

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05:546.02:544.016.2:54.052

СИНТЕЗ И ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ  
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТОРИЯ  
ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ТОПЛИВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

© 2020 г. О. О. Шичалин<sup>a, b, \*</sup>, К. Р. Фролов<sup>b</sup>, И. Ю. Буравлев<sup>a, b</sup>, И. Г. Тананаев<sup>b, c, d</sup>,  
В. В. Фаизова<sup>b</sup>, С. А. Азон<sup>a, b</sup>, Н. И. Андреева<sup>c</sup>, Е. К. Папынов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

<sup>b</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690090 Россия

<sup>c</sup>Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, пр-т Победы, 48, Озёрск, 456780 Россия

<sup>d</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: oleg\_shich@mail.ru

Поступила в редакцию 04.03.2020 г.

После доработки 20.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Диоксид тория представляет будущую перспективу для атомных реакторов четвертого поколения. В этой связи проблемы технологий выделения тория из облученного ядерного топлива, его перевод в топливное сырье и фабрикация топливных изделий требуемого качества нуждаются в эффективных решениях. В работе проведен синтез микрокристаллического мезопористого порошка ThO<sub>2</sub> через осаждение оксалатного комплекса из нитратного раствора и его консолидация по технологии искрового плазменного спекания (ИПС). Изучено влияние температуры ИПС в интервале 1000–1600°C на динамику усадки порошка ThO<sub>2</sub>, фазовый состав, микроструктуру и плотность керамических изделий таблеточного типа. Определены параметры микротвердости образцов по Виккерсу. Показано, что высокоскоростная ИПС-консолидация порошка при 1600°C и давлении 80 МПа позволяет получать ThO<sub>2</sub>-керамику с относительной плотностью 95.2%. При этом в качестве исходного сырья может быть использован микрокристаллический порошок с дисперсностью 3–4 мкм взамен менее доступного наноразмерного сырья. Показана целесообразность изучения ИПС для его возможной промышленной адаптации.

*Ключевые слова:* ядерное топливо, оксалат тория, оксид тория, искровое плазменное спекание

DOI: 10.31857/S0044457X20080140

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид тория (ThO<sub>2</sub>) является основой ядерного топливного цикла, реализуемого на изотопе Th-232 [1], который при захвате тепловых нейтронов образует делящийся нуклид U-233. Современная атомная энергетика уделяет особое внимание ториевому ядерному топливу и позиционирует его как альтернативу для замены U-235. Это связано с большей доступностью тория, его лучшими теплофизическими свойствами, высокой температурой плавления, повышенной теплопроводностью и низким коэффициентом теплового расширения. Относительно инертный ThO<sub>2</sub> имеет повышенную устойчивость к окислению и радиационному воздействию по сравнению с диоксидом урана (UO<sub>2</sub>) [2]. При выработке такого топлива образуется меньшее количество трансурановых элементов, что соответствует режиму нераспространения ядерного оружия при

использовании ThO<sub>2</sub> в традиционных легководных реакторах [3].

Перспективы использования ядерного ThO<sub>2</sub>-топлива экспериментально изучаются на реакторах китайского (HTR-10), канадского (CANDU), индийского (AHWR) производства, а также реакторах HTGR на гелиевом охлаждении [3–5]. Опыт показывает, что наряду с очевидными преимуществами такого топлива имеются и серьезные недостатки. В частности, проблема заключается в высоком гамма-излучении дочернего изотопа U-232, образующегося при распаде Th-232. Кроме того, на стадии переработки облученного ядерного топлива отмечается низкая способность ThO<sub>2</sub> к растворению в азотной кислоте, что является обязательной процедурой, в результате усложняются традиционные технологии его выделения из отходов и фабрикация порошков регенератов в топливное изделие требуемого качества.

