ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2023, том 49, № 5, с. 522–531

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2023 г. В. Л. Уголков[1, *], Н. А. Ковальчук[1], А. В. Осипов[1], Л. П. Мезенцева[1]

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

**e-mail: ugolkov.52@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.
После доработки 10.05.2023 г.
Принята к публикации 02.06.2023 г.

Золь-гель методом с раздельным осаждением компонентов синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1 - x)ZrSiO_4$–$xZrO(OH)_2$ для получения керамических композитов $(1 - x)ZrSiO_4$–$xZrO_2$. Термическое поведение порошков-прекурсоров изучали методом ДСК/ТГ. Путем спекания на воздухе в интервале температур 1000–1300°C порошков, предварительно прокаленных при 850°C, получены керамические композиты с высокой микротвердостью. В перспективе такие керамические композиты могут быть использованы в качестве матриц для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (ВАО).

Ключевые слова: золь-гель синтез, керамические композиты $(1 - x)ZrSiO_4$–$xZrO_2$, термический анализ, микротвердость по Виккерсу

DOI: 10.31857/S0132665123600188, **EDN:** OMJMPY

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена получению керамических композитных материалов на основе системы $ZrSiO_4$–ZrO_2, которые могут быть использованы в качестве матриц для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов. Такие матрицы должны представлять собой стабильные композиции как в отношении воздействия окружающей среды (химическая стойкость и механическая прочность), так и в отношении воздействия высоких температур (термическая устойчивость).

В литературе имеется очень мало данных по физико-химическим и физико-механическим свойствам керамических композитов на основе системы $ZrSiO_4$–ZrO_2.

Большая часть работ посвящена циркону ($ZrSiO_4$). В литературе отмечается высокая радиационная, термодинамическая и химическая устойчивость керамических матриц со структурой циркона [1–5], а в последние годы опубликован ряд работ по изоморфной емкости синтезированного циркона [3–9].

Недавно опубликованная обзорная статья по минеральным матрицам [10] также показывает перспективность керамических матриц на основе циркона для иммобилизации актинид-редкоземельной фракции ВАО.

Что касается системы $ZrSiO_4$–ZrO_2, то можно привести только три работы [11–13], посвященные синтезу и исследованию циркона с добавкой от 1 до 15 мас. % оксида циркония [11], 20 мол. % или 20 об. % оксида циркония [12, 13].

В работе [11] использован оксид циркония, стабилизированный 5 мас. % оксида иттрия, а также цирконовый концетрат марки Zircon Standard Grade (Possen Erzconter) с большим количеством примесей (HfO_2, Fe_2O_3, TiO_2 и др.). Отмечено, что нанодисперсные частицы ZrO_2 при содержании 15 мас. % в композите вступают в реакцию с SiO_2, образующимся при термической диссоциации циркона (спекание осуществляли максимум до 1600°C), с образованием циркона нестехиометрического состава.

В [12] для синтеза композита $ZrO_2/ZrSiO_4$ были использованы оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) и тетраэтоксисилан (ТЭОС) в качестве исходных материалов для приготовления порошков-прекурсоров. В качестве растворителя был выбран 50% раствор этанола. Предварительно был проведен гидролиз ТЭОС в растворе этилового спирта, затем в раствор добавили $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Раствор перемешивали при комнатной температуре, затем добавляли водный раствор аммиака до значения pH 4, 7 и 9. Смесь переносили в автоклавы, где нагревали при 100°C в течение 20 ч. Полученный гель высушивали при 80°C и прокаливали при 900°C в течение 4 ч. Прокаленный порошок запрессовывали в таблетки и спекали при 1400, 1450 и 1500°C в течение 6 ч на воздухе для получения плотной объемной керамики. Для сравнения некоторые смеси готовили обычным золь-гель методом. Как показали результаты этой работы, плотная композитная керамика состава $0.2ZrO_2/ZrSiO_4$ была получена золь-гель методом с гидротермальной обработкой, обеспечивающей высокие скорости образования циркона при 1400°C в течение 6 ч (т.е. при более низкой температуре и в более короткое время, чем при обычной золь-гель методике – 1500°C, 10 ч). Авторы [12] определили также, что композитная керамика состава $0.2ZrO_2/ZrSiO_4$ полученная с помощью гидротермального золь-гель процесса, обладает самым высоким значением микротвердости по Виккерсу (около 13 ГПа).

