
УДК 546.05 + 549.75 + 549.514.81

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 Мезенцева Л. П. *, Осипов А. В. Уголков, В. Л., Коптелова Л. А.,
Хамова Т. В.

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

**e-mail: la_mez@mail.ru*

Поступила в редакцию 6.04.24

После доработки 6.06.24

Принята к публикации 9.07.24

В соответствии с разработанной оригинальной методикой золь-гель синтеза композиций, основанной на раздельном осаждении компонентов (с приемом обратного осаждения) с последующим их смешением и спеканием, получены керамические композиты на основе системы $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$. Разработанная методика золь-гель синтеза основана на раздельном приготовлении коллоидных растворов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гидроксида циркония $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, образованных после добавления раствора аммиака (золей), и спиртового раствора ТЭОС (геля) обратным осаждением и последующем смешении золь и геля с добавлением раствора аммиака для получения соответствующих композиций $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2))$ в виде гелей. Методами РФА, ДСК/ТГ и сорбтометрии изучены физико-химические свойства порошков. Измерена микротвердость по Виккерсу керамических образцов, спеченных в интервале температур 1000–1300°C. На способ синтеза композитов на основе LaPO_4 получен патент РФ. Минералоподобные матрицы на основе системы $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$ предполагается использовать для иммобилизации и захоронения отдельных изотопов актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов.

Ключевые слова: золь-гель синтез, РФА, ДСК/ТГ, удельная поверхность, керамические композиты $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$, микротвердость по Виккерсу
DOI: 10.31857/S0132665124030056, **EDN:** PNKAJR

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов получения и поиск керамических материалов для отверждения радиоактивных отходов, обеспечивающих их эффективную долговременную изоляцию от окружающей среды, является актуальной задачей всего мирового сообщества. Эффективность таких материалов-матриц определяется многими факторами, в том числе стабильностью образованных композиций, высокой изоморфной емкостью по отношению к к иммобилизуемым элементам, низкой выщелачиваемостью при воздействии нагретых подземных вод, а также механической прочностью.

Особое внимание в связи с этим уделяется минералоподобным матрицам на основе структур типа монацита (LaPO_4) или циркона (ZrSiO_4), отвечающих предъявляемым к матрицам требованиям [1–11].

В целом, в литературе отмечается высокая радиационная, термодинамическая и химическая устойчивость керамических матриц со структурой монацита и циркона, а в последние годы опубликован ряд работ по синтезу, изоморфной емкости синтезированного циркона [11–14].

Опубликованная не так давно обзорная статья по минеральным матрицам [15] также показывает перспективность таких керамических матриц для иммобилизации актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО).

Можно также привести работы, в которых рассмотрены керамические композиты на основе LaPO_4 с различными добавками оксидов [16, 17], а также на основе системы $\text{ZrSiO}_4/\text{LaPO}_4$ [18], демонстрирующие хорошую спекаемость, механические свойства и высокую плотность.

Так, авторами [18] получены композиты $\text{ZrSiO}_4/\text{LaPO}_4$ и изучены их механические свойства. Методом совместного осаждения получили порошкообразные смеси ZrSiO_4 и LaPO_4 . Порошок прессовали и спекали при температуре 1550°C в течение 3 ч. Рентгеновские дифрактограммы спеченных образцов показали наличие двух фаз, которые не взаимодействовали друг с другом и не разлагались. Относительная плотность композитов $\text{ZrSiO}_4/\text{LaPO}_4$ составляла около 96%. Авторы отмечали, что добавки LaPO_4 к ZrSiO_4 улучшали механические свойства композитов $\text{ZrSiO}_4/\text{LaPO}_4$, делая их более пластичными.