В виду необходимости наработки  $\text{ThO}_2$  из нитратной системы как основного сырьевого компонента для топлива в промышленности ориентируются на различные технологические способы. В частности, активно развивается синтез дисперсного  $\text{ThO}_2$  переводом нитрата тория в оксалат тория  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осадительным синтезом с последующей кальцинацией осадка [6, 7]. Метод осаждения оксалата удобен в технологическом применении для переработки и разделения ядерных отходов [8] вследствие своей универсальности, так как позволяет формировать оксалаты с одним катионом, например  $\text{Th}(\text{IV})$  или  $\text{U}(\text{IV})$ , а также с двумя и более катионами, например  $\text{Th}(\text{IV}) + \text{U}(\text{IV})$  [6, 9]. Однако важным фактором остается выбор условий отжига оксалатных солей с целью получения чистого и пригодного для топливных изделий оксидного сырья, а также его последующего спекания. Сложность заключается в механизме превращения оксалата в оксид при термодеструкции. При низкой температуре происходит дегидратация, при более высокой температуре оксалатная группа разлагается на  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , карбонаты или оксокарбонаты металла в зависимости от газовой среды. В каждом отдельном случае присутствует вероятность содержания примесей в оксидном порошке, а также возможно изменение дисперсности и пористости его частиц, что сказывается на качестве конечного топлива и может усложнять технологический процесс его производства. В результате комплексного исследования в работе [7] описано влияние путей осаждения оксалата, его измельчения и гомогенизации (смешения), а также температуры прокаливания порошков  $\text{ThO}_2$  на основе оксалата, включая размер и пористость зерна, на эффективность спекания и качество топливных таблеток. В литературе отмечается значительное влияние негативных факторов на традиционные способы консолидации порошка, но применение нестандартных решений позволяет снизить их воздействие на режимы изготовления и качество изделий. В частности, известна современная технология искрового плазменного спекания (ИПС), перспективы которой уже доказаны для широкого ряда керамических систем в работах [10–15], в том числе и для  $\text{UO}_2$  [16–18]. Уникальные возможности ИПС для консолидации  $\text{ThO}_2$  рассмотрены только в нескольких работах [19–21], где было реализовано спекание коммерческих порошков  $\text{ThO}_2$  керамического сорта заданной чистоты и дисперсности, а также получены смешанные торий-урановые системы. Формирование керамики на основе порошка  $\text{ThO}_2$  с применением ИПС, синтезированного из оксалата  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , было изучено только в работе [22], где исследователи успешно реализовали спекание образцов с использованием порошков

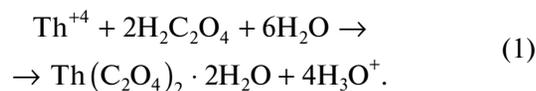
$\text{ThO}_2$  двух видов: синтезированного по методике [7] и коммерческого, после чего провели сравнение характеристик плотности конечных изделий. Несмотря на высокую значимость достигнутых результатов, обосновавших влияние размера зерна на эффективность спекания и конечные характеристики изделия, в указанном исследовании использовали только наноразмерные порошки  $\text{ThO}_2$  (13, 19 и 34 нм), синтез которых довольно сложный и дорогостоящий. При этом единственным варьируемым параметром процесса ИПС была скорость разогрева (50, 100 и 200 град/мин), температурный режим был неизменным (1600°C), и его выбор не обсуждался.

В связи с этим цель настоящей работы – синтез и последующее искровое плазменное спекание микрокристаллического порошка  $\text{ThO}_2$ , полученного из оксалатного комплекса, а также исследование состава, структуры и плотности топливных таблеток в зависимости от температуры спекания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез дисперсного  $\text{ThO}_2$**  проводили прямым осаждением  $\text{Th}(\text{IV})$  из азотнокислого раствора при добавлении 0.1–0.5 М раствора оксалата натрия. Образующийся осадок оксалата тория  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  центрифугировали (режимы) и отделяли от маточного раствора декантированием. Полученный осадок  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  прокаливали в муфельной печи Nabertherm GmbH (Германия) при 700°C в течение 5 ч на воздухе.

Химическая реакция осаждения оксалата тория:



**Синтез керамического  $\text{ThO}_2$** . Консолидацию синтезированного порошка  $\text{ThO}_2$  с получением керамического компакта таблеточного типа проводили искровым плазменным спеканием на установке LABOX-625 (Sinter Land Incorporation LTD, Япония) по следующей схеме. Навеску 0.5 г порошка  $\text{ThO}_2$  с фракцией 100–500 мкм помещали в графитовую пресс-форму (внешний диаметр 30 мм, внутренний диаметр 8 мм, высота 30 мм), подпрессовывали (давление 20.7 МПа), затем заготовку помещали в вакуумную камеру (давление 6 Па) и спекали. Для предотвращения припекаания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам и легкого извлечения полученного компаунда использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения теплопотерь при разогреве. Температура спекания составляла 1000, 1200, 1400 и 1600°C, скорость разогрева регулировалась стадиями: 300 град/мин в диапазоне

