
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КСЕРОГЕЛЕЙ И ПОРОШКОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $t\text{-ZrO}_2$ В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$

© 2023 г. О. Л. Белоусова^{1, *}, А. Н. Парунова^{1, 2}, Н. Ю. Федоренко¹, В. Л. Уголков¹, Т. В. Хамова¹, О. А. Шилова^{1, 2, 3}

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия
*e-mail: olgabelousova80@gmail.com

Поступила в редакцию 11.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Методом совместного осаждения гидроксидов из водных растворов азотнокислых солей циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ водным 1 М раствором аммиака NH_4OH синтезированы ксерогели и порошки твердого раствора на основе диоксида циркония. Получена плотная керамика с низкими значениями пористости и водопоглощения. Проведена оценка влияния ультразвуковой обработки осадка и механообработки ксерогеля на физико-химические свойства полученных материалов.

Ключевые слова: диоксид циркония, совместное осаждение, ксерогели, нанопорошки, рентгенофазовый анализ, области когерентного рассеяния, ультразвук, механообработка

DOI: 10.31857/S0132665123600449, EDN: ESKZOW

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе диоксида циркония ZrO_2 занимает особое место среди многих перспективных оксидных материалов и широко применяется для создания дозаторов, элементов свода печей, блоков горелок и тиглей в огнеупорной и металлургической промышленности [1, 2], мелющих тел для мельниц и дробилок, вкладышей для буровых насосов, элементов запорной арматуры [3], кислородных датчиков [4], а также в качестве имплантатов в медицине [5–7].

Керамические материалы на основе тетрагональной модификации диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ обладают высокими значениями прочности и твердости, трещиностойкости, износо- и термостойкости, коррозионностойкости [2, 3].

Керамика из $t\text{-ZrO}_2$ устойчива к воздействию биологических сред и не оказывает негативного влияния на ткани организма, что позволяет использовать данный материал в эндопротезировании тазобедренных суставов и цельнокерамических конструкциях в ортопедической стоматологии [7].

Переход от тетрагональной к моноклинной фазе сопровождается увеличением объема элементарной ячейки примерно на 4%, что приводит к микротрещинам, которые

отрицательно влияют на механические свойства материала. Для предотвращения данного процесса требуется стабилизация кубической или тетрагональной фазы, которую обычно обеспечивают путем введения легирующих добавок, таких как MgO, CaO, Y₂O₃ и других оксидов редкоземельных элементов [8–10]. ZrO₂ образует широкий ряд твердых растворов. В двойных системах с оксидами MeO (Me = Mg, Sr, Co, Cu), Me₃O₄ (Me = Fe, Mn), MeO₂ (Me = Th, Ce) и др. образуются твердые растворы на основе ZrO₂, известны также системы, в которых подобное взаимодействие не наблюдается, например, Al₂O₃–ZrO₂ [11].

Оксид церия позволяет значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора диоксида циркония, что дает возможность получать спеченную керамику, преимущественно состоящую на ≥90% из *t*-ZrO₂ [3].

Введение в керамику на основе ZrO₂ 20–35 мол. % Al₂O₃ позволяет повысить вязкость ее разрушения и снизить эффект негативного влияния на нее жидких сред, в том числе и биологических [12, 13]. Наличие Al₂O₃ способствует подавлению роста зерен диоксида циркония при спекании, что в свою очередь ведет к увеличению прочности материала за счет протекания процесса трансформационного упрочнения, характерного для наноразмерной керамики из *t*-ZrO₂ [14, 15].

Цель данной работы – получение ксерогелей, порошков и керамики состава 80 мол. % (88 мол. % ZrO₂ + 12 мол. % CeO₂) + 20 мол. % Al₂O₃, изучение процессов фазообразования, исследование влияния способа обработки осадков и ксерогелей на физико-химические свойства получаемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ксерогелей осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов из 0.1 М водных растворов азотнокислых солей циркония (ZrO(NO₃)₂·2H₂O) марки “ч. д. а.”, алюминия (Al(NO₃)₃·9H₂O) марки “ч. д. а.” и церия (Ce(NO₃)₃·9H₂O) марки “ч. д. а.” водным 1 М раствором аммиака (NH₄OH, pH 9–10) марки “ч. д. а.”.

