

С. В. Габелков, Р. В. Тарасов,
Н. С. Полтавцев, Ю. П. Курило,
Е. Г. Ледовская, Ф. В. Белкин

ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

Эволюция фазового состава при термической обработке соосажденных гидроксидов циркония, иттрия и европия

Приведены результаты по изменению фазового состава при термической обработке совместно осажденных гидроксидов циркония, иттрия и европия. Предложена схема эволюции фаз от сложного аморфного гидроксида до аморфного оксида с последующей кристаллизацией единственной и наноразмерной фазы кубического оксида циркония. Весь оксид европия при 400 °С вошел в аморфный оксид циркония. Это создает объективные предпосылки для включения оксидов америция в матрицу из оксида циркония при температурах на 300 °С ниже, чем при традиционно известном формировании кубического твердого раствора.

С. В. Габелков, Р. В. Тарасов, М. С. Полтавцев, Ю. П. Курило,
О. Г. Ледовська, Ф. В. Белкін

Еволюція фазового складу при термічній обробці сумісно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію та європію

Наведено результати зі зміни фазового складу при термічній обробці сумісно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію й європію. Запропоновано схему еволюції фаз від складного аморфного гідроксиду до аморфного оксиду з наступною кристалізацією єдиної й нанорозмірної фази кубічного оксиду цирконію. Весь оксид європію при 400 °С увійшов до аморфного оксиду цирконію. Це створює об'єктивні передумови для включення оксидів америцію в матрицю з оксиду цирконію при температурах на 300 °С нижче, ніж при традиційно відомому формуванні кубічного твердого розчину.

Стабилизированный оксид циркония, обладающий высокими физико-механическими свойствами, находит разностороннее применение в качестве конструкционных, термобарьерных, буферных, оптических и других материалов [1–6].

У специалистов стран, активно развивающих атомную энергетику, вызывает интерес повышенная радиационная и коррозионная стойкость оксида циркония, что стимулирует исследования по созданию матриц для изоляции радиоактивных отходов, матричного топлива и мишеней для трансмутации актиноидов [7, 8].

При иммобилизации актиноидов, например америция, в матрицу из оксида циркония важным параметром является температура проведения синтеза и спекания. Необходимо учитывать высокую способность к испарению оксидов америция [7]. Температура включения в керамическую матрицу требует повышенного внимания еще и потому, что америций, как большинство искусственно созданных элементов, обладает высокой токсичностью. Принимая во внимание, что операции по иммобилизации америция в оксидные матрицы экологически опасны и дорогостоящи, целесообразно максимально большую часть научных разработок проводить на имитаторах. В силу того, что как в ряду лантаноидов, так и в ряду актиноидов идет заполнение электронами не наружной, а внутренней 5f оболочки, то, согласно теории Сиборга [10], лантаноиды служат физико-химическими аналогами актиноидов, и с этой точки зрения имитатором америция является европий.

Гомогенное распределение материала имитатора в матрице из оксида циркония наиболее качественно осуществляется при использовании наноразмерных порошков, полученных методами осаждения из растворов, гидролиза, гидротермального синтеза, золь-гель процесса и др. Метод совместного осаждения из растворов с последующим термическим разложением позволяет получать так называемые мягкие порошки и привлекает своей простотой реализации и малой энергоемкостью [1, 6, 9, 11]. Для реализации экологически чистого метода совместного осаждения гидроксидов требуются исходные компоненты, производимые химической промышленностью и технически несложное оборудование. Украина располагает значительными запасами минерала циркона и химическими предприятиями, производящими различные соединения циркония.

Для возможного использования в будущем в топливном цикле в Украине матриц из оксида циркония для иммобилизации высокоактивных отходов, в частности актиноидов, как наиболее токсичных и долгоживущих радионуклидов, целесообразно исследовать эволюцию фазового состава соосажденных гидроксидов циркония, иттрия и европия при последующем термическом разложении. При этом оксид циркония — основной матричный материал, оксид иттрия — стабилизатор кубической структуры, а оксид европия — имитатор оксида америция. Использование основного свойства наноразмерных порошков — повышенной реакционной активности — позволит обеспечить взаимодействие материалов имитатора и матрицы при относительно низких температурах.

Целью работы было исследование эволюции фазового состава при термической обработке совместно осажденных гидроксидов циркония, иттрия и европия для определения температуры включения оксида европия, как имитатора оксида америция, в матрицу из оксида циркония.

