

На правах рукописи



**Анохин Александр Сергеевич**

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ХРОМИТА ЛАНТАНА**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат технических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Стрельникова Светлана Сергеевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
начальник лаборатории,  
Открытое акционерное общество  
«ОНПП Технология»  
Суздальцев Евгений Иванович

кандидат технических наук,  
заместитель технического директора,  
Закрытое акционерное общество  
«Микробор Нанотех»  
Андрианов Михаил Александрович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования Российский  
химико–технологический университет имени  
Д.И. Менделеева

Защита диссертации состоится 12 декабря 2013 г. в 12 часов на заседании специализированного диссертационного совета Д 002.060.04 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.060.04

Кандидат геолого–минералогических наук

С.Н. Ивичева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Хромит лантана  $\text{LaCrO}_3$ , соединение со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$ , обладает высокой температурой плавления (около  $2500^\circ\text{C}$ ), весьма существенной электропроводностью, химической стойкостью, как в восстановительных, так и в окислительных средах. Составы на основе хромита лантана, легированные добавками металлов (Ca, Sr, Al, Mg, Cu, Ni, Co) в подрешетке лантана (А-позиция) и в подрешетке хрома (В-позиция), в настоящее время применяются для изготовления твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), резистивных материалов, катализаторов и элементов магнетогидродинамических (МГД) генераторов.

Перспективной областью применения хромита лантана с добавками легирующих компонентов является использование его в качестве резистивного материала для камер высокого давления, которые применяются при исследовании и получении веществ с использованием высоких температур (до  $2500^\circ\text{C}$ ) и давлений (до 25 – 27 ГПа). В настоящее время распространенным резистивным элементом является графит, однако его эксплуатационные характеристики ограничены температурой (до  $1700^\circ\text{C}$ ) и давлением (до 7 – 8 ГПа).

Другой областью применения хромита лантана являются электрохимические источники тока – твердооксидные топливные элементы, где данные материалы используются для создания коммутации между электрохимическими ячейками как интерконнекторы. На сегодняшний момент в качестве материалов интерконнекторов для снижения себестоимости установки применяются высокохромистые и никелевые сплавы, которые покрываются защитным слоем на основе легированного хромита лантана.

Основной проблемой в технологии получения керамических материалов на основе хромита лантана является нарушение стехиометрии и фазового состава, что, в свою очередь, приводит к нестабильным свойствам конечного материала или изделия.

Традиционной промышленной технологией получения порошков хромита лантана является твердофазный синтез. Однако данный метод имеет ряд существенных недостатков, таких как высокая температура синтеза ( $1400 - 1550^\circ\text{C}$ ), недостаточная фазовая гомогенность конечного продукта, низкая активность порошков к спеканию и, следовательно, высокая температура спекания ( $1600 - 1720^\circ\text{C}$ ), наличие включений непрореагировавших сырьевых компонентов, в результате чего происходит нарушение стехиометрии. Также стоит отметить необходимость дополнительных технологических стадий при использовании твердофазового метода: механического смешивания, брикетирования, дробления и помола продуктов синтеза.

Низкотемпературные способы синтеза, основанные на получении ионных растворов исходных компонентов и их дальнейшей термообработки, лишены таких недостатков. Однако многие из них достаточно дороги, плохо масштабируемы и предназначены для получения материалов в лабораторных условиях.

Поэтому для создания новых материалов требуется разработка эффективных методов получения активных к спеканию высокодисперсных порошков на основе хромита лантана с заданным стехиометрическим составом и регулируемыми свойствами при более низких температурах синтеза, в отличие от традиционной технологии. В рамках данного направления необходимо проведение исследований в области технологии синтеза порошков и получения керамики в широком интервале составов.

### Цель работы

Разработка модифицированной низкотемпературной технологии для получения порошков и функциональной керамики на основе легированного хромита лантана; установление влияния состава и некоторых технологических параметров на свойства этих материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

– разработка технологических основ получения золь-гель методом высокодисперсных порошков легированного хромита лантана;

– изучение влияния различных гелеобразователей и их количества на фазовый состав, размер и морфологию частиц порошка с выявлением механизма синтеза соединений хромита лантана;

– исследование влияния добавок стронция, кальция, магния, алюминия, меди, никеля и их количества на синтез порошков хромита лантана в интервале температур 800 – 950°C;

– установление влияния состава на микроструктуру и свойства керамических материалов на основе хромита лантана при введении легирующих компонентов: кальция, стронция, алюминия и магния;

– исследование спекаемости порошков легированного хромита лантана с использованием различных гелеобразователей;

– определение перспективных областей применения материалов на основе хромита лантана.

#### **Научная новизна работы**

1) Разработаны основы модифицированной золь-гель технологии получения порошков легированного хромита лантана на основе поливинилпирролидона (ПВП).

2) Выявлено влияние легирующих добавок, их количества, а также различных гелеобразователей – поливинилпирролидона (ПВП-метод) и поливинилового спирта (ПВС-метод) – на синтез, фазовый состав, размер, морфологию частиц и спекание материалов на основе хромита лантана.

3) Предложены наиболее вероятные механизмы синтеза при формировании ксерогелей с использованием гелеобразователей ПВС и ПВП и их последующей термической обработки в интервале 80 – 800°C в системе  $La_{1-x}A_xCrO_3$  (где А – Sr, Ca).

#### **Практическая значимость работы**

1) Разработана модифицированная золь-гель технология получения активных к спеканию высокодисперсных порошков на основе легированного хромита лантана и керамики из них.

2) Использование ПВП- и ПВС-метода позволяет снизить температуру синтеза порошков легированного хромита лантана на 600°C по сравнению с традиционной технологией.

3) Установлено оптимальное количество гелеобразователя ПВП (1 масс. %), которое в 8 раз меньше по сравнению с ПВС, при этом увеличивается экономическая эффективность технологии.

4) Легирование хромита лантана кальцием (22 моль. %) позволило снизить температуру спекания керамики до 1400°C на воздухе, что на 320°C меньше, чем при использовании традиционной технологии.

5) Показана возможность применения материалов на основе легированного стронцием хромита лантана, полученного по модифицированной технологии, в качестве покрытий на никелевый сплав для использования в твердооксидных топливных элементах.

6) Доказана возможность применения полученных по модифицированной технологии керамики на основе легированного кальцием хромита лантана в качестве нагревателей в камерах высокого давления типа «тороид» и «чечевица» для получения и исследования новых материалов при высоких давлениях и температурах.

#### **На защиту выносятся**

1) Технологические основы синтеза порошков легированного хромита лантана с применением гелеобразователей – поливинилпирролидона и поливинилового спирта – в широком интервале составов.

2) Изучение влияния легирующих компонентов, их вида и количества на синтез и спекаемость порошков хромита лантана в широком интервале температур.

3) Влияние вида гелеобразователя на активность порошков легированного хромита лантана к спеканию.

4) Исследование формирования микроструктуры и свойств керамических материалов на основе легированного хромита лантана.

#### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы доложены на конференциях: Вторая школа – конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», Московская область, 2010; 20-я международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2013», Москва, 2013; Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении (ИНМАТ 2013)», Москва, 2013; Международная конференция «Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN 2013)», Бельгия, Намюр, 2013.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, грантами РФФИ №12-03-33157 мол\_a\_вед и №13-08-01409 А.

#### **Публикации и личный вклад автора**

Основное содержание диссертации изложено в 8 научных работах, 4 из которых состоят в списке отечественных рецензируемых журналов и сборниках научных трудов международных конференций.

Автор принимал непосредственное участие в разработке методик проведения экспериментов и их аппаратного оформления, лично проводил большую часть экспериментов и участвовал в обсуждении результатов и их оформлении в виде научных публикаций.

#### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 142 наименования. Диссертация содержит 145 страниц, в том числе 13 таблиц и 54 рисунка.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследований, научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по керамическим материалам на основе легированного хромита лантана, которые могут применяться в качестве интерконнекторов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), резистивных нагревателей, элементов МГД-генераторов и катализаторов для дожигания выхлопных газов дизельных двигателей. Особое внимание уделено структурным характеристикам, дефектности кристаллической решетки и основным свойствам материалов, как на основе хромита лантана, так и других редкоземельных хромитов, а также способам снижения температуры синтеза и спекания. Проведен детальный анализ существующих методов получения материалов на основе хромита лантана с использованием различных добавок и областей их применения. На основании данных литературного обзора сформулированы выводы, позволившие поставить цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены сведения по исходным материалам и технологии синтеза порошков на основе хромита лантана с добавками легирующих металлов. Приведена технологическая схема получения и описаны технологические этапы термообработки, прессования, гранулирования порошков и обжига керамики. Представлены данные о методиках проведения инфракрасной спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа (ТГА и ДТА), масс-спектропии (МС), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА), определения площади удельной поверхности (БЭТ) и распределения частиц по размерам. Представлены методы определения механических, керамических (открытая пористость, средняя плотность, водопоглощение), теплофизических (ТКЛР) свойств материалов и электропроводности.

В качестве исходных материалов в работе использовали: оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  марки ЛаО–Д (ГОСТ 48194–81), нитрат хрома 9-ти водный  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  марки «хч» (ГОСТ 4471–78), азотная кислота  $\text{HNO}_3$  марки «хч» (ГОСТ 4461–77), нитрат алюминия 9-ти водный  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  марки «чда» (ГОСТ 3757–75), нитрат стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  марки «чда» (ГОСТ 5429–74), оксид никеля NiO марки «ч» (ГОСТ 4331–78), оксид меди (II) CuO марки «чда» (ГОСТ 16539–79), нитрат кальция 4х водный  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  марки «хч» (ГОСТ 4142–77), поливиниловый спирт 16/1  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$  марки «высший сорт» (ГОСТ 10779–78), поливинилпирролидон 35000  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{NO})]_n$  «медицинский» (ФСП 42–0345–4369–0). В качестве вспомогательных материалов в работе использовали: изопропиловый спирт  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  марки «хч» (ТУ 2632–015–11291058–95), дистиллированная вода  $\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 6709–72), спирт этиловый  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  марки «высший сорт» (ГОСТ 52193–2003).

Порошки на основе хромита лантана синтезировали методом ионных растворов солей с введением в качестве гелеобразователей высокомолекулярных полимеров – поливинилового спирта (ПВС-метод) и поливинилпирролидона (ПВП-метод).

Синтез порошков на основе хромита лантана состава  $\text{La}_{(1-x)}\text{A}_x\text{Cr}_{(1-y)}\text{B}_y\text{O}_3$  проводили по следующим схемам получения:

– для составов, легированных стронцием и кальцием в А-позиции (подрешетка лантана):  $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2x\text{AO} \rightarrow 2\text{La}_{(1-x)}\text{A}_x\text{CrO}_3$ ;

– для составов, легированных кальцием в А-позиции (подрешетка лантана) магнием, алюминием, а также совместной добавкой алюминия и магния, никелем и медью в В-позиции (подрешетка хрома):  $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3 + (1-y)\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2x\text{AO} + 2y\text{BO} \rightarrow 2\text{La}_{(1-x)}\text{A}_x\text{Cr}_{(1-y)}\text{B}_y\text{O}_3$ .

