НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 12, с. 1380–1387

УДК 546.06546.786

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ КЕРАМИК CeO_2–SiC ДЛЯ ИНЕРТНЫХ ТОПЛИВНЫХ МАТРИЦ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2020 г. Л. С. Алексеева[1, *], А. В. Нохрин[1], М. С. Болдин[1], Е. А. Ланцев[1], А. И. Орлова[1], В. Н. Чувильдеев[1], Н. В. Сахаров[1]

[1]*Национальный исследовательский нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия*

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

Поступила в редакцию 02.12.2019 г.
После доработки 20.07.2020 г.
Принята к публикации 21.07.2020 г.

Впервые методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) получена высокоплотная (95.3–95.8%) композиционная керамика CeO_2–x α-SiC (x = 10, 20 об. %) в качестве перспективного минералоподобного материала для инертных топливных матриц. Установлено, что процесс ЭИПС керамик CeO_2–SiC имеет трехстадийный характер, а введение частиц α-SiC приводит к смещению характерных температур спекания CeO_2 в область более высоких значений. Показано, что ЭИПС приводит к повышению твердости, трещиностойкости и теплопроводности керамик на основе диоксида церия.

Ключевые слова: диоксид церия, керамика, электроимпульсное плазменное спекание, микроструктура, плотность, внутренние напряжения

DOI: 10.31857/S0002337X20120015

ВВЕДЕНИЕ

Важной проблемой современной ядерной энергетики является переработка запасов плутония и минорактинидов (**МА**). Одним из перспективных способов создания инертных топливных матриц для дожигания Pu и трансмутации МА является использование кристаллических соединений с высокой термической, химической и радиационной стойкостью. В этом отношении интересны соединения, являющиеся аналогами природных минералов, способные вмещать МА в свою кристаллическую структуру [1, 2].

Диоксид церия CeO_2 (структурный тип флюорита) является одним из перспективных материалов для решения задачи трансмутации МА, к которым традиционно относят изотопы химических элементов в отработанном ядерном топливе – нарабатываемые в ядерных реакторах изотопы химических элементов III группы 7-го периода Таблицы Менделеева (^{237}Np, ^{241}Am, ^{243}Am, ^{242}Cm–^{248}Cm и др.) [3–9]. CeO_2 является структурным и химическим аналогом UO_2, PuO_2, AmO_2 и способен образовывать твердые растворы вида (CeO_2, UO_2)–R_2O_3 (R = РЗЭ) [10]. Он обладает высокой радиационной стабильностью: при облучении CeO_2 ионами $Xe^{(10-14)+}$, I^{7+}, Zr^{9+} с энергией 70–210 МэВ аморфизация не наблюдается до 400°C [11], а шероховатость поверхности образцов образуется только при флюенсах более 10^{16} ион/см^2. Изменение параметров решетки CeO_2, вызванное альфа-облучением, невелико и сравнимо с изменением параметров кристаллической решетки UO_2 и PuO_2 [12].

Существенным недостатком диоксида церия являются низкие теплопроводность и трещиностойкость, что существенно ограничивает его стойкость к термоударам. Решением этой проблемы является создание керамических материалов на основе CeO_2 и карбида кремния α-SiC, имеющего высокий коэффициент теплопроводности (λ_{SiC} (300 K) = 490 Вт/(м K)) и большую, по сравнению с CeO_2, трещиностойкость (5.5–5.7 МПа/м$^{1/2}$).

Одним из перспективных способов получения керамик является метод электроимпульсного плазменного спекания (**ЭИПС**, Spark Plasma Sintering) [13–16]. Основная идея метода ЭИПС состоит в высокоскоростном нагреве порошковых материалов в вакууме или инертной среде путем пропускания последовательности миллисекундных импульсов постоянного тока большой мощности через образец и пресс-форму с одновременным приложением давления. Высокие скорости нагрева способствуют ограничению роста

Таблица 1. Параметры спекания и свойства керамик на основе CeO_2

Состав	Параметры ЭИПС				ρ/ρ_{th}, %	H_V, ГПа	K_{Ic}, МПа м$^{1/2}$	λ, Вт/(м K)	
	v_h, °C/мин	p, МПа	t, °C	τ, мин				25°C	1100°C
CeO_2	100	50	1025	5	95.4	4.1	0.5	6.1	2.2
CeO_2–10% SiC		70	1005		95.3	5.1	0.7	9.1	2.5
CeO_2–20%SiC		70	1015		95.8	6.3	1.1	10.9	3.1

зерен и формированию однородной высокоплотной мелкозернистой структуры при пониженных температурах консолидации [14, 17–19]. Пониженные температуры и высокие скорости консолидации, обеспечивающие заметное снижение времени спекания, повышают безопасность работы с высокоактивными компонентами радиоактивных отходов.

