

---

---

## КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА И ИХ СВОЙСТВА

© 2021 г. Л. П. Мезенцева\*, А. В. Осипов, Ю. А. Криворучко,  
О. Ю. Ловцова, Л. А. Коптелова

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

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

Поступила в редакцию 02.04.21 г.

После доработки 17.06.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Использован оригинальный подход для синтеза золь-гель методом наноразмерных порошков  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$  в широком диапазоне концентраций в качестве прекурсоров. Керамические композиты на основе систем  $\text{LaPO}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaPO}_4 - \text{ZrO}_2$  получены путем ступенчатого спекания при 1000, 1200 и 1300°C в течение 24 ч и при 1600°C в течение 1 ч порошков-прекурсоров, предварительно прокаленных при 850°C. Исследованы микротвердость по Виккерсу, теплопроводность и химическая стабильность. Для композитов  $\text{LaPO}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$  величины теплопроводности представлены впервые. Обсуждено влияние температуры спекания и добавок циркония и иттрия к  $\text{LaPO}_4$  на эти свойства, а также на фазовый состав и вид поверхности разрушения керамики. Показано, что керамические композиты  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$  обладают высокой микротвердостью, химической и термической стабильностью, низкой теплопроводностью, что позволяет использовать их не только в качестве тепловых барьеров, но и в качестве керамических матриц для иммобилизации ядерных отходов.

**Ключевые слова:** золь-гель синтез, фосфатные керамические композиты, теплопроводность, микротвердость по Виккерсу, поверхность разрушения, химическая стабильность

**DOI:** 10.31857/S0132665121060238

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиты на основе систем  $\text{LaPO}_4 - \text{ZrO}_2$  и  $\text{LaPO}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$  могут быть использованы как в качестве тепловых барьеров для высокоскоростных газовых микротурбин, так и в качестве керамических матриц, предназначенных для отверждения и утилизации актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов [1–4]. Это связано с такими свойствами рассматриваемых композитов, как высокая термостойкость (более 2000°C), низкая теплопроводность компонентов [1, 4–7], химическая стойкость [4]. Результаты подобных исследований изложены также в работе Мезенцевой и др., опубликованной в журнале “Физика и химия стекла” в 2019 г.

В частности, теплопроводность  $\text{LaPO}_4$  со структурой типа монацита снижается с 3.61 при комнатной температуре до 1.30 Вт/(м · К) при 1000°C [5]. Теплопроводность

оксида циркония, в свою очередь, варьируется от 1.7 до 2.7 Вт/(м · К) [6], а оксида иттрия составляет примерно 1.39 Вт/(м · К) при 100°C [7].

Для керамических композитов  $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$  (где оксид циркония частично стабилизирован  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , YSZ) теплопроводность составила от 2 до 3 Вт/(м · К) [8]. Аналогичные результаты были получены в работе [9] для керамических композитов  $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$  (частично стабилизированных 3 мас. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3YSZ), содержащих 30 и 40 об. %  $\text{LaPO}_4$ . В [10] керамическая композиция, содержащая 17 мас. %  $\text{LaPO}_4$ , добавленного к 7YSZ (7 мас. % стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония), показывала теплопроводность от ~2.5 Вт/(м · К) при комнатной температуре до ~1.5 Вт/(м · К) при 800 и 1000°C. Чистый оксид циркония (не стабилизированный) в интервале концентраций 5–20 мас. % использовали для получения керамических композитов  $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$  и измерения их теплопроводности [11]. В частности, для керамического композита  $\text{LaPO}_4\text{-10 мас. % ZrO}_2$  эта величина составила ~2.1 Вт/(м · К) при комнатной температуре и ~1.4 Вт/(м · К) при 200°C. Теплопроводность керамического композита  $\text{LaPO}_4\text{-20 мас. % ZrO}_2$  была еще ниже (~1.0 в интервале температур 25–400°C) [11].

Ряд публикаций посвящен получению и изучению композитов  $\text{LaPO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  с добавлением 20 мас. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [12–15]. Никакой информации о теплопроводности керамических композитов  $\text{LaPO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  обнаружено не было.

В перечисленных выше публикациях  $\text{LaPO}_4$  в качестве компонента был получен с использованием растворов  $\text{LaCl}_3$  [8, 9, 12, 14, 15] или  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [11, 13] и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или как коммерческий реактив ( $\text{LaPO}_4$ ) типа монацита [10], а в качестве второго компонента использовали коммерческий YSZ [8–10]. Чистый (не стабилизированный) оксид циркония синтезировали с использованием раствора оксихлорида циркония [11]. Раствор нитрата иттрия был исходным реагентом для получения  $\text{Y}_2\text{O}_3$  путем синтеза  $\text{Y}(\text{OH})_3$  (который достигался добавлением раствора аммиака) [12, 13, 15]. Особенности техники синтеза описаны в работе [16].

