

---

---

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{--DyPO}_4$

© 2019 г. Л. П. Мезенцева<sup>1</sup>, А. В. Осипов<sup>1</sup>, В. Л. Уголков<sup>1</sup>,  
А. А. Акатов<sup>2</sup>, В. А. Доильницын<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Россия 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Россия 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

\*e-mail: la\_mez@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.18 г.

После доработки 29.03.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

Спеканием наноразмерных порошков  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  при 1000–1600°C получены керамические образцы, измерена их микротвердость в зависимости от температуры и времени термообработки. Изучено термическое поведение керамических образцов методом дилатометрии. Определена устойчивость керамических матриц  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  к выщелачиванию в контактных растворах смеси солей NaCl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** ортофосфаты лантана–диспрозия, керамические образцы, дилатометрия, микротвердость, выщелачивание

DOI: 10.1134/S0132665119040085

### ВВЕДЕНИЕ

Работа является продолжением исследований системы  $\text{LaPO}_4\text{--DyPO}_4$  и посвящена получению керамических образцов (матриц) на ее основе для иммобилизации отдельных радионуклидов актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО). Роль иммобилизуемого радионуклида здесь играет второй компонент – ион диспрозия.

Ранее золь-гель методом с использованием приема обратного осаждения были синтезированы наноразмерные порошки  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [1]. Было показано образование непрерывного ряда гексагональных твердых растворов на основе  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , который при температуре выше 600°C переходит в моноклинную форму, образуя непрерывный ряд моноклинных твердых растворов на основе  $\text{LaPO}_4$ . Показано, что при обработке порошка  $\text{DyPO}_4$  при 850°C на рентгеновской дифрактограмме образца появляется рефлекс, соответствующий тетрагональной форме  $\text{DyPO}_4$ . При температурах 1000–1200°C наблюдаются два типа твердых растворов – моноклинных на основе  $\text{LaPO}_4$  (до  $x \approx 0.7$ ) и тетрагональных на основе  $\text{DyPO}_4$  ( $0.90 \leq x \leq 1.0$ ).

Цель данной работы – получение керамических образцов путем спекания синтезированных наноразмерных порошков  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , изучение их физико-химических свойств и оценка их химической стойкости.

Анализ полученных продуктов проводили методом РФА, описанным в работе [1]. Процессы спекания изучены методом дилатометрии с помощью прибора DIL 402 C

**Таблица 1.** ТКЛР керамических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  после нагревания до  $1550^\circ\text{C}$  в интервале температур  $400\text{--}800^\circ\text{C}$ 

Состав образца	ТКЛР, ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), $\pm 1\%$ отн.
$\text{LaPO}_4$	9.5
$\text{La}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{PO}_4$	5.2
$\text{La}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}\text{PO}_4$	6.4
$\text{La}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{PO}_4$	6.2
$\text{La}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{PO}_4$	7.9
$\text{La}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{PO}_4$	8.4
$\text{DyPO}_4$	1.5

(NETZSCH) до  $1500^\circ\text{C}$  на образцах в виде таблеток размером  $5$  (диаметр)  $\times 0.8$  мм (высота), спрессованных под давлением около  $7.0$  МПа. Скорость нагревания –  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Микротвердость керамических образцов измеряли по методу Виккерса на микротвердомере ПМТ 3, снабженном пакетом программ “Микро-Анализ”, разработанным в ОАО ЛОМО, Санкт-Петербург.

Для оценки химической стойкости керамических матриц были проведены опыты по выщелачиванию. С этой целью порошки запрессовывали в форме кубиков объемом  $1 \text{ см}^3$  под давлением  $8\text{--}10$  МПа, после чего проводили ступенчатый обжиг при  $1000$ ,  $1200$ ,  $1300$  (по  $24$  ч) и  $1600^\circ\text{C}$  ( $1$  ч). Контактными растворами служили водные хлоридно-сульфатные растворы, содержащие  $292 \text{ г}/\text{дм}^3$  хлорида натрия и  $8 \text{ г}/\text{дм}^3$  сульфата натрия, имитирующие состав рассолов, характерных для кристаллических (гнейсово-гранитоидных) щитов на глубине нахождения планируемого объекта захоронения отходов в районе г. Железногорска Красноярского края.

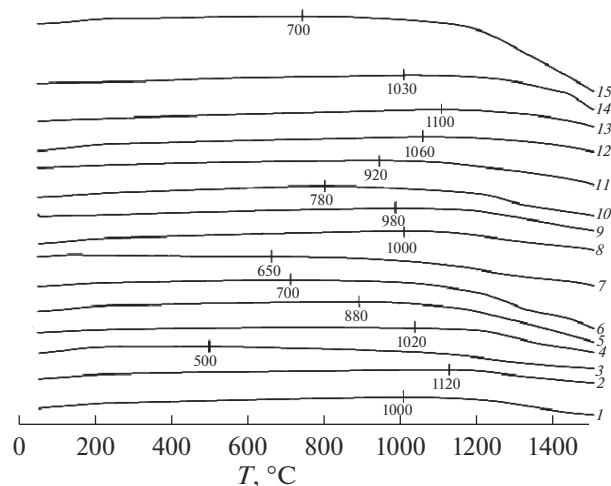
Концентрации  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в контактном растворе после выщелачивания определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Определения проводили во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из предварительно прокаленных при  $850^\circ\text{C}$  ( $2$  ч) порошков состава  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 0.95, 0.975, 1.0$ ) путем спекания при  $1000\text{--}1600^\circ\text{C}$  получены керамические образцы.

