

ХРОМИТ ЛАНТАНА–СТРОНЦИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ В ПЛАНАРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

*И.Ю. Андреева, С.А. Ведерникова, Т.В. Мохонь,
Г.В. Студеникин, Л.А. Пережогина*

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Хромит лантана–стронция (CrLS) относится к числу основных материалов, используемых в планарной конструкции ТОТЭ для изготовления элементов коммутации. Сепаратор из CrLS предназначен не только обеспечить токосъем с электродного покрытия, но и надежно разделить газовые потоки топлива и окислителя в условиях рабочих температур ТЭ.

Приведен обзор публикаций о способах синтеза хромитов РЗЭ, формования и спекания изделий из них.

Основные элементы планарного ТОТЭ — это электролит, анод, катод и сепаратор. Каждый элемент служит определенным целям и должен удовлетворять определенным требованиям.

В частности, сепаратор должен иметь собственную устойчивость (химическую, фазовую, морфологическую и размерную) в окислительной и в восстановительной (обедненной кислородом) средах, химическую совместимость с другими элементами и электропроводность. В то же время, он должен иметь сходный с другими элементами КЛТР во избежание образования трещин в процессе работы топливного устройства. Также желательны высокие прочность и технологичность.

Жесткие требования, предъявляемые к ТОТЭ, ограничивают круг используемых для этой цели оксидных материалов.

Хромит лантана особенно подходит с точки зрения высокой электрической проводимости в контакте с топливом и окислительной атмосферой, устойчивости в среде ТЭ и совместимости с другими компонентами элемента. В данной статье рассмотрены способы синтеза хромитов лантана, формирования образцов и режимов окончательного спекания.

1. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ХРОМИТА ЛАНТАНА

Стабилизация LaCrO_3 низковалентным ионом влияет на свойства материала во многих направлениях, включая изменение фазового состава, проводимости, кислородной стехиометрии и термического расширения. Температурное превращение структуры орторомбическая — ромбоэдрическая стабилизированного LaCrO_3 также зависит от стабилизатора [1]. Замещение ионом щелочноземельного элемента в LaCrO_3 может происходить как по позиции лантана, так и по позиции хрома [1—3].

Твердые растворы на основе хромита лантана типа $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M — щелочноземельный элемент) тугоплавки, химически стабильны в широких интервалах парциальных давлений кислорода, обладают электронной проводимостью порядка 10^{-3} — 10 См/см, относительно низкими КЛТР и поэтому перспективны в качестве электродных материалов [3—5].

Данные по основным свойствам стабилизированного и нестабилизированного хромита лантана приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические и электрические характеристики образцов соединений типа $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_3$

Материалы	Тип решетки	Параметры элементарных ячеек, Å	ρ^* , г/см ³	d^{**}	σ^{***} , См/см	КЛТР · 10 ⁶ , К ⁻¹
LaCrO_3	орторомбическая [3]	$a = 5,515$ $b = 5,479$ $c = 7,753$ [3] $a = 5,484$ $b = 5,508$ $c = 7,791$ [1]	6,67—6,77 [3]	—	0,271 [8]	9,2 (240 °C и более) [6] 9,0 [3]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$	ромбическая [5]	$a = 5,466$ $b = 5,469$ $c = 7,735$ [5]	6,42 [3]	—	3,0 (при 800 °C) [3]	—
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$	ромбоэдрическая			98 72	2,5; 27 [7]	11,1 [7]
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$	орторомбическая [7]	$a = 5,462$ $b = 5,471$ $c = 7,708$ [7]	6,5 [9]	97 98	$11 \pm 0,7$; $14,9 \pm 0,4$ [7]	10,15 [7] 9,7 [9]

* ρ — рентгеновская плотность;

** d — относительная плотность, % от теоретической плотности;

*** σ — удельная электропроводность при 1000 °C.

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Хромиты кристаллизуются в структуре искаженного перовскита и относятся к группе соединений, имеющих ромбическую решетку. Для хромита лантана наблюдается схема превращения фаз: орторомбическая — ромбоэдрическая — кубическая. Переход орторомбической структуры в ромбоэдрическую наблюдается при (260 ± 5) °C, а при (1650 ± 20) °C кристаллическая решетка хромита лантана становится кубической.

Влияние щелочноземельного элемента на структуру хромита происходит вследствие изменения эффективного размера иона в позиции La: уменьшение в случае ионов Mg^{2+} и увеличение при замещении на Ca^{2+} или Sr^{2+} . Замещение ионов La^{3+} на M^{3+} в $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ приводит к повышению симметрии решетки. Например, весь ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ в интервале $0 \leq x \leq 0,5$

кристаллизуется в структуру орторомбического перовскита, а в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Cr}_2\text{O}_3$ орторомбический перовскит существует только в пределах $0 \leq x \leq 0,1$ и при дальнейшем увеличении концентрации SrO ($0,10 \leq x \leq 0,25$) переходит в ромбоэдрический [3].

