

---

---

## КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2022 г. Л. П. Мезенцева<sup>1</sup>, \*, А. В. Осипов<sup>1</sup>, В. Л. Уголков<sup>1</sup>, И. Ю. Кручинина<sup>1, 2</sup>, П. И. Иванова<sup>1</sup>, Т. В. Хамова<sup>1</sup>, А. С. Любимцев<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”  
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

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

Поступила в редакцию 22.10.2021 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2022 г.

Рассмотрен оригинальный подход к синтезу наноразмерных порошков-прекурсоров  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Al}(\text{OH})_3$  для получения керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ . Золь-гель синтез проводили отдельно с использованием обратного осаждения компонентов. Термическое поведение порошков-прекурсоров изучали методом ДСК/ТГ. Керамические композиты с микротвердостью до 30–40 ГПа были получены путем предварительной термической обработки порошков и последующего ступенчатого спекания в интервале температур 1000–1600°C. Поверхность разрушения керамических образцов при различных температурах спекания исследованы с помощью электронной микроскопии. Керамические образцы демонстрировали низкую теплопроводность при различных температурах и открытую пористость (3–5%). Методом выщелачивания изучена химическая стабильность образца  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе смеси солей NaCl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Полученный набор свойств керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  позволил предложить эти материалы в качестве тепловых барьеров роторов высокоскоростных турбогенераторов, а также в качестве керамических матриц для иммобилизации ядерных отходов.

**Ключевые слова:** золь-гель синтез, керамические композиты  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , теплопроводность, микротвердость по Виккерсу, поверхность разрушения, химическая стабильность

DOI: 10.31857/S0132665122030076

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных и прикладных задач на период до 2025 г. в рамках решения научной проблемы создания метода синтеза новых материалов и нанокompозитов с “прорывным” уровнем свойств, позволяющим не менее чем на порядок повысить ресурс, надежность и безопасность изделий нового поколения в энергетике, машиностроении, космической, медицинской и других областях было создание и использование многокомпонентных сплавов, покрытий и металлических композитов с заданными свойствами для реализации энергоэффективных технологий производства и потребления энергии.

В настоящее время одним из направлений альтернативной энергетики является отказ от увеличения удельной мощности крупных агрегатов и повышение интереса к

установкам малой и средней мощности, разработка генераторов и двигателей специального назначения, способных работать напрямую с высокоскоростными турбинами без использования редуктора в широком диапазоне мощностей от десятков до сотен киловатт при скоростях вращения от 15000 до 90000 мин<sup>-1</sup>.

Материалы, используемые в турбинах, должны быть легкими и прочными. Для получения приемлемой эффективности работы энергетическое оборудование должно эксплуатироваться при температурах 1200–1500°C без применения дополнительных систем охлаждения, что делает целесообразным использование керамических материалов.

Как было указано в [1], оксид-оксидные керамические композиты обладают большим потенциалом для использования в газовых турбинах благодаря их характеристикам, таким как высокая прочность и модуль упругости, устойчивость к окислению и т.д.

Авторы данной работы предлагают использовать композиты в качестве теплозащитных систем не только в турбинах, но и в электрогенераторах. В генераторе большая часть тепловых потерь производится обмоткой статора. Между статором и вращающимся ротором с постоянными магнитами имеется только тонкий воздушный зазор. В этом случае тепловые барьеры могут быть использованы для защиты постоянных магнитов от перегрева статора.

Турбогенератор отличается высокой эффективностью преобразования механической энергии в электрическую. Конструктивно генератор можно разделить на неподвижный статор с обмоткой и вращающийся ротор с постоянными магнитами. Потери в генерирующем оборудовании делятся на магнитные (потери в стали), электрические (тепловые), механические (потери трения о воздух). В турбогенераторах с постоянными магнитами, расположенными на вращающемся роторе, большая часть тепловых потерь производится сердечником и обмоткой статора. Материалы статора выдерживают высокие температуры: максимальная рабочая температура изоляции обмотки класса *F* составляет 155°C, окисление стального сердечника начинается примерно при 200°C. В то же время постоянные магниты, прикрепленные к ротору, могут иметь более низкую рабочую температуру, иногда не выше +80°C.

Наличие постоянного магнитного поля и отсутствие проводников на роторе приводит к пренебрежимо малому уровню потерь на роторе. Ротор может нагреваться фактически за счет тепловых потоков, которые поступают от статора, отделенного от ротора тонким воздушным зазором.

Для уменьшения нагрева ротора и защиты постоянных магнитов от температур, превышающих их рабочую температуру, можно использовать керамические тепловые барьеры на основе монацита типа LaPO<sub>4</sub> [2–4]. Толщина теплового барьера ограничена размером воздушного зазора. Для установки теплового барьера необходимо увеличить ширину воздушного зазора, что может снизить плотность магнитного потока и вызвать падение выходного напряжения. Поскольку ротор турбогенератора вращается с высокой скоростью, необходимо обеспечивать высокую механическую прочность теплового барьера.

Анализ механических свойств показал, что прочность керамических материалов достаточна для того, чтобы выдерживать центробежные растягивающие усилия. Схема моделирования режимов работы турбогенератора включала различные экстремальные условия эксплуатации. Статор нагревался в течение многих часов работы, затем частота вращения генератора становилась равна нулю и вентиляция воздушного зазора также обращалась в ноль. В модельном эксперименте рассчитано, что дополнительный немагнитный слой теплоизоляции 1 мм не будет препятствовать работе генератора. Слой изоляции толщиной 1 мм должен обеспечивать перепад температуры не менее 16°C (рис. 1). В этом случае температура постоянных магнитов будет находиться в интервале 80–100°C, что является приемлемым режимом работы для постоянных магнитов NdFeB, используемых в газовых турбинах.

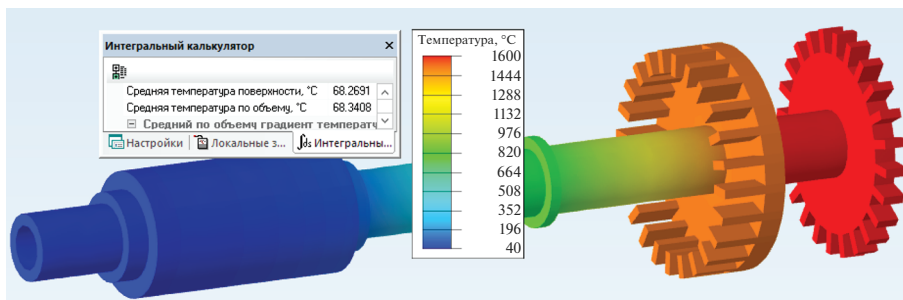


Рис. 1. Распределение температуры в вале турбины. Температура магнитов ротора электрогенератора составляет  $+68^{\circ}\text{C}$ . Справа за колесом с лопастями расположена камера сгорания.

Одним из возможных теплоизоляционных материалов могут быть керамические композиты на основе ортофосфата лантана с добавками оксида алюминия ( $\text{LaPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), обладающие рядом ценных свойств – стойкостью к окислению, химической, термической и радиационной стойкостью, низкой теплопроводностью [5, 6]. С другой стороны, в некоторых публикациях рассматривались композиты на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавками  $\text{LaPO}_4$  для улучшения обрабатываемости материала на его основе.

Так, в [5] рассмотрены композиты на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавками 5, 10, 20 и 40 мас. %  $\text{LaPO}_4$ . В этой работе фосфат лантана был получен золь-гель методом с использованием смеси раствора нитрата лантана и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) и дальнейшим осаждением путем добавления водного раствора аммиака. Полученный гексагональный порошок  $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  затем подвергали термической обработке при  $700^{\circ}\text{C}$  для последующего получения композитов. Для получения композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  коммерческий порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  смешивали с прокаленным  $\text{LaPO}_4$ . Композитный порошок подвергали измельчению в водной среде для гомогенизации, сушили и затем спекали при  $1500^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч. После спекания композиты демонстрировали мелкозернистую микроструктуру, хорошую стойкость к тепловому удару и минимальные трещины. Никакого взаимодействия между компонентами не наблюдалось.

