

Контроль фазового состава продуктов синтеза предполагает использование базы рентгенометрических данных PDF (Powder Diffraction File) (для неорганических соединений — база дифракционных данных PDF2) [5]. Альтернатива базе PDF — сопоставление экспериментальных результатов с рассчитанными теоретически по литературным источникам данными. Такой подход имеет определенные преимущества, поскольку исключает необходимость пересчета из углов в межплоскостные расстояния. Кроме того, можно использовать любое излучение, в частности, излучение хрома (стандарты PDF, особенно ранние, получены на излучении меди). База данных содержит штрих-диаграммы соединений, а не их рентгенодифракционные спектры, что гораздо менее наглядно. Учитывая все это, использовали сопоставление экспериментальных данных с расчетными.

К перспективным фосфатам кальция относятся, прежде всего, те, которые находят применение в биомедицине. Исследовали следующие соединения: гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА);

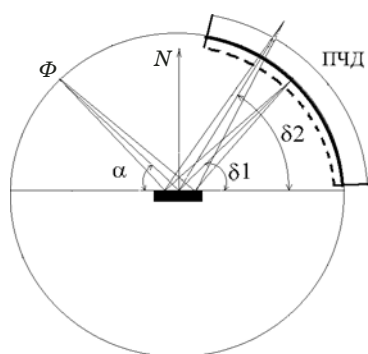


Рис. 1. Рентгенооптическая схема дифрактометра «Дифрей-401»: Φ — фокус рентгеновской трубки, расположенный на фокусирующей окружности; N — нормаль к поверхности образца; ПЧД — позиционно-чувствительный детектор; α — угол скольжения; δ_1, δ_2 — углы дифракции (пунктиром показано окно детектора с расположенным перед ним фильтром — ванадиевой фольгой, жирной линией — анод детектора)

Fig. 1. X-ray optics scheme of a Difr-401 diffractometer: Φ — the focus of the x-ray tube located on the focusing circle; N — normal to the sample surface; PSD — the position-sensitive detector; α — the incident angle; δ_1, δ_2 — diffraction angles (the dotted line shows the detector window with the filter (vanadium foil) located in front of it, the bold line — anode of the detector)

низко- и высокотемпературные формы трикальцийфосфата (витлокита) $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -ТКФ) и $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α -ТКФ); дикальцийфосфат дигидрат («брушит») $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДКФД); октакальцийфосфат пентагидрат $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОКФ).

Исследуемые образцы характеризуются большими элементарными ячейками и, как правило, низкой симметрией, поэтому их рентгенодифракционные спектры содержат достаточно много частично перекрывающихся дифракционных пиков, что существенно затрудняет фазовый анализ. Разделению перекрывающихся пиков способствует рентгеновское излучение с большой длиной волны, в частности, излучение хрома, поэтому на приборе установили рентгеновскую трубку с хромовым анодом. Кроме того, при использовании хрома дифракционные пики для ДКФД и ОКФ, попадающие в область малых углов, наиболее интенсивны. Для исключения $K\beta$ -излучения, сопутствующего $K\alpha$ -излучению, использовали ванадиевый фильтр, который помещали перед блоком детектирования (см. рис. 1).

Для калибровки дифрактометра применяли смесь ацетата натрия CH_3COONa (его часто используют при жидкофазном синтезе фосфатов кальция) и оксида иттрия Y_2O_3 (характеризуется наличием интенсивных неперекрывающихся дифракционных пиков) [8, 9]. Наилучшим оказалось соотношение 2:1 (по массе).

Теоретические рентгенодифракционные спектры рассчитывали с помощью программы Powder Cell [7]. Отметим, что программа позволяла моделировать спектры не только отдельных соединений, но и их смесей в заранее выбранном соотношении. Наиболее интенсивные дифракционные пики лежат в диапазоне $5 - 65^\circ$ по шкале 2θ .

