

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Е. С. Голубцова, Н. Б. Каледина*, О. Л. Менделеева

Белорусский национальный технический университет,

*Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Белоруссия

Тугоплавкие материалы на основе карбида кремния (SiC), нитрида кремния (Si₃N₄) и нитрида алюминия (AlN) могут быть использованы в качестве футеровки алюминиевых электролизеров вместо углеродистой футеровки. Высокие требования предъявляют к этим материалам в плане их 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 коррозии 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 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 определенными изменениями фазового состава, размера зерен, состояния поверхности и т. д. 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, Si₃N₄ и AlN на воздухе в интервале температур от 930 до 1060 °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 Si₃N₄ и SiC – 0,8 и 1,5 % (мас.) соответственно. Компактные образцы с равной геометри-

ческой поверхностью площадью S 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 ±2,5 °С.

Для проведения эксперимента был выбран трехфакторный несимметричный план 2×3×3, где 2 – два уровня материала (SiC и Si₃N₄), а 3 – три уровня температуры испытания (960, 1010 и 1060 °С) и три уровня времени окисления (1, 3 и 5 ч). Ошибка воспроизводимости опытов составляла 0,413 мг/см² (S₁ = 0,413). В качестве отклика (параметра оптимизации) была выбрана потеря массы Δm образца, мг/см² (y₁ = Δm). Матрица плана и результаты опытов приведены в таблице 1. Обработку результатов проводили по методике работы [4]. В таблице 1 x₁, x₂ и x₃ – кодированные уровни вида материала (x₁ = -1, SiC; x₁ = +1 Si₃N₄) времени и температуры.

Таблица 1 – Матрица плана 2×3×3

№	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₂ x ₃	x ₁ ²	x ₂ ²	x ₃ ²	y ₁	y ₂
1	-	-	-	+	+	+	+	+	+	3,6	3,1
2	-	-	0	+	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	0	8,0	6,4
6	-	0	+	0	-	0	0	+	+	11,2	9,5
7	-	+	-	-	+	-	+	+	+	7,6	5,3
8	-	+	0	-	0	0	+	0	0	10,0	9,9
9	-	+	+	-	-	+	+	+	+	13,2	13,2
10	+	-	-	-	-	+	+	+	+	2,8	3,6
11	+	-	0	-	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	0	8,8	7,6
15	+	0	+	0	+	0	0	+	+	14,0	12,4
16	+	+	-	+	-	-	+	+	+	5,2	7,2
17	+	+	0	+	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

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

Из этого уравнения 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. Максимальное 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 , $\tau = 5 \text{ ч}$ и $T = 1060 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 , $\tau = 1 \text{ ч}$ и $T = 960 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, процесс окисления SiC и Si_3N_4 с открытой пористостью (Π) 33–34 % подчиняется параболическому временному закону. До температуры $960 \text{ }^\circ\text{C}$ более стойкий 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 оксикарбида и оксинитрида кремния.

Исследование окисления образцов из AlN с пористостью (Π) 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 испытания (930, 980 и $1030 \text{ }^\circ\text{C}$). Ошибка воспроизводимости опыта составляла $0,43$ ($S_2 = 0,43 \text{ мг/см}^2$).

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

После обработки результатов эксперимента получено адекватное уравнение в виде полинома:

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

Здесь большее влияние оказывает x_2 (время окисления), 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, учитывая ошибку опыта ($S_2 = 0,43$), примерно такое же окисление ($y_2 = 3,6$ получено при уровнях ($\Pi = 23 \%$, $\tau = 1 \text{ ч}$ и $T = 930 \text{ }^\circ\text{C}$ (опыт № 10).

Таким образом, AlN вполне может быть использован в качестве бортовой футеровки. Тем более что он обладает высокой коррозионной стойкостью в криолитоглиноземных расплавах.

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