Методика эксперимента

Осадок гидроксидов циркония, иттрия и европия получали совместным осаждением из смеси водных растворов азотнокислых циркония, иттрия и европия. Осаждение проводили 25 % раствором гидроксида аммония NH_4OH . Азотнокислый иттрий получали обработкой азотной кислотой оксида иттрия Y_2O_3 , азотнокислый европий — оксида европия Eu_2O_3 , а азотнокислый цирконий — обработкой азотной кислотой гидроксида циркония, полученного гидролизом сернокислого циркония $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сушка осадка продолжалась в течение 20–25 ч при температуре 30–40 °С. Азотнокислые цирконий, иттрий и европий брали в соотношении, позволяющем после термического разложения осадка получить оксид циркония с 10 % мас. оксида иттрия и 15 % мас. оксида европия (здесь и далее проценты массовые).

Термообработку осадков гидроксидов циркония, иттрия и европия проводили в интервале температур 100–800 °С с шагом 100 °С в течение 0,5–2,0 ч.

Термическое разложение осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия исследовали методом термогравиметрического / дифференциального термического анализа (ТГ/ДТА) на дериватографе Q-1500 D в интервале температур 20–1000 °С при скорости нагрева 12 °С/мин (масса навески 1 г).

Фазовый состав осадка после термообработки определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (излучение $\text{Cu K}\alpha$, Ni фильтр), а по ширине наиболее интенсивной (111) рентгеновской линии на её полувысоте рассчитывали средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) [12].

Экспериментальные результаты

Результаты ТГ/ДТА осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия представлены на рис. 1. Обнаружено присутствие трех экстремумов, которым на кривой ДТА соответствуют эндо- и экзотермические эффекты. Мощный эндотермический пик проявляется в интервале температур 50–450 °С с минимумом при 180 °С. Слабые экзотермические пики отмечаются в интервалах температур 600–800 °С и 800–900 °С с максимумами при 700 и 840 °С соответственно.

Максимальная потеря массы 23 %, соответствующая участку с большим наклоном кривой термогравиметрического анализа (ТГ, рис. 1), наблюдается в интервале температур 100–300 °С и соответствует эндотермическому пику кривой ДТА. При температуре 170 °С на кривой ТГ отмечается точка перегиба, соответствующая экстремуму на кривой ДТГ. Потеря массы заметно уменьшается на участке кривой ТГ с малым наклоном в интервале температур 300–500 °С (3 %) и практически прекращается на пологом участке в интервале температур 500–1000 °С. Характер процесса потери массы иллюстрируется экстремумом на кривой ДТГ. Общая потеря массы составляет 26 %. Экзотермические эффекты на кривой ДТА с максимумами при 700 °С и 840 °С в интервалах температур 600–800 °С и 800–900 °С характеризуются практически постоянной массой образца (рис. 1, кривая ТГ).

Зависимости массы осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия от времени термообработки при постоянных температурах в интервале 100–600 °С представлены на рис. 2. Масса образца с течением времени при всех температурах термообработки уменьшается и через определенный промежуток времени становится постоянной. При

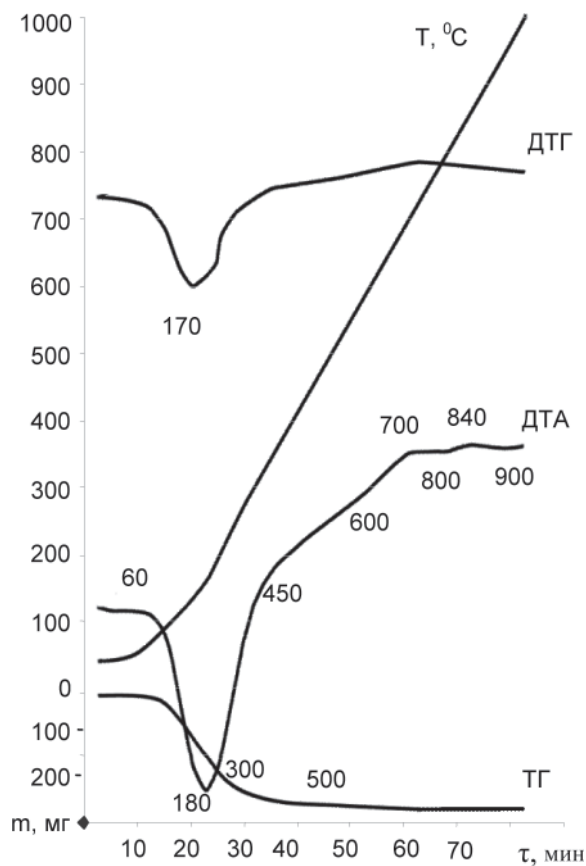


Рис. 1. Результаты термогравиметрического /дифференциального термического анализа осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия

температуре 100 °С масса достигает постоянной величины через 2 ч и составляет 85 % исходной, для температуры 200 °С — соответственно 1,25 ч и 76,8 %, для 300 °С — 1 ч и 75,8 %, а для 400 °С — 0,5 ч и 74,0 %. Масса образцов, термообработанных при температуре 500 и 600 °С в течение 0,25 ч, достигла такой же величины, как и при 400 °С — 74 % исходной.

Таким образом, из данных, представленных на рис. 2, следует, что с увеличением времени термообработки масса, достигающая постоянной величины, с ростом температуры от 100 до 400 °С понижается от 85 до 74 % и далее до 500 и 600 °С остаётся неизменной; в итоге потеря массы составляет 26 %.

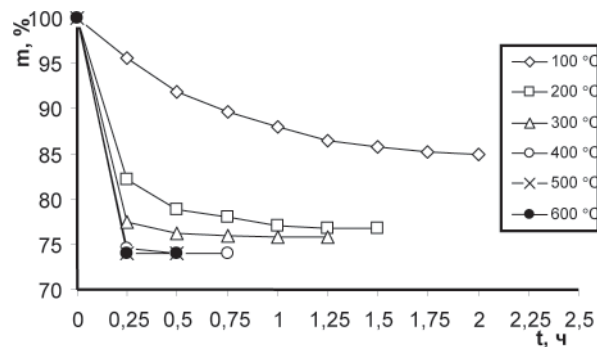


Рис. 2. Зависимости массы осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия от времени термообработки при температурах 100–600 °С

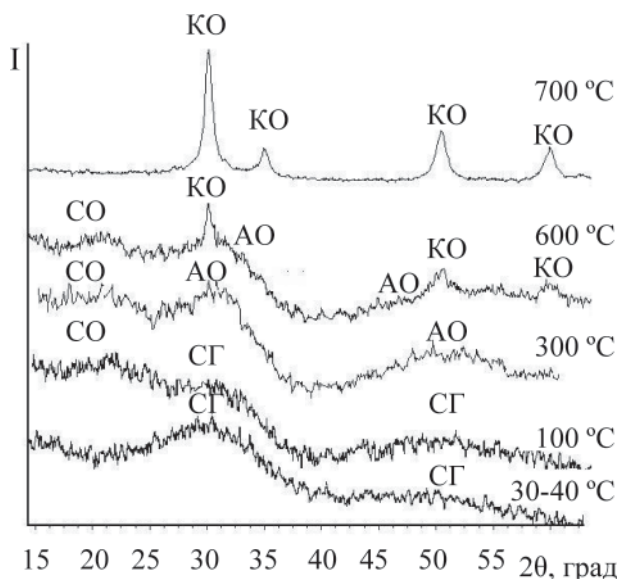


Рис. 3. Участки дифрактограмм осадков гидроксидов циркония, иттрия и европия, прошедших термообработку при 30–40, 100, 300, 600 и 700 °С:

СГ — сложный аморфный гидроксид $Zr(Y, Eu)(OH)_{4-x}$; СО — сложный оксид $Zr_2Y_4O_{12}$; АО — аморфный оксид циркония $Zr(Y, Eu)O_{2-y}$; КО — кубический оксид циркония $(Zr_{0,875}Y_{0,064}Eu_{0,061})O_{1,937}$

Исследования высушенного осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия, проведенные методом РФА, показали, что дифрактограмма не содержит линий, типичных для кристаллических фаз, а имеет характерные для аморфного состояния «гало». Первое и второе «гало» находятся в интервалах углов $2\theta = 23\div 37^\circ$ и $42\div 60^\circ$ соответственно (рис. 3, кривая 30–40 °С). Второе «гало» слабо выражено и менее интенсивно, чем первое. Первое «гало» имеет заметно выраженный максимум при 31° . Его ширина на полувысоте составляет $9,0^\circ$. Первое «гало» является несимметричным относительно своего максимума.