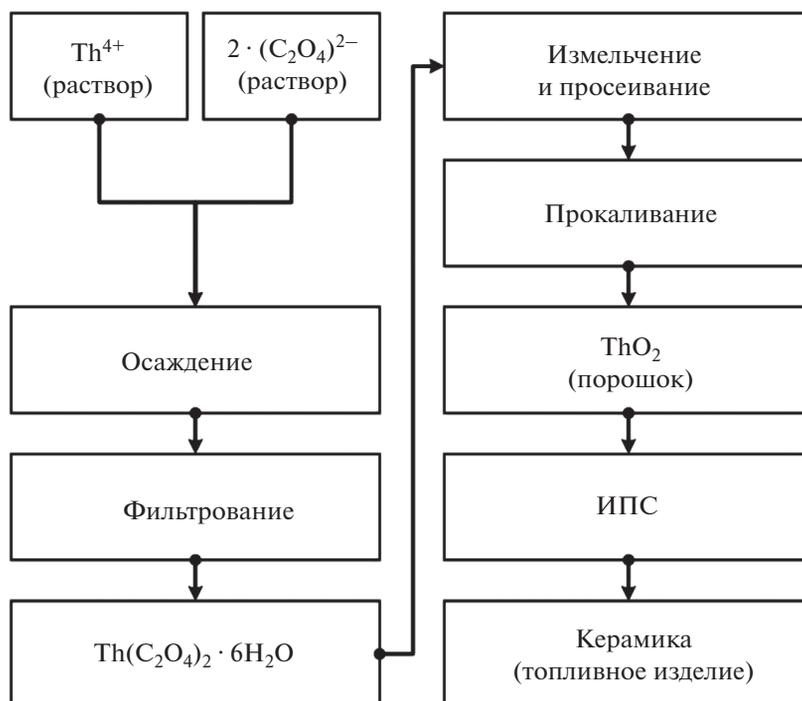


Рис. 1. Схема синтеза образцов дисперсного и керамического ThO<sub>2</sub>.

температур от 0 до 650°C и 100 град/мин от 650°C и выше. Образец выдерживали при максимальной температуре 5 мин, затем охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования было постоянным в течение всего процесса и составляло 75 МПа. Разогрев спекаемого материала осуществляли импульсным током в режиме On/Off с периодичностью подачи/пауз импульсов 12/2, т.е. длительность импульсов 39.6 мс и пауз между ними 6.6 мс.

Общая схема синтеза образцов представлена на рис. 1.

Гранулометрический состав порошка ThO<sub>2</sub> определяли методом лазерной дифракции на анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/Micro-Tec/XT Fritsch (Германия). Идентификацию кристаллических фаз в составе образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, λ<sub>средн</sub> = 1.5418 Å, диапазон углов съемки 10°–80°, шаг сканирования 0.02°, скорость регистрации спектров 5 град/мин) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия). База данных РФА Powder Diffraction File™ (Соогуа N Kabekodu, 2007). Удельную поверхность исходного порошка и керамических образцов определяли на анализаторе низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе Autosorb IQ фирмы Quantochrome (США), для расчета применяли модель

БЭТ и DFT. Изображения структуры исследуемых материалов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Carl Zeiss Ultra 55 (Германия) с катодом на полевой эмиссии при ускоряющем напряжении 1–5 кВ и токе пучка I ≈ 100 пА. Микротвердость по методу Виккерса (HV) измеряли при нагрузке HV0.5 с помощью микротвердомера HNV-G-FA-D Shimadzu (Япония). Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer™ OHAUS Corporation (США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным гранулометрического состава (рис. 2), метод прямого осаждения Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O с последующей кальцинацией осадка до ThO<sub>2</sub> обеспечивает получение порошка с дисперсностью частиц 0.1–10 мкм. Средний размер фракции составляет 3–4 мкм. РЭМ-изображения подтверждают установленную дисперсность и отражают слоистую структуру частиц (рис. 2).

По результатам структурного анализа, синтезированный порошок ThO<sub>2</sub> имеет мезопористую структуру, что отражено на изотерме сорбции–десорбции азота (рис. 3), средний размер пор составляет 3–6 нм (рис. 3, врезка). Величина удельной площади поверхности (S<sub>уд</sub>) достигает 17 м<sup>2</sup>/г.