В данной работе с использованием оригинального подхода к золь-гель синтезу порошков-прекурсоров получены керамические композиты  $(1 - x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{ZrO}_2$  и  $(1 - x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{Y}_2\text{O}_3$  и исследованы их свойства, в том числе теплопроводность.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез порошков-прекурсоров*

Для получения таких композитов предложен оригинальный подход к золь-гель синтезу наноразмерных порошков-прекурсоров  $(1 - x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $(1 - x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$  ( $x = 0.0, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70, 0.8$  и  $1.0$ ) в каждой из систем. Эта методика была разработана для композиций (где  $x = 0.0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 1.0$ ) и описана в [16]. Методика основана на раздельном приготовлении коллоидных растворов  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и гидроксидов циркония или иттрия (золей) обратным осаждением и последующем смешении коллоидных растворов с добавлением раствора аммиака с получением соответствующих композиций в виде гелей. Такой подход позволил избежать нежелательного образования не только гидроксида лантана, но и фосфатов циркония или иттрия.

Исходными реагентами служили  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Ла-1, ТУ 48-194-81, 99.99%),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (марки “х. ч.”, 99.0%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ИтО-Люм, ТУ 48-4-191-72, 99.99%),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (марки “х. ч.”, 99.5%), азотная кислота (марки “х. ч.”, 70%), водный раствор аммиака (марки “х. ч.”, 25%) и дистиллированная вода.

Композиции прекурсоров в виде гелей промывали, фильтровали, сушили при 110°C и измельчали в вибрационной мельнице (агат) для получения тонкодисперсных порошков  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ .

#### *Получение порошков $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$*

Некомпактированные наноразмерные порошки прокаливали при 850°C в течение 2 ч для удаления молекул воды и разложения  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $\text{Y}(\text{OH})_3$ , а также для сохранения высокой дисперсности композиций  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ . Порошки снова измельчали для устранения агломерации и прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последующего спекания на воздухе при 1000, 1200 и 1300°C (24 ч) и при 1600°C (1 ч) для получения керамических образцов.

#### *Методы исследования*

Все порошкообразные материалы анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими:  $\text{CuK}_\alpha$  излучение ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), 38 кВ, Ni-фильтр, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 градус в минуту.

Термическое поведение порошков-прекурсоров изучали методом ДСК/ТГ (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия); измерения проводили на синхронизированном с термогравиметрией и масс-спектрометрией термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагрева 20°C/мин. Начало теплового эффекта определяли по отклонению дифференциальной кривой от нулевой линии.

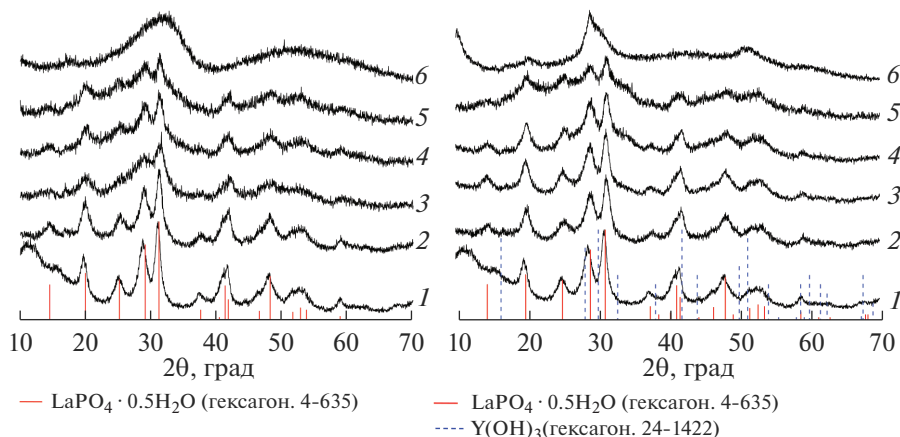
Открытую пористость керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания.

Измерение микротвердости по Виккерсу керамических композитов проводили при нагрузке 200 г (~20 Н) с помощью микротвердомера ПМТ-3 (Россия), оснащенного программным комплексом “Микро-Анализ”, разработанным в ОАО “ЛОМО” (Санкт-Петербург, Россия).

Поверхность излома керамических образцов исследовали с помощью электронного микроскопа FEI Quanta 200 SEM (США).

Теплопроводность керамических образцов определяли методом лазерной вспышки на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash (Германия) в интервале температур 25–250°C (рабочая температура тепловых экранов).

Химическую стабильность композитов в дистиллированной воде оценивали с помощью экспериментов по выщелачиванию. Для этого порошки  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$  прессовали в кубики объемом 1 см<sup>3</sup> под давлением 8–10 МПа, после чего их последовательно спекали при 1000, 1200, 1300°C (24 ч) и 1600°C (1 ч). Керамические кубики помещали в пластиковые контейнеры и заливали 50 мл дистиллированной воды. Температура испытания составляла  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ; порции дистиллированной воды меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 27 сут. Концентрацию ионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  в полученных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Испытания ICP-MS проводились в Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, Россия).