Расчет стехиометрии составов проводили с учетом потерь при прокаливании (ППП) исходных компонентов. Навески исходных компонентов взвешивали на прецизионных весах VIBRA SJ (Shinko, Япония). Для приготовления ионного раствора оксиды металлов растворяли в азотной кислоте, нитраты металлов – в дистиллированной воде с учетом произведения растворимости. Полученный раствор смешивали на магнитной мешалке С–MAG HS–7 (ИКА, Германия) в течение 30 мин при температуре  $80^\circ\text{C}$  и добавляли гелеобразователь. Количество введенного гелеобразователя составляло 8 масс. % ПВС или 1 – 8 масс. % ПВП в зависимости от использованного метода. Контроль и регулирование температуры раствора осуществляли погруженной термопарой ETS – E5 (ИКА, Германия).

Сушку полученного геля проводили в СВЧ-установке при частоте 2450 МГц и мощности излучения 460 Вт до образования микропористого ксерогеля или в сушильном шкафу при температуре от  $80^\circ\text{C}$  до  $110^\circ\text{C}$  в зависимости от использованного полимера.

Термическую обработку ксерогелей осуществляли в муфельной печи на воздухе по двухступенчатому режиму: нагрев до  $520^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 ч, дальнейший нагрев до конечной температуры синтеза  $800 - 950^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$ . Выдержка при конечной температуре 1 ч.

Порошки после термообработки двукратно протирали через сито с размером ячейки 120 мкм. В качестве временной технологической связки использовали 2,5 масс. % спиртовой раствор ПВП или 2,5% водный раствор ПВС. Прессование порошка производили при помощи ручного гидравлического пресса Atlas 25т (Spescas, Англия) при давлении 250 МПа в стальных пресс–формах для получения образцов в виде балочек с размерами  $4 \times 4 \times 40$  мм и в виде дисков диаметром  $25 \times 2$  мм,  $20 \times 2$  мм,  $18 \times 2$  мм,  $8 \times 4$  мм. Спрессованные образцы в виде балочек и дисков обжигали в капсулах с засыпкой из плавленного хромита лантана на воздухе в печи с карбидкремневыми нагревателями при

температуре до 1450°C и в печи с хромитлантановыми нагревателями при температурах выше 1450°C со скоростью нагрева 5°C/мин и выдержкой при конечной температуре 3 ч. Охлаждение образцов проводили в выключенных печах до комнатной температуры.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 и Bruker D8 Advance при монохроматизированном излучении  $\text{CuK}_\alpha$  с длиной волны 1.54178Å. Кристаллические фазы идентифицировали по базе данных ICDD-2003. Инфракрасную спектроскопию проводили на спектрометре Specord 80. Порошки для анализа смешивали с бромидом калия KBr и прессовали в таблетки, а ксерогель растворяли в изопропиловом спирте. ТГА и ДТА проводили на приборе синхронного термического анализа STA (Netzsch, Германия) в температурном диапазоне от комнатной температуры до 1200°C при скорости нагревания 10°C/мин. Анализ продуктов разложения ксерогелей проводили на квадрупольном масс – спектрометре Aëolos QMS 403C (Netzsch, Германия). Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Образцы наклеивали на медную подложку при помощи проводящего углеродного скотча. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 1 – 30 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 150000x. Для оценки однородности распределения фаз и элементного состава в полученных образцах проводили рентгеноспектральный анализ на электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия), снабженном системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments, Великобритания). Определение состава проводили как для больших участков поверхности размером 20 × 20 мкм, так и в отдельных точках с областью генерации сигнала ≈ 1 мкм. Петрографический анализ порошков и керамики проводили на микроскопе Полам-211. Площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Tristar (Micromeritics, США). Распределение частиц по размерам измеряли методом лазерной дифракции в жидкой среде на приборе Analysette 22 Microtec Plus (Fritsch, Германия). Температурный коэффициент линейного расширения керамических материалов определяли на dilatометре DIL 402C (Netzsch, Германия) при нагреве от комнатной температуры до 1000°C, скорость нагрева составляла 10°C/мин. Предел прочности образцов керамики при трехточечном изгибе определяли на установке FM-500 (ОАО «НМЗ», Россия). Расстояние между опорами для образцов длиной 40 мм составляло 25 мм. Электропроводность керамики измеряли стандартным 4-х зондовым методом при нагревании от комнатной температуры до 900°C с использованием потенциостата 1285A (Solartron, США). Полировку образцов керамики для оценки микроструктуры осуществляли на полировальном круге при скорости вращения диска 150 об/мин в три стадии: на диск подавали последовательно алмазную суспензию с размером частиц 3, 1 и 0,5 мкм. Промывку образцов проводили вручную в изопропиловом спирте, а затем в ультразвуковой установке UP200S (Hielscher Ultrasonics, Германия) при мощности ультразвукового излучения 100 Вт в течение 3 мин с последующей сушкой на воздухе. Шлифы подвергали термическому травлению в муфельной печи при температуре 1200°C. Выдержка при конечной температуре составляла 30 мин, скорость нагрева 5°C/мин. Скорость охлаждения не лимитировали.

В третьей главе рассмотрены основные результаты работы. Известно, что на активность порошков к спеканию, а впоследствии на свойства керамики существенное влияние оказывают вид и количество вводимых добавок, температура синтеза, фазообразование, тип и количество гелеобразователя, поэтому на первом этапе работы было изучено влияние добавки стронция и кальция в А-позиции в составах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_3$  ( $0,20 \leq x \leq 0,30$ ).

### 3.1. Влияние количества добавок стронция и кальция в А-позиции на синтез порошков и свойства керамики

#### 3.1.1 Влияние стронция

Порошки хромита лантана, легированного стронцием в А-позиции, состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  (LSC), где  $0,20 \leq x \leq 0,30$  (LSC20, LSC22, LSC24, LSC26, LSC28, LSC30) получали ПВС-методом. Для исключения взаимного наложения и влияния тепловых эффектов предварительно сняли и проанализировали термограммы исходных соединений и провели корреляцию со справочными данными. Для определения температурного интервала термообработки и описания синтеза порошков лантан стронциевого хромита были сняты термограммы ксерогелей. Синтез указанных составов можно представить следующим образом (рис.1). При температуре до  $200^\circ\text{C}$  происходит удаление адсорбированной и физически связанной воды, далее при  $200 - 400^\circ\text{C}$  – потеря кристаллизационной и химически связанной воды. Удаление оксидов азота ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ), адсорбированных на частицах ксерогеля в процессе СВЧ – сушки, происходит в интервале температур  $200 - 300^\circ\text{C}$ , а разложение соединений нитратов протекает при температурах  $300 - 550^\circ\text{C}$ . В интервале температур  $600 - 630^\circ\text{C}$  зафиксировано полное удаление органических составляющих. Образование комплексных соединений хромата лантана и их разложение до хромита происходят при температурах  $630 - 750^\circ\text{C}$  (рис.1). Эндотермический пик при температуре  $930^\circ\text{C}$  связан с потерей кислорода и изменением степени окисления хрома  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  при разложении  $\text{La}_2\text{CrO}_6$ :  $\text{La}_2\text{CrO}_6 \rightarrow \text{LaCrO}_3 + 0,5\text{La}_2\text{O}_3 + 0,75\text{O}_2$ . Это согласуется с данными РФА, поскольку порошки, термообработанные при температуре  $950^\circ\text{C}$ , не содержат фазу  $\text{La}_2\text{CrO}_6$  (рис.2).

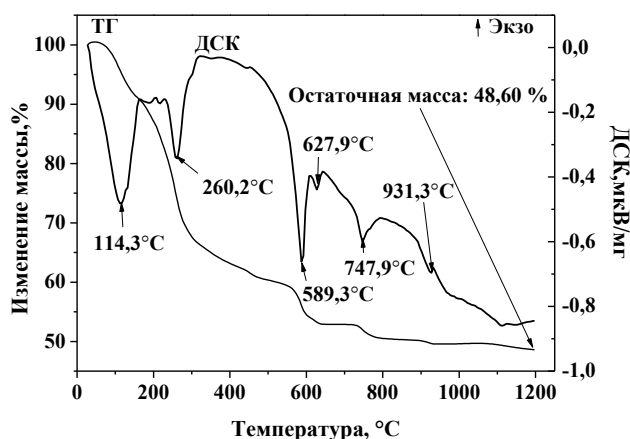


Рис. 1. Термограмма и ДСК-кривая ксерогеля состава LSC22.

Для более полного исследования влияния температуры синтеза на свойства порошков выбран температурный интервал  $800 - 950^\circ\text{C}$ . По данным РФА, основными фазами в порошках LSC22, синтезированных при этих температурах, является твердый раствор на основе  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$  и  $\text{SrCrO}_4$  (рис.2). С увеличением температуры синтеза с  $800$  до  $950^\circ\text{C}$  происходит рост кристаллов и образование плотных агрегатов, что подтверждается результатами микроскопии и значительным снижением площади удельной поверхности. Так, по данным СЭМ при  $800^\circ\text{C}$  средний размер частиц порошка LSC22 составляет  $0,1 - 0,5$  мкм, а с увеличением температуры до  $950^\circ\text{C}$  происходит припекание частиц и образование плотных агрегатов размером  $0,5 - 2,0$  мкм (рис.3), в свою очередь значение  $S_{\text{уд}}$  уменьшается с  $2,05$  м<sup>2</sup>/г до  $0,34$  м<sup>2</sup>/г. Снижение удельной поверхности связано как с рекристаллизационными процессами, протекающими при увеличении температуры синтеза, так и низкой природной сорбционной способностью порошков легированного хромита лантана. В общем случае определение площади удельной поверхности порошков затруднено.



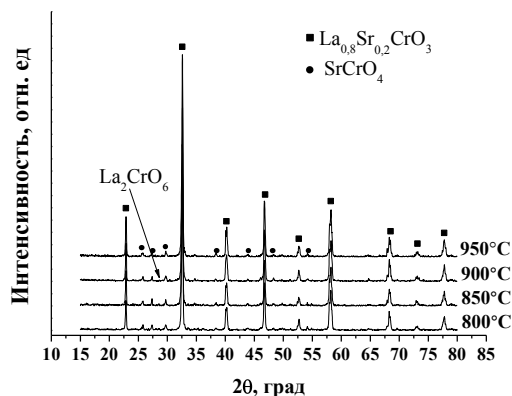


Рис. 2. Рентгенограммы порошков состава LSC22. Температура синтеза 800 – 950°C.