Полное осаждение оксогидроксида циркония происходит при pH 4.2, гидроксида церия при 9.8. Ввиду существенного различия pH целесообразно проводить обратный процесс их соосаждения. Гидроксид алюминия начинает выпадать в осадок при pH раствора 4.0, полностью оседая при pH 5.2. При достижении значений pH 7.8 начинается процесс растворения осадка гидроксида алюминия, вплоть до полного растворения при pH 10.8, поэтому следует проводить прямой процесс осаждения. В связи с этим синтез проводили в два параллельных этапа (рис. 1).

После осаждения смеси гидроксидов циркония и церия осадок промывали декантацией до достижения значения pH раствора ~7.0, добавляли свежесоаженный гидроксид алюминия и перемешивали.

Полученный гелеобразный осадок был отфильтрован и разделен на 3 части. Первая часть была просушена в сушильном шкафу SNOL при температуре 150°C. Вторая часть просушена при тех же условиях и подвергнута механообработке в яшмовом барабане с яшмовыми мелющими телами на лабораторной шаровой мельнице ЛШМ-750. Из третьей части, без просушивания, была приготовлена суспензия в дистиллированной воде, обработана ультразвуком, повторно отфильтрована и просушена при температуре 150°C.

Высушенные ксерогели обжигали в электропечи SNOL на воздухе при температуре 600°C с выдержкой в течение 1 ч. Полученные порошки формовали сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме и спекали в камерной электропечи сопротивления ТК.5.6.1800.ДМ при 1600°C на воздухе с выдержкой в течение 2 ч в корундовых тиглях.

Текстурные характеристики образцов определяли методом тепловой десорбции азота с помощью анализатора сорбции газов Quantachrome Nova 4200e. Расчет площа-

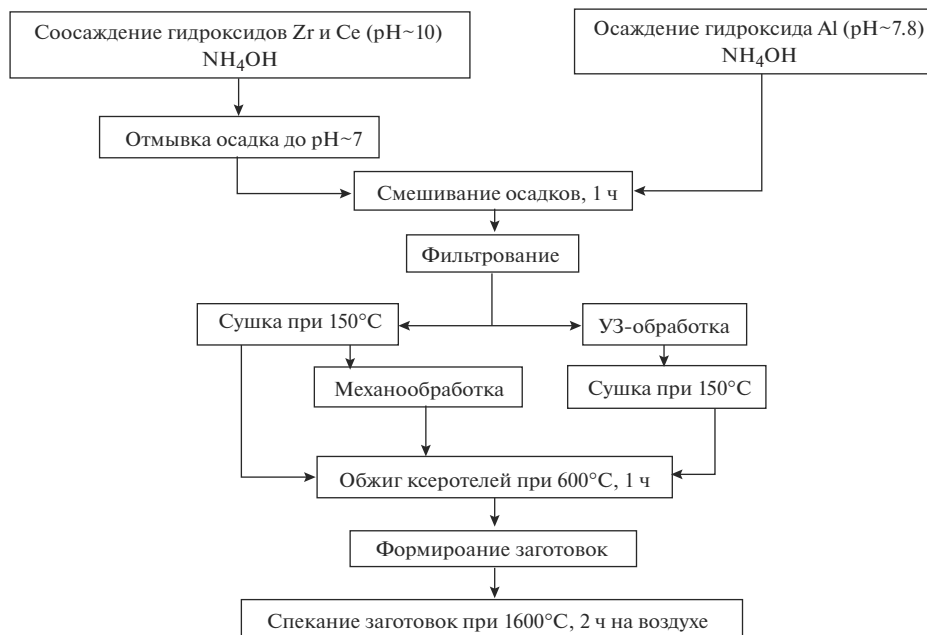


Рис. 1. Схема синтеза.

ди удельной поверхности $S_{уд}$ проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 10 точкам (относительная погрешность составляла 4%). Распределение пор по размерам определяли, основываясь на полученных изотермах десорбции азота, по методу Баррета–Джойнера–Халенда (БДХ). Расчеты проводили при помощи программного обеспечения NOVA Win-2.1. Тип поровой структуры и форму пор в образцах определяли по виду изотерм по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ), и формам петель капиллярно-конденсационного гистерезиса согласно IUPAC [18]. Расчет среднего размера частиц (d , нм) производили по формуле:

$$d = \frac{4}{S_{уд}\rho},$$

где ρ – плотность твердого тела, г/см³; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, м²/г.