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков-прекурсоров:  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$  (а),  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$  (б), где  $x = 0.0$  (1); 0.2 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 0.8 (5); 1.0 (6), и штрих-диаграммы  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Y}(\text{OH})_3$  из базы данных ICDD-PDF.

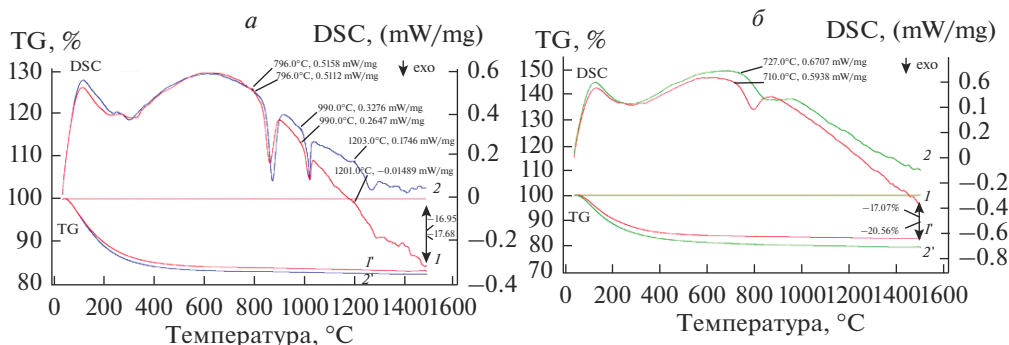
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков показали наличие гексагонального  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и практически рентгеноаморфных  $\text{Y}(\text{OH})_3$  и  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  (рис. 1а, б).

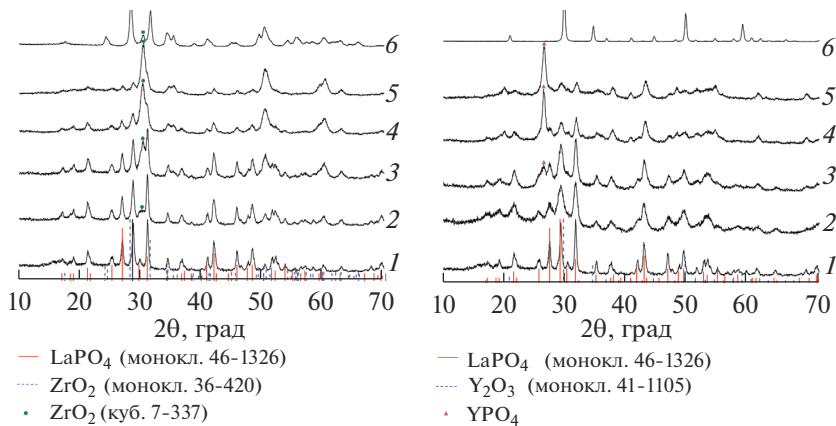
Рефлексы  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $\text{Y}(\text{OH})_3$  на представленных рентгеновских дифрактограммах (2–4) не наблюдались из-за их высокой дисперсности в порошкообразных композициях, что подтверждалось их большой удельной поверхностью ( $\sim 147 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.2\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $\sim 169 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.2\text{Y}(\text{OH})_3$  [16]).

Кривые ДСК композиций  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$  ( $x = 0.7$  и  $0.8$ ) демонстрировали эндотермические эффекты в диапазоне температур  $59-550^\circ\text{C}$ , связанные с процессом дегидратации и разложением компонентов  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $\text{Y}(\text{OH})_3$  (рис. 2а, б). Эти процессы сопровождались потерей массы (кривые ТГ). Экзотермические эффекты выше  $796^\circ\text{C}$  для композиций  $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.7\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $0.2\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.8\text{ZrO}(\text{OH})_2$  (рис. 2а) можно отнести к кристаллизации  $\text{ZrO}_2$ , образовавшейся после дегидратации  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ , что характерно для высокодисперсных систем [16, 17]. Два следующих экзотермических эффекта (выше  $990$  и  $\sim 1200^\circ\text{C}$  для обоих составов) можно отнести к обратимым превращениям моноклинного оксида циркония в тетрагональную и далее в кубическую форму (рис. 2а), которые обычно наблюдаются при  $1170$  и  $2370^\circ\text{C}$  соответственно для объемных материалов. Такое же явление кристаллизации высокодисперсного  $\text{Y}_2\text{O}_3$  наблюдалось для композиций  $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.7\text{Y}(\text{OH})_3$  и  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.2\text{Y}(\text{OH})_3$  выше  $710$  и  $727^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 2б). Эти уширенные экзотермические эффекты, по-видимому, отвечают также и процессам взаимодействия компонентов  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , приводящим к образованию твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$  (рис. 3б).

