

## МОДИФИКАЦИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ НАНЕСЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$

© С. К. Евстропьев<sup>1,2,3</sup>, В. М. Волынкин<sup>2</sup>, А. С. Саратовский<sup>3,4</sup>, Д. П. Данилович<sup>3</sup>,  
В. В. Демидов<sup>2</sup>, К. В. Дукельский<sup>1,2</sup>, Д. В. Булыга<sup>1,2</sup>, С. О. Сысолятин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,

197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

<sup>2</sup> НПО Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова,

192171, г. Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д. 36

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24–26/49

<sup>4</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,

199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

E-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2023 г.

После доработки 7 августа 2023 г.

Принята к публикации 29 августа 2023 г.

*В работе синтезированы композиционные золь-гель материалы системы  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  и исследованы процессы их термической эволюции и кристаллизации. Нанесение на поверхность кварцевой керамики золь-гель композиций системы  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  приводит к значительному повышению механической прочности материала. Процессы термической эволюции золь-гель композиции были исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового, электронно-микроскопического и энергодисперсионного анализа. Показано, что формирование оксидной композиционной структуры материалов начинается на стадии сырых гелей. Обработка кварцевой керамики композиционными золями с последующей сушкой и термообработкой до 1200°C приводит к модификации поверхностных слоев материала, что позволяет повысить механическую прочность материала более чем на 20%. Модифицирующие золь-гель композиции при сушке и последующей термообработке формируют поликристаллические структуры, связанные с частицами кварцевой керамики и состоящие из различных оксидных кристаллов.*

Ключевые слова: кварцевая керамика; золь-гель; механическая прочность; кристаллы;  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ; глазурь

DOI: 10.31857/S0044461823020081; EDN: PBGVVPB

Кварцевая керамика является огнеупорным керамическим материалом, широко используемым в металлургии, стекловарении и других отраслях промышленности. Несмотря на то, что этот материал используется в течение многих лет, модификация его

структуры и повышение эксплуатационных характеристик остаются актуальными задачами [1, 2].

Одним из недостатков изделий из кварцевой керамики, ограничивающих их практическое использование, является их недостаточно высокая механическая

прочность, а также полиморфные превращения кремнезема при нагревании материала, а именно формирование фазы кристобалита в кварцевой керамике, что приводит к разрыву химических связей и перестройке структуры материала [3, 4].

Известными способами повышения термостабильности и механической прочности керамических материалов являются оптимизация их химического состава и технологических условий сушки и термообработки изделий [4]. Хорошо известны различные методы обработки поверхности керамических изделий. Так, глазурование является традиционным и эффективным методом декорирования, уменьшения открытой пористости и упрочнения керамических изделий [5].

Применение стеклокристаллических глазури является эффективным способом упрочнения керамических изделий. Оксидные стеклокристаллические глазури обладают высокой термостойкостью, микротвердостью, эрозионной стойкостью [6, 7]. Установлено, что в слоях этих глазури в процессе кристаллизации формируются различные тугоплавкие оксидные кристаллы, например  $\alpha$ -кордиерит [8], циркон [6, 9] и др.

Наряду с традиционной технологией глазурования были разработаны низкотемпературные золь-гель методы формирования различных функциональных глазури [8]. Золь-гель композиции, формирующие при нагревании оксидные частицы, перспективны для импрегнирования ими пористой керамики с целью повышения ее прочности и термостойкости [9–11]. При обработке золями поверхности пористого материала часть раствора проникает в открытые поры, и коллоидные частицы, связываясь с поверхностью кремнезема, способствуют повышению прочности керамики.

Цель работы — исследование влияния обработки золь-гель композицией пористой кварцевой керамики на структуру и механическую прочность материала.

## Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве исходных компонентов были использованы коммерчески доступные реагенты. Композиционные золи были изготовлены смешением при комнатной температуре водных растворов  $Mg(NO_3)_2$  (ч.д.а., ООО «Нева-Реактив»),  $Al(NO_3)_3$  (ч., ООО «Нева-Реактив») и  $ZrOCl_2$  (ч., ООО «Нева-Реактив») с тетраэтоксисиланом  $Si(OC_2H_5)_4$  (ч.д.а., ООО «Нева-Реактив») и пропанол-2 (ч., ООО «Нева-Реактив»). Добавки диметилформамида (ч., ООО «Нева-Реактив»), и поливинилпирролидона ( $M_w = 25\ 000-35\ 000$ , х.ч., ООО «Нева-Реактив») использовались для увеличения однородности золь-гель материалов [12, 13]. Химические составы золь-гелей приведены в табл. 1.

Керамические образцы были изготовлены из порошка кварцевого стекла производства АО «НПО Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова» методом отлива в гипсовые формы, описанным ранее в работе [1]. Образцы керамики подвергались обработке путем их выдерживания в золях в течение 5 мин с последующей сушкой на воздухе. В работе исследовались как керамические образцы, прошедшие предварительную термообработку при  $1200^\circ C$ , так и образцы без термообработки.

Высушенные гели и обработанные золями керамические образцы подвергались термообработке в течение 2 ч в воздушной атмосфере при различных температурах. Химический состав ксерогелей приведен в табл. 2.