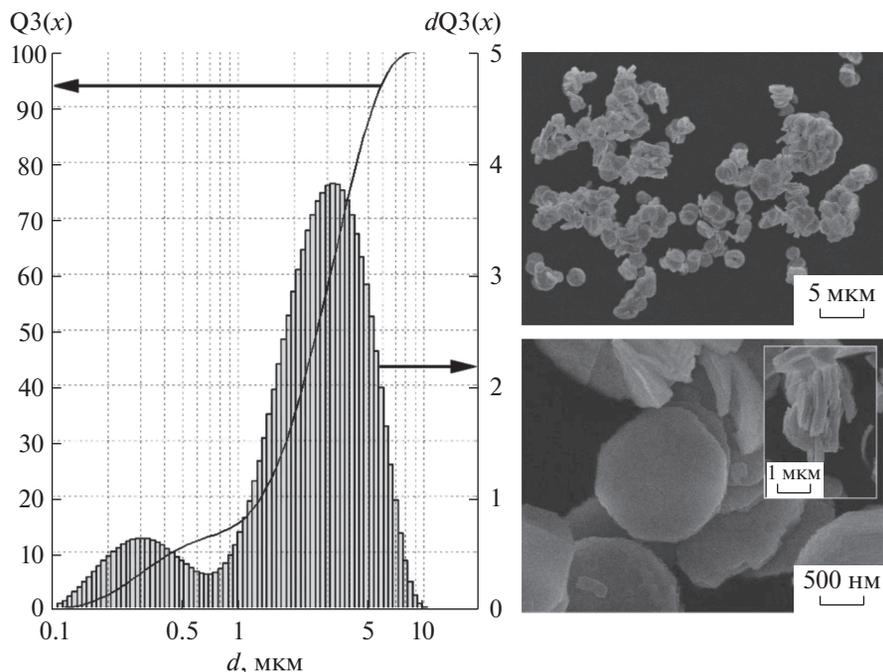


Рис. 2. Гранулометрический состав и РЭМ-изображения микрокристаллического порошка  $\text{ThO}_2$ .

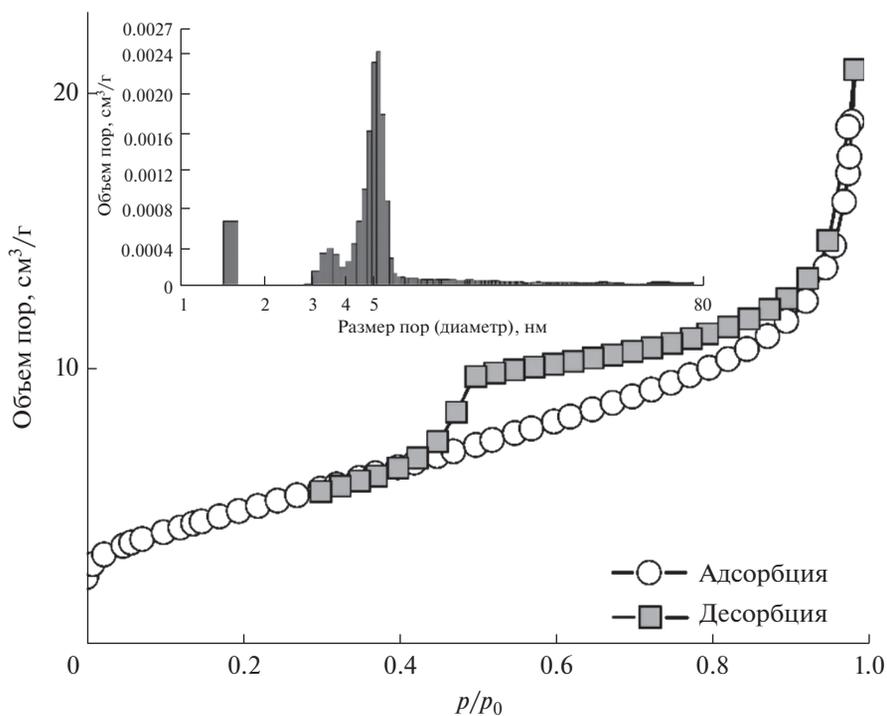
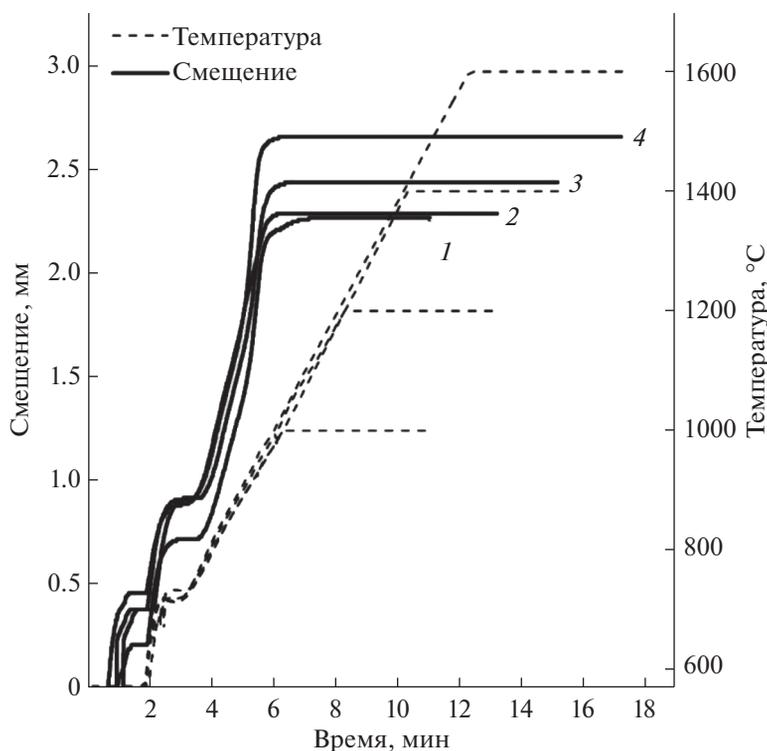