Композиты  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0-1.0$ ) были получены в [6] из смеси порошка  $\text{LaPO}_4$  (тип монацита), полученного путем механохимической активации порошка  $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (тип рабдофанита), и готового реактива  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Соответствующие смеси прессовали в таблетки, прокаливали при  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, а затем нагревали от  $1400$  до  $1600^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч на воздухе. Здесь также не наблюдалось взаимодействия между компонентами. Авторы отметили, что плотная керамика на основе  $\text{LaPO}_4$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0-0.7$ ), спеченная при  $1600^{\circ}\text{C}$ , может быть обработана с использованием обычных рабочих инструментов из WC.

Для приготовления смесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaPO}_4$  (10, 20, 30, 40 мас. %) в [7] использовали готовый реактив  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и порошок  $\text{LaPO}_4$ , который был синтезирован путем растворения  $\text{La}_2\text{O}_3$  в разбавленной фосфорной кислоте. Синтезированный в виде осадка порошок  $\text{LaPO}_4$  промывали, сушили и прокаливали при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч, а затем размалывали в шаровой мельнице вместе с порошком оксида алюминия для получения требуемых смесей. Эти смеси подвергали сухому прессованию, а затем горячему прессованию в графитовых пресс-формах в атмосфере азота при температуре  $1450^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. Спекание осуществляли поэтапно от комнатной температуры до  $1200^{\circ}\text{C}$ , а затем до  $1450^{\circ}\text{C}$  по 2 ч на каждой стадии. Авторы отметили, что никакой реакции между

компонентами при спекании до 1450°C не происходило. В качестве наиболее важного преимущества отмечена превосходная обрабатываемость композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ . Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа показали, что фаза  $\text{LaPO}_4$  располагается вдоль границ зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Работа [8] была посвящена изучению радиационных повреждений при облучении Au и Xe в многофазной керамике, состоящей из стабилизированного оксидом иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{LaPO}_4$ , где роль  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{LaPO}_4$  заключалась в стабилизации структуры при облучении. Было обнаружено, что  $\text{LaPO}_4$  (тип монацита) не повреждается при облучении ксеноном, но облучение золотом, по видимому, вызывает плавление  $\text{LaPO}_4$ , а затем перекристаллизацию.

Керамические композиты на основе  $\text{LaPO}_4$  были предложены в качестве керамических матриц для отверждения и утилизации актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО).<sup>1</sup> Керамические матрицы были получены спеканием наноразмерных порошков состава  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$  при различных температурах. Порошки-прекурсоры  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.2\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.2\text{Y}(\text{OH})_3$  и  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.2\text{ZrO}(\text{OH})_2$  были синтезированы золь-гель методом, включающим раздельное и обратное осаждение (флокуляцию) компонентов. Керамические образцы были получены путем термической обработки порошков-прекурсоров при температуре 850°C и дальнейшего спекания в интервале температур 1000–1600°C. Композиты были предложены в качестве керамических матриц для захоронения высокоактивных отходов (ВАО). Эксперименты по выщелачиванию показали довольно хорошую стойкость керамических матриц в водных растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , имитирующих подземный рассол, характерный для предполагаемого места захоронения ВАО. Скорость выщелачивания ( $R$ ) ионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  из керамических матриц оказалась низкой (значения  $R$  составляли  $10^{-4}$ – $10^{-10}$  г/(см<sup>2</sup> сут)).

Кроме того, керамика на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавками  $\text{LaPO}_4$  (10, 20, 30, 40 и 50 мас. %) была предложена в качестве биокерамики [9]. Для получения композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{LaPO}_4$  ортофосфат лантана ( $\text{LaPO}_4$ ) синтезировали путем реакции между  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , описанной в [10], а затем готовый реактив  $\text{Al}_2\text{O}_3$  смешивали с  $\text{LaPO}_4$  с помощью магнитной мешалки в течение 1 ч [9]. Полученные осадки высушивали, прессовали в таблетки и спекали при 1400, 1450, 1500, 1550 и 1600°C в течение 2 ч на каждом этапе. До этой температуры взаимодействия между компонентами не наблюдалось. Композитная керамика, спеченная при этих температурах, хорошо поддавалась механической обработке [9].

Ранее полученные результаты наших исследований показали, что керамические образцы на основе наноразмерных порошков  $\text{Ln}'\text{PO}_4$ – $\text{Ln}''\text{PO}_4(-\text{H}_2\text{O})$  были термически и химически стабильны, обладали высокой микротвердостью (20–30 ГПа) и низкой открытой пористостью (0.1–0.2%) [11, 12]. Но прочность на изгиб для всех исследованных керамических образцов не превышала 30–32 МПа, что было значительно меньше значений, доступных в литературе (выше 100 МПа). Это может быть связано с анизотропным ростом зерен керамических образцов при повышении температуры термообработки и ее продолжительности, поскольку ортофосфаты редкоземельных элементов являются моноклинными ( $\text{La-Dy}$ ) или тетрагональными ( $\text{Ho-Lu}$ ,  $\text{Y}$  и  $\text{Sc}$ ).

Исследования керамических композитов на основе моноклинного  $\text{LaPO}_4$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , направлены на улучшение физико-механических свойств керамики  $\text{LaPO}_4$  специального назначения (керамические тепловые барьеры, керамические матрицы для захоронения ВАО и т.д.).

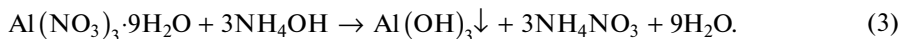
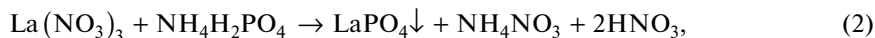
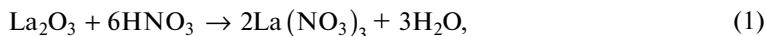
<sup>1</sup> Mezentseva L.P. et al. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste // Glass Physics and Chemistry. 2019. V. 45. № 6. P. 565–572.

В отличие от работ, перечисленных выше, подход в данной работе основан на золь-гель синтезе порошков-прекурсоров, который заключался в раздельном осаждении  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и гидроксида алюминия в требуемой пропорции с использованием так называемого метода “обратного осаждения (или флокуляции)” для обоих компонентов и последующего поэтапного спекания порошков  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$  для получения керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ , где мольная доля  $x = 0.0, 0.15, 0.2, 0.5, 0.7$  и  $1.0$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами служили  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Ла-1 ТУ 48-194-81, 99.99%),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (марки “чда”,  $\geq 98\%$ ),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (марки “хч”, 99.5%), азотная кислота (марки “хч”, 70%), водный раствор аммиака (марки “хч”, 25%) и дистиллированная вода.

Золь-гель процесс включал следующие реакции и был подобен процессам, подробно описанным в [13]:



Реакцию (1) проводили при  $\sim 90^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании;  $\text{HNO}_3$  разбавляли дистиллированной водой в отношении 1 : 1. Реакции (1, 2) и (3) проводили отдельно с использованием метода обратного осаждения (или флокуляции), т.е. водные растворы  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  по каплям добавляли в водные растворы осадителей ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Затем коллоидный раствор  $\text{Al}(\text{OH})_3$  по каплям добавляли в коллоидный раствор  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Полученную смесь осаждали добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$  для достижения  $\text{pH} \approx 8$ , а образованный гель композита-прекурсора  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$  оставляли созревать в течение 24 ч. Созревший осадок промывали, фильтровали, сушили при  $110^\circ\text{C}$  в течение 6 ч в сушильном шкафу с конвекцией воздуха и измельчали в вибромельнице (агат) для удаления агломератов и получения высокодисперсных порошков  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$ , где  $x = 0.0, 0.15, 0.2, 0.5, 0.7$  и  $1.0$ .

Полученные порошки (некомпактированные) прокаливали при  $850^\circ\text{C}$  в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и в то же время для сохранения высокой дисперсности образующихся композиций  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ . После измельчения порошки прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последовательного спекания в интервале температур  $1000\text{--}1600^\circ\text{C}$  на воздухе для получения керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), 38 кВ, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 град/мин.