Методом компьютерного моделирования изучена взаимная растворимость компонентов в системе $\text{ZrSiO}_4\text{--LaPO}_4$ [19]. По данным авторов, начало растворимости в системе циркон-монацит соответствует температуре 1200 К (927°C). При этом предел области растворимости монацита в цирконе составляет всего 1% при температуре 1800 К (1527°C). Полученные результаты, по мнению авторов, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Поскольку ни в одной из перечисленных работ экспериментальные данные достоверно не представлены, нашей задачей является синтез порошков-прекурсоров, спеканием которых можно получить керамические композиты на основе системы $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для этой цели была разработана оригинальная методика синтеза нанопорошков-прекурсоров $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SiO}_3\text{--ZrO}(\text{OH})_2$ золь-гель методом с использованием приема обратного осаждения. Синтез порошков-прекурсоров для получения керамических композитов на основе LaPO_4 подробно описан в [20].

Для синтеза наноразмерных порошков-прекурсоров $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{--ZrO}(\text{OH})_2)$, где мольная доля $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9$ и 1.0 , в качестве исходных веществ были взяты оксид лантана La_2O_3 , оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, тетраэтоксисилан (ТЭОС, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$), однозамещенный фосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), разбавленная азотная кислота (1:1); водный раствор аммиака, все марки «осч»; этиловый спирт; дистиллированная вода. Реакционная схема синтеза представлена на рис. 1.

Процесс получения компонентов порошков-прекурсоров проводили с использованием приема обратного осаждения. Оксид лантана La_2O_3 растворяли при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ в разбавленном (1:1) растворе азотной кислоты при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Осадитель $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ растворяли в дистиллированной воде при помощи магнитной мешалки без нагревания. После остывания раствора нитрата лантана его по каплям приливали к раствору

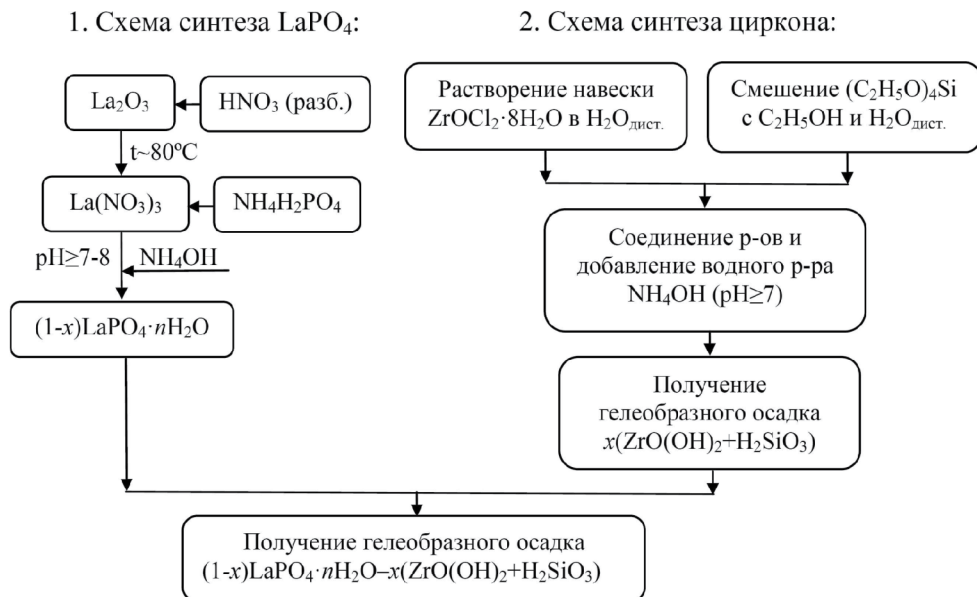


Рис. 1. Схема раздельного осаждения компонентов композиций $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2)$ для получения порошков-прекурсоров.

осадителя ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Для образования коллоидного раствора $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (золя) добавляли водный раствор аммиака до $\text{pH} \geq 7$.

Для получения наноразмерного порошка ZrSiO_4 ($\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2$) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде, а раствор ТЭОС $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ — в этиловом спирте (при помощи магнитной мешалки без нагревания), и затем полученные растворы сливали вместе, добавляли водный раствор аммиака для выпадения гелеобразного осадка ($\text{pH} \geq 8$).

Далее к полученному гелеобразному осадку $(\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3)$ приливали коллоидный раствор $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при постоянном перемешивании. Выпавший осадок заданной композиции $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2))$ выдерживали для созревания в маточном растворе в течение суток, осадок промывали 5–6 раз дистиллированной водой.