Для получения керамического композита $ZrSiO_4$–20 об. % ZrO_2 авторы [13] использовали готовые порошки циркона и моноклинного оксида циркония с микронными размерами зерен. Сначала порошки смешивали в спиртовом растворе, а затем подвергали сухому измельчению с использованием планетарной мельницы высокой мощности.

В процессе искрового плазменного спекания порошок нагревали от комнатной температуры до 700°C в течение 10 мин, затем до температуры спекания (1200, 1300, 1400 и 1500°C). Время выдержки составляло 10 мин при давлении в 100 МПа. Для достижения полной плотности образца при более низкой температуре спекания авторами была предпринята попытка увеличить время выдержки (от 10 до 60 мин). В результате было отмечено, что температура спекания и время выдержки приводят к двум различным типам микроструктур. Первый тип показывает наночастицы оксида циркония высокой дисперсности (100 нм), которые действуют как связующая фаза, распределенная вдоль микронных зерен циркона (размером 1–4 мкм). Второй тип микроструктуры представлял собой непрерывную фазу циркона с хорошо диспергированными в ней зернами оксида циркония. При этом первый тип микроструктуры демонстрирует более высокую микротвердость по Виккерсу (около 15 ГПа), второй – более высокую трещиностойкость (около 4.0 МПа $м^{1/2}$) благодаря, как полагают авторы, армирующей роли оксида циркония. Кроме того, авторы [13] предположили подавляющее влияние добавки 20 об. % ZrO_2 на термическую диссоциацию циркона даже при 1500°C, которая наблюдалась у “чистого” циркона выше 1400°C, полученного в таких же условиях [14].

Во всех приведенных работах [10–13] отмечается, что добавление оксида циркония приводит к улучшению физико-механических свойств по сравнению с материалом на

основе “чистого” циркона. Наблюдается как бы эффект армирования диоксидом циркония [13].

С другой стороны, композитная керамика, армированная цирконом, устойчива к высоким температурам, абразивам, агрессивным средам и тепловому удару [15].

В современной литературе приводятся данные о том, что способ синтеза может влиять на морфологию, дисперсность и свойства полученных порошков-прекурсоров [16–18], и, соответственно, на свойства продуктов спекания.

Поэтому целью данной работы является разработка методики золь-гель синтеза наноразмерных порошков-прекурсоров $(1 - x)ZrSiO_4$–$xZrO(OH)_2$ для дальнейшего получения керамических композитов $(1 - x)ZrSiO_4$–$xZrO_2$ путем традиционного спекания на воздухе и изучение их физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошков-прекурсоров $(1 - x)ZrSiO_4$–$xZrO(OH)_2$, где x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8 и 1.0, была разработана оригинальная золь-гель методика, основанная на раздельном получении коллоидных растворов компонентов и затем их сливания для образования гелей-прекурсоров и их вызревания. Схема синтеза представлена на рис. 1.

Исходными веществами для синтеза служили ТЭОС, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $NH_4H_2PO_4$, все марки “ос. ч.”.

Синтез порошков-прекурсоров H_2SiO_3–$ZrO(OH)_2$ проводили раздельно: ТЭОС ($Si(OC_2H_5)_4$) растворяли в этиловом спирте (C_2H_5OH), затем добавляли дистиллированную воду (pH ≈ 7). В процессе гидролиза ТЭОС, рассмотренного в работах [19–21], образуется кремниевая кислота. Далее к полученным соответствующим растворам добавляли водный раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ согласно выбранным соотношениям и тщательно перемешивали, затем к растворам приливали NH_4OH до pH ≈ 8. В результате получали смесь H_2SiO_3 и $ZrO(OH)_2$ в виде коллоида. Отдельно готовили коллоидный раствор $ZrO(OH)_2$. Затем все полученные продукты (коллоидные растворы H_2SiO_3 и $ZrO(OH)_2$ и $ZrO(OH)_2$) сливали вместе и тщательно перемешивали. Полученную смесь упаривали в сушильном шкафу с конвекцией воздуха при 110°C в течение 12 ч.

