
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА

© 2023 г. Л. П. Мезенцева^{1, *}, 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 средство 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-

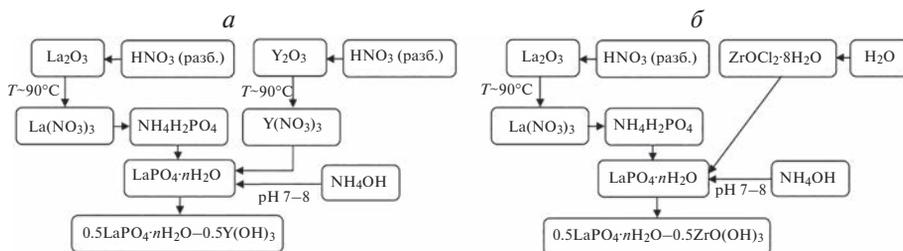


Рис. 1. Схема получения композиций $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ (а) и $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (б) простым смешением компонентов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{pH} \sim 9$. 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 $1000-1300^\circ\text{C}$ 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 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 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 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 NOVAVin 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

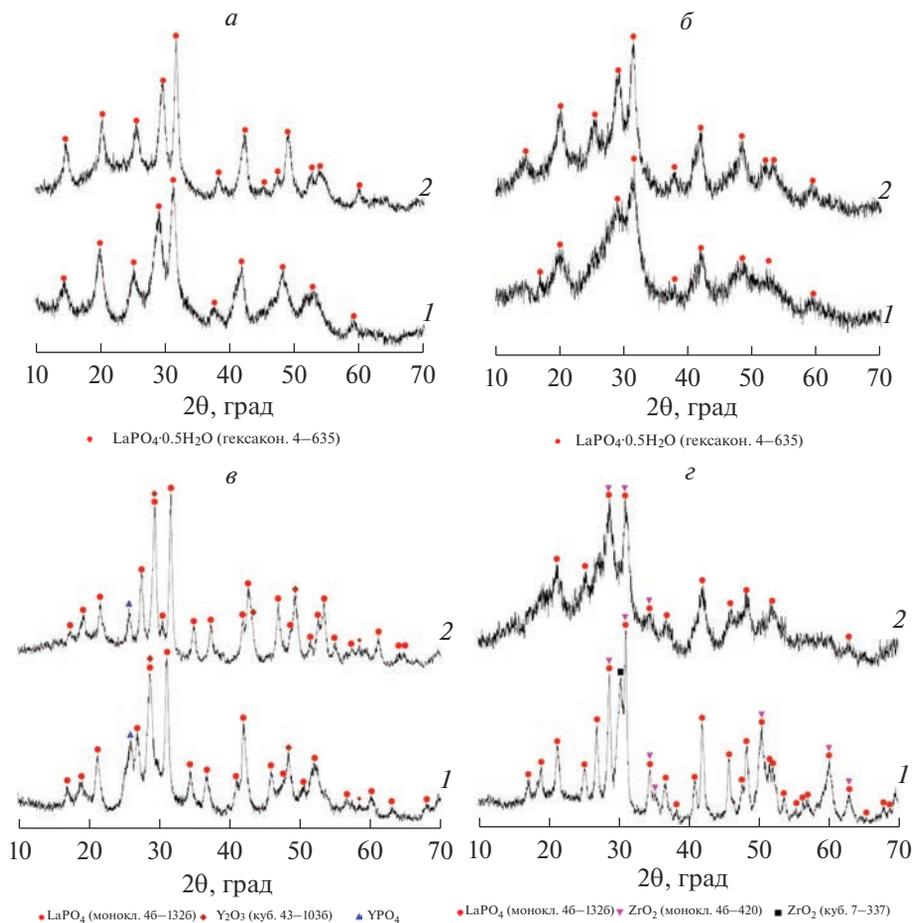


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков: (а) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$, синтезированного раздельным осаждением (1) и смешением (2); (б) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$, синтезированного раздельным осаждением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

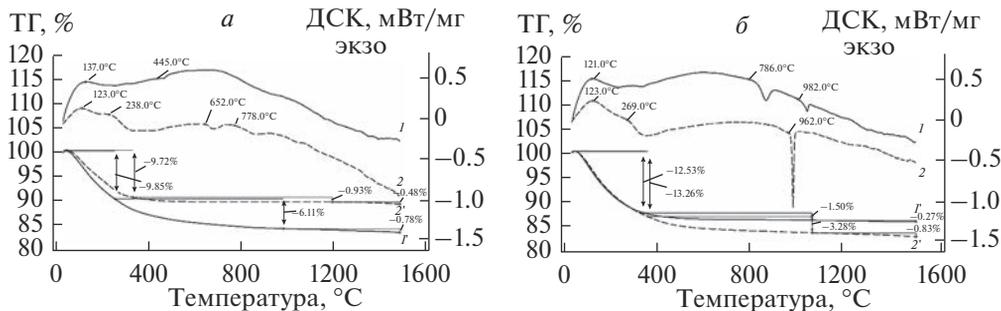


Рис. 3. Кривые ДСК порошков: (а) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$; (б) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Zr}(\text{OH})_2$; и соответствующие им кривые ТГ (1, 2); 1 – полученные разделным осаждением, 2 – смешением.

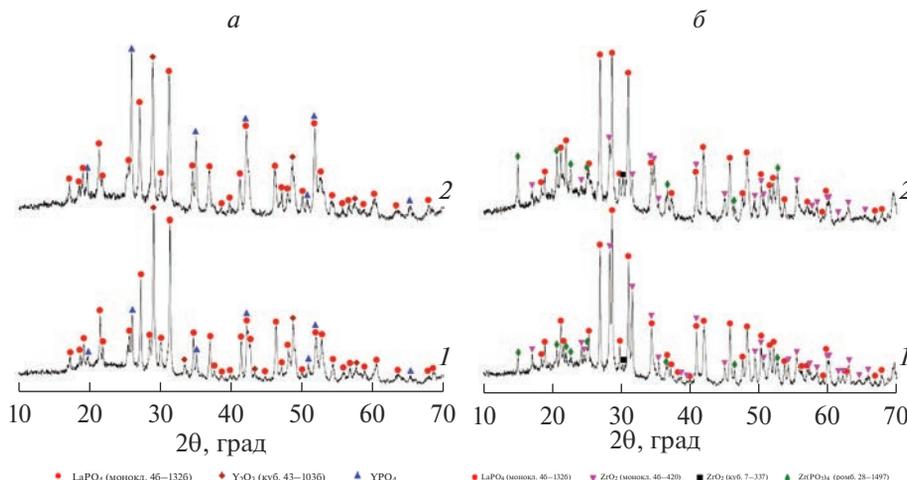


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы керамических образцов после спекания порошков при 1300°C 24 ч: (а) $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, синтезированных обратным осаждением (1) и смешением (2); (б) $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, синтезированных обратным осаждением (1) и смешением (2).

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 зольей.

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 machinable $\text{LaPO}_4-\text{ZrO}_2$ 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., Масленикова 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., Гузеева 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.