

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Тугоплавкие материалы на основе карбида кремния (SiC), нитрида кремния (Si_3N_4) и нитрида алюминия (AlN) могут быть использованы в качестве футеровки алюминиевых электролизеров вместо углеродистой футеровки [1]. К этим материалам предъявляют высокие требования в плане коррозионной стойкости в расплавах электролита, в алюминии и при высокотемпературном окислении на воздухе. Это обусловлено тем, что в период разогрева (обжига) и пуска электролизера указанные соединения окисляются, а образующиеся оксиды затем растворяются в криолитоглиноземном расплаве и алюминии, усиливая тем самым коррозию в расплавах. Особое значение это имеет для пористых материалов, которые в начальный период процесса окисляются по всему объему изделия.

Проведенные ранее исследования окисления указанных материалов в среде кислорода и воздуха [2] не всегда позволяют сделать однозначный выбор материала для боковой футеровки, поскольку недостаточно учитывают конкретные особенности технологии его получения.

При компактировании исходных порошков тугоплавких материалов существенно изменяются их свойства, что связано с введением в материал активирующих спекание добавок, с определенным изменением фазового состава, размера зерен, состояния поверхности и т.д. [3]. В связи с этим представляет интерес изучение процесса высокотемпературного окисления образцов футеровочных плит из тугоплавких материалов, которые могут быть использованы в металлургической промышленности.

В данной работе представлены результаты окисления SiC , Si_3N_4 и AlN на воздухе в интервале температур 930...1000 °С. Образцы получали путем высокотемпературного спекания из порошков указанных материалов, основная примесь в которых – железо (Fe). Его содержание в AlN составляло 0,3, а в Si_3N_4 и SiC – соответственно 0,8 и 0,5% (по массе). Компактные образцы с одинаковой геометрической площадью поверхности шлифовали и методом гидростатического взвешивания определяли их плотность и открытую пористость. Высушенный до постоянной массы образец закрепляли на платиновой проволоке, соединенной с электромагнитными весами, и помещали в печь на уровне горячего

спая ХА-термопары. Точность поддержания температуры составляла $\pm 2,5$ °С.

Для проведения эксперимента был выбран трехфакторный несимметричный план $2 \times 3 \times 3$, где 2 – два уровня материала (SiC и Si₃N₄), а 3 – три уровня температуры испытаний (960, 1010 и 1060 °С) и три уровня продолжительности окисления (1, 3 и 5 ч). Ошибка воспроизводимости опытов составляла 0,413 мг/см² ($S_1 = 0,413$).

В качестве отклика (параметра оптимизации) была выбрана потеря массы Δm образца, мг/см² ($y_1 = \Delta m$).

Матрица плана и результаты опытов приведены в табл. 1. Обработку результатов проводили по методике, приведенной в работе [4]. В табл. 1 x_1 , x_2 и x_3 – кодированные уровни вида материала ($x_1 = -1$, SiC; $x_1 = +1$, Si₃N₄), времени и температуры соответственно.

Таблица 1

Матрица плана $2 \times 3 \times 3$

Номер опыта	x_1	x_2	x_3	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	x_2^2	x_3^2	y_1	y_2
1	-	-	-	+	+	+	+	+	3,6	3,1
2	-	-	0	+	0	0	+	0	5,6	3,7
3	-	-	+	+	-	-	+	+	8,0	4,4
4	-	0	-	0	+	0	0	+	6,0	4,5
5	-	0	0	0	0	0	0	0	8,0	6,4
6	-	0	+	0	-	0	0	+	11,2	9,5
7	-	+	-	-	+	-	+	+	7,6	5,3
8	-	+	0	-	0	0	+	0	10,0	9,9
9	-	+	+	-	-	+	+	+	13,2	13,2
10	+	-	-	-	-	+	+	+	2,8	3,6
11	+	-	0	-	0	0	+	0	6,0	4,4
12	+	-	+	-	+	-	+	+	9,6	5,2
13	+	0	-	0	-	0	0	+	4,8	5,6
14	+	0	0	0	0	0	0	0	8,8	7,6
15	+	0	+	0	+	0	0	+	14,0	12,4
16	+	+	-	+	-	-	+	+	5,2	7,2
17	+	+	0	+	0	0	+	0	10,4	13,6
18	+	+	+	+	+	+	+	+	16,8	17,6

После статистической обработки результатов эксперимента и проверки значимости коэффициентов уравнения получена адекватная модель:

$$y_1 = \Delta m = 8,61 + 0,29x_1 + 2,3x_2 + 3,57x_3 + 1,03x_1x_3 + 1,5x_2x_3 - 0,72x_2^2 + 0,43x_3^2. \quad (1)$$

Из уравнения (1) видно, что наибольшее влияние на потерю массы ($y_1 = \Delta m$) оказывает температура (x_3), затем время выдержки (x_2). Влияние материала (x_1) не столь существенно. Наибольшее окисление ($y_{1\max} = 16,8 \text{ мг/см}^2$) будет при $x_1 = +1$, $x_2 = +1$ и $x_3 = +1$, т.е. для Si_3N_4 ($\tau = 5 \text{ ч}$, $t = 1060 \text{ }^\circ\text{C}$). Минимальная потеря массы ($y_{1\min} = 2,8 \text{ мг/см}^2$) получена при $x_1 = +1$, $x_2 = -1$ и $x_3 = -1$, т.е. для Si_3N_4 ($\tau = 1 \text{ ч}$, $t = 960 \text{ }^\circ\text{C}$).