Рис. 3. Изотерма адсорбции–десорбции азота и гистограмма распределения диаметра пор (врезка) для микрокристаллического порошка  $\text{ThO}_2$ .

Динамика уплотнения порошка  $\text{ThO}_2$  описывается дилатометрическими зависимостями (рис. 4). На кривых отмечены три стадии усадки порошка. Две начальные стадии протекают в первые 3 мин

процесса при температурах разогрева до  $800\text{--}850^\circ\text{C}$ , что вызвано деструкцией, перегруппировкой и упаковкой частиц за счет механического пресования. Последняя стадия возникает на 3–6 мин



**Рис. 4.** Дилатометрические зависимости уплотнения (усадки) порошка ThO<sub>2</sub> в условиях ИПС при температуре: 1000 (1), 1200 (2), 1400 (3), 1600 °C (4).

цикла при разогреве свыше 900 °C, что обусловлено процессами пластической деформации, вязкого течения и зернограничной диффузии в твердой фазе при термическом воздействии. Величина усадки материала повышается с ростом температуры ИПС.

По данным РФА (рис. 5), фазовый состав образцов керамики ThO<sub>2</sub> отличается большей степенью кристалличности по сравнению с исходным порошком, что обусловлено активным ростом кристаллитов при спекании. В составе образцов отсутствуют посторонние примеси и не образуются дополнительные фазы.

Изменения микроструктуры образцов при различных температурных режимах ИПС отражены на металлографических и РЭМ-снимках поверхности продольных срезов керамики (рис. 6). Выявлено, что при низких температурах спекания

формируется керамика с большим количеством пор, сформированных упаковкой частиц и равномерно распределенных по всей исследуемой поверхности образцов. Повышение температуры приводит к активному росту частиц, увеличению спекаемой площади их контактов и, соответственно, к постепенному снижению общего количества пор.

Установлено, что величина плотности образцов ThO<sub>2</sub>-керамики повышается линейно с ростом температуры спекания (табл. 1). Наибольшее значение теоретической плотности (95.2%) достигается при температуре 1600 °C, что обусловлено снижением пористости образца за счет активного роста зерна (рис. 6) и наибольшей величиной усадки порошка при спекании (рис. 4).

Выявлено, что величина микротвердости (HV) образцов снижается с ростом температуры (табл. 1),

**Таблица 1.** Характеристики образцов ThO<sub>2</sub>-керамики, полученных ИПС

Образец	$t_{\text{синт}}$ , °C	$p_{\text{прес}}$ , МПа	$\rho_{\text{эксп}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн}}$ , %	$S_{\text{уд}}$ (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	HV
ThO <sub>2</sub> -1	1000	80	9.0793	90.8	0.4	598
ThO <sub>2</sub> -2	1200		9.0907	90.9	0.3	537
ThO <sub>2</sub> -3	1400		9.1003	91.0	0.1	418
ThO <sub>2</sub> -4	1600		9.5295	95.2	0.1	336