Вызревший осадок высушивали в сушильном шкафу (с конвекцией воздуха) при температуре 110°C в течение суток. Далее осадок измельчали в вибромельнице в течение часа.

Полученные порошки-прекурсоры $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3))$ подвергали термообработке в течение двух часов при температуре 850°C для получения композиций $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$.

Для получения керамических композитов $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$ приготовленные порошки последовательно спекали в интервале температур $1000 - 1300^\circ\text{C}$ на воздухе по 24 ч на каждом этапе с промежуточными перетираниями

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 38 кВ, постоянная времени 1, скорость сканирования $1^\circ/\text{мин}$.

Термическое поведение порошков изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК/ТГ); измерения проводили на синхронном термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагрева — 20°С/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 100°С в вакууме в течение 16 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли с использованием многоточечного метода Брунауэра-Эммета-Теллера в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 0.05–0.35. 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).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА исходных порошков $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SiO}_3)$ приведены на рис. 2. Представленные рентгеновские дифрактограммы показывают, что промежуточные композиции (рис. 2, дифрактограммы 2–7) представляют собой смесь гексагонального $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, закристаллизованной кремневой кислоты H_2SiO_3 и рентгеноаморфного $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Рефлексы на рентгеновских дифрактограммах (2–8) совпадают с рефлексами, отнесенными к H_2SiO_3 в работе [21].

Порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SiO}_3)$ далее прокаливали при температуре 850°С в течение 2 ч. Температура 850°С обусловлена тем, что при нагревании образцов до 400°С, как показано на рис. 3, происходит потеря воды, разложение кремневой кислоты до оксида кремния, гидроксида циркония до оксида циркония (рис. 3, кривые потери массы 1', 2' и 3') с одновременным образованием циркона (сильный экзотермический эффект с началом 270–280°С). Такой предварительный обжиг позволяет в дальнейшем избежать деформации и трещинообразования при спекании порошков для получения керамических образцов.

Рис. 4 показывает зависимость удельной поверхности порошков от состава, как исходных, так и прокаленных при 850°С. Заметно влияние термообработки порошков на величину их удельной поверхности. Так, при осаждении композиций величина удельной поверхности значительно превышает соответствующие величины после прокаливания порошков. Тем не менее, после термообработки при 850°С порошки остаются высокодисперсными (удельная поверхность соответствует примерно 40 м²/г).

Из представленных на рис. 5 рентгеновских дифрактограмм можно сделать вывод, что в системе при температуре 850°С образуются моноклинный LaPO_4 (рис. 5, дифрактограмма 1), слабо закристаллизованный ZrSiO_4 (рис. 5, дифрактограмма 8) и смесь моноклинного LaPO_4 и практически рентгеноаморфного ZrSiO_4 в промежуточных композициях (рис. 5, дифрактограммы 2–7).

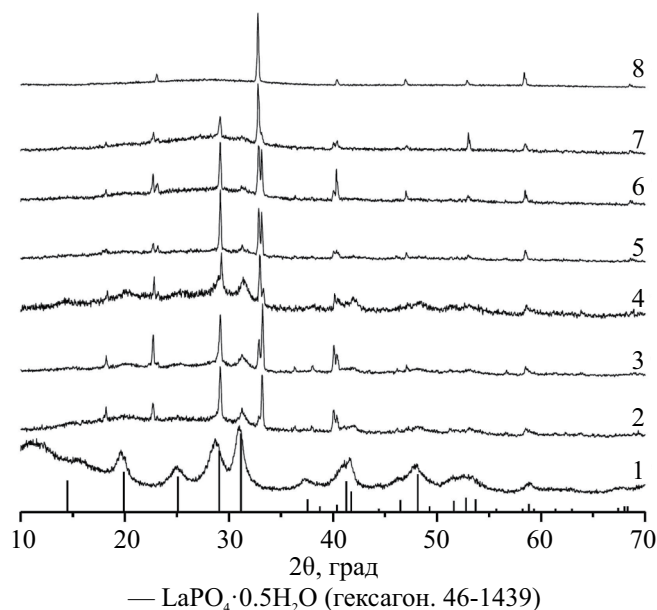


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков-прекурсоров $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{Zr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3)$, синтезированных золь-гель методом, для $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 0.9 (7) и 1.0 (8); и штрих диаграмма $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из базы данных ICDD-PDF 22022.

