

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА

© 2023 г. Л. П. Мезенцева¹, *, А. В. Осипов¹, В. Л. Уголков¹,
Л. А. Коптелова¹, Т. В. Хамова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: la_mez@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

Рассмотрены два подхода к синтезу наноразмерных порошков-прекурсоров $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ для получения керамических композитов $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ и $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$. В первом случае золь-гель синтез компонентов ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ или $\text{Y}(\text{OH})_3$) проводили отдельно обратным осаждением. Во втором случае использовали обратное осаждение, но без отдельного получения золь-гелей компонентов. Проведено сравнение результатов синтеза методом РФА, сравнение термического поведения порошков-прекурсоров методом ДСК/ТГ, а также величин микротвердости керамических композитов $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ и $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: золь-гель синтез, керамические композиты $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ и $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, РФА, удельная поверхность, ДСК/ТГ, микротвердость по Виккерсу

DOI: 10.31857/S0132665123600140, EDN: SHANQC

ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиты на основе моноклинного ортофосфата лантана (LaPO_4) могут быть использованы для изготовления конструктивных элементов в энергетических установках, в частности в качестве тепловых экранов в высокотемпературных микротурбогенераторных установках для малой энергетики, а также в качестве матриц для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) ядерной энергетики [1–5].

В большинстве работ, посвященных синтезу компонентов композитов, авторы применяют золь-гель метод с использованием нитрата лантана и ортофосфорной кислоты для получения порошка-прекурсора гексагонального $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и готовые реактивы ZrO_2 и Y_2O_3 .

Так, например, для получения керамических композитов на основе системы $\text{LaPO}_4-\text{ZrO}_2$ [6] ортофосфат лантана $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в качестве компонента синтезирован методом осаждения из водного раствора LaCl_3 путем приливания к водному раствору ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) и последующего добавления водного раствора аммиака. Полученный осадок ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, тип рабдофанита), промытый и высушенный, подвергали затем обработке в шаровой мельнице в течение 14 дней при комнатной температуре, в результате чего образовался безводный ортофосфат лантана (LaPO_4) типа монацита. Композиты состава $x\text{LaPO}_4-(1-x)\text{ZrO}_2$, где $x = 0.0-1.0$, были получены путем сме-

шения безводного ортофосфата лантана и готового реактива ZrO_2 , стабилизированного ~5 мас. % оксида иттрия (Y_2O_3), взятых в соответствующих пропорциях, и спеченных на воздухе в интервале температур 1500–1600°C от 1 до 5 ч. Особенностью описанного способа является использование стабилизированного оксида циркония, делающего систему трехкомпонентной $LaPO_4-ZrO_2(Y_2O_3)$ [6].

Известна только одна работа, где в качестве второго компонента для получения композитов $LaPO_4-ZrO_2$ использован нестабилизированный оксид циркония [7]. Авторы этой работы синтезировали композиции $LaPO_4-ZrO_2$ (с содержанием ZrO_2 5–20 мас. %) с применением раствора оксихлорида циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), добавленного к коллоидному раствору ортофосфата лантана, полученному из смеси водных растворов нитрата лантана ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) и H_3PO_4 . Осадок $LaPO_4 \cdot nH_2O$ типа рабдофанита образуется после добавления водного раствора аммиака. Особенностью этой методики является пептизация осадка, для чего добавляли 20% азотную кислоту (HNO_3), а далее к образованному золю $LaPO_4 \cdot nH_2O$ приливали раствор оксихлорида циркония (5–20 мас. %) и водный раствор аммиака. Полученный гель промывали, высушивали и прокаливали на воздухе при 800°C 3 ч для обезвоживания продуктов синтеза. Композиты $LaPO_4-ZrO_2$ получали спеканием порошков после помола в шаровой мельнице в интервале температур 1400–1600°C на воздухе в течение 2 ч. В результате получали смесь фаз из моноклинного $LaPO_4$ типа монацита и тетрагонального ZrO_2 . Образование тетрагональной формы оксида циркония авторы связывают с наличием частичного взаимодействия между компонентами $LaPO_4$ и ZrO_2 , в результате чего ионы лантана стабилизируют тетрагональную форму ZrO_2 , т.е. образуется композит не на основе моноклинной формы ZrO_2 , а на основе тетрагональной [6, 7].