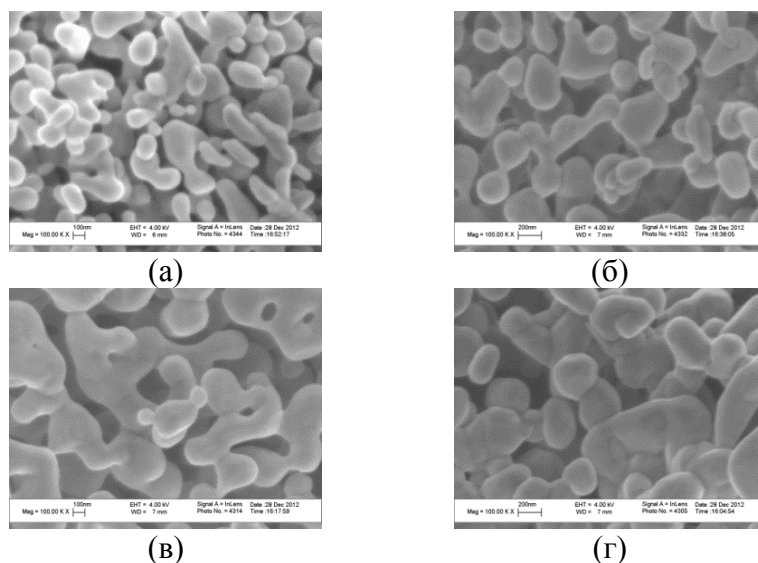


Рис. 3. Микрофотографии порошков состава LSC22. Температура синтеза 800°C (а), 850°C (б), 900°C (в), 950°C (г). Увеличение 100000х.

Порошки LSC20 – LSC30 во всем диапазоне концентраций имеют двухфазный состав с небольшим количеством примесной фазы  $\text{La}_2\text{CrO}_6$ , а в некоторых присутствует фаза оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Сравнительный анализ рентгенограмм порошков LSC различного состава, синтезированных при одинаковых температурах, показал, что интенсивность пиков фазы  $\text{La}_2\text{CrO}_6$  снижается прямо пропорционально количеству вводимой добавки стронция (рис.4).

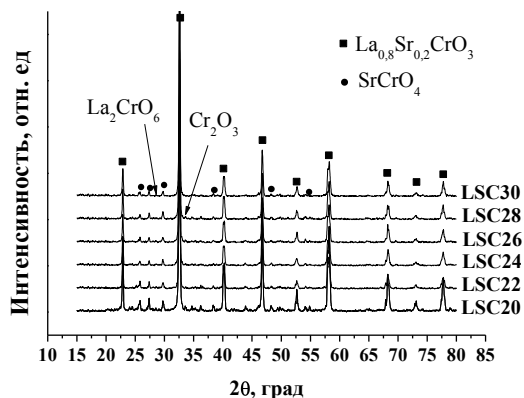


Рис. 4. Рентгенограммы порошков состава LSC20 – LSC30. Температура синтеза 900°C.

По данным СЭМ установлено, что с увеличением концентрации добавки стронция изменяется форма и размер частиц (рис.5). Порошок LSC20 имеет частицы сложной изометрической формы размером 0,2 – 0,8 мкм (рис. 5а), в то время как порошок LSC30 представлен кристаллами округлой формы размером 0,1 – 0,6 мкм (рис.5е).

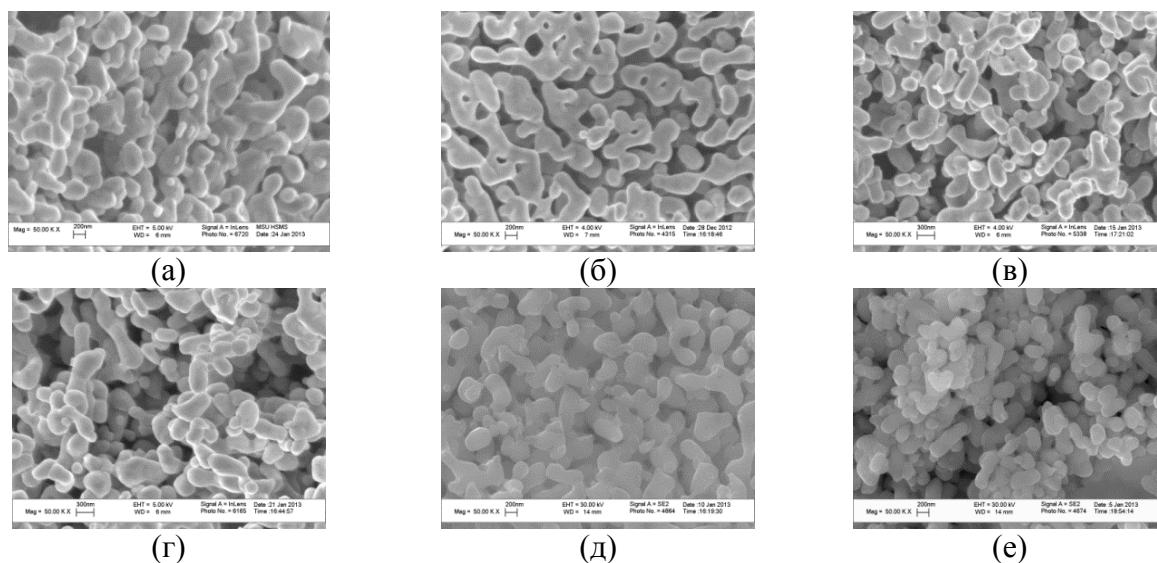


Рис. 5. Микрофотографии порошков состава LSC20 (а), LSC22 (б), LSC24 (в), LSC26 (г), LSC28 (д), LSC30 (е). Температура синтеза 900°C. Увеличение 50000х.

Изменение керамических свойств и линейной усадки образцов изучали на примере керамики LSC, спеченной при температуре 1400°C (рис.6).

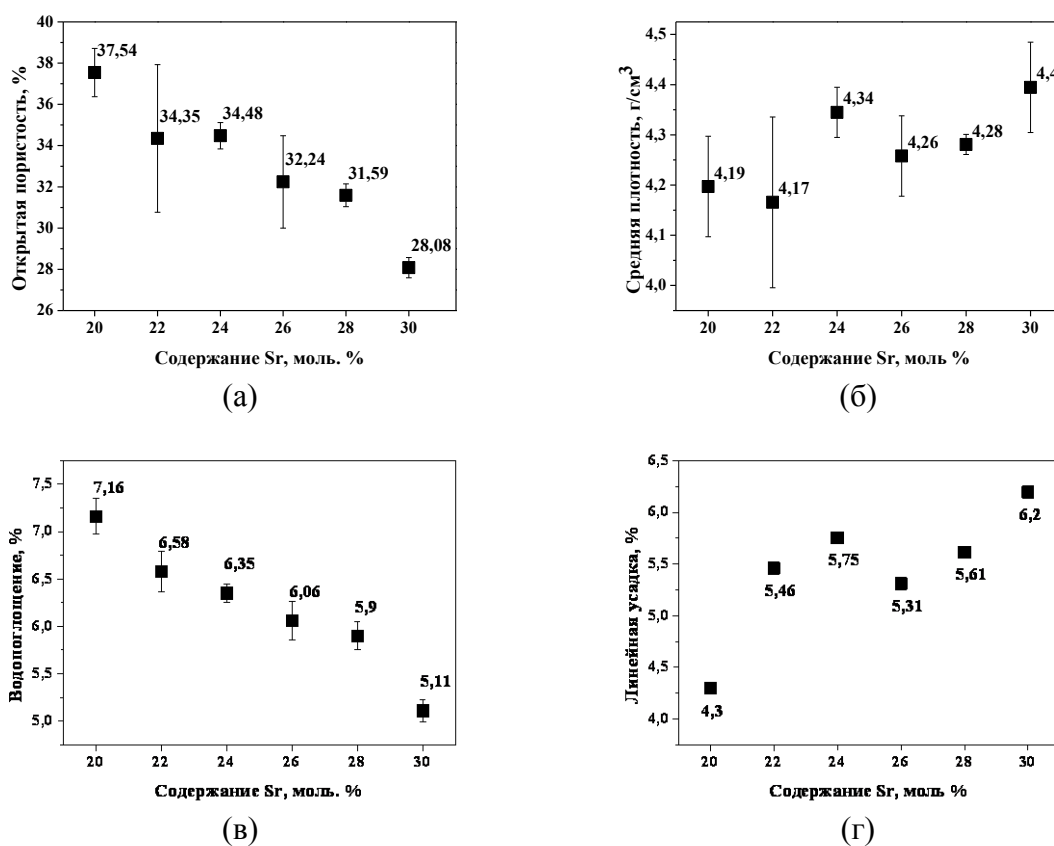


Рис. 6. Свойства керамики состава LSC20 – LSC30. Открытая пористость (а), средняя плотность (б), водопоглощение (в), линейная усадка (г). Температура спекания 1400°C.

Синтез порошков (температура синтеза 900°C) и подготовка образцов проводилась в одинаковых условиях. Установлено, что при увеличении содержания стронция в А-позиции открытая пористость (рис.6а) снижается, так для состава LSC20 пористость составляет 37,54 %, а для LSC30 – 28,08 %. Наименьшее значение средней плотности 4,19 г/см<sup>3</sup> и линейной усадки 4,3 % соответствует керамике состава LSC20.

При увеличении добавки стронция плотность и усадка незначительно увеличиваются, так для состава LSC30 достигают значений 4,4 г/см<sup>3</sup>, 6,2 % соответственно (рис. 6б,г). Увеличение средней плотности и усадки происходит благодаря образованию большего количества хромата стронция SrCrO<sub>4</sub>, содержание которого возрастает с увеличением количества вводимого стронция в подрешетку лантана и интенсифицирует уплотнение керамики. Водопоглощение керамики линейно снижается с увеличением добавки стронция, максимальное значение соответствует составу LSC20 – 7,16 %, а минимальное – составу LSC30 – 5,11 % (рис.6в).

Таким образом, при использовании ПВС-метода, удалось получить высокодисперсные порошки состава LSC20 – LSC30 размером 0,1 – 0,8 мкм при более низких температурах 800 – 950°C, по сравнению с традиционной технологией. Наилучшими керамическими свойствами обладает состав LSC30: открытая пористость – 28,08 %, средняя плотность – 4,4 г/см<sup>3</sup>, водопоглощение – 5,11 %, значение линейной усадки – 6,2 %. Материал LSC30, полученный по данной технологии, рекомендован к применению в качестве защитного покрытия на металлические интерконнекторы.

### 3.1.2 Влияние кальция

Введение кальция в А-позицию влияет на спекаемость порошков и свойства керамики иным образом, чем в случае легирования стронцием. На основании проведенных исследований составов LSC установлено, что наилучшей спекаемостью обладают порошки, синтезированные при температурах 900 – 950°C, поэтому составы La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> (LCC), где 0,20 ≤ x ≤ 0,30 (LCC20, LCC22, LCC24, LCC26, LCC28, LCC30) получали ПВС-методом при температуре 900°C. Синтез по результатам ТГ и ДСК-анализа сравним с составами LSC. По результатам РФА, порошки состава LCC20 – LCC30 в качестве основных фаз содержат твердый раствор лантанкальциевого хромита и твердый раствор на основе хромата кальция CaCrO<sub>4</sub> (рис.7).