Цель настоящей работы – исследование особенностей ЭИПС керамик CeO_2–SiC, перспективных для применения в ядерной энергетике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выступали порошки CeO_2 и композиты CeO_2–SiC с содержанием 10 и 20 об. % частиц α-SiC.

Для получения диоксида церия CeO_2 раствор нитрата церия(III) $Ce(NO_3)_3$ высушивали при 90°C. Сухой остаток отжигали при 800°C в течение 4 ч. В результате синтеза были получены агломерированные порошки CeO_2, средний размер частиц которых составлял ~0.1 мкм.

Для получения композитов смесь порошков диоксида церия CeO_2 и промышленных порошков карбида кремния α-SiC (средний размер частиц ~10 мкм) диспергировали с использованием планетарной шаровой моно-мельницы Pulverisette 6 в течение 2 ч в изопропиловом спирте. Сушка порошков после размола проводилась в течение 8 ч при температуре 70°C.

Керамику получали методом ЭИПС на установке Dr. Sinter model-625. Порошки помещали в графитовую пресс-форму внутренним диаметром 10 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных (3.3 мс) импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА). Температура измерялась с помощью пирометра Chino IR-AH, сфокусированного на поверхности пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (6 Па). Режимы ЭИПС (скорость нагрева v_h, температура t и время τ спекания, величина приложенного давления p) приведены в табл. 1.

Для измерения эффективной усадки при спекании (L_{eff}, кривые *1* на рис. 1) использовался дилатометр, входящий в состав установки Dr. Sinter model SPS-625. Для учета вклада теплового расширения (ΔL, прямые *2* на рис. 1) системы установка–образец проводились дополнительные эксперименты по изучению теплового расширения с пустой графитовой пресс-формой, нагреваемой в аналогичных режимах. Истинная усадка (L, кривые *3* на рис. 1) рассчитывалась путем вычитания ΔL из величины L_{eff} (более подробно см. [19, 20]). На основании зависимостей $L(t)$ рассчитывалась зависимость скорости усадки от температуры нагрева $S(t)$.

Фазовый состав порошков и керамик изучали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) с использованием дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000 (CuK_α-излучение, λ_{Cu} = 1.54078 Å, 2θ = = 20°–80°, шаг 0.02° с выдержкой 0.6 с в точке). Идентификация фаз проводилась с использованием базы данных ICDD DataBase. Характер внутренних напряжений в керамиках определялся по смещению рентгеновских пиков. Первичный анализ положения максимумов проводился с помощью стандартного пакета PhasanX 2.0. Положения рентгеновских пиков уточнялись методом Ритвельда с помощью пакета PowderCell 2.4. Для вычитания инструментального вклада в уширение рентгеновских пиков использовался эталонный образец Silicon powder 99% 325 mesh.

Для изучения микроструктуры образцов использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6495 с микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Плотность керамик (ρ) измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA.

Микротвердость H_V керамик измерялась с использованием твердомера Duramin Struers-5. Коэффициент трещиностойкости (K_{1c}) рассчитывался по методу Палмквиста – по длине наибольшей радиальной трещины, образующейся при индентировании керамики пирамидой Виккерса: $K_{1c} = 0.016(P/c^{3/2})(E/H_V)^{1/2}$, где P – нагрузка, c – расстояние от центра отпечатка до вершины трещины, E = 35 ГПа [21, 22] – модуль упругости CeO_2.