Кристаллическая структура гелей и керамических образцов была исследована рентгенофазовым методом на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation). Морфология и химический состав материалов изучены методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на микроскопе TESCAN VEGA3, снабженном пристав-

**Таблица 1**  
Химический состав композиционных золь-гелей

№ образца	Химический состав золь-гелей, мас%							
	вода	пропанол-2	$Al(NO_3)_3$	$Mg(NO_3)_2$	$Si(OC_2H_5)_4$	$ZrOCl_2$	диметилформамид	поливинилпирролидон
1	38.35	10.61	8.61	11.39	23.49	1.49	6.06	—
2	37.10	11.63	7.78	7.44	26.16	3.94	6.64	—
3	38.20	11.96	5.35	10.18	25.63	3.33	6.84	—
4	34.28	15.23	6.80	—	32.64	2.34	8.71	—
5	16.92	32.13	0.68	0.58	48.19	—	6.14	1.61

Примечание. «—» — при синтезе данного образца реагент не использовался.

**Таблица 2**  
Химические составы ксерогелей

№ образца	Химический состав, мол%			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>
1	51.93	9.20	35.05	3.82
2	59.39	8.54	23.51	8.56
3	57.57	5.81	31.81	4.80
4	84.45	8.51	Отсутствует	7.05
5	98.02	0.67	1.31	Отсутствует

кой Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments). ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2202 (ООО «Инфраспек») в спектральном диапазоне 4000–500 см<sup>-1</sup>. Измерения прочности образцов производились на приборе для испытания на изгиб (конический стержень) TQC SP1830 (ООО «ГЕО-НДТ»).\*

### Обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ сырых гелей и ксерогелей, термообработанных при температуре 600°C, показал, что эти материалы являются аморфными. Кристаллизационные процессы в гелях проявляются на рентгенограмме образцов, прокаленных при температурах  $T \geq 900^\circ\text{C}$  (рис. 1). На рентгенограмме образца, термообработанного при 900°C, регистрируются небольшие пики твердых растворов  $\beta$ -кварца, петалитоподобной кристаллической фазы, алюмомагниевого шпинели и ZrO<sub>2</sub>. При увеличении температуры термообработки наблюдалось существенное увеличение числа и интенсивности пиков на рентгенограмме.

Следует отметить, что аналогичный характер кристаллизации наблюдался ранее при кристаллизации стекол [14, 15] и гелей [16, 17] системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Процесс кристаллизации этих материалов включал, как в настоящей работе, формирование многочисленных оксидных кристаллов (кварцеподобных твердых растворов, ZrO<sub>2</sub>, энстатита, кордиерита, алюмомагниевого шпинели, петалитоподобной кристаллической фазы и др.) [14].

При кристаллизации гелей формируются многочисленные кристаллические фазы, соотношение между которыми определяется химическим составом гелей (рис. 2). Так, при кристаллизации гелей № 1 и 3 на рентгенограммах наблюдается относительно более

высокая по сравнению с рентгенограммой геля № 2 интенсивность пиков энстатита, что связано с более высоким содержанием в них магния.

Проведенные эксперименты показали, что в обработанных золями керамических образцах изменения в их кристаллической структуре происходят после термообработки при 600°C. На рентгенограммах регистрируются пики двух кристаллических модификаций кремнезема — кварца и кристобалита (рис. 3).

Сравнение рентгенограмм исходной керамики (рис. 3, а) и обработанных золями образцов (рис. 3, б, в) показывает значительное различие в соотношениях интенсивности пиков кристобалита и кварца. Относительная интенсивность пиков кристобалита по отношению к интенсивности пиков кварца ( $I_{\text{кр}}/I_{\text{к}}$ ) значительно выше на рентгенограмме керамического образца, не подвергавшегося обработке золями (рис. 3, а). Этот экспериментальный факт является важным с учетом того, что перекристалли-

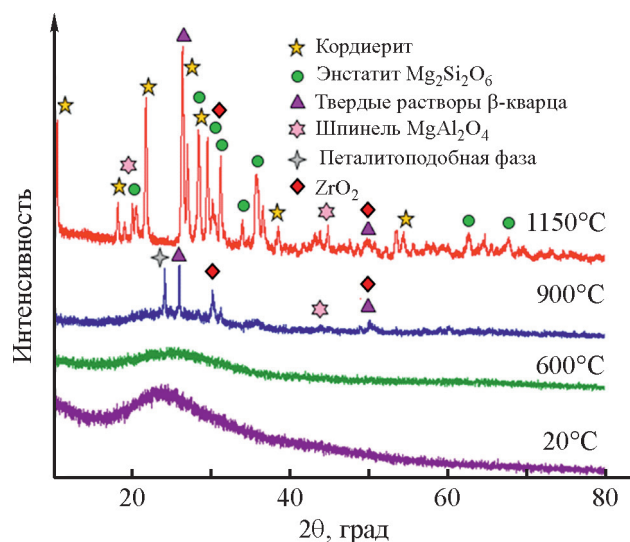


Рис. 1. Рентгенограммы образцов геля № 1 (51.93% SiO<sub>2</sub>, 9.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35.05% MgO, 3.82% ZrO<sub>2</sub>), термообработанных при различных температурах.