Синтез фосфатов осуществляют методами осаждения из растворов, твердофазного или гидротермального синтезов [10]. При этом на протекание химических реакций влияет множество факторов, что приводит к появлению в продуктах синтеза побочных (примесных) фаз (табл. 1).

С помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Япония) установили, что анализируемые образцы однофазные. Углы скольжения и установки детектора подбирали таким образом, чтобы наиболее интенсивные пики приходились на середину шкалы. Регистрируемый за одну съемку угловой диапазон составлял немногим более 40° .

Для сравнения межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных пиков экспериментальных спектров и соответствующих данных для стандартов чаще всего применяют метод Ханавальта, при котором соединения отбирают

по трем наиболее интенсивным пикам [6]. Регистрировали три самых интенсивных дифракционных пика, отвечающих синтезируемой фазе. Во всех случаях, кроме ДКФД, было достаточно одной съемки. При этом время для получения экспериментальных данных (два угловых диапазона) составляло не более 10 мин.

Поскольку угол установки рентгеновской трубки был постоянен, рентгенооптическая схема дифрактометра соответствовала фокусирующей схеме Брэгга — Брентано только для одного угла скольжения α , равного углу дифракции $\delta 1$ (см. рис. 1). Неравенство углов α и $\delta 2$ приводит к смещению пиков, изменению их формы и относительной интенсивности.

Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены экспериментальные и теоретические спектры исследуемых фосфатов. Вертикальными линиями обозначены дифракционные пики, для которых проводили сравнение угловых положений с теоретически рассчитанными. Условия получения спектров: ГА, β - и α -ТКФ, ДКФД (см. рис. 2, *и, к*) — углы установки рентгеновской трубки и детектора — 20 и 25° , щель — $0,3$ мм, экспозиция — 300 с; ДКФД (см. рис. 2, *ж, з*) — углы установки рентгеновской трубки и детектора — 5 и 25° , щель — $0,3$ мм, экспозиция — 300 с; ОКФ — углы установки рентгеновской трубки и детектора — 5 и 20° , щель — $0,2$ мм, экспозиция — 600 с.

Видно, что относительные интенсивности дифракционных пиков ГА и β -ТКФ хорошо согласуются между собой, худшее совпадение наблюдается на краевых участках спектров. Вместе с тем угловые положения пиков (см. табл. 2) существенно отличаются от теоретических. Отметим, что в некоторых случаях вместо стехиометрического ГА может образовываться апатитная фаза с дефицитом по кальцию $\text{Ca}_{1-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) [22, 23], которая характеризуется очень широкими дифракционными пиками.

Таблица 1. Перспективные фосфаты кальция и наиболее часто встречающиеся примесные фазы [11 – 21]

Table 1. Advanced calcium phosphates and the most common impurity phases [11 – 21]

Соединение	Примесные фазы
ГА	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, CaO , CaCO_3
β -ТКФ	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
α -ТКФ	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
ДКФД	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4
ОКФ	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