Термическое поведение порошков изучали методом ДСК/ТГ (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия); измерения проводили на синхронном термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагревания –  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Начало теплового эффекта определяли по отклонению дифференциальной кривой ДСК от нулевой линии.

Площадь удельной поверхности порошков измеряли на приборе Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США) с использованием азота (99.9999%) в качестве адсорбата. Перед измерениями проводили дегазацию образцов при  $150^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 16 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли с использованием модели

Брюнауэра–Эммета–Теллера по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота  $P/P_0$  0.07–0.25. Расчеты выполняли посредством программного обеспечения NOVWin 11.03 (Quantachrome Instruments, США).

Процесс спекания порошков, спрессованных в таблетки ( $5 \times 0.8$  мм) под давлением 8–10 МПа, изучали с помощью дилатометра DIL 402 C (NETZSCH) до  $1500^\circ\text{C}$ ; скорость нагревания составляла  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Открытую пористость керамических образцов измеряли гидростатическим методом, а распределение пористости в керамическом композите  $0.3\text{LaPO}_4\text{--}0.7\text{Al}_2\text{O}_3$  оценивали с помощью рентгеновской компьютерной томографии (IMAGIX, North Star Imaging, Великобритания).

Измерение микротвердости по Виккерсу керамических композитов проводили при нагрузке 200 г ( $\sim 20$  Н) с использованием микротвердомера ПМТ 3 (Россия), оснащенного программным комплексом для расчета микротвердости (Microanalysis Microhardness software package), разработанным в ОАО “ЛОМО” (Санкт-Петербург, Россия), и DuraScan 10 G5 (EMCOTEST, Австрия).

Поверхность разрушения керамических образцов исследовали с помощью электронного микроскопа FEI Quanta 200 SEM (США) и атомно-силового микроскопа (NTEGRA, Россия).

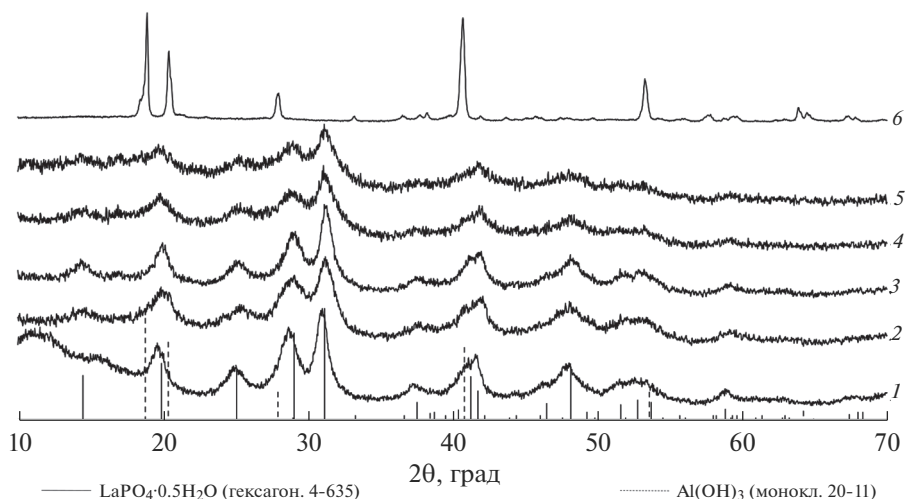
Теплопроводность керамических образцов определяли методом лазерной вспышки на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash (Германия) в интервале температур 25– $250^\circ\text{C}$ .

Химическую стабильность композитов в водном растворе смеси солей NaCl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  оценивали с помощью экспериментов по выщелачиванию. Концентрации ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в контактном растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Измерения ICP-MS проводили во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы порошков серии  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$ , полученных описанным выше методом, показаны на рис. 2. Они демонстрируют наличие гексагонального  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при температуре синтеза (комнатной температуре) для  $x = 0.0\text{--}0.7$  (рис. 2, 1–4) с уширенными рефлексами и хорошо кристаллизованного моноклинного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (рис. 2, 5). Следует отметить, что рефлексы  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не наблюдаются в представленных рентгеновских дифрактограммах (рис. 2, 1–4) из-за его высокой дисперсности в порошкообразных композициях (в отличие от индивидуального  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (5)), что подтверждается их высокой удельной поверхностью (табл. 1). Этот результат отличается от представленного в [14], где аморфный  $\text{Al}(\text{OH})_3$  был получен золь-гель методом с использованием  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , но при этом удельная поверхность 60 и  $85 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\text{pH} = 7$ ) при температуре синтеза  $50^\circ\text{C}$  близка нашим данным ( $76.6 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Что касается удельной поверхности наноразмерного порошка  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , то ее значение можно сравнить с  $76 \text{ м}^2/\text{г}$ , приведенным в [15] для гексагонального  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученного измельчением смеси  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в течение 3 ч в планетарной шаровой мельнице;  $\sim 78.4 \text{ м}^2/\text{г}$  [16], полученного реакцией между  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и разбавленной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , описанной в [17]; или  $78 \text{ м}^2/\text{г}$  для гексагонального  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученного добавлением  $\text{La}_2\text{O}_3$  в водный раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и дальнейшим нагреванием смеси при  $150^\circ\text{C}$  в течение 3 ч [18].

Кривые ДСК/ТГ некоторых композиций  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$ , представленные на рис. 3, демонстрируют сложный эндотермический эффект в широком ин-



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков-прекурсоров  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$ , где  $x = 0.0$  (1), 0.15 (2), 0.2 (3), 0.5 (4), 0.7 (5), 1.0 (6), и штрих-диаграммы  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из базы данных ICDD-PDF.

тервале температур до  $600^\circ\text{C}$ , связанный с процессом дегидратации компонентов и разложением  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Индивидуальный хорошо кристаллизованный  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (рис. 2, 5) теряет воду и ОН-группы до  $400^\circ\text{C}$ ; этот процесс сопровождается аморфизацией продукта. Затем удаляются остатки ОН-групп до  $\sim 800^\circ\text{C}$ , при этом постепенно образуется  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3б). Начало кристаллизации образующегося высокодисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4, 4) можно наблюдать в виде экзотермического эффекта выше  $1263^\circ\text{C}$  (рис. 3б). Вид кривых ДСК/ТГ вполне совпадает с результатами термического анализа  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , представленными в [19]. В композициях эти процессы происходили при более низких температурах: кристаллизация оксида алюминия в высокодисперсных порошках наблюдалась при  $976^\circ\text{C}$  для  $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{Al}(\text{OH})_3$ , при  $975^\circ\text{C}$  для  $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} -$

**Таблица 1.** Площадь удельной поверхности наноразмерных порошков, полученных золь-гель синтезом и дальнейшим прокаливанием при  $850^\circ\text{C}$  (2 ч)

Образец	Условия получения	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
$\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , гексагон.	Золь-гель	$82.0 \pm 1.5$
$\text{LaPO}_4$ , монокл.	$850^\circ\text{C}$ , 2 ч	$51.1 \pm 1.5$
$0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{Al}(\text{OH})_3$	Золь-гель	$197.6 \pm 3.9$
$0.8\text{LaPO}_4 - 0.2\text{Al}_2\text{O}_3$	$850^\circ\text{C}$ , 2 ч	$77.6 \pm 1.6$
$0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Al}(\text{OH})_3$	Золь-гель	$130.1 \pm 2.6$
$0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	$850^\circ\text{C}$ , 2 ч	$85.7 \pm 1.7$
$0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.7\text{Al}(\text{OH})_3$	Золь-гель	$142.1 \pm 2.8$
$0.3\text{LaPO}_4 - 0.7\text{Al}_2\text{O}_3$	$850^\circ\text{C}$ , 2 ч	$84.4 \pm 1.7$
$\text{Al}(\text{OH})_3$ , монокл.	Золь-гель	$76.6 \pm 1.5$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , куб.	$850^\circ\text{C}$ , 2 ч	$115.6 \pm 2.3$

