

УДК 546.05+549.514.81+54-31/546.832

## КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ОКСИДА ГАФНИЯ

© 2025 В. Л. Уголков, Н. А. Ковальчук,  
А. В. Осипов, Л. П. Мезенцева\*

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

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

Поступила в редакцию 04.09.2024

После доработки 09.12.2024

Принята к публикации 27.02.2025

Путем спекания на воздухе в интервале 1000–1300 °C наноразмерных порошков получены керамические композиты  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$  с низкой теплопроводностью. Показано, что при температуре 1300 °C композиты представляют собой смесь моноклинных твердых растворов  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Впервые представлены температурно-концентрационные зависимости теплопроводности полученных керамических образцов. С помощью электронной микроскопии исследована поверхность разрушения керамических образцов после спекания при 1300 °C, методом дилатометрии изучено их термическое поведение, оценен температурный коэффициент линейного расширения.

**Ключевые слова:** керамические композиты  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ , поверхность разрушения, дилатометрия, температурный коэффициент линейного расширения, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0132665125010063, EDN: EASIGO

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические композитные материалы на основе системы  $\text{ZrSiO}_4-\text{HfO}_2$  предлагаются к использованию в качестве матриц для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива, содержащих отдельные изотопы актинид-редкоземельной фракции. Такие матрицы должны обладать высокими физико-химическими и физико-механическими характеристиками.

Данные о физико-химических и физико-механических свойствах керамических композитов на основе системы  $\text{ZrSiO}_4-\text{HfO}_2$  в научной литературе отсутствуют. Имеются публикации, посвященных циркону, в которых отмечаются как высокая радиационная, термодинамическая и химическая устойчивость керамических матриц на его основе [1–5], так и низкая теплопроводность и высокая стойкость к тепловому удару [6]. В обзорной статье по минеральным матрицам [7] отмечается перспективность керамических матриц на основе циркона для иммобилизации актинид-редкоземельной фракции ВАО. Кроме того, возможность использования циркона для определения возраста, и его устойчивость к химическому

и физическому разложению сделали циркон, по-видимому, самым полезным вспомогательным минералом в геологических исследованиях [8].

Синтез наноразмерных порошков-прекурсоров  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{Hf(OH)}_4$ , их термическое поведение и получение керамических композитов  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$  описаны в работе [9]. Было показано, что использование наноразмерных порошков-прекурсоров улучшило спекаемость керамики и дало возможность получить керамические образцы с высокой микротвердостью (до 26 ГПа). Показано также, что при температуре 1000 °C керамические композиты с мольной долей  $\text{HfO}_2$   $x = 0.5, 0.7$  и  $0.8$  представляют собой смесь циркона, моноклинных твердых растворов  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , образовавшихся вследствие частичного разложения циркона и последующего взаимодействия  $\text{ZrO}_2$  с  $\text{HfO}_2$ . После спекания порошков при 1300 °C циркон частично разложился с образованием  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , а керамические композиты с мольной долей  $\text{HfO}_2$   $x = 0.5, 0.7$  и  $0.8$  представляют собой смесь моноклинных твердых растворов  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Рефлексов  $\text{ZrSiO}_4$  в этих композициях не наблюдается. Однако все композиции демонстрируют высокие значения микротвердости по Виккерсу (до 26 ГПа). На основании проведенных исследований авторы сделали вывод, что композиты  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$  и  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$  не являются аналогами при температурах выше 1000 °C, несмотря на изоструктурность оксидов циркония и гафния [9].

В настоящем исследовании продолжено изучение свойств керамических композитов  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ : теплопроводность, термическое поведение методом дилатометрии, поверхность разрушения с помощью электронной микроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Золь-гель-синтез порошков-прекурсоров  $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{Hf(OH)}_4$ , где мольная доля  $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$  и  $1.0$ , описан в публикации [9]. Полученные порошки-прекурсоры прокаливали при 850 °C в течение 2 ч, затем под давлением 8–10 МПа запрессовывали в таблетки для спекания на воздухе при 1000, 1200 и 1300 °C (по 24 ч на каждом этапе) с промежуточными перетираниями для получения керамических композитов  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$  [9].

