

---

## Самосогласованная модель золь-гель процесса формирования пленок на подложках при гомогенном осаждении частиц гидратированных оксидов

*П.Г. Кудрявцев*

*Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, Israel*

**Аннотация:** В настоящей статье проведен анализа закономерностей осаждения твердых коллоидных частиц гидратированных оксидов металлов на поверхности различных подложек. Предложены две модели протекания этого процесса. Предложенная  $\alpha$ -модель представляет собой процесс непрерывного зарождения центров взаимодействия, в случайных точках свободной поверхности в течение всего процесса. Предложенная  $\beta$ -модель представляет предусматривает мгновенное зарождение этих центров, когда они хаотически распределены по всей поверхности подложки. На основе предложенных моделей рассчитаны средние значения следующих величин: толщины пленки геля; ее шероховатость и удельной площадь поверхности. Проведенные в статье расчеты показали, что эти параметры являются универсальными функциями от степени заполнения поверхности и не зависят от конкретной модели механизма процесса.

**Ключевые слова:** моделирование, гомогенное осаждение, получение тонких пленок, сорбенты, катализаторы, термостойкие композиты.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов получения термостойких композиционных материалов опирается, в первую очередь, на применение новых неорганических связующих. К связующим системам относят составы, обладающие способностью смачивать наполнители, обладающие адгезией к наполнителям и способные к самопроизвольной конденсации – отверждению. Кроме того, эти процессы протекают не самопроизвольно, а начинаются под действием внешних условий: нагревания, изменения pH, взаимодействия с отвердителем и т.д. Связующее склеивает или монолитизирует в композиционном материале наполнители, которыми могут быть порошкообразные, кусковые или волокнистые вещества. При этом, в процессе изготовления, материалу можно придать форму готового изделия, применяя методы литья, прессования, пластического формования.

Известно большое количество разнообразных неорганических связующих. Большинство из них занимают промежуточное положение между

истинными и коллоидными растворами, в большей степени приближаясь к коллоидным растворам. Кремнезоль, алюмозоль и коллоидные растворы других гидратированных оксидов являются наиболее известным коллоидными связующими.

Существуют различные способы получения гидратированных оксидов, интерес представляют способы, базирующиеся на осаждении, так как при осаждении получают гидратированные оксиды, обладающий наибольшей, поверхностной активностью. Осаждение гидратированных оксидов можно осуществлять различными способами. Например, осаждение из гомогенной среды; осаждение при переменном и постоянном значении рН, осаждение в периодическом и непрерывном режимах [1]. Среди указанных способов особо выделяется метод гомогенного осаждения. Это связано с тем, что данный метод обеспечивает одновременное образование зародышей твердой фазы равномерно по всему объему реакционного сосуда. Образующиеся частицы твердой фазы имеют узкое распределение по размерам и максимальную активность. В случае наличия в системе подложек, они выступают в роли неких центров кристаллизации или коагуляции, образованием активных покрытий на их поверхности. Особенно активно эти процессы протекают в зоне контакта частиц наполнителя в композиционных материалах, что приводит к дополнительному их склеиванию. Таким образом были получены различные активные сорбенты [2,3], катализаторы [4,5] и огнеупорные теплозащитные композиционные материалы [6-9] и композиционные материалы [16-18].

Гомогенные методы химического осаждения являются вариантом реализации процессов золь-гель синтеза и используются для получения различных высокодисперсных соединений. В основе метода лежит реакция гидролиза основного и вспомогательного вещества. Для данных методов получения гидратированных оксидов характерна следующая особенность. При смешивании раствора, в котором содержится осаждаемое вещество, и

---

реагента, который используется в качестве основания, осаждение не происходит, система остается гомогенной. Осаждение и образование осадка возможно тогда, когда под воздействием какого-либо фактора реагент-основание начинает изменять свой химический состав, вследствие чего начинается осаждение. Наличие в реакционной среде поверхности некой подложки, приводит в первую очередь к взаимодействию образующихся твердых частиц с поверхностью этой подложки и их осаждение на этой поверхности. В предыдущей нашей работе мы привели результаты исследований золь-гель процесса гомогенного осаждения оксида алюминия на различных подложках и показали возможности использования этого процесса для получения композиционных материалов [14,15].

