

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, ЕЕ ТЕПЛО- И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ

© 2023 г. В. И. Петьков^{1, *}, Д. А. Лавренов¹, А. М. Ковальский², Д. А. Пермин¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: petkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.02.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 21.04.2023 г.

Керамический порошок $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ контролируемого химического и фазового состава получен упариванием раствора солей с последующей термообработкой. Консолидацию порошка проводили с использованием горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания, получена высокоплотная (92–98%) керамика $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$. Методом лазерной вспышки в интервале 298–573 К исследована температуропроводность, определена теплопроводность высокоплотной (98%) керамической формы. Теплопроводность керамики убывает с повышением температуры. Температуропроводность и коэффициенты теплопроводности (0.9–1.4 Вт/(м К)) керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуют ее как теплоизолятор с высокой рабочей температурой.

Ключевые слова: фосфат висмута-железа, структурный тип $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$, керамика, температуропроводность, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0002337X23070138, **EDN:** QSTCOB

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты с оксоанионами PO_4 , в которых все атомы кислорода поделены между PO_4 -тетраэдрами и MO_6 -октаэдрами (M – высокозарядный катион с ковалентным характером связи M–O), имеют трехмерные каркасы состава $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$ [1]. В зависимости от степени окисления M-катионов, структурного типа (NASICON, $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, лангбейнит и др.) и условия электронейтральности соединений во внекаркасных позициях могут разместиться от 0 до 4 катионов в расчете на формульную единицу. Для каждого из структурных типов характерны только ему присущие физические свойства, что непосредственно связано с особенностями структур: для соединений типа NASICON с непустыми каркасами – суперионная проводимость, для лангбейнита – фотолюминесценция, сегнетоэлектричество [2–5].

Сравнительно недавно [6] открыт новый структурный тип фосфатов с каркасом $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$, который известен для $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ [7, 8]. К этому структурному типу относится $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$). Его кристаллическая структура

построена аналогично $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ и исследована достаточно подробно [9]. Структурной основой $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ служит каркас $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, в котором атомы Fe координированы шестью атомами кислорода, принадлежащими шести тетраэдрам PO_4 (рис. 1). Тетраэдры PO_4 двумя вершинами скрепляют два соединенных гранями октаэдра FeO_6 , образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас. В пустотах каркаса располагаются атомы Bi, которые окружены шестью атомами кислорода.

К фосфатам структурного типа $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$, и прежде всего $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, проявляется повышенный интерес из-за практически значимых особенностей. $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ содержит магнитные ионы железа и висмут, обладающий большим ионным радиусом и $6s^2$ -неподеленной парой электронов, считающейся химически пассивной, но стереохимически активной, что способствует проявлению кристаллами магнитных и диэлектрических свойств [10, 11]. Структура таких материалов представляет интерес для разработок мультиферроиков,

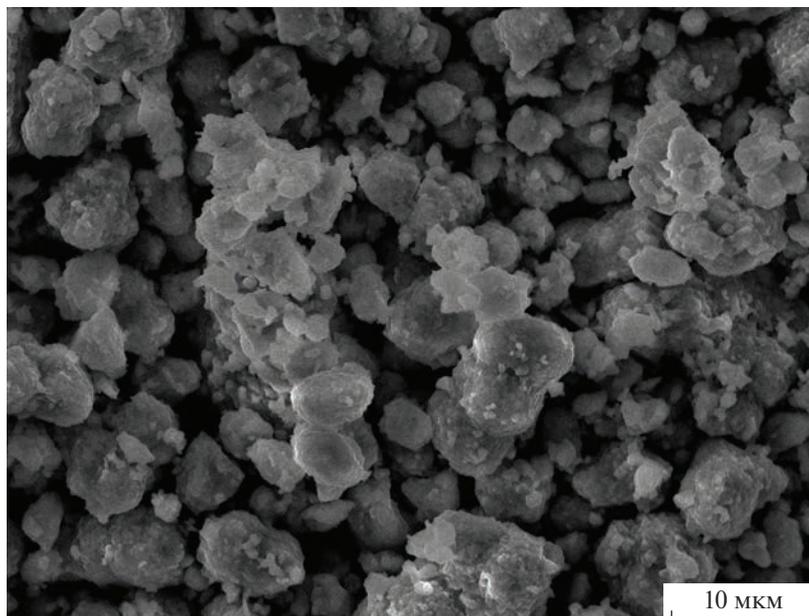


Рис. 1. Микроструктура конгломератов порошков $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

устойчивых к экстремальным химическим и термическим воздействиям и перспективных для создания устройств магнитоэлектроники, спинтроники, сенсорной электроники.