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

Термическое поведение образцов после ДСК/ТГ (до 1500 °C) изучали методом дилатометрии на дилатометре DIL 402 C (Netzsch). Масса образца составляла около 25 мг, скорость нагрева – 20 °C/мин.

Поверхность разрушения образцов исследовали с помощью электронного микроскопа ZEPTOOLS ZEM 18 (Китай).

Теплопроводность образцов определяли посредством лазерной вспышки на приборе LFA 457 MicroFlash (Netzsch) в интервале 25–250 °C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе спекания порошков  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ , где мольная доля  $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$  и  $1.0$ , при конечной температуре 1300 °C (24 ч) получены керамические композиты номинального состава  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ , рентгеновские дифрактограммы которых показаны на рис. 1. Из приведенных дифрактограмм следует,

что после спекания при этой температуре на дифрактограмме  $\text{ZrSiO}_4$  (рис. 1, 1), помимо рефлексов циркона, присутствуют рефлексы моноклинного  $\text{ZrO}_2$  и гексагонального  $\text{SiO}_2$ , что свидетельствует о частичном разложении циркона. Отсутствие рефлексов циркона на дифрактограммах композиций номинального состава  $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{HfO}_2$ ,  $0.3\text{ZrSiO}_4-0.7\text{HfO}_2$  и  $0.2\text{ZrSiO}_4-0.8\text{HfO}_2$  (рис. 1, 2–4) указывают на полное его разложение. По мере уменьшения концентрации циркона в исходных композициях рефлексы  $\text{SiO}_2$  исчезают (рис. 1, 4), как и в случае керамических композитов  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$  [10]. Кроме того, близость кристаллических структур оксидов циркония и гафния позволяет им образовывать непрерывные твердые растворы [9, 11], поэтому рефлексы, обозначенные на рис. 1 как принадлежащие  $\text{HfO}_2$  (дифрактограммы 2–4) относятся к твердым растворам  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .

Таким образом, после спекания при  $1300^\circ\text{C}$  композиты представляют собой смесь моноклинных твердых растворов  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и гексагонального  $\text{SiO}_2$  (кварца). Этот результат представлен и в работе [9].

Поверхность разрушения керамических образцов  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{HfO}_2$ , а также композиций номинального состава  $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{HfO}_2$  и  $0.2\text{ZrSiO}_4-0.8\text{HfO}_2$ , спеченных при  $1300^\circ\text{C}$ , показана на рис. 2. Можно сравнить СЭМ-изображения поверхности разрушения керамических образцов  $\text{HfO}_2$  (рис. 2 $\alpha$ ) и  $\text{ZrO}_2$  [10], полученных по предложенной в работах [9, 12] методике. В обоих случаях наблюдаются мелкие зерна неопределенной формы. На рис. 2 $\alpha$ , как и в работах [10, 13, 14] на соответствующих