Процесс спекания предварительно термически обработанных образцов изучен с помощью дилатометрии и представлен на рис. 1. Данные дилатометрии керамических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  после нагревания до  $1550^\circ\text{C}$  показывают незначительную усадку в интервале температур до  $1000^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры наибольшая усадка наблюдается у образцов с тетрагональной сингонией (рис. 1, кривые 14, 15). Такое поведение характерно для тетрагональных ортофосфатов РЗЭ, которые трудно спекаются даже при высоких температурах [2, 3]. По дилатометрическим кривым оценен термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) некоторых керамических образцов (табл. 1). Из таблицы видно, что ТКЛР образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  сопоставим с приведенными в литературе данными для ортофосфатов РЗЭ с разной предысторией (например,  $10.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у  $\text{LaPO}_4$  [4],  $5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у  $\text{LaPO}_4$  [5],  $6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у  $\text{YPO}_4$  [6]) в интервале температур до  $1000^\circ\text{C}$ .

Микротвердость керамических образцов меняется в зависимости от состава и условий синтеза (табл. 2). В представленной таблице для серии образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$

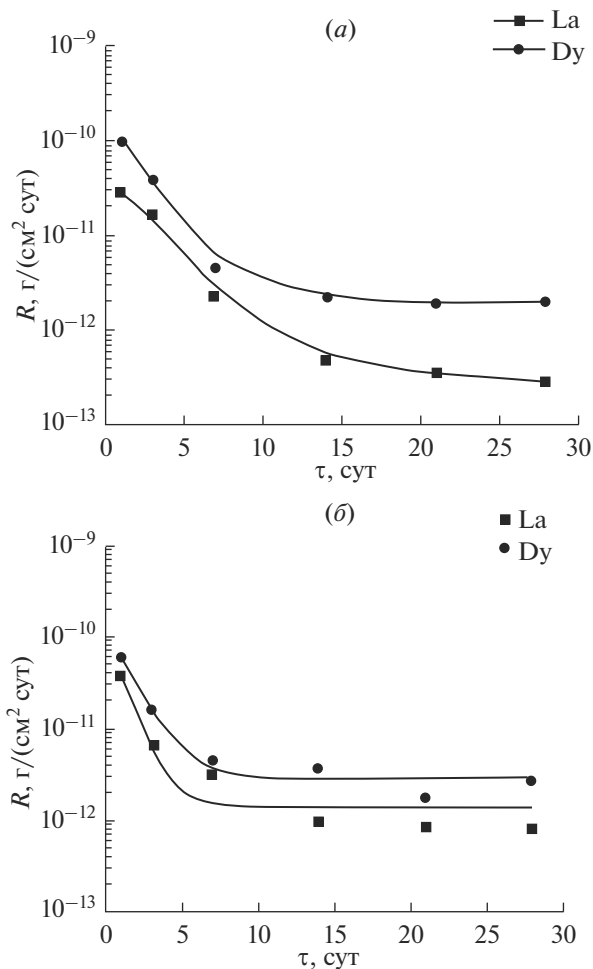


**Рис. 1.** Дилатометрические кривые образцов после нагревания до 1550°C  $La_{1-x}Dy_xPO_4$ , где  $x = 0.0$  (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.15 (4); 0.2 (5); 0.25 (6); 0.3 (7); 0.4 (8); 0.5 (9); 0.6 (10); 0.7 (11); 0.75 (12); 0.8 (13); 0.9 (14); 1.0 (15).

можно отметить некоторое снижение микротвердости с ростом концентрации диспрозия, особенно вблизи концентрационной границы растворимости тетрагонального  $DyPO_4$  в моноклинном  $LaPO_4$  (до  $x \approx 0.7$ ), связанное, по-видимому, с наличием полиморфного перехода моноклинных твердых растворов в тетрагональные в интервале 1000–1100°C.