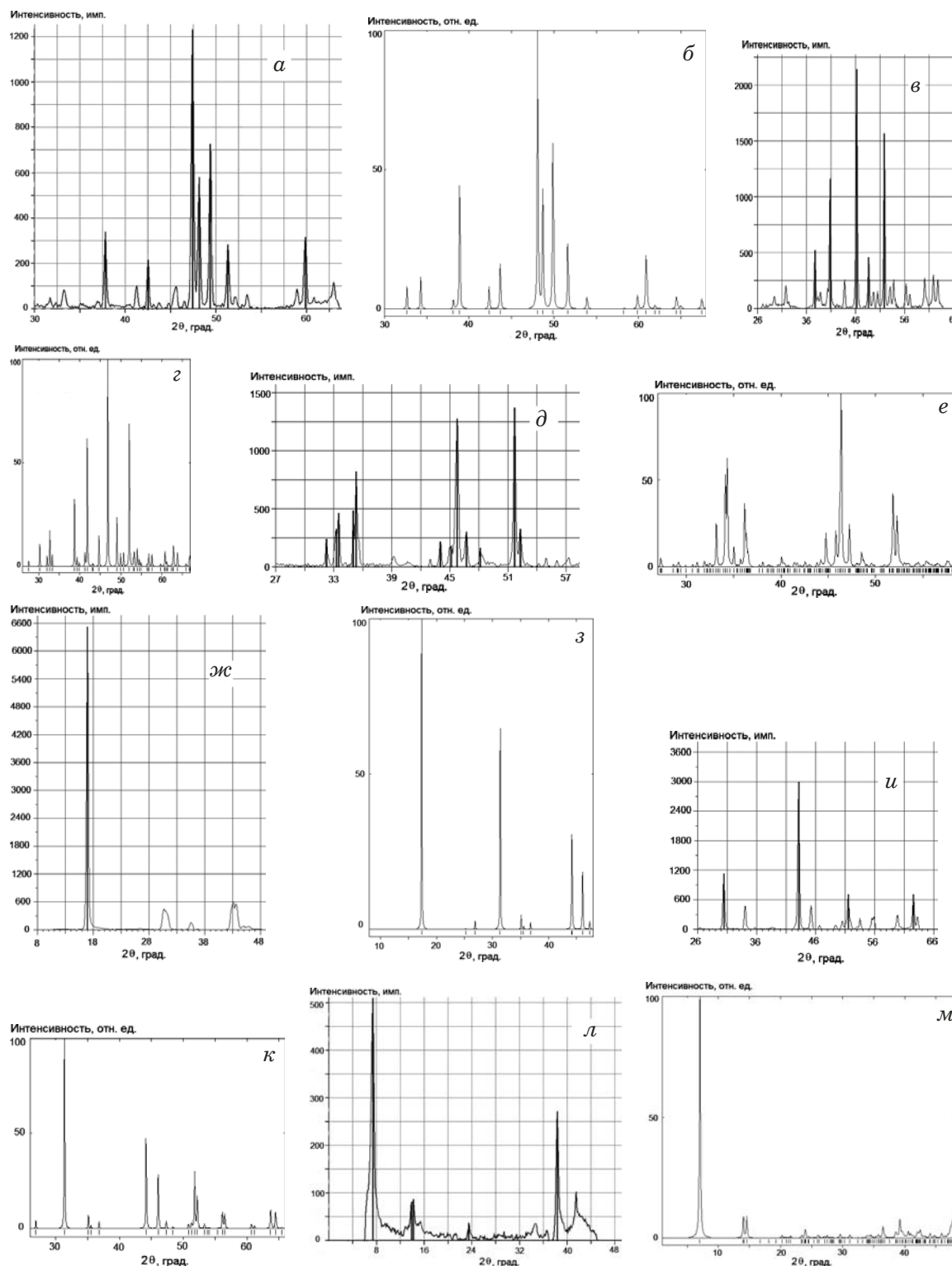


Рис. 2. Экспериментальный и теоретический рентгенодифракционные спектры ГА (а, б), β-ТКФ (в, г), α-ТКФ (д, е), ДКФД (ж – к) и ОКФ (л, м) соответственно

Fig. 2. Experimental and theoretical x-ray diffraction patterns of HA (a, b), β-TCP (c, d), α-TCP (e, f), DCPD (g – j), and OCP (k, l), respectively

На рентгенодифракционных спектрах образцов α-ТКФ отсутствовали характерные пики. Оказалось, что на поверхности порошков α-ТКФ образуется пленка, через которую не проходит длинноволновое излучение хрома. Наличие по-

глощенной воды (образцы сильно адсорбируют воду из окружающей среды) подтвердили данные ИК-спектроскопии и полученный после нагрева (70° С) необходимый рентгенодифракционный спектр. Кроме того, для α-ТКФ наблюдается

Таблица 2. Угловые положения и относительные интенсивности наиболее сильных дифракционных пиков исследуемых образцов**Table 2.** Angular positions and relative intensities of the strongest diffraction peaks

