

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СООБЩЕНИЕ 1.  
ОКИСЛЕНИЕ КАРБИДНОЙ И НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ**

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

*В работе представлен статистический анализ кинетики окисления керамических материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на воздухе в интервале температур 960–1060 °С. Образцы получали путем высокотемпературного спекания из порошков тугоплавких материалов. Для оценки изменения массы образца ( $\Delta m$ ) использовали метод непрерывного взвешивания на установке ИМБ–1, который позволяет производить автоматическую запись изменения массы образца с точностью до  $\pm 0,025$  мг. Процесс окисления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC с открытой пористостью ( $\Pi$ ) 33–34 % подчиняется параболическому временному закону. При температуре 960 °С более стойким к окислению на воздухе является Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. При дальнейшем повышении температуры скорость окисления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> превышает скорость окисления SiC, что обусловлено свойствами образующихся промежуточных фаз оксикарбида и оксинитрида кремния.*

**Ключевые слова:** тугоплавкие материалы, карбид кремния, нитрид кремния, углеродографитовая футеровка, коррозия в расплавах, электролизер, высокотемпературное окисление, трехфакторный план эксперимента, параметр оптимизации, ошибка воспроизводимости, изменение массы

**HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF CERAMIC  
MATERIALS. MESSAGE 1. OXIDATION OF CARBIDE AND  
NITRIDE CERAMICS**

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

*The paper presents a statistical analysis of the oxidation kinetics of ceramic materials based on SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in air in the temperature range 960–1060 °C. The samples were obtained by high-temperature sintering from*

*powders of refractory materials. To assess the change in sample mass ( $\Delta m$ ), we used the continuous weighing method on the IMB-1 installation, which allows automatic recording of changes in sample mass with an accuracy of  $\pm 0,025$  mg. The oxidation process of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and SiC with an open porosity ( $P$ ) of 33–34 % obeys a parabolic time law. At a temperature of 960 °C,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is more resistant to oxidation in air. With a further increase in temperature, the oxidation rate of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  exceeds the oxidation rate of SiC, which is due to the properties of the resulting intermediate phases of silicon oxycarbide and silicon oxynitride.*

**Keywords:** *refractory materials, silicon carbide, silicon nitride, carbon-graphite lining, corrosion in melts, electrolyzer, high-temperature oxidation, three-factor experimental design, optimization parameter, reproducibility error, mass change*

Тугоплавкие материалы на основе карбида и нитрида кремния (SiC и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) находят все большее широкое применение в промышленности, например, в качестве футеровки алюминиевых электролизеров вместо углеродографитовой футеровки [1]. Это обусловлено их высокой коррозионной стойкостью в расплавах электролита, алюминии и при высокотемпературном окислении на воздухе. В частности 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 изделий.

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 его получения. При прессовании исходных порошков тугоплавких материалов принципиально изменяются их свойства, что связано с введением в материал активирующих (спекающих) добавок, с определенными изменениями фазового состава, размера зерен, состояния поверхности и т. д. [3, 4].

В связи с этим представляет интерес изучение процесса высокотемпературного окисления образцов футеровочных плит из карбидной и нитридной керамики, которые могут быть использованы в металлургической промышленности.

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики окисления керамических материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и AlN на воздухе в интервале температур 960–1060 °С.

Образцы получали путем высокотемпературного спекания из порошков тугоплавких материалов, основную примесь в которых составляет железо. Его содержание в AlN составляло 0,3, а в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC – 0,8 и 1,5 (масс.%) соответственно.

Для оценки изменения массы образца ( $\Delta m$ ) использовали метод непрерывного взвешивания на установке ИМБ–1, который позволяет производить автоматическую запись изменения массы образца с точностью до  $\pm 0,025$  мг. Спрессованные образцы с равной геометрической поверхностью площадью  $F$  шлифовали и методом гидростатического взвешивания [5] определяли их плотность и открытую пористость. Высушенный до постоянной массы образец закрепляли на платиновой проволоке, соединенной с электромагнитными весами, и помещали в печь СШОЛ–1.14 на уровне горячего спая ХА-термопары. Точность поддержания установленной температуры составляет  $\pm 2,5$  °С. С целью уменьшения влияния конвекционных потоков от нагрева воздуха в печи устанавливали кварцевый экран, изолировавший образец от нагревателя. Пористость ( $\Pi$ ) образцов составляла 34 % для SiC и 33 % для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> соответственно.