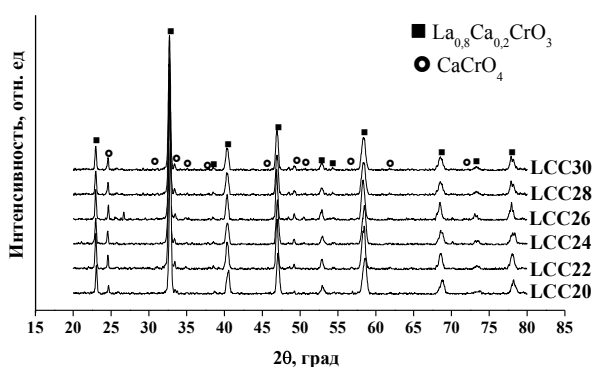


Рис. 7. Рентгенограммы порошков состава LCC20 – LCC30. Температура синтеза 900°C.

Образование CaCrO<sub>4</sub> идет при синтезе за счет ограниченной диффузии кальция в решетку хромита лантана при температуре ниже 1000°C.

По результатам СЭМ, при увеличении количества кальция в А-позиции наблюдается изменение формы и размера частиц. Так, порошки состава LCC20 характеризуются частицами округло-вытянутой формы со средним размером 0,2 – 1 мкм (рис.8а), а порошки состава LCC30 имеют четко сформированную, более ограниченную

форму частиц с размером 0,1 – 0,8 мкм (рис.8е). Наибольшую дефектность и наименьший размер частиц (0,1 – 0,3 мкм) имеют порошки состава LCC22 (рис. 8б).

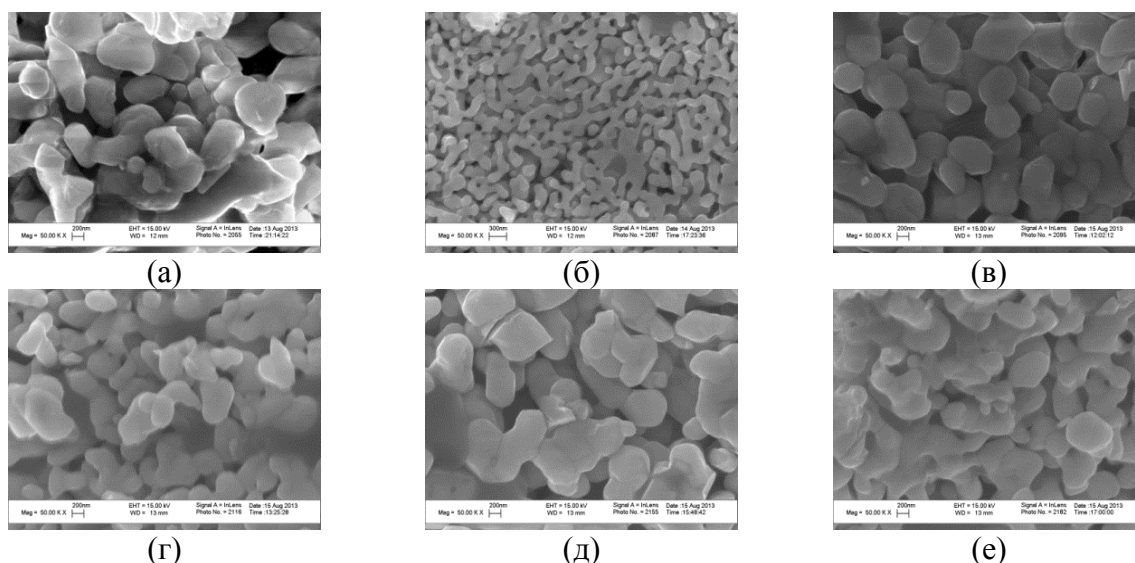


Рис. 8. Микрофотографии порошков состава LCC20 (а), LCC22 (б), LCC24 (в), LCC26 (г), LCC28 (д), LCC30 (е). Температура синтеза 900°С. Увеличение 50000х.

По результатам лазерной гранулометрии, порошки LCC представляют собой агрегаты со средним размером 1 – 4 мкм в зависимости от состава (рис. 9). Близкое к линейному распределение частиц по размерам в интервале 0,25 – 8 мкм способствует лучшему спеканию порошков состава LCC22 и увеличению механической прочности, которая составляет 16,55 МПа. Учитывая, что подготовка образцов и анализ проводилась в одних условиях, это не может быть статистической погрешностью измерений, а является особенностью кристаллизации данного состава.

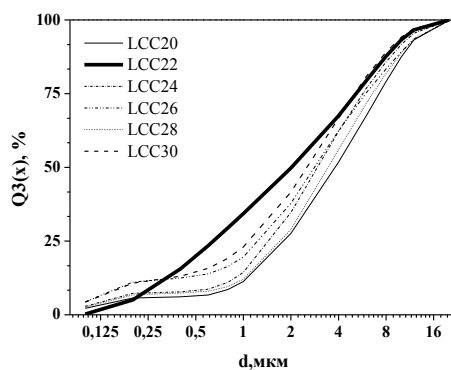


Рис. 9. Распределение частиц по размерам порошков состава LCC20 – LCC30. Температура синтеза 900°С.

Влияние добавки кальция на спекаемость порошков и свойства рассматривали на примере керамики LCC20 – LCC30, спеченной при 1400°С. Для составов LCC20, LCC24 – LCC30 открытая пористость образцов незначительно возрастает с 38,87 до 41,71 %. (рис. 10а), а значение средней плотности снижается с 4,39 до 3,84 г/см<sup>3</sup> (рис.10б). Линейная усадка для состава LCC24 составляет 1,22 % и возрастает по экспоненте до 4,9 % для состава LCC30 (рис.10в). Исследование керамических свойств показало, что материал LCC22 достигает минимальной пористости – 12,32 % (рис. 10а), максимальной средней плотности, близкой к теоретической – 5,8 г/см<sup>3</sup> (рис.10б). Введение 22 моль. % кальция способствует образованию нанодисперсных частиц сложной формы (рис.8б), что в дальнейшем благоприятно влияет на свойства керамики (рис.10в).

Наибольшая активность порошков к спеканию состава LCC22 приводит к улучшению механических свойств керамики, при этом достигается максимальное значение прочности на изгиб – 16,55 МПа (рис.10г). Прочность керамики LCC20 составляет 10,24 МПа и снижается с увеличением количества добавки кальция от 6,4 до 3,67 МПа для составов LCC24 – LCC30 (рис.10г).

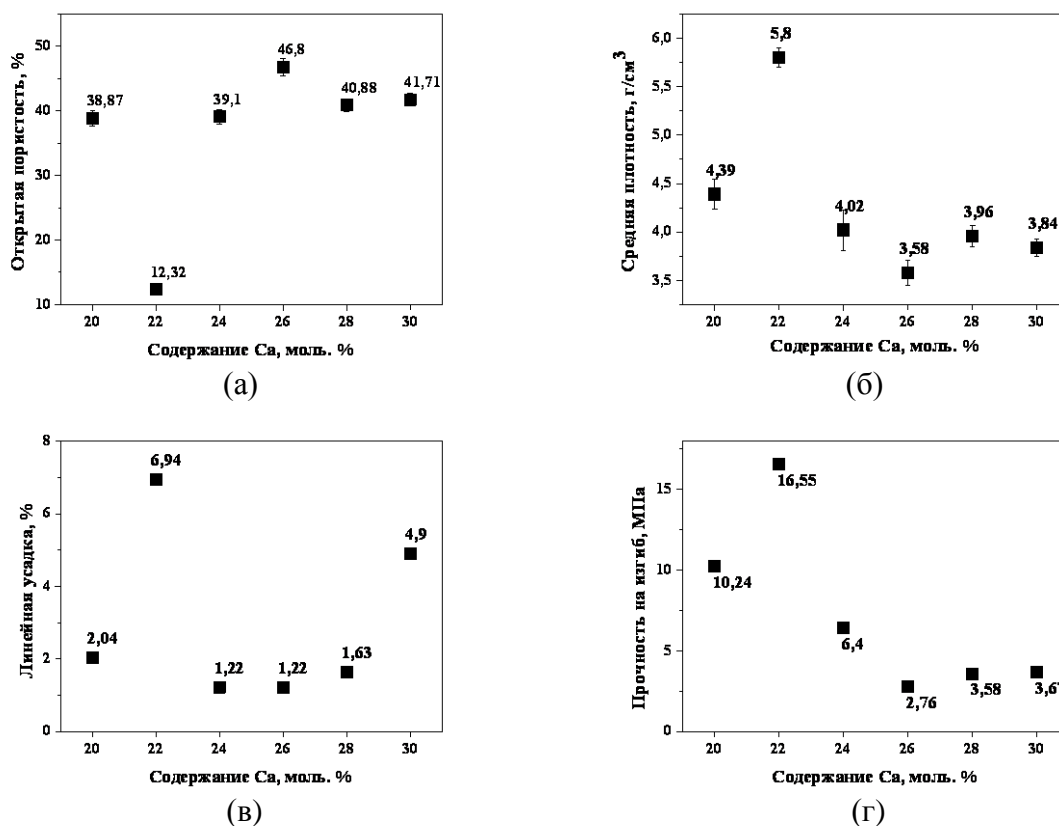


Рис. 10. Свойства керамики состава LCC20 – LCC30. Открытая пористость (а), средняя плотность (б), линейная усадка (в), механическая прочность (г). Температура спекания 1400°C.

По результатам РФА, керамика LCC22, спеченная при 1400°C, имеет монофазный состав на основе твердого раствора лантанкальциевого хромита (рис. 11). Это объясняется тем, что при температуре свыше 1000°C происходит увеличение растворения кальция в решетке хромита лантана, которое протекает полностью, без образования примесных фаз (рис.11).

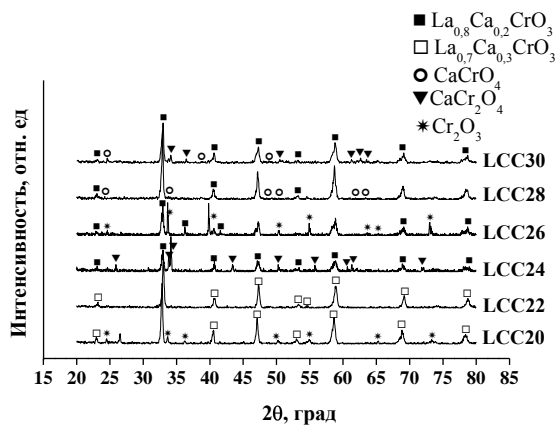


Рис. 11. Рентгенограммы керамики состава LCC20 – LCC30. Температура спекания 1400°C

В ряде других составов уплотнение керамики протекает хуже из-за образования в процессе спекания дополнительных фаз хроматов кальция и оксида хрома (рис.11). Высокочастотнее, что в этом случае протекают конкурирующие процессы спекания. С одной стороны, в материале образуется вязкий расплав фазы хромата кальция, а с другой стороны, происходит миграция хрома на поверхность частиц фазы хромита лантана-кальция с образованием дихромата кальция  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  (рис.11).

По результатам СЭМ, керамика LCC22 характеризуется мелкокристаллической структурой с размером 1 – 5 мкм и наличием межкристаллической пористости (рис. 12).