Как видно из рис. 2, эффективная температура для высушивания и разложения композиций-прекурсоров примерно соответствует  $800^\circ\text{C}$ . Таким образом, порошки были подвержены термообработке при  $850^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Нагревание осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать роста частиц порошков за счет массопереноса. На



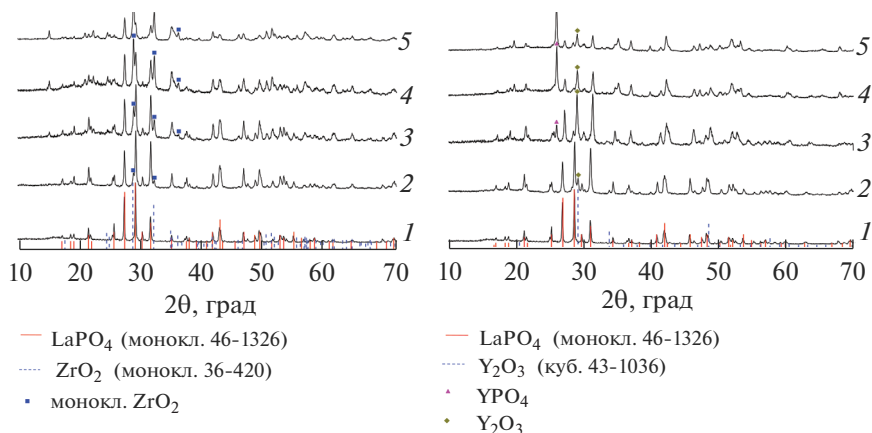
**Рис. 2.** Кривые ДСК синтезированных порошков-прекурсоров:  $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.7\text{ZrO}(\text{OH})_2$  (1) и  $0.2\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.8\text{ZrO}(\text{OH})_2$  (2) (a),  $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.7\text{Y}(\text{OH})_3$  (1) и  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{Y}(\text{OH})_3$  (2) (б). Кривые ТГ (1', 2'), соответствующие представленным композициям (a, б).



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы порошков после прокаливании при  $850^\circ\text{C}$ , 2 ч: –  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$  (a),  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$  (б), где  $x = 0.0$  (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 1.0 (6), и штрих-диаграммы моноклинных  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{ZrO}_2$ , кубического  $\text{Y}_2\text{O}_3$  из базы данных ICDD-PDF. • – кубический  $\text{ZrO}_2$ ; ▲ – тетрагональный  $\text{YPO}_4$ .

рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$  после прокаливании, на которых наблюдается присутствие моноклинных  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{ZrO}_2$  и кубического  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с уширенными рефлексами из-за высокой дисперсности. Их высокая дисперсность подтверждена высокими значениями удельной поверхности ( $\sim 29 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $\sim 55 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{Y}(\text{OH})_3$  [16]). Кроме того, на рентгеновских дифрактограммах наблюдаются рефлексы кубического  $\text{ZrO}_2$  (рис. 3a) и тетрагонального  $\text{YPO}_4$  (рис. 3б).

Наличие метастабильной кубической формы  $\text{ZrO}_2$  в процессе золь-гель синтеза даже после прокаливании при  $850^\circ\text{C}$  может быть связано с присутствием остатков  $\text{OH}^-$ -групп или органики [18], или с наличием наночастиц размером менее 30 нм (т.е.



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы образцов, спеченных при 1300°C, 24 ч: – (1 –  $x$ )LaPO<sub>4</sub>– $x$ ZrO<sub>2</sub> (а), (1 –  $x$ )LaPO<sub>4</sub>– $x$ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), где  $x = 0.0$  (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 1.0 (6), и штрих-диаграммы моноклинных LaPO<sub>4</sub> и ZrO<sub>2</sub>, кубического Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из базы данных ICDD-PDF. ▲ – тетрагональный YPO<sub>4</sub>.

с высокой удельной поверхностью порошков). В нашем эксперименте наиболее вероятная причина – наноразмерность частиц.

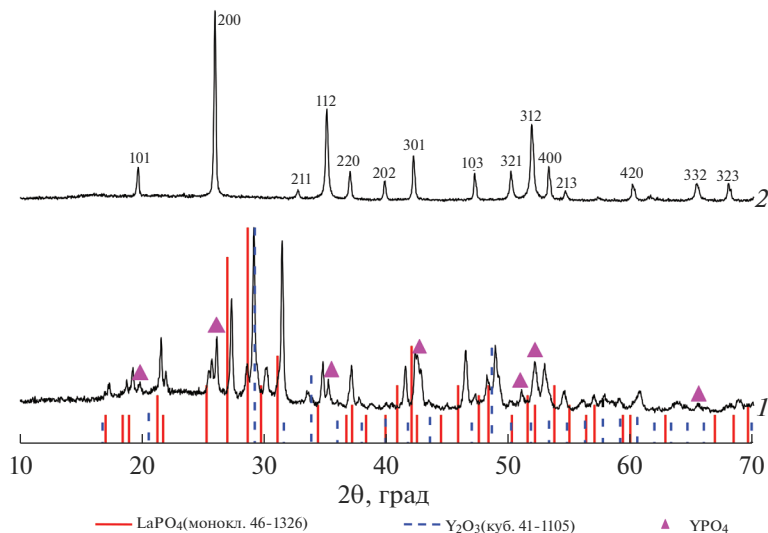
Последующее спекание спрессованных порошков привело к образованию различных композиций фаз, как показано на рис. 4а, б. Серия керамических образцов (1 –  $x$ )LaPO<sub>4</sub>– $x$ ZrO<sub>2</sub> по-прежнему состоит из моноклинных LaPO<sub>4</sub> и ZrO<sub>2</sub>, не взаимодействующих друг с другом (рис. 4а).