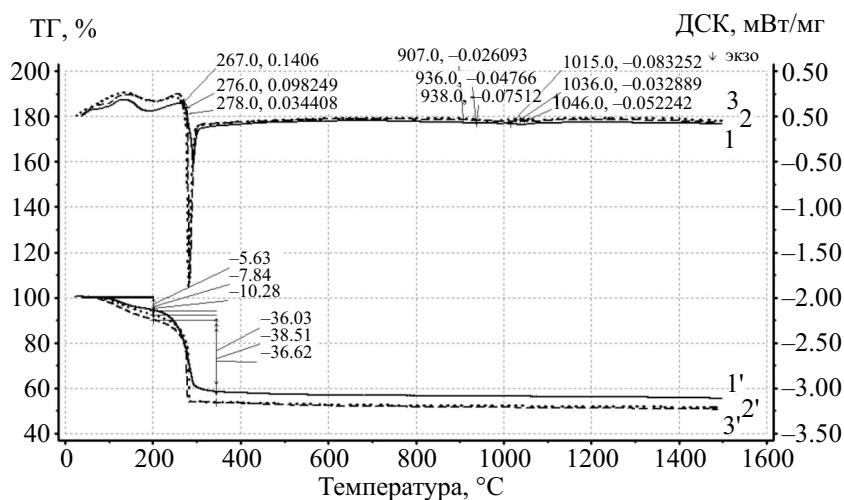


Рис. 3. Кривые ДСК порошков-прекурсоров $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{Zr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3))$ для $x = 0.2$ (кривая 1, сплошная), 0.5 (кривая 2, штриховая), и 0.9 (кривая 3, пунктирная), и соответствующие им кривые ТГ (1', 2', 3').

Обезвоженные порошки $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$, запрессованные в таблетки, последовательно спекали на воздухе при температурах 1000, 1100, 1200 и 1300°C по 24 ч на каждом этапе (рис. 6 и 7).

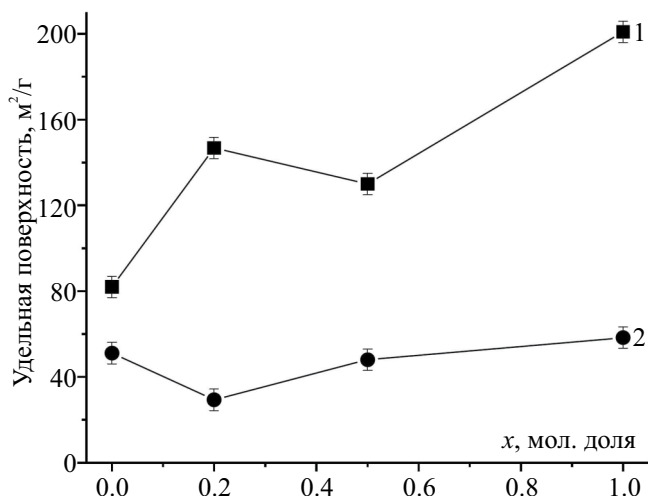


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности порошков от состава, как исходных, так и прокаленных при 850°C, для $x = 0.0, 0.2, 0.5, 1.0$.