Получение композита $LaPO_4-20$ мас. % Y_2O_3 описано в работе [8]. Ортофосфат лантана синтезирован из смеси $LaCl_3$ и H_3PO_4 с последующим добавлением водного раствора аммиака для полного выпадения в осадок ортофосфата лантана. Для пептизации промытого осадка добавляли 20% раствор HNO_3 при энергичном перемешивании около 5 ч, после чего к образованному золю $LaPO_4 \cdot nH_2O$ добавляли водный раствор нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) при постоянном перемешивании. Для выпадения смеси в осадок добавляли 25%-ный водный раствор аммиака. Промытый осадок (гель) высушивали, подвергали помолу и термообработке при 600°C с целью получения конечного продукта – композита $LaPO_4-20$ мас. % Y_2O_3 , который далее спекали при 1300°C для образования плотной керамики. Недостатком этого способа является, на наш взгляд, низкая температура первичной термообработки (600°C) для удаления воды и разложения продуктов синтеза – $LaPO_4 \cdot nH_2O$ и $Y(OH)_3$ – до $LaPO_4$ и Y_2O_3 .

Аналогичный по составу композит $LaPO_4-20$ мас. % Y_2O_3 получали в работе [9]. В смесь водных растворов $LaCl_3$ и H_3PO_4 добавляли азотную кислоту (HNO_3 , 20% об.) при непрерывном перемешивании. Этот процесс преобразует хлопьевидный $LaPO_4$ в золь. Рассчитанное количество готового реактива $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяли в воде и добавляли к золю. При добавлении водного раствора аммиака композиционная смесь выпадает в осадок. Осадок (гель) тщательно перемешивали, высушивали, измельчали в шаровой мельнице в течение 8 ч и прокаливали при температуре 1400°C 2 ч. К сожалению, при спекании отмечается появление новых фаз (LaP_2 и La_2O_3). Авторы объясняют их появление тем, что при повышенной температуре спекания химическое сродство между кислородом и фосфатными элементами увеличивается, что и приводит к образованию этих фаз.

В ряде наших предыдущих работ был использован разработанный специально для синтеза порошков-прекурсоров способ, позволяющий затем получать керамические

композиты на основе ортофосфата лантана в широком диапазоне концентраций [10–12].

Способ заключался в использовании золь-гель методики, включающей раздельное приготовление коллоидных растворов (золей) ортофосфата лантана ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и гидроксидов циркония, иттрия или алюминия обратным осаждением и последующее смешение коллоидных растворов с добавлением раствора аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Al}(\text{OH})_3$). Подробно способ описан в [10] на примере получения композиций $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$, где $x = 0.0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 1.0$, а также в [13] для композиций во всем диапазоне концентраций.

Вместо широко используемой ортофосфорной кислоты в качестве агента, содержащего фосфат-ионы, был взят $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, чтобы избежать возможного образования побочного продукта $\text{La}(\text{PO}_3)_3$, отмеченного в работе [14].

Полученные гели-прекурсоры промывали, фильтровали, сушили при 110°C и измельчали в вибрационной мельнице (агатовая ступка) для получения высокодисперсных порошков состава $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Далее высокодисперсные порошки обжигали при 850°C (2 ч) для удаления воды и разложения гидроксидов иттрия и циркония и снова размалывали в вибромельнице [10–13].

Для получения керамических композитов соответствующие порошки $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ последовательно спекали в интервале температур $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ по 24 ч на каждом этапе.