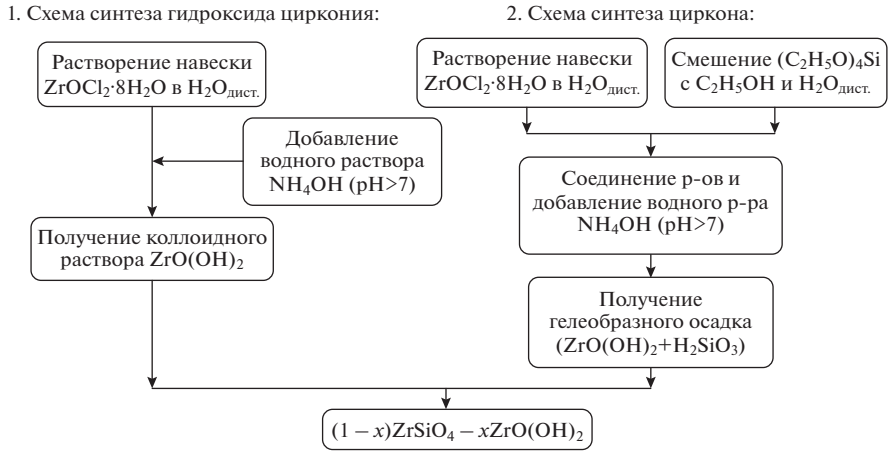

Рис. 1. Схема раздельного осаждения компонентов композиций $((1 - x)(H_2SiO_3–ZrO(OH)_2)–xZrO(OH)_2$ для получения порошков-прекурсоров.

Полученные порошки прокаливали при 850°C в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения H_2SiO_3 и $ZrO(OH)_2$; нагрев осуществляли с высокой скоростью (~20°C/мин), чтобы избежать укрупнения зерен за счет массопереноса. После измельчения порошков в вибромельнице их прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последовательного спекания в интервале температур 1000–1300°C на воздухе для получения керамических композитов $(1 - x)ZrSiO_4$–$xZrO_2$.

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54056$ Å), 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°C/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/P0 0.07–0.25. Расчеты выполняли посредством программного обеспечения NOVAWin 11.03 (Quantachrome Instruments, США).

Измерение микротвердости по Виккерсу керамических композитов проводили при нагрузке 200 г (~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).

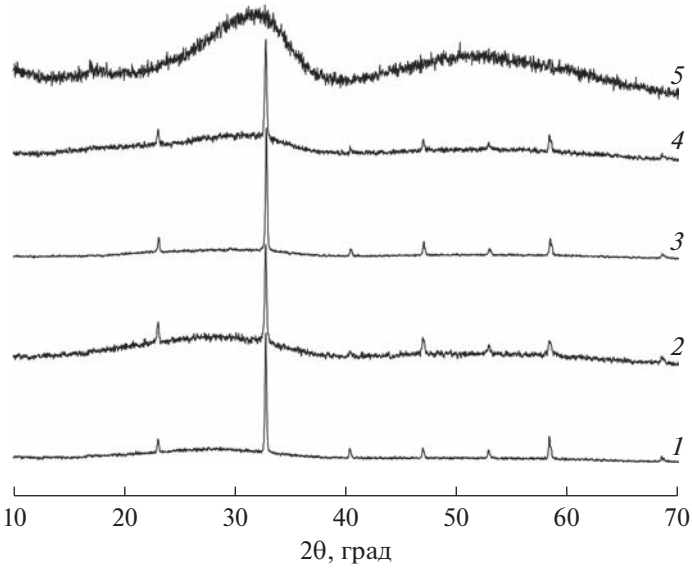

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков-прекурсоров $(1 - x)(H_2SiO_3–ZrO(OH)_2)–xZrO(OH)_2$, полученных золь-гель методом, для $x = 0.0$ (*1*), 0.5 (*2*), 0.7 (*3*), 0.8 (*4*) и 1.0 (*5*). Рефлексы на рентгеновских дифрактограммах (*1*–*4*) совпадают с рефлексами, отнесенными к H_2SiO_3 в работе [22].

