ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СООБЩЕНИЕ 2. ОКИСЛЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

А. Н. ШАВЕЛЬ, канд. физ.-мат. наук, **Е. С. ГОЛУБЦОВА**, д-р техн. наук Белорусский национальный технический университет

В работе представлен статистический анализ кинетики окисления керамических материалов на воздухе на основе AlN с пористостью 20 и 23 % в интервале температур 930—1030 °С, времени выдержки (окисления) 1, 3 и 5 ч по изменению массы (Дт) образцов. Установлено, что наибольшее влияние на окисление (потерю массы) оказывает время окисления, влияние температуры несколько меньше. Сделан вывод, что AlN может быть использован в качестве бортовой футеровки электролизеров, тем более, что он обладает высокой коррозионной стойкостью в криолитоглиноземных расплавах.

Ключевые слова: нитрид алюминия, пористость, коррозионная стойкость, температура испытаний, время выдержки, состав материала, параметр оптимизации, трехфакторный план эксперимента, ошибка воспроизводимости, изменение массы

HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF CERAMIC MATERIALS. MESSAGE 2. OXIDATION OF CERAMICS BASED ON ALUMINUM NITRIDE

A. N. SHAVEL, Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences,
E. S. GOLUBTSOVA, Dr. of Engineering Sciences
Belarusian National Technical University

The paper presents a statistical analysis of the oxidation kinetics of AlN-based ceramic materials in air with a porosity of 20 and 23 % in the temperature range 930-1030 °C, holding (oxidation) times of 1, 3 and 5 hours based on the change in mass (Δm) of the samples. It has been established that oxidation time has the greatest influence on oxidation (mass loss), the influence of temperature is somewhat less. It is concluded that AlN can be used as an on-board

lining of electrolyzers, especially since it has high corrosion resistance in cryolite-alumina melts.

Keywords: aluminum nitride, porosity, corrosion resistance, test temperature, exposure time, material composition, optimization parameter, three-factor experimental design, reproducibility error, mass change

Среди тугоплавких материалов большой интерес представляет нитрид алюминия (AlN), который обладает высокой коррозионной стойкостью в криолитоглиноземных расплавах [1]. Однако скорость его окисления превышает аналогичные показатели для SiC и Si₃N₄. Этот вывод подтверждает эксперимент, проведенный по плану $2\times3\times3$, где 2- два уровня пористости образцов AlN (20 и 23 %), а 3- три уровня выдержки (1, 3 и 5 ч) и три уровня температуры испытаний (930, 980, 1030 °C). Ошибка воспроизводимости опыта составляла 0.43 ($S_2=0.43$ мг/см³).

Результаты эксперимента приведены в таблице 1 (см. Сообщение 1, с. 140), где x_1 , x_2 , x_3 — кодированные уровни пористости, времени выдержки и температуры испытания.

После обработки результатов эксперимента по методике [1] и проверки значимости коэффициентов уравнения получена адекватная модель ($F_{\rm p}=2,43 < F_{\rm kp}=2,51$ ($\alpha=0,05,f_1=11,f_2=11$) в виде полинома

$$y_2 = \Delta m = 7.6 + 1.01x_1 + 3.5x_2 + 2.8x_3 + 0.7x_1 x_2 + 0.4x_1 x_3 + 1.9x_2 x_3.$$
 (1)

Здесь наибольшее влияние оказывает x_2 (время окисления), влияние температуры (x_3) несколько меньше. Еще меньше влияние пористости (x_1) . Максимальная потеря массы $(y_2 = 17,6 \text{ мг/см}^2)$ получена в условиях опыта 18 (таблица 1, с. 140), т. е. когда факторы находились на верхних уровнях (при $x_1 = +1$, $x_2 = +1$, $x_3 = +1$, т. е. при пористости 23 %, времени выдержки 5 ч и температуре испытаний 1030 °C).

Минимальная потеря массы $y_2 = 3.1$ мг/см² получена при $x_1 = -1$, $x_2 = -1$ и $x_3 = -1$. т. е. при пористости 20 %, времени выдержки 1 ч и температуре 930 °C. Впрочем, учитывая ошибку опыта ($S_2 = 0.43$), примерно такое же окисление (потеря массы) $y_2 = 3.6$ получено при $\Pi = 23$ %, $\tau = 1$ ч и T = 930 °C.

Следовательно, уменьшение пористости только на 3 % (см. таблицу 1, с. 140) на 2–30 % повышает стойкость AlN в окислительной среде. Таким образом, AlN вполне может быть использован в качестве бортовой футеровки. Тем более, что он обладает высокой коррозионной стойкостью в криолитоглиноземных расплавах.

Состав материала и режим спекания компактных материалов оказывает существенное влияние на их окисляемость. Этот вывод подтверждают результаты эксперимента, в котором исследовали влияние времени выдержки материала (x_1) при температуре 1010 °C и состава материала (x_2) , спеченного при разных скоростях нагрева при спекании.