Нами была поставлена задача сравнить вышеописанный способ синтеза с более простым, не предполагающим раздельное осаждение (т.н. смешение), на примере композиций $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ и оценить влияние способа синтеза на свойства керамических образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза порошков-прекурсоров $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ и $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ использовали следующие реагенты: La_2O_3 (Ла-1, ТУ 48-194-81, 99.99%), Y_2O_3 (ИтО-Люм, ТУ 48-4-191-72, 99.99%), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (марки “х. ч.”, 99.0%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (марки “х. ч.”, 99.5%), азотная кислота (марки “х. ч.”, 70%), водный раствор аммиака (марки “х. ч.”, 25%) и дистиллированная вода.

Для синтеза порошка-прекурсора $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ (схема на рис. 1а) осуществляли растворение оксидов лантана и иттрия в разбавленной азотной кислоте (1 : 1) при нагревании ~ до 90°C и постоянном перемешивании. Нитрат лантана медленно приливали к осадителю — раствору однозамещенного фосфата аммония — с добавлением водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 7$ для образования коллоидного раствора $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Раствор нитрата иттрия приливали к коллоидному раствору $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и добавляли водный раствор аммиака до достижения $\text{pH} \approx 9$. Эти процессы проходили при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Образованный гель композиции $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ оставляли вызревать в течение суток.

Золь-гель синтез порошка-прекурсора $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ осуществляли по схеме, представленной на рис. 1б. Растворение оксида лантана в разбавленной азотной кислоте (1 : 1) проводили при нагревании ~ до 90°C и постоянном перемешивании. Нитрат лантана, как и в первом случае, медленно приливали к осадителю — раствору однозамещенного фосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) — с добавлением водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 7$ для образования коллоидного раствора $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ок-

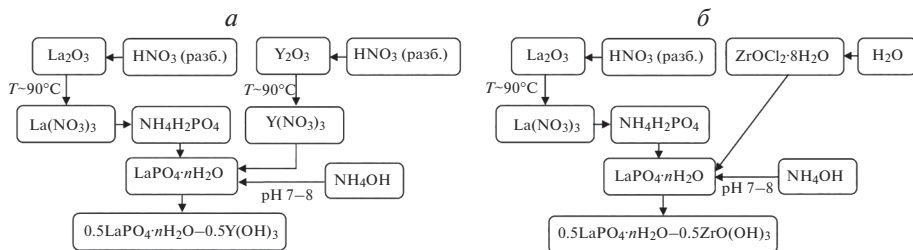


Рис. 1. Схема получения композиций $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ (а) и $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (б) простым смешением компонентов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и NH_4OH .

сихлорид циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) растворяли в воде при комнатной температуре и приливали к коллоидному раствору $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с последующим добавлением водного раствора аммиака до достижения pH ~ 9 . Затем образованный гель композиции $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ оставляли вызревать в течение суток.

Полученные осадки промывали дистиллированной водой декантацией, затем фильтровали и сушили в сушильном шкафу при 110°C с конвекцией воздуха в течение 6 ч.

Высушенные порошки прокаливали при 850°C в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ и в то же время для сохранения высокой дисперсности образующих композиций $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$.

После измельчения в вибромельнице порошки прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последовательного спекания в интервале температур 1000 – 1300°C на воздухе для получения керамических композитов $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$ и $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$.

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 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 нагрева – $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. 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°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).

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

Таблица 1. Величины удельной поверхности порошков, полученных золь-гель синтезом (обратное осаждение и смешение) и дальнейшим прокаливанием при 850°C (2 ч)

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	
	раздельное осаждение	смешение
0.5LaPO ₄ ·nH ₂ O–0.5Y(OH) ₃	142 ± 3.0	100 ± 2.0
0.5LaPO ₄ –0.5Y ₂ O ₃ , 850°C	20.2 ± 0.2	33.4 ± 0.7
0.5LaPO ₄ ·nH ₂ O–0.5ZrO(OH) ₂	130 ± 2.6	162 ± 3.0
0.5LaPO ₄ –0.5ZrO ₂ , 850°C	8.9 ± 0.1	48 ± 1.0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков приведены на рис. 2а, б. На этом же рисунке представлены для сравнения рентгеновские дифрактограммы порошков, синтезированных с помощью раздельного осаждения.