**Таблица 2.** Значения микротвердости керамических образцов  $La_{1-x}Dy_xPO_4$  в зависимости от температуры термообработки

Состав образца	Микротвердость, ГПа, $\pm 0.1$				
	длительность и температура термообработки, °C				
	24 ч				1 ч
	1000	1100	1200	1300	1600
$LaPO_4$	10.5	14.7	24.0	27.2	28.1
$La_{0.9}Dy_{0.1}PO_4$	10.0	14.3	23.5	26.7	30.2
$La_{0.8}Dy_{0.2}PO_4$	9.6	13.7	23.0	26.4	—
$La_{0.75}Dy_{0.25}PO_4$	9.4	13.2	22.6	25.8	—
$La_{0.7}Dy_{0.3}PO_4$	9.3	13.0	22.2	25.1	—
$La_{0.6}Dy_{0.4}PO_4$	9.0	12.5	21.4	24.6	—
$La_{0.5}Dy_{0.5}PO_4$	8.6	11.6	20.7	23.7	26.5
$La_{0.4}Dy_{0.6}PO_4$	8.9	10.9	20.1	23.1	—
$La_{0.3}Dy_{0.7}PO_4$	9.4	11.1	20.5	23.8	—
$La_{0.2}Dy_{0.8}PO_4$	9.7	11.4	20.9	24.6	—
$La_{0.1}Dy_{0.9}PO_4$	9.9	11.6	21.2	25.0	28.4
$DyPO_4$	10.2	—	—	—	29.1



**Рис. 2.** Скорость выщелачивания ( $R$ ) основных элементов матрицы ( $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ ) состава  $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{PO}_4$  (а) и  $\text{La}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{PO}_4$  (б) в концентрированном растворе, содержащем  $292 \text{ г}/\text{дм}^3 \text{ NaCl}$  и  $8 \text{ г}/\text{дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , при комнатной температуре.

Опыты по выщелачиванию показали высокую устойчивость керамических матриц  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  по отношению к вышеупомянутым водным растворам, содержащим хлорид и сульфат натрия. Были отмечены крайне низкие значения стационарной скорости выщелачивания (рис. 2) в диапазоне  $10^{-13}$ – $10^{-12} \text{ г}/(\text{см}^2 \text{сут})$ . Ранее полученные нами для других фосфатных систем результаты выщелачивания в воде и азотнокислых растворах с рН 1–2 находились на существенно более высоких уровнях, чем в данном случае [7, 8]. Высокая химическая устойчивость керамических матриц  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  в концентрированном сульфатно-хлоридном растворе, по-видимому, связана с образованием малорастворимых двойных сульфатов натрия и лантаноидов, поскольку известно, что наличие ионов натрия в сульфатных средах приводит к ухудшению растворения фосфатов лантаноидов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные керамические образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  демонстрируют высокую термическую стойкость (они стабильны до  $1600^\circ\text{C}$ ), низкие ТКЛР ( $(9.5-1.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), высокие значения микротвердости, увеличивающиеся с ростом температуры (до 30 ГПа). Показана их высокая химическая устойчивость в концентрированных водных растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , имитирующих состав рассолов, характерных для предполагаемого места окончательной изоляции ВАО – района г. Железногорска Красноярского края.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по теме НИР № 0097-2019-0012.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Уголков В.Л., Попова В.Ф., Масленникова Т.П., Кучаева С.К., Яковлев А.В. Физико-химические свойства наноразмерных порошков системы  $\text{LaPO}_4\text{-DyPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 520–527.
2. Bregiroux D., Lucas S., Champion E., Audubert F., Bernache-Assollant D. Sintering and Microstructure of Rare Earth Phosphate Ceramics  $\text{REPO}_4$  with  $\text{RE} = \text{La, Ce or Y}$  // J. Europ. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 3. P. 279–287.
3. Cho I.-S., Choi G.K., An J.-S., Kim J.-R., Hong K.S. Sintering, Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Rare Earth Orthophosphates,  $\text{RePO}_4$  ( $\text{Re} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Tb, Dy, Y, Yb}$ ) // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. N 1. P. 173–178.
4. Min W., Miyahara D., Yokoi K., Yamaguchi T., Daimon K., Hikichi Y., Matsubara T., Ota T. Thermal and Mechanical Properties of Sintered  $\text{LaPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  Composites // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. № 5–6. P. 939–945.
5. Sujith S.S., Arun Kumar S.L., Mangalaraja R.V., Peer Mohamed A., Ananthakumar S. Porous to Dense  $\text{LaPO}_4$  Sintered Ceramics for Advanced Refractories // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 9. P. 15121–15129.
6. Hikichi Y., Ota T., Daimon K., Hattori T., Mizuno M. Thermal, Mechanical, and Chemical Properties of Sintered Xenotime-Type  $\text{RPO}_4$  ( $\text{R} = \text{Y, Er, Yb or Lu}$ ) // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 8. P. 2216–2218.
7. Уголков В.Л., Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Попова В.Ф., Масленникова Т.П., Акатов А.А., Доильницын В.А. Синтез нанопорошков и физико-химические свойства керамических матриц систем  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  и  $\text{LaPO}_4\text{-HoPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 1. С. 31–37.
8. Mezentseva L.P., Osipov A.V., Ugolkov V.L., Akatov A.A., Doilnitsyn V.A., Maslennikova T.P., Yakovlev A.V. Sol-Gel Synthesis, Thermal Behavior of Nanopowders and Chemical Stability of  $\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$  Ceramic Matrices // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. № 5. P. 440–449.