\* ГОСТ Р 50500–93 (ИСО 6860–84). Лаки и краски. Испытание на изгиб (конический стержень).

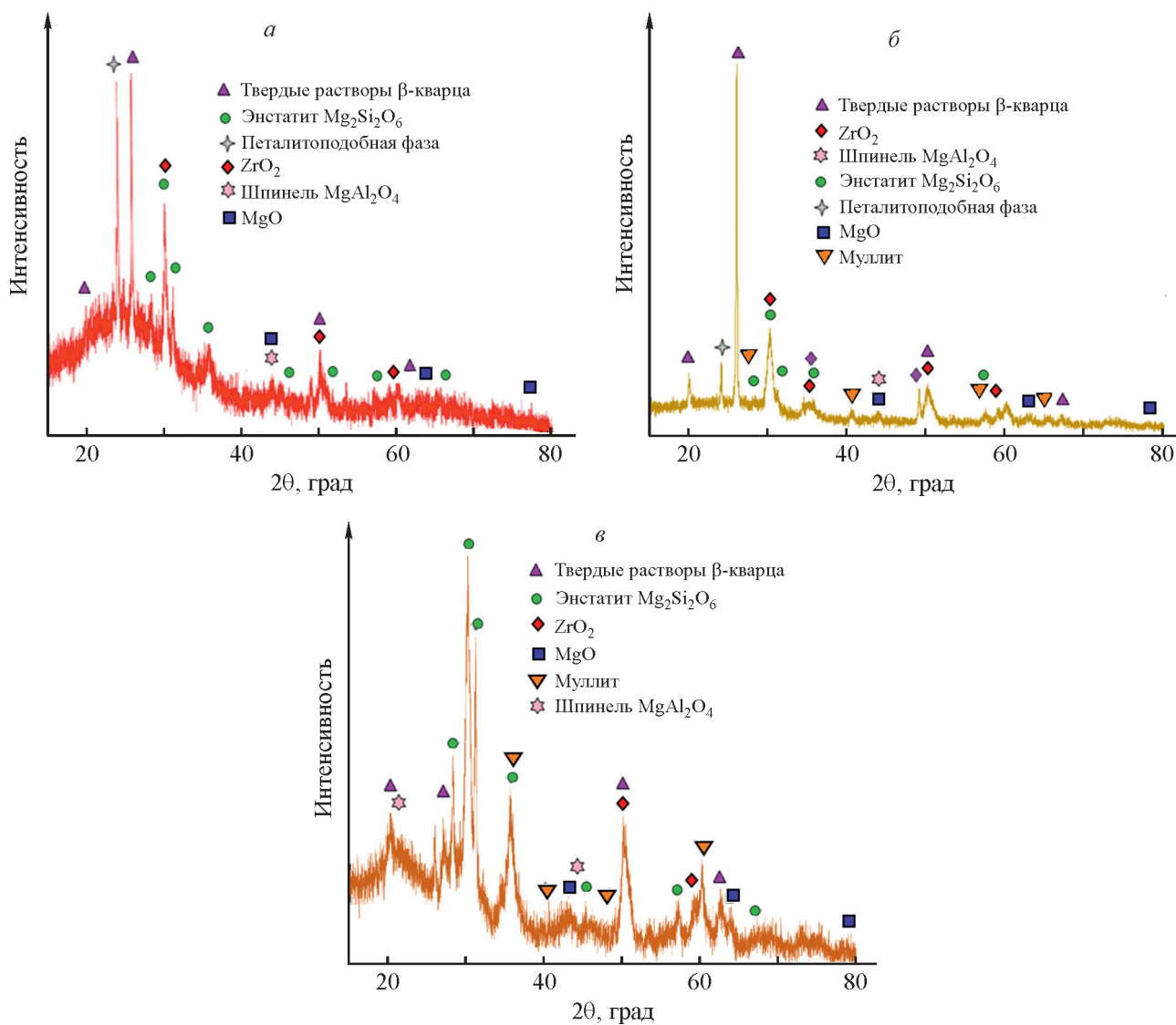


Рис. 2. Рентгенограммы гелей № 1 (51.93%  $SiO_2$ , 9.2%  $Al_2O_3$ , 35.05%  $MgO$ , 3.82%  $ZrO_2$ ) (а), 2 (59.39%  $SiO_2$ , 8.54%  $Al_2O_3$ , 23.51%  $MgO$ , 8.56%  $ZrO_2$ ) (б), 3 (57.57%  $SiO_2$ , 5.81%  $Al_2O_3$ , 31.81%  $MgO$ , 4.8%  $ZrO_2$ ) (в), термообработанных при 900°C в течение 2 ч.

зация кристаллов кварца в кристобалит оказывает негативное влияние на свойства кварцевой керамики [3, 18]. Таким образом, на основании данных рентгенофазового анализа можно прийти к выводу, что обработка кварцевой керамики композиционными золями препятствует протеканию в ней процесса перекристаллизации кварца в кристобалит.