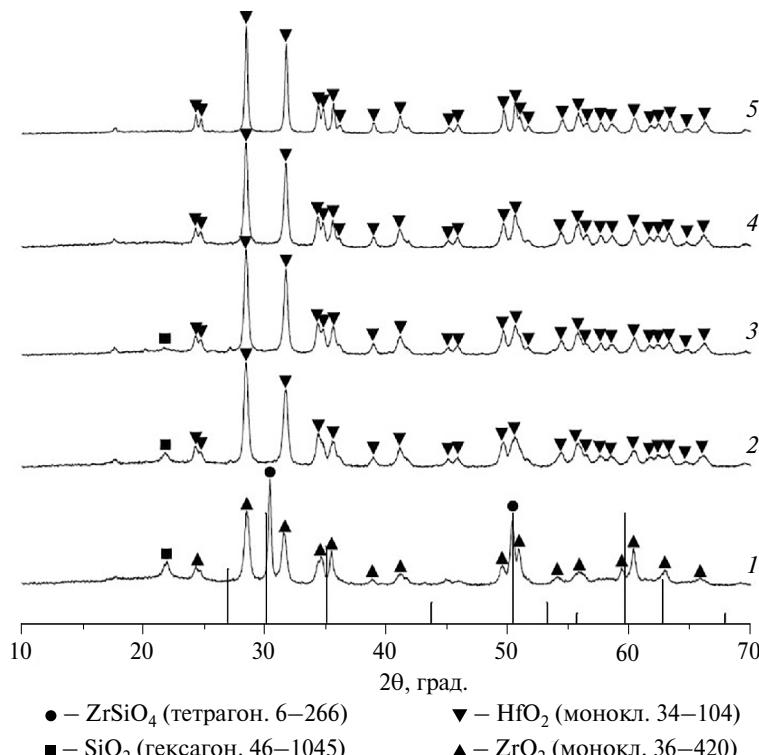


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов номинального состава  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$  после спекания порошков при  $1300^\circ\text{C}$  (24 ч), где  $x = 0.0$  (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрихдиаграмма  $\text{HfO}_2$  из базы данных ICDD-PDF-2 2022.

СЭМ-изображениях, наблюдаются зерна циркона неопределенной формы. В работе [14] приведено СЭМ-изображение керамического образца  $ZrSiO_4$ , содержащего 1 мас. %  $ZrO_2$  (температура спекания 1600 °C, выдержка 2 ч). Авторы отметили на изображении зерна неопределенной формы, принадлежащие циркону, и мелкодисперсные зерна, принадлежащие, по данным энергодисперсионного анализа,  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ , свидетельствующие о частичном разложении  $ZrSiO_4$ .

Из СЭМ-изображений, представленных на рис. 2, можно сделать вывод, что образец номинального состава  $0.2ZrSiO_4-0.8HfO_2$  (рис. 2 $\delta$ ) демонстрирует наилучшую кристаллизацию (зерна хорошо сформированы, очерчены их границы). По данным РФА, этот образец практически целиком состоит из твердого раствора  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  (присутствие небольшого количества  $SiO_2$  на рентгеновской дифрактограмме 4 рис. 1 не наблюдается).

Кривые дилатометрии и соответствующие им зависимости температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для некоторых керамических образцов показаны на рис. 3. Из представленных на рисунке кривых дилатометрии следует, что циркон (кривая 1) при нагревании дает заметную усадку после 1200 °C. Ход кривой 1 очень близок к ходу кривой  $ZrSiO_4$  [6, 14], также демонстрирующей заметную