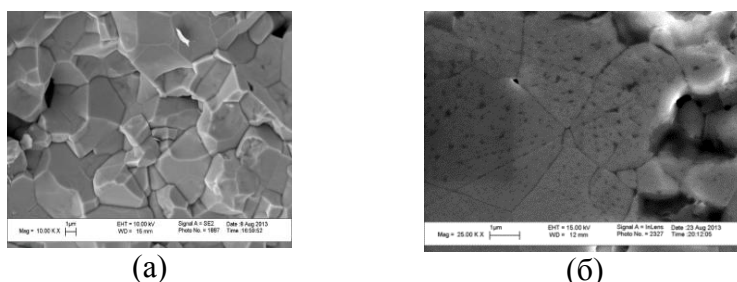


Рис. 12. Микроструктура керамики состава LCC22. Скол (а) и шлиф (б). Увеличение 10000х (а) и 25000х (б). Температура спекания 1400°C.

Элементный анализ керамики состава LCC22 показал отсутствие примесей и равномерное распределение компонентов. Необходимо отметить, что в керамике обнаружены области твердых растворов лантанкальциевого хромита с разным содержанием кальция (рис.13). Твердый раствор с избыточным содержанием кальция локализуется в порах керамики.

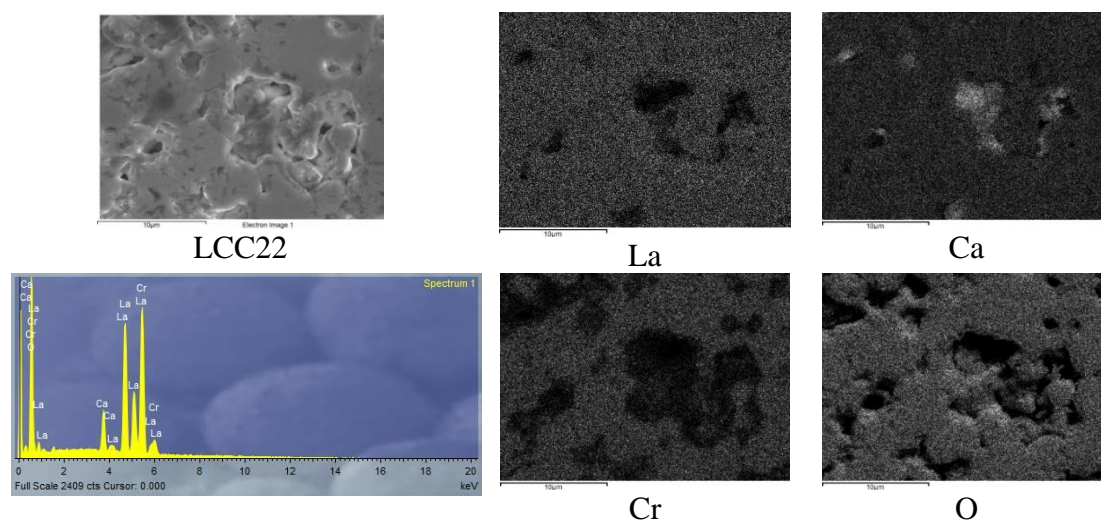


Рис. 13. Элементный анализ и карты распределения компонентов керамики состава LCC22. Температура спекания 1400°C.

На электрофизические свойства керамики оказывает влияние не только размер частиц, пористость и средняя плотность материала, но и фазовый состав (рис. 11). Электропроводность керамики на основе хромита лантана с ростом температуры увеличивается независимо от состава, что характерно для полупроводниковых материалов. Состав LCC22 обладает максимальной электропроводностью –  $27,53 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $900^\circ\text{C}$ . В общем виде при увеличении добавки кальция возрастает значение электропроводности керамики, так электропроводность состава LCC20 –  $3,71 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  (при  $900^\circ\text{C}$ ), а состава LCC30 –  $12,31 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  (при  $900^\circ\text{C}$ ).

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) керамики LCC20 – LCC30 находится в интервале  $12,00\cdot 10^{-6} - 12,93\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $100 - 1000^\circ\text{C}$ ) и не сильно

зависит от количества добавки кальция и свойств керамики. Так для состава LCC22 коэффициент расширения составляет  $12,65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $100 - 1000^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, при использовании ПВС-метода, были получены высокодисперсные порошки состава LCC20 – LCC30 со средним размером частиц  $0,1 - 1,0 \text{ мкм}$ . Фазовый состав материала не сильно зависит от количества кальция в А-позиции. При синтезе преимущественно образуется две фазы – твердый раствор на основе лантанкальциевого хромита и хромата кальция. Установлено, что введение кальция 22 моль. % приводит к формированию наиболее активных к спеканию порошков, что в свою очередь снижает температуру спекания до  $1400^\circ\text{C}$ . Керамика LCC22 характеризуется следующими свойствами и характеристиками: открытая пористость – 12,32 %, средняя плотность –  $5,8 \text{ г/см}^3$ , прочность на изгиб – 16,55 МПа, значение линейной усадки – 6,94 %, электропроводность –  $27,53 \text{ См см}^{-1}$  (при  $900^\circ\text{C}$ ), ТКЛР –  $12,65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (в интервале  $100 - 1000^\circ\text{C}$ ).

### **3.2. Влияние гелеобразователя поливинилового спирта (ПВС) и поливинилпирролидона (ПВП) на синтез порошков и свойства керамики**

#### **3.2.1 Влияние ПВС и ПВП на синтез порошков**

Результаты исследований свидетельствуют о сложном механизме взаимодействия находящихся в растворе ионов металлов и высокомолекулярных полимеров, так как в данном процессе могут протекать как деструкция полимера, так и комплексообразование с металлами. Для выявления влияния ПВС и ПВП на синтез, фазовый состав, морфологические особенности и свойства полученных материалов использовали состав  $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{CrO}_3$  (LSC30), термообработанный при температурах  $800 - 950^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$ .

При использовании ПВС-метода механизм процесса можно представить следующим образом. При сушке ксерогеля происходит изменение структуры ПВС за счет потери молекул воды. Процесс дегидратации молекулы сопровождается появлением полос поглощения в области  $1420 - 1460 \text{ см}^{-1}$  и  $3030 \text{ см}^{-1}$ , отнесенных к валентным колебаниям сопряженных двойными связями СН-групп. В кислой среде в присутствии  $\text{NO}^-$  происходит окисление поливинилового спирта (с преимущественным образованием низкомолекулярных продуктов) и разрушение полимерной цепи на карбонильные и карбоксильные фрагменты, о чем свидетельствуют интенсивные колебания связи  $\text{C} = \text{O}$  при волновом числе  $1650 \text{ см}^{-1}$ . В области  $1000 - 1400 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются три полосы поглощения  $1370 \text{ см}^{-1}$ ,  $1320 \text{ см}^{-1}$ ,  $1040 \text{ см}^{-1}$ , связанные с присутствием замещающих групп. Колебание при волновом числе  $1020 \text{ см}^{-1}$  относится к связи  $\text{C} - \text{O}$ . Также отмечены как валентные симметричные колебания  $\text{NO}_2$  при частоте  $1320 \text{ см}^{-1}$ , так и ассиметричные при  $1370 \text{ см}^{-1}$ .

Для изучения формирования связи металл-кислород были сняты ИК-спектрограммы ксерогеля и порошков, термообработанных при  $200, 400, 600$  и  $800^\circ\text{C}$ . Установлено, что образование зародышевой связи металл-кислород происходит уже на стадии СВЧ-сушки гелей, о чем свидетельствует наличие спектров поглощения в области  $500 - 870 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых увеличивается с ростом температуры термообработки (рис.14). Полосы поглощения при  $820 \text{ см}^{-1}$  и  $650 \text{ см}^{-1}$  соответствуют связи  $\text{La} - \text{O}$ , а полоса при  $550 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии связи  $\text{Cr} - \text{O}$  (рис.14).

При прокаливании ксерогеля, содержащего ПВС, происходит образование углеродистых структур, вероятнее всего, в виде пленок на поверхности кристаллов, с повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению, о чем свидетельствуют результаты масс – спектроскопии продуктов разложения. Частичное удаление углерода происходит при температуре  $470^\circ\text{C}$  (рис.15а).

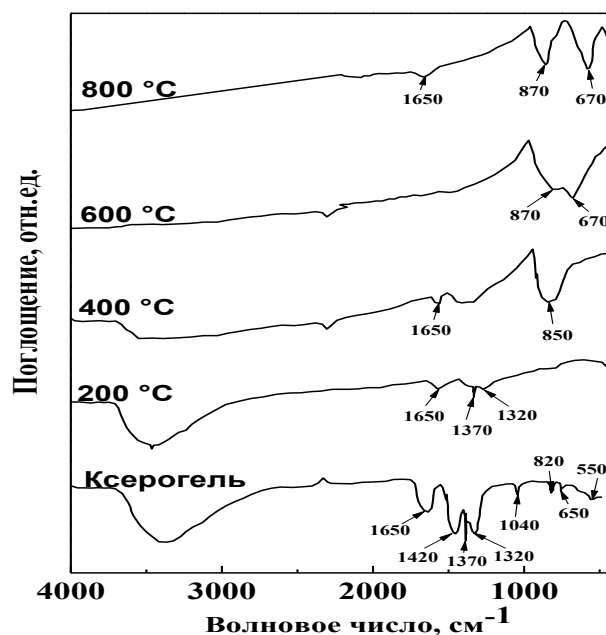


Рис. 14. ИК-спектры ксерогеля и порошков, термообработанных при температурах 200°C, 400°C, 600°C и 800°C.

При использовании ПВП-метода комплексообразование протекает на стадии образования геля без деструкции полимера, что подтверждается наличием полосы поглощения при  $1660\text{ см}^{-1}$ , относящейся к связи  $\text{C}=\text{O}$ , а также колебанием связей  $\text{C}-\text{N}$  при  $1286\text{ см}^{-1}$  и  $\text{N}=\text{O}$  при  $1427\text{ см}^{-1}$ . В нижней области волновых чисел на спектрограммах ксерогелей, содержащих ПВП, присутствуют колебания связи металл-кислород. По результатам масс-спектропии полное удаление углерода в процессе синтеза происходит при температуре 220°C (рис.15б).

Результаты ДСК подтвердили стойкость ПВС к высокотемпературному окислению в процессе термообработки. Потеря массы при температуре 600°C составляет 99 %, а при более высоких температурах происходит ее интенсивный набор (рис.16а).

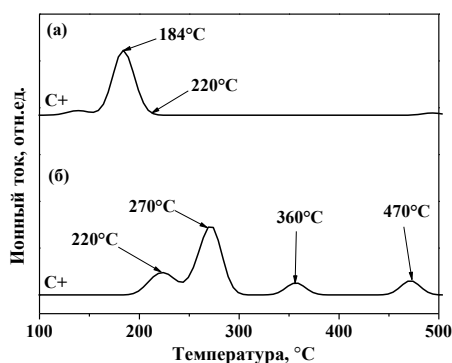


Рис. 15. Масс-спектры ксерогеля состава LSC30, содержащих 1 масс. % ПВП (а) и 8 масс. % ПВС (б)

Разложение ПВП протекает более интенсивно, чем в случае с ПВС: так уже при температуре 470°C удаляется более 70 % массы полимера, а при температуре 1000°C остаточная масса составляет 1,09 % (рис.16б).