Средний размер гидродинамического диаметра (D) и седиментационную устойчивость (дзета-потенциал) частиц ксерогелей определяли методами динамического и электрофоретического рассеяния света с помощью анализатора NanoBrook 90 Plus Zeta фирмы Brookhaven Instruments. Для проведения данного исследования были приготовлены водные суспензии концентрацией 0.1 г/л, которые затем были подвергнуты ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц) в течение 20 мин. Исследование полученных суспензий проводили после выдержки в течение ~1 ч.

Электронно-микроскопическое исследование ксерогелей, порошков и керамики проводили с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.

Определение фазового состава полученных порошков и керамики проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы рентгеновской трубки 30 кВ, 10 мА, геометрия съемки на отражение, позиционно-чувствительный детектор. Интервал углов $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$;

Таблица 1. Текстурные характеристики и коллоидные свойства ксерогелей, полученных методом соосаждения

Условия обработки осадков и ксерогелей	Площадь удельной поверхности $S_{уд} \pm 5\%$, м ² /г	Объем пор $\pm 10\%$, см ³ /г	Средний размер частиц $d \pm 5\%$, нм	D , нм	ζ , мВ
Сушка осадка	117.7	0.182	2.79	367.42 ± 14.95	25.80 ± 1.70
Механообработка ксерогеля	218.1	0.412	1.50	655.62 ± 10.46	19.91 ± 1.49
УЗ-обработка осадка	264.4	0.287	1.24	333.80 ± 8.03	20.59 ± 1.24

шаг 0.01° – 0.03° ; экспозиция в точке 1–5 с. Обработку дифрактограмм и расчет параметров элементарной ячейки проводили в программном комплексе PDWIN (НПО Буревестник). Фазовый состав образцов определяли с помощью международной базы порошковых рентгенодифракционных данных ICDD (PDF-2). Средний размер кристаллитов (т.е. размер областей когерентного рассеяния) оценивали по профилю наиболее интенсивного рефлекса с использованием формулы Селякова–Шерера [19]:

$$d_{\text{ОКР}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где $d_{\text{ОКР}}$ – размер области когерентного рассеяния (размер кристаллитов); θ – угол дифракции, λ – длина волны падающего излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) CuK_α , β – ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте, в градусах.

Термическое поведение просушенного ксерогеля и ксерогеля после механообработки исследовали на воздухе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), на установке синхронного термического анализа NETZSCH STA 429 с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа “TG + DSC”. Скорость нагревания составила $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Характеристики спеченной керамики (открытая пористость, кажущаяся плотность, водопоглощение) измеряли в соответствии с ГОСТ 473.4 [20] с применением метода гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах ВЛР–200г. Для более полного насыщения водой образцы подвергали вакуумированию в течение 60 мин (остаточное давление составляло 133 Па). Линейную усадку керамики после обжига определяли в соответствии с ГОСТ 21216–2014 [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным результатам исследования текстурных характеристик ксерогелей, вид сорбционных кривых соответствует IV типу по классификации БДДТ и свидетельствует о мезопористой структуре всех образцов (рис. 2). Капиллярно-конденсационный гистерезис при этом выражен отчетливо, соответствует типу H4 по классификации IUPAC и свидетельствует о наличии шелевидных пор. Наибольшим значением площади удельной поверхности и наименьшим размером частиц обладает ксерогель, осадок которого был подвергнут УЗ-обработке (табл. 1).

Все ксерогели имеют достаточную седиментационную устойчивость, дзета-потенциал (ζ , мВ) составляет от 16 до 26 мВ. Коллоиды обладают сильным электростатическим отталкиванием между заряженными частицами, которое предотвращает их агрегацию и седиментацию, что позволяет им оставаться диспергированными в объеме. Ксерогель после механообработки, несмотря на величину дзета-потенциала и средний размер частиц, имеет наибольший из всех гидродинамический диаметр D и в жидкой среде проявляет бóльшую склонность к агрегации.