Оптимизация условий получения однофазной керамики с требуемыми структурными и эксплуатационными свойствами обеспечивается эффективными способами формирования керамической массы с определенным уровнем пористости, режимами термической и механической обработки изделия. Практические трудности получения малопористой (более теплопроводной) керамики приводят к низким показателям теплопроводности и температуропроводности материалов. Эти два параметра определяют скорость, с которой происходит изменение температуры в изделии при его тепловой обработке в ходе производства или при использовании, и наряду с другими ключевыми теплофизическими характеристиками – температурой плавления, теплоемкостью, тепловым расширением – способность материала противостоять тепловому удару.

Анализ публикаций о теплофизических свойствах фосфатов семейства $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ выявил, что $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ является конгруэнтно плавящимся соединением при температуре 1313 К, изучены его теплоемкость в интервале температур от 5 до 660 К [12], характеристики его теплового расширения и твердого раствора $\text{Vi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [13].

На кривой теплоемкости образца $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в области температур от 12 до 32 К обнаружена аномалия ($\Delta H_{gr} = 87.4 \pm 1.8$ Дж/моль, $\Delta S_{gr} = 4.00 \pm$

± 0.08 Дж/(К моль), связанная с упорядочением магнитных моментов в структуре соединения [12]. За исключением этой области теплоемкость фосфата постепенно повышалась с ростом температуры. Исследование образца $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ методом ДТА выше 660 К показало наличие обратимого фазового перехода при 711 К. Небольшое изменение энтальпии при переходе связано с незначительной перестройкой структуры (пр. гр. $P6_3$ и $P6_3/m$).

Использование терморентгенографии [14, 15] позволило получить прямую информацию о тепловом расширении кристаллической решетки $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$: $\alpha_a = 4.0 \times 10^{-6}$, $\alpha_c = -3.1 \times 10^{-6}$, $\alpha_{av} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и образцов твердого раствора $\text{Vi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: $\alpha_a = (2.1\text{--}4.9) \times 10^{-6}$, $\alpha_c = -(5.5\text{--}2.7) \times 10^{-6}$, $\alpha_{av} = (0.5\text{--}1.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для изученных фосфатов характерны противоположные по знаку и близкие по величине коэффициенты теплового линейного расширения α_a и α_c , малые средние коэффициенты линейного теплового расширения $\alpha_{av} < 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13], они являются низкорасширяющимися материалами.

Важнейшими свойствами материалов, отражающими процессы переноса теплоты и температурные изменения в веществе, являются температуропроводность и теплопроводность. Наряду с химическим составом они зависят от пористости и структуры изделий: повышаются пропорционально плотности, асимптотически приближаясь к значениям для соответствующих беспористых материалов того же состава. Поэтому при разра-

ботке керамических материалов важен метод спекания. Материалы на основе $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ можно получить всеми основными способами керамической технологии: обычным спеканием, горячим прессованием (ГП), искровым плазменным спеканием (ИПС) [16]. Основная идея метода ИПС состоит в высокоскоростном нагреве порошковых материалов в вакууме или инертной среде путем пропускания через оснастку и образец постоянного импульсного тока большой мощности с одновременным приложением давления. В отличие от холодного прессования существенными достоинствами ГП и ИПС следует считать максимально быстрое уплотнение материала и получение изделий с минимальной пористостью при сравнительно малых удельных давлениях прессования [17]. Механизм уплотнения при ГП и ИПС аналогичен наблюдаемому при обычном спекании и включает образование механического контакта, рост плотности с одновременным увеличением размеров частиц и дальнейший рост частиц при незначительном дополнительном уплотнении. Процессы консолидации в одинаковых условиях ГП и ИПС имеют при малых скоростях нагрева одинаковую кинетику на стадии интенсивного уплотнения [18].