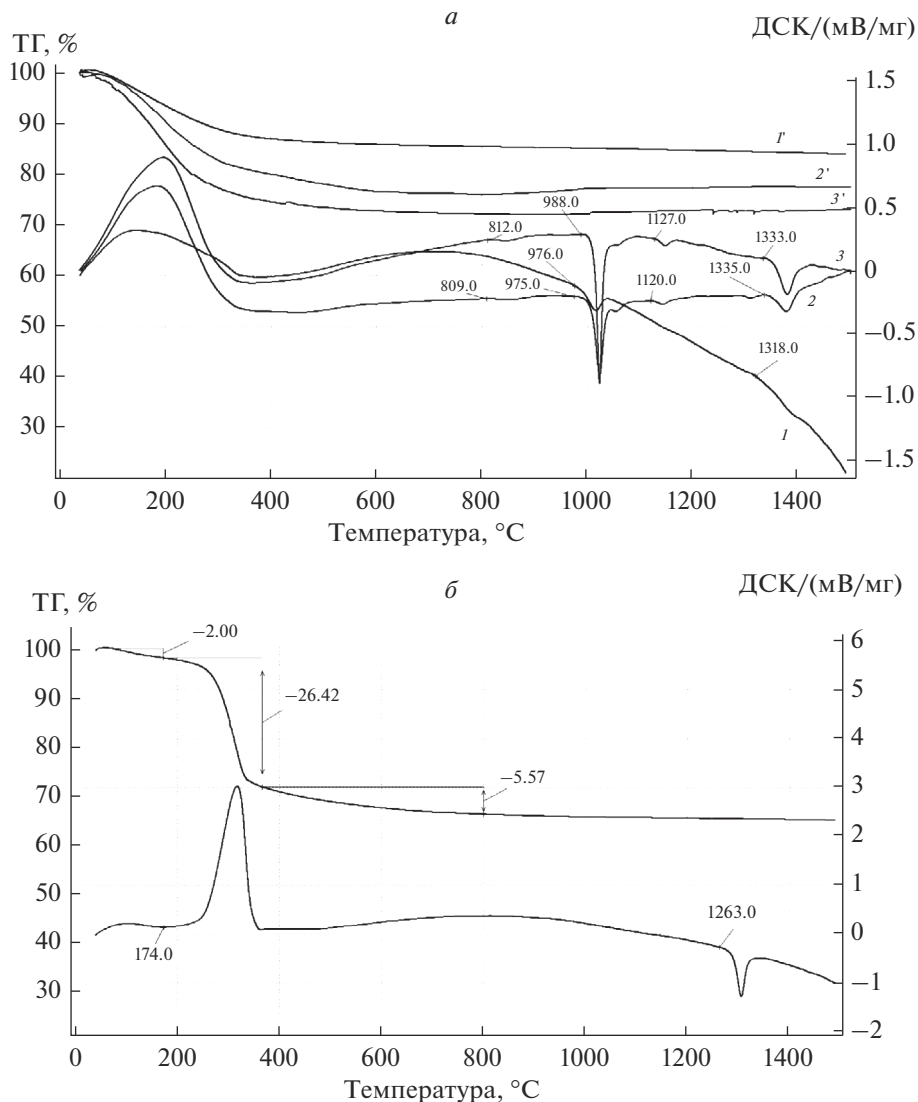
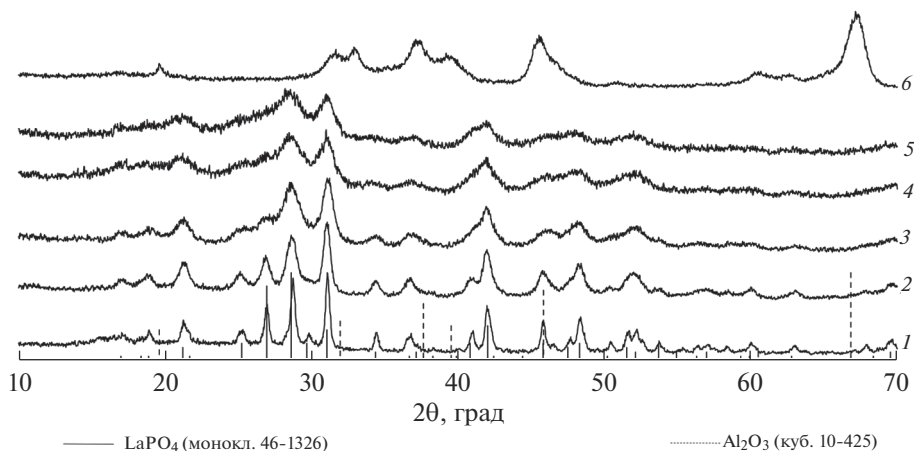


Рис. 3. Кривые ДСК порошков  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$  для  $x = 0.2$  (1), 0.5 (2), 0.7 (3) и соответствующие им кривые ТГ ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) (а), кривые ДСК и ТГ порошка  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (б).

$0.5\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $988^\circ\text{C}$  для  $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.7\text{Al}(\text{OH})_3$  (рис. 3а). Переход кубического оксида алюминия в ромбоэдрическую форму наблюдается, по-видимому, при  $1335$  и  $1333^\circ\text{C}$  для  $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.7\text{Al}(\text{OH})_3$  соответственно.

Исходя из результатов ДСК/ТГ (рис. 3), полученные порошки-прекурсоры предварительно нагревали при  $850^\circ\text{C}$  в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при сохранении высокой дисперсности образующихся композиций  $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ . Высокая удельная поверхность ряда порошков подтверждает это (табл. 1). Значение удельной поверхности для моноклинного  $\text{LaPO}_4$  в этой