В связи с тем, что золь-гель процесс формирования тонких пленок при гомогенном осаждении частиц гидратированных оксидов на поверхности подложек находит применение в различных технологических процессах, в настоящей работе мы предприняли попытку его моделирования.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Ранее нами были показаны подходы к моделированию золь-гель процессов в объеме реакционных сосудов [19]. Эти подходы позволяют только частично решить задачи моделирования золь-гель процесса при получении тонких пленок. Эти методы не учитывают влияние подложки на протекание золь-гель процессов. В настоящей работе мы сделали попытку учесть этот фактор.

Рассмотрим систему подложка — частицы формирующегося или образовавшегося золя. Эти системы могут быть двух типов. Первый тип — системы, которые характеризуются слабым взаимодействием подложка— частица золя, и второй — системы с сильным взаимодействием подложка— частица золя. В соответствии с этим возможны различные механизмы осаждения частиц золя на поверхности подложки. В случае первого типа

---

систем рост пленки геля на подложке идет по островному механизму. Для второго типа систем наблюдается равномерное статическое заполнение поверхности частицами золя. Рассмотрим более подробно островной механизм частиц золя на подложке.

Предположим, что островки геля растут в форме полусферы, а после столкновения, рост в местах контактов прекращается. В других доступных направлениях островки продолжают расти в форме шаровых сегментов по соответствующему закону. Определённые законы роста островков геля и являются задачей настоящей работы. Модель применима для случая, когда столкнувшиеся островки срастаются в сплошную пленку геля аналогично твердофазному взаимодействию.

Рассмотрим пленку геля в некоторый момент времени  $t$ . Ось  $Z$  направлена по нормали к поверхности подложки. Обозначим через  $S(Z,t)$  удельную (в расчете на единицу площади подложки) площадь сечения пленки на высоте  $Z$ . В любой момент времени функция  $S(Z,t)$  монотонно убывает по высоте:  $S(0,t)=S(t)$  (степень наполнения подложки гелем в момент  $t$ );  $S(Z,t)=0$  при  $Z \geq R_m(t)$  (радиус самого большого островка). Для текущего удельного объема пленки геля имеем:

$$V(t) = \int_0^{\infty} S(Z,t) dZ \quad (1)$$

Скорость увеличения объема пленки геля определяется процессом ее роста. При осаждении золя на подложку поступает  $Z$  - поток частиц заданной интенсивности  $J$  ( $m^{-2}c^{-1}$ ). Частицы, попавшие в пленку геля, захватываются ею, а оказавшиеся на голых участках подложки мигрируют по ней в соответствии с коэффициентом поверхностной диффузии  $D$ . Если в течение времени жизни до десорбции ( $t$ ), частицы не столкнутся с контуром пленки геля, то покидают подложку, переместившись по ней на расстояние

порядка диффузионной длины  $L_t = (Dt_t)^{1/2}$ . В пленку геля попадут только частицы из примыкающей к ней по контуру полосы питания шириной  $L_t$ . Таким образом, рост пленки геля идет за счет присоединения всех частиц, попадающих из жидкой фазы в зону, состоящую из области занятой пленкой и полюсы питания. Эффективная удельная площадь пленки  $S_t$ , с которой происходит поглощение всех частиц, будет равна площади пленки, с учетом увеличения радиуса всех ее островков на величину  $L_t$ , т.е.  $S_t = S(R + L_t)$ . Формирующийся при осаждении гель представляет собой достаточно пористую структуру, состоящую из упакованных определенным образом частиц золя. Поэтому истинный объем геля будет отличаться от объема частиц, захваченных гелем. Таким образом, зная размер частиц золя  $v$ , и пористость их упаковки в структуре геля  $\alpha$ , можно записать уравнение скорости, которое описывает увеличение объема пленки геля:

$$\frac{dv(t)}{dt} = JvS(R(t) + L_t)(1 - \alpha)^{-1} \quad (2)$$

В реальных системах практически не встречаются системы монофракционного состава [10], поэтому, приняв во внимание, что  $v = 4\pi r^3 / 3$ , а поток частиц золя не зависит от их размера, проведем усреднение по размерам частиц золя с учетом функции их распределения  $F(r)$ . Уравнение (2) преобразуется к виду:

$$\frac{dv(t)}{dt} = \frac{4\pi}{3} JS(R(t) + L_t)(1 - \alpha)^{-1} \int_0^{\infty} r^3 F(r) dr \quad (3)$$

В случае представления  $F(r)$  в виде  $\delta$  — функции, уравнение (3) преобразуется к виду (2). Уравнения (1) и (2) являются уравнениями самосогласованной модели, задающими закон роста  $R(t)$ . Рассмотрим конкретные модели процессов зарождения и роста пленки геля на поверхности подложки.

### 3. ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ПЛЕНКИ ГЕЛЯ

По аналогии с процессами газофазного осаждения металлов на поверхности подложки, для частиц золя также возможны две основные модели зарождения центров роста пленки [11].

Модель непрерывного зарождения, когда центры роста появляются в случайных точках свободной поверхности с интенсивностью  $J(r)$  ( $m^{-2}c^{-1}$ ) в течение всего процесса ( $\alpha$ -модель [12]) и модель мгновенного зарождения, когда все центры присутствуют на подложке с самого начала процесса и хаотически распределены с плотностью  $N(m)$  ( $\beta$ -модель [13]).

Для  $\alpha$ -модели вероятность не захватить растущей пленкой геля некоторой точки, находящейся на расстоянии  $Z$  от поверхности подложки к моменту времени  $t$  задается формулой:

$$p(Z, t) = \exp\left(-\int_0^t M(\tau) d\tau\right) \quad (4)$$

Здесь  $M(\tau)$  — вероятность возникновения зародыша в момент  $\tau$  в круге радиуса  $(R^2(\tau) - Z^2)^{1/2}$  с центром в данной точке, который способен поглотить эту точку к моменту  $\tau$ , при условии, что до  $\tau$  зародышей в этом круге не было. Эта вероятность равна:

$$M(t) = \pi J(t)(R^2(t) - Z^2) \quad (5)$$

Учитывая, что  $p(Z, t) = 1 - S(Z, t)$ , имеем для  $\alpha$ -модели:

$$S(Z, t) = 1 - \exp\left(-\pi \int_0^t J(\tau)(R^2(\tau) - Z^2) d\tau\right) \quad (6)$$

Для  $\beta$ -модели  $p(Z, t)$  совпадает с вероятностью отсутствия в круге  $(R^2(\tau) - Z^2)^{1/2}$  центров конденсации, и, учитывая их пуассоновское распределение:

$$S(Z, t) = 1 - \exp(-\pi N(R^2(\tau) - Z^2)) \quad (7)$$

Подставим уравнение (6) и (7) в формулу (1) и получаем для  $\alpha$ -модели:

$$V(t) = \int_0^{\infty} \left( 1 - \exp \left( -\pi \int_0^{\tau} I(\tau) (R^2(\tau) - Z^2) dt \right) \right) dZ \quad (8)$$

для  $\beta$  модели:

$$V(t) = \int_0^{\infty} (1 - \exp(-\pi N(R^2(\tau) - Z^2))) dZ \quad (9)$$

Отсюда можно получить вид выражений для степени заполнения подложки в момент времени  $t$ . Для  $\alpha$ -модели это выражение имеет соответственно следующий вид:

$$S(t) = 1 - \exp \left( -\pi \int_0^{\tau} I(\tau) R^2(\tau) dt \right) \quad (10)$$