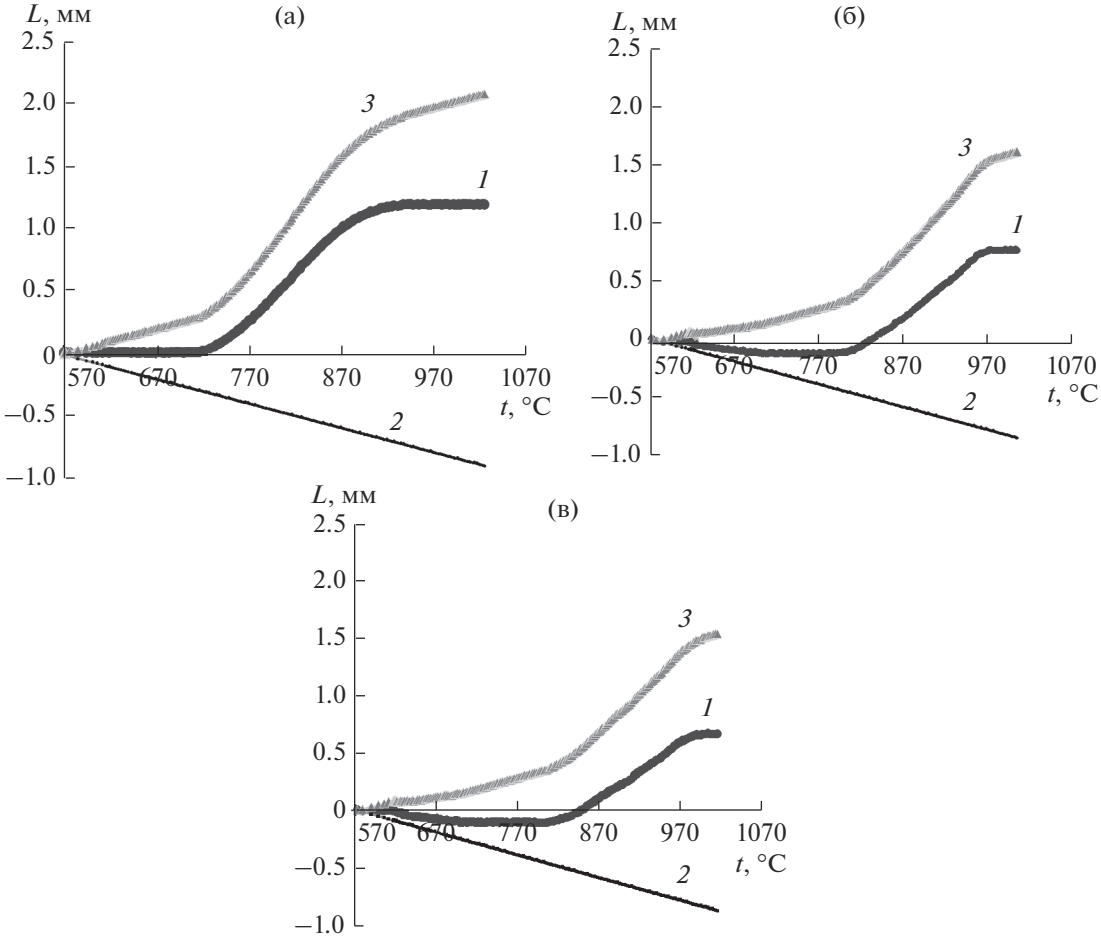

Рис. 1. Зависимости усадки от температуры нагрева порошков CeO_2 (а), CeO_2–10% SiC (б) и CeO_2–20% SiC (в).

Температуропроводность (D, м^2/с) измеряли методом лазерной вспышки на приборе Netzsch LFA 457 MicroFlash. Коэффициент теплопроводности (λ, Вт/(м K)) рассчитывали из экспериментальных данных по температуропроводности, плотности и теплоемкости (C_p): $\lambda = D\rho C_p$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 2), состав керамик представлен двумя фазами: диоксидом церия CeO_2 (ICDD DataBase card No. 04-0593) и гексагональным карбидом кремния α-SiC (ICDD DataBase card No. 29-1129). Относительная плотность керамик CeO_2–SiC составила ~95–96% от теоретической величины (6.84 г/см^3 в керамике с 10% SiC и 6.53 г/см^3 в керамике с 20% SiC).

Анализ результатов электронно-микроскопических исследований показывает, что средний размер зерен в чистом CeO_2 составляет ~0.5–1 мкм (рис. 3а). Как видно из рис. 3а, в структуре спеченного чистого диоксида церия встречаются участки зерен размером ~2–3 мкм, объемная доля которых достаточно велика.

Микро- и макроструктура спеченных керамик CeO_2–SiC сильно отличается от структуры чистого диоксида церия. Как видно из рис. 3а–3д, частицы карбида кремния достаточно равномерно распределены в объеме керамики CeO_2, но спекание керамики идет неравномерно: в структуре керамики наблюдаются спеченные друг с другом агломераты размером от 5 до 20–30 мкм (см. рис. 3), состоящие из плотно припеченных друг к другу субмикронных частиц CeO_2 размером 0.5–1 мкм (см. рис. 4). Следует отметить, что вокруг крупных темных частиц α-SiC в спеченном диоксиде церия формируется переходная зона более светлого оттенка (см. рис. 3г, 3д, 4а), которая является SiO_2.

Предположительно, образование оксида кремния на межфазных границах CeO_2–SiC может быть следствием химической реакции между карбидом кремния и оксидом церия, в результате которой SiC окисляется до SiO_2, а оксид церия изменяет свой стехиометрический состав до Ce_xO_{2-x}.