Таблица 1. Величины удельной поверхности порошков после золь-гель синтеза и термообработки при 850°C (2 ч)

Образец	Условия	Уд. поверхность, $м^2/г$
$0.5H_2SiO_3–0.5ZrO(OH)_2$ ($ZrSiO_4$)	Золь-гель	201.0 ± 5.2
$ZrSiO_4$, тетрагон.	850°C	58.4 ± 2.5
$0.5(H_2SiO_3–ZrO(OH)_2)–0.5ZrO(OH)_2$	Золь-гель	196.4 ± 5.2
$0.5ZrSiO_4–0.5ZrO_2$	850°C	51.1 ± 2.0
$ZrO(OH)_2$	Золь-гель	213.6 ± 4.3
ZrO_2, монокл.	850 °C	15.6 ± 0.3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высушенные и измельченные осадки композиций $(1 - x)(H_2SiO_3–ZrO(OH)_2)–xZrO(OH)_2$, где $x = 0.0$, 0.5, 0.7, 0.8 и 1.0, представляют собой, по-видимому, смесь закристаллизованной кремниевой кислоты и рентгеноаморфного оксигидроксида циркония (рис. 2). Наблюдаемые рефлексы на рентгеновских дифрактограммах совпадают с рефлексами, отнесенными к H_2SiO_3 в работе [22]. Величины удельной поверхности порошков некоторых исходных композиций, представленные в табл. 1, показывают высокую дисперсность полученных смесей.

Смеси помещали в корундовые тигли и проводили обжиг в течение двух часов при температуре 850°C (в соответствии с результатами анализа термического поведения порошков-прекурсоров (рис. 3)) для дальнейшего обезвоживания и разложения H_2SiO_3 и $ZrO(OH)_2$) с образованием оксидов ZrO_2 и SiO_2. Как уже отмечалось выше, подъем температуры до 850°C осуществляли с высокой скоростью для сохранения высокой дисперсности порошков, что подтверждается большими значениями удельной поверхности порошков (табл. 1).

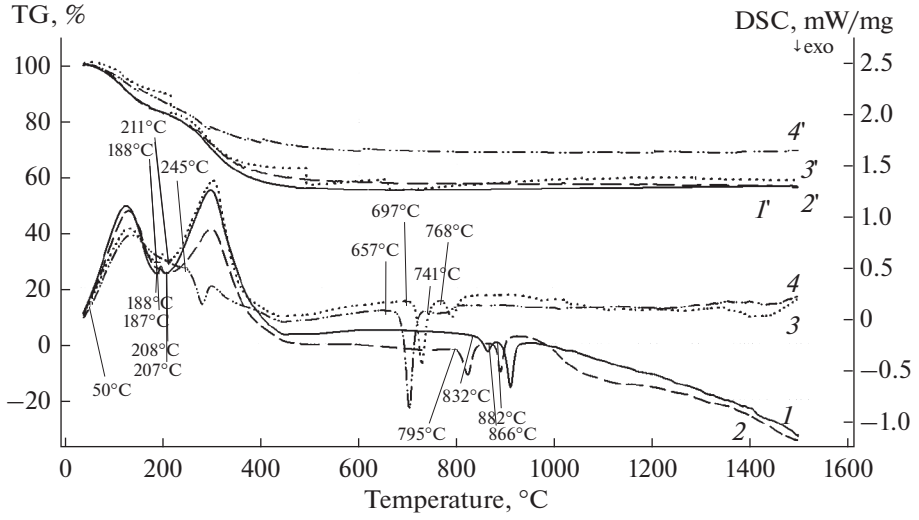

Рис. 3. ДСК кривые порошков-прекурсоров $(1 - x)(H_2SiO_3–ZrO(OH)_2)–xZrO(OH)_2$, где $x = 0.2$ (*1*), 0.5 (*2*), 0.7 (*3*) и 0.8 (*4*); а также соответствующие кривые ТГ (*1*', *2*', *3*', *4*').