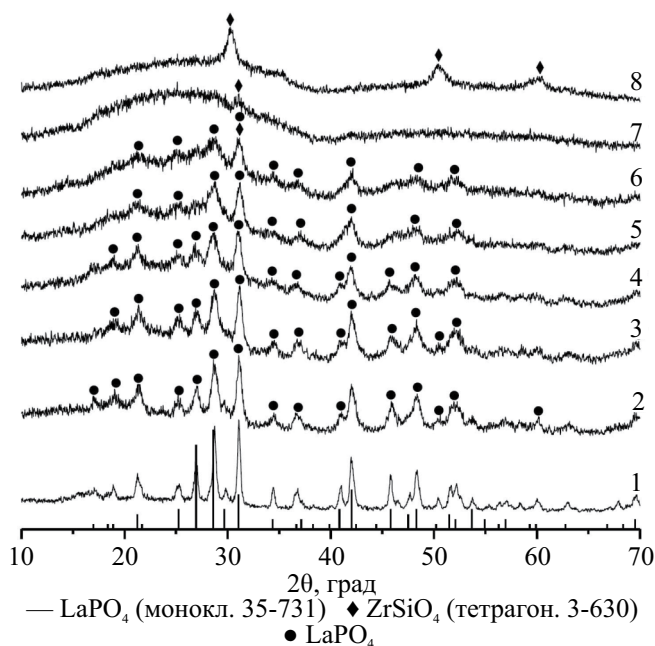


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrSiO}_4$ после обжига при 850°C (2 ч) для $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 0.9 (7) и 1.0 (8); и штрих-диаграмма LaPO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

Из данных РФА (рис. 6) следует, что при повышении температуры до 1000°C происходит дальнейшая кристаллизация компонентов LaPO_4 и ZrSiO_4 (рентгеновские пики становятся более узкими). Заметные рефлексы циркона начинают

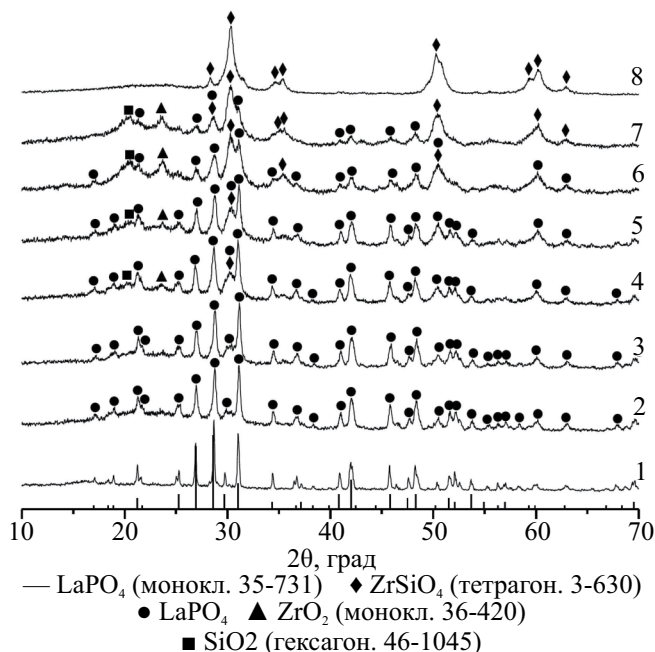


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrSiO}_4$ после спекания при 1000°C (24 ч) для $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 0.9 (7) и 1.0 (8), и штрих диаграмма LaPO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

появляться на дифрактограммах, начиная с его концентрации в промежуточных композициях $x \geq 0.4$. Т.о. вхождение циркона в моноклинную кристаллическую решетку LaPO_4 при 1000°C не превышает 40 мол. %. Вхождения LaPO_4 в тетрагональную кристаллическую решетку циркона в пределах выбранных концентраций не наблюдается.

Эти результаты можно сравнить с результатами работ [19, 22]. Как уже отмечалось выше [19], начало растворимости в системе циркон-монацит соответствует температуре 1200 K (927°C). При этом предел области растворимости монацита в цирконе составляет всего 1% при температуре 1800 K (1527°C).

В работе [22] отмечена высокая растворимость ксенотима (тетрагонального YPO_4 , изоструктурного циркону) в монаците (LaPO_4), достигающая 70 мол. % уже при 1000°C , и низкая растворимость YPO_4 в моноклинном LaPO_4 (менее 10 мол. %).

Разница в величине растворимости ZrSiO_4 и YPO_4 в кристаллической решетке LaPO_4 обусловлена, в первую очередь, разницей величин зарядов замещающих ионов (Zr^{4+} , Si^{4+} , Y^{3+} , La^{3+} , P^{5+}).