Цель работы – получение высокоплотной керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и изучение ее температуропроводности и теплопроводности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамический порошок $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ был получен упариванием раствора солей с последующей термообработкой. При синтезе использовали реагенты квалификации “х. ч.”. Для получения образца стехиометрические количества Bi_2O_3 и Fe_2O_3 растворяли при нагревании в растворе соляной кислоты. Затем при перемешивании добавляли раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией состава соединения. Реакционную смесь высушивали при 363–473 К, диспергировали и подвергали обработке на воздухе при 873, 1073, 1273 К не менее 24 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев образца чередовали с диспергированием для увеличения степени гомогенности.

Получение керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ методом ГП проводили в графитовых пресс-формах диаметром 13 мм в вакууме (<10 Па) под действием внешнего одноосного давления 50 МПа. Порошки $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ массой 1.0–1.6 г загружали непосредственно в пресс-форму без предварительной обработки и для снижения загрязняющего действия аппаратуры прокладывали графитовой бумагой. Спекание проводили при скорости нагре-

ва 10 К/мин до температуры 1173 К с выдержкой в течение 10 мин. В результате были получены керамические образцы $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в виде дисков диаметром 13 и высотой 1.5–2.0 мм (в зависимости от массы исходной смеси), плотность образцов составила 92–95% от теоретической (рентгенографической). Плотность определяли методом гидростатического взвешивания (аналитические весы ВЛР-200) с точностью ± 0.01 г/см³.

Для получения керамики на установке Spark Plasma Sintering System Labox 650 (Sinter Land, Япония) использовали порошковые образцы массой 1.0–1.4 г, которые спекали в вакууме (3 Па) под действием механической нагрузки (50 МПа). Скорость нагрева не превышала 60 К/мин. Температура спекания составляла 1173 К, время выдержки при рабочей температуре 20 мин. Керамические образцы получены в виде таблеток диаметром 12.7 и высотой ~2.0 мм, плотность образцов составила до 98% от теоретической.

Контроль химического состава и однородности полученного фосфата осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7600F. Исследование проводили с использованием детектора вторичных электронов. Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-MaxN 20. Погрешность при определении элементного состава образца составляла не более 2 ат. %.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54178$ Å, диапазон углов $2\theta = 10^\circ$ – 60°). Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для установления фазового состава образца в процессе получения после каждого этапа изотермического обжига и контроля однофазности полученного фосфата.

Температуропроводность керамики измеряли методом лазерной вспышки на установке LFA447 NanoFlash (NETZSCH) в температурном интервале 298–573 К с шагом в 50 К. При проведении измерений фронтальная поверхность образца (диаметром 12.7 и высотой ~2 мм) нагревается коротким лазерным импульсом. После поглощения энергии образцом в нем происходило выравнивание температуры. При этом с помощью ИК-детектора регистрировалось относительное изменение температуры на обратной стороне образца. Математический анализ этого изменения температуры со временем при адиабатических условиях позволил определить температуропроводность α :

$$\alpha = 0.1388l^2/\tau_{0.5}, \quad (1)$$

где l – толщина образца, мм; $\tau_{0.5}$ – время достижения 50%-ного значения от максимальной темпе-