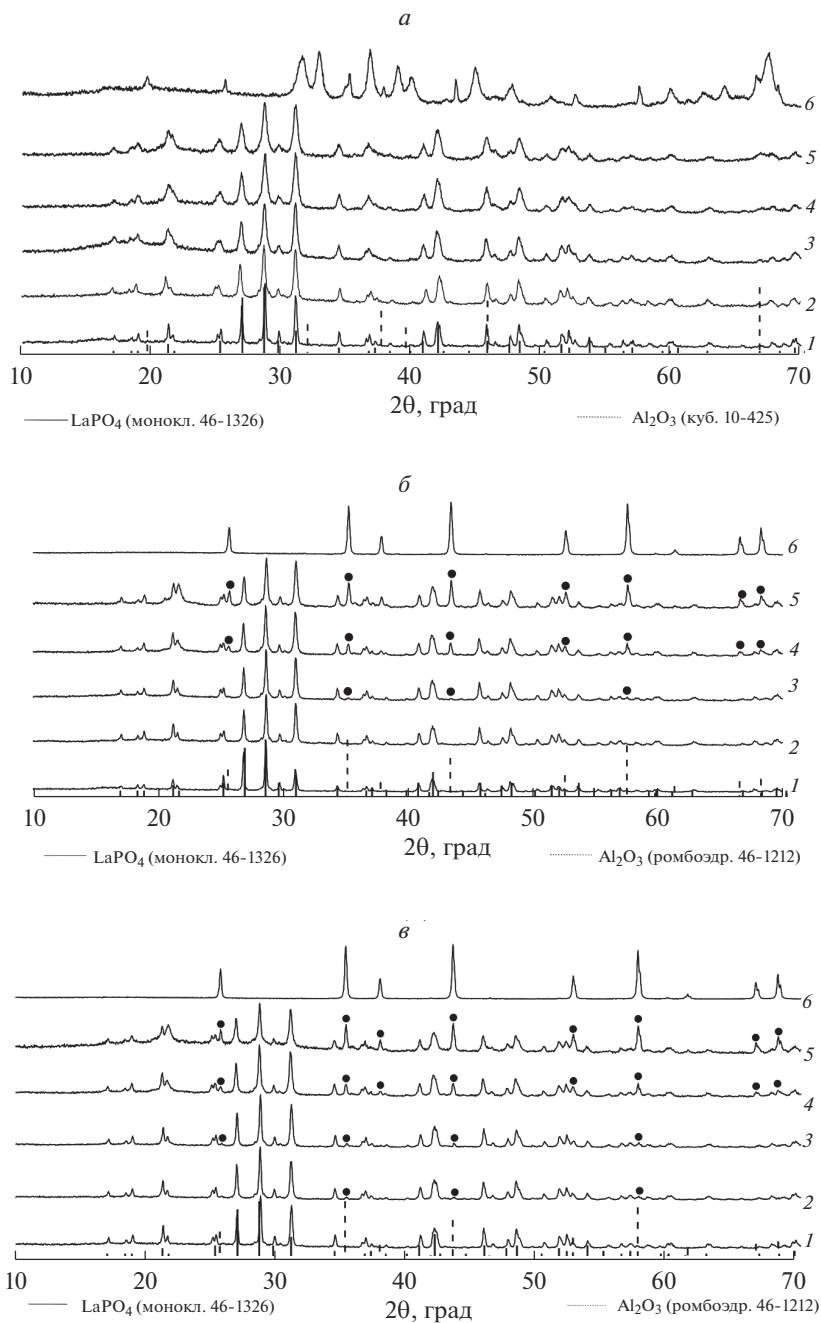


**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы порошков  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  после прокаливания при  $850^\circ\text{C}$  (2 ч) для  $x = 0.0$  (1), 0.15 (2), 0.2 (3), 0.5 (4), 0.7 (5), 1.0 (6), и штрих-диаграммы  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из базы данных ICDD-PDF.

таблице хорошо согласуется с величиной  $59.6 \text{ м}^2/\text{г}$ , приведенной для  $\text{LaPO}_4$  после измельчения в шаровой мельнице [6]. Рефлексов кубического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в композициях еще не наблюдалось (рис. 4), что может быть связано с его высокой дисперсностью в композиционных смесях.

Прокаленные порошки после измельчения прессовали в таблетки и ступенчато спекали при  $1000$ ,  $1200$ ,  $1300$  (по 24 ч) и  $1600^\circ\text{C}$  (1 ч). Рентгеновские дифрактограммы образцов керамики  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены на рис. 5а–г. При  $1200^\circ\text{C}$  индивидуальный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перешел из кубической в ромбоэдрическую форму, и рефлексы ромбоэдрического  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются для композитов с  $x = 0.2$ ,  $0.5$  и  $0.7$  (рис. 5б). Это хорошо соответствует результатам ДСК, где начало экзотермического эффекта, связанного с кристаллизацией  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдалось при  $1263^\circ\text{C}$  (рис. 3), и из-за его высокой дисперсности в композитах (табл. 1) он не был зафиксирован рентгеновской дифракцией до  $1200^\circ\text{C}$  (рис. 5б). При  $1300^\circ\text{C}$  рефлексы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  стали более узкими и интенсивными и могли наблюдаться дополнительно у образца при  $x = 0.15$  (рис. 5в). Рентгеновские дифрактограммы образцов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , спеченных при  $1600^\circ\text{C}$  (1 ч) (рис. 5г), не отличаются от таковых после спекания при  $1300^\circ\text{C}$  (24 ч) (рис. 5в). Эти результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в [20] о полиморфизме оксида алюминия. Взаимодействия между  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не наблюдалось до  $1600^\circ\text{C}$ .

Поверхность разрушения керамических образцов  $\text{LaPO}_4$  и  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ , спеченных при различной температуре, представлена на рис. 6. Сравнение этих изображений показывает, что зерна  $\text{LaPO}_4$  интенсивно росли с температурой (рис. 6а, в, д) и даже при  $1600^\circ\text{C}$  имели пористую микроструктуру (рис. 6д). Интенсивный рост зерен  $\text{LaPO}_4$  был подтвержден изображениями атомно-силовой микроскопии (рис. 7). На этом рисунке представлены 3D и 2D изображения поверхности разрушения керамических образцов  $\text{LaPO}_4$  после спекания при  $1000$  и  $1300^\circ\text{C}$  (24 ч). Добавление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{LaPO}_4$  заметно улучшило микроструктуру керамических композитов, ингибируя рост



**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы керамических образцов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  после спекания при температурах: 1000°C (24 ч) (*a*), 1200°C (24 ч) (*б*), 1300°C (24 ч) (*в*) и 1600°C (1 ч) (*г*) для  $x = 0.0$  (1), 0.15 (2), 0.2 (3), 0.5 (4), 0.7 (5), 1.0 (6), и штрих-диаграммы  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из базы данных ICDD-PDF. • – ромбоэдрический  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

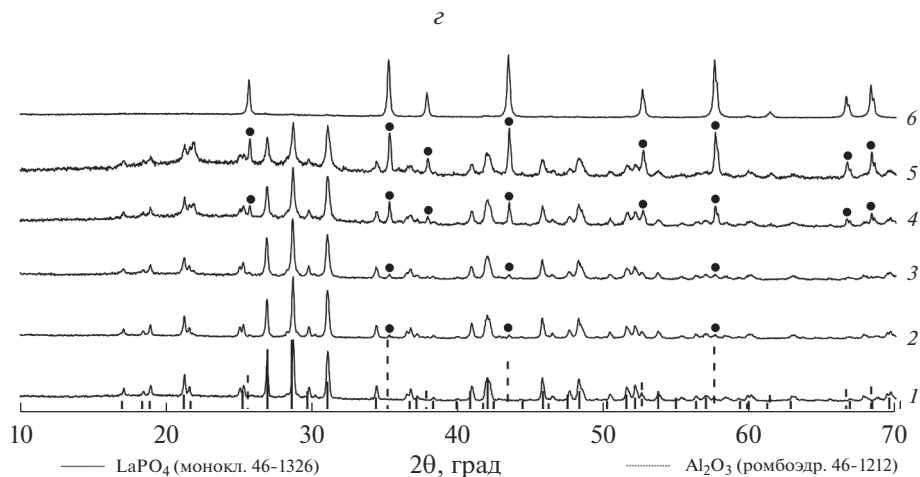


Рис. 5. Окончание.

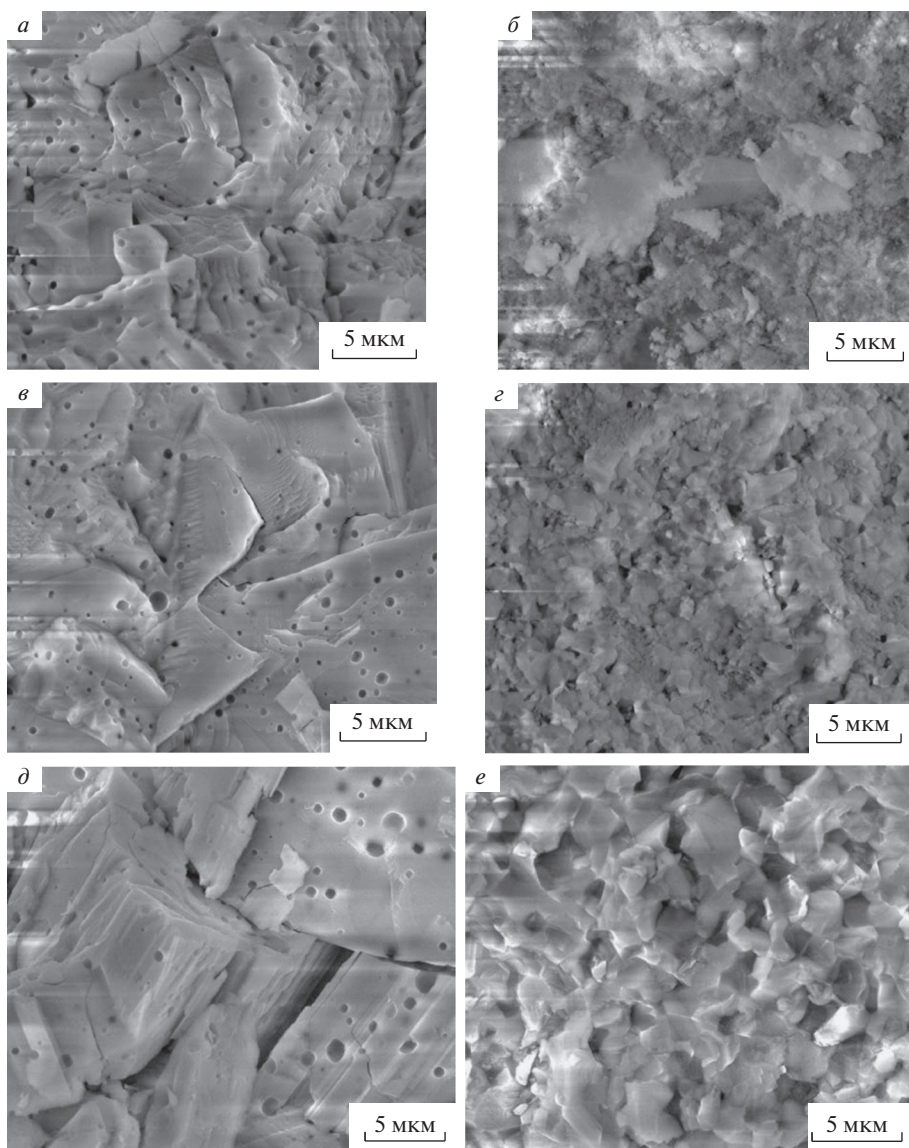
зерен  $\text{LaPO}_4$  и уменьшая пористость образцов (рис. 6б, г, е). Аналогичные результаты были получены для образцов керамики  $\text{LaPO}_4$ ,  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$ , спеченных при 1000 и 1300°C в течение 24 ч.