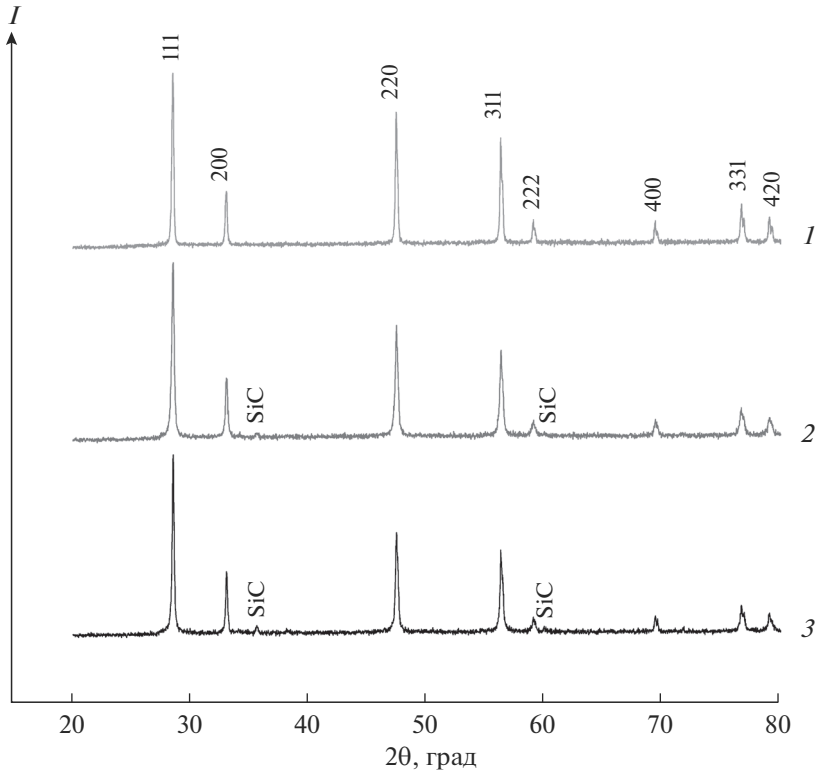

Рис. 2. Результаты РФА спеченных керамик CeO_2 (*1*), CeO_2–10% SiC (*2*), CeO_2–20% SiC (*3*).

Проведенные исследования не позволили обнаружить на рентгенограммах пиков, соответствующих фазе SiO_2. По нашему мнению, это связано с малой объемной долей частиц (межфазных границ) SiO_2: как видно из рис. 4, площадь межфазных границ составляет ~10–15% от площади частиц SiC. Это означает, что объемная доля межфазных границ в керамике CeO_2 + 10 об. % SiC будет составлять ~1–1.5 об. %, а в керамике CeO_2 + + 20 об. % SiC – около 2–2.5 об. %. Вероятной причиной отсутствия пиков SiO_2 на рентгенограммах керамик CeO_2–SiC является аморфизация фазы SiO_2.

Анализ представленных на рис. 5а кривых спекания показывает, что усадка порошков CeO_2 происходит в интервале температур 700–1000°C, причем зависимости $L(t)$ имеют трехстадийный характер: стадия медленного изменения усадки в интервале температур менее t_1 ~ 710–720°C (стадия I), стадия интенсивной усадки порошков в интервале температур от t_1 ~ 710–720°C до t_2 ~ ~ 900–920°C (стадия II) и стадия медленного увеличения усадки при нагреве до температур более 900–920°C (стадия III).

Введение в диоксид церия частиц α-SiC приводит к смещению зависимостей $L(T)$ в область более высоких температур (рис. 5а). Характерная температура спекания t_1 в керамиках с добавками 10 и 20% SiC составляет 780–790 и 790–810°C соответственно, а температура t_2 – 970–980 и 990–1000°C соответственно. При этом максимальная величина усадки L_{max} снижается от 2.1 мм в чистом диоксиде церия до 1.5 мм в керамике CeO_2 + + 20% SiC. Аналогичный эффект наблюдается при анализе зависимостей $S(T)$ (см. рис. 5б). Видно, что введение частиц карбида кремния α-SiC в диоксид церия приводит к уменьшению максимальной скорости усадки S_{max} и смещению зависимостей $S(T)$ в область более высоких температур нагрева. Это, по нашему мнению, свидетельствует о снижении интенсивности уплотнения CeO_2 в присутствии частиц α-SiC.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности керамических материалов представлена на рис. 6. Видно, что теплопроводность керамик на основе диоксида церия снижается при увеличении температуры. Увеличение объемной доли частиц α-SiC в спеченном диоксиде церия приводит к заметному увеличению теплопроводности керамик в области низких температур: при комнатной температуре теплопроводность чистого диоксида церия составляет ~6.1 Вт/(м K), а керамик с 10 и 20% α-SiC – 9.1 и 10.9 Вт/(м K) соответственно. В области высоких температур (1100°C) значительного увеличения коэффициента теплопроводности не наблюдается: $\lambda(CeO_2)$ = 2.2 Вт/(м K),

