

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМОВАНИЯ И СПЕКАНИЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ ХРОМИТА ЛАНТАНА–СТРОНЦИЯ

*И.Ю. Андреева, Т.В. Мохонь, Г.В. Студеникин, С.А. Ведерникова,
А.П. Ткаченко, В.В. Кулаев, И.Г. Лукашенко, А.В. Брусенцов, В.В. Куранов*

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

Представлены результаты выбора связующего, отработки технологии формования и спекания газоплотных образцов из хромита лантана–стронция. Показано, что из хромита лантана–стронция, полученного нитратным способом, используя термопластичное связующее на основе поливинилбутирала и комбинированное формование — методом вальцевания с последующим компрессионным прессованием, получены образцы, имеющие следующие характеристики:

- плотность 5,5 г/см³;
- коэффициент газопроницаемости — $(4,3—12,5) \cdot 10^{-7}$ м²/(с · атм);
- коэффициент линейного термического расширения при температуре 20—1000 °С — $9,9 \cdot 10^{-6}$ 1/°С;
- электропроводность при температуре ~900 °С в атмосфере воздуха — 19,8 См/см и в атмосфере водорода — 4,2 См/см.

Наряду с материалами твердого электролита и электродных покрытий, CrLS относится к числу основных материалов, используемых в планарной конструкции ТОТЭ и, в частности, для изготовления элементов коммутации.

Исходя из назначения, материал сепаратора должен быть газоплотным, электропроводным, иметь значение КЛТР на уровне КЛТР твердого электролита и электродных покрытий, быть устойчивым в восстановительной и окислительной средах при высоких температурах, обладать собственной структурной стойкостью и достаточной механической прочностью для обеспечения сборки и работоспособности в составе ТОТЭ.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке технологии изготовления газоплотных образцов CrLS.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали: порошок CrLS, синтезированный нитратным методом. Состав порошка соответствовал формуле $\text{La}_{0,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CrO}_{3-\alpha}$.

1.1. Выбор связующих и формование полуфабрикатов

Согласно анализу литературных данных [1—25], были опробованы различные технологии изготовления образцов и связующие различных рецептур приготовления.

Для изготовления образцов из CrLS опробовались два вида формования: компрессионное прессование и вальцевание [1, 2, 7, 8].

В качестве связующих, используемых для формования полуфабриката методом компрессионного прессования, применялись водный раствор крахмала (Кр) и порошок поливинилового спирта (ПВС) [6, 10, 12, 14, 16].

В качестве связующих при вальцевании, использовались раствор полистирола в трихлорэтилене (ПС), поливинилбутирала в ацетоне (ПВБ) и поливинилбутираль без растворителя (ПВБ1, ПВБ2).

1.1.1. Формование полуфабрикатов методом компрессионного прессования

При компрессионном прессовании на гидравлических прессах формование заготовки проводилось с добавлением связующего и без него. Полуфабрикат имел следующие размеры: диаметр 30 мм, высота 1—2 мм.

При сухом прессовании навеску порошка без связующего засыпали в металлическую форму. Использовалось удельное давление прессования P в пределах 110—170 МПа. Выход годных заготовок составил 25 % при $P = 140—170$ МПа.

Для повышения прочности полуфабриката в порошок CrLS вводилось связующее.

При использовании крахмала в качестве связующего прессование осуществлялось при удельном давлении прессования — 110 МПа. Выход целых заготовок составил 90 %. Композиция с ПВС механически перемешивалась и засыпалась в форму при комнатной температуре. Форма нагревалась до 220 °С, затем композиция запрессовывалась ($P = 110$ МПа) и выдерживалась при этой температуре в течение 0,5 часа (при толщине заготовок 2,5 мм). Выход годных заготовок составил 90 %.

Выбор связующих, наиболее приемлемых для способа компрессионного прессования заготовок, осуществляли по значениям плотности спеченных образцов (табл. 1).

Таблица 1

Условия прессования, физические свойства образцов из CrLS
(диаметр 30 мм, высота 1—2 мм)

Связка	Колич. связки, масс. %	P , МПа	T , °С	Выход годных заготовок, %	ρ_1 , г/см ³	ρ_2 , г/см ³	Усадка по высоте, %	Общая пористость, %
Нет		140—170	20	25	3,31	4,5	10	32,0
Кр	1,4	110—140	20	90	3,44	5,7	17	13,9
ПВС	15,00	110	220	90	3,25	3,6	10	45,6

Примечание. T — температура формы;

ρ_1 — плотность заготовки;

ρ_2 — плотность образцов после спекания;

данные по физическим свойствам, приведенные в таблице, получены из трех параллельных испытаний.

Анализ приведенных в таблице 1 данных показал, что для получения образцов большей плотности при формовании методом компрессионного прессования в качестве связки предпочтение следует отдать крахмалу.