Между тем, в работе [11] после прокаливания при 800°C и далее при 1400°C наблюдалась тетрагональная фаза ZrO<sub>2</sub>. Авторы этой работы связали появление тетрагональной формы оксида циркония с взаимодействием с фосфатом лантана, при котором ионы лантана частично замещают ионы циркония, стабилизируя тетрагональную фазу.

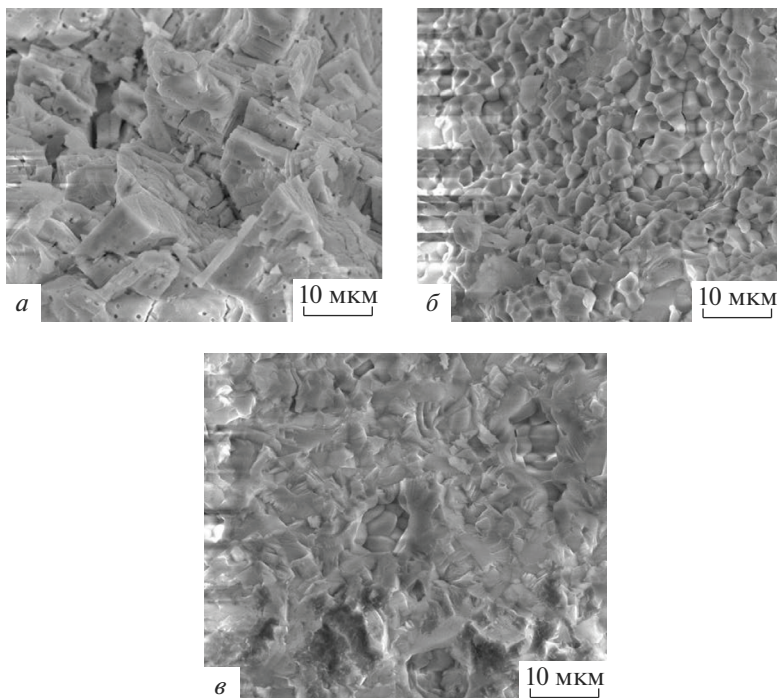
В свою очередь, керамические образцы (1 –  $x$ )LaPO<sub>4</sub>– $x$ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отличались от предыдущей серии присутствием твердого раствора La<sub>1– $x$</sub> Y <sub>$x$</sub> PO<sub>4</sub> из-за частичного взаимодействия компонентов (рис. 3, 4б, 3–5). Таким образом, система (1 –  $x$ )LaPO<sub>4</sub>– $x$ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при содержании Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 20 мол. % становится трех-компонентной, состоящей из моноклинного LaPO<sub>4</sub>, тетрагонального твердого раствора La<sub>1– $x$</sub> Y <sub>$x$</sub> PO<sub>4</sub> [19] и оставшегося кубического Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3, 4б). На этих рисунках твердый раствор условно обозначен как YPO<sub>4</sub>. Следует отметить, что в [13, 14] фаза YPO<sub>4</sub> наблюдалась в керамических композитах LaPO<sub>4</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при содержании Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 мас. %.

Параметры элементарной ячейки твердого раствора La<sub>1– $x$</sub> Y <sub>$x$</sub> PO<sub>4</sub>, рассчитанные по рентгеновской дифрактограмме образца 0.5LaPO<sub>4</sub>–0.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после его спекания при 1300°C (рис. 5, 1) определены как:  $a = b = 6.70$ ,  $c = 5.87$  Å. Близость этих параметров “чистому” YPO<sub>4</sub> ( $a = 6.87$  Å;  $c = 6.01$  Å, рис. 5, 2) и литературным данным ( $a = 6.81$  Å;  $c = 5.96$  Å [20]) свидетельствует о незначительном замещении ионов иттрия ионами лантана в тетрагональной структуре YPO<sub>4</sub> (радиус катиона La<sup>3+</sup> = 1.36, а Y<sup>3+</sup> = 1.16 Å).

Влияние даже небольшого добавления оксидов циркония и иттрия при высоких температурах на вид поверхности излома керамических композитов на основе LaPO<sub>4</sub> показано на рис. 6а–в.