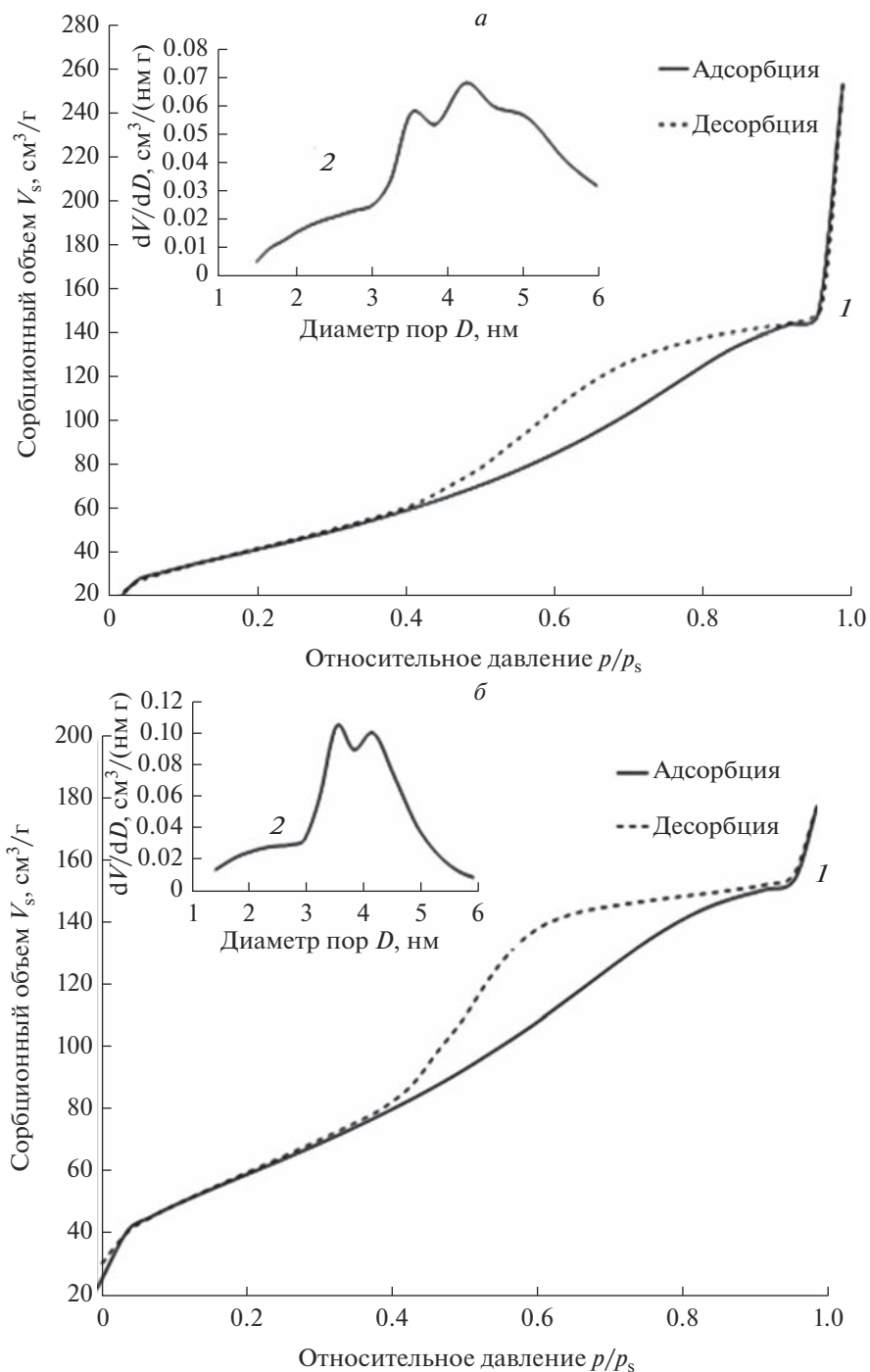


Рис. 2. Текстуальные характеристики механообработанного ксерогеля (а) и ксерогеля, полученного из прошедшего УЗ-обработку осадка (б). 1 – изотермы адсорбции и десорбции азота на поверхности, 2 – распределение пор по размерам.