3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМИТОВ РЗЭ

Хромиты являются проводниками p -типа, процесс электропереноса осуществляется по механизму перескока электронов. В окислительной среде замещение низковалентным ионом либо лантана, либо хрома в LaCrO_3 приводит к взаимно компенсирующему переходу Cr^{3+} в Cr^{4+} , что способствует повышению электронной проводимости материала. При уменьшении концентрации кислорода частичная компенсация хотя и имеет место, но увеличения электронной проводимости не происходит. Для достижения высокой электрической проводимости LaCrO_3 стабилизируют бивалентными ионами. Наиболее часто в качестве стабилизаторов используются ионы щелочноземельных элементов — Sr, Ca, Mg, Co [1, 3—7]. При введении стронция в решетку хромита лантана может быть достигнута достаточно высокая электропроводность (табл. 1) [7].

В ТОТЭ хромит лантана подвергается воздействию двух сред: топлива — с одной стороны и кислорода — с другой, в результате чего образуется градиент проводимости через данный материал. Проводимость соединений хромита лантана в водороде ниже на три порядка, чем в воздухе. Однако общая проводимость стабилизированного хромита лантана все же достаточна для его использования в конструкции топливного устройства.

4. КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ХРОМИТА ЛАНТАНА

КЛТР материала сепаратора должен быть приблизительно равен КЛТР используемых в конструкции ТОТЭ других керамических материалов, т. е. $(9,5\text{—}10,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10].

Коэффициент линейного термического расширения LaCrO_3 в интервале температур 20—240 °С составляет $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Выше 240 °С (температура перехода орторомбической структуры в ромбоэдрическую) КЛТР LaCrO_3 составляет $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Коэффициент линейного термического расширения LaCrO_3 может быть изменен посредством частичной замены ионов одновалентного (иона лантана) или изовалентного (иона хрома) в структуре. Например, частичное замещение ионов La ионами Ca или Sr увеличивает коэффициент линейного термического расширения LaCrO_3 . Замещение ионов Cr ионом Mg не оказывает влияния на КЛТР, а ион Co заметно увеличивает коэффициент линейного термического расширения. В табл. 2 приведены значения КЛТР для стабилизированного и нестабилизированного LaCrO_3 при температурах выше 240 °С [6].

Таблица 2

Коэффициент термического расширения материалов на основе LaCrO_3

Материалы	КЛТР · 10 ⁻⁶ , К ⁻¹
LaCrO_3	9,5
$\text{LaCr}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$	9,5
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$	10,7
$\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{CrO}_3$	10,8
$\text{LaCr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	13,1
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	11,1

5. СПЕКАЕМОСТЬ

Во избежание перекрестной утечки топлива и газов, обогащенных кислородом, сепаратор в ТОТЭ должен быть газоплотным.

Низкое уплотнение LaCrO_3 в воздухе или другой окислительной атмосфере связывают с формированием тонкого слоя Cr_2O_3 (из газообразного CrO_3) в пространстве между частицами в течение первоначальной стадии спекания из-за высокой летучести оксидов хрома. Для того, чтобы спечь производные LaCrO_3 до плотности, близкой к теоретической, обычно используют температуры выше 1600 °С при низких парциальных давлениях кислорода.

Для снижения температуры спекания LaCrO_3 ниже 1600 °С в окислительных атмосферах используют:

- стабилизаторы;
- нестехиометрию состава;
- катализаторы спекаемости;
- высокоактивные порошки;
- технологические приемы ведения процесса спекания.

Стабилизаторы способны сокращать летучесть оксида хрома, образуя жидкую фазу в процессе спекания.

Нестехиометрия состава способствует улучшению спекаемости. Например, высокая плотность образцов достигается при спекании LaCrO_3 , стабилизированного Sr [4, 6, 7].

Введение второй фазы жидко-фазного спекания помогает значительно снизить точку плавления, поддерживая уплотнение LaCrO_3 в окислительной среде. Катализаторы спекания, такие, как оксиды с низкоплавкой эвтектикой LaF_3 , YF_3 и MgF_3 , вплоть до 8–10 масс. %, используются для уплотнения LaCrO_3 в воздухе при температурах ниже 1400 °С [3, 6, 9].

Высокоактивные порошки (порошки с большой удельной поверхностью) могут быть спечены до предельной плотности в атмосфере воздуха при температуре 1550 °С.

Технологические приемы, наравне с вышеуказанными, могут способствовать повышению уплотнения соединений на основе LaCrO_3 . Например, микроволновый процесс спекания хромита лантана является достаточно перспективным в снижении температуры спекания. Обжиг изделий между пластинами Sr_2O_3 повышает уплотнение материалов на основе LaCrO_3 [6]. Способ горячего прессования позволяет получить изделия с относительной плотностью, близкой к теоретической [9, 11].

6. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Изготовление керамических элементов электрохимических устройств включает ряд технологических процессов:

- синтез твердого компонента;
- приготовление порошка необходимого гранулометрического состава;
- формование заготовок керамических элементов из композиции;
- применение связующих;
- утильный отжиг связующего, высокотемпературный обжиг.

6.1. Синтез материалов на основе хромита лантана

Разработаны различные методы синтеза чистых и легированных различными добавками хромитов лантана. К ним относятся:

- твердофазный синтез из исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении [3, 12—15];
- получение хромитов разложением различных солей хрома и редкоземельного элемента [3, 12, 15];
- совместное осаждение гидроокисей из раствора с последующей их термообработкой [3, 16, 17].

6.2. Приготовление порошка необходимого гранулометрического состава

Каждый способ синтеза предполагает получение порошка с определенной дисперсностью. Порошки, синтезируемые способами химического осаждения из растворов, с размером частиц менее 1 мкм исключают операцию измельчения. Порошки, получаемые твердофазным синтезом, обязательно подвергают дополнительному измельчению частиц.

Тонкий помол порошков осуществляют главным образом в шаровых, планетарных и вибрационных мельницах. В них можно измельчать материалы сухим и мокрым способами.

Мокрый помол является более эффективным по сравнению с сухим, так как за одинаковое время при мокром помоле достигается большая дисперсность материала. Сухой помол, как правило, ограничивает предел измельчения материала [12, 17, 18].

6.3. Способы формования изделий

Традиционными способами формования заготовок керамических элементов из оксидных порошков являются полусухое и гидростатическое (изостатическое) прессование, шликерное и горячее литье [9, 10, 17, 19—23].

6.3.1. Полусухое прессование

Это наиболее простой способ формования плоских заготовок. Порошкообразную массу ровным слоем засыпают в стальные пресс-формы и прессуют под давлением 100—200 МПа. Недостаток метода — невозможность получения изделий сложных форм и размеров [9, 17, 21, 22].

6.3.2. Гидростатическое прессование

В данном методе порошкообразную массу засыпают в резиновую или пластмассовую форму. Форму помещают в цилиндр с жидкостью, массу виброуплотняют и вакуумируют. Затем в жидкости создают давление 25—700 МПа. Благодаря всестороннему обжатию, достигается равномерная плотность и изотропная структура изделия. Методом гидростатического прессования можно получить изделия довольно сложной конфигурации с толщиной стенки несколько десятых долей миллиметра [9, 17, 23].

6.3.2. Горячее прессование

Горячее прессование — это спекание под давлением. Прессование при высокой температуре имеет ограниченное распространение и применяют его для получения изделий с высокой плотностью из тех материалов, которые при обычном спекании (без давления) не образуют плотного тела. Достоинством данного вида прессования является возможность проведения процесса при температурах более низких, чем температура спекания в свободном, ненагруженном состоянии. Описываемый метод ограничивает возможности изготовления изделий разнообразной формы. Можно лишь прессовать изделия простейшей формы, которая впоследствии может быть изменена путем механической обработки. Для горячего прессования используют специальные установки. Основные теоретические и технологические вопросы, определяющие эффективность процессов прессования порошкообразных масс, описаны рядом авторов [10, 17, 21, 24, 25].

6.3.3. Шликерное литье

Существует несколько видов шликерного литья.

1. Литье из водных суспензий в пористые формы

Применяются следующие способы: литье изделий наливным способом, литье полых изделий сливным способом и литье полых изделий стержневым способом [17, 19]. Преимущества сводятся к возможности получения изделий сложных форм; мало- и крупногабаритных; полых, сложной формы с равномерной толщиной стенок; с равномерной плотностью по объему.

Литье из водных суспензий имеет недостатки: длительность процесса литья и сушки заготовок, потребность в больших рабочих площадях, многочисленном парке форм, в мощном сушильном хозяйстве.

2. Электрофоретический метод формования

Метод позволяет значительно сократить длительность процесса набора массы по сравнению со шликерным литьем в пористые формы. Этот метод формования осуществляют на специальной установке. Формование происходит путем постепенного наращивания слоя из частиц шликера, которые под влиянием электрического поля перемещаются к противоположно заряженному электроду–форме и осаждаются на ней. Данным способом получают изделия сложной формы, но конфигурация их ограничена возможностями электропереноса. В остальном он имеет все преимущества шликерного литья [19, 20].

3. Литье под давлением пластифицированных горячих шликеров

Данный вид литья отличается по механизму формования. Термопластичный шликер состоит из твердой фазы и термопластичной связки. Сущность литья из термопластичных шликеров заключается в разогреве шликера до температуры, при которой он становится текучим, придании ему конфигурации с помощью формообразователя (металлической формы), последующем охлаждении до застывания и отделении от формообразователя.