Следует отметить, что микроструктура керамического композита  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 6е) очень похожа на представленную в [7] для композита 40 мас. %  $\text{LaPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , где авторы подчеркнули принадлежность режима разрушения к трансгранулярному разрушению и предположили, что это может быть основной причиной того, что добавление  $\text{LaPO}_4$  улучшило обрабатываемость керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Микрофотографии спеченных при 1600°C в течение 2 ч образцов керамики  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  (50 : 50 мас. %) и 70 : 30 мас. % были проиллюстрированы в [21]. Микрофотографии также показывают удлиненные зерна  $\text{LaPO}_4$  и ингибирующее действие добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на рост зерен  $\text{LaPO}_4$ . Что касается композита состава 70 : 30 мас. %, рассмотренного в [21], то керамический образец, полученный в нашей работе с аналогичным составом, выглядит более гладким, однородным (рис. 8а, б). Это может быть связано с очень низкой открытой пористостью керамического образца  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 9), обусловленной высокой дисперсностью исходного порошка (рис. 2, 4 и рис. 4, 4).

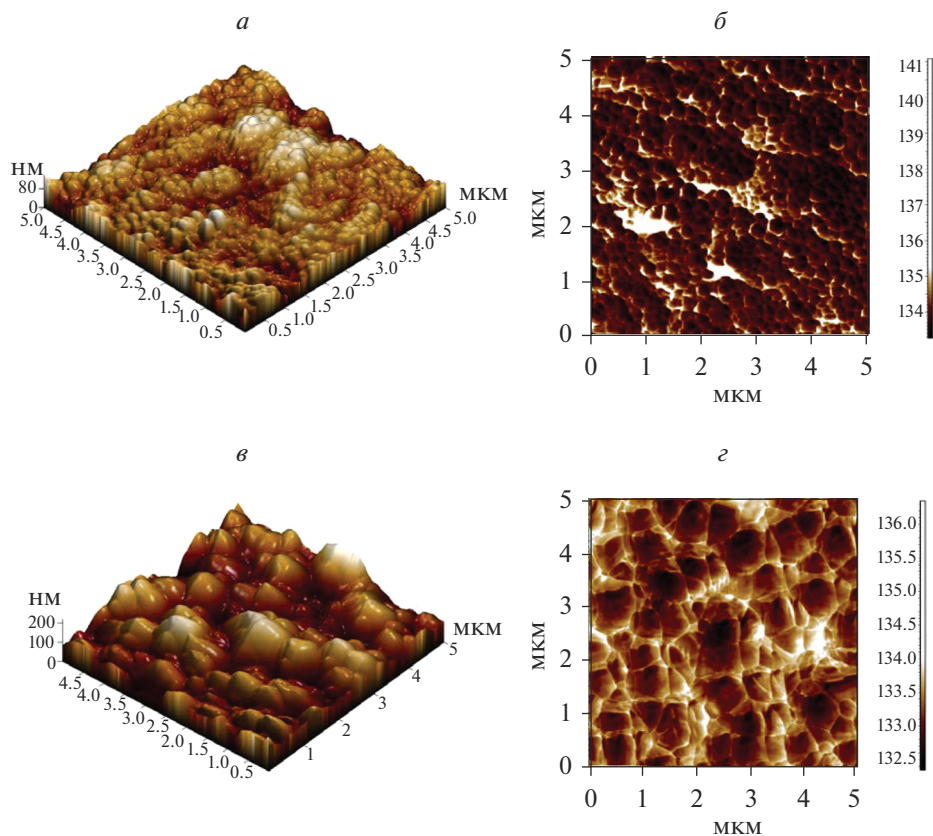
Рентгеновская компьютерная томография показала, что открытая пористость керамического образца  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$  сосредоточена в основном по периферии образца (запрессованного в таблетку и спеченного при 1300°C), в то время как открытая пористость внутри образца была близка к нулю (рис. 9). Это, по-видимому, связано с технологией одноосного прессования порошка в таблетки перед спеканием. Таким образом, открытая пористость, оцениваемая гидростатическим методом, относится в большей степени к поверхностным слоям образцов, а усредненная величина колеблется от 3 до 5%.

Получены высокие значения микротвердости по Виккерсу образцов керамики после спекания при различных температурах (табл. 2), которые превышали данные, имеющиеся в литературе. Например, для  $\text{LaPO}_4$  эти значения составляли <4 ГПа [5], 5.7 ГПа [22] или 4.86 ГПа [23]. Для композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5.7 ( $x=0$ ), 8.1 ( $x=$

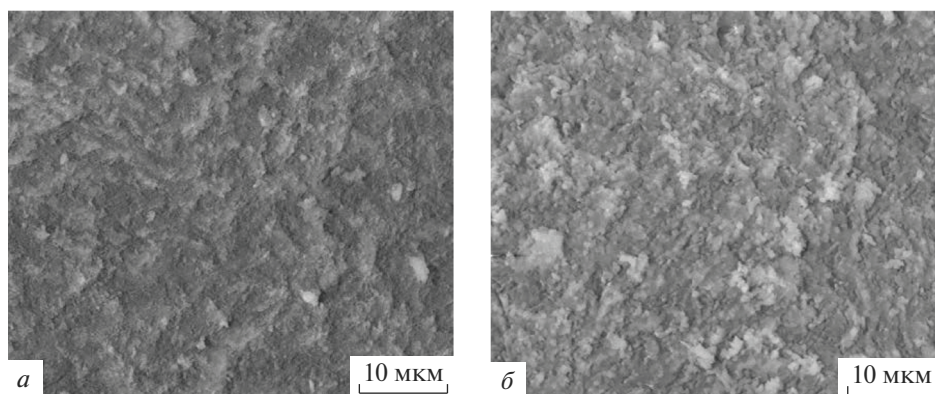


**Рис. 6.** Поверхность разрушения керамических образцов, спеченных при различной температуре: 1000°C, 24 ч,  $\text{LaPO}_4$  (а);  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$  (б); 1300°C, 24 ч,  $\text{LaPO}_4$  (в);  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$  (г); 1600°C, 1 ч,  $\text{LaPO}_4$  (д);  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$  (е). СЭМ.