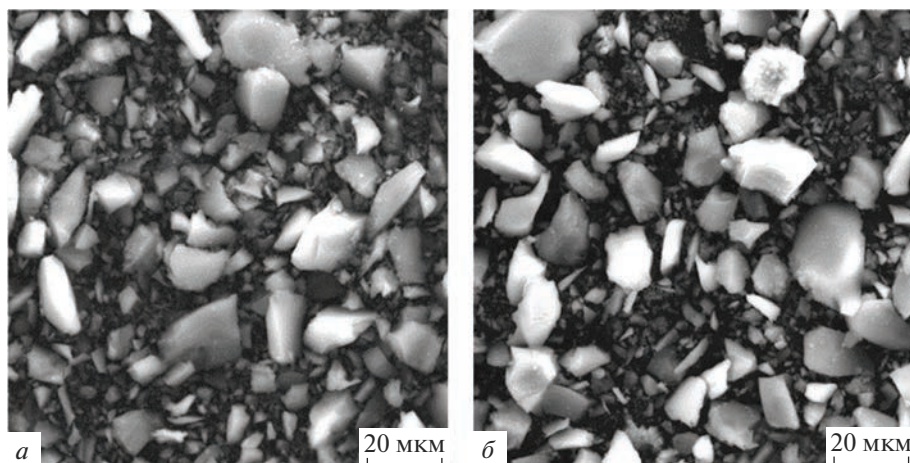


Рис. 3. Микрофотографии механообработанного ксерогеля (а) и порошка после обжига при 600°C (б), увеличение $\times 2000$.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что размер агломератов в механообработанном ксерогеле лежит в диапазоне от 250 нм до 28 мкм (рис. 3а). В порошке, полученном обжигом механообработанного ксерогеля при 600°C, размер агломератов находится в диапазоне от 400 нм до 33 мкм (рис. 3б).

По данным рентгенофазового анализа, порошки, полученные обжигом ксерогелей при 600°C, представляют собой твердый раствор на основе t' -ZrO₂, независимо от способа обработки осадков и ксерогелей (рис. 4). При этом порошок из механообработанного ксерогеля слабо закристаллизован и обладает наименьшим размером областей когерентного рассеяния (ОКР) из всех исследованных образцов (табл. 2). Для уточнения температуры образования тетрагонального твердого раствора t -ZrO₂ порошки подвергли дополнительной термообработке в интервале температур 800–850°C. Результаты РФА представлены на рис. 5.

На термограммах полученных ксерогелей в интервале температур 100–170°C присутствуют эндоэффекты, соответствующие основной стадии дегидратации осадка, по-

Таблица 2. Средние размеры ОКР кристаллитов диоксида циркония в порошках и керамике после термообработки

Метод обработки осадков и ксерогелей	Температура и время обжига			
	600°C, 1 ч		1600°C, 2 ч	
	фазовый состав	ОКР*, нм	фазовый состав	ОКР*, нм
Сушка осадка	t' -ZrO ₂	8	t -ZrO ₂	42
			m -ZrO ₂	36
Механообработка		5	t -ZrO ₂	37
			m -ZrO ₂	37
УЗ-обработка		7	t -ZrO ₂	38
			m -ZrO ₂	34

* Погрешность определения 5%.

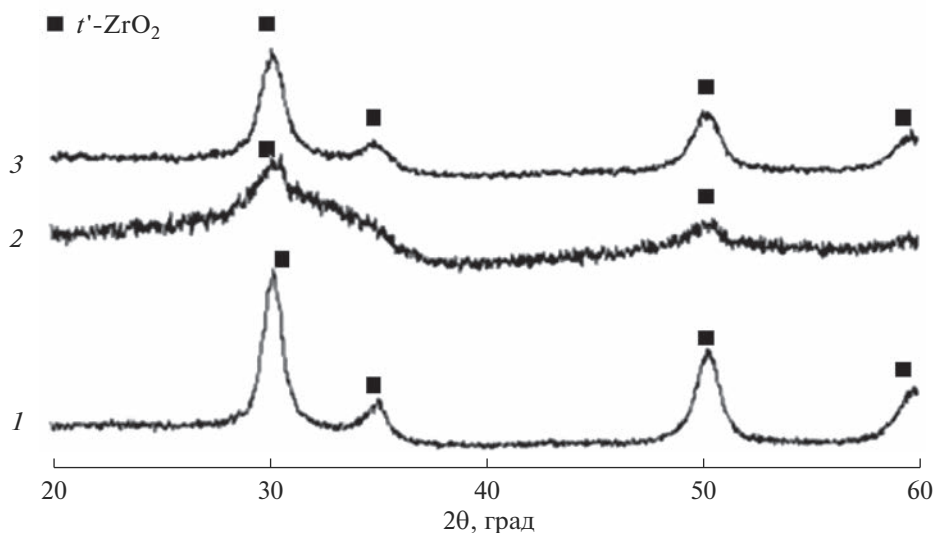


Рис. 4. Дифрактограммы порошков после обжига при 600°C. 1 – из просушенного ксерогеля, 2 – из механообработанного ксерогеля, 3 – из ксерогеля после УЗ-обработки осадка.