Образец	Экспериментальные данные		Теоретическое угловое положение пика, град	Отклонение в угловом положении пика, град.
	Угловое положение пика, град.	Относительная интенсивность, %		
ГА	37,87	28	38,85	+0,98
	42,57	17	42,33	-0,24
	47,47	100	48,06	+0,59
	48,20	47	48,67	+0,47
	49,44	59	49,86	+0,42
	51,38	23	51,62	+0,24
	59,91	26	60,87	+0,96
β -ТКФ	37,81	24	38,69	+0,88
	40,89	54	41,83	+0,94
	46,29	100	46,82	+0,53
	48,76	21	49,05	+0,31
	51,94	73	52,06	+0,12
α -ТКФ	32,31	18	33,16	+0,85
	33,32	24	34,11	+0,79
	33,56	34	34,30	+0,74
	35,10	35	36,17	+1,07
	35,40	60	36,34	+0,94
	44,12	16	44,73	+0,61
	45,22	13	45,79	+0,57
	45,86	93	46,35	+0,49
	46,79	22	47,21	+0,42
	48,21	12	48,51	+0,30
	51,78	100	51,85	+0,07
	52,36	24	52,26	-0,10
	32,31	18	33,16	+0,85
ДКФД	17,06	100	17,35	+0,29
	30,51	38	31,36	+0,85
	43,17	100	44,16	+0,99
	51,57	24	51,76	+0,19
	62,63	24	63,67	+1,04
ОКФ	7,47	100	7,04	-0,43
	13,93	16	14,02	+0,09
	14,26	17	14,58	+0,32
	23,59	7	24,00	+0,41
	34,42	53	39,19	+0,77

большое отклонение в интенсивностях дифракционных пиков и в их угловых положениях относительно теоретических значений.

В случае ДКФД для регистрации интенсивных пиков провели две съемки. Выявили существенное отличие в интенсивностях зарегистрированных дифракционных пиков и теоретических [24]. Пластинчатая форма кристаллов брусита приводит к тому, что на спектрах проявляется ярко выраженная предпочтительная ориентация

кристаллитов, которая трудно устранима. Отклонения угловых положений дифракционных пиков весьма значительны.

На рентгенодифракционном спектре ОКФ присутствует практически единственный интенсивный пик, находящийся в области малых (8°) углов. Пики, расположенные в области 40° , характеризуются значительным несоответствием с теоретическим спектром. Отклонения угловых положений дифракционных пиков также велики.

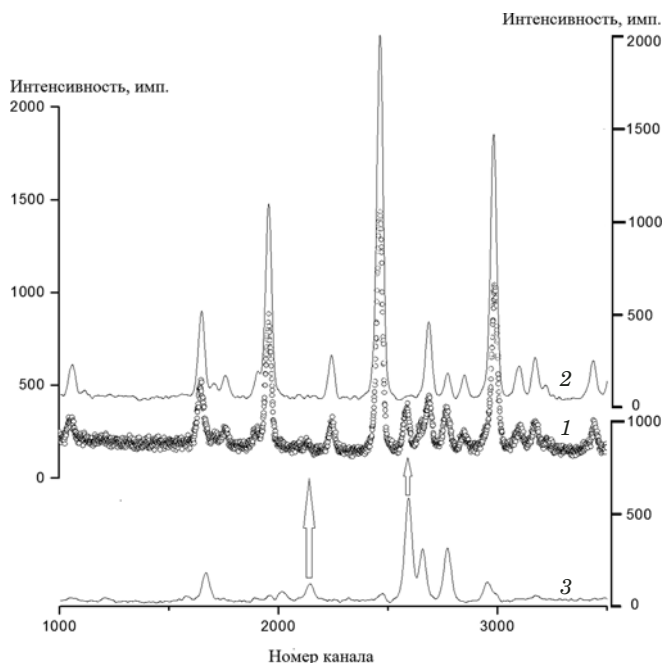


Рис. 3. Рентгенодифракционные спектры β -ТКФ (2), ГА (3) и их смеси (1)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of β -TCP (2), HA (3), and their mixture (1)