При горячем литье отливка сохраняет состав шликера и не имеет пор, как это имеет место при других методах шликерного литья. Данный способ достаточно отработан и обеспечивает высокую производительность при хорошем качестве литья [20]. Благодаря тому, что охлаждение идет под давлением, могут быть обеспечены компенсация объемных изменений и образование однородной структуры полуфабриката.

4. Протяжка пластифицированных масс (непрерывное литье)

Процесс заключается в выдавливании жидкого шликера через охлаждаемую фильеру, в которой происходит его кристаллизация и оформление в заготовку заданного сечения. Непрерывное литье применяют для получения "бесконечных" профилей (стержней, полос и т. п.). Способ очень производителен при литье тонкостенных профилей и малопроизводителен при литье заготовок с толстыми стенками [10, 17, 19, 20].

В настоящее время применяются и продолжают разрабатываться следующие способы.

6.3.5. Литье тонких пленок

Согласно этому способу применяется формование литьем из шликера; добавив в сырые материалы растворителя, связки и т. д., смешанный и подготовленный шликер (slip) льется на непрерывно движущуюся ленту, ракельным ножом регулируется толщина пленки. Сформированная пленка разрезается. Высушенная пленка обладает гибкостью и ее, отделив от ленты, можно сматывать.

Способом литья тонких пленок легко получить сырую пленку толщиной 0,3—1,0 мм. Обращение с пленкой, ее резка, выполнение отверстий и другая обработка не вызывают больших затруднений.

6.3.6. Способ формования вальцеванием

Это — формование прокаткой, когда масса, полученная смешиванием сырых керамических порошковых материалов и термопластичных связок, прокатывается в тонкий лист. В исходный материал вводятся термопластичные смолы — связки. После этого проводится смешивание. Лента подготовленной смеси материалов проходит в зазоре между горячими валками и прокатывается. Во время прокатки лента нагревается, что значительно влияет на повышение пластичности термопластичного листа. Для эффективного уменьшения толщины керамической ленты между валками требуется давление в несколько сотен мегапаскалей. Для того, чтобы керамическая лента не слипалась, она сматывается вместе с бумажной лентой [6, 9].

6.4. Связующие, применяемые для различных методов формования

Подбор связующего осуществляется в зависимости от способа получения керамики. При методах полусухого и гидростатического прессования заготовки формируются в результате добавления в порошкообразную массу небольших (3 масс. %) количеств поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВ добавляются в порошок для увеличения его плотности при прессовании за счет снижения трения между частицами, а также придания необходимой механической прочности заготовке.

Для улучшения прессовочных свойств порошков, повышения прочности отпрессованных изделий порошки смешиваются с органическими веществами (пластификаторами). Ими являются растворы поливинилового спирта (ПВС) и декстрина, парафин, воск, различные смолы и другие органические соединения [17].

Технологические связки, разработанные для приготовления литейных систем, представляют собой составы, состоящие из основы (термопластичного вещества) и добавки ПАВ.

Выбор состава связки производится исходя из основных требований, предъявляемых к свойствам литейных систем [9, 17, 19, 20, 25].

Для литья тонкой керамической ленты используется связующее малой вязкости на основе растворов полимеров в воде или органических растворителях. Для экструзии необходимы средневязкие связующие, для полусухого прессования — особомаловязкие, для инъекционного формования помимо малой вязкости шликер должен обладать способностью к формоудержанию [26].

Наиболее часто встречаются в литературе сведения об использовании в качестве водорастворимого связующего ПВС. Наличие большого количества гидроксильных групп в полимерной цепи ПВС обеспечивает, с одной стороны, высокую связывающую способность, придавая заготовкам прочность, с другой стороны, определяет антиадгезионные свойства композиции по отношению к литейным формам. Кроме того, за счет большого процентного содержания кислорода (40 %) в молекуле полностью замещенного ПВС имеется внутренний резерв для саморазложения без окислительной среды, что приводит к практически полному отсутствию золы [17, 27—31].

Для водорастворимых полимеров применяются совместимые с ними пластификаторы, такие как глицерин и этиленгликоль, взаимодействующие с молекулами полимера, и несовместимые пластификаторы — мягчители (минеральные и растительные масла, высшие жирные кислоты и их эфиры и т. д.) [32]. Наличие нерастворимых в воде пластификаторов предполагает присутствие ПАВ в связующем [33].

При производстве керамики могут быть использованы временные связки на основе растворов полимеров в органических растворителях. В качестве полимерной основы этих связок применяются эфиры целлюлозы, поливинилацеталь, полиакрилаты, полистирол и др. [34—37]. В процессе приготовления шликера часть растворителей теряется при вакуумировании, что изменяет вязкость композиции и негативно влияет на технологические параметры формования изделий. Это, наряду с токсичностью и пожароопасностью растворителей, является недостатком таких связующих.