Для проведения эксперимента был выбран трехфакторный план  $2 \times 3 \times 3$ , где 2 – два уровня керамики (SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), а 3 – три уровня температуры испытания (960, 1010 и 1060 °С) и три уровня времени выдержки при этих температурах (1, 3 и 5 ч) соответственно.

В качестве отклика (параметра оптимизации) была выбрана потеря массы  $\Delta m$  образца, мг/см<sup>3</sup> ( $y_1 = \Delta m$ ). Ошибка воспроизводимости опытов составляла 0,413 мг/см<sup>3</sup> (~ 55% от средней величины  $\Delta m = 8,42$  мг/см<sup>3</sup>), а в качестве факторов – вид керамики ( $x_1$ ), температура испытаний ( $x_2$ ) и время выдержки ( $x_3$ ).

Матрица плана и результаты эксперимента представлены в таблице 1, где  $x_1, x_2, x_3$  – кодированные уровни факторов ( $x_1 = -1$  (SiC),  $x_1 = +1$  (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>);  $x_2 = -1$  (960 °С),  $x_2 = 0$  (1010 °С),  $x_2 = +1$  (1060 °С);  $x_3 = -1$  (1 ч),  $x_3 = 0$  (3 ч),  $x_3 = +1$  (5 ч); N – номер опыта (строки). Обработку результатов проводили по методике, изложенной в работе [6].

Таблица 1 – Матрица плана 2×3×3 и результаты опытов

N	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_2^2$	$x_3^2$	$y_1 = \Delta m,$ МГ/СМ <sup>3</sup>	$y_2$
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
$\Sigma$	5,2	27,6	42,8	0,4	12,4	6	98,2	102,8	151,6	137,2
	(1Y)	(2Y)	(3Y)	(12Y)	(13Y)	(23Y)	(22Y)	(33Y)	(0Y)	

Коэффициенты уравнения регрессии определяли по формулам:

$$b_0 = A_0(0Y) - A_{02}(22Y) - A_{03}(33Y); \quad (1)$$

$$b_i = A_i(iY); \quad (2)$$

$$b_{ij} = A_{ij}(ijY); \quad (3)$$

$$b_{ii} = A_{ii}(iiY) - A_{02}(0Y) - A_{03}(0Y), \quad (4)$$

где  $A_0, A_{02}, A_{03}, A_i, A_{ij}, A_{ii}$  брали из таблицы 2.19 [3]; (0Y), (22Y), (33Y), (iY), (ijY), (iiY) – алгебраические суммы произведений последнего столбца матрицы плана на кодированные уровни факторов соответствующим им столбцам.

Значимость коэффициентов уравнения определяли по формуле:

$$\Delta b_i = \pm t_{\alpha, f} \cdot S_{b_i}, \quad (5)$$

где  $\Delta b_i$  – доверительный интервал для  $b_i$  (при  $\Delta b_i > b_i$  – коэффициент незначим, т. е. полагается равным 0);  $t_{\alpha, f}$  – табличный коэффициент Стьюдента (при уровне значимости  $\alpha$  и степенях свободы  $f$ );  $S_{b_i}$  – средняя квадратическая ошибка коэффициента, равная  $S_{b_i} = \sqrt{A_i} \cdot S_y$ , где  $S_y$  – ошибка эксперимента.

После расчета коэффициентов уравнения и проверки значимости получена адекватная модель в виде полинома второго порядка:

$$y_1 = \Delta m = 8,61 + 0,29x_1 + 2,3x_2 + 3,57x_3 + \\ + 1,03x_1x_3 + 1,5x_2x_3 - 0,72x_2^2 + 0,43x_3^2. \quad (6)$$

Адекватность этого уравнения подтверждается значением расчетного критерия Фишера:

$$F_p = \frac{0,6816}{0,413^2} = 3,8 < F_{кр} = 3,82 \text{ (при } \alpha = 0,01; f_1 = 10 \text{ и } f_2 = 17).$$

Анализ уравнения (6) показывает, что наибольшее влияние на потери массы  $\Delta m$  оказывает время выдержки ( $x_3$ ), при этом влияние температуры ( $x_2$ ) несколько меньше. Влияние вида материала ( $x_1$ ) во много раз меньше указанных факторов ( $x_3$  и  $x_2$ ).