Сравнение рентгеновских дифрактограмм продуктов синтеза (рис. 2а, б, дифрактограммы (1)) показал полную идентичность рентгеновских дифрактограмм 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5Y(OH)₃ и 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5ZrO(OH)₂, полученных обоими методами. Однако термообработка порошков при 850°C приводит к различиям в дифракционных картинах. Так, в случае образцов состава 0.5LaPO₄–0.5ZrO₂ синтез со смешением компонентов приводит к продукту с более высокой дисперсностью (рис. 2в) (высокий фон и уширенные рефлексы). Это подтверждается и высокой величиной удельной поверхности (табл. 1; 48 и 20 м²/г).

Для образцов 0.5LaPO₄–0.5Y₂O₃ (рис. 2в) в обоих случаях характерно образование моноклинного LaPO₄, кубического Y₂O₃ и твердого раствора на основе YPO₄, отмеченного еще в работе [11].

Термическое поведение синтезированных порошков различается в зависимости от способа синтеза (рис. 3а, б).

Так, порошок 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5Y(OH)₃, полученный раздельным осаждением, теряет воду вплоть до высоких температур (~1000°C, рис. 3а, кривая 1'), в то время как порошок, полученный смешением, теряет воду примерно до 450–500°C, далее демонстрируя слабые экзоэффекты (рис. 3а, кривая 2), относящиеся, по-видимому, к кристаллизации наноразмерных частиц Y₂O₃ и твердого раствора на основе YPO₄ (рис. 2в). В первом случае эти эффекты перекрываются более интенсивным эндоэффектом, связанным с потерей воды (рис. 3а, кривая 1).

Порошок 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5ZrO(OH)₂, синтезированный раздельным осаждением, содержит меньше воды, чем образец, полученный смешением, и теряет воду примерно до 400°C (рис. 3б, кривая 1'). На кривой ДСК наблюдаются два экзоэффекта (рис. 3б, кривая 1), связанные, по нашему мнению, с кристаллизацией моноклинного ZrO₂ и примесной фазы Zr(PO₃)₄ (рис. 4б). При нагревании порошка 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5ZrO(OH)₂, полученного смешением, удаляется больше воды (рис. 3б, кривая 2') и при более высокой температуре (~1000°C). При этом на кривой ДСК (рис. 3б, кривая 2) появляется один интенсивный экзоэффект, отвечающий, по-видимому, за кристаллизацию примесной фазы Zr(PO₃)₄ (рис. 4б). В этом случае кристаллизация моноклинного ZrO₂ практически не проявилась.

Спекание запрессованных в таблетки порошков привело к следующему результату. При 1300°C (24 ч) образцы 0.5LaPO₄–0.5Y₂O₃ демонстрируют идентичные дифракционные картины (рис. 4а), на которых представлены следующие фазы – моноклинный