Для идентификации химических соединений допустимое отклонение от стандартных значений должно составлять $0,2 - 0,5^\circ$. Поэтому при рентгенофазовом анализе использовали не стандартный подход, включающий получение межплоскостных расстояний (или угловых положений дифракционных пиков) и относительных интенсивностей зарегистрированных дифракционных пиков с последующим сравнением со стандартами базы данных, а метод наложения рентгенодифракционных спектров. В этом случае калибровка прибора необязательна. Рентгенодифракционные спектры могут быть сопоставлены в координатах канал – интенсивность.

Для реализации метода наложения необходимо иметь рентгенодифракционные спектры чистых образцов и возможных примесных фаз, зарегистрированные при одних и тех же экспериментальных условиях (углы установки рентгеновской трубки и детектора, напряжение и ток на трубке и др.). Поскольку в нашем случае количество исследуемых образцов и примесных фаз невелико, набор угловых положений трубки и детектора, при которых регистрируются максимальные дифракционные пики, также ограничен.

На рис. 3 приведены спектры β -ТКФ, ГА и их смеси, на рис. 4 — спектры β -ТКФ с примесью бета-пирофосфата кальция, β -ТКФ без примеси и бета-пирофосфата кальция. Стрелками показаны дифракционные пики ГА и бета-пирофосфата

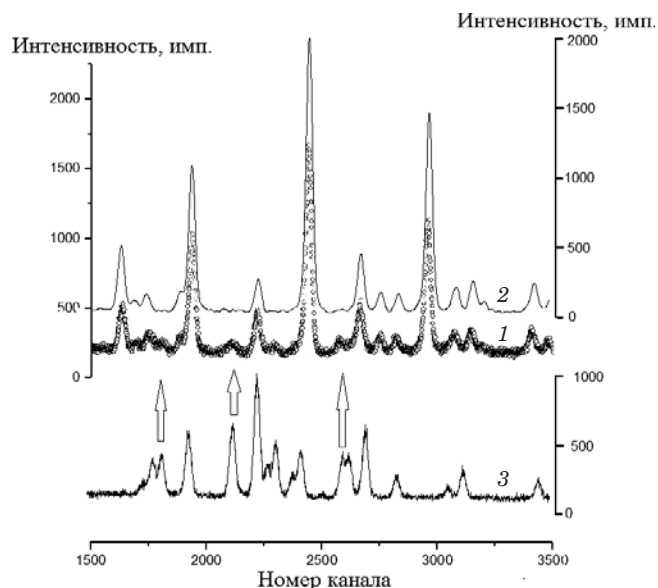


Рис. 4. Рентгенодифракционные спектры β -ТКФ с примесью бета-пирофосфата кальция (1), β -ТКФ без примесей (2) и бета-пирофосфата кальция (3)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of β -TCP with admixture of calcium beta-pyrophosphate (1), β -TCP without admixtures (2), calcium beta-pyrophosphate (3)

кальция соответственно, которые присутствуют на смесевых спектрах и не совпадают с пиками β -ТКФ.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что при фазовом контроле перспективных фосфатов кальция с использованием рентгеновского дифрактометра с изогнутым позиционно-чувствительным детектором наиболее эффективен метод графического наложения экспериментальных рентгенодифракционных спектров и спектров эталонных образцов и возможных примесных фаз. Его использование позволяет оперативно контролировать эффективность синтеза соединения и наличие в нем примесных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pramanick A., Omar S., Nino J., Jones J. Lattice parameter determination using a curved position-sensitive detector in reflection geometry and application to $\text{Sm}_x/2\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics / J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 490 – 495.
2. Batchelder M., Cressey G. Rapid, accurate phase quantification of clay-bearing samples using a position-sensitive X-ray detector / Clays and Clay Minerals. 1998. Vol. 46. N 2. P. 183 – 194
3. Париков И. В., Сидохин А. Ф., Сидохин Е. Ф., Сиротинкин В. П. Рентгеновский дифрактометр с координатным детектором / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 7. С. 32 – 35.
4. Гоганов Д. А., Казанский Б. В., Клименская Д. А., Ключкова И. Б., Лебедев А. Г., Лепик И. П., Проничев В. А., Протасов Ю. В., Серебряков А. С. Позиционно-чувствительные детекторы мягкого рентгеновского излучения и их применение / Приборы и техника эксперимента. 2015. № 1. С. 109 – 116.