Термообработка при 100 °С привела к изменению дифрактограммы (рис. 3, кривая 100 °С). Также имеется два «гало». Интенсивность второго «гало» несколько возросла. В интервале углов $2\theta = 17\div 25^\circ$ отмечается присутствие совокупности уширенных рентгеновских линий с максимумом при 21° . Интенсивности максимума первого «гало» и совокупности уширенных линий близки. Дифрактограмма осадка, термообработанного при 200 °С, практически совпадает с дифрактограммой осадка, термообработанного при 100 °С, и на рисунке не показана.

Дифрактограмма осадка, термообработанного при 300 °С, подобна дифрактограммам осадков, термообработанных при 100 и 200 °С. Но теперь у первого «гало» интенсивность максимума при угле $2\theta = 31^\circ$ в 2 раза больше, чем у совокупности рентгеновских линий, находящихся в интервале углов $2\theta = 17\div 25^\circ$ (рис. 3, кривая 300 °С). Дифрактограммы осадков, термообработанных при 400 и 500 °С, практически совпадают с дифрактограммой осадка, термообработанного при 300 °С, и на рисунке не показаны.

Термообработка при 600 °С приводит к существенному изменению вида дифрактограммы. На фоне «гало» с теми же параметрами, что и у осадков, термообработанных при 300, 400 и 500 °С, наблюдаются три рентгеновские линии с уширением $0,7\text{--}1,5^\circ$ (рис. 3, кривая 600 °С). Согласно ASTM № 30-1468 эти линии свидетельствуют о том, что

кристаллическая фаза представляет собой кубический оксид циркония с размером ОКР 19 ± 2 нм.

Термообработка осадка при 700 °С ведет к дальнейшему изменению вида дифрактограммы (рис. 3, кривая 700 °С). На ней полностью отсутствуют оба «гало» и совокупности уширенных рентгеновских линий, находящихся в интервале углов $2\theta = 17\div 25^\circ$. Отмечается присутствие только уширенных рентгеновских линий кубического оксида циркония. На рис. 3 интенсивности рентгеновских линий дифрактограммы этого образца уменьшены приблизительно в 4 раза по сравнению с интенсивностями на ранее рассмотренных дифрактограммах. Средний размер ОКР равен 17 ± 2 нм, параметр решетки — $0,5140 \pm 0,0002$ нм. Дифрактограммы осадков, термообработанных при 800 и 900 °С (на рисунке не показаны), также содержат только уширенные рентгеновские линии кубического оксида циркония. Средний размер ОКР составляет 23 ± 3 нм и 26 ± 3 нм, параметр решетки — $0,5143 \pm 0,0002$ нм и $0,5144 \pm 0,0002$ нм соответственно.

Обсуждение

Гидроксид циркония должен составлять основную часть высушенного осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия, но параметры «гало» осадка (интенсивность, положение максимумов и интервал углов) существенно отличаются от параметров «гало» аморфного гидроксида циркония [13]. Если интервалы углов, в котором находятся первые «гало», отличаются незначительно ($20^\circ\text{--}38^\circ$ и $17^\circ\text{--}38^\circ$), то положение их максимумов различны — 31° и $28,5^\circ$ соответственно. Отличие параметров «гало» указывает на различие структур, которые принадлежат разным аморфным материалам.

Сравнение результатов термогравиметрического / дифференциального термического анализа осадка гидроксида циркония [13] и осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия (рис. 1) показывает, что присутствие гидроксидов иттрия и европия в осадке совместно с гидроксидом циркония приводит к понижению температуры завершения термического разложения. Так, на кривой ДТА осадка гидроксида циркония ([13], рис. 1) мощный эндотермический эффект наблюдается в интервале температур $50\text{--}500^\circ\text{C}$ с двумя минимумами при 220 и 320°C , а на кривой ДТА осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия (рис. 1) — в интервале температур $60\text{--}450^\circ\text{C}$ с минимумом при 180°C . Таким образом, осаждение гидроксида циркония совместно с гидроксидами иттрия и европия приводит к формированию сложного аморфного гидроксида, структура которого отличается от структуры аморфного гидроксида циркония.