**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы образцов  $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$  (1) и тетрагонального  $\text{YPO}_4$  (2) после спекания при  $1300^\circ\text{C}$ , 24 ч, и штрих-диаграммы моноклинного  $\text{LaPO}_4$  и кубического  $\text{Y}_2\text{O}_3$  из базы данных ICDD-PDF. Символом  $\blacktriangle$  обозначены рефлексы, по которым проведен расчет параметров элементарной ячейки тетрагонального  $\text{YPO}_4$ .



**Рис. 6.** СЭМ изображения поверхности излома керамических образцов, спекленных при  $1600^\circ\text{C}$ , 1 ч:  $\text{LaPO}_4$  (а),  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$  (б),  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$  (в).

**Таблица 1.** Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ , спеченных при 1300°C (24 ч) и 1600°C (1 ч)

Керамический образец	Микротвердость, ГПа, $\pm 0.1$	
	Температура спекания, °C	
	1300	1600
$(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$		
$\text{LaPO}_4$	25.7	30.2
$0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$	22.2	26.9
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$	19.7	24.9
$0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{ZrO}_2$	16.7	22.6
$0.2\text{LaPO}_4-0.8\text{ZrO}_2$	16.1	20.8
$\text{ZrO}_2$	15.7	19.2
$(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$		
$\text{LaPO}_4$	25.7	30.2
$0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$	24.1	27.7
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$	22.8	27.1
$0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$	21.7	26.5
$0.2\text{LaPO}_4-0.8\text{Y}_2\text{O}_3$	21.2	26.1
$\text{Y}_2\text{O}_3$	20.3	25.8

Изменение вида поверхности излома показывает заметное подавление интенсивно-го роста зерен моноклинного  $\text{LaPO}_4$  и снижение пористости керамических образцов  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$  и  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$ . Измеренная открытая пористость керамических композитов после спекания при 1300°C лежит в интервале 3–5%.

Значения микротвердости по Виккерсу спеченных керамических образцов представлены в табл. 1. Из этих результатов следует, что на микротвердость заметно влияет температура спекания, а добавление второго компонента оказывает меньшее влияние. Во всех случаях данные величины превосходят имеющиеся литературные данные (~5.2 ГПа для композита 20 мас. %  $\text{Y}_2\text{O}_3/80$  мас. %  $\text{LaPO}_4$  [21], и от 11.4 ГПа для  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), до 8.5 ГПа для композита YSZ/30 об. %  $\text{LaPO}_4$  [22]).

Оценена теплопроводность ( $\lambda$ , Вт/м·К) керамических композитов, спеченных при 1300°C, в интервале температур от комнатной до 250°C. Полученные результаты сведены в табл. 2. Из представленных результатов следует, что с увеличением температуры теплопроводность всех композиций снижается, а наименьшим значением теплопроводности обладает керамический композит  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$ . Сходная тенденция наблюдалась для керамического композита  $\text{LaPO}_4-10$  мас. %  $\text{ZrO}_2$ , у которого теплопроводность снижалась с ~2.1 Вт/(м·К) при комнатной температуре до ~1.4 Вт/(м·К) при 200°C [11].

Скорость выщелачивания в дистиллированной воде ионов  $\text{La}^{3+}$  из всех изученных керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$  составляла всего лишь  $10^{-8}-10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Скорость выщелачивания ионов  $\text{Zr}^{4+}$  была даже ниже ( $10^{-8}-10^{-10}$  г/(см<sup>2</sup>·сут)). Рис. 7а демонстрирует пример таких зависимостей.

Как можно видеть из рис. 7б, приведенного для  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$ , скорости выщелачивания ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  из рассмотренных керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$  близки и варьировались от  $10^{-8}$  до  $10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) для обоих ионов.