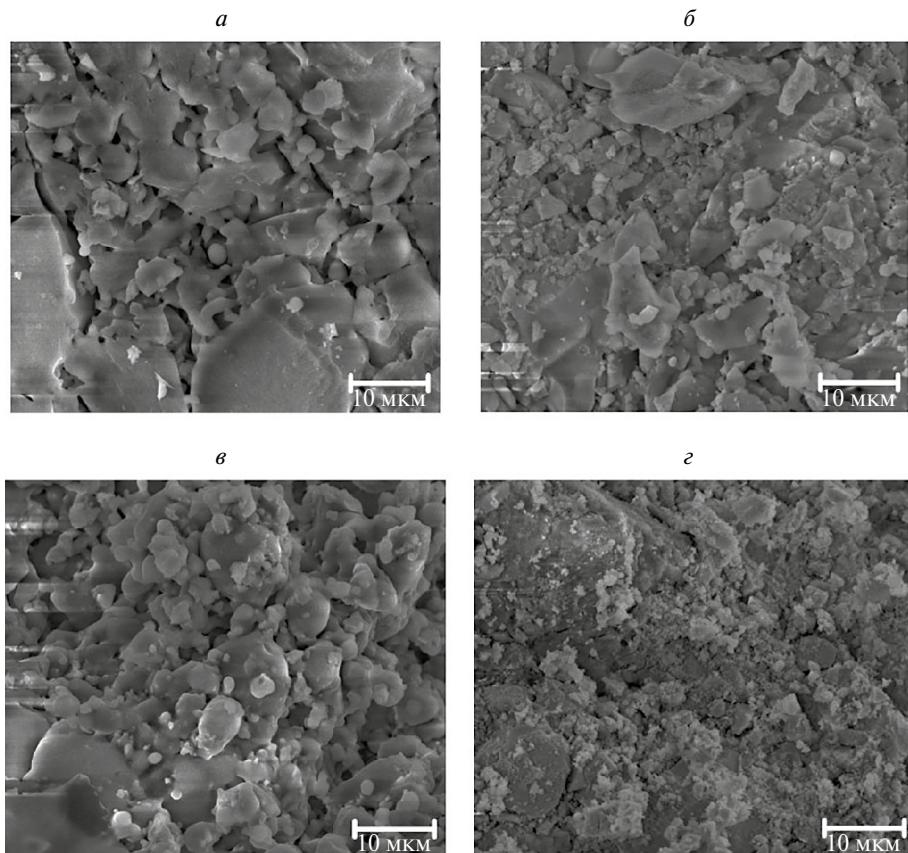


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности разрушения керамических образцов  $ZrSiO_4$  (а) и  $HfO_2$  (е) и керамических образцов номинального состава  $0.5ZrSiO_4-0.5HfO_2$  (б),  $0.2ZrSiO_4-0.8HfO_2$  (д) после спекания при 1300 °C 24 ч.

усадку после 1200 °С и не достигающей плато вплоть до 1550–1600 °С. Наименьшую усадку претерпевают композиты с большим содержанием оксида гафния (рис. 3, кривые 3, 4), как и сам  $\text{HfO}_2$  (рис. 3, кривая 5). Его ТКЛР изменяется незначительно в пределах температур до 1100 °С (рис. 3, 5'). Средняя величина ТКЛР в интервале 100–1100 °С соответствует  $2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Наиболее близкие к  $\text{HfO}_2$  по составу образцы представлены в работах [15, 16]. Так, керамический образец, содержащий 96 мас. %  $\text{HfO}_2$  и 4 мас. %  $\text{ZrO}_2$ , имел среднюю величину ТКЛР  $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале температур 900–1700 °С [15], а образец, содержащий 90 мол. %  $\text{HfO}_2$  и 10 мол. %  $\text{ZrO}_2$ , имел ТКЛР  $4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 1100 °С. В работе [17] авторы отмечали сильную анизотропию ТКЛР моноклинного  $\text{HfO}_2$ . Минимальное и максимальное расширение, по их мнению, лежат в кристаллографической плоскости  $a-c$ , при этом минимальные значения соответствуют интервалу от  $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $-4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а максимальные – от  $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (при 1750 °С).

Для  $\text{ZrSiO}_4$  средняя величина ТКЛР в интервале от 100 до 1100 °С соответствует  $4.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (рис. 3, 1'). Такую же величину ТКЛР ( $4.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) фиксировали авторы статей [18–20] для интервала от комнатной температуры до 1400 °С или  $5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 1600 °С [20].

Перегиб на кривых ТКЛР 2'–4' (рис. 3) соответствует переходу моноклинной формы твердых растворов  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  в тетрагональную. Средняя величина ТКЛР этих композиций лежит в интервале  $(25.7-23.8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Полученные данные можно также сравнить с данными, опубликованными в [16] для керамического образца состава 10% мол.  $\text{ZrO}_2$ –90% мол.  $\text{HfO}_2$ , т. е. близкого по составу к образцу номинальной композиции  $0.2\text{ZrSiO}_4-0.8\text{HfO}_2$ , состоящей из твердого раствора  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и небольшого количества  $\text{SiO}_2$ . Величина ТКЛР этого образца соответствует примерно  $4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 1100 °С [16].

В целом наши данные довольно хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе.