В промежуточных композициях $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrSiO}_4$ (рис. 6, дифрактограммы 4–7) наблюдается частичное разложение циркона, за счет чего появляются слабые рефлексы ZrO_2 и SiO_2 .

Дальнейшее спекание при 1100 , 1200 и 1300°C не изменяет состава композиций, поэтому здесь представлены только результаты РФА после спекания при 1300°C (рис. 7).

При этой температуре в системе образуются моноклинный LaPO_4 , хорошо закристаллизованный ZrSiO_4 (рис. 7, дифрактограммы 3–7), оксиды ZrO_2

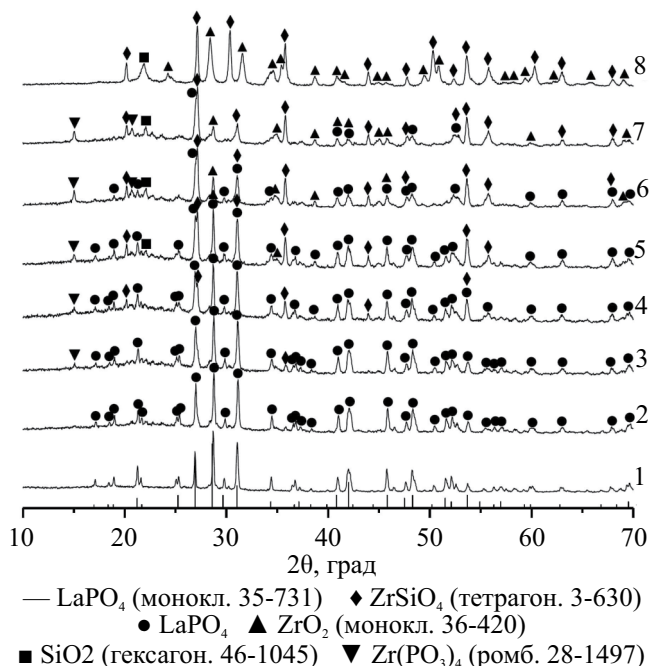


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrSiO}_4$ после спекания при 1300°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 0.9 (7) и 1.0 (8), и штрих диаграмма LaPO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

(дифрактограммы 3–8) и SiO_2 (дифрактограммы 5–8) вследствие частичного разложения циркона. Кроме того, при спекании при 1300°C наблюдаются следы примесной фазы $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ (дифрактограммы 3–8). Образование этого соединения описано в работе [23], и связано, как предполагается, с частичным взаимодействием LaPO_4 с ZrO_2 при высоких температурах. Это взаимодействие и кристаллизация метафосфата циркония отражается в двух очень слабых экзоэффектах в интервале температур $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ на рис. 3.

Значения микротвердости по Виккерсу ряда полученных керамических образцов представлены в таблице. Эти значения немного снижаются по мере увеличения концентрации циркона, но заметно возрастают с ростом температуры спекания.

Литературные данные найдены только для компонентов композиций — LaPO_4 и ZrSiO_4 [24–30]. Так, в [24] значение микротвердости для керамического образца LaPO_4 , спекенного в интервале температур $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$, соответствует 5.7 ГПа; в [25] — 5.5 ГПа, для полученного искровым плазменным спеканием при 1350°C ; такое же значение, 5.5 ГПа, приведено для LaPO_4 после спекания при 1600°C [26].

Для керамического образца ZrSiO_4 после спекания при 1680°C значение микротвердости соответствует 8.5 ГПа [27]; величина 7.39 ГПа приведена в [28] для образца, полученного горячим прессованием под давлением 30 МПа и спекенного под вакуумом при температуре 1350°C ; наибольшая величина микротвердости по Виккерсу (~ 14 ГПа) получена для образца ZrSiO_4 , синтезированного [29]; и ~ 9 ГПа для образца, полученного из готового реактива ZrSiO_4 , спекенного при 1600°C [30]. Наиболее близкое к нашим данным значение микротвердости для циркона (17 ± 3 ГПа), полученного из готового реактива ZrSiO_4 искровым