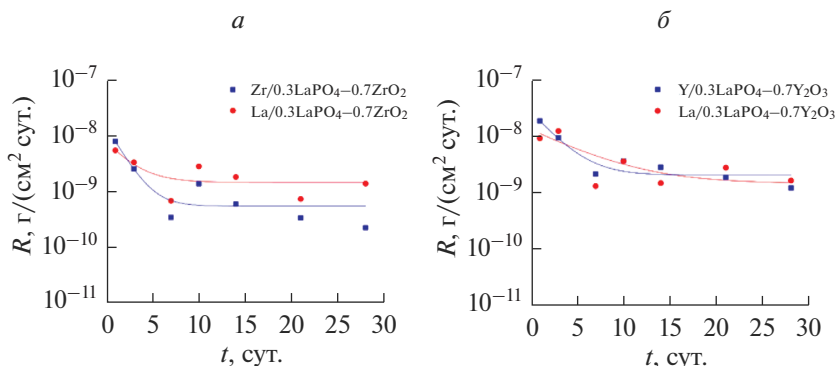


**Таблица 2.** Теплопроводность керамических образцов после спекания при 1300°C (24 ч) в интервале температур до 250°C

Керамический образец	Теплопроводность, $\lambda$ , Вт/м · К, $\pm 0.2$					
	Температура измерения, °С					
	Комн.	50	100	150	200	250
$(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$						
$\text{LaPO}_4$	4.80	4.72	4.37	4.12	3.72	3.31
$0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$	3.52	3.50	3.32	2.92	2.80	2.65
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$	2.91	2.90	2.85	2.78	2.66	2.62
$0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{ZrO}_2$	2.72	2.71	2.69	2.62	2.58	2.52
$0.2\text{LaPO}_4-0.8\text{ZrO}_2$	2.45	2.43	2.4	2.38	2.35	2.30
$(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$						
$\text{LaPO}_4$	4.80	4.72	4.37	4.12	3.72	3.31
$0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$	3.87	3.82	3.53	3.37	3.15	2.92
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$	3.18	3.16	2.95	2.87	2.69	2.51
$0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$	2.45	2.42	2.29	2.11	1.95	1.78
$0.2\text{LaPO}_4-0.8\text{Y}_2\text{O}_3$	2.21	2.10	2.01	1.83	1.78	1.52

Эти результаты можно сравнить с результатами, полученными для ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  при выщелачивании в дистиллированной воде из матриц  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ , которые очень близки величинам ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup> · сут)), опубликованным в [23].

Химическая устойчивость керамических композитных матриц подтверждена СЭМ изображениями, не показывающими никаких видимых изменений поверхности излома представленных матриц  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{ZrO}_2$  и  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$  после экспериментов по выщелачиванию (рис. 8). На поверхности все еще можно наблюдать четко сформированные зерна и границы зерен. При этом заметно значительно более сильное влияние добавки оксида циркония на подавление роста зерен ортофосфата лантана



**Рис. 7.** Зависимости скорости выщелачивания ( $R$ ) керамических композитов: (а)  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{ZrO}_2$  и (б)  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$  ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  (а) и ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  (б) от продолжительности процесса ( $t$ ) в дистиллированной воде.

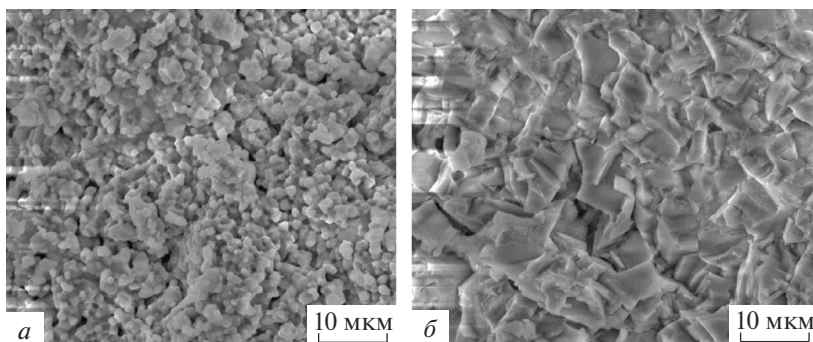


Рис. 8. СЭМ изображения поверхности излома керамических образцов, спеченных при 1600°C, 1 ч после эксперимента по выщелачиванию:  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{ZrO}_2$  (а);  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$  (б).

на по сравнению с добавкой оксида иттрия. По-видимому, это связано с частичным взаимодействием  $\text{LaPO}_4$  с  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с образованием  $\text{YPO}_4$ , что нивелирует влияние оксида иттрия на подавление роста зерен ортофосфата лантана.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ , где  $x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.8$  и  $1.0$ , были получены спеканием высокодисперсных порошков, образованных после прокаливания наноразмерных порошков-прекурсоров  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$ . Для первой системы использовался нестабилизированный оксид циркония, и в керамических композитах  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$  взаимодействия между компонентами не наблюдалось даже при высокой температуре. В отличие от этих композитов, компоненты  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$  взаимодействовали друг с другом при  $x > 0.2$ , образуя тетрагональный твердый раствор  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$  с очень низким содержанием ионов лантана. Все керамические композиты были стабильны по крайней мере до 1600°C и обладали высокой химической стойкостью к дистиллированной воде. Добавки оксидов циркония и иттрия к  $\text{LaPO}_4$  оказывали влияние на размер зерен керамики  $\text{LaPO}_4$ , подавляя их рост, незначительно снижая микротвердость. Рост температуры спекания также приводил к снижению теплопроводности, но повышал значения микротвердости для обоих типов керамических композитов. Все эти свойства (высокая химическая стойкость, термостойкость и микротвердость, низкая теплопроводность) могут позволить применять их в качестве тепловых барьеров в высокоскоростных микрогазотурбинных генераторах и в качестве керамических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов, относящихся к актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00488-а, и по бюджетной программе Института химии силикатов РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № АААА-А19-119022290092-5).