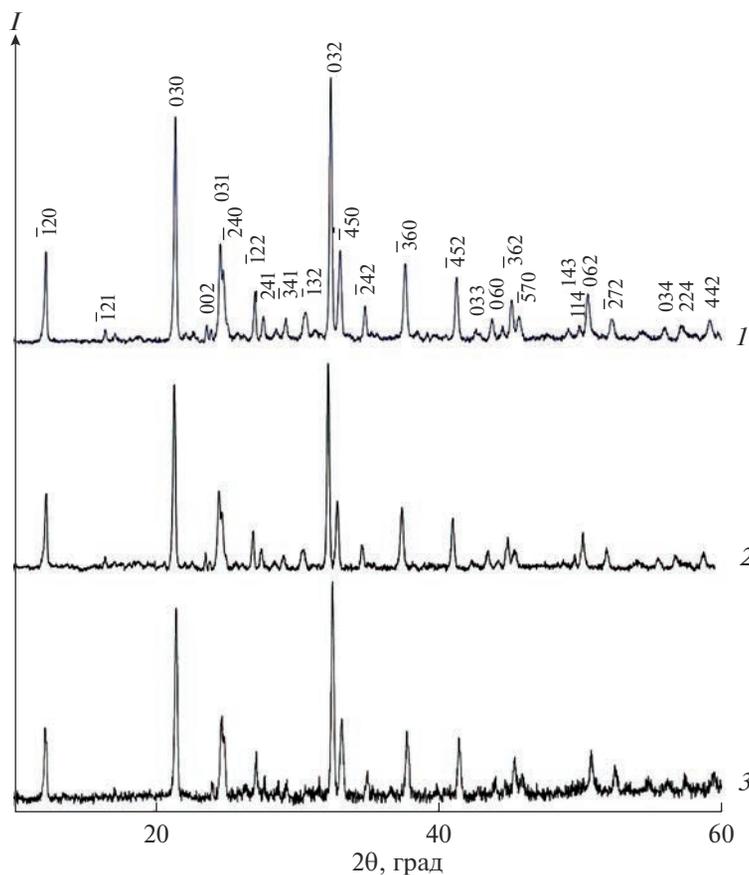


Рис. 2. Рентгенограммы фосфата $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, полученного упариванием водного раствора солей с последующей термообработкой (1), ГП (2), ИПС (3).

ратуры, с. Теплопроводность λ при заданной температуре рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \alpha \rho C_p, \quad (2)$$

где ρ — плотность керамики, C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении. Необходимые для расчета данные по теплоемкости фосфата $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ взяты из работы [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный фосфат $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ представлял собой поликристаллический порошок. Результаты растровой электронной микроскопии (рис. 1) и микронзондового анализа доказали гомогенность образца, представляющего собой легко разрушающиеся конгломераты размером от 1 до 10 мкм с химическим составом, соответствующим теоретическому в пределах погрешности метода.

Отжиг образца $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ при 1073 К привел к образованию однофазного продукта. С повышением температуры кристалличность фосфата возрастает и при 1173 К достигает своего максимального значения. По данным РФА (рис. 2,

образец 1), он кристаллизуется в структурном типе $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ с параметрами элементарной ячейки $a = 14.3115(4) \text{ \AA}$, $c = 7.4311(2) \text{ \AA}$, $V = 1318.12(8) \text{ \AA}^3$, что хорошо согласуется с данными [12, 13].

Консолидация порошков $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ с использованием ГП и ИПС обеспечила получение образцов в виде дисков с плотностью 95–98% от теоретической. Согласно данным порошковой рентгенографии (рис. 2, образцы 2 и 3) полученные образцы однофазны: их рентгенограммы аналогичны по положению и интенсивности рефлексов рентгенограмме образца 1 (рис. 2).

На рис. 3 представлена зависимость усадки от температуры для исследуемой керамики. Из диаграммы спекания видно, что температура начала усадки ИПС-керамики составляет 1020 К, а температура, соответствующая окончанию стадии активной усадки, — 1170 К.

Керамика изготовлена без предварительного таблетирования и подогрева, без использования спекающих добавок при минимальном времени формирования материала по сравнению с тради-

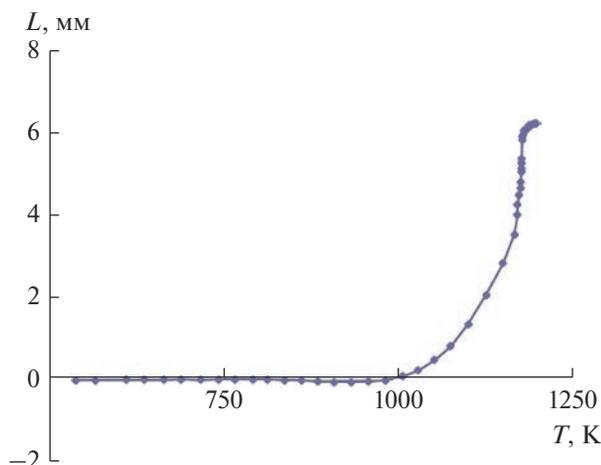


Рис. 3. Зависимость усадки от температуры спекания керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

ционным методом. В обычном методе получения последовательно прессуют керамические порошки и спекают их при требуемой температуре в течение нескольких часов для повышения плотности (до 60–90% от теоретической) и механической прочности изделия. Продолжительность операций одновременного компактирования и отжига при альтернативных методах получения высокоплотной керамики составила 100 мин при ГП и 20 мин при ИПС. Керамику с плотностью 98% использовали для измерения температуропроводности и изучения теплопроводности.