В литературе встречаются сведения об использовании в качестве связок полимеризующихся растворителей и диспергаторов. Например, полимеризующийся растворитель — бутилметакрилат с добавлением пластификатора, инициатора, ускорителя, диспергатора и сшивающего агента [38]. Использование полимеризующегося растворителя позволяет исключить операцию его испарения и обойтись без связующего, поскольку его функции берет на себя образующийся полимер. Это дает возможность уменьшить вязкость шликера и увеличить содержание керамического порошка.

В качестве термопластичных связующих в композициях, не содержащих растворителей, применяются малоразветвленные насыщенные углеводороды — парафин и церезин. Преимущество использования парафинов и восков в качестве связующего по сравнению со смолами заключается в том, что позволяет снизить число дефектов в заготовках [39]. Парафины при плавлении имеют меньшую вязкость и обладают высокой подвижностью, вследствие чего газообразование происходит на поверхности. Отличительная особенность парафина и церезина заключается в их повышенной стойкости к термоокислительной деструкции, что обусловлено отсутствием каких-либо функциональных групп и отражается на чистоте изделий после обжига. Однако неполярность и химическая инертность парафина влияет на смачиваемость им минеральных наполнителей и затрудняет тонкое распределение связки между частицами керамического порошка. Главным недостатком термопластичных связок, в том числе парафин–церезиновых, является проблема сохранения формы изделия с момента распределения связки до ее удаления и начала спекания керамической массы.

Для устранения этих недостатков к термопластичным связкам добавляются ПАВ, карбоновые кислоты, их эфиры с жирными спиртами. Эффективное использование в качестве ПАВ пальметиновой кислоты и пчелиного воска в связующих, содержащих до 70 % парафина [27].

Поливинилбутираль (ПВБ) является производным ПВС. Он обладает всеми достоинствами этого полимера, но, в отличие от ПВС, имеет повышенные адгезионные свойства и даже в небольших количествах (1—2 %) способен связывать

керамические частицы в единую, обладающую достаточной механической прочностью и эластичностью массу.

Наличие в ПВБ некоторого количества незамещенных гидроксильных групп приводит к повышению растворимости его в воде и в спиртах. На его основе получают спиртовые шликеры для изготовления оксидной керамики [40—42]. Причем введение незначительного количества ПВБ с низкой молекулярной массой значительно уменьшает вязкость шликера [40].

Полярные полимеры, в том числе и ПВБ, обладают повышенной прочностью, обусловленной межмолекулярным взаимодействием полимерных цепей. Увеличение межмолекулярного взаимодействия приводит к снижению проницаемости, образованию плотной полимерной структуры. В то же время такие полимеры довольно хрупкие, и для снижения хрупкости в состав связующих вводят пластификаторы. Обычными пластификаторами для виниловых полимеров являются эфиры, кипящие при температуре выше 200 °С: дибутилфталат, диоктилфталат и др. Проникая между звеньями полимера, пластификатор раздвигает звенья соседних молекул и облегчает процесс передвижения молекул полимера относительно друг друга [17, 19, 20, 27, 40, 42]. Применение пластифицированного ПВБ в качестве связующего для изготовления керамики оправдано еще и его термопластичными свойствами — способностью переходить в эластичное состояние при температуре 50—80 °С, что дает возможность оформлять керамическую массу прокаткой на вальцах и прессованием в тонкие пластины.

6.5. Термическая обработка

Завершающей стадией всех традиционных методов формования керамических изделий является высокотемпературный обжиг. В большинстве случаев отформованные изделия имеют в своем составе порошок и связующее. Исходя из этого, спекание осуществляют после предварительного удаления связующего. Таким образом, весь процесс спекания состоит из двух этапов: удаления технологической связки (утильный отжиг) и собственно спекания.

Первый этап протекает при температурах плавления и выгорания технологической связки и заканчивается при температурах начала спекания частиц порошка.

Второй этап протекает от температур начала спекания до температур, обеспечивающих завершение процесса спекания частиц порошка, находящихся в полуфабрикате, в плотный монолитный материал [20].

6.5.1. Удаление технологической связки

Основной задачей этого этапа является подготовка полуфабриката (отливки) к спеканию. При этом конфигурация полуфабриката должна сохраняться без изменений.

Для предотвращения деформации полуфабриката при нагревании необходимо обеспечить такие условия удаления связки, при которых обеспечивается сохранение его конфигурации при нагревании выше температуры плавления связующего.