Интенсивные полосы, связанные с колебаниями гидроксильных групп,\* наблюдаются в спектральном

диапазоне 3600–3000  $cm^{-1}$  (рис.4, а). Органические соединения, которые содержатся в сырых гелях, определяют присутствие в спектрах полос поглощения в диапазоне 1900–1000  $cm^{-1}$ . Удаление воды и органических соединений при сушке и последующей термообработке гелей приводит к исчезновению в спектрах полос поглощения в спектральном диапазоне 3800–1200  $cm^{-1}$ .

Полосы поглощения, связанные с колебаниями в оксидных структурах, проявляются в ИК-спектрах гелей в спектральном диапазоне 1200–400  $cm^{-1}$  (рис. 4, б, в). В спектрах фиксируются полосы поглощения, связанные с колебаниями связи Si—O в различных структурных группах. Так, полоса погло-

\* Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach // Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. R. A. Meyers. John Wiley & Sons Ltd, 2000, Chichester. P. 10815–10837.

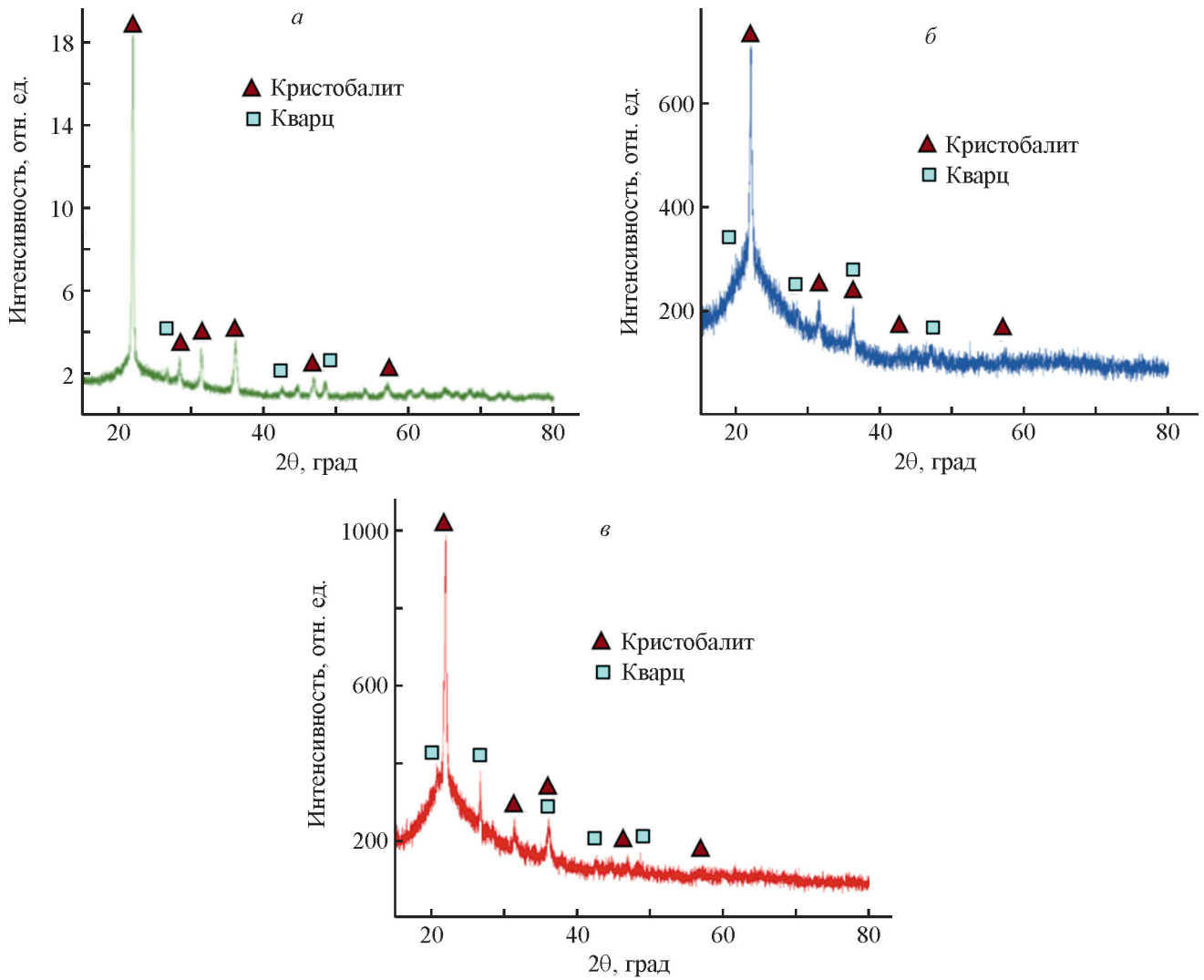


Рис. 3. Рентгенограммы керамических образцов, подвергнутых термообработке при 600°C.

Образец без обработки золями (а); образцы, обработанные золями № 1 (51.93% SiO<sub>2</sub>, 9.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35.05% MgO, 3.82% ZrO<sub>2</sub>) (б) и 3 (57.57% SiO<sub>2</sub>, 5.81% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31.81% MgO, 4.8% ZrO<sub>2</sub>) (в).