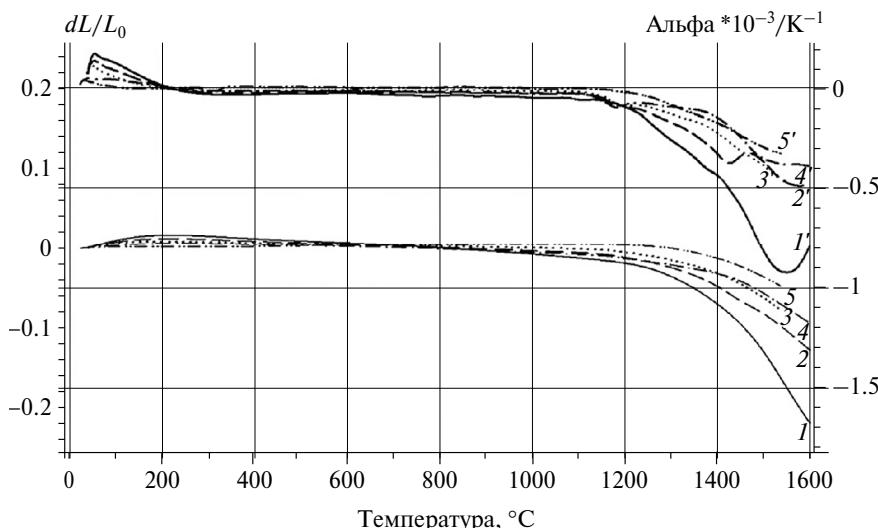


Рис. 3. Кривые дилатометрии ( $dL/L_0$ ) образцов после спекания при 1300 °С (24 ч): (1)  $\text{ZrSiO}_4$  (сплошная), (5)  $\text{HfO}_2$  (штрихдвуухпунктирная) и композитов номинального состава – (2)  $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{HfO}_2$  (штриховая), (3)  $0.3\text{ZrSiO}_4-0.7\text{HfO}_2$  (пунктирная), (4)  $0.2\text{ZrSiO}_4-0.8\text{HfO}_2$  (штрихпунктирная); и соответствующие кривые ТКЛР ( $\alpha, 10^{-3}/\text{K}^{-1}$ ) – 1'–5'.

Теплопроводность спеченных керамических образцов (рис. 4) снижается по мере повышения содержания  $\text{HfO}_2$  и, за исключением циркона, слабо зависит от температуры. Эти результаты можно сопоставить с немногочисленными данными, опубликованными в научной литературе. Например, для индивидуального циркона отмечено снижение теплопроводности от 5.1 Вт/(м·К) при комнатной температуре до 3.5 Вт/(м·К) при 1000 °C [19, 20]. В нашем случае – от 4.1 до 3.9 Вт/(м·К) (рис. 4, верхняя кривая). В статье [21] приведены более высокие значения теплопроводности циркона: при 298 К (25 °C) – 14.3 Вт/(м·К), которое снижается примерно до 9 Вт/(м·К) при 500 К (227 °C). Авторы статьи связали высокие значения с низкой пористостью полученного образца (плотность образца соответствовала величине 97.4% от теоретической), поскольку наличие пористости и кислородных дефектов приводило к снижению теплопроводности.

В недавно опубликованной работе [22] изучена теплопроводность  $\text{HfO}_2$  широком температурном интервале от 300 до 2000 К (27–1727 °C), в котором значения теплопроводности падают от 11.95 до 1.72 Вт/(м·К). В публикации [23] приведены данные по теплопроводности для керамического образца  $\text{HfO}_2$ , полученного спеканием готового реактива при 1600 °C 5 ч. В температурном интервале от комнатной до примерно 250 °C теплопроводность снижается от 9 до 5 Вт/(м·К). Наиболее близкие к нашим данным (~1.37 Вт/(м·К)) величины теплопроводности представлены в работе [24]. Данные получены для синтезированных золь-гель методом наночастиц  $\text{HfO}_2$ , подвергнутых затем термообработке при 850 °C на воздухе путем горячего прессования, и соответствуют величине ~1 Вт/(м·К) в интервале 300–775 К (27–502 °C).