Таблица — Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов в системе $\text{LaPO}_4\text{—ZrSiO}_4$ после спекания при различных температурах (по 24 ч)

Состав образца	Микротвердость, ГПа, ± 0.1			
	Температура спекания, °C			
	1000	1100	1200	1300
LaPO_4	10.6	—	21.5	25.7
$0.8\text{LaPO}_4\text{—}0.2\text{ZrSiO}_4$	9.7	13.5	19.6	23.2
$0.7\text{LaPO}_4\text{—}0.3\text{ZrSiO}_4$	9.2	12.6	18.4	23.1**
$0.6\text{LaPO}_4\text{—}0.4\text{ZrSiO}_4$	8.8*	12.2*	17.6*	22.5**
$0.5\text{LaPO}_4\text{—}0.5\text{ZrSiO}_4$	8.3*	11.6*	16.7*	22.1**
$0.3\text{LaPO}_4\text{—}0.7\text{ZrSiO}_4$	8.0*	10.8*	15.6*	20.8**
$0.1\text{LaPO}_4\text{—}0.9\text{ZrSiO}_4$	7.5*	9.3*	14.8*	19.6**
ZrSiO_4	7.2	9.2	13.3	17.8*

Примечание: * наличие небольшого количества ZrO_2 и SiO_2 ;

** наличие небольшого количества ZrO_2 , SiO_2 и $\text{Zr(PO}_3)_4$

плазменным спеканием при 1400°C в токе аргона (давление спекания составляло 100 МПа) и дальнейшим обжигом на воздухе при 1300°C , приведено в работе [31].

Сравнение значений микротвердости по Виккерсу для исходных компонентов системы LaPO_4 и ZrSiO_4 (таблица) с литературными данными дает возможность утверждать, что данный способ синтеза (раздельный синтез компонентов с использованием приема обратного осаждения) позволяет получать высокодисперсные порошки, улучшающие спекание композитов и тем самым повышающие их микротвердость. Кроме того, образующиеся в процессе термообработки и частичного разложения циркона фазы (ZrO_2 , SiO_2 и $\text{Zr(PO}_3)_4$) могут играть роль спекающих добавок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты $(1-x)\text{LaPO}_4\text{—}x\text{ZrSiO}_4$, где мольная доля $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9$ и 1.0 , были получены спеканием высокодисперсных порошков в интервале температур $1000\text{—}1300^\circ\text{C}$ (по 24 ч на каждом этапе). Использование наноразмерных порошков-прекурсоров, позволяющих улучшить их спекаемость, дало возможность получить керамические образцы с высокой микротвердостью (до ~ 20 ГПа). Такие характеристики авторы связывают также с дополнительным появлением в результате термообработки фаз (ZrO_2 , SiO_2 и $\text{Zr(PO}_3)_4$), играющих роль спекающей добавки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по теме госзадания Института химии силикатов РАН № 1023032900322-9-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Омельяненко Б.И., Лившиц Т.С., Юдинцев С.В., Никонов Б.С.* Природные и искусственные минералы – матрицы для иммобилизации актиноидов // Геология рудных месторожд. 2007. Т. 49. № 3. С. 175–217.
2. *Wang L., Liang T.* Ceramics for high level radioactive waste solidification // J. Adv. Ceramics. 2012. V. 1. № 3. P. 194–203.
3. *Меркушин А.О.* Получение химически устойчивых матриц для иммобилизации актиноидной фракции ВАО // Дисс.к.х.н., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2003 – 198 с.
4. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline materials for actinide immobilization. Imperial College Press, UK, Materials for Engineering, 2011. V. 1. 197 p.
5. *Glorieux B., Matecki M., Fayon F., Coutures J.P., Palau S., Douy A., Peraudeau G.* Study of lanthanum orthophosphates polymorphism, in view of actinide conditioning // J. Nucl. Mater. 2004. V. 326. № 2–3. P. 156–162.
6. *Dacheux N., Clavier N., Podor R.* Versatile monazite: Resolving geological records and solving challenges in materials science. Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability // Am. Mineral. 2013. V. 98. № 5–6. P. 833–847.
7. *Schlenz H., Heuser J., Neumann A., Schmitz S., Bosbach D.* Monazite as a suitable actinide waste form // Z. Kristallogr. (Cryst. Mater.). 2013. V. 228. № 3. P. 113–123.
8. *Grechanovsky A.E., Eremin N.N., Urusov V.S.* Radiation resistance of LaPO_4 (monazite structure) and YbPO_4 (zircon structure) from data of computer simulation // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 9. P. 1929–1935.
9. *Vinogradova N.S., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Ryzhkov M.V., Ivanovskii A.L.* Electronic structure and relative radiation stability of orthophosphates LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 5. P. 809–815.
10. *Бураков Б.Е.* Кристаллические минералоподобные матрицы для иммобилизации актиноидов. // Дисс. д.г-м.н., СПбГУ. – СПб. 2012. – 186 с.
11. *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.
12. *Ferriss E.D.A., Ewing R.C., Becker U.* Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 229–241.
13. *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.
14. *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.
15. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. Article number 2638 (45 p.)
16. *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.
17. *Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Уголков В.Л., Акатов А.А., Коптелова Л.А.* Керамические композитные матрицы на основе системы $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$: Получение и свойства // Физ. хим. стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 44–51.
18. *Uraki A., Murata M., Daimon K., Hikichi Y., Ota T.* Preparation and properties of LaPO_4 -contained machinable ZrSiO_4 ceramics // Preprints of Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan, 2003. Session ID: 1E35.