Для оптимизации количества ПВП проводили серию последовательных экспериментов: в раствор вводили 8, 5, 2 и 1 масс. % полимера. С увеличением количества ПВП в растворе размер частиц после термообработки уменьшается.



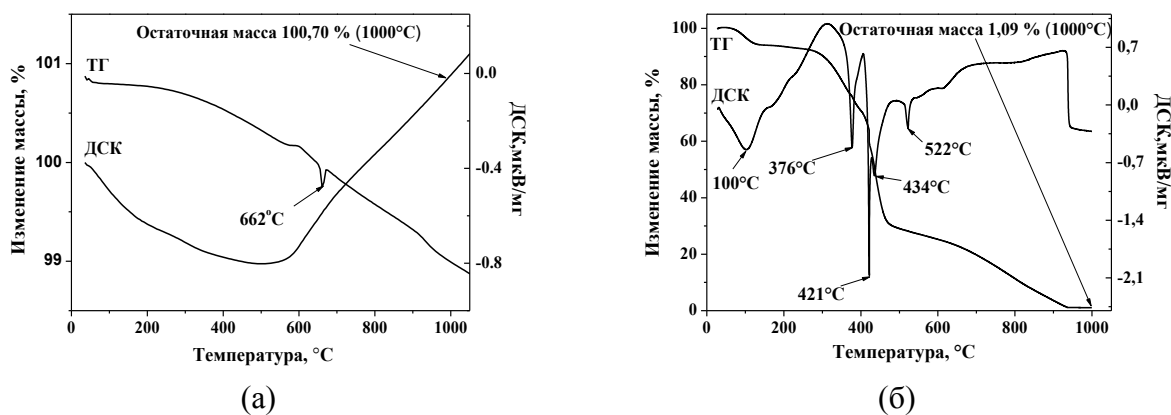


Рис. 16. Термограммы и ДСК-кривые ПВС (а) и ПВП (б)

Так, введение 5 масс. % приводит к формированию более мелких кристаллов с размером 50 – 200 нм (рис.17а). При содержании полимера 2 – 8 масс. % происходит частичное самовоспламенение ксерогеля в процессе СВЧ-сушки, что является негативным фактором из-за протекания синтеза в микрообластях с нарушением состава ксерогеля. Поэтому наиболее технологичным является введение 1 масс. % ПВП, что способствует формированию частиц сложной вытянутой формы со средним размером 0,1 – 0,8 мкм (рис.17в).

По результатам РФА порошков, синтезированных при 800°C, при увеличении количества ПВП в растворе с 2 до 8 масс. % происходит формирование примесной фазы оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , стронция Sr и хромата лантана  $\text{LaCrO}_4$ . В случае использования 1 масс. % раствора ПВП происходит формирование двух фаз – твердых растворов лантанстронциевого хромита и хромата стронция.

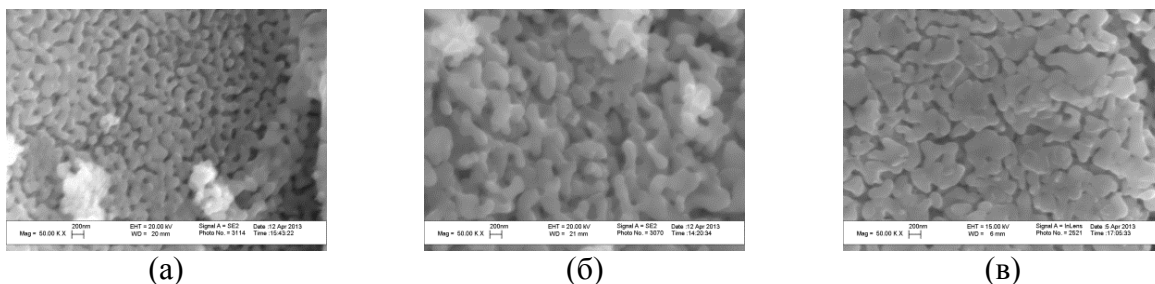


Рис. 17. Микрофотографии порошков состава LSC30 при введении ПВП 5 масс.% (а), 2 масс. % (б) и 1 масс. % (в). Температура синтеза 800°C. Увеличение 50000х.

Выявлено, что при использовании ПВС- и ПВП-метода происходит формирование связи металл–кислород на этапе подготовки ксерогелей. Применение ПВС-метода при получении порошков легированного хромита лантана способствует образованию углеродистых структур, стойких к высокотемпературной обработке. Применение ПВП-метода приводит к снижению содержания полимера в 8 раз и полному удалению углерода при температуре 220°C.

### 3.2.2 Влияние температуры синтеза на спекаемость порошков

Влияние температуры синтеза в интервале 800 – 950°C и активности порошков, полученных при введении различных гелеобразователей, изучали на примере состава LSC30. Порошки, полученные при использовании в качестве гелеобразователя ПВП, представлены в виде частиц сложной изометрической формы. Увеличение температуры синтеза с 800 до 900°C приводит к формированию частиц округлой формы размером 0,1 – 0,3 мкм. При дальнейшем росте температуры до 950°C происходит припекание частиц друг к другу.

Оценка активности порошков к спеканию проводилась по комплексу керамических свойств и значению линейной усадки керамики, спеченной при температуре 1400°C. В случае использования ПВП-метода (1 масс. %) – открытая пористость (рис.18а), средняя плотность (рис.18б) и водопоглощение (рис.18в) керамики не сильно зависят от температуры синтеза порошков и имеют линейный характер. Открытая пористость при 800°C составляет 25,46 %, а при 950°C – 25,86 %. Отмечено небольшое снижение средней плотности, которая при 800 – 850°C составляет около 4,5 г/см<sup>3</sup>, а при 950°C – 4,41 г/см<sup>3</sup>. Водопоглощение увеличивается с ростом температуры синтеза с 4,52 при 800°C до 4,69 % при 950°C. Зависимость линейной усадки керамики от температуры синтеза имеет обратно пропорциональный характер с максимальным значением 10 % при 800°C и дальнейшим снижением до 6,49 % при 900°C (рис.18г).

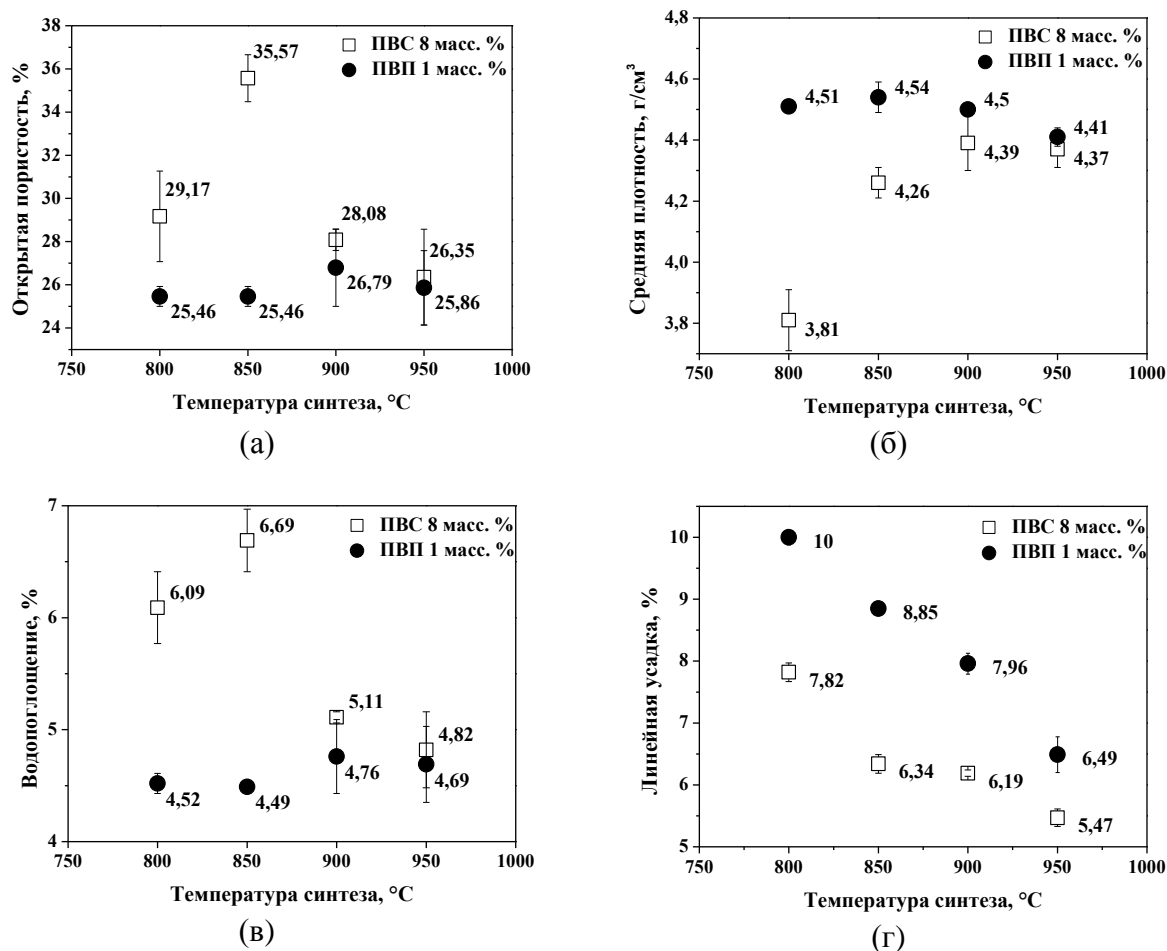


Рис. 18. Свойства керамики состава LSC30 из порошков, синтезированных при 800 – 950°C ПВС-и ПВП-методом. Открытая пористость (а), средняя плотность (б), водопоглощение (в), линейная усадка (г). Температура спекания 1400°C.

В случае применения ПВС-метода керамические свойства существенно зависят от температуры синтеза порошков. Открытая пористость снижается с 29,17 % при 800°C до 26,35 при 950°C, а для 850°C наблюдается экстремум значения 35,57 %. Порошки, полученные ПВС-методом при температурах 800 и 850°C, обладают более низкой активностью из-за образования углеродистых структур в процессе синтеза, которые препятствуют диффузионным процессам при спекании и уплотнению керамики, при этом средняя плотность образцов составляет 3,81 и 4,26 г/см<sup>3</sup> соответственно. С увеличением температуры синтеза происходит их частичное разрушение и уже в интервале 900 – 950°C порошки обладают сравнимой активностью, а средняя плотность керамики возрастает до 4,39 г/см<sup>3</sup> при температуре синтеза 900°C и 4,37 г/см<sup>3</sup> при 950°C. Водопоглощение

керамики снижается с увеличением температуры синтеза, так при 800°C – 6,09%; при 900°C – 5,11%; при 950°C – 4,82%; а для температуры 850°C наблюдается экстремум 6,69 %. Усадка имеет линейный характер и ее значение снижается с 7,82 до 5,47 %.