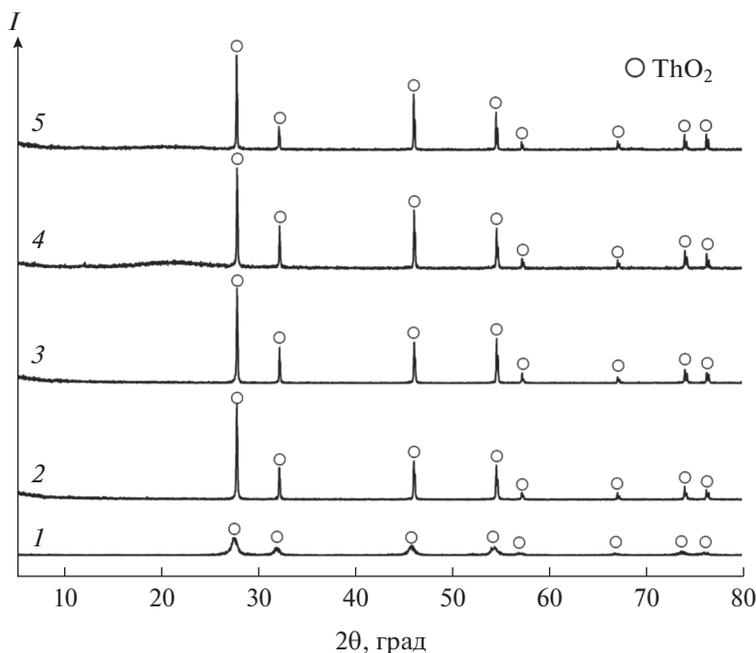


Рис. 5. Дифрактограммы образцов  $\text{ThO}_2$ : исходный порошок (1) и образцы керамики на его основе, полученные ИПС при 1000 (2), 1200 (3), 1400 (4), 1600°C (5).

это связано со значительной агломерацией мелких пор в крупные в объеме керамики в ходе роста зерна при спекании. Объемные дефекты в структуре керамики образуются при высокоскоростном нагреве в результате слияния линейных и поверхностных дефектов межзеренного пространства из-за неравномерности распределения тепла. Как следствие, из-за заданной порами структуры керамики  $\text{ThO}_2$  микропластической неустойчивости вдавливание индентора в образец облегчается (рис. 7). По отпечаткам индентора, представленным на рис. 7, отчетливо прослеживается разница в качестве поверхности образцов керамики. При увеличении нагрузки индентора при вдавливании в испытуемый образец с HV0.2 до HV2 отпечаток имеет структуру поверхности керамики с наиболее высоким значением микротвердости (598 HV).

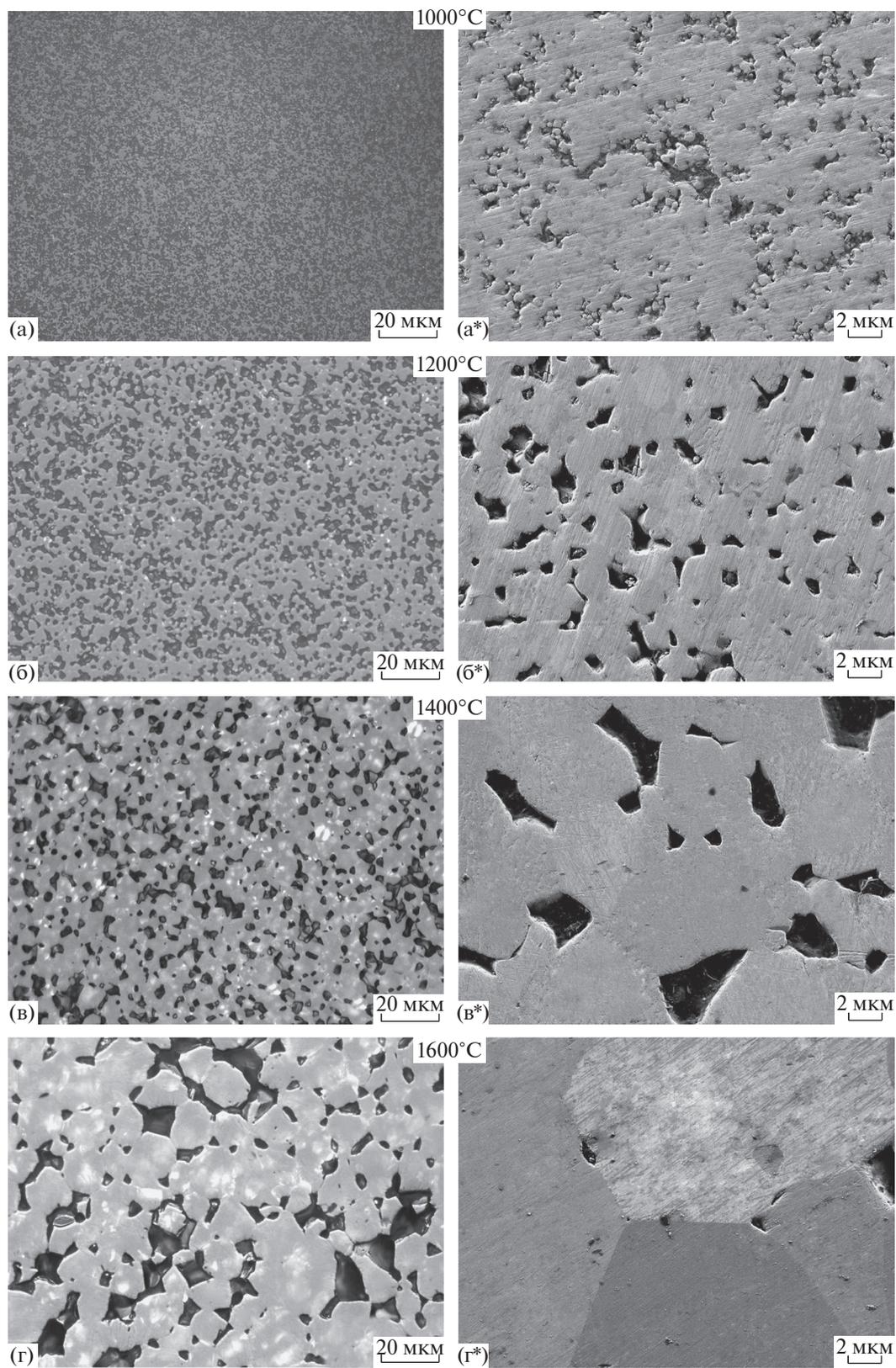
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализован и описан полный цикл процесса получения образцов топливных изделий на основе диоксида тория. Синтезирован микрокристаллический (средний размер зерна 3–4 мкм) мезопористый ( $S_{\text{уд}} = 17 \text{ м}^2/\text{г}$ ) порошок  $\text{ThO}_2$  путем прямого осаждения оксалатного комплекса металла из нитратного раствора с последующей его кальцинацией. Проведена высокоскоростная консолидация полученного порошка по технологии ИПС и получены образцы плотной  $\text{ThO}_2$ -керамики. По дилатометрическим зависимостям