Термообработка при 100 °С привела к появлению на первом «гало» совокупности уширенных линий одной (или нескольких) наноразмерных фаз. Термообработка при 300 °С приводит к увеличению интенсивности первого и второго «гало», параметры которых совпадают с параметрами аморфного оксида циркония [13]. Близкие значения параметров «гало» на дифрактограмме сложного гидроксида циркония, иттрия и европия, полученного сушкой осадка, и таковых аморфного оксида циркония свидетельствует о подобии структур этих аморфных материалов. Однако последующая термическая обработка приводит к разложению сложного гидроксида циркония, иттрия и европия до аморфного оксида и сопровождается значительной потерей массы (рис. 1 и 2).

Учитывая тот факт, что при 400 °С потеря массы прекращается (рис. 2) и в интервале температур $60\text{--}450^\circ\text{C}$ на

кривой ДТА (рис. 1) отмечается только один эндотермический эффект, можно заключить, что при этой температуре материал состоит из двух оксидных фаз: аморфного оксида циркония и предположительно наноразмерного сложного оксида иттрия и циркония $Zr_3Y_4O_{12}$ (ASTM № 32–1500 [14]). Причем сложный оксид циркония и иттрия начал образовываться уже при 100 °С (рис. 3, кривая 100 °С). Среди известных рентгеновских данных оксидов иттрия, европия и соединений их с оксидом циркония только сложный оксид иттрия и циркония $Zr_3Y_4O_{12}$ имеет рентгеновские линии при $2\theta = 18,24^\circ$, $22,21^\circ$ и $23,27^\circ$ с интенсивностью 40–60 %. Параметры «гало» осадков гидроксидов циркония, иттрия и европия, термообработанных при 400 и 500 °С, совпадают с таковыми у аморфного оксида циркония. Так как термическое разложение практически завершилось, то, вероятно, оксид европия и часть оксида иттрия вошли в аморфный оксид циркония в виде твердого раствора. Полностью завершившаяся при 700 °С кристаллизация единственной фазы кубического оксида циркония (рис. 3, кривая 700 °С), который по данным ДТА (рис. 1) при последующем повышении температуры до 1000 °С не переходит в моноклинный, однозначно указывает на то, что иттрий и европий находятся в кристаллической решетке этой фазы. Наличие двух экзотермических эффектов на кривой ДТА в интервале температур 600–900 °С (рис. 1) отмечалось и авторами [6] при исследовании системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. Это явление обусловлено различием в кинетике осаждения гидроксидов циркония, иттрия и церия и кристаллизацией кубического оксида циркония в областях осадка, содержащего несколько меньшее и большее содержание иттрия и/или церия. Принимая во внимание данные РФА (рис. 3, кривая 700 °С, наличие только кубического оксида циркония), мы можем утверждать, что имевшиеся неоднородности по иттрию и европию при температурах 600–900 °С существуют относительно недолго, не более 20–25 мин (в течение времени, за которое дериватогрф проходит этот интервал температур).

Термообработка при 600 °С приводит к кристаллизации кубического оксида циркония в присутствии аморфного оксида циркония и сложного наноразмерного оксида $Zr_3Y_4O_{12}$. Осадок, термообработанный при 700 °С, состоит только из кубического оксида циркония, и следовательно, кристаллизации аморфного оксида циркония предшествует его взаимодействие с $Zr_3Y_4O_{12}$.

Таким образом, высушенный осадок гидроксидов циркония, иттрия и европия, полученный совместным осаждением из смеси водных растворов азотнокислых циркония, иттрия и европия, представляет собой сложный гидроксид. Он разлагается в одну стадию в интервале температур 60–400 °С. Уже при 100 °С образуется наноразмерный сложный оксид $Zr_3Y_4O_{12}$. Разложение сложного гидроксида завершается формированием аморфного оксида циркония в присутствии сложного оксида $Zr_3Y_4O_{12}$. Весь оксид европия и часть оксида иттрия вошли в аморфный оксид циркония. При 600 °С начинается и при 700 °С завершается кристаллизация наноразмерного кубического оксида циркония, а оксиды иттрия и европия вошли в состав кубического твердого раствора.