Для  $\beta$ -модели это выражение имеет следующий вид:

$$S(t) = 1 - \exp(-\pi N R^2(t)) \quad (11)$$

Учитывая диффузионную длину  $L_d$ , из уравнений (10) и (11) получим второе уравнение самосогласования. Для  $\alpha$ -модели оно примет вид:

$$\frac{dV}{dt} = JV \left( 1 - \exp \left( -\pi \int_0^{\tau} I(\tau) (R(\tau) + L_d)^2 dt \right) \right) \quad (12)$$

для  $\beta$ -модели:

$$\frac{dV}{dt} = JV(1 - \exp(-\pi N(R(t) + L_1)^2)) \quad (13)$$

Пары уравнений (8), (12) и (9), (13), соответственно, являются уравнениями самосогласования, определяющими закон роста  $R(t)$ .

В наиболее общем виде закон роста  $R(t)$  может быть получен из уравнений (1) и (2). Продифференцируем функцию удельного объема пленки геля (1) по радиусу островков геля, при этом получим:

$$\frac{dV}{dR} = \int_0^{\infty} \frac{\partial S(Z, t)}{\partial R} dZ \quad (14)$$

Разделив уравнение (2) на уравнение (14) получим дифференциальное уравнение описывающее закон роста островков геля:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{dR}{dV} = \frac{JV S(R(t) + L_1)}{\int_0^{\infty} \frac{\partial S(Z, t)}{\partial R} dZ} \quad (15)$$

Интегрируя уравнение (15) получим закон роста в общем виде:

$$\int_0^R \frac{\int_0^{\infty} \frac{\partial S(Z, t)}{\partial R} dZ}{S(R(t) + L_1)} dR = JVt \quad (16)$$

Для конкретных моделей зарождения и роста пленки геля, законы роста могут быть получены из пар уравнений самосогласования (8), (12) и (9), (13), используя описанные выше преобразования. При этом  $\alpha$ -модель описывается уравнением:

$$\int_0^R \frac{2\pi \left( \int_0^t IR dt \right) \left( \int_0^{\infty} \exp(-\pi \int_0^{\infty} I(R^2 - Z^2) dt) dZ \right)}{1 - \exp\left(-\pi \int_0^t I(R + L_1) dt\right)} dR = JVt \quad (17)$$



$\beta$ -модель – уравнением:

$$\int_0^R \frac{2\pi RN \left( \int_0^\infty \exp(-\pi N(R^2 - Z^2)) dZ \right)}{1 - \exp(-\pi N(R + L_t))} dR = Jvt \quad (18)$$

Численное интегрирование уравнения (17) затруднено в связи с тем, что в левой части уравнения в явном виде фигурирует зависимость  $R(t)$  радиуса островков от времени. Поэтому, интегрируя это уравнение, требуется задать конкретный вид функционала  $R(t)$  и тем или иным способом отыскать постоянные коэффициенты выбранного функционала. Уравнение (18) проще и может быть достаточно легко проинтегрировано численно с получением конкретного вида кривых, отражающих закон роста тонкой пленки на поверхности подложки.

#### 4. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПЛЕНОК

Помимо закона осаждения, процесс осаждения частиц золя и формирования пленки геля будет описываться целым рядом морфологических и кинетических характеристик, таких как коэффициент конденсации, степень заполнения поверхности, средняя толщина пленки, шероховатость поверхности, удельная площадь поверхности.

Коэффициент конденсации  $\gamma(t)$  определяет долю сконденсировавшихся частиц из общего числа  $Jt$ , осевших к моменту времени  $t$ :

$$\gamma(t) = t^{-1} \int_0^t (1 - \exp(-\pi N(R(t) + L_t)^2)) dt \quad (19)$$

Коэффициент  $\gamma(t)$  характеризует толщину пленки и позволяет определить количество вещества, которое необходимо ввести в систему, чтобы получить пленку заданной толщины.