Авторы благодарят старшего преподавателя Санкт-Петербургского государственного технологического института (СПбГТИ(ТУ)) А.А. Акатова за помощь в проведении экспериментов, частично выполненных на кафедре инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sujith S.S., Kumar S.L.A., Mahesh K.V., Mohamed A.P., Ananthakumar S.* Sintering and thermal shock resistance properties of  $\text{LaPO}_4$  based composite refractories // *Trans. Indian Ceram. Soc.* 2014. V. 73. № 4. P. 161–164.
2. *Levi C.G.* Emerging materials and processes for thermal barrier systems // *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.* 2004. V. 8. № 1. P. 77–91.
3. *Aniantony, Solaiappan A.* Lanthanum phosphate based ceramic composite coatings for high emissivity applications // *Int. J. Sci. Res. Sci., Eng. & Technol.* 2017. V. 3. № 4. P. 26–37.
4. *Винокуров С.Е.* Минералоподобные матрицы для иммобилизации актинидов, выделенных из высокоактивных отходов. // Дисс. ... к. х. н. 2004. М., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 131 с.
5. *Du A., Wan Ch., Qu Z., Pan W.* Thermal conductivity of monazite-type  $\text{REPO}_4$  (RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 11. P. 2687–2692.
6. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=133>
7. *Klein P.H., Croft W.J.* Thermal conductivity, diffusivity, and expansion of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , and  $\text{LaF}_3$  in the range 77–300 K // *J. Appl. Phys.* 1967. V. 38. P. 1603–1607.
8. *Min W., Daimon K., Matsubara T., Hikichi Y.* Thermal and mechanical properties of sintered machinable  $\text{LaPO}_4$ – $\text{ZrO}_2$  composites // *Mater. Res. Bull.* 2002. V. 37. № 6. P. 1107–1115.
9. *Kim S.-H., Fu Z.Y., Niihara K., Lee S.W.* Effects of monazite-type  $\text{LaPO}_4$  and powder processing on the mechanical and thermal properties of yttria stabilized zirconia composites // *J. Ceram. Process. Res.* 2011. V. 12. № 3. P. 240–246.
10. *Ren X., Zhao M., Pan W.* Thermal conductivity and mechanical properties of YSZ/ $\text{LaPO}_4$  composites // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. № 5. P. 2243–2251.
11. *Shijina K., Sankar S., Midhun M., Firozkhan M., Nair B.N., Warriar K.G., Hareesh U.N.S.* Very low thermal conductivity in lanthanum phosphate–zirconia ceramic nanocomposites processed using a precipitation–peptization synthetic approach // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 6. P. 5333–5337.
12. *Sankar S., Raj A.N., Jyothis C.K., Warriar K.G.K., Padmanabhan P.V.A.* Room temperature synthesis of high temperature stable lanthanum phosphate–yttria nano composite // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. № 7. P. 1835–1837.
13. *Balamurugan K., Uthayakumar M., Sankar S., Hareesh U.S., Warriar K.G.K.* Modeling and surface texturing on surface roughness in machining  $\text{LaPO}_4$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  composite // *Mater. Manufact. Process.* 2018. V. 33. № 4. P. 405–413.
14. *Deepthi T., Balamurugan K.* Effect of yttrium (20%) doping on mechanical properties of rare earth nano lanthanum phosphate ( $\text{LaPO}_4$ ) synthesized by aqueous sol-gel process // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 15. P. 18229–18235.
15. *Balamurugan K., Uthayakumar M., Sankar S., Hareesh U.S., Warriar K.G.K.* Effect of abrasive waterjet machining on  $\text{LaPO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramic matrix composite // *J. Aust. Ceram. Soc.* 2018. V. 54. № 2. P. 205–214.
16. *Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L.* Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on  $\text{LaPO}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  additions // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. № 2. P. 427–441.
17. *Petrinin V.F., Popov V.V., Hongzhi Z., Timofeev A.A.* Synthesis of nanocrystalline high-temperature zirconia phases // *Inorg. Mater.* 2004. V. 40. № 3. P. 251–258.
18. *Channu V.S.R., Kalluru R.R., Schlesinger M., Mehring M., Holze R.* Synthesis and characterization of  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles for optical and electrochemical applications // *Colloid. Surface. A.* 2011. V. 386. № 1–3. P. 151–157.
19. *Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Popova V., Yakovlev A., Maslennikova T.* Solid solutions and thermal transformations in nanosized  $\text{LaPO}_4$ – $\text{YPO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LaPO}_4$ – $\text{LuPO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$  systems // *J. Ceram. Sci. Tech.* 2014. V. 5. № 3. P. 237–244.
20. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.* Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. № 1–2. P. 21–26.
21. *Balamurugan K.* Preparation and machining studies of  $\text{LaPO}_4$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramic matrix composite // PhD Thesis. 2017. Department of Mechanical Engineering, Kalasalingam University. (Kalasalingam Academy of Research and Education) Anand Nagar: Krishnankoil. 170 p. (see P. 9).
22. *Li Z., Liu J., Li S., Du H.* Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of  $\text{ZrO}_2$ – $\text{LaPO}_4$  composites // *J. Alloys Comps.* 2009. V. 480. № 2. P. 863–866.
23. *Уголков В.Л., Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Попова В.Ф., Масленникова Т.П., Акатов А.А., Дольнищын 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.