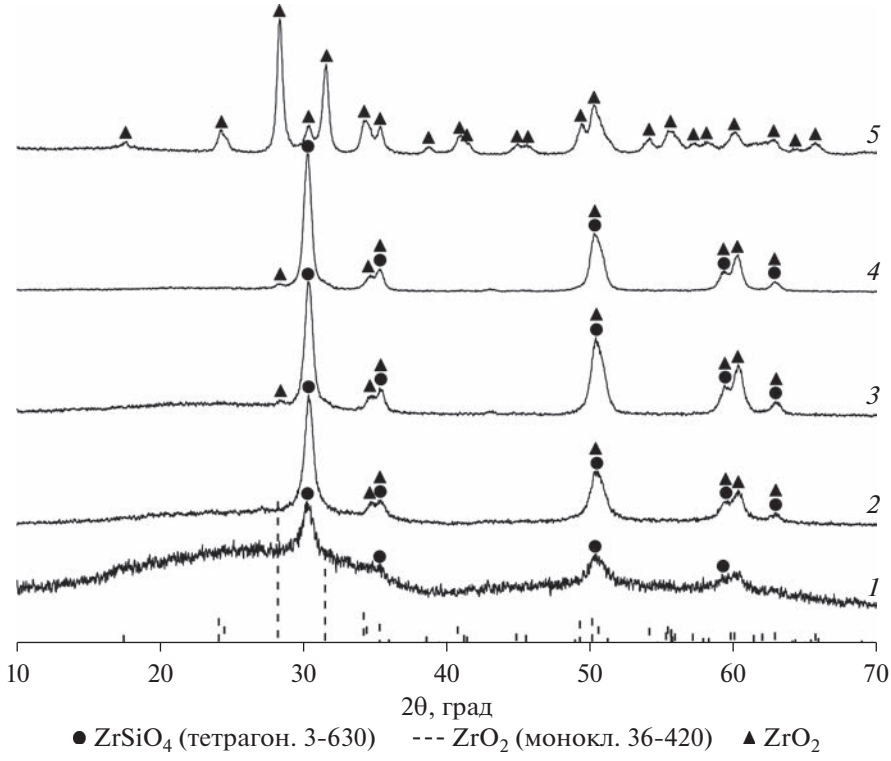

Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1 - x)ZrSiO_4–xZrO_2$ после обжига при 850°C (2 ч), где $x = 0.0$ (*1*), 0.5 (*2*), 0.7 (*3*), 0.8 (*4*) и 1.0 (*5*), и штрих диаграммы $ZrSiO_4$ и ZrO_2 из базы данных ICDD-PDF.

Представленные кривые ДСК на рис. 3 отвечают, как мы полагаем, процессам дегидратации продуктов синтеза в интервале температур до 600°C (эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы) и началу процессов кристаллизации продуктов обезвоживания и разложения с образованием $ZrSiO_4$ и ZrO_2 (экзотермические эффекты без потери массы в интервале 700–900°C).

Рентгеновские дифракционные картины, представленные на рис. 4, подтверждают образование соответствующих композиций $(1 - x)ZrSiO_4–xZrO_2$, при этом заметно стимулирующее влияние оксида циркония на кристаллизацию циркона в смеси компонентов – рефлексы, отвечающие циркону, становятся более узкими и интенсивными (дифракционные картины *2–4*).

Результаты поэтапного процесса спекания порошков при температурах 1000 и 1300°C (по 24 ч) представлены в виде рентгеновских дифракционных картин на рис. 5 и 6.

Уже при 1000°C циркон частично разлагается с образованием оксида циркония, слабые рефлексы которого наблюдаются на рентгеновской дифрактограмме *1* (рис. 5). Дальнейшее повышение температуры спекания до 1300°C приводит к увеличению интенсивности рефлексов оксида циркония на рентгеновских дифрактограммах (рис. 6, *1–4*), при этом пики становятся более узкими, что свидетельствует о интенсивной кристаллизации ZrO_2 в системе.