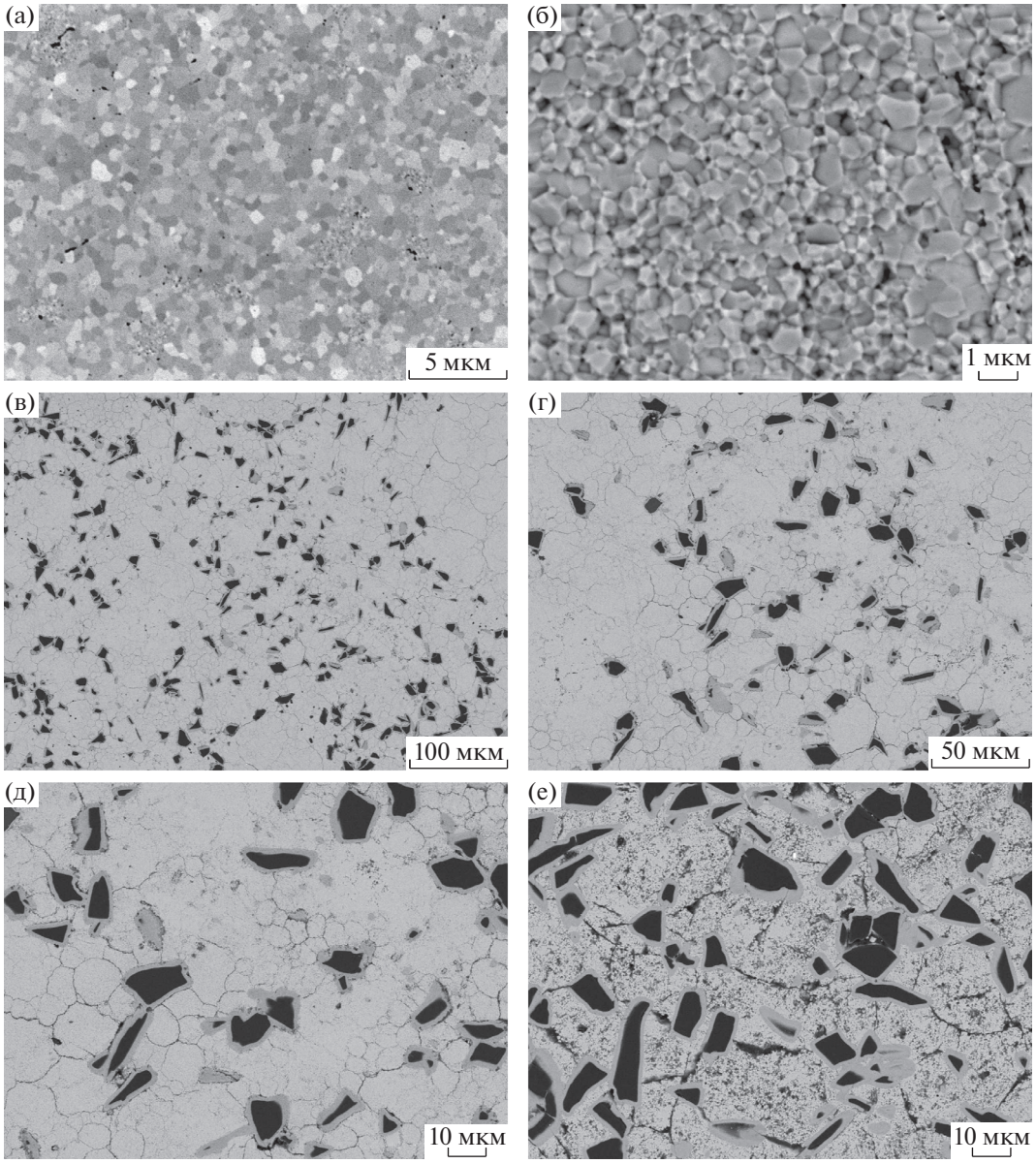

Рис. 3. Микроструктура спеченных керамических образцов CeO_2 (а, б) CeO_2–10% SiC (в, г) и CeO_2–20% SiC (д, е) (растровая электронная микроскопия, черные частицы – карбид кремния).