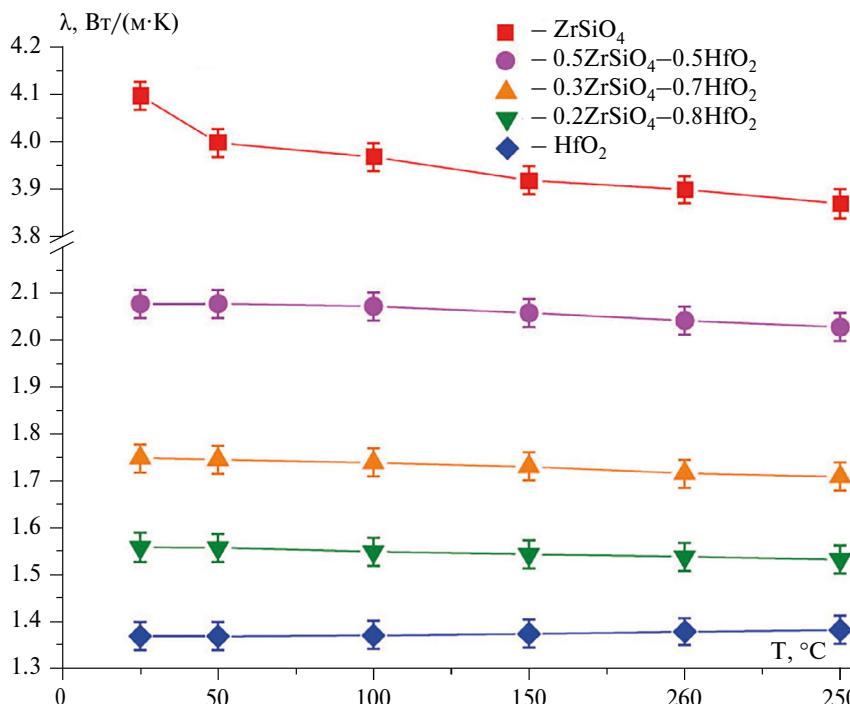


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности  $\lambda$  [Вт/(м·К)] керамических образцов  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{HfO}_2$ , а также образцов номинального состава  $0.5\text{ZrSiO}_4\text{--}0.5\text{HfO}_2$ ,  $0.3\text{ZrSiO}_4\text{--}0.7\text{HfO}_2$  и  $0.2\text{ZrSiO}_4\text{--}0.8\text{HfO}_2$  после спекания при 1300 °C 24 ч.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ , где мольная доля  $x = 0, 0.5, 0.7, 0.8$  и  $1.0$ , полученные спеканием высокодисперсных порошков в интервале  $1000-1300^\circ\text{C}$ , показали низкую теплопроводность и низкие ТКЛР. При  $1300^\circ\text{C}$  наблюдалось частичное разложение циркона с образованием оксида циркония и кремнезема. Установлено, что керамические композиты  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$  с  $x = 0.5, 0.7$  и  $0.8$  представляют собой смесь моноклинных твердых растворов  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и гексагонального  $\text{SiO}_2$  (кварца). Таким образом, в отличие от системы  $\text{ZrSiO}_4-\text{ZrO}_2$ , оксид гафния не оказывает стабилизирующего действия на циркон. Полученные характеристики керамических композитов  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$  представлены впервые для широкого концентрационного интервала.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность И. Н. Протасовой и М. А. Ковалеву за проведение ряда исследований с использованием оборудования, принадлежащего ООО “МЕЛИТЕК” (Россия) – крупнейшему дилеру исследовательского оборудования и сервисных услуг.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## 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., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline materials for actinide immobilisation // *Materials for Engineering.* 2011. V. 1. Imperial College Press. London. 197 p.
4. *Williford R.E., Begg B.D., Weber W.J., Hess N.J.* Computer simulation of  $\text{Pu}^{3+}$  and  $\text{Pu}^{4+}$  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. *Rosado E., Alcázar C., Recio P., Moreno R.* Consolidation of complex-shape zircon compacts through agar gelation // *Eur. J. Mater.* 2022. V. 2. № 1. P. 407–421.
7. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // *Materials.* 2019. V. 12. № 16. Article № 2638 (45 p.)
8. *Ewing R.C.* The design and evaluation of nuclear-waste forms: Clues from mineralogy // *The Canad. Mineral.* 2001. V. 39. P. 697–715.
9. *Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П.* Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида гафния // *Физ. хим. стекла.* 2024. Т. 50. В печати.

10. Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Акатов А.А. Керамические композиты на основе циркона и оксида циркония // Новые огнеупоры. 2023. № 9. С. 28–33. [Ugolkov V.L., Koval'chuk N.A., Osipov A.V., Mezentseva L.P., Akatov A.A. Ceramic composites based on zircon and zirconium dioxide // Refract. Ind. Ceram. 2024. V. 64. № 5. P. 492–496.]
11. Tang J., Fabbri J., Robinson R.D., Zhu Y., Herman I.P., Steigerwald M.L., Brus L.E. Solid-solution nanoparticles: Use of a nonhydrolytic sol-gel synthesis to prepare  $\text{HfO}_2$  and  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  nanocrystals // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 7. P. 1336–1342.
12. Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П. Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония // Физ. хим. стекла. 2023. Т. 49. № 5. С. 522–531. [Ugolkov V.L., Koval'chuk N.A., Osipov A.V., Mezentseva L.P. Sol-gel synthesis of nanosized powders and obtaining ceramic composites based on zircon and zirconium oxide // Glass Phys. Chem. 2023. V. 49. № 5. P. 503–509.]
13. Huang S., Li Q., Wang Z., Cheng X., Wen H. Effect of sintering aids on the microstructure and oxidation behavior of hot-pressed zirconium silicate ceramic // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 1. Pt. A. P. 875–879.
14. Анциферов В.Н., Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Крохалева Е.Г. Влияние нанодисперсного диоксида циркония на процессы консолидации и свойства цирконовой керамики // Новые огнеупоры. 2011. № 4. С. 35–38. [Antsiferov V.N., Kul'met'eva V.B., Porozova S.E., Krokhaleva E.G. Effect of nanodispersed zirconium dioxide on the consolidation and properties of a zircon-based ceramic // Refract. Ind. Ceram. 2011. V. 52. № 2. P. 151–154.]
15. Stansfield M. Thermal expansion of polycrystalline  $\text{HfO}_2$ – $\text{ZrO}_2$  solid solutions // J. Am. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 8. P. 436–437.
16. Бакрадзе М.М., Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Мараховский П.С., Столлярова В.Л. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$ – $\text{HfO}_2$  для разработки перспективных теплозащитных покрытий // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 695–704. [Bakradze M.M., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskii P.S., Stolyarova V.L. Physicochemical properties of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$ – $\text{HfO}_2$  ceramics for the development of promising thermal barrier coatings // Rus. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 789–797.]
17. Haggerty R.P., Sarin P., Apostolov Z.D., Driemeyer P.E., Kriven W.M. Thermal expansion of  $\text{HfO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 7. P. 2213–2222.
18. Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E.F., Sakka Y. Dense zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 3. P. 1793–1799.
19. Musyarofah N.R., Muwwaqor N.F., Saukani M., Kuswoyo A., Triwikantoro, Pratapa S. Phase study of  $\text{SiO}_2$ – $\text{ZrO}_2$  composites prepared from polymorphic combination of starting powders via a ball-milling followed by calcination // J. Physics: Conf. Series. 2017. V. 817. № 1. Article № 012033.
20. Rendtorff N.M., Garrido L.B., Aglietti E.F. Effect of the addition of mullite–zirconia to the thermal shock behavior of zircon materials // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 498. № 1–2. P. 208–215.
21. Nakamori F., Ohishi Y., Muta H., Kurosaki K., Fukumoto K.-I., Yamanaka S. Mechanical and thermal properties of  $\text{ZrSiO}_4$  // J. Nucl. Sci. Technol. 2017. V. 54. № 11. P. 1267–1273.
22. Xiang X., Fan H., Zhou Y. The lattice thermal conductivity of hafnia: The influence of high-order scatterings and phonon coherence. // J. Appl. Phys. 2024. V. 135. Article № 125102.
23. Li C., Ma Y., Xue Z., Yang Y., Chen J., Guo H. Effect of Y doping on microstructure and thermophysical properties of yttria stabilized hafnia ceramics // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18213–18221.
24. Chaubey G.S., Yao Y., Makongo J.P.A., Sahoo P., Misra D., Poudeu P.F.P., Wiley J.B. Microstructural and thermal investigations of  $\text{HfO}_2$  nanoparticles // RSC Adv. 2012. V. 2. № 24. P. 9207–9213.