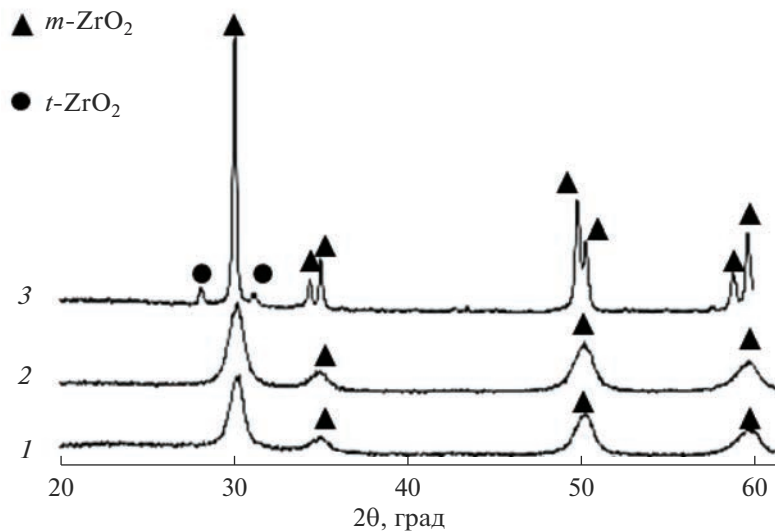


Рис. 5. Дифрактограммы порошков и керамики ZrO_2 . Порошок после обжига при 850°C: 1 – из просушенного, 2 – из механообработанного ксерогеля, 3 – керамика, полученная из порошка после механообработки ксерогеля, после обжига при 1600°C.

теря массы составляет 15% (рис. 6). Экзотермические эффекты при температурах 256 и 270°C соответствуют началу процесса кристаллизации твердого раствора t' - ZrO_2 . В температурном интервале 290–500°C происходит удаление остаточного азота. Экзотермические эффекты при температурах 746 (рис. 6а) и 755°C (рис. 6б) соответствуют

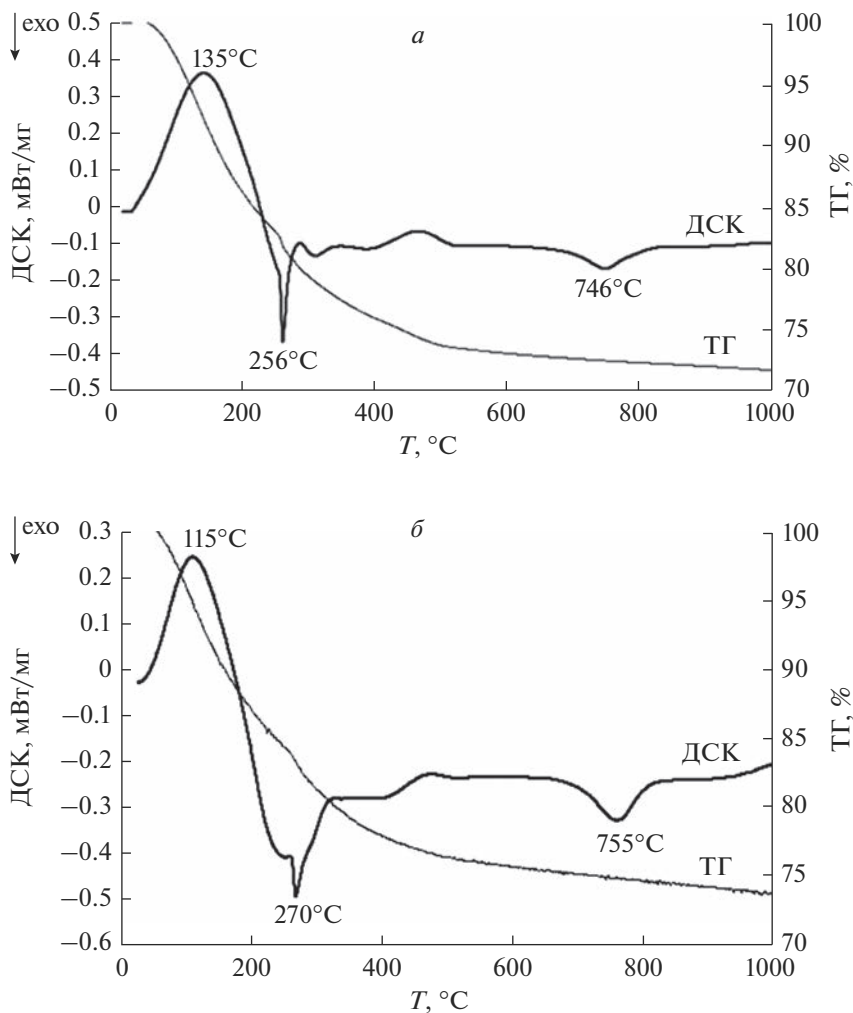


Рис. 6. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии просушенного (а) и механообработанного (б) ксерогелей.