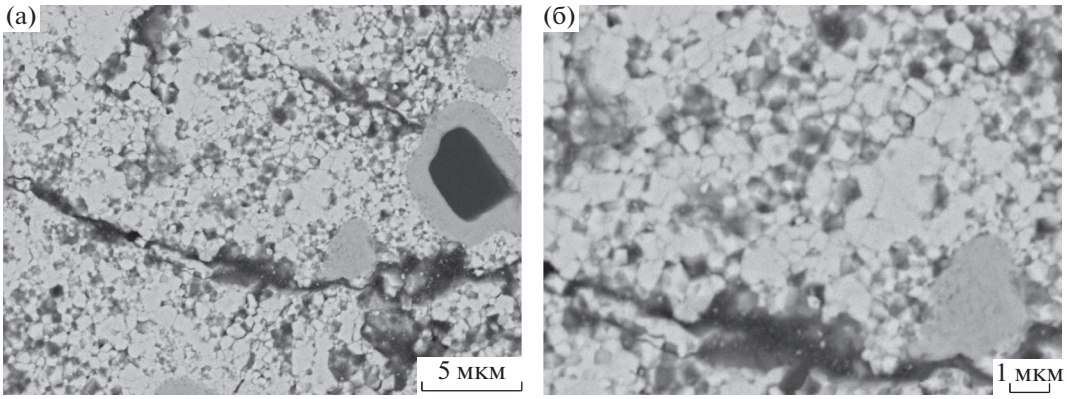

Рис. 4. Микроструктура керамики CeO_2–20% SiC (фрагменты мелкозернистой структуры, растровая электронная микроскопия излома).

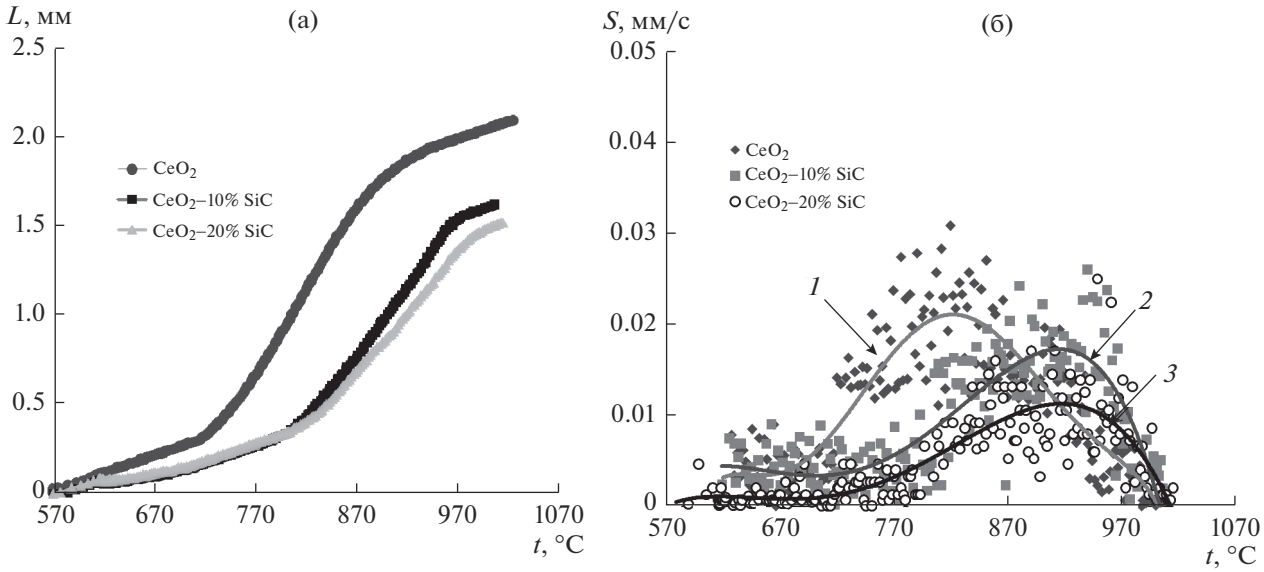

Рис. 5. Температурные зависимости усадки (а) и скорости усадки (б) для керамик CeO_2, CeO_2–10% SiC, CeO_2–20% SiC; на рис. 5б цифрами *1*, *2*, *3* обозначены линии тренда (полиномы) для зависимостей $S(T)$ керамик CeO_2, CeO_2–10% SiC, CeO_2–20% SiC соответственно.

$\lambda(CeO_2$–10% SiC) = 2.5 Вт/(м K), $\lambda(CeO_2$–20% SiC) = = 3.1 Вт/(м K).

Отметим, что введение в диоксид церия частиц α-SiC приводит к повышению твердости в 1.5 раза: от 4.1 ГПа для CeO_2 до 6.2 ГПа для керамики CeO_2–20% SiC (см. табл. 1). Минимальный[1] коэффициент трещиностойкости при этом повышается в ~2 раза: от ~0.5 до 1.1 МПа м$^{1/2}$, но остается достаточно мал по сравнению с традиционными конструкционными керамиками.

По нашему мнению, это связано с образованием внутренних напряжений. Как известно, коэффициент теплового расширения α-SiC (4×10^{-6} K^{-1} при $t = 25$°C [23]) заметно меньше, чем CeO_2 ($9.9 \times \times 10^{-6}$ K^{-1} при $t = 25$°C [24]). Вследствие этого при охлаждении спеченной керамики CeO_2 + SiC микронные зерна диоксида церия сжимаются намного быстрее, чем крупные частицы α-SiC. Это приводит к формированию растягивающих внутренних напряжений вокруг частиц α-SiC, что оказывает отрицательное влияние на стойкость керамического материала к хрупкому разрушению.