Удаление связки из литого полуфабриката может производиться несколькими способами. Наиболее часто используются следующие:

- 1) полуфабрикат помещается в тонкодисперсный минеральный порошок, являющийся адсорбентом [43—47];
- 2) способ осуществляется путем использования литейных систем, обладающих вязкостью и предельным напряжением сдвига, обеспечивающими отсутствие деформации полуфабриката при нагревании до температуры начала удаления связки в жидком состоянии. Адсорбентом при этом способе является пористая огнеупорная подставка или слой тонкодисперсного порошка, насыпанного на огнеупорную подставку, на которую устанавливается полуфабрикат [48—52].

При осуществлении любого из перечисленных способов удаления связки полуфабрикат подвергается нагреву. Таким образом, явления, протекающие в течение этого процесса, будут для всех трех способов аналогичными [20].

При нагревании и охлаждении заготовки имеют место изменения: расширение системы в твердом состоянии; переход связки из твердого состояния в жидкое; расширение в жидком состоянии; расширение при переходе из жидкого состояния в газообразное. В результате чрезмерно большая скорость разогрева полуфабриката приводит к образованию дефектов вплоть до разрушения образца. Поэтому при температурах переходов из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное состояние необходимо обеспечивать медленный подъем температур или выдержку для равномерного прогрева всего изделия [20].

6.5.2. Высокотемпературный обжиг

В процессе обжига происходит спекание заготовки, т. е. увеличение ее плотности и уменьшение пористости, сопровождающиеся уменьшением ее геометрических размеров (усадкой). Основными факторами, влияющими на спекание, являются температура и время. Первый в большей степени определяет активацию процесса спекания, второй — полноту прохождения всех стадий.

Для производства большинства видов современной технической керамики характерно применение или синтез кристаллических фаз и соответственно твердофазные виды спекания. Существуют следующие способы спекания:

- обжиг с приложением давления (способ горячего прессования, п. 6.3);
- спекание при обычном давлении.

Выбирая режим нагрева при спекании, учитываются такие параметры, как скорость повышения температуры, максимальная температура, выдержка и продолжительность снижения температуры [9]. Спекание традиционных керамик осуществляется путем нагревания полуфабриката до соответствующей температуры, составляющей примерно 0,8 от температуры плавления данного соединения [20].

Допустимую скорость нагрева и длительность выдержки при максимальной температуре обжига можно определить [11]. Максимальная температура спекания определяется следующими факторами: вид, химический состав, чистота материала, введенные добавки, крупность частиц, плотность отформованного полуфабриката и т. д.

Для оценки степени спекания керамики в качестве параметров состояния принимаются определяющие эксплуатационные свойства, чаще всего прочность, плотность и пористость, которые зачастую связаны между собой и с другими необходимыми свойствами. Например, изделие считается спекшимся, когда в процессе обжига достигнута определенная минимальная величина их водопоглощения и открытой пористости (для технической керамики — 0,01—0,05 %).

Для получения равноплотных изделий и снижения необходимой температуры спекания порошки "активируют". К способам "активации" относятся: тонкий помол порошка (п. 6.2), введение стабилизаторов (п. 2). Например, температура спекания образцов из стабилизированного хромита лантана может быть снижена с 1920 К до 1470 К [1, 4, 7, 53].

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что в процессе синтеза получают порошки определенной дисперсности: крупнодисперсные (твердофазный синтез), мелкодисперсные (химическое осаждение из растворов, разложение солей).

Для получения изделий в виде пластин приемлемы следующие способы: шликерное литье на подложку, вальцевание (прокатка) в ленту, прессование.

В качестве связующих применяются различные органические соединения. Наиболее часто встречаются в литературе описания связующих на основе поливинилового спирта, производных ПВХ, парафина и полистирола.

При наличии в заготовке связующего процесс высокотемпературного обжига разделяется на 2 стадии: отжиг связующего (утильный) и собственно спекание.

Процесс утильного отжига зависит от природы связующего. Процесс спекания зависит от дисперсности порошка CrLS и наличия в нем легирующих добавок (Sr, Ca, Mg, Co).

Исходя из этого, температура спекания может быть снижена до 1470 К. Оптимальное время выдержки при температуре спекания подбирается экспериментально.

ССЫЛКИ

1. Толочко С.П., Кононюк И.Ф., Люцко В.А., Зонов Ю.Г. Фазовые переходы в твердых растворах на основе хромита лантана // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1987. — Т. 23, № 9. — С. 1520—1524.
2. Павликов В.Н., Лопато Л.М., Тресвятский С.Г. Фазовые превращения некоторых хромитов редкоземельных элементов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1966. — Т. 2, № 4. — С. 679.
3. Пальгугев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств / Под ред. А.Д. Нейумина— М.: Наука, 1990. — 197 с.
4. Толочко С.П., Кононюк И.Ф. Получение и электрические свойства твердых растворов $La_{1-x}Ca_xCr_yCo_{1-y}O_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$; $0 < y \leq 1$) // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1986. — Т. 22, № 10. — С. 1696—1700.