Параметры «гало» полученного нами сложного гидроксида циркония, иттрия и европия практически совпадают с данными зарубежных авторов по сложному гидроксиду циркония и иттрия [15] и сложному гидроксиду циркония, церия и иттрия [9]. Полученные данные ТГ/ДТА осадка гидроксидов циркония, иттрия и европия хорошо согласуются

с результатами авторов [1] как по потере массы, так и по температуре эндотермического минимума, хотя в работе [1] температурный интервал кристаллизации практически вдвое меньше и экзотермический эффект значительно интенсивнее.

Параметры «гало» аморфного оксида циркония также совпадают с данными зарубежных авторов и не зависят как от редкоземельного оксида [2, 6, 9], так и от его содержания [3–5, 15]. Такие же параметры «гало» имеет аморфный оксид циркония и без редкоземельных оксидов [16, 17].

По данным автора [18] фазовая диаграмма системы $ZrO_2-Y_2O_3$ при содержании оксида иттрия 9–30 % в диапазоне температур 400–500 °С указывает на сосуществование моноклинного и кубического ZrO_2 , а при 200 °С — моноклинного ZrO_2 и сложного оксида $Zr_3Y_4O_{12}$. При относительно низких температурах растворимость оксида иттрия в оксиде циркония составляет не более 1–2 %. Наши данные большей частью подтверждают диаграмму состава системы $ZrO_2-Y_2O_3$, большая часть оксида иттрия участвовала в образовании сложного оксида $Zr_3Y_4O_{12}$ и, по-видимому, содержание оксида иттрия в аморфном оксиде циркония также невелико. В системе $ZrO_2-Eu_2O_3$ [18] при содержании оксида европия до 24 % и температуре 1250 °С находится двухфазная область — область тетрагонального и кубического оксидов циркония. По нашим данным при этих содержаниях и более низких температурах (400–600 °С) исключительно весь оксид европия входит в аморфный оксид циркония. Это значит, что аморфный оксид циркония подобно кристаллическому включает в свою структуру оксиды иттрия и европия.

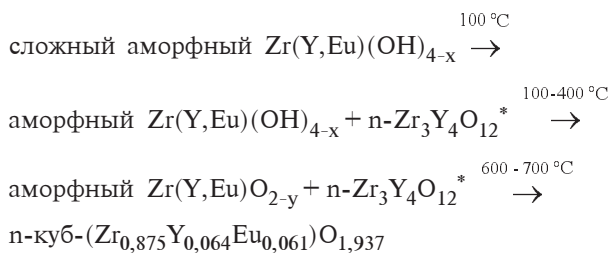
Полученные результаты дают основания считать, что согласно теории Сиборга [10] америций подобно европию, его имитатору, будет включен в аморфный оксид циркония. При иммобилизации высокотоксичных радионуклидов в матрицу оксида циркония включение америция может проходить при более низких температурах (300–400 °С) в аморфный оксид циркония, чем при традиционно известном формировании твердого раствора оксида лантаноида в оксиде циркония при кристаллизации кубической фазы (700 °С). Учитывая высокую токсичность и летучесть оксидов америция, понижение температуры его взаимодействия с оксидом циркония на 300 °С может значительно повысить надежность иммобилизации, улучшить экологическую обстановку и уменьшить риски для персонала на заводе по переработке отработавшего ядерного топлива.

Выводы

Осадок гидроксидов циркония и иттрия, полученный из смеси растворов соответствующих азотнокислых солей осаждением гидроксидом аммония, по данным рентгеновского фазового и термогравиметрического / дифференциального термического анализов является сложным аморфным гидроксидом, а не их механической смесью. Установлено, что термообработка в интервале температур 60–400 °С приводит к его термическому разложению, образованию при 100 °С сложного оксида $Zr_3Y_4O_{12}$ и формированию при 400 °С аморфного оксида циркония. Кристаллизация аморфного оксида циркония проходит в интервале температур 600–700 °С с образованием только кубической фазы, имеющей размеры областей когерентного рассеяния 17 ± 2 нм.

Проведенный комплекс исследований позволил установить, что с повышением температуры термообработки

сложного аморфного гидроксида циркония, иттрия и европия эволюция фазового состава проходит по следующей схеме:



(n — наноразмерная фаза, * — предполагаемая фаза).

Проведенные исследования позволили установить, что растворимость оксида европия в аморфном оксиде циркония составляет не менее 15 % мас., а оксида иттрия — значительно меньше 10 % мас. Эти данные уточняют низкотемпературные области диаграммы состояния системы $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Eu}_2\text{O}_3$.