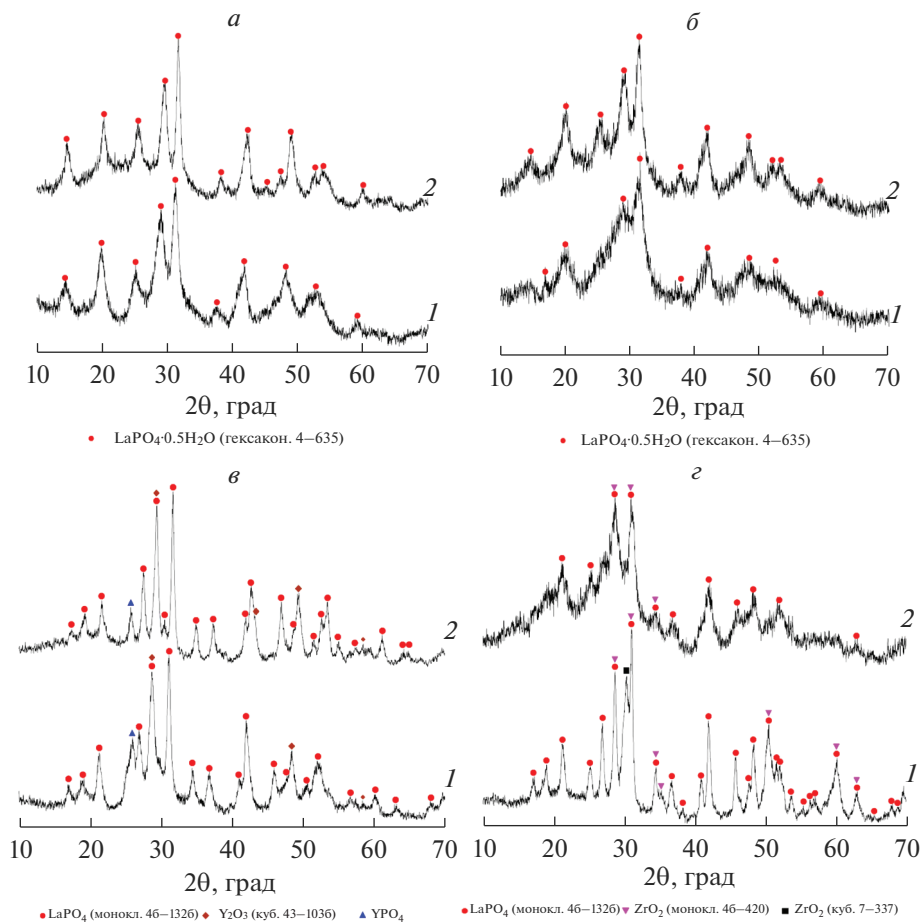


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков: (а) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$, синтезированного раздельным осаждением (1) и смешением (2); (б) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$, синтезированного раздельным осаждением (1) и смешением (2); (в) $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$ после обжига при 850°C 2 ч, синтезированного раздельным осаждением (1) и смешением (2); (г) $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$ после обжига при 850°C 2 ч, синтезированного раздельным осаждением (1) и смешением (2).

LaPO_4 , кубический Y_2O_3 и твердый раствор на основе YPO_4 , обозначенный как YPO_4 (тетрагон., Card 11–254 из базы данных ICDD-PDF2023).

Образцы $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$, в свою очередь, представляют собой смесь моноклинных LaPO_4 и ZrO_2 , а также вновь образованной примесной фазы $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ (рис. 4б). При этом интенсивность рефлексов ромбического метафосфата $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ ниже в случае синтеза раздельным осаждением (рис. 4б, кривая 1). С помощью программного комплекса PDWin рассчитаны интегральные интенсивности рефлексов метафосфата циркония. Расчеты показали, что содержание этой фазы в случае синтеза раздельным осаждением составляет 3.2% (рис. 4б, кривая 1), а при смешении – 4.5% (рис. 4б, кривая 2), т.е. смешение компонентов в большей степени благоприятствует образованию $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$. Образование этого соединения описано в работе [15], а кристаллогра-