5. Толочко С.П., Кононюк И.Ф., Ивашкевич Л.С. Получение и свойства твердых растворов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 1$) // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1987. — Т. 23, № 11. — С. 1892—1896.
6. Nguyen Q. Minh. Ceramic Fuel Cells // J. Am. Ceram. Soc. 76/3/, 1993.
7. Zhine Li, Hans Peter Buchkremer, Detlere Storveret al. / European Solid Oxide Fuel Cell Forum. 3—7 oct. 1994. — P. 598—609.
8. Минаев И.М., Тетерин Г.А., Зинченко В.Ф., Козлов В.Д. Электрофизические и термоэлектрические характеристики хромитов лантаноидов в высокотемпературной области // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1991. — Т. 27, № 6. — С. 1286—1289.
9. Карклит А.К. Тонкая техническая керамика. — М.: Металлургия, 1986. — 280 с.
10. Карпачев С.В. Высокотемпературный электролиз газов. — М.: Наука, 1988. — 232 с.
11. Крупа А.А., Городов В.С. Химическая технология керамических материалов. — Киев: Высшая школа, 1990. — 400 с.
12. Портной Н.И., Тимофеева Н.И. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1965. — Т. 1, № 9. — С. 1593—1597.
13. Швайко–Швайковский В.Е., Попов В.П., Гордон В.Г. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1979. — Т. 15, № 8. — С. 1441—1444.
14. Спицын В.И., Титов В.А., Колесникова А.К. и др. // ДАН. — 1981. — Т. 258, № 6. — С. 1377—1382.
15. Масленникова Г.Н., Мамаладзе Р.А., Мидзута С., Коулото К. Керамические материалы / Под ред. Г.Н. Масленниковой. — М.: Стройиздат, 1991. — 318 с.
16. Вассерман И.М. Химическое охлаждение из растворов. — Л.: Химия, 1980. — 207 с.
17. Балкевич В.Л. Техническая керамика. — М., 1968. — 200 с.
18. Мацера В.Е., Пугин В.С., Добровольский А.Г. и др. Измельчение порошков в планетарной центробежной мельнице // Порошковая металлургия. — 1973. — № 6. — С. 11.
19. Добровольский А.Г. Шликерное литье. — М.: Металлургия, 1977. — 240 с.
20. Грибовский П.О. Горячее литье керамических изделий. — М.–Л.: Гонэнергоиздат, 1961. — 400 с.
21. Попильский Р.Я., Кондрашов Ф.В. Прессование керамических порошков. — М.: Металлургия, 1968. — 272 с.
22. Гогаев К.А., Штакун В.А., Бондарь В.Г. Пресс–форма для прессования изделий из порошков // Порошковая металлургия. — 1992. — № 10. — С. 70.
23. Чумаков Н.П., Талалаева Н.Н. Пресс–форма для гидростатического прессования изделий из порошка // Порошковая металлургия. — 1994. — № 11—12. — С. 98.
24. Керамика // Сборник трудов I и II конференций британского и голландского керамических обществ / Пер. А.А. Шайера и А.С. Власова. — М.: Металлургия, 1967. — 228 с.
25. Грибовский П.О. Керамические твердые схемы. — М: Энергия, 1971. — 448 с.
26. Сидоров Ю.И. Временные органические связи в производстве керамических изделий // Стекло и керамика, 1989. — № 3. — С. 20.