Был проведен РФА для образцов, отформованных с применением в качестве связующего крахмала (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2

**Данные измерения в атмосфере воздуха КЛТР образцов,
отформованных способом компрессионного прессования**

$T, ^\circ\text{C}$	200	297	402	492	605	704	793	903	1000
$L, \text{мкм/см}$	15,7	24,1	34,2	43,0	54,2	64,1	72,9	84,1	93,8
$\alpha \cdot 10^6, 1/^\circ\text{C}$	9,1	9,1	10,0	10,2	10,3	10,4	10,3	10,6	10,4

Примечание. L — относительное удлинение образца; α — КЛТР

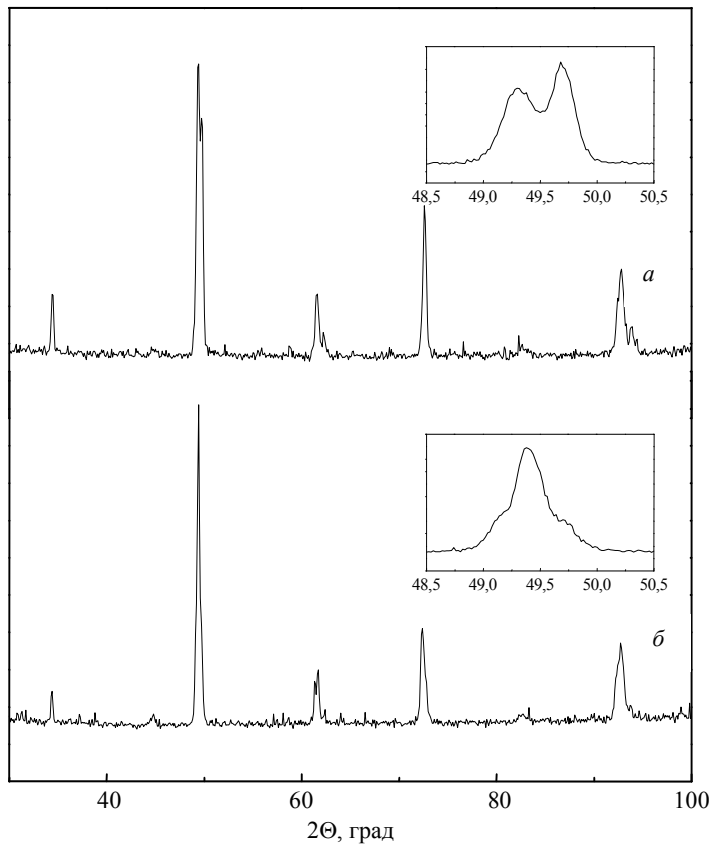


Рис. 1. Дифрактограммы порошка CrLS и изготовленного из него образца:

2Θ — двойной угол рентгеновского отражения;

a — образец, отформованный с использованием в качестве связующего водного раствора крахмала;

b — исходный порошок

Исходный порошок отнесен к ромбоэдрической структуре хромита лантана с внедренными в его решетку атомами стронция. Отмечено, что такая структура формируется при относительно высокой температуре 1250 °С. Полученные параметры решетки образцов из CrLS с использованием крахмала в качестве связующего: $a = 3,8674 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,40^\circ$ — хорошо коррелируют с результатами: $a = 3,8683 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,373^\circ$ [1].

При формовании образцов способом компрессионного прессования использование в качестве связующего водного раствора крахмала практически не изменяет фазового состава исходного порошка, что говорит о стойкости CrLS в воде (рис. 2). В данном случае можно отметить наличие относительно малого количества крупных частиц и большого количества мелких. Не обнаружены трещины и крупные поры, крупные частицы хорошо уплотнены мелкими.

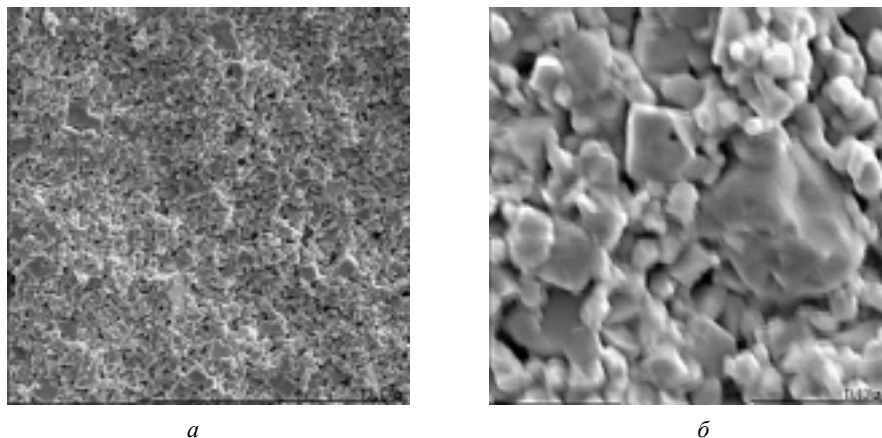


Рис. 2. Структура образца отформованного способом компрессионного прессования с крахмалом в качестве связующего (8,5 об. %) во вторичных электронах при различных увеличениях:

a — $\times 400$; b — $\times 2000$

После спекания у образцов, отформованных способом компрессионного прессования с применением в качестве связующего крахмала, были определены, также следующие показатели:

- коэффициент газопроницаемости $9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{атм})$;
- усредненный КЛТР в атмосфере воздуха в диапазоне температур 200—1000 °С, равный $9,97 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{С}$;
- удельная электропроводность, определенная четырехзондовым методом в воздухе и водороде при 950 °С соответственно равна 20,3 и 3,7 См/см.

1.1.2. Формование полуфабрикатов методом вальцевания

При формовании методом вальцевания в композицию вводились связующие материалы в виде раствора или расплава. После введения раствора связующего (ПС или ПВБ) в порошок CrLS композиция перемешивалась в капролоновом

барабане в течение 5 часов со скоростью 100 об/мин. В качестве рабочих тел использовались металлические шары, отношение массы композиции к массе шаров равнялось 1 : 4. Приготовленный шликер выливался на лавсановую подложку. Растворитель испарялся при температуре 20 °С в течение 12—14 часов.

Полученная после испарения растворителя масса вальцевалась на лабораторных вальцах при температуре валков 25 °С. При приготовлении композиции CrLS на основе расплава связующего ПВБ1 (ПВБ2) порошок и порошкообразное связующее тщательно перемешивали вручную. Композиция выдерживалась при температуре 80—90 °С в течение 0,5 ч, периодически перемешиваясь.

Вальцевание (прокатка) проводилось на лабораторных вальцах при температуре валков 30—40 °С с одинаковой скоростью их вращения и постепенным уменьшением зазора между ними. Из полученной ленты вырезались образцы — пластины размером 60 × 60 мм.

Образцы после спекания проходили первоначальный контроль: определялась плотность, рассчитывалась усадка и общая пористость.

Выбор связующих, наиболее приемлемых для формования заготовок способом вальцевания, осуществлялся по значениям плотностей заготовок и образцов после спекания (табл. 3).

Таблица 3

Условия вальцевания, физические свойства образцов (60 × 60 × 1,2—1,7)

Связка	Количество связующего		Температура валков при прокатке ленты, °С	Плотность заготовки, г/см ³	Плотность образцов после спекания, г/см ³	Усадка образцов по высоте, %	Общая пористость, %
	масс. %	об. %					
ПС	15	45,3	20	3,20	3,6	12	45,6
ПВБ	10	47,3	20	2,75	3,4	20	48,6
ПВБ1 (ПВБ2)	15	48,9	40	3,54	4,2	12	36,6

Примечание. Значения физических свойств, приведенные в таблице, получены из трех параллельных испытаний.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показал, что для формования полуфабриката из CrLS методом вальцевания связующие, используемые в виде растворов ПС и ПВБ, не позволяют получать образцы CrLS высокой плотности. Предпочтительнее в данном случае использование связующего ПВБ1 и ПВБ2.

После выбора типа связующего определялось его оптимальное количество, вводимое в порошок CrLS. При этом оценивались технологичность при формовании, плотность полуфабрикатов и плотность спеченных образцов.

Для оптимизации процесса выбора количества связующего эффективным оказалось применение метода факторного эксперимента. Эксперименты проводились по матрице планирования.

Результаты эксперимента показали, что большая плотность образцов получена при содержании связующего ПВБ1 (ПВБ2) в количестве 9 масс. % (36,5 об. %).

Проведен РФА для образцов, отформованных с применением в качестве связующих составов ПВБ1, ПВБ2, (рис. 3 и 4).