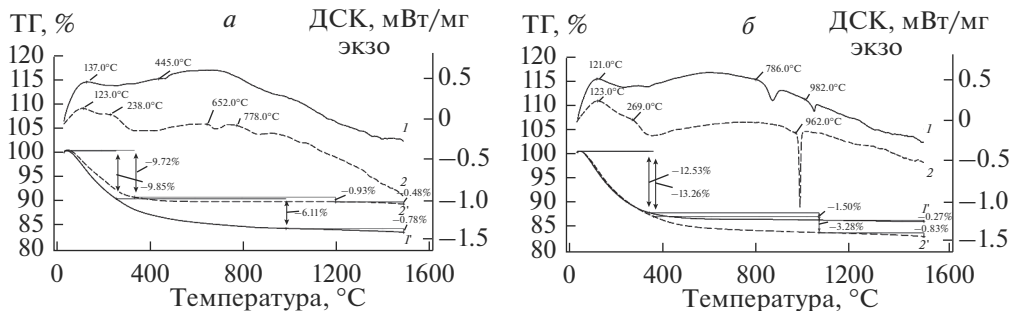


Рис. 3. Кривые ДСК порошков: (а) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$; (б) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$; и соответствующие им кривые ТГ (1, 2); 1 – полученные разделным осаждением, 2 – смешением.

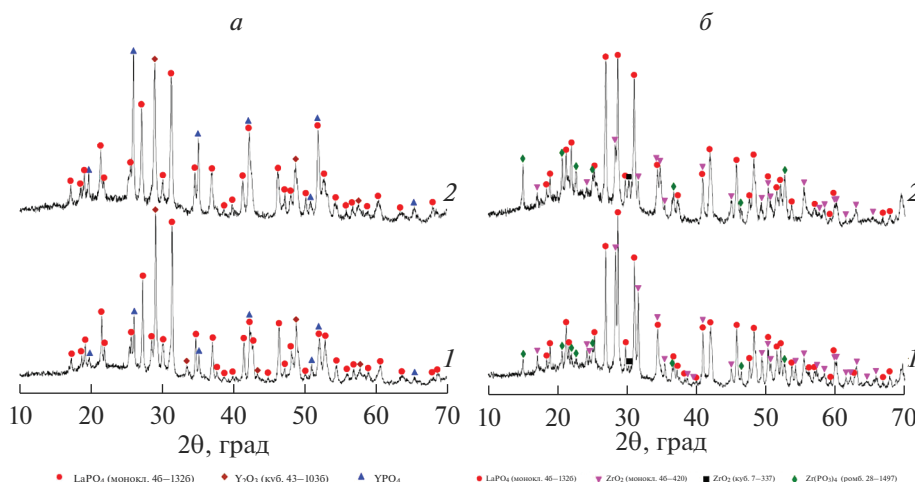


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы керамических образцов после спекания порошков при 1300°C 24 ч: (а) $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, синтезированных обратным осаждением (1) и смешением (2); (б) $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$, синтезированных обратным осаждением (1) и смешением (2).

фические данные вошли в базу данных ICDD-PDF (Card 28-1497). В нашем случае появление метафосфата циркония связано, по-видимому, с частичным взаимодействием ортофосфата лантана с оксидом циркония при высоких температурах.

Керамические образцы, полученные после спекания в интервале температур $1000 - 1300^\circ\text{C}$, демонстрируют высокие значения микротвердости по Виккерсу (табл. 2), которые превышают немногочисленные данные, имеющиеся в литературе. Например, для композита 20 мас. % $\text{Y}_2\text{O}_3/80$ мас. % LaPO_4 , полученного спеканием при 1400°C (2 ч), эта величина составила ~ 5.2 ГПа [16], и 8.5 ГПа для композита YSZ/30 об. % LaPO_4 , где ZrO_2 стабилизирован оксидом иттрия (YSZ), полученного спеканием при 1550°C (2 ч) [17].

Из таблицы видно, что величины микротвердости керамических образцов, спеченных из порошков с разной предысторией, практически одинаковы в пределах ошибки измерения.

Таблица 2. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ после спекания в интервале температур 1000–1300 °С (по 24 ч)

Образец	Микротвердость, ГПа, ± 0.1			
	Температура спекания, °С			
	1000	1100	1200	1300
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, раздельное осаждение	9.4	12.8	18.7	22.8
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, смешение	9.3	12.6	18.9	22.5
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, раздельное осаждение	7.5	13.6	15.6	19.2
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, смешение	7.7	13.3	15.9	19.4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты РФА порошков-прекурсоров $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ показали, что их термообработка при 850 °С приводит к различиям в дифракционных картинах. Так, синтез со смешением компонентов приводит к получению порошка $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ с их более высокой дисперсностью, что подтверждается высокой величиной удельной поверхности, а также к появлению в соответствующем керамическом образце $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ большего количества примесной фазы $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$.