В качестве параметра оптимизации ($y_3 = \Delta m$, мг/см²) была выбрана, как и прежде, потеря массы Δm , а в качестве факторов — время выдержки (2, 4 и 6 ч) и состав материала (1 — 48,75 масс. % SiC + 48,75 масс. % Si₃N₄ + 2,5 масс. % MgO; 2 — 80 масс. % AlN + 20 масс. % Si₃N₄; 3 — 70 масс. % AlN + 30 масс. % Al₂O₃.

Первый состав спекался со скоростью нагрева 300 °С/ч, второй — при скорости 200 °С/ч, третий — при скорости нагревания 150 °С/ч. Пористость спеченных образцов соответственно составляла 34 %, 34 % и 40 %.

Для проведения эксперимента был выбран план 3×3 , где 3 – три уровня времени выдержки образцов при температуре 1010 °C (2, 4 и 6 ч) и три уровня состава сплава.

Ошибка воспроизводимости опытов S_3 была равна 0,5 мг/см² (5 % от средней величины $\bar{y}_3 = \Delta m = 10 \,\mathrm{мr/cm^2}$).

Опыты проводились в случайном порядке для исключения систематических ошибок. Матрица плана и результаты эксперимента приведены в таблице 2, где x_1 и x_2 кодированные уровни времени выдержки и состава материала.

После обработки результатов эксперимента по методике [2] и проверки значимости коэффициентов получена адекватная модель $(F_{\rm p}=3.07 < F_{\rm kp}=3.7~{\rm при}~\alpha=0.05; f_1=5, f_2=8)$ в виде полинома

$$y_3 = \Delta m = 9.8 + 2.8x_1 + 7x_2 + 2.4x_1x_2.$$
 (2)

Анализ этого уравнения показывает, что наибольшее влияние на потерю массы образцов оказывает вид материала (x_2) , влияние времени выдержки существенно, но меньше.

Таблица 2 – Матрица плана 3×3 и результаты эксперимента

N	x_1	x_2	$x_1 x_2$	x_1^2	x_{2}^{2}	$y_3 = \Delta m$
1	_	_	+	+	+	2,4
2	_	0	0	+	0	7,6
3	_	+	_	+	+	11,2
4	0	_	0	0	+	3,0
5	0	0	0	0	0	9,6
6	0	+	0	0	+	18,0
7	+	_	_	+	+	4,0
8	+	0	0	+	0	11,6
9	+	+	+	+	+	22,4
Код	(1Y)	(2Y)	(12Y)	(11Y)	(22Y)	(0Y)
\sum	16,8	42,2	9,6	59,2	61	89,8

Максимальная величина потери массы $y_3 = 22,4$ мг/см² получена при $x_1 = +1$ и $x_2 = +1$, т.е. при времени выдержки 6 ч и для материала состава 70 масс. % AlN + 30 масс. % Al₂O₃. Наименьшая величина этого параметра получена при $x_1 = -1$ и $x_2 = -1$, т. е. при времени 2 ч и материала состава 48,75 масс. % SiC + 48,75 масс. % Si₃N₄ + + 2,5 масс. % MgO.

График зависимости величины потери массы от времени выдержки и вида материала приведен на рисунке 2.

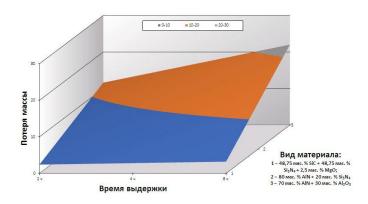


Рисунок 2 — Зависимость величины потери массы от времени выдержки и вида материала

Таким образом, на основании проведенных исследований кинетики окисления спеченных образцов из тугоплавких материалов и существующего уровня технологии их изготовления можно сделать вывод о возможном применении материалов на основе SiC, Si_3N_4 и AlN в качестве боковой футеровки алюминиевых электролизеров.

Список литературы

- **1. Чуйкин, А. Ю.** Взаимодействие спеченного нитрида алюминия с расплавом KF–AlF₃ при температурах 700–800 °C / А. Ю. Чуйкин, Ю. П. Зайков, А. Р. Бекетов // Известия вузов. Цветная металлургия. -2014. -№ 4 C. 25–29.
- **2. Вознесенский, В. А.** Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В. А. Вознесенский. М.: Финансы и статистика, 1981. 263 с.

References

- **1.** Chujkin, A. Y. Vzaimodejstvie spechennogo nitrida alyuminiya s rasplavom KF–AlF₃ pri temperaturah 700–800 °C [Interaction of sintered aluminium nitride with melt KF–AlF₃ at temperature 700–800 °C] / A. Y. Chujkin, Y. P. Zajkov, A. R. Beketov // Izvestija vuzov. Chernaja metallurgija = Proceeding of universities. Ferrous metallurgy. 2014. No. 4 P. 25–29.
- **2.** Voznesenskij, V. A. *Statisticheskie metody planirovaniya eksperimenta v tekhniko-ekonomicheskih issledovaniyah* [Statistical methods of experiment planning in feasibility studies] / V. A. Voznesenski. Moscow: Finansy i statistika Publ., 1981. 263 p.

Поступила 02.09.2024 Received 02.09.2024