Таким образом, процессы окисления SiC и Si_3N_4 с открытой пористостью (Π) 33 – 34% подчиняются параболическому временному закону. До температуры $960 \text{ }^\circ\text{C}$ более стойким к окислению на воздухе является нитрид кремния. При дальнейшем повышении температуры скорость окисления Si_3N_4 превышает скорость окисления SiC, что обусловлено свойствами образующихся промежуточных фаз оксикарида и оксинитрида кремния.

Исследование окисления образцов из AlN с пористостью 20 и 23% проводили по тому же плану $2 \times 3 \times 3$, где 2 – два уровня пористости (20 и 23%), 3 – три уровня времени окисления (1, 3 и 5 ч) и три уровня температуры испытаний (930, 980 и $1080 \text{ }^\circ\text{C}$). Ошибка воспроизводимости опыта составляла 0,43 ($S_2 = 0,43 \text{ мг/см}^2$).

Результаты испытаний (y_2) приведены в последнем столбце табл. 1.

После обработки результатов эксперимента получено адекватное уравнение в виде полинома:

$$y_2 = 7,6 + x_1 + 3,5x_2 + 2,8x_3 + 2,8x_3 + 0,7x_1x_2 + 0,4x_1x_3 + 1,9x_2x_3.$$

Здесь большее влияние оказывает время окисления (x_2), затем температура (x_3). Влияние пористости (x_1) в данном случае меньше.

Максимальная потеря массы ($y_2 = 17,6 \text{ мг/см}^2$) получена в условиях опыта № 18, т.е. когда факторы находились на верхних уровнях ($\Pi = 23\%$, $\tau = 5 \text{ ч}$ и $t = 1030 \text{ }^\circ\text{C}$), минимальное окисление ($y_2 = 3,1 \text{ мг/см}^2$) получено при $x_1 = -1$, $x_2 = -1$ и $x_3 = -1$, т.е. при $\Pi = 20\%$, $\tau = 1 \text{ ч}$ и $t = 930 \text{ }^\circ\text{C}$. Впрочем, с учетом ошибки опыта ($S_2 = 0,43$) примерно такая же величина окисления ($y_2 = 3,6$) будет получена при $\Pi = 23\%$, $\tau = 1 \text{ ч}$ и $T = 930 \text{ }^\circ\text{C}$ (опыт № 10).

Таким образом, AlN вполне может быть использован в качестве боковой футеровки, поскольку он обладает высокой стойкостью к окислению в криолитоглиноземных расплавах.

На основании проведенных исследований кинетики окисления образцов футерованных плит из тугоплавких материалов можно сделать вывод о возможном применении материалов на основе SiC и AlN в качестве боковой футеровки алюминиевых электролизеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Войтович, Р.Ф.* Окисление тугоплавких соединений / Р.Ф. Войтович, Э.А. Пугач. М.: Металлургия, 1978. 112 с.
2. *Самсонов, Г.В.* Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
3. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений* / под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
4. *Вознесенский, В.А.* Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В.А. Вознесенский. М.: Статистика, 1974. 192 с.

УДК 621.762:669.017

Г.Г. ГОРАНСКИЙ, канд. техн. наук,
Б.А. КАЛЕДИН, канд. техн. наук (БНТУ)

СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНОСИНТЕЗА АМОРФНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Механические и триботехнические свойства износостойких покрытий из сплавов на основе железа могут быть улучшены формированием в покрытии макрообъемов с аморфной и наноразмерной структурой. Одним из рациональных вариантов создания подобных покрытий может быть использование в качестве наносимого материала аморфных порошков на основе системы Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co, полученных в результате механосинтеза и диспергирования в атритторе [1], в сочетании с их высокоскоростным газопламенным напылением [2].

Целью данной работы было обоснование возможности сохранения порошком метастабильной аморфной составляющей при его температурной обработке. Это оценивается по величине параметров перекристаллизации при отжиге аморфных сплавов указанной системы [1, 2]. Обладая подобной информацией, можно прогнозировать допустимую интенсивность и длительность температурного воздействия на материал в процессе его газопламенного напыления с частичным сохранением аморфной составляющей или ее полной перекристаллизацией [1, 2].

Температурная стабильность аморфных порошковых композиций обусловлена методом их получения, длительностью и режимами предварительной обработки порошков [1-3]. В данной работе рассматриваются два варианта получения аморфного порошка: закалка из расплава и механосинтез с последующим диспергированием в атритторе и без диспергирования.

Механический синтез порошка аморфного сплава Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co и его диспергирование осуществлялись в атритторе с вертикальной осью вращения импеллера при энергонапряженности $I = 1,4$ Вт/г. В качестве определяющего параметра процессов ат-