Полученный результат качественно хорошо соответствует результатам, полученным в работе [25] при изучении структуры и свойств керамик YAG:Nd–SiC, полученных методом ЭИПС. Этот вывод также косвенно подтверждается результатами РФА: как видно из рис. 7, в керамиках CeO_2–SiC наблюдается смещение в область меньших углов дифракции $2\theta_{max}$ рентгеновских максимумов диоксида церия. Это, в соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга ($2d_{hkl}\sin\theta_{max} = n\lambda_{Cu}$), означает, что в спеченных керамиках CeO_2–SiC формируются растягивающие поля внутренних напряжений, приводящие к увеличению межплоскостного расстояния d_{hkl}.

Вместе с тем следует отметить, что образование фазы SiO_2 (формирование межфазных границ CeO_2/SiO_2/SiC) приводит, вероятно, к частичной "релаксации" внутренних напряжений, образующихся на межфазной границе (CeO_2/SiC), а

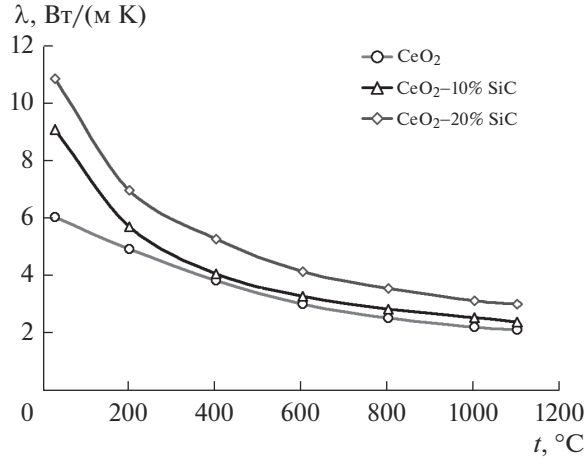

Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности для керамик CeO_2 с различным содержанием карбида кремния.

[1] Для расчета коэффициента трещиностойкости использовалась длина наибольшей из всех образовавшихся радиальных трещин c_{max} (см. описание используемой методики).

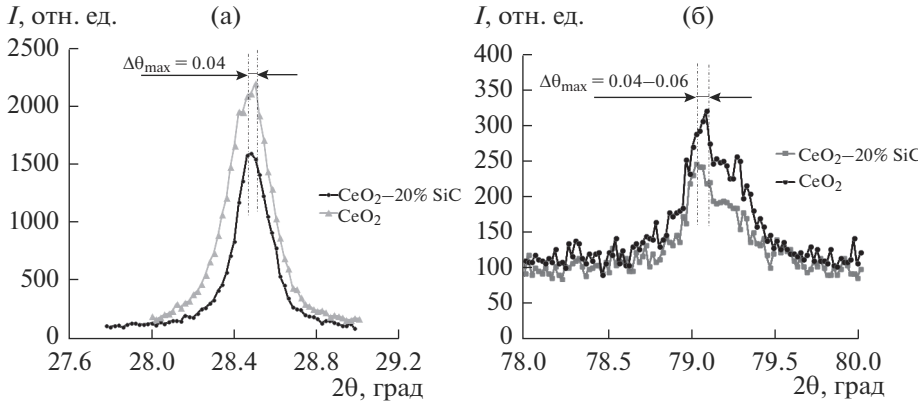

Рис. 7. Смещение рентгеновских максимумов 111 CeO_2 (а) и 420 CeO_2 (б) в керамиках CeO_2–SiC, полученных методом ЭИПС.

также не позволяет добиться более высоких значений теплопроводности (аморфный диоксид кремния при комнатной температуре обладает очень низкой теплопроводностью).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭИПС получены керамики на основе диоксида церия CeO_2–SiC, обладающие по сравнению с чистым диоксидом церия более высокими твердостью (в 1.5 раза), трещиностойкостью (в 2 раза) и теплопроводностью (в 1.8 раза при комнатной температуре, в 1.4 раза при температуре 1100°C).

Показано, что введение в диоксид церия до 20 об. % частиц α-SiC приводит к смещению температурных зависимостей усадки и скорости усадки в область более высоких температур нагрева с одновременным снижением максимальных величин усадки и скорости усадки порошков. Установлено, что спекание керамик CeO_2–SiC происходит неоднородно: наблюдается преимущественное спекание субмикронных частиц CeO_2 внутри агломератов, размер которых составляет 10–30 мкм.

Показано, что при высокоскоростном спекании керамик CeO_2–SiC в них формируются растягивающие поля внутренних напряжений, обусловленные разницей в коэффициентах теплового расширения диоксида церия и карбида кремния. Это не позволяет полностью реализовать потенциал системы CeO_2–SiC в части дальнейшего повышения характеристик твердости и трещиностойкости.