исследовано влияние ИПС-разогрева в интервале 1000–1600°C на динамику спекания и установлено, что усадка порошка протекает в несколько стадий при разной температуре разогрева и вызвана механическим и термическим воздействием. Методами РФА, РЭМ и металлографии установлена стабильность фазового состава образцов керамики и выявлены их структурные изменения, связанные с ростом зерна и исключением пористости, при повышении температуры ИПС. Определено, что относительная плотность полученных образцов в пределах 95.2% достигается при 1600°C за 17 мин одного цикла спекания. Установлено, что микротвердость керамики снижается (598–336 HV) с ростом температуры из-за значительной агломерации мелких пор в крупные дефекты в межзеренном пространстве. Показано, что изготовление изделий топливного назначения эффективно реализуется по технологии ИПС при более привлекательных технологических режимах с использованием микрокристаллических порошков взамен менее доступного наноразмерного сырья.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.Ю. Майорова, Т.А. Кайдалову, А.Н. Федорца, Е.А. Гридасову, А.Е. Сухоряду, К.Ю. Дренину и руководство ИХ ДВО РАН за предоставление исходных материалов и необходимого оборудования для проведения данного исследования.



**Рис. 6.** Металлографические снимки (а–г) и РЭМ-изображения (а\*–г\*) поверхности срезов образцов керамики на основе ThO<sub>2</sub>, полученных ИПС при разной температуре.