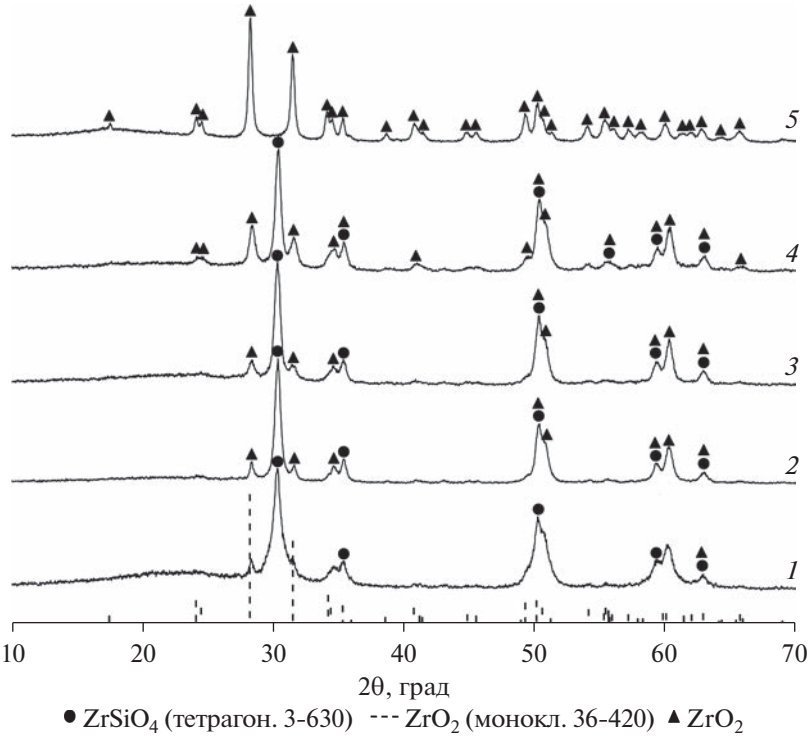

Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов (1 – *x*)$ZrSiO_4$–*x*ZrO_2 после спекания порошков при 1000°C (24 ч), где *x* = 0.0 (*1*), 0.5 (*2*), 0.7 (*3*), 0.8 (*4*) и 1.0 (*5*), и штрих диаграммы $ZrSiO_4$ и ZrO_2 из базы данных ICDD-PDF.

Процесс разложения циркона исследован многими авторами; результаты этих исследований сведены в работе [23]. Из приведенных в ней данных следует, что температуры разложения варьируются от очень низких (~950) до высоких (~1770°C), что, по-видимому, зависит от метода синтеза циркона и его чистоты.

Отсутствие рефлексов кремнезема на рентгеновских дифрактограммах (рис. 5, *1*–*4*) можно объяснить его высокой дисперсностью (при разложении циркона SiO_2 рентгеноаморфный). После спекания при 1300°C появляются рефлексы, которые можно отнести к фазе SiO_2 (рис. 6, *1*–*4*). Т. о. при этой температуре композиты представляют собой смесь тетрагонального $ZrSiO_4$, моноклинного ZrO_2 и гексагонального SiO_2 (кварца).

Появление рефлексов SiO_2 на рентгеновской дифрактограмме керамического образца 0.2ZrO_2/$ZrSiO_4$ после спекания при 1400°C традиционным методом без гидротермальной обработки порошка отмечено в [12].

Значения микротвердости по Виккерсу полученных керамических композитов (1 – – *x*)$ZrSiO_4$–*x*ZrO_2 после спекания при 1300°C (табл. 2), не смотря на сложность фазового состава (тетрагонального $ZrSiO_4$, моноклинного ZrO_2 и примеси гексагонального SiO_2 (кварца)), превышают данные работы [12], в которой наибольшее значение микротвердости (~13 ГПа) демонстрирует образец 0.2ZrO_2/$ZrSiO_4$, полученный по золь-