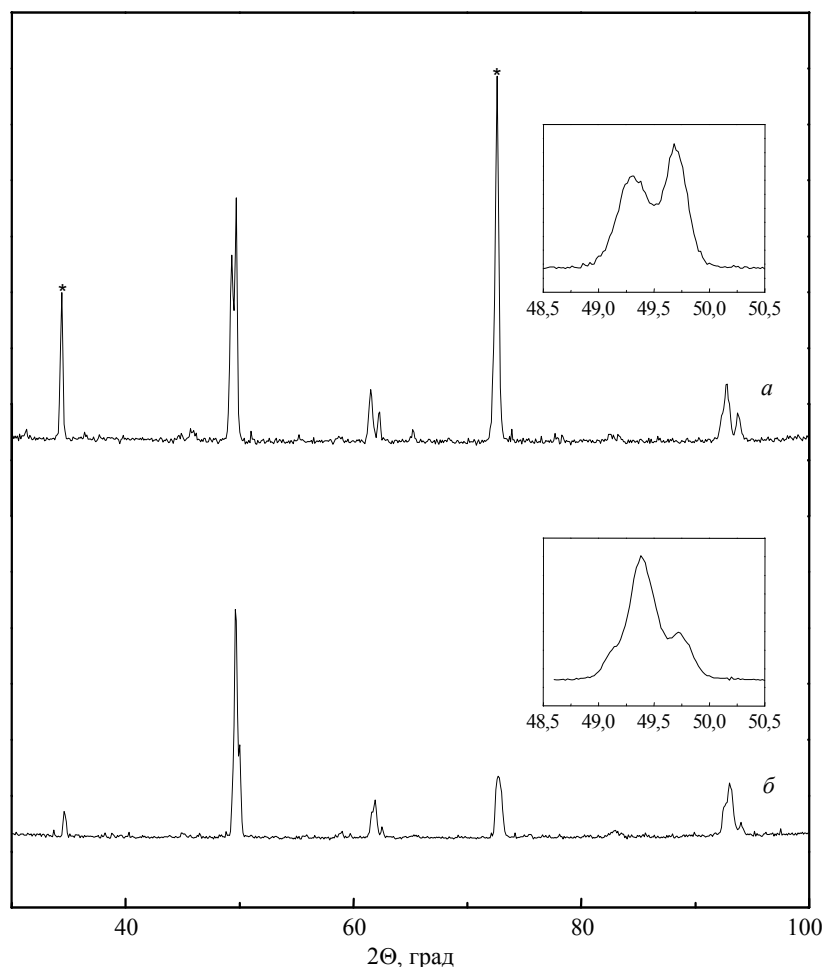


Рис. 3. Дифрактограммы порошка CrLS — б и изготовленного из него образца с помощью связующего ПВБ1 — а

Исходные порошки отнесены к ромбоэдрической структуре хромита лантана с внедренными в его решетку атомами стронция. При спекании образцов из порошка CrLS продолжается процесс совершенствования ромбоэдрической структуры. Полученные параметры решетки CrLS $a = 3,869\text{Å}$, $\alpha = 90,40^\circ$; $a = 3,8704\text{Å}$, $\alpha = 90,40^\circ$ для ПВБ1 и ПВБ2 соответственно, хорошо коррелируют с результатами: $a = 3,8683\text{Å}$, $\alpha = 90,373^\circ$ [1].

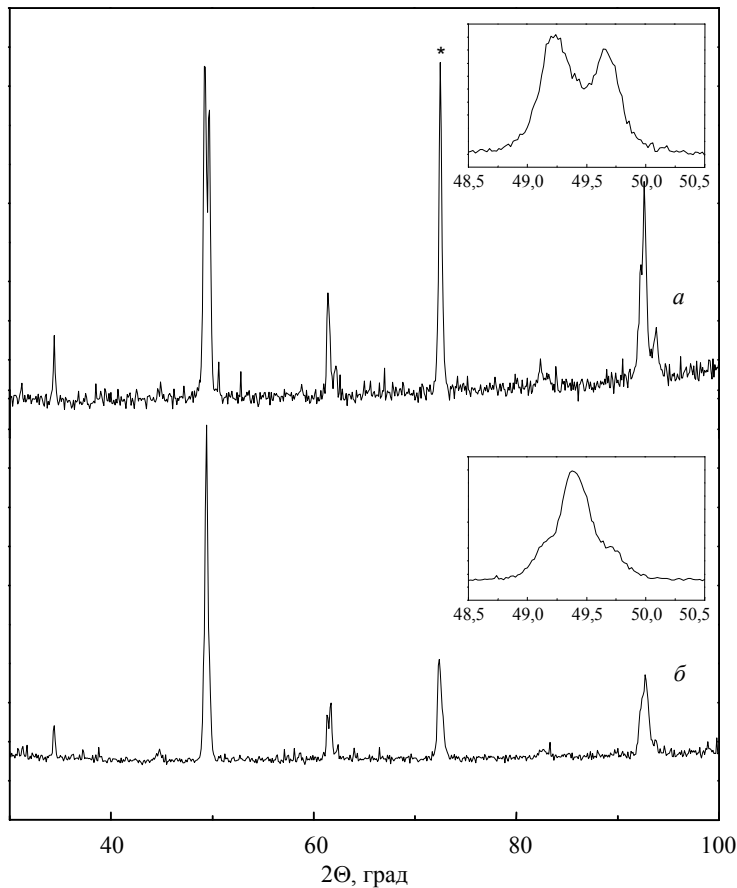


Рис. 4. Дифрактограммы порошка CrLS — б и изготовленного из него образца с применением связующего ПВБ2 — а

Однако при спекании наблюдается значительное увеличение интенсивностей двух пиков $d_1 = 3,847\text{\AA}$, $d_2 = 1,936\text{\AA}$, отмеченных знаком * (рис. 3, 4), и появление нескольких малых пиков, особенно у образца на основе ПВБ2, что свидетельствует о появлении новой фазы.