Степень заполнения поверхности подложки выражается формулой:

$$S(t) = 1 - \exp(-\pi NR^2(t)) \quad (20)$$

Важнейшей характеристикой геля на подложке является средняя, или массовая толщина  $\bar{h}$ , т.е. объем отнесенный к единице поверхности  $\bar{h} = V$ , который связан с коэффициентом конденсации  $\gamma(t)$  соотношением:

$$\bar{h} = \gamma(t)JVt \quad (21)$$

или

$$\bar{h} = \int_0^{\infty} hf(h)dh \quad (22)$$

где:  $f(h)$  — функция плотности распределения толщины пленки геля.

Шероховатость поверхности — важная физическая характеристика, так как неровности поверхности вызывают усиление эффекта трения, адгезии полимеров и т.д. Количественной мерой шероховатости может служить величина среднеквадратичного отношения локальной толщины пленки от среднего значения:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (h - \bar{h})^2 f(h)dh \quad (23)$$

Для шероховатой поверхности функция плотности распределения высоты каждой точки поверхности имеет вид:

$$f(h) = p(h,t)\delta(h) + \begin{cases} \frac{\partial p(h,t)}{\partial h}, & 0 \leq h \leq R \\ 0, & R \leq h \end{cases} \quad (24)$$

где:  $p(h,t) = 1 - S(h,t)$  — доля свободной поверхности;

$\delta(h)$  —  $\delta$ -функция Дирака.

С учетом (7) и (24) из (23) получим:

$$\sigma^2(t) = \pi NR^2(t) - \gamma(t)/Vt - S(t) \quad (25)$$

Вследствие шероховатости поверхности, возникает эффект увеличения удельной площади поверхности всего образца  $S_{уд}$ . Легко видеть, что удельная поверхность совпадает с площадью свободной поверхности и удельной поверхностью фронта осаждения:

$$S_{уд} = p(t) \left| \frac{dV(t)}{dR} \right| = 1 - S(t) \left| \frac{d}{dR} \int_0^w hf(h)dh \right| \quad (26)$$

Отсюда, с учетом (24) получаем:

$$S_{уд} = 1 - S(t) + 2\pi NR(t)(R(t) - \bar{R}) \quad (27)$$

Важным моментом является то, что величины толщины пленки геля, шероховатости и площади поверхности являются универсальными функциями от степени заполнения поверхности и не зависят от конкретной модели механизма процесса.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа закономерностей осаждения твердых коллоидных частиц на поверхности подложек, предложены две возможных модели протекания данного процесса. Это  $\alpha$ -модель, которая представляет собой процесс непрерывного зарождения центров взаимодействия, когда центры роста появляются в случайных точках свободной поверхности с фиксированной интенсивностью в течение всего процесса и  $\beta$ -модель, которая представляет собой явление мгновенного зарождения этих центров, когда все центры присутствуют на подложке с самого начала процесса и распределены хаотически по поверхности подложки.

На основе предложенных моделей рассчитаны средние значения величин величины толщины пленки геля, ее шероховатости и удельной площади поверхности. При этом было обнаружено, что эти параметры для получаемых продуктов являются универсальными функциями от степени заполнения поверхности и не зависят от конкретной модели механизма процесса.

Применение данной модели позволит вести предсказуемый синтез активных сорбентов для очистки загрязненных стоков и выделения ценных компонентов, катализаторов с развитой и легкодоступной внешней поверхностью на прочных подложках, а также получать термостойкие композиционные материалы.