5. **Faber J., Fawcett T.** The powder diffraction file: present and future / *Acta Cryst.* 2002. Vol. B58. P. 325 – 332.
6. **Васильев Е. К., Нахмансон М. С.** Качественный рентгенофазовый анализ. — Новосибирск: Наука, 1986. — 200 с.
7. **Kraus W., Nolze G.** POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 301 – 303.
8. **Hsu L.-Y., Nordman C. E.** Structures of two forms of sodium acetate, $\text{Na}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ / *Acta Cryst.* 1983. Vol. C39. P. 690 – 694.
9. **Fert A.** Structure de quelques oxydes de terres rares / *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie.* 1962. Vol. 85. N 3. P. 267 – 270.
10. **Баринов С. М., Комлев В. С.** Биокерамика на основе фосфатов кальция. — М.: Наука, 2014. — 204 с.
11. **Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A.** Crystal structure analysis of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction / *Journal of solid state chemistry.* 2003. Vol. 175. P. 272 – 277.
12. **Dickens B., Brown W. E., Kruger G. J., Stewart L. M.** $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, tetracalcium diphosphate monooxide. Crystal structure and relationships to $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ and $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ / *Acta Cryst.* 1973. Vol. B29. P. 2056 – 2056.
13. **Fiquet G., Richet P., Montagnac G.** High-temperature thermal expansion of lime, periclase. Corundum and spinel / *Phys. Chem. Minerals.* 1999. Vol. 27. P. 103 – 111.
14. **Chessin H., Hamilton W. C.** Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite / *Acta Cryst.* 1965. Vol. 18. P. 689 – 693.
15. **Mathew M., Schroeder L. W., Dickens B., Brown W. E.** The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / *Acta Cryst.* 1977. Vol. B33. P. 1325 – 1333.
16. **Boudin S., Grandin A., Borel M. M., Leclaire A., Raveau B.** Redetermination of the $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ structure / *Acta Cryst.* 1993. Vol. C49. P. 2062 – 2064.
17. **Calvo C.** The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / *Inorganic Chemistry.* 1968. Vol. 7. N 7. P. 1345 – 1351.
18. **Dickens B., Bowen J. S., Brown W. E.** A refinement of the crystal structure of CaHPO_4 (Synthetic Monetite) / *Acta Cryst.* 1971. Vol. B28. P. 797 – 806.
19. **Wilson R. M., Elliott J. C., Dowker S. E. P.** Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites / *Am. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 1406 – 1414.
20. **Curry N. A., Jones D. W.** Crystal Structure of Brushite, Calcium Hydrogen Orthophosphate: A Neutron-diffraction Investigation / *J. Chem. Soc. (A).* 1971. P. 3725 – 3729.
21. **Mathew M., Brown W. E., Schroeder L. W.** Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenphosphate) tetrakis(phosphate)pentahydrate, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1988. Vol. 18. N 3. P. 235 – 250.
22. **Dorozhkin S.** Calcium orthophosphates / *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 1061 – 1095.
23. **Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P.** Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders / *Biomaterials.* 2002. Vol. 23. P. 1065 – 1072.
24. **Сиротинкин В. П., Федотов А. Ю., Шамрай В. Ф., Баринов С. М., Комлев В. С.** Применение метода Ритвельда при фазовом анализе продуктов синтеза дикальцийфосфата для костных цементов / *Материаловедение.* 2014. № 11. С. 47 – 50.
3. **Parilov I. V., Sidokhin A. F., Sidokhin E. F., Sirotinkin V. P.** X-ray diffractometer with coordinate detector / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 7. P. 32 – 35 [in Russian].