1.1.3. Выбор режима отжига связующих

Режим удаления временной технологической связки на основе ПВБ (табл. 4) подбирался исходя из данных ДТА. Данные по ДТА показали, что при нагреве материала CrLS с поливинилбутиральным связующим интенсивное выгорание связки с выделением горючих газообразных продуктов происходило при температурах 220—440 °С и заканчивалось при 500 °С. Проявления взаимодействия CrLS с продуктами сгорания поливинилбутирала не установлено при данных условиях анализа (на уровне изменения массы 2 % отн.).

Режим отжига связующего на основе крахмала (см. табл. 4) подбирался исходя из температур кипения и сгорания его составляющих. Крахмал относится к природным полимерам, максимальная температура деструкции которых 350 °С.

Таблица 4

Режимы отжига связующих из композиций CrLS

Стадии процесса	Отжигаемые связующие					
	Раствор крахмала			ПВБ1, ПВБ2		
	Скорость подъема температуры, °С/ч	Достигаемая температура, °С	Время выдержки, ч	Скорость подъема температуры, °С/ч	Достигаемая температура, °С	Время выдержки, ч
Нагрев	50	600	—	30	350	—
Выдержка	—	600	1	—	350	1
Нагрев	—	—	—	50	700	—
Выдержка	—	—	—	—	700	1

При таких режимах отжига связующего образцы сохраняют свою форму без каких-либо видимых дефектов.

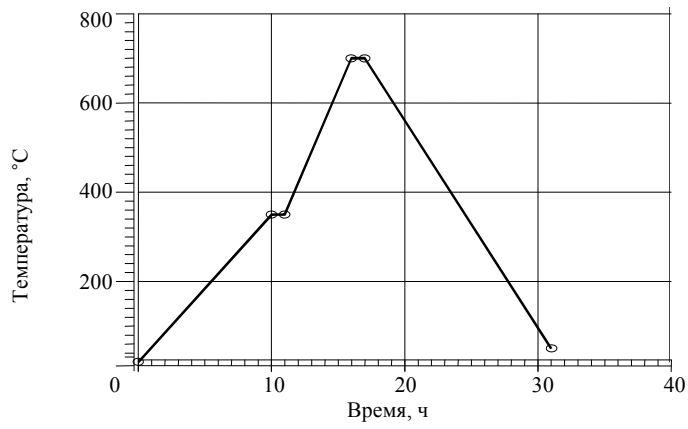
1.2. Выбор режима спекания

У стабилизированного стронцием хромита лантана температура спекания колеблется от 1400 до 1600 °С. Время выдержки зависит от толщины и размеров образцов [20—25].

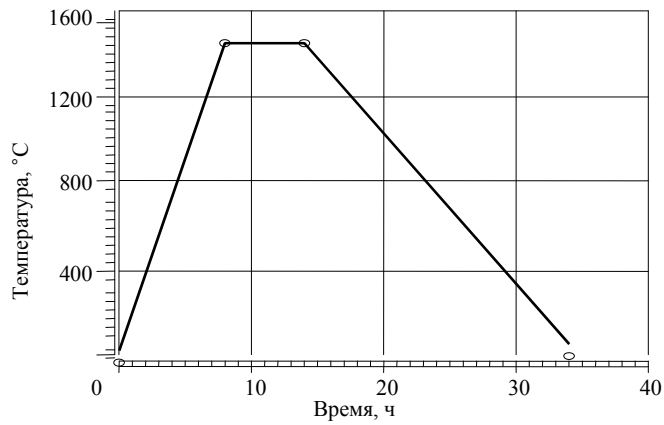
Для оптимизации процесса выбора температурно–временного режима спекания была составлена матрица планирования эксперимента.

Результаты эксперимента показали, что оптимальным режимом спекания образцов из CrLS, полученных методом вальцевания с использованием в качестве связующего ПВБ2, является температура 1450 °С при продолжительности выдержки 6 часов.

Удаление технологической связки и собственно спекание сначала проводились отдельно в две стадии (рис. 5), что значительно (на 18 часов) удлиняло процесс изготовления образцов. Для сокращения продолжительности процесса удаление связки и спекание проводились в одну стадию (рис. 6).