### Литература

1. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск, Наука, 1983, 260 с.
2. Бетенеков Н.Д., Василевский В.А., Недобух Т.А. и др. Радиохимическое исследование тонких пленок. II Сорбция урана тонкослойным гидроксидом титана в статических условиях // Радиохимия. 1984, №4, С. 432-439.
3. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В. Тонкослойные неорганические сорбенты в радиохимическом анализе // Журнал аналитической химии. 1997, №11, С. 1126-1132.
4. Кетов А.А., Фазлеев М.П., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б., Кудрявцев П.Г. Способ получения оксидных катализаторов, А.С. СССР № 1615945 по заявке № 4644450/04 от 29.12.88
5. Кудрявцев П.Г. Кетов А.А., Фазлеев М.П., Исмагилов З.Р. Нанесение оксидных пленок на керамическую основу с использованием золь-гель метода. Физико-химические основы переработки бедного природного

- сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов, т.1, тез. докл. всесоюзной конф, Сыктывкар, 1989
6. Кудрявцев П.Г. Кропачева М.В. Гомогенное осаждение оксигидрата алюминия. Сб. статей: "Перспективы развития естественных наук в высшей школе", Пермь, 2001, с.75-80.
  7. Кудрявцев П.Г. Вольхин В.В. Золь-гель процессы и некоторые его технологические приложения. Золь-гель процессы получения неорганических материалов, тез. докл. семинара, Пермь, 1991, с.3-5.
  8. Кудрявцев П.Г. Кропачева М.В., Кавалерова О.Б., Пилипенко В.Г., Воробьев О.А., Казакова И.Л. Применение золь-гель процессов для получения ультралегковесных композиционных материалов. Композиционные материалы на основе дисперсных систем, Пермь, 1991, с.19-23.
  9. Кудрявцев П.Г. Методы получения оксидных легковесных огнеупорных материалов. Сб. научн. трудов. Композиционные материалы на основе дисперсных систем, Екатеринбург: УрО РАН, 1994, С. 4-21.
  10. Кудрявцев П.Г. Моделирование процессов роста частиц золь-гелей оксидов металлов. Сб. Физико-химические свойства композитов и органических реагентов с активными функциональными группами, Свердловск, 1991, с. 83-86.
  11. Трофимов В. И., Осадченко В.А. Самосогласованная модель кинетики объёмного роста тонкой пластинки. Поверхность. Физика, химия, механика, 1986, N 1, с. 28—38.
  12. Беленький Д.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации, феноменологический подход. М.: Наука, 1980, 88 с.
  13. Гегузин А.Я. Физика спекания. М.: Наука, 1984, 312 с.
  14. Кудрявцев П. Методы синтеза, свойства и применения кремнезольей для получения композиционных материалов. Часть I. Инженерный вестник Дона, 2018, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5099](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5099)
-



15. Кудрявцев П. Методы синтеза, свойства и применения кремнезолой для получения композиционных материалов. Часть II. Инженерный вестник Дона, 2018, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5100.
16. Kudryavtsev P. Heat-resistant inorganic binders. Journal "Scientific Israel-Technological Advantages", 2017, Vol. 19, No. 2, pp. 32-37, ISSN: 1565-1533
17. Kudryavtsev P., Kudryavtsev N. Nanocomposite materials based on soluble aluminum compounds. Journal "Scientific Israel-Technological Advantages", Vol. 19, № 3, 2017, pp. 40-76, ISSN: 1565-1534
18. Kudryavtsev P. Colloidal Solutions in the Preparation of Inorganic Composites and Ceramics. Journal "Scientific Israel- Technological Advantages", Vol.20, no.3, 2018, pp.59-70, ISSN: 1565-1539.
19. Kudryavtsev P., Figovsky O. Simulation of hardening processes, in silicate systems. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 5, №1, 2015, pp.1-49, ISSN 2299-3843, DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.44.1