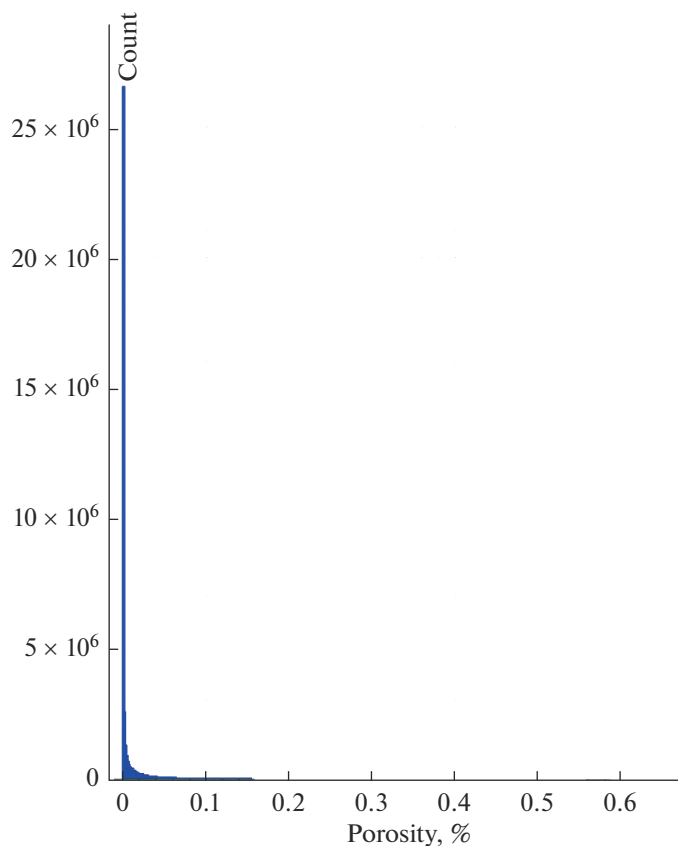
= 0.3), 11.5 ( $x = 0.7$ ) и 16.5 ГПа ( $x = 1$ ) [6]. В [24] – от 5.5 ГПа для  $\text{LaPO}_4$  до 18.6 ГПа для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В [25] для композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  эти значения составили ~10.75 ГПа (10 мас. %  $\text{LaPO}_4$ ), 9.5 ГПа (20 мас. %  $\text{LaPO}_4$ ), 6.5 ГПа (30 мас. %  $\text{LaPO}_4$ ) и 5.5 ГПа (40 мас. %  $\text{LaPO}_4$ ).



**Рис. 7.** Поверхность разрушения керамического образца  $\text{LaPO}_4$ , спеченного при различной температуре:  $1000^\circ\text{C}$ , 24 ч (а, б) и  $1300^\circ\text{C}$ , 24 ч (в, г). Атомно-силовая микроскопия, 3D (а, в) и 2D (б, г) изображения.



**Рис. 8.** Поверхность разрушения керамического образца  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ , спеченного при различной температуре:  $1300^\circ\text{C}$ , 24 ч (а),  $1600^\circ\text{C}$ , 1 ч (б). СЭМ.



**Рис. 9.** Распределение пористости в керамическом образце  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$  (рентгеновская компьютерная томография).

Значения теплопроводности спеченных керамических композитов, приведенные в табл. 3, заметно возрастают по мере увеличения количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и снижаются с ростом температуры.

Наши результаты аналогичны данным при  $25^\circ\text{C}$ , представленным в [6] для некоторых керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , а именно: 5.0 ( $x=0$ ), 11.8 ( $x=0.3$ ), 30 ( $x=0.7$ ) и 43 Вт/(м К) ( $x=1$ ).

В рамках работы была проведена серия тепловых расчетов для керамических образцов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  при различной толщине теплозащитного слоя. Для каждого образца определяли распределение температуры и температурный градиент в слое изоляции. Результаты приведены в табл. 4.

На основе всех этих результатов было установлено, что композиты  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  могут обеспечивать требуемую рабочую температуру постоянных магнитов NdFeB. Композиты с большим содержанием  $\text{LaPO}_4$  лучше всего подходили для этой роли. Композиты с незначительным содержанием  $\text{LaPO}_4$  демонстрировали более высокую теплопроводность во всем диапазоне температур и поэтому требовали более толстого слоя теплоизоляции, что значительно увеличивало бы немагнитный зазор, и, как

**Таблица 2.** Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , спеченных в интервале температур 1000–1300°C (24 ч) и при 1600°C (1 ч)

Образец	Микротвердость, ГПа, $\pm 0.1$				
	ПМТ 3				DuraScan 10 G5
	Температура спекания, °C				
	1000	1200	1300	1600	1600
$\text{LaPO}_4$	10.6	21.5	25.7	30.2	–
$0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$	8.1	18.4	23.2	26.9	31.4
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	7.4	15.1	19.2	24.2	32.2
$0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$	7.1	12.2	17.6	23.5	30.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6.7	9.8	15.2	20.1	–

**Таблица 3.** Величины теплопроводности спеченных при 1300°C керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные при различных температурах

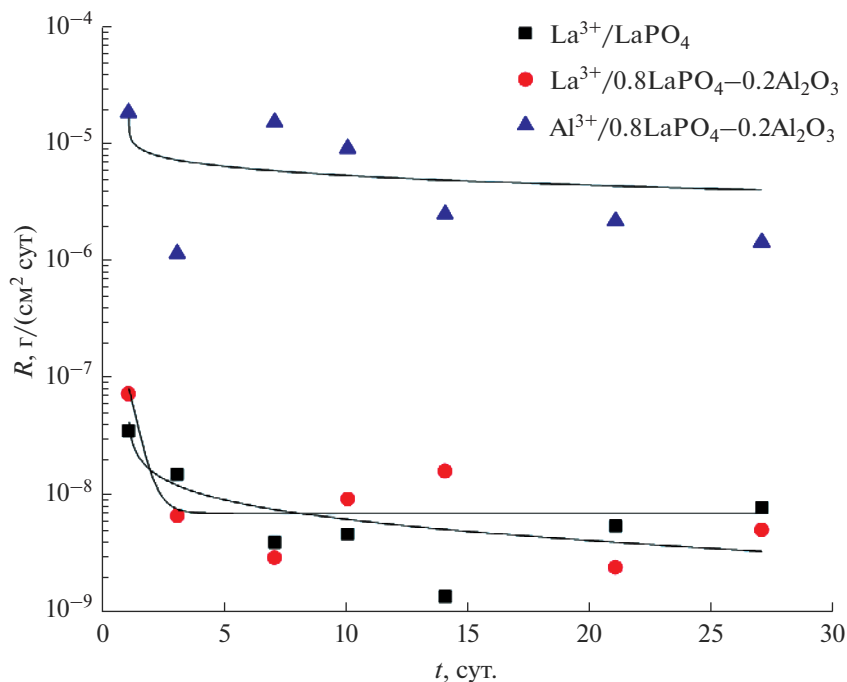
Образец	Теплопроводность, Вт/(м К)					
	Температура измерения, °C					
	25	50	100	150	200	250
$\text{LaPO}_4$	4.7	4.6	4.3	3.9	3.5	3.3
$0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$	9.5	9.4	9.1	8.6	8.2	7.7
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	21.2	21.0	18.6	16.4	15.1	13.7
$0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$	25.8	25.6	23.9	22.5	19.7	17.8
$0.2\text{LaPO}_4-0.8\text{Al}_2\text{O}_3$	34.3	34.0	30.8	28.2	24.3	21.4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	41.0	40.8	38.4	35.2	32.7	30.6

следствие, приводило к снижению индукции в зазоре и снижению мощности генератора, что было неприемлемо.