а



б

Рис. 5. Графики режима спекания в две стадии:

а — отжиг связующего; б — собственно спекание

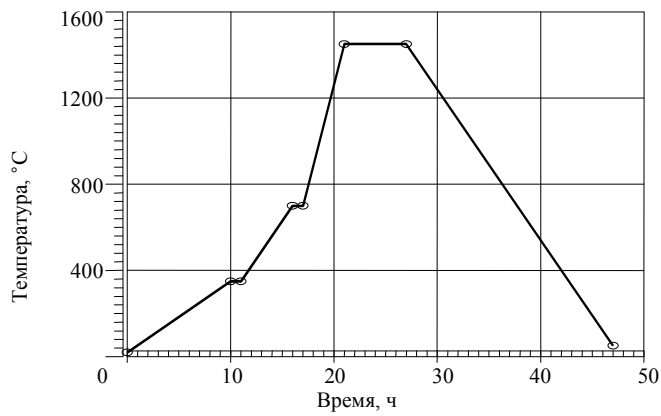


Рис. 6. График режима спекания в одну стадию

1.3. Изготовление плотных образцов из CrLS

Исходя из вышеприведенных исследований для получения плотных образцов — пластин из CrLS — использовалось связующее ПВБ2 — 9 масс. %, формование осуществлялось методом вальцевания, температурно–временной режим спекания проводился в одну стадию.

Для повышения плотности полуфабриката и ликвидации дефектов прокатки в виде трещин применялось совместное формование: методом вальцевания с последующим компрессионным прессованием при температурах 20 и 80 °С. Заготовки имели диаметр 30 мм и высоту 1,5 мм.

Выяснилось, что из порошка CrLS, полученного нитратным способом (экспериментальная партия), с использованием при формовании полуфабриката способа вальцевания и вальцевания с последующим компрессионным прессованием при 20 °С, получают образцы проницаемые для спиртового раствора судана.

Использование дополнительного компрессионного прессования при 80 °С позволило получить образцы CrLS непроницаемые для раствора судана.

Известно [1—7], что мелкодисперсные порошки склонны к агломерации. Для устранения внутриагломерационной пористости был применен следующий технологический прием: исходный порошок CrLS спрессовывался при удельном давлении 100 МПа в таблетки (по способу сухого компрессионного прессования), которые отжигались при 1000 °С. После отжига заготовки измельчались и просеивались через сито с размером ячеек 150 мкм.

Из обработанного порошка на основе связующего ПВБ2 были изготовлены способом вальцевания заготовки — пластины размером (60 × 60 × 1,6 мм) и комплексным формованием образцы диаметром 40 мм и высотой 1,6 мм.

Из порошка CrLS способом вальцевания при формовании полуфабриката и одностадийным спеканием, получились образцы со следующими характеристиками:

- коэффициент газопроницаемости $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{атм})$;
- электропроводность на воздухе при 950 °С ~24 См/см, в среде водорода при 985 °С ~5 См/см.

При использовании метода комбинированного формования полуфабриката получились образцы со следующими характеристиками:

- коэффициент газопроницаемости $12,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{атм})$;
- электропроводность на воздухе при 950 °С ~19,6 См/см, в среде водорода при 985 °С ~4,5 См/см.

Таблица 5

Данные по определению КЛТР образцов из CrLS, изготовленных комплексным методом формования, в атмосфере воздуха

<i>T</i> , °С	20	185	285	404	504	610	706	794	894	1003
<i>L</i> , мкм/см	0	14,2	23,0	34,3	44,3	54,4	63,6	72,3	82,3	93,2

$\alpha \cdot 10^6, 1/^\circ\text{C}$	—	9	9,2	9,9	9,9	10,4	10,0	10,3	10,4	10,4
---------------------------------------	---	---	-----	-----	-----	------	------	------	------	------

Значение КЛТР данных образцов в области температур 20—1000 °С (табл. 5) соизмеримо со значениям КЛТР электролита YSZ ($10,4 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$).

Образцы хромита лантана–стронция показали удовлетворительную устойчивость при циклической смене газов (водород, кислород).

Структурный анализ показал, что применение комбинированного метода формования заготовок способствует лучшему уплотнению порошка CrLS в полуфабрикате (рис. 7 и 8).

В образце, отформованном способом вальцевания (с ПВБ2), можно отметить наличие локальных дефектов в виде трещин 100—200 мкм, небольших открытых полостей (рис. 7, а),

При больших увеличениях (рис. 7, б и в) видно, что образец состоит в основном из относительно крупных частиц, до 10—15 мкм, между которыми есть пустоты. Это может быть следствием как недостаточных усилий при вальцевании, так и недостатка относительно мелких частиц, которые могли бы заполнить пустоты.