### References

1. Dzis`ko V.A. Osnovy` metodov prigotovleniya katalizatorov. [Basics of methods for the preparation of catalysts]. Novosibirsk, Nauka, 1983, 260 p.
2. Betenekov N.D., Vasilevskij V.A., Nedobux T.A. i dr. Radioximiya. 1984, №4, pp. 432-439.
3. Betenekov N.D., Egorov Yu.V. Zhurnal analiticheskoy ximii. 1997, №11, pp. 1126-1132.
4. Ketov A.A., Fazleev M.P., Ismagilov Z.R., Barannik G.B., Kudryavcev P.G. Sposob polucheniya oksidny`x katalizatorov. [Method for the preparation of oxide catalysts]. A.S. SSSR № 1615945 po zayavke № 4644450/04 ot 29.12.88
5. Kudryavcev P.G. Ketov A.A., Fazleev M.P., Ismagilov Z.R. Fiziko-ximicheskie osnovy` pererabotki bednogo prirodnogo sy`r`ya i otxodov promy`shlennosti

- pri poluchenii zharostojkix materialov, t.1, tez. dokl. vsesoyuznoj konf., Sy`kty`vkar, 1989.
6. Kudryavcev P.G. Kropacheva M.V. Gomogennoe osazhdenie oksigidrata alyuminiya. [Homogeneous precipitation of aluminum oxyhydrate]. Sb. statej: "Perspektivy` razvitiya estestvenny`x nauk v vy`sshej shkole", Perm`, 2001, pp.75-80.
  7. Kudryavcev P.G. Vol`xin V.V. Zol`-gel` processy` polucheniya neorganicheskix materialov, tez. dokl. seminar, Perm`, 1991, pp.3-5.
  8. Kudryavcev P.G. Kropacheva M.V., Kavalerova O.B., Pilipenko V.G., Vorob`ev O.A., Kazakova I.L. Primenenie zol`-gel` processov dlya polucheniya ul`tralegkovesny`x kompozicionny`x materialov. [The use of sol-gel processes for the production of ultra-lightweight composite materials]. Kompozicionny`e materialy` na osnove dispersny`x sistem, Perm`, 1991, pp.19-23.
  9. Kudryavcev P.G. Metody` polucheniya oksidny`x legkovesny`x ogneuporny`x materialov. [Methods for producing oxide lightweight refractory materials]. Sb. nauchn. trudov. Kompozicionny`e materialy` na osnove dispersny`x sistem, Ekaterinburg: UrO RAN, 1994, pp. 4-21.
  10. Kudryavcev P.G. Modelirovanie processov rosta chasticz zolej oksidov metallov. [Modeling of the growth processes of particles of metal oxide sols]. Sb. Fiziko-ximicheskie svojstva kompozitov i organicheskix reagentov s aktivny`mi funkcional`ny`mi gruppami, Sverdlovsk, 1991, pp. 83-86.
  11. Trofimov V. I., Osadchenko V.A. Fizika, ximiya, mexanika, 1986, N 1, pp. 28—38.
  12. Belen`kij D.Z. Geometriko-veroyatnostny`e modeli kristallizacii, fenomenologicheskij podxod. [Geometric-probabilistic models of crystallization, phenomenological approach]. M.: Nauka, 1980, 88 p.
  13. Geguzin A.Ya. Fizika spekaniya. [Physics of sintering]. M.: Nauka, 1984, 312 p.



14. Kudryavcev P. Inzhenernyj vestnik Dona, (Rus), 2018, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5099](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5099)
15. Kudryavcev P. Inzhenernyj vestnik Dona, (Rus), 2018, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5100](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5100).
16. Kudryavtsev P. Journal "Scientific Israel-Technological Advantages", 2017, Vol. 19, No. 2, pp. 32-37, ISSN: 1565-1533
17. Kudryavtsev P., Kudryavtsev N. Journal "Scientific Israel-Technological Advantages", Vol. 19, № 3, 2017, pp. 40-76, ISSN: 1565-1534
18. Kudryavtsev P. Journal "Scientific Israel- Technological Advantages", Vol.20, no.3, 2018, pp.59-70, ISSN: 1565-1539.
19. Kudryavtsev P., Figovsky O. Physics and Astronomy, Vol. 5, №1, 2015, pp.1-49, ISSN 2299-3843, DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.44.1