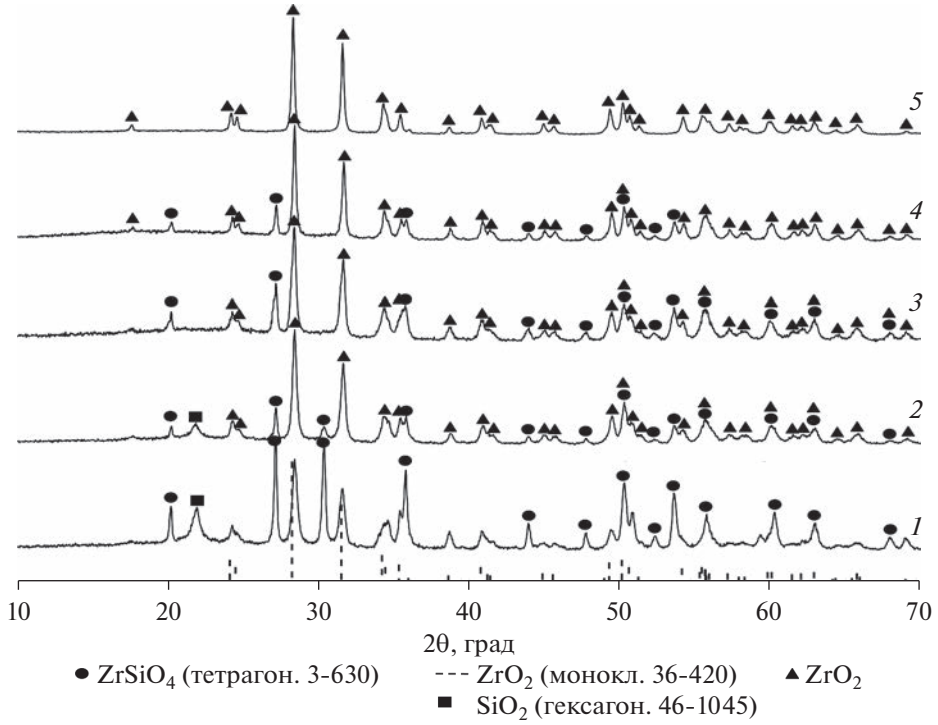

Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1 - x)ZrSiO_4–xZrO_2$ после спекания порошков при 1300°C (24 ч), где $x = 0.0$ (*1*), 0.5 (*2*), 0.7 (*3*), 0.8 (*4*) и 1.0 (*5*), и штрих диаграмма ZrO_2 из базы данных ICDD-PDF.

гель методике с гидротермальной обработкой после спекания при 1500°C, а также значение микротвердости (~15 ГПа) у образца $ZrSiO_4$–20 об. % ZrO_2 в [13], полученного из порошка в процессе искрового плазменного спекания при 1500°C.

Высокие значения микротвердости керамических композитов $(1 - x)ZrSiO_4–xZrO_2$ могут быть связаны высокой дисперсностью порошков-прекурсоров, поскольку такие порошки обладают большой удельной поверхностью, и следовательно, лучшей

Таблица 2. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1 - x)ZrSiO_4–xZrO_2$, спеченных в интервале температур 1000–1300°C (24 ч)

Образец	Микротвердость, ГПа, ±0.1		
	Температура спекания, °C		
	1000	1200	1300
$ZrSiO_4$*	7.6	13.8	17.9
$0.5ZrSiO_4–0.5ZrO_2$*	6.9	12.9	16.1
$0.3ZrSiO_4–0.7ZrO_2$*	6.1	10.3	14.8
$0.2ZrSiO_4–0.8ZrO_2$*	6.5	10.7	15.3
ZrO_2	7.2	11.2	15.9

* Примечание. Присутствие небольшого количества SiO_2 после спекания при 1300°C.