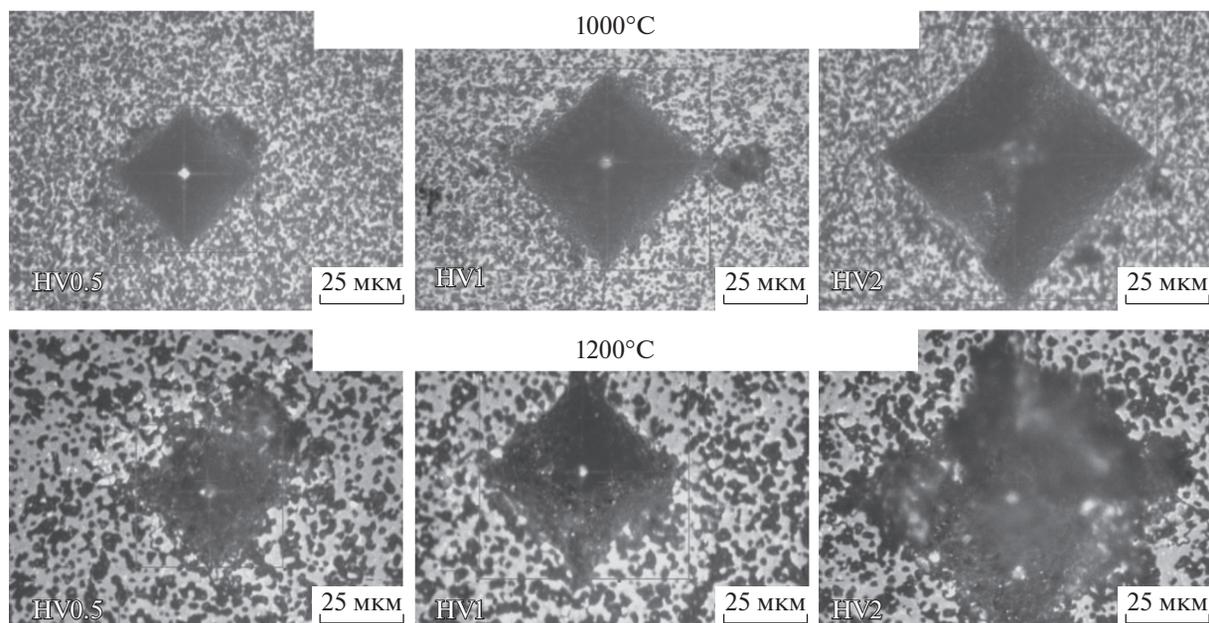


Рис. 7. Микрофотографии отпечатков индентора микротвердомера при нагрузках HV0.2, HV1, HV2 на поверхности исследуемых образцов ThO<sub>2</sub> керамики, полученных при различных температурах ИПС.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда целевого капитала ДВФУ, которое включало изготовление топливных изделий. Синтез и физико-химическое исследование топливного сырья и материалов было проведено в рамках проекта Российского научного фонда (грант № 17-73-20097).

В исследовании использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), а также междисциплинарного ЦКП в области нанотехнологий и новых функциональных материалов и ЦКП лаборатории механических испытаний и структурных исследований материалов (ДВФУ, Владивосток).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ault T., Krahn S., Croff A. // *Ann. Nucl. Energy*. 2017. V. 110. P. 726. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.06.026>
2. Humphrey U.E., Khandaker M.U. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 97. P. 259. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.019>
3. Schaffer M.B. // *Energy Policy*. 2013. V. 60. P. 4. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.04.062>
4. Anantharaman K., Shivakumar V., Saha D. // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 383. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.042>
5. Wojtaszek D., Colton A.V., Bromley B.P. et al. // *Ann. Nucl. Energy*. 2018. V. 111. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.09.004>
6. Tyrpekl V., Vigier J.F., Manara D. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 460. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.027>
7. Wangle T., Tyrpekl V., Cagno S. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 495. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.046>
8. Abraham F., Arab-Chapelet B., Rivenet M. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 266–267. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.036>
9. Clavier N., Hingant N., Rivenet M. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 1921. <https://doi.org/10.1021/ic902343r>
10. Simonenko N.P., Simonenko E.P. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 19879. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.249>
11. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 20345. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231>
12. Tokita M. // *Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications* / Ed. Somiya S. *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process.* Prop. Elsevier Inc., 2013. P. 1149. <https://doi.org/10.1016/B978-012654640-8/50007-9>
13. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 421. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040186>
14. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 263. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020138>

15. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Medkov M.A. et al.* // *Glas. Phys. Chem.* 2018. V. 44. P. 632.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659618060159>
16. *Ge L., Subhash G., Baney R.H. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 435 P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.010>
17. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Mironenko A.Y. et al.* // *Radiochemistry.* 2018. V. 60. P. 362.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362218040045>
18. *Chen Z., Subhash G., Tulenko J.S.* // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 454. P. 427.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.08.023>
19. *Malakkal L., Prasad A., Ransinghe J. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 527. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151811>
20. *Saoudi M., Staicu D., Mouris J. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 500. P. 381.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.014>
21. *Muta H., Murakami Y., Uno M. et al.* // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2013. V. 50. P. 181.  
<https://doi.org/10.1080/00223131.2013.757468>
22. *Tyrpekl V., Cologna M., Robba D., Somers J.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. P. 767.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.006>