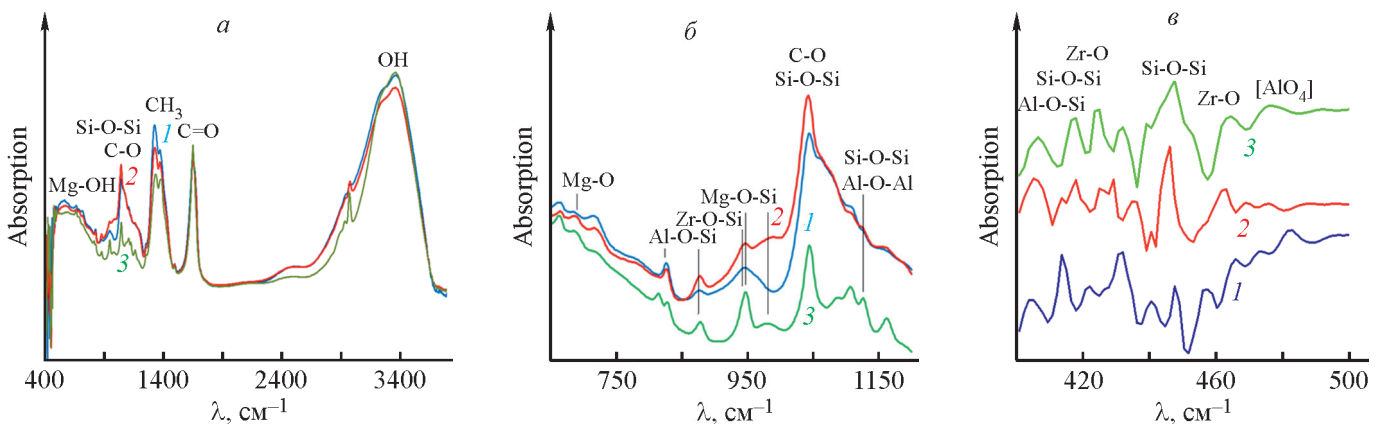


Рис. 4. ИК-спектры сырых композиционных гелей № 1 (51.93% SiO<sub>2</sub>, 9.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35.05% MgO, 3.82% ZrO<sub>2</sub>) (1), 2 (59.39% SiO<sub>2</sub>, 8.54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23.51% MgO, 8.56% ZrO<sub>2</sub>) (2), 3 (57.57% SiO<sub>2</sub>, 5.81% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31.81% MgO, 4.8% ZrO<sub>2</sub>) (3) (а, б) и геля № 2 (59.39% SiO<sub>2</sub>, 8.54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23.51% MgO, 8.56% ZrO<sub>2</sub>), подвергнутого термообработке при температуре 20 (1), 600 (2), 900°C (3).

щения, приписываемая колебаниям групп  $Si-O-Si$ , регистрируется в спектральном диапазоне  $1200-100\text{ см}^{-1}$  [19, 20].

ИК-спектры многокомпонентных сырых гелей (рис. 4, б) и ксерогелей, полученных в результате термообработки гелей при  $600$  и  $900^\circ\text{C}$  (рис. 4, в), содержат пики, соответствующие колебаниям структурных элементов в оксидных соединениях. Взаимное наложение этих полос поглощения не позволяет полностью провести идентификацию.

Пики с максимумами  $408$ ,  $557$  и  $830\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям структурных элементов  $Si-O-Al$ , наблюдаются в спектрах сырых гелей (рис. 4, б) и ксерогелей (рис. 4, в). Образование смешанной оксидной структуры, содержащей элементы  $Al-O-Si$ , наблюдалось ранее при комнатной температуре в смешанных сырых гелях  $Al_2O_3-SiO_2$  [21]. ИК-спектры сырых гелей (рис. 4, б) демонстрируют также присутствие пика при  $950\text{ см}^{-1}$ , который может быть связан с образованием структурных элементов  $Zr-O-Si$  [15, 22, 23].

В ИК-спектрах сырого геля фиксируются полосы, соответствующие колебаниям таких структурных элементов, как  $Al-O-Si$ ,  $Mg-O-Si$  и  $Zr-O-Si$ . Таким образом, образование смешанных многокомпонентных структур происходит уже на стадии формирования сырого геля.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, как сырой гель, так и ксерогель состоят из однородных субмикрометровых частиц, имеющих сферическую форму (рис. 5, а, б). На поверхности керамических образцов присутствуют крупные частицы, имеющие размер  $\sim 10\text{ мкм}$  (рис. 5, в, з). На снимках также фиксируются небольшие частицы, сформированные из гелей, расположенные на поверхности крупных частиц кремнезема и заполняющие пространство между ними.