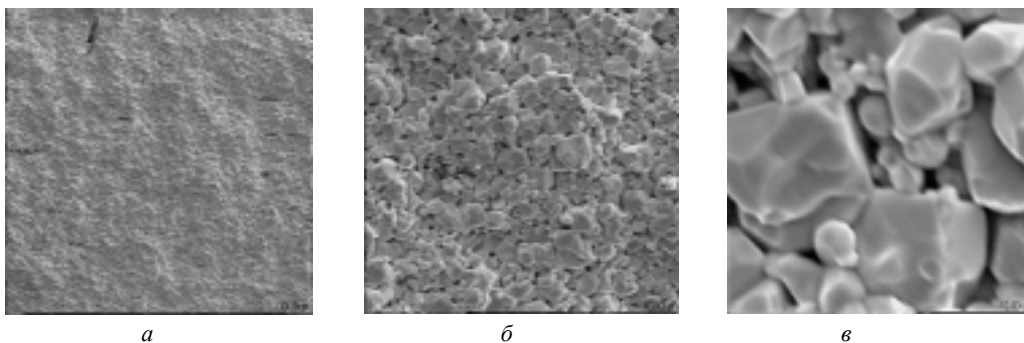


Рис. 7. Структура образца, отформованного способом вальцевания со связующим ПВБ2 в количестве 9 масс. %, изображение во вторичных электронах при различных увеличениях:

а — $\times 40$; б — $\times 700$; в — $\times 1400$

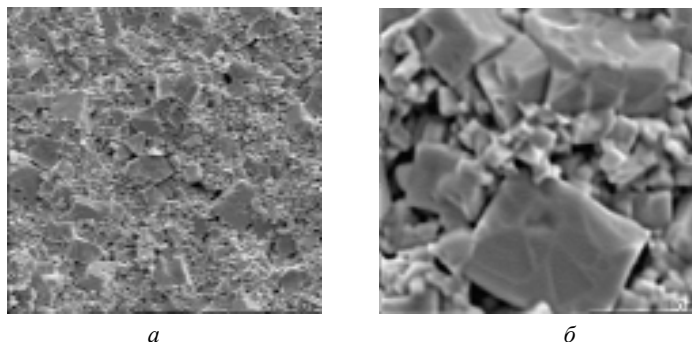


Рис. 8. Структура образца, отформованного способом вальцевания с последующим прессованием со связующим ПВБ2 в количестве 9 масс. %, изображение во вторичных

электронах при различных увеличениях:

a — $\times 700$; b — $\times 1400$

В образце, отформованном способом вальцевания с последующим прессованием при $80\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 8), дефектов типа трещин не обнаружено, есть мелкие пустоты, в основном, около крупных кристаллов.

Можно отметить существенное отличие от образца на рис. 7 по дисперсному составу. Это наличие большого процента крупнозернистой фракции до $10\text{--}15\text{ }\mu\text{м}$, причем кристаллы в значительной мере сохраняют свои правильные геометрические формы. Пространство между крупными кристаллами довольно плотно заполнено более мелкими кристаллами размером $1\text{--}2\text{ }\mu\text{м}$.

2. ВЫВОДЫ

В результате проведенной работы отработана технология формования с использованием в качестве связки поливинилбутираля и режимы спекания образцов CrLS размером $60 \times 60 \times 1(1,5)\text{ мм}$ со следующими свойствами:

- плотность $5,5\text{--}5,6\text{ г/см}^3$;
- коэффициент газопроницаемости $(4,2\text{--}12,5) \cdot 10^{-7}\text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{атм})$;
- КЛТР в интервале температур $(20\text{--}1000)\text{ }^\circ\text{C}$ — $9,9 \cdot 10^{-6}\text{ 1/}^\circ\text{C}$;
- электропроводность в воздухе при температуре $900\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ — $19,5\text{--}19,8\text{ См/см}$;
- электропроводность в атмосфере водорода при температуре $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ — $4,2\text{--}4,5\text{ См/см}$.

При этом необходимо отметить, что образцы из CrLS диаметром 30 мм и высотой 2 мм , полученные методом компрессионного прессования с использованием в качестве связующего водного раствора крахмала, обладают следующими свойствами:

- плотность $5,7\text{ г/см}^3$;
- коэффициент газопроницаемости $9 \cdot 10^{-6}\text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{атм})$;
- КЛТР $9,97 \cdot 10^{-6}\text{ 1/}^\circ\text{C}$ в интервале температур $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$;
- электропроводность в воздухе — $20,45\text{ См/см}$, в водороде — 4 См/см при температуре $980\text{ }^\circ\text{C}$.

ССЫЛКИ

1. Zhine Li, Hans Peter Buchkremer, Detlerv Stocver Leander Fuerst al. Получение и свойства $\text{La}_{1-x}(\text{Sr/Ca})_x\text{CrO}_{3-\alpha}$ сепаратора для планарных твердооксидных топливных элементов // European Solid Oxide Fuel Cell Forum; Oct. 3—7, 1994. — P. 598—609.
2. Карклит А.К. Тонкая техническая керамика. — М.: Металлургия, 1986. — 280 с.
3. Крупа А.А., Городов В.С. Химическая технология керамических материалов. — Киев: Высшая школа, 1990. — 400 с.