4. **Goganov D. A., Kazanskyi B. V., Klimenskaya D. A., Klochkova I. B., Lebedev A. G., Lepik I. P., Pronichev V. A., Protasov Yu. V., Serebryakov A. S.** Position-sensitive detectors for soft x-ray and their applications / *Prib. Tekhn. Eksper.* 2015. N 1. P. 109 – 116 [in Russian].
5. **Faber J., Fawcett T.** The powder diffraction file: present and future / *Acta Cryst.* 2002. Vol. B58. P. 325 – 332.
6. **Vasiliev E. K., Nakhmanson M. S.** Qualitative x-ray diffraction phase analysis. — Novosibirsk: Nauka, 1986. — 200 p. [in Russian].
7. **Kraus W., Nolze G.** POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 301 – 303.
8. **Hsu L.-Y., Nordman C. E.** Structures of two forms of sodium acetate, $\text{Na}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ / *Acta Cryst.* 1983. Vol. C39. P. 690 – 694.
9. **Fert A.** Structure de quelques oxydes de terres rares / *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie.* 1962. Vol. 85. N 3. P. 267 – 270.
10. **Barinov S. M., Komlev V. S.** Bioceramics based on calcium phosphates. — Moscow: Nauka, 2014. — 204 p. [in Russian].
11. **Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A.** Crystal structure analysis of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction / *Journal of solid state chemistry.* 2003. Vol. 175. P. 272 – 277.
12. **Dickens B., Brown W. E., Kruger G. J., Stewart L. M.** $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, tetracalcium diphosphate monooxide. Crystal structure and relationships to $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ and $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ / *Acta Cryst.* 1973. Vol. B29. P. 2056 – 2056.
13. **Fiquet G., Richet P., Montagnac G.** High-temperature thermal expansion of lime, periclase. Corundum and spinel / *Phys. Chem. Minerals.* 1999. Vol. 27. P. 103 – 111.
14. **Chessin H., Hamilton W. C.** Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite / *Acta Cryst.* 1965. Vol. 18. P. 689 – 693.
15. **Mathew M., Schroeder L. W., Dickens B., Brown W. E.** The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / *Acta Cryst.* 1977. Vol. B33. P. 1325 – 1333.
16. **Boudin S., Grandin A., Borel M. M., Leclaire A., Raveau B.** Redetermination of the $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ structure / *Acta Cryst.* 1993. Vol. C49. P. 2062 – 2064.
17. **Calvo C.** The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / *Inorganic Chemistry.* 1968. Vol. 7. N 7. P. 1345 – 1351.
18. **Dickens B., Bowen J. S., Brown W. E.** A refinement of the crystal structure of CaHPO_4 (Synthetic Monetite) / *Acta Cryst.* 1971. Vol. B28. P. 797 – 806.
19. **Wilson R. M., Elliott J. C., Dowker S. E. P.** Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites / *Am. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 1406 – 1414.
20. **Curry N. A., Jones D. W.** Crystal Structure of Brushite, Calcium Hydrogen Orthophosphate: A Neutron-diffraction Investigation / *J. Chem. Soc. (A).* 1971. P. 3725 – 3729.
21. **Mathew M., Brown W. E., Schroeder L. W.** Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenphosphate) tetrakis(phosphate)pentahydrate, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1988. Vol. 18. N 3. P. 235 – 250.
22. **Dorozhkin S.** Calcium orthophosphates / *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 1061 – 1095.
23. **Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P.** Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders / *Biomaterials.* 2002. Vol. 23. P. 1065 – 1072.
24. **Sirotinkin V. P., Fedotov A. Yu., Shamray V. F., Barinov S. M., Komlev V. S.** Application of the Rietveld method for phase analysis of the synthesis products of dicalcium phosphate for bone cements / *Materialovedenie.* 2014. N 11. P. 47 – 50 [in Russian].

REFERENCES