Использование европия, как имитатора америция, создает объективные предпосылки для включения токсичных и летучих оксидов америция в аморфный оксид циркония при температурах на 300°C ниже, чем при традиционно известном формировании кубического твердого раствора. Реализация этого может существенно улучшить экологическую обстановку, уменьшить риски для персонала ядерного топливного цикла Украины на предполагаемом заводе по переработке отработавшего ядерного топлива и повысить надежность иммобилизации высокоактивных отходов АЭС.

Список литературы

1. Белоус А. Г., Пашкова Е. П., Макаренко А. Н. Влияние условий синтеза на процесс формирования, фазовый состав и деградацию нанокристаллических частиц диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2003. — Т. 1. — № 1. — С. 85–107.
2. Laberty-Robert Ch., Ansart F., Deloget C., Gaudon M., Rousset A. Powder synthesis of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ via a polymerization route // Mat. Res. Bull. — 2001. — 36. — С. 2083–2089.
3. Bokhimi X., Garcia-Ruiz A., Xiao T.D. et al. Transformation of yttrium-doped hydrated zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline zirconia // J. Sol. Stat. Chem. — 1999. — V. 142. — P. 409–418.
4. Kuo C. W., Lee Y. H., Hung I. M. et al. Crystallization kinetics and growth mechanism of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) nanopowders prepared by a sol-gel process // J. Alloys & Compound. — 2008. — 453. — P. 470–478.

5. Vasylykiv O., Sakka Y., Borodians'ka H. Nonisothermal synthesis of yttria-stabilized zirconia nanopowder through oxalate processing: Morphology manipulation // J. Amer. Ceram. Soc. — 2001. — V. 84. — 11. — P. 2484–2488.

6. Bakaemskiy A. A., Barrier D., Modolo G. Thermal and crystallization behaviour of 8YSZ-CeO₂ system // J. Alloys and Comp. — 2009. — V. 472. — С. 286–293.

7. Tridandapani R. R., Folgar C. E., Folz D. C. et al. Microwave sintering of 8 mol% yttria - zirconia (8YZ): An inert matrix materials for nuclear fuel applications // J. Nucl. Mat. — 2009. — V. 284. — P. 153–157.

8. Degueldre C. Zirconia inert matrix for plutonium utilization and minor actinides disposition in reactors // J. Alloys and Comp. — 2007. — V. 444. — 445. — P. 36–41.

9. Bakaemskiy A. A., Barrier D., Modolo G. Physical properties of 8 mol% Ceria doped yttria stabilized zirconia powder and ceramic and their behaviour during annealing and sintering // J. Eur. Ceram. Soc. — 2006. — V. 26. — P. 1507–1515.

10. Громов Б. В., Савельев В. И., Шевченко И. Б. Химическая технология облученного ядерного топлива. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 352 с.

11. Чалый В. П. Гидроокиси металлов, закономерности образования, состав, структура и свойства. — К.: Наук. думка, 1972.

12. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Растворгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — М.: Металлургия, 1982.

13. Габелков С. В., Тарасов Р. В., Полтавцев М. С., Курило Ю. П., Белкин Ф. В. Эволюция фазового складу при термічному розкладанні гідрооксиду цирконію // Фізика і хімія твердого тіла. — 2008. — Т. 9. — 4. — С. 809–813.

14. Ray S., Stabican T. // Mater. Res. Bull. — 1977. — 12. — P. 549–556.

15. Barrera-Solano C., Esquivias L., Pinero M. 5YSZ Powder from Gels: Densification and Microstructure Characterization // J. Europ. Ceram. Soc. — 1998. — V. 18. — P. 1429–1438.

16. Шабанова Г. П., Габелков С. В., Тарасов Р. В., Полтавцев Н. С., Курило Ю. П., Корогодская А. Н., Логвинков Д. С., Миронова А. Г. Особенности кристаллизации аморфного оксида циркония в интервале температур $200\text{--}450^\circ\text{C}$ // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — 8. — С. 2–9.

17. Габелков С. В., Тарасов Р. В., Полтавцев Н. С., Логвинков Д. С., Миронова А. Г. Фазовые превращения при нанокристаллизации аморфного оксида циркония // ВАНТ, сер. ФРП и РМ. — 2004. — 3(85). — С. 116–120.

18. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — 28. — P. 2363–2388.

Надійшла до редакції 01.04.2009.