Максимальная величина потери массы  $17 \text{ мг/см}^3$  будет, когда все факторы находятся на верхнем уровне ( $x_1 = +1$ ;  $x_2 = +1$ ;  $x_3 = +1$ ), т. е. материал  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , температура  $1060 \text{ }^\circ\text{C}$  и 5 ч выдержки. Минимальная величина  $y = 2,8 \text{ мг/см}^3$  получена при  $x_1 = +1$ ;  $x_2 = -1$  и  $x_3 = -1$ , т. е. у  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при температуре  $960 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдержке 1 ч.

Параболический характер уравнения (6) свидетельствует о диффузионном процессе окисления исследуемых материалов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и SiC. При температуре  $960 \text{ }^\circ\text{C}$  более стойким к окислению на воздухе является  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При дальнейшем повышении температуры скорость окисления  $\text{Si}_3\text{N}_4$  превышает скорость окисления SiC, что обусловлено свойствами образующихся промежуточных фаз оксикарбида и оксинитрида кремния.

Для более наглядного отображения полученных результатов на рисунке 1 приведены графики зависимости потери массы вышеуказанных керамических материалов от времени выдержки и температуры, построенные для каждого материала по уравнению (6).

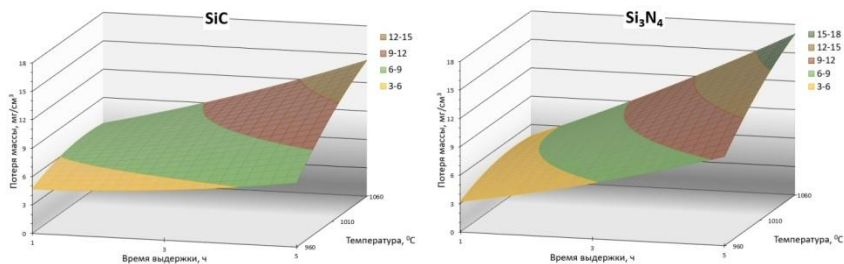


Рисунок 1 – Зависимость потери массы материала от времени выдержки и температуры

### Список литературы

1. **Войтович, Р. Ф.** Окисление тугоплавких соединений : справ. / Р. Ф. Войтович, Э. А. Пугач. – М. : Metallurgiya, 1978. – 108 с.
2. **Самсонов, Г. В.** Тугоплавкие соединения : справ. / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. – М. : Metallurgiya, 1976. – 558 с.
3. **Неметаллические** тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова [и др.] – М.: Metallurgiya, 1985. – 224 с.
4. **Лавренко В. А.** Коррозия конструкционной керамики / В. А. Лавренко, Ю. Г. Гогоци. – М.: Metallurgiya, 1989. – 198 с.
5. **Вознесенский, В. А.** Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В. А. Вознесенский. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 263 с.

### References

1. **Vojtovich, R. F.** *Okislenie tugoplavkikh soedinenij : sprav.* [Oxidation of refractory compounds : Reference Guide] / R. F. Vojtovich, E. A. Pugach. – Moscow : Metallurgiya Publ., 1978. – 108 p.

**2. Samsonov, G. V.** *Tugoplavkie soedineniya : sprav.* [Refractory compounds : Reference Guide] / G. V. Samsonov, I. M. Vinickij. – Moscow : Metallurgiya Publ., 1976. – 558 p.

**3. Nemetallicheskie tugoplavkie soedineniya** [Non-metallic refractory compounds] / T. Y. Kosolapova, [et al.] – Moscow : Metallurgiya Publ., 1985. – 224 p.

**4. Lavrenko V. A.** *Korroziya konstrukcionnoj keramiki* [Corrosion of structural ceramics] / V. A. Lavrenko, Y. G. Gogoci. – Moscow : Metallurgiya Publ., 1989. – 198 p.

**5. Voznesenskij, V. A.** *Statisticheskie metody planirovaniya eksperimenta v tekhniko-ekonomicheskikh 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*