Дифракционные картины порошков-прекурсоров $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ и керамических образцов $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, полученных разными методами, показали полную идентичность не смотря на разницу в термическом поведении.

Полную идентичность в величинах микротвердости по Виккерсу продемонстрировали все образцы с разной предысторией. Таким образом, упрощенный подход к синтезу не ухудшает микротвердости керамических образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по бюджетной программе Института химии силикатов РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 0081-2022-0008).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к. х. н., ведущего научного сотрудника ИХС РАН О.Ю. Синельщикова за идею проведения экспериментов по синтезу порошков-прекурсоров без раздельного получения золь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levi C.G.* Emerging materials and processes for thermal barrier systems // *Curr. Opin. Solid St. M.* 2004. V. 8. № 1. P. 77–91.
2. *Sujith S.S., Arun Kumar S.L., Mahesh K.V., Mohamed A.P., Ananthakumar S.* Sintering and thermal shock resistance properties of LaPO_4 based composite refractories // *Trans. Indian Ceram. Soc.* 2014. V. 73. № 2. P. 161–164.
3. *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.
4. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // *Materials.* 2019. V. 12. № 16. Article number 2638 (45 p.)
5. *Ojovan M.I., Lee W.E.* New immobilising hosts and technologies. // In: *An introduction to nuclear waste immobilisation* (Second Edition). Elsevier Ltd., 2014. Chapter 18. P. 283–305.
6. *Min W., Daimon K., Matsubara T., Hikichi Y.* Thermal and mechanical properties of sintered machineable $\text{LaPO}_4-\text{ZrO}_2$ composites // *Mater. Res. Bull.* 2002. V. 37. № 6. P. 1107–1115.

7. 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.
8. Sankar S., Raj A.N., Jyothi 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.
9. Deepthi T., Balamurugan K. Effect of yttrium (20%) doping on mechanical properties of rare earth nano lanthanum phosphate (LaPO_4) synthesized by aqueous sol-gel process // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 15. P. 18229–18235.
10. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO_4 with Y_2O_3 and ZrO_2 additions // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. № 2. P. 427–441.
11. Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Криворучко Ю.А., Ловцова О.Ю., Коптелова Л.А. Керамические композиты на основе наноразмерного ортофосфата лантана и их свойства // *Физ. хим. стекла.* 2021. Т. 47. № 6. С. 678–688.
12. Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Уголков В.Л., Кручинина И.Ю., Иванова П.И., Хамова Т.В., Любимцев А.С. Керамические композиты на основе ортофосфата лантана и оксида алюминия: Получение и свойства // *Физ. хим. стекла.* 2022. Т. 48. № 3. С. 307–324.
13. Патент РФ на изобретение № 2791913 “Способ получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана”, заявка № 2022108547, приоритет изобретения 29.03.2022 г., зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 14 марта 2023 г., патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, авторы Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Масленникова Т.П., Кручинина И.Ю., Любимцев А.С., Акатов А.А.
14. Bregiroux D., Lucas S., Champion E., Audubert F., Bernache-Assollant D. Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO_4 with $\text{RE} = \text{La, Ce or Y}$ // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. № 3. P. 279–287.
15. Лавров А.В., Гусева Л.С., Федоров П.М., Тананаев И.В. Образование метафосфатов циркония и гафния в расплавах фосфорных кислот // *Неорг. матер.* 1974. Т. 10. № 5. С. 851–856.
16. 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.
17. Li Z., Liu J., Li S., Du H. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of $\text{ZrO}_2\text{--LaPO}_4$ composite // *J. Alloys Comps.* 2009. V. 480. № 2. P. 863–866.