4. Мацера В.Е., Пугин В.С., Добровольский А.Г. и др. Измельчение порошков в планетарной центробежной мельнице, Академия наук Украинский ССР // Порошковая металлургия. — 1973. — № 6. — С. 11—13.
5. Добровольский А.Г. Шликерное литье. — М.: Металлургия, 1977. — 240 с.
6. Грибовский П.О. Горячее литье керамических изделий. — М.–Л.: Госэнергоиздат, 1961. — 400 с.
7. Попильский Р.Я., Кондрашов Ф.В. Прессование керамических порошков. — М.: Металлургия, 1968. — 272 с.
8. Гогаев К.А., Штакун В.А., Бондарь В.Г. Пресс-форма для прессования изделий из порошков // Порошковая металлургия. — 1992. — № 10. — 70 с.
9. Грибовский П.О. Керамические твердые схемы. — М.: Энергия, 1971. — 448 с.
10. Сидоров Ю.И. Временные органические связи в производстве керамических изделий // Стекло и керамика. — 1989. — № 3. — С. 20—21.
11. Захаров М.А., Титов В.А., Синицин В.И., Колесникова А.К. Некоторые физико-химические свойства хромита лантана в зависимости от способов его получения // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. — Л.: Наука, 1988. — С. 383—384.
12. А.с. 1147705 СССР, МКИ С04 В35/10. Шликер для керамических пленок / В.А. Безлепкин, В.С. Виноградов, С.Я. Гордеев, Б.А. Морозов. — № 3559011/29–33; Заявлено 06.01.83; Опубл. в Б.И. — 1985.
13. А.с. 40722 НРБ, МКИ⁴ С04 В35/10. Шликер для керамической ленты. Шликер за керамична лента / Д.С. Иванов, М.Ц. Хаджиева, К.А. Симеонов. — № 723340; Заявлено 11.11.85; Опубл. 27.02.87 // РЖ Химия. — 1990. — №8 (8М184П).
14. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 2, АН СССР. — М., 1960.
15. Мискари А.К., Землянская В.Я., Гусейнова В.А. и др. Влияние ПАВ на структурно-механические свойства керамических масс // Стекло и керамика. — 1979. — № 10. — С. 16—18.
16. Скворцова Т.А., Качан Н.П., Попов В.В., Ерпова Я.Н. Изучение карбоксилсодержащих латексов в качестве связующих керамических шликеров // Тезисы докладов 8 Всесоюзной научно-технологической конференции “Синтетические латексы, применение и модификации”, Воронеж, 17–21 июня // РЖ Химия. — 1992. — № 3 (3Н97).
17. Возможность использования полимеризующихся растворителей и диспергаторов для отливки керамической ленты // РЖ Химия. — 1988. — № 10, (10М40).
18. Термопластичное связующее // РЖ Химия. — 1989. — 6М27.
19. Свойства синтетических эмульсионных полимеров и их использование в качестве связующего при производстве передовой керамики // РЖ Химия. — 1988, (10М39).
20. Пат. 5021208 США, МКИ⁵ С04В38/06/ Способ удаления из полуфабриката парафинового связующего. Method for Removal of Paraffin Wax Based Binders from Green Articles: GTEProducts Conq / Ludwiq David C., Pen Kunas J. —

- №522616; Заявлено 14.05.90; Оpubл. 04.06.91; НКИ 264/355 // РЖ Химия. — 1992. — №13 (13М153П).
21. Kimoto Mitsuo, Uchido Shinzo. Удаление связующего из заготовок технической керамики, полученных литьем под давлением // РЖ Химия — 1989 (6М27).
 22. Заявка 62–12674, Япония, МКИ С 04В35/64. Метод удаления связки керамических формованных изделий / Кумагаи Масару; К.К. Тосиба. Заявлено 09.07.85. № 60–151014. Оpubл. 21.01.87 // РЖ Химия. — 1988. — №7 (7М162).
 23. Удаление органического связующего из керамического полуфабриката = Removal of the Organic Binder from Molded Ceramic Bodies / Edirisinghe Mohan d. Brit. Ceram. Proc. // РЖ Химия. — 1990. — №17 (17М57).
 24. 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.
 25. Пат. 4713206, США, МКИ В29С71/02. Способ удаления парафина из керамических формованных материалов = Process for Dwelling Ceramic Molded Bodices; / Matsuhisa Tadaaki, Sasaki Shingo NAK Insulators, LTD, Заявлено 04.03.85 №707680; Оpubл. 15.12.87, Приоритет 16.03.84, № 59–52030, Япония, С04В35/64, МКИ 264/328.2 // РЖ Химия. — 1988. — № 22 (22М53П).