

УДК 666.762.11:666.762.8

*Л.А. АНГОЛЕНКО*, канд. техн. наук,  
*Г.Д. СЕМЧЕНКО*, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
*В.В. ПОВШУК*, ОАО «Укрспецогнеупор», г. Запорожье,  
*С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ*, НТУ «ХПИ»,  
*В.Н. СИДОРОВ*, канд. техн. наук, УИПА, г. Харьков

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ Si – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C БЕЗ УЧАСТИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

Проведено термодинамічні розрахунки в системі Si – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C для твердофазних реакцій утворення фаз диоксиду кремнію, карбіду кремнію, глиноземистої шпінелі, оксикарбідів і карбіду алюмінію й показано ймовірність їх протікання на основі величини енергії Гіббса.

The thermodynamic calculations in Si – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C system for solid-phase reactions of formation of silica, silicon carbide, alumina spinel, oxycarbides and alumina carbide phases have been carried out, and probability of their occurring on the basis of value of Gibbs energy has been shown.

Система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C представляет большой интерес при создании различных огнеупорных изделий для металлургии, включая также и неформованные материалы. Недостатком всех углеродсодержащих огнеупоров является окисление углерода, который может быть устранен путем введения различных антиоксидантных добавок. Среди них наиболее эффективными являются такие, как алюминий, кремний, магний и их сплавы, бор и его соединения, карбид кремния и др. [1 – 4].

Авторами в качестве антиоксиданта для корундографитовых материалов рекомендуется использовать кремний кристаллический, механизм действия которого как антиоксиданта заключается в образовании защитной пленки  $\text{SiO}_2$ , а также возможности образования карбида кремния  $\text{SiC}$  на поверхности чешуек графита. В связи с этим представляет интерес изучить процессы фазообразования в системе  $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$  (рис. 1) путем расчета изобарно-изотермического потенциала для реакций образования  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ , оксикарбидов  $\text{Al}_2\text{OC}$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  и карбида алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