Таким образом, применение ПВП-метода (1 масс. %) приводит к улучшению свойств керамики при обжиге, которые не сильно зависят от температуры синтеза порошков, что является одним из критериев стабильности технологии в широком интервале температур термообработки. Использование ПВП-метода при синтезе легированных порошков хромита лантана предпочтительнее, чем использование ПВС-метода. Выявленная тенденция по улучшению свойств полученной керамики представляется характерной при синтезе порошков сложного состава.

### 3.3. Влияние вида и количества легирующих добавок в В-позиции на синтез порошков и свойства керамики

Для изучения влияния легирующих добавок в В-позиции был выбран состав  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{CrO}_3$  (LCC22), на основе которого керамика обладала наилучшими свойствами. Порошки легированного хромита лантана состава  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{Cr}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  (LCCM10),  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{Cr}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$  (LCCM20),  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{Cr}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$  (LCCA10),  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{Cr}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  (LCCA20),  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{Cr}_{0,9}\text{Al}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_3$  (LCCAM5),  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{Cr}_{0,8}\text{Al}_{0,1}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  (LCCAM10) получали ПВС-методом. Порошки всех составов синтезировали при температурах 850 и 900°C.

По результатам РФА, порошки всех составов содержат основные фазы лантанкальциевого хромита  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$ , хромата кальция  $\text{CaCrO}_4$  (рис.19).

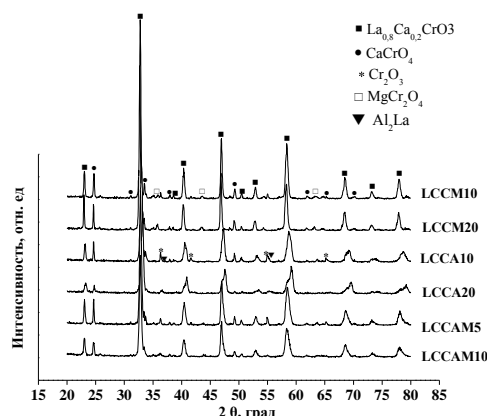


Рис. 19. Рентгенограммы порошков состава LCCM, LCCA, LCCAM. Температура синтеза 900°C.

В составах с добавкой магния образуется фаза дихромата магния  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . В случае введения добавки алюминия происходит сильная агрегация частиц основной фазы лантанкальциевого хромита, и в материале присутствует, по результатам РФА, небольшое количество твердого раствора алюминид лантана  $\text{Al}_2\text{La}$  с перовскитоподобной структурой. При совместном введении добавки магния и алюминия на рентгенограммах наблюдаются пики небольшой интенсивности, соответствующие алюмомагниевого шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , имеющей кубическую кристаллическую решетку. В качестве примесной фазы во всех составах наблюдаются характеристические пики  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис.19).

Средний размер частиц основной фазы  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$  при введении добавки магния составляет 0,5 – 1,5 мкм. Также присутствует фаза дихромата магния  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  со средним размером частиц 0,1 – 0,4 мкм, которая распределена на поверхности частиц основной фазы (рис.20а).

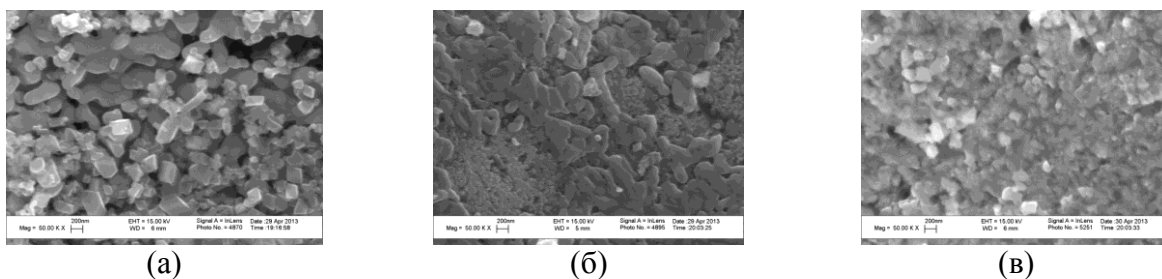


Рис. 20. Микрофотографии порошков состава LCCM20 (а), LCCA20 (б), LCCA10M10 (в). Температура синтеза 900°C. Увеличение 50000х.

Добавка алюминия в количестве 10 и 20 мол. % усиливает рекристаллизацию и приводит к образованию ряда алюмосодержащих твердых растворов (рис.20б). Порошки, синтезированные при температуре 900°C, представлены в виде плотно агрегированных частиц. На основании данных петрографического анализа, при температуре синтеза 850°C образуется материал, преобладающей фазой которого является твердый раствор на основе хромита лантана, а также хромат кальция в количестве 10 – 15% и незначительное количество фазы оксида хрома  $Cr_2O_3$ . По результатам петрографического анализа, при увеличении температуры до 900°C синтез идет полностью с образованием монофазной структуры хромита лантана и происходит начальная стадия припекания частиц без процесса рекристаллизации.

Максимальная средняя плотность керамических образцов при температуре спекания 1400°C и 1450°C достигается введением добавки магния в количестве 20 мол. %, так плотность керамики составляет 4,16 и 4,24 г/см<sup>3</sup> соответственно.

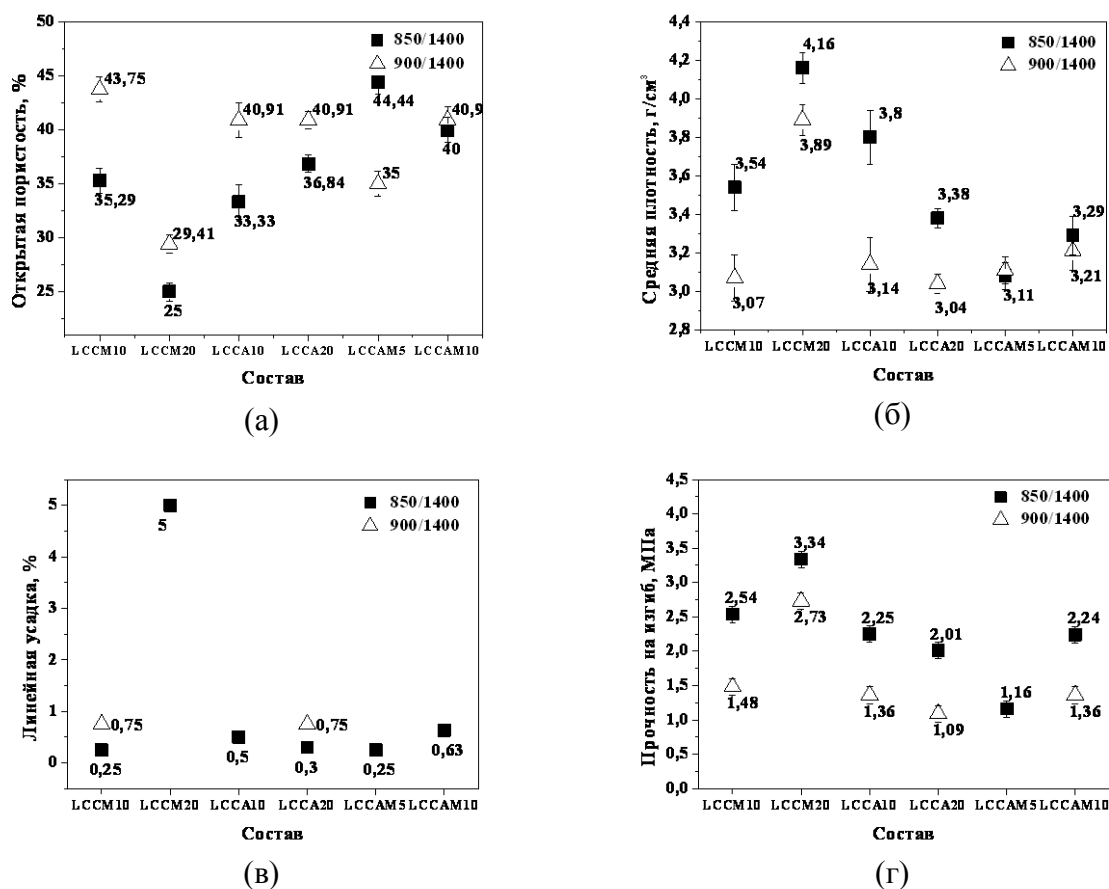


Рис. 21. Свойства керамики состава LCCM, LCCA, LCCAM из порошков, синтезированных при 850 и 900°C ПВС-методом. Открытая пористость (а), средняя плотность (б), линейная усадка (в), механическая прочность (г). Температура спекания 1400°C.

Необходимо отметить, что порошки, синтезированные при температуре 850°C, наиболее активны и проявляют наилучшую спекаемость по показателю керамических свойств и механической прочности (рис. 21). Линейная усадка мало зависит от количества вводимых добавок и температуры синтеза, однако ее максимальное значение наблюдается у состава LCCM20 независимо от температуры синтеза порошков и температуры обжига керамики (рис. 21).

Результаты петрографического исследования образцов керамики показывают, что во всех составах идет формирование кристаллической решётки высокотемпературной модификации орторомбического хромита лантана с равномерным распределением добавок. Средний размер кристаллов при этом составляет 1 – 2 мкм. Низкие показатели плотности и прочности указывают на то, что спекание затруднено из-за испарения хромсодержащих соединений с поверхности частиц и образования на них тонких слоев оксидов металлов. При введении добавки магния в количестве 10 мол. % спеченная керамика содержит фазу лантанкальциевого хромита и дихромата магния  $MgCr_2O_4$  (рис.22).

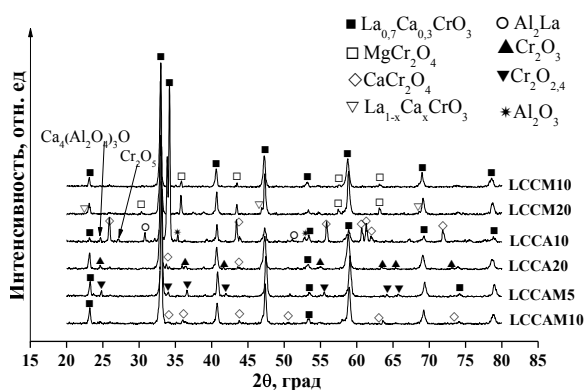


Рис. 22. Рентгенограммы керамики состава LCCM, LCCA, LCCAM. Температура спекания 1400°C.

Увеличение количества добавки магния до 20 мол. % способствует образованию двух твердых растворов на основе хромита лантана с разным содержанием кальция и дополнительной фазы дихромата магния  $MgCr_2O_4$ , которая локализуется в межкристаллических порах основной фазы (рис. 23).

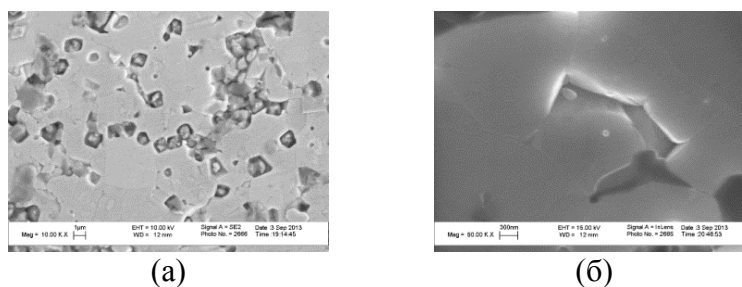


Рис. 23. Микроструктура керамики состава LCCM20. Температура спекания 1400°C. Увеличение 10000х (а) и 50000х (б).