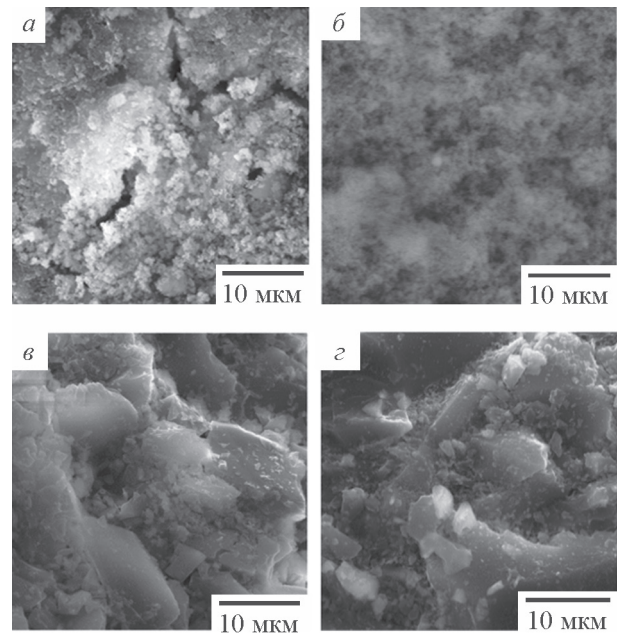


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки сырого геля № 4 ( $84.45\% SiO_2$ ,  $8.51\% Al_2O_3$ ,  $0\% MgO$ ,  $7.05\% ZrO_2$ ) (а); геля № 4 после термообработки при  $600^\circ\text{C}$  (б); керамических образцов, обработанных золев № 4 (в) и золев № 1 ( $51.93\% SiO_2$ ,  $9.2\% Al_2O_3$ ,  $35.05\% MgO$ ,  $3.82\% ZrO_2$ ) (з) и подвергнутых термообработке при  $600^\circ\text{C}$ .

Значительная часть поверхности керамического образца, обработанного золев № 2, покрыта мелкими частицами, но присутствуют также и крупные частицы, размер которых достигает сотен микрометров (рис. 6). Химический состав поверхности керамического образца значительно отличается от состава композиционного геля № 2, и содержание кремнезема значительно выше, чем в геле (табл. 2). Этот факт свидетельствует о том, что лишь часть поверхности керамического образца покрыта части-

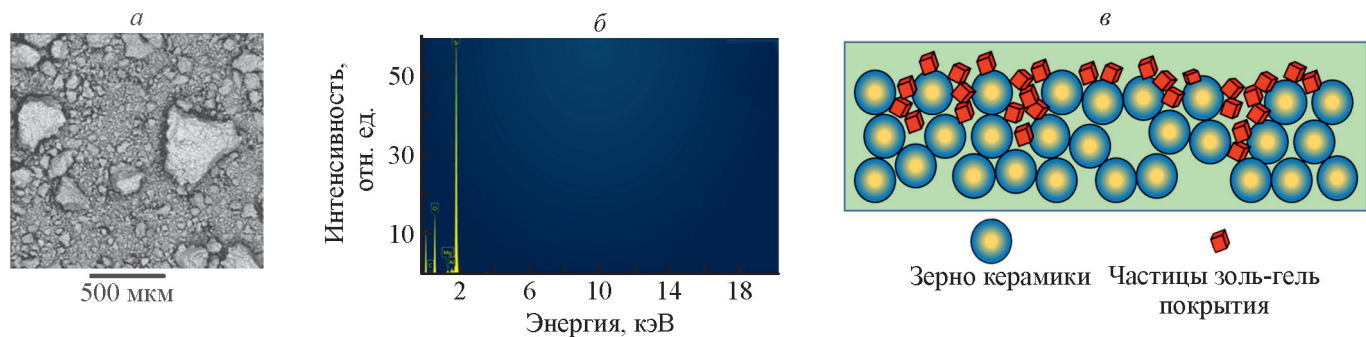


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок (а) и данные о химическом составе поверхности керамического образца, обработанного золев № 2 ( $59.39\% SiO_2$ ,  $8.54\% Al_2O_3$ ,  $23.51\% MgO$ ,  $8.56\% ZrO_2$ ) и подвергнутого термообработке при  $600^\circ\text{C}$  (б); иллюстративная схема структуры поверхностных слоев кварцевой керамики, подвергнутой обработке композиционными золями с последующей сушкой и термообработкой (в).

**Таблица 3**  
Влияние различных типов обработки кварцевой керамики на ее прочность на изгиб

Условия первичной термообработки	Состав золя для обработки керамики	Условия завершающей термообработки	Прочность на изгиб, МПа
—	—	—	1.2
—	№ 5 (98.02% SiO <sub>2</sub> , 0.67% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.31% MgO, 0% ZrO <sub>2</sub> )	—	8.7
1200°C, 1 ч	—	—	13.7
1200°C, 1 ч	—	600°C, 2 ч	17
1200°C, 1 ч	№ 1 (51.93% SiO <sub>2</sub> , 9.2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 35.05% MgO, 3.82% ZrO <sub>2</sub> )	600°C, 2 ч	19.7
1200°C, 1 ч	№ 2 (59.39% SiO <sub>2</sub> , 8.54% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 23.51% MgO, 8.56% ZrO <sub>2</sub> )	600°C, 2 ч	19.3
1200°C, 1 ч	№ 3 (57.57% SiO <sub>2</sub> , 5.81% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 31.81% MgO, 4.8% ZrO <sub>2</sub> )	600°C, 2 ч	22.1

Примечание. «—» — этап обработки не проводился для данного образца.