От теплопроводности керамики зависит скорость поступления тепла в материал и его выхода из материала, от удельной теплоемкости – скорость подъема температуры материала после поступления в него тепла. Эти зависимости могут быть объединены таким показателем, как температуропроводность. Температурная зависимость измеренной температуропроводности в совокупности с данными по удельной теплоемкости и плотности используется для расчета теплопроводности.

Температуропроводность (α) керамического образца $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ измерена методом лазерной вспышки в интервале температур 298–573 К (рис. 4). Температуропроводность фосфата висмута-железа незначительно возрастает с уменьшением температуры, что характерно для диэлектрических материалов и обусловлено возрастанием длины свободного пробега фононов [19].

С использованием величин температуропроводности для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ с помощью формулы (2) рассчитана зависимость теплопроводности (λ) от температуры (табл. 1). Температурная зависимость теплопроводности керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ представлена на рис. 5. Установлено, что керамика,

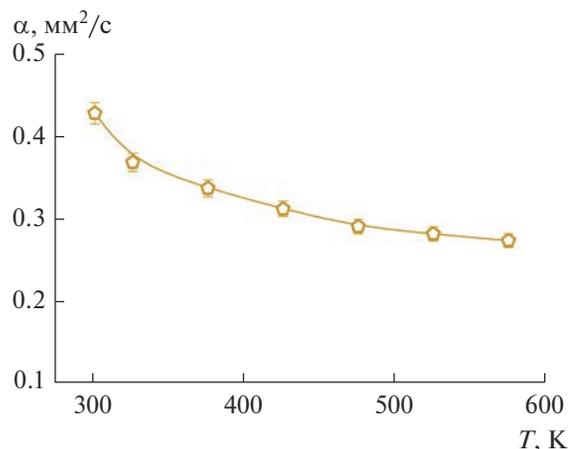


Рис. 4. Температурная зависимость температуропроводности $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

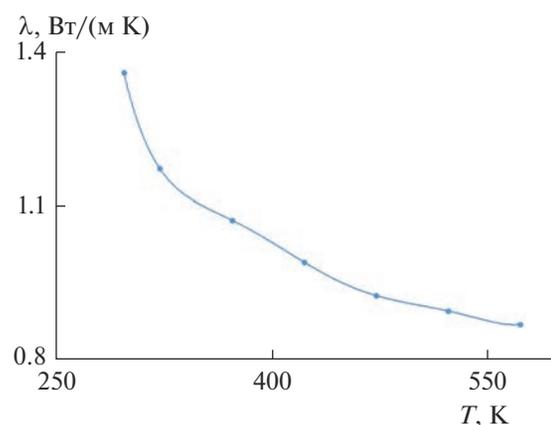


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности фосфата $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 1. Температуропроводность и теплопроводность образца $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$

T, K	α , mm^2/s	λ , $\text{W}/(\text{m K})$
298	0.43	1.36
323	0.37	1.17
373	0.34	1.08
423	0.31	0.99
473	0.29	0.93
523	0.28	0.90
573	0.27	0.87

полученная на основе порошков $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, обладает низкой теплопроводностью, которая монотонно уменьшается с 1.36 до 0.87 Вт/(м К) в интервале 298–573 К.

В целом, изученная фосфатная керамика по значениям температуропроводности и теплопроводности сопоставима с известными огнеупорами, такими как промышленный стабилизированный ZrO_2 ($\alpha = 0.57\text{--}0.54$ мм²/с, $\lambda = 1.64\text{--}1.74$ Вт/(м К) в интервале температур 298–573 К) [17, 20, 21], и представляет интерес с точки зрения создания защитных покрытий для теплоизоляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порошки $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ структурного типа $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ синтезированы упариванием раствора солей с последующей термообработкой. Консолидация порошков $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ при использовании ГП и ИПС обеспечила получение образцов в виде дисков с плотностью 95–98% от теоретической. Температура спекания составляла 1173 К, продолжительность операций компактирования и отжига – 100 мин ГП и 20 мин ИПС.