кристаллизации тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ [22].

В процессе спекания керамических образцов при 1600°C происходит совершенствование тетрагональной фазы, что приводит к образованию твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$, близкого по структуре к твердому раствору $t\text{-Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$, и подтверждается расчетами параметров элементарной ячейки (рис. 5, табл. 3). При этом во всех образцах зафиксировано появление моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2$.

Твердый раствор $t\text{-Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $P4/mmm$ [186467-ICSD] и имеет параметры решетки элементарной ячейки $a = b = 3.61409 \text{ \AA}$, $c = 5.20872 \text{ \AA}$, $V = 68.034 \text{ \AA}^3$. Отличия параметров элементарной ячейки твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$ от $t\text{-Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ в полученных керамических мате-

Таблица 3. Параметры решетки элементарной ячейки твердого раствора t -ZrO₂ в керамических образцах после обжига при 1600°C

Условия обработки осадков и ксерогелей	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Сушка осадка	3.6270(45)	3.6270(45)	5.2091(88)	68.53(18)
Механообработка ксерогеля	3.6232(13)	3.6232(13)	5.2162(25)	68.475(50)
УЗ-обработка осадка	3.6226(22)	3.6226(22)	5.2112(44)	68.387(87)

Таблица 4. Элементный состав порошка, полученного обжигом механообработанного ксерогеля

Состав	Содержание элементов, ат. %			
	O	Zr	Ce	Al
ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	65.28	23.05	3.34	8.34

Таблица 5. Свойства керамических образцов, спеченных при 1600°C (2 ч)

Методы обработки осадков и ксерогелей	Кажущаяся плотность*, $\rho_{\text{каж}}$ (г/см ³)	Открытая пористость*, P (%)	Водопоглощение*, W (%)	Линейная усадка*, $Y_{\text{лин}}$ (%)
Сушка осадка	5.48	3.57	0.65	27.9
Механообработка	5.81	0.30	0.05	30.2
УЗ-обработка	5.68	1.22	0.21	28.1

* Погрешность определения 5%.

риалах связаны с присутствием в составе оксида алюминия, который, по-видимому, входит в решетку твердого раствора наравне с оксидом церия и образованием тройного твердого раствора [23, 24], что также подтверждается отсутствием рефлексов свободных оксидов церия и алюминия на дифрактограммах на всех этапах термообработки. Результаты рентгеноспектрального анализа образца порошка, полученного обжигом механообработанного ксерогеля в системе ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃, представлены в табл. 4.