19. Гречановский А.Е., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование свойств смешения твердых растворов циркон ZrSiO_4 – монацит LaPO_4 и циркон ZrSiO_4 – ксенотим YPO_4 // Минерал. журн. 2016. Т. 38. № 3. С. 47–55.
20. Патент РФ на изобретение № 2791913 «Способ получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана», заявка № 2022108547, приоритет изобретения 29.03.2022 г., зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 14 марта 2023 г., патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, авторы Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Масленникова Т.П., Кручинина И.Ю., Любимцев А.С., Акатов А.А.
21. 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.
22. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Popova V., Yakovlev A., Maslennikova T. Solid solutions and thermal transformations in the nanosized LaPO_4 – YPO_4 – H_2O and LaPO_4 – LuPO_4 – H_2O systems // J. Ceram. Sci. Tech. 2014. V. 5. № 3. P. 237–244.
23. Mezentseva L., Keskinova M., Osipov A., Sychov M. Preparation of ceramic composites by microwave sintering // Glass Phys. Chem. 2023. V. 49. Suppl. 1. P. S54–S65.
24. Min W., Miyahara D., Yokoi K., Yamaguchi T., Daimon K., Hikichi Y., Matsubara T., Ota T. Thermal and mechanical properties of sintered LaPO_4 – Al_2O_3 composites // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. № 5–6. P. 939–945.
25. Du A., Pan W., Ahmad K., Shi S., Qu Z., Wan C. Enhanced mechanical properties of machinable $\text{LaPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites by spark plasma sintering // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2009. V. 6. № 2. P. 236–242.
26. Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Meng J. Effect of LaPO_4 content on the microstructure and machinability of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ composites // Mater. Lett. 2002. V. 57. № 4. P. 822–827.
27. Suarez G., Acevedo S., Rendtorff N.M., Garrido L.B., Aglietti E.F. Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO_4) // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 1. Pt. B. P. 1015–1021.
28. 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.
29. 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.
30. Gauna M.R., Conconi M.S., Suarez G., Aglietti E., Rendtorff N.M. Dense zircon (ZrSiO_4) ceramics by a simple milling-sintering route // Sci. Sintering. 2018. V. 50. № 1. P. 15–28.
31. Nakamori F., Ohishi Y., Muta H., Kurosaki K., Fukumoto K.-i., Yamanaka S. Mechanical and thermal properties of ZrSiO_4 // J. Nucl. Sci. Technol. 2017. V. 54. № 11. P. 1267–1273.