спекаемостью. Кроме того, армирующую роль играет оксид циркония, как было отмечено в работе [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты $(1 - x)ZrSiO_4$–$xZrO_2$, где мольная доля $x = 0.0$, 0.5, 0.7, 0.8 и 1.0, были получены спеканием высокодисперсных порошков в интервале температур 1000–1300°C (по 24 ч на каждом этапе). Использование наноразмерных порошков-прекурсоров, позволяющих улучшить их спекаемость, дало возможность получить керамические образцы с высокой микротвердостью (до ~18 ГПа). Такие характеристики авторы связывают с наличием и дополнительным появлением в результате частичного разложения циркона оксида циркония, играющего роль спекающей добавки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00378 (https://rscf.ru/project/23-23-00378/).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grechanovsky A.E., Urusov V.S., Eremin N.N.* Molecular dynamics study of self-radiation damage in mineral matrices // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 6. P. 1243–1262.
2. *Ferriss E.D.A., Ewing R.C., Becker U.* Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // Am. Mineralog. 2010. V. 95. P. 229–241.
3. *Burakov B.E., Anderson E.B., Rovsha V.S., Ushakov S.V., Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J.* Synthesis of zircon for immobilization of actinides // Mrs. Proc. 2011. V. 412. P. 33–39.
4. *Williford R.E., Begg B.D., Weber W.J., Hess N.J.* Computer simulation of Pu^{3+} and Pu^{4+} substitutions in zircon // J. Nucl. Mater. 2000. V. 278. № 2–3. P. 207–211.
5. *Wang L., Liang T.* Ceramics for high level radioactive waste solidification // J. Adv. Ceramics. 2012. V. 1. № 3. P. 194–203.
6. *Ding Y., Lu X., Dan H., Shu X., Zhang S., Duan T.* Phase evolution and chemical durability of Nd-doped zircon ceramics designed to immobilize trivalent actinides // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 10044–10050.
7. *Ding Y., Lu X., Tu H., Shu X., Dan H., Zhang S., Duan T.* Phase evolution and microstructure studies on Nd^{3+} and Ce^{4+} co-doped zircon ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 7. P. 2153–2161.
8. *Burakov B.E., Anderson E.B., Zamoryanskaya M.V., Yagovkina M.A., Strykanova E.E., Nikolaeva E.V.* Synthesis and study of ^{239}Pu-doped ceramics based on zircon, $(Zr,Pu)SiO_4$, and hafnon, $(Hf,Pu)SiO_4$ // Mat. Res. Soc., Sym. Proc. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV. 2001. V. 663. P. 307–313.
9. *Hanchar J.M., Burakov B.E., Zamoryanskaya M.V., Garbuzov V.M., Kitsay A.A., Zirlin V.A.* Investigation of Pu incorporated into zircon single crystal // Mat. Res. Soc., Symp. Proc. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII. 2004. V. 824. P. 225–229.
10. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. Article number 2638 (45 p.)
11. *Анциферов В.Н., Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Крохалева Е.Г.* Влияние нанодисперсного диоксида циркония на процессы консолидации и свойства цирконовой кепамики // Новые огнеупоры. 2011. № 4. С. 35–38.
12. *Ding Y., Jiang Z., Li Y., Tang Y., Li J., Dong X., Dan H., Yang Y., Duan T.* Low temperature and rapid preparation of zirconia/zircon ($ZrO_2/ZrSiO_4$) composite ceramics by a hydrothermal-assisted sol-gel process // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 2190–2196.
13. *Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E.F., Sakka Y.* Zircon-zirconia ($ZrSiO_4$–ZrO_2) dense ceramic composites by spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 4. P. 787–793.
14. *Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E.F., Sakka Y.* Dense zircon ($ZrSiO_4$) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 3. P. 1793–1799.
15. *Thandalam S.K., Ramanathan S., Sundarrajan S.* Synthesis, microstructural and mechanical properties of ex situ zircon particles ($ZrSiO_4$) reinforced Metal Matrix Composites (MMCs): A review // J. Mater. Res. Tech. 2015. V. 4. № 3. P. 333–347.

16. *Мезенцева Л.П., Кручинина И.Ю., Осипов А.В., Уголков В.Л., Попова В.Ф., Лапенок А.Ю.* Влияние особенностей синтеза на физико-химические свойства нанопорошков и керамических образцов ортофосфатов РЗЭ // Физ. хим. стекла. 2015. Т. 41. № 6. С. 903–907.
17. *Fedorenko N.Y., Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Ugolkov V.L., Khamova T.V., Zdravkov A.V., Kalinina M.V., Shilova O.A., Mjakin S.V.* Comparative study of zirconia based powders prepared by co-precipitation and in a microreactor with impinging swirled flows // Ceram. Int. 2022. V. 49. № 9. P. 13006–13013.
18. *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.
19. *Заплишный В.Н., Строганов А.М., Скородневская Л.А., Строганов В.М., Котляров И.С., Заводное В.С.* Каталитический гидролиз алкоксисиланов и получение гидроизоляционных материалов на их основе // Химия и химическая технология. 1991. Т. 34. № 6. С. 4–15.
20. *Мурашкевич А.Н., Камлюк Т.В., Жарский И.М.* Получение пленок SiO_2 золь-гель методом и их свойства // Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 3. Химия и технология неорганических веществ. 2003. Вып. XI. С. 92–107.
21. *Rakhimova O.V., Magomedova O.S., Tsyganova T.* Investigation of hydrolytic polycondensation in systems based on tetraethoxysilane by DK-spectrophotometry method // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 419–427.
22. *Xiong X.-B., Ni X.-Y., Li Y.-Y., Chu C.-C., Zou J.-Z., Zeng X.-R.* A novel strategy for preparation of Si-HA coatings on C/C composites by chemical liquid vaporization deposition/hydrothermal treatments // Sci. Reports. 2016. V. 6. № 1. Article number 31309.
23. *Kwon S.Y., Jung I.-H.* Critical evaluation and thermodynamic optimization of the $CaO–ZrO_2$ and $SiO_2–ZrO_2$ systems // J. Europ. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 3. P. 1105–1116.