Исследование текстурных характеристик отожженных при 1600°C (2 ч) образцов керамики позволило установить, что применение механообработки ксерогеля приводит к получению наиболее плотной керамики с минимальной открытой пористостью и водопоглощением (табл. 5), несмотря на невысокие значения площади удельной поверхности и склонность к агломерации. Это может быть связано с более высокой температурой начала кристаллизации твердого раствора t' -ZrO₂ согласно данным ДСК и РФА и, вследствие этого, смещением процесса синтеза в область активного спекания образцов. Линейная усадка образцов при этом также имеет максимальное из всех значение. Размеры кристаллитов в керамике из механообработанного ксерогеля одинаковы для моноклинной и тетрагональной фазы (табл. 2). Увеличение как размеров всех кристаллитов, так и разницы между ОКР t -ZrO₂ и m -ZrO₂ приводит к ухудшению свойств керамических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение как ультразвуковой обработки осадка, так и механообработки ксерогеля приводит к значительному увеличению площади удельной поверхности по сравнению с ксерогелем без обработки. Механообработка ксерогеля позволяет получить активные к спеканию порошки-прекурсоры с низкими значениями ОКР. Для получения плотной керамики на основе диоксида циркония в системе ZrO_2 – CeO_2 – Al_2O_3 с минимальными открытой пористостью и водопоглощением, размеры кристаллитов t - ZrO_2 и m - ZrO_2 должны быть максимально близкими.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubrin R., do Rosario J.J., Lee H.S., Mohanty S., Subrahmanyam R.P., Smirnova I. Vertical convective coassembly of refractory YSZ inverse opals from crystalline nanoparticle // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V. 5. P. 13146–13152.
2. Кораблева Е.А., Майзик М.А., Харитонов Д.В. Керамические материалы и изделия на основе ZrO_2 для различного применения в металлургической промышленности // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2–2. С. 651–654.
3. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / А.О. Жигачев,; под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.
4. Miura N., Jin H., Wata R., Nakakubo S., Elumalai P., Plashnitsa V. Novel solid-state manganese oxide-based reference electrode for YSZ-based oxygen sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 152. P. 261–266.
5. Буякова С.П., Хлусов И.А., Кульков С.Н. Пористая циркониевая керамика для эндопротезирования костной ткани // Физ. мезомех. 2004. Т. 7. № Спец 2. С. 127–130.
6. Inuzuka M., Nakamura S., Kishi S., Yoshida K., Hashimoto K., Toda Y. Effect of hydroxyapatite dopant to yttria stabilized zirconia ceramics for biomedical application // Phosphorus Research Bulletin. 2003. V. 16. P. 75–82.
7. Верецагин В.И., Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Игнатов В.П. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины: учебник. Томск: Издательство ТПУ, 2008. 147 с.
8. Вольхин В.В., Жарныльская А.Л., Казаков Д.А., Леонтьева Г.В. Синтез и стабилизация наноразмерной тетрагональной модификации диоксида циркония в алюмооксидной матрице // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 7. С. 3–7.
9. Жигачев А.О., Лысков Н.В., Жигачева Д.В. Стабилизация кубической фазы Sc_2O_3 – ZrO_2 легированием оксидами иттрия и иттербия // Сборник материалов “Новые материалы и перспективные технологии”. М.: НПП ИСИС, 2019. С. 3–7.
10. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
11. Patuch R., Haberko K. In: Vincenzini P. editor. Ceramic Powders. Elsevier Publ. Co.; 1983. P. 623–634.
12. Tsubakino H., Nozato R., Hamamoto M. Effect of alumina addition on the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia – 3 mol. % yttria // J. Am. Ceram. Soc. 1991. № 74 (2). P. 440–443.
13. Li J.–F., Watanabe R. Fracture toughness of Al_2O_3 –particle dispersed Y_2O_3 –partially stabilized zirconia // J. Am. Ceram. Soc. 1995. № 78 (4). P. 1079–1082.
14. Ануфриев А.О., Буякова С.П., Промахов В.В. Влияние порообразующих добавок на структуру керамики на основе ZrO_2 // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 25. Вып. 4. С. 194–198.
15. Веселов С.В., Стукачева Н.С., Кузьмин Р.И., Черкасова Н.Ю., Перепелкин М.Ю., Мызь А.Л. Структура и механические свойства керамических материалов системы Al_2O_3 – ZrO_2 // Научный вестник НГТУ. 2016. Т. 65. № 4. С. 207–217.
16. Макарова Е.Н. Изучение закономерностей физико-химических процессов получения керамики на основе нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия: Дисс. ... канд. хим. наук: 05.16.06. Пермь. 2016. 135 с.
17. Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Mikhailina N.A. Effect of Preparation Conditions on the Phase Composition of ZrO_2 – Al_2O_3 – CeO_2 Powders // Neorg. Mater. 2002. № 12. P. 1455–1461.
18. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость // Пер. с англ., 2-е изд. М.: Мир. 1984. 306 с.
19. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

20. ГОСТ 473.4-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. Взамен ГОСТ 473.4-72; введ. 1981-01-07. М.: Издательство стандартов, 1981. 2 с.
21. ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. Взамен ГОСТ 21216.0-93; введ. 2015-07-01. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.
22. *Yashima M., Mitsuhashi T., Takashina H.* Tetragonal-Monoclinic Phase Transition Enthalpy and Temperature of ZrO_2 - CeO_2 Solid Solutions // *Journal of the American Ceramic Society.* 1995. V. 78. № 8. P. 2225–2228.
23. *Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Витязь П.А., Титова Л.В., Медиченко С.В.* Особенности формирования структуры тугоплавких соединений на основе ZrO_2 // Доклады НАН Беларуси. 2004. Т. 48. 103.
24. *Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Титова Л.В., Медиченко С.В., Пазмурд Е.С.* Структура и физико-химические свойства наноструктурных композиционных порошков на основе тугоплавких оксидов алюминия и циркония // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук.* 2008. № 4. С. 106–115.