Величины коэффициентов температуропроводности (0.3–0.4 мм²/с, 298–573 К) и теплопроводности (0.9–1.4 Вт/(м К)) керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ позволяют характеризовать ее как теплоизолятор.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00044, <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петьков В.И., Дорохова Г.И., Орлова А.И. Архитектура фосфатов с каркасами состава $\{[\text{L}_2(\text{PO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 1. С. 76–81.
2. Singh B., Wang Z., Park S., Gautam G.S., Chotard J.N., Croguennec L., Carlier D., Cheetham A.K., Masquelier C., Canepa P. A Chemical Map of NaSiCON Electrode Materials for Sodium-ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 1. P. 281–292. <https://doi.org/10.1039/D0TA10688G>
3. Yang Z., Tang B., Xie Z., Zhou Z. NASICON-Type $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Solid-State Electrolytes for Sodium Batteries // ChemElectroChem. 2021. V. 8. № 6. P. 1035–1047. <https://doi.org/10.1002/celec.202001527>
4. Balaji D., Mandimath T.R., Chen J., Matsushita Y., Kumar S.P. Langbeinite Phosphates $\text{KPbM}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Cr, Fe): Synthesis, Structure, Thermal Expansion, and Magnetic Properties Investigation // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 18. P. 13245–13253. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01597>
5. Ding J., Zhu P., Li Z., Wang Z., Ai L., Zhao J., Yu F., Duan X., Jiang H. Synthesis, Electronic Structure and Upconversion Photoluminescence of Langbeinite-type $\text{K}_2\text{TiYb}(\text{PO}_4)_3$ Microcrystals // Optic. 2021. V. 244. P. 167549. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167549>
6. Петьков В.И., Лавренов Д.А. Способ синтеза фосфатов металлов в степени окисления III: Патент на изобретение № 2758257. Опубликовано: 27.10. 2021. Бюл. “Изобретения. Полезные модели” № 30.
7. Weil M. Single Crystal Growth of $\text{CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ via Solid-/Gas-Phase Reactions and Its Nasicon-Related Crystal Structure // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 11. P. 1058–1062. <https://doi.org/10.1002/crat.200710975>
8. Krivovichev S.V., Shcherbakova E.P., Nishanbaev T.P. The Crystal Structure of $\beta\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$, a Mineral Phase from Coal Dumps of the Chelyabinsk Coal Basin // Can. Mineral. 2010. V. 48. № 6. P. 1469–1475. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.5.1469>
9. Петьков В.И., Сомов Н.В., Лавренов Д.А., Суханов М.В., Фукина Д.Г. Синтез и структура двух представительных фосфатов, образованных катионами металлов в степени окисления III, аналогов $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 745–750. <https://doi.org/10.31857/S0023476120050173>
10. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182. № 6. С. 593–620.
11. Dikhtyar Y.Y., Deyneko D.V., Boldyrev K.N., Borovikova E.Y., Lipatiev A.S., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Luminescent Properties of Er^{3+} in Centrosymmetric and Acentric Phosphates $\text{Ca}_8\text{MEr}(\text{PO}_4)_7$ (M = Ca, Mg, Zn) and $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7\text{:Er}^{3+}$ // Mater. Res. Bull. 2021. V. 138. P. 111244. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111244>
12. Pet'kov V.I., Lavrenov D.A., Kulikova E.V., Smirnova N.N., Markin A.V. Structural Characteristics, Heat Capacity, and Thermal Expansion of $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 8. P. 3020–3027. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00074>
13. Петьков В.И., Лавренов Д.А., Ковальский А.М. Синтез и исследование теплового расширения нового семейства фосфатов – аналогов $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 861–865. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2108025X>
14. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие. СПб: С.-Петербург. гос. ун-т, 2013. 143 с.
15. Drebushchak V.A. Thermal Expansion of Solids: Review on Theories // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. № 2. P. 1097–1113. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09370-y>
16. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications // Handbook of Advanced Ceramics. N.Y.: Academic Press, 2013. P. 1149–1177. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5>

17. *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. P. 763–777.
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>
18. *Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С.* Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ti(C,N)}$ // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1128–1134.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15090031>
19. *Klemens P.G.* Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures // *Phys. Rev.* 1960. V. 119. № 2. P. 507–509.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.119.507>
20. *Шелудяк Ю.Е., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н.* Теплофизические свойства компонентов горючих систем. М.: Наука, 1992. 184 с.
21. *Шевченко В.Я., Баринов С.М.* Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.