Для практического применения керамических материалов CeO_2–SiC необходимо использовать частицы α-SiC меньшего (субмикронного) размера. Это позволит существенно снизить уровень локальных внутренних напряжений вблизи частиц α-SiC в структуре спеченной керамики и, как следствие, обеспечить дальнейшее повышение ее твердости и трещиностойкости.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 16-13-10464.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline Materials for Actinide Immobilisation // L.: Imperial College Press, 2010. P. 198.
2. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. Article № 2638.
3. *O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P. et al.* Spark Plasma Sintering of Simulated Radioisotope Materials within Tungsten Cermets // J. Nucl. Mater. 2009. V. 393. № 1. P. 108–113.
4. *Kleykamp H.* Selection of Materials as Diluents for Burning of Plutonium Fuels in Nuclear Reactors // J. Nucl. Mater. 1999. V. 275. P. 1–11.
5. *Nitani N., Kuramoto K., Yamashita T. et al.* In-pile Irradiation of Rock-Like Oxide Fuels // J. Nucl. Mater. 2003 V. 319. P. 102–107.
6. *Fernandez A., Konings R.J.M., Somers J.* Design and Fabrication of Specific Ceramic–Metallic Fuels and Targets // J. Nucl. Mater. 2003. V. 319. P. 44–50.
7. *Pouchon M.A., Nakamura M., Hellwig C. et al.* Cermet Sphere-Pac Concept for Inert Matrix Fuel // J. Nucl. Mater. 2003 V. 319. P. 37–43.
8. *Smith K.L., Colella M., Cooper R., Vance E.R.* Measured Displacement Energies of Oxygen Ions in Titanates and Zirconates // J. Nucl. Mater. 2003. V. 321. P. 19–28.
9. *Weber W.J., Navrotsky A., Stefanovsky S. et al.* Materials Science of High-Level Nuclear Waste Immobilization // MRS Bull. 2009. V. 34. № 1. P. 46.
10. *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
11. *Sonoda T., Kinoshita M., Chimi Y. et al.* Electronic Excitation Effects in CeO_2 under Irradiations with High-

Energy Ions of Typical Fission Products // Nucl. Instrum. Meth. B. 2006. V. 250. P. 254–258.

12. *Konings R.J.M., Bakker K., Boshoven J.G. et al.* The Influence of Neutron Irradiation on the Microstructure of Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, $Y_3Al_5O_{12}$ and CeO_2 // J. Nucl. Mater. 1998. V. 254. P. 135–142.
13. *Tokita M.* Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications (Chapter 11.2.3) // Handbook of Advanced Ceramics (Second Ed.). Academic Press, 2013. P. 1149–1177.
14. *Chuvildeev V.N., Panov D.V., Boldin M.S. et al.* Structure and Properties of Advanced Materials Obtained by Spark Plasma Sintering // Acta Astronaut. 2015. V. 109. P. 172–176.
15. *Токита М.* Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 3–4. С. 80–85.
16. *Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M.* The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 3. P. 763–777.
17. *Potanina E., Golovkina L., Orlova A. et al.* Lanthanide (Nd, Gd) Compounds with Garnet and Monazite Structures. Powders Synthesis by "Wet" Chemistry to Sintering Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Nucl. Mater. 2016. V. 473. P. 93–98.
18. *Орлова А.И., Корытцева А.К., Канунов А.Е. и др.* Высокоскоростное электроимпульсное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 372–377.
19. *Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Yu.V., Nokhrin A.V. et al.* Spark Plasma Sintering of Tungsten Carbide Nanopowders Obtained through DC arc Plasma Synthesis // J. Alloys Comp. 2017. V. 708. P. 547–561.
20. *Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С.* Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков Al_2O_3–ZrO_2–Ti(C,N) // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1128–1134.
21. *Самсонов Г.В.* Физико-химические свойства окислов: Справочник. М.: Металлургия, 1969. 455 с.
22. *Андриевский А.Р., Спивак И.И.* Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989. 368 с.
23. *Stockmeier M., Sakwe S.A., Hens P. et al.* Thermal Expansion Coefficients of 6H Silicon Carbide // Mater. Sci. Forum. 2009. V. 600–603. P. 517–520.
24. *Sameshima S., Kawaminami M., Hirata Y.* Thermal Expansion of Rare-Earth-Doped Ceria Ceramics // J. Ceram. Soc. 2002. V. 110. № 7. P. 597–600.
25. *Golovkina L.S., Orlova A.I., Chuvil'deev V.N. et al.* Spark Plasma Sintering of High-Density Fine-Grained $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ + SiC Composite Ceramics // Mater. Res. Bull. 2018. V. 103. P. 211–215.