Легирование алюминием в В-позиции приводит к образованию керамики сложного состава. В процессе обжига происходит образование дихромата кальция  $CaCr_2O_4$  и оксида хрома  $Cr_2O_3$ , которые затрудняют спекание материала. Также в материале с добавкой 10 мол. % алюминия идет дальнейшее образование алюминида лантана и присутствует небольшое количество оксида алюминия (рис.22).

Составы с добавкой и магния, и алюминия содержат лантанкальциевый хромит и хромсодержащие соединения. В материале не исключено присутствие алюмомагниевого шпинели, поскольку на рентгенограммах проявляются характеристические пики небольшой интенсивности, относящиеся к данной фазе.

Присутствие во всех материалах примесных фаз хромсодержащих твердых растворов приводит к плохой спекаемости из-за образования газовой фазы  $\text{CrO}_3$  и последующей ее конденсации на поверхности частиц в виде оксидов хрома.

Дальнейшее влияние температуры обжига на свойства керамических образцов изучалось на примере порошков состава LCCM20, LCCA20 и LCCAM10, синтезированных при  $900^\circ\text{C}$ . В общем виде повышение температуры обжига до  $1550^\circ\text{C}$  для составов с максимальным содержанием легирующих добавок в В-позиции ведет к снижению открытой пористости и увеличению средней плотности. Так, керамика с добавкой магния 20 мол. % обладает наименьшей открытой пористостью – 7,69 % и максимальной средней плотностью –  $4,79 \text{ г/см}^3$ , при этом составы с добавкой алюминия 20 мол. % и совместной добавкой алюминия 10 мол. % и магния 10 мол. % характеризуются пористостью 33,33 % и 42,86 % и плотностью 3,97 и  $3,68 \text{ г/см}^3$  соответственно. При дальнейшем повышении температуры спекания до  $1670^\circ\text{C}$  открытая пористость керамики с содержанием магния 20 мол. % увеличивается до 8,33 %, а при температуре  $1720^\circ\text{C}$  – до 10 %, при этом происходит уплотнение материала до  $5,84 \text{ г/см}^3$ .

Температурный коэффициент линейного расширения керамики, спеченной при температуре  $1400^\circ\text{C}$ , в температурном интервале  $100 - 1000^\circ\text{C}$  для состава LCCM20 составляет  $9,66 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$ , LCCA20 –  $10,35 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$ , LCCAM20 –  $11,96 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$ . Электрическая проводимость при температуре  $900^\circ\text{C}$  для керамики состава LCCM20 составляет  $9,46 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ , LCCA20 –  $1,84 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ , LCCAM20 –  $1,25 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Изучение влияния добавок никеля и меди в В-позиции на фазовый состав, размер частиц и морфологию порошков проводили на составах  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$  (LCCN), где  $0,1 \leq y \leq 0,2$  (LCCN10, LCCN20) и  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{Cr}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  (LCCC), где  $0,1 \leq y \leq 0,2$  (LCCC10, LCCC20), синтезированных ПВС-методом при температурах  $800 - 950^\circ\text{C}$ .

По результатам РФА, в случае введения никеля в В-позицию происходит образование двух твердых растворов на основе хромата кальция и хромита лантана-кальция, а также отдельной нанокристаллической фазы хромита лантана-никеля.

По результатам СЭМ, частицы основных фаз во всем интервале термообработки имеют сложную изометрическую форму со средним размером  $0,1 - 0,6 \text{ мкм}$ , на поверхности которых лежит фаза хромита лантана-никеля с размером менее  $50 \text{ нм}$  (рис.24а).

При введении добавки меди в В-позиции происходит образование трех фаз: хромата кальция, лантанкальциевого хромита и оксида меди. Форма частиц основной фазы лантанкальциевого хромита округлая, близкая к изометричной, со средним размером частиц  $0,2 - 1,2 \text{ мкм}$ , а частицы фазы оксида меди имеют форму близкую к кубической со средним размером  $100 - 200 \text{ нм}$  (рис.24б).

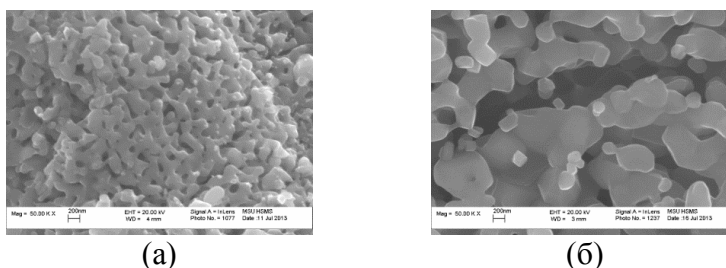


Рис. 24. Микрофотографии порошков состава LCCN20 (а) и LCCC20 (б). Температура синтеза  $900^\circ\text{C}$ . Увеличение  $50000\times$ .

Установлено, что порошки лантанкальциевого хромита при введении алюминия, магния и их совместной добавки в В-позицию (подрешетка хрома), синтезированные при 850°C, спекаются лучше, чем порошки, синтезированные при 900°C. Образование ряда твердых растворов на основе хромосодержащих соединений с переменной валентностью не способствует снижению температуры спекания и уплотнению керамики для составов LCCA и LCCAM. Максимальное значение плотности – 5,84 г/см<sup>3</sup>, сравнимое с керамикой состава LCC22 (5,8 г/см<sup>3</sup> при 1400°C), достигается для состава LCCM20 только при температуре спекания 1720°C.

В четвертой главе рассмотрены технические требования и основы принципов расчета тепловых потоков и распределения температуры в камере высокого давления методом конечных элементов при использовании в качестве резистивного материала хромита лантана, легированного кальцием.

При разработке резистивного материала на основе хромита лантана для камер высокого давления использовались следующие технические требования: механическая прочность, достаточная для запрессовки нагревателя в камеру высокого давления; стабильное сопротивление; открытая пористость порядка 10 – 30 %; способность материала к саморазогреву от комнатной температуры.

При составлении модели и ее расчете должны учитываться следующие критерии для прогнозирования поведения нагревательного элемента на основе хромита лантана в камере высокого давления: изотропность материалов камеры, изменение температурной зависимости физических свойств материалов, равномерность теплообмена в сборке, сопротивление передачи тепла через стенку камеры высокого давления, использование граничных условий теплообмена при низком коэффициенте теплопроводности внешней среды.

Установлено, что материал состава LCC22 обладает необходимым комплексом свойств и по результатам моделирования и лабораторных испытаний может быть применен для изготовления резистивных элементов в камерах высокого давления типа «тороид» и «чечевица».

## ВЫВОДЫ

1) Разработана модифицированная золь-гель технология получения активных к спеканию порошков легированного хромита лантана, основанная на использовании растворов поливинилового спирта (ПВС) и поливинилпирролидона (ПВП)

2) Применение модифицированной технологии позволяет снизить температуру синтеза хромита лантана до 800 – 950°C, что на 600°C ниже, чем по традиционной технологии.

3) Установлено, что при СВЧ-сушке ксерогелей на основе ПВП его количество не должно превышать 1 масс. % во избежание самовоспламенения. При более высоких концентрациях (свыше 2 масс. %) необходимо использовать сушильный шкаф с принудительной конвекцией воздуха и температурой сушки, не превышающей 80°C.

4) При использовании ПВС в качестве гелеобразователя порошки получают менее активными, чем при использовании ПВП, из-за формирования в процессе сушки и дальнейшего синтеза углеродистых структур с повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению, что препятствует наиболее полному синтезу.

5) Установлено, что введение 22 моль. % кальция в А-позицию (подрешетка лантана) позволяет снизить температуру спекания до 1400°C на воздухе, что на 320°C, чем по традиционной технологии, при этом достигается лучший из всех изученных составов комплекс свойств: средняя плотность – 5,8 г/см<sup>3</sup>, водопоглощение – 1,85 %, механическая прочность – 16,81 МПа, температурный коэффициент линейного расширения –  $10,53 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , электропроводность при 900°C –  $26 \text{ См см}^{-1}$ .

б) Установлено, что введение магния, алюминия и их совместной добавки в В-позицию (подрешетка хрома) в лантанкальциевый хромит не приводит к снижению температуры спекания и уплотнению керамики. Материалы характеризуются невысокими керамическими и механическими свойствами. Легирование магнием, алюминием и их совместной добавкой значительно снижает и электропроводность керамики при 900°C, которая не превышает 9,46 См·см<sup>-1</sup>.

7) По результатам предварительных испытаний установлено, что наиболее перспективно использование материалов на основе легированного хромита лантана в качестве покрытий на металлические интерконнекторы в твердооксидных топливных элементах, а также в качестве резистивных материалов в камерах высокого давления.

### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1) **Анохин А.С.**, Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Жиров Д.А., Коендо И.Ю. Исследование структуры золь – гель соединений легированного хромита лантана методом инфракрасной спектроскопии // Сборник статей двенадцатой международной научно – практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 2011. – Т.3. – Ч.1. – Г.3. – С. 189 – 193. ISBN 978–5–7422–32

2) **Анохин А.С.**, Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Макаров Н.А., Жиров Д.А., Солнцев К.А. Получение золь – гель методом и свойства нанодисперсных порошков легированного хромита лантана // Неорганические материалы. 2013. – Т.49, № 9. – С. 1003 – 1007. ISSN 0020–1685

3) Жиров Д.А, Стрельникова С.С., **Анохин А.С.**, Ашмарин А.А., Андрианов Н.Т., Макаров Н.А. Влияние природы исходных компонентов на синтез и спекание кордиерита, полученного золь – гель методом // Сборник статей пятнадцатой международной научно – практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 2013. – Т.1. – С. 94 – 101. ISBN 978–5–7422–3947–5

4) **Анохин А.С.**, Чернова Е.С., Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Ашмарин А.А., Железный М.В. Влияние добавок алюминия, магния и кальция на синтез и спекание хромита лантана // Материаловедение (в печати)

5) Киреева М.В., **Анохин А.С.**, Жиров Д.А. Модифицированный золь – гель метод получения порошков допированного хромита лантана // Сборник тезисов Двдцатой международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2013». – Москва. 8 – 13 апреля 2013.

6) **Anokhin A.S.**, Strelnikova S.S., Kireeva M.V. Synthesis of strontium doped lanthanum chromite nanopowders by PVP–modified sol–gel method // Abstracts of International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials ACIN 2013. – Намюр, Бельгия, 15 – 19 июля 2013.

7) **Анохин А.С.** Резистивные материалы на основе золь – гель порошков хромита лантана для НР – НТ технологий // Сборник тезисов всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» ИНМАТ 2013. – Москва, 3 – 5 июня 2013.

8) **Анохин А.С.** Синтез высокоактивных наноразмерных порошков в системы  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  золь – гель методом, Сборник тезисов Второй школы – конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты». – Кострово, Московская область, 24 – 29 октября 2010.