цами геля. Таким образом, можно предположить, что в процессе обработки композиционными золями пористой кварцевой керамики и последующих сушки и термообработки значительная часть пор заполняется частицами гелей.

Наименьшую прочность продемонстрировали керамические образцы, не подвергавшиеся термообработке (табл. 3). Обработка этих керамических образцов композиционным золем № 5 (98.02% SiO<sub>2</sub>, 0.67% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.31% MgO, 0% ZrO<sub>2</sub>) значительно увеличивает их механическую прочность. Наблюдаемое увеличение прочности керамики определяется дополнительным связыванием частиц кремнезема формирующейся структурой геля [4].

Термическая обработка при 1200°C в течение 1 ч значительно увеличивает прочность на изгиб керамических образцов (табл. 3). Упрочнение керамики при высокотемпературной обработке хорошо известно и широко используется на практике [1, 3, 4, 10, 24]. В процессе этой обработки происходит образование новых связей между частицами кремнезема и уплотнение керамического материала. Дополнительная термообработка при 600°C в течение 2 ч способствует дальнейшему увеличению прочности керамики.

К наибольшему увеличению прочности (до 19–22 МПа) приводит прокаливание керамических образцов при 1200°C с последующей обработкой золь-гель композицией системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> и дополнительной термообработкой при 600°C (табл. 3). На основании полученных экспериментальных результатов можно предположить, что наблюда-

емые высокие значения прочности определяются как дополнительным связыванием частиц кремнезема структурой сформировавшегося геля, так и предотвращением процессов кристаллизации кристобалита в структуре керамики.

### Выводы

Формирование гибридной структуры, содержащей структурные группы Si–O–Al, Si–O–Mg, Si–O–Zr, происходит на стадии сырых многокомпонентных гелей при комнатной температуре, при нагреве до 600°C материал сохраняет аморфную структуру, а термообработка при температурах  $T \geq 900^\circ\text{C}$  приводит к образованию различных оксидных кристаллов (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, энстатит, кордиерит и др.).

Обработка кварцевой керамики композиционными золями системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> с последующей сушкой и термообработкой 600°C значительно повышает механическую прочность керамического материала. Наблюдаемое существенное увеличение прочности кварцевой керамики определяется как дополнительным связыванием частиц кремнезема формирующимися элементами гелей, так и подавлением ими процессов образования кристобалита в структуре керамики.

Таким образом, обработка композиционными золями системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> может быть использована при производстве кварцевой керамики для повышения механической прочности материала и предотвращения образования фазы кристобалита.

### Финансирование работы

Данное исследование было поддержано Российским научным фондом (грант № 20-19-00559).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

С. К. Евстропьев — концепция работы, анализ литературных источников; В. М. Волынкин — синтез золь-гель композиций, расчет химического состава золь-гель покрытий и ксерогелей; А. С. Саратовский — нанесение золь-гель покрытия на керамические образцы, термообработка, проведение рентгеноструктурного анализа; Д. П. Данилович — исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии; В. В. Демидов — анализ прочности полученных материалов на изгиб; анализ литературных источников; К. В. Дукельский — анализ методом ИК-спектроскопии; Д. В. Булыга — анализ методом ИК-спектроскопии; обработка рентгеновских дифрактограмм; С. О. Сысолятин — анализ прочности полученных материалов на изгиб и обработка результатов.

### Информация об авторах

*Евстропьев Сергей Константинович*, д.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

*Саратовский Артем Сергеевич*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5171-6912>

*Данилович Дмитрий Петрович*, к.т.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7110-557X>

*Дукельский Константин Владимирович*, д.т.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>

*Волынкин Валерий Михайлович*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>

*Демидов Владимир Витальевич*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2545-2487>

*Булыга Дмитрий Владимирович*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>

*Сысолятин Сергей Олегович*  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-0813-3004>