Опыты по выщелачиванию показали высокую устойчивость керамических образцов (матриц)  $\text{LaPO}_4$  и  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$  по отношению к водным растворам, содержащим хлорид и сульфат натрия. Были отмечены крайне низкие значения стационарной скорости выщелачивания  $\text{La}^{3+}$  в интервале  $10^{-8}-10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup> сут) из  $\text{LaPO}_4$  и

**Таблица 4.** Теплопроводность спеченных при 1300°C керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  и температурный градиент в керамическом слое

Образец	Теплопроводность при 100°C, Вт/(м К)	Температурный градиент в керамическом слое в 1 мм	Требуемая толщина слоя для получения температурного градиента 16°C, мм
$\text{LaPO}_4$	4.3	16	1.0
$0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$	9.1	7.6	2.1
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	18.6	3.7	4.3
$0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$	23.9	2.9	5.6
$0.2\text{LaPO}_4-0.8\text{Al}_2\text{O}_3$	30.8	2.2	7.2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	38.4	1.8	8.9



**Рис. 10.** Зависимости скорости выщелачивания ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  от времени ( $t$ ) в контактном растворе  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  из керамических матриц ( $R$ )  $\text{LaPO}_4$  и  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$10^{-8}-10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) из  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{Al}^{3+}$  в интервале  $10^{-5}-10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) из  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 10), причем, как видно из рисунка, скорости выщелачивания снижаются со временем для всех анализируемых ионов. Ранее полученные результаты по выщелачиванию для образцов системы  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4$  в аналогичном растворе  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  находились даже на более низком уровне, чем в данном случае ( $10^{-13}-10^{-12}$  г/(см<sup>2</sup>·сут)). Такая химическая устойчивость фосфатных и композитных керамических матриц, по-видимому, связана с образованием малорастворимых двойных сульфатов натрия и лантаноидов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные исследования проводились с целью разработки керамических композитов специального назначения. Наноразмерные порошки-прекурсоры  $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$  были синтезированы с использованием оригинального подхода к золь-гель методике. Керамические композиты  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , где мольная доля  $x = 0, 0,15, 0,2, 0,5, 0,7$  и  $1,0$ , были получены спеканием высокодисперсных порошков в интервале температур  $1000-1600^\circ\text{C}$ . Благодаря такому подходу композиты демонстрировали высокую микротвердость (до  $30-40$  ГПа) и низкую открытую пористость (усредненная величина от 3 до 5%). Микрофотографии исследованных керамических образцов показали ингибирующее действие добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на рост зерен  $\text{LaPO}_4$ . Низкая теплопроводность ( $\leq 9,1$  Вт/(м·К)) керамических композитов с высоким содержанием  $\text{LaPO}_4$  может быть преимуществом при проектировании систем тепловых барьеров.



3D-моделирование теплового поля высокоскоростного турбогенератора показало, что 1-миллиметровый тепловой барьер из композита с высоким содержанием  $\text{LaPO}_4$  способен снизить температуру постоянных магнитов на  $16^\circ\text{C}$ . Полученный набор свойств керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  позволил предложить эти материалы в качестве тепловых барьеров роторов высокоскоростных микрогазотурбинных генераторов. На основе полученных характеристик синтезированных и охарактеризованных образцов керамики построены тепловые модели. Оценена их применимость в качестве тепловых экранов для новой концепции способа охлаждения (введения термических барьеров для разделения теплотоков) в энергетических высокооборотных минитурбогенераторных установках нового поколения.

Таким образом, керамические материалы на основе системы  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающие низкой теплопроводностью, представляют большой интерес для концепции современной децентрализованной энергетики, направленной на создание компактных устройств, в качестве термических барьеров для разделения тепловых потоков в проектируемых агрегатах с целью обеспечения их эффективного охлаждения.

Кроме того, высокая химическая стойкость керамического образца  $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Al}_2\text{O}_3$  показала, что подобные образцы могут быть пригодны для использования в качестве керамических матриц для иммобилизации ядерных отходов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

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 (№ 0081-2022-0008).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

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.

Авторы благодарят также И.Н. Протасову и М.А. Ковалева за ряд исследований с использованием оборудования, принадлежащего ООО «МЕЛИТЕК» (Россия), крупнейшему дилеру исследовательского оборудования и услуг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Liu H.-T., Cheng H.-F., Wang J. Research progress on oxide/oxide ceramic matrix composites // J. Inorg. Chem. 2014. V. 29. № 7. P. 673–680.
2. Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems // Curr. Opin. Solid St. M. 2004. V. 8. № 1. P. 77–91.
3. Ren X., Zhao M., Pan W. Thermal conductivity and mechanical properties of YSZ/LaPO<sub>4</sub> composites // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. № 5. P. 2243–2251.
4. Yang J., Wan C., Zhao M., Shahid M., Pan W. Effective blocking of radiative thermal conductivity in La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/LaPO<sub>4</sub> composites for high temperature thermal insulation applications // J. Europ. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 15. P. 3809–3814.
5. Sujith S.S., Arun Kumar S.L., Mahesh K.V., Mohamed A.P., Ananthakumar S. Sintering and thermal shock resistance properties of LaPO<sub>4</sub> based composite refractories // Trans. Indian Ceram. Soc. 2014. V. 73. № 2. P. 161–164.
6. Min W., Miyahara D., Yokoi K., Yamaguchi T., Daimon K., Hikichi Y., Matsubara T., Ota T. Thermal and mechanical properties of sintered LaPO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. № 5–6. P. 939–945.
7. Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Jiang M., Cao Z. Microstructure and mechanical properties of machinable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LaPO<sub>4</sub> composites by hot pressing // Ceram. Int. 2003. V. 29. № 1. P. 83–89.
8. Men D., Patel M.K., Usov I.O., Toiamou M., Monnet I., Pivin J.C., Porter J.R., Mecartney M.L. Radiation damage in multiphase ceramics // J. Nucl. Mater. 2013. V. 443. № 1–3. P. 120–127.
9. Badolia A., Sarkar R., Pal S.K. Reactive alumina-LaPO<sub>4</sub> composite as machinable bioceramics // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 38. № 4. P. 975–983.

10. *Badolia A., Sarkar R., Pal S.K.* Lanthanum phosphate containing machinable alumina ceramics for bio-medical applications // *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2014. V. 73. № 2. P. 115–120.
11. *Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Akatov A., Doil'nitsyn V., Maslennikova T., Yakovlev A.* Synthesis and thermal behavior of nanopowders in  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4(-\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4(-\text{H}_2\text{O})$  and  $\text{YPO}_4\text{-ScPO}_4(-\text{H}_2\text{O})$  systems for ceramic matrices // *J. Nanomed. Res.* 2017. V. 6. № 1. 6 p.
12. *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.
13. *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.
14. *Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б., Смирнов В.М.* Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь-гель // *Вестник СПбГУ. Сер. 4.* 2010. № 4. С. 154–157.
15. *Diaz-Guillén J.A., Fuentes A.F., Gallini S., Colomer M.T.* A rapid method to obtain nanometric particles of rhabdophane  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  by mechanical milling // *J. Alloy Compd.* 2007. V. 427. № 1–2. P. 87–93.
16. *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.
17. *Lucas S., Champion E., Bregiroux D., Bernache-Assollant D., Audubert F.* Rare earth phosphate powders  $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Re} = \text{La, Ce or Y}$ )—Part I. Synthesis and characterization // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 4–5. P. 1302–1311.
18. *Anfimova T., Li Q., Jensen J.O., Bjerrum N.J.* Thermal stability and proton conductivity of rare earth orthophosphate hydrates // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. V. 9. № 5. P. 2285–2300.
19. *Касьянова Л.З., Каримов О.Х., Каримов Э.Х.* Регулирование физико-химических свойств термоактивированного тригидрата алюминия. // *Башкирский хим. журн.* 2014. Т. 21. № 3. С. 90–94.
20. *Косенко Н.Ф.* Полиморфизм оксида алюминия // *Изв. Высших учебных заведений. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. № 5. С. 3–16.
21. *Majeed M.A., Vijayaraghavan L., Malhotra S.K., Krishnamoorthy R.* Characterization and machining of alumina ceramic reinforced with lanthanum phosphate // *J. Mater. Process. Tech.* 2009. V. 209. № 5. P. 2499–2507.
22. *Babelot C., Buksenskiy A., Neumeier S., Modolo G., Bosbach D.* Crystallization processes, compressibility, sinterability and mechanical properties of La-monazite-type ceramics // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 4. P. 1681–1688.
23. *Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Cao Z., Luo Y.* Synthesis and sintering of  $\text{LaPO}_4$  powder and its application // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 79. № 1. P. 30–36.
24. *Du A., Pan W., Ahmad K., Shi S., Qu Z., Wan C.* Enhanced mechanical properties of machinable  $\text{LaPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  composites by spark plasma sintering // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2009. V. 6. № 2. P. 236–242.
25. *Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Meng J.* Effect of  $\text{LaPO}_4$  content on the microstructure and machinability of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  composites // *Mater. Lett.* 2002. V. 57. № 4. P. 822–827.