27. Захаров М.А., Титов В.А. и др. Некоторые физико–химические свойства хромита лантана в зависимости от способов его получения // *Высокотемпературная химия силикатов и оксидов.* — Л.: Наука, 1988. — С. 383—384.
28. А.с. 1308583 СССР, МКИ С 03 С 8116. Шликер для изготовления керамических пленок / И.Ф. Дзалб, А.П. Роман, Х.К. Годе и др. Риж. политехн. ин–т, ПО Латвияс керамика. — № 4023936/29–33; Опубл. в Б.И. — 1987. — № 17.
29. А.с. 1147705 СССР, МКИ С04В35/10. Шликер для керамических пленок / В.А. Безлепкин, В.С. Виноградов и др. — № 3559011/29–33; Опубл. в Б.И. — 1985, № 12.
30. А.с. 40722 НРБ, МКИ⁴ С04В35/10. Шликер для керамической ленты / Иванов Д.С., Хаджиева М.Ц. и др. Ин–т по металлокерамике. — № 723340; Опубл. 27.02.87.
31. Орлова И.Г. Закономерности горячего прессования огнеупорных окислов. Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров // *Сборник научных трудов, выпуск 9 (LVI).* — М.: Металлургия, 1968.
32. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. — М., 1960. — Т. 2
33. Мискарли А.К., Землянская В.Я. и др. Влияние ПАВ на структурно–механические свойства керамических масс // *Стекло и керамика.* — 1979. — № 10. — С. 16—18.
34. Инжекционное формование керамики. — *РЖ Химия.* — 1989. — № 5. — 5М32. Яп.
35. Заявка 4136615 ФРГ, МКИ⁵ С04В35/00. Henkel KGaA., Связующее для керамических и (или) металлических порошков для литья под давлением. Pulverund/oder Metallspritzgubblindemit tel Seldel R., Kinzelmann H.G. Schaax M; № 4136615.8; Опубл. в Б.И. 13.05.93.
36. Скворцова Т.А., Качан Н.П., Попов В.В., Ерпова Я.Н. Изучение карбоксилсодержащих латексов в качестве связующих керамических шликеров / *Тезисы докладов 8–ой Всесоюзной научно–технологической конференции "Синтетические латексы, применение и модификации", Воронеж, 17–21 июня.* // *РЖ Химия, 1992.* — № 3 (3Н97).
37. Kanaka Voshimitsu, Saitou Katsuoshi, Kaneko Vasunari Kasahara Nozio. Инжекционное формование керамики с использованием полиэтиленгликоля // *РЖ Химия.* — 1992. — 18М73.
38. Возможность использования полимеризующихся растворителей и диспергаторов для отливки керамической ленты // *РЖ Химия.* — 1988. — 10М40.
39. Термопластичное связующее // *РЖ Химия.* — 1989. — 6М27.
40. Шликерное литье и спекание корундовых подложек, используемых в электронной промышленности // *РЖ Химия.* — 1990. — 23М125.
41. Получение керамики из оксида Mg/Mn // *РЖ Химия.* — 1990. — 23М92П.
42. Свойства синтетических эмульсионных полимеров и их использование в качестве связующего при производстве передовой керамики // *РЖ Химия.* — 1988. — 10М39.

43. Заявка 2311374 Япония, МКИ⁵ С04В35/64, В 22F3/10. Способ удаления связующего из формованных заготовок / Такаэда, Дзюндзи, Маки Эцуо, Шо Фусао, Такэмура Кэндзи, Сева Дэнко К.К. — № 1134276; Оpubл. в Б.И. 26.12.90; Сер. 3 (1). — 1990–73. — С. 411–416.
44. Пат. 5021208 США, МКИ⁵ С04В38/06/ Способ удаления из полуфабриката парафинового связующего = Method for Removal of Paraffin Wax Based Binders from Green. / Articles Ludwig David C., PenKunas J. GTEProducts Cong. — № 522616; Заяв. 14.05.90; Оpubл. 04.06.91; НКИ 264/355. — РЖ Химия. — 1992. — № 13 (13М153П).
45. Kimoto Mitsuo, Uchido Shinzo. Удаление связующего из заготовок технической керамики, полученных литьем под давлением // РЖ Химия. — 1989. — 6М27.
46. Заявка 62–12674 Япония. Метод удаления связки керамических формованных изделий / Кумагаи Масару; К.К. Тосиба. — № 60–151014; Заяв. 09.07.85; Оpubл. 21.01.87; МКИ С 04В35/64. — РЖ Химия. — 1988. — 7М162.
47. Removal of the Organic Binder from Moulded Ceramic Bodies. Edirisinghe Mohan d. Brit. Ceram. Proc. — 1990. — № 45. — С. 109–122.
48. Авдеев А.В., Такер Е.А. К вопросу об удалении связки из керамического полуфабриката, изготовленного литьем из термопластичных шликеров // Труды Государственного Исследовательского Керамического института. — М.: Госэнергоиздат, 1960. — Вып. IV. — С. 86.
49. А.с. 35720 НРБ. Электропроводящая керамика из хромита лантана. Электропроводящая керамика от лантанов хромит / С.С. Александрова, Я.Б. Димитриев, Е.М. Гатев, Д.А. Ставракиева. Высш. Химитехнологический институт. — № 60236; Заяв. 22.03.83; Оpubл. 15.06.84; МКИ Н01/08, С 04 В 35/50.
50. Пат. 4731208, США, МКИ С04В35/64/ Способ удаления связки из керамического полуфабриката посредством экстрагирования сверхкритической средой // РЖ Химия 1989. — 3 (3М109).
51. Yokawa Shintaro, Nakashima Nobuaki. Удаление связующего из керамических заготовок методом сверхкритической жидкостной экстракции. — 1988. — 52. — № 7. — С. 513–515.
52. Пат. 4713206, США. Способ удаления парафина из керамических формованных материалов // РЖ Химия. — 1988. — № 22 (22М53П).
53. Bockris J.O'M., Otagawa T. The Electrochemical Evolution of Oxygen on Perovskites // J. Electrochemical Society. — 1984. — Vol. 31, № 2. — P. 290–302.