### Список литературы

- [1] *Pivinskii Yu. E., Tsarev V. F., Tereshchenko Z. E., Koneva L. S.* The slip casting rate for quartz ceramics // *Refractories*. 1973. V. 14. P. 509–512. <https://doi.org/10.1007/BF01284421>
- [2] *Xu H., Liu J., Guo A., Du H., Hou Z.* Porous silica ceramics with relatively high strength and novel bimodal pore structure prepared by a tba-based gel-casting method // *Ceram. Int.* 2011. V. 38. N 2. P. 1725–1729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.013>
- [3] *Dehghani P., Soleimani F.* Effect of cristobalite content on physical, dielectric constant, and bending strength of fused silica ceramics formed by slip casting method // *Advanced Ceram. Progr.* 2021. V. 7. N 22. P. 16–22. <https://doi.org/10.30501/ACP.2021.286931.1060>
- [4] *Wan Wei, Huang Chun-e, Yang Jian, Zheng Jinzhen, Qiu Tai.* Effect of sintering temperature on the properties of fused silica ceramics prepared by gel casting // *J. Electron. Mater.* 2014. V. 43. P. 2566–2569. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3112-7>
- [5] *Casasola R., Ma Rincón J., Romero M.* Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: A Review // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. P. 553–582. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5981-y>
- [6] *Kaya G., Karasu B.* ZrO<sub>2</sub>–CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> (ZrCMS) system glass-ceramic glazes suitable for porcelain tiles // *Proceeding of Austceram & The 3rd Int. Conf. of Advanced Materials Processing*. 2004. P. 301–302.
- [7] *Ferrari A. M., Barbieri L., Leonelli C., Manfredeni T., Siligardi C., Corradi A. B.* Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile glazes. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. N 7. P. 1757–1766. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03049.x>
- [8] *Bondioli F., Taurino R., Ferrari A. M.* Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel // *J. Colloid Interf. Sci.* 2009. V. 334. N 2. P. 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.054>
- [9] *Pasiut K., Partyka J., Lesniak M., Jelen P., Olejniczak Z.* Raw glass-ceramics glazes from SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–MgO–Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O system modified by ZrO<sub>2</sub> addition — Changes of structure, microstructure and surface properties // *Open Ceram.* 2021. V. 8. 100188. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100188>
- [10] *Евстропьев С. К., Волынкин В. М., Шашкин А. В., Гатчин Ю. А., Дукельский К. В., Коробейников А. Г., Поляков В. И.* Влияние одностадийной обработки кварцевой керамики гелеобразующими растворами на прочностные характеристики // *Науч.-техн. вестн. информационных технологий, механики, оптики*. 2014. № 5. С. 46–51.
- [11] *Liu B., Gao M., Liu X., Zhao X., Zhang J., Yi X.* Thermal stable nanoporous ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> HYBRID aerogels for thermal insulation // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. N 11. P. 7299–7310. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01791>



- [12] Gorelova A. V., Evstropiev S. K., Efremov A. M., Konovalov A. V., Petrovskii G. T., Semenov A. D., Shashkin V. S. Inorganic sol-gel synthesis of monolithic silica glasses with the use of aerosils // *Glass Phys. Chem.* 1999. V. 25. N 3. P. 274–280.
- [13] Adachi T., Sakka S. The Role of N,N-dimethylformamide, A DCCA, in the formation of silica gel monoliths by sol-gel method // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. V. 99. N 1. P. 118–128. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90464-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90464-4).
- [14] Bortkevich A. V., Dymshits O. S., Zhilin A. A., Polushkin A. Yu., Tsenter M. Ya., Shashkin A. V., Golubkov V. V., B'en V.-B., Li K.-K., Pak E.-B. Study of phase transformation in titanium-containing magnesium-aluminum silicate glasses and glass-ceramics for diffuse reflectors // *J. Opt. Technol.* 2002. V. 69. N 8. P. 558–594. <https://doi.org/10.1364/JOT.69.000588>
- [15] Zandonà A., Moustrous M., Véron C. G. E., Canizarès A., Allix M. Glass-forming ability and ZrO<sub>2</sub> saturation limits in the magnesium aluminosilicate system // *Ceram. Int.* Elsevier, 2021. hal-03478059f. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.051>
- [16] Petrović R., Janačković D., Zec, S., Drmanić S. Ž., Kostić-Gvozdrenović L. J. Crystallization behavior of alkoxy-derived cordierite gels // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. V. 28. N 1. P. 111–118. <https://doi.org/10.1023/1025649406466>
- [17] Tsai M.-T. Synthesis of nanocrystalline enstatite fiber via alkoxide sol-gel process // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. N 7. P. 1770–1772. <https://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00359.x>
- [18] Pagliari L., Dapiaggi M., Pavese A., Francescon F. A Kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. N 15. P. 3403–3410. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.014>
- [19] Lange P. Evidence for disorder-induced vibration mode coupling in thin amorphous SiO<sub>2</sub> films // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 66. 201. <https://dx.doi.org/10.1063/1.344472>
- [20] Borrajo J. P., Liste S., Serra J., González P., Chiussi S., León B., Pérez-Amor M., Ylänen H. O., Hupa M. Influence of the network modifier content on the bioactivity of silicate glasses // *Key Eng. Mater.* 2004. V. 254–256. P. 23–26. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.254-256.23>
- [21] Damayanti N. P. Preparation of superhydrophobic pet fabric from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> hybrid: Geometrical approach to create high contact angle surface from low contact angle materials // *J. Sol-Gel Technol.* 2010. V. 56. P. 47–52. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2271-0>
- [22] Ficheux M., Burov E., Aquilanti G., Trcera N., Montouillout V., Cormier L. Structural evolution of high zirconia aluminosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2020. V. 539. 120050. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120050>
- [23] Castro Y., Aparicio M., Moreno R., Durán A. Silica-zirconia sol-gel coating obtained by different synthesis routes // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005. V. 34. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-3213-0>
- [24] Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBs. Part 8. Effect of alkali additions on ceramic sintering and cristobalitization in nonisothermal heating regime // *Refract. Industr. Ceram.* 2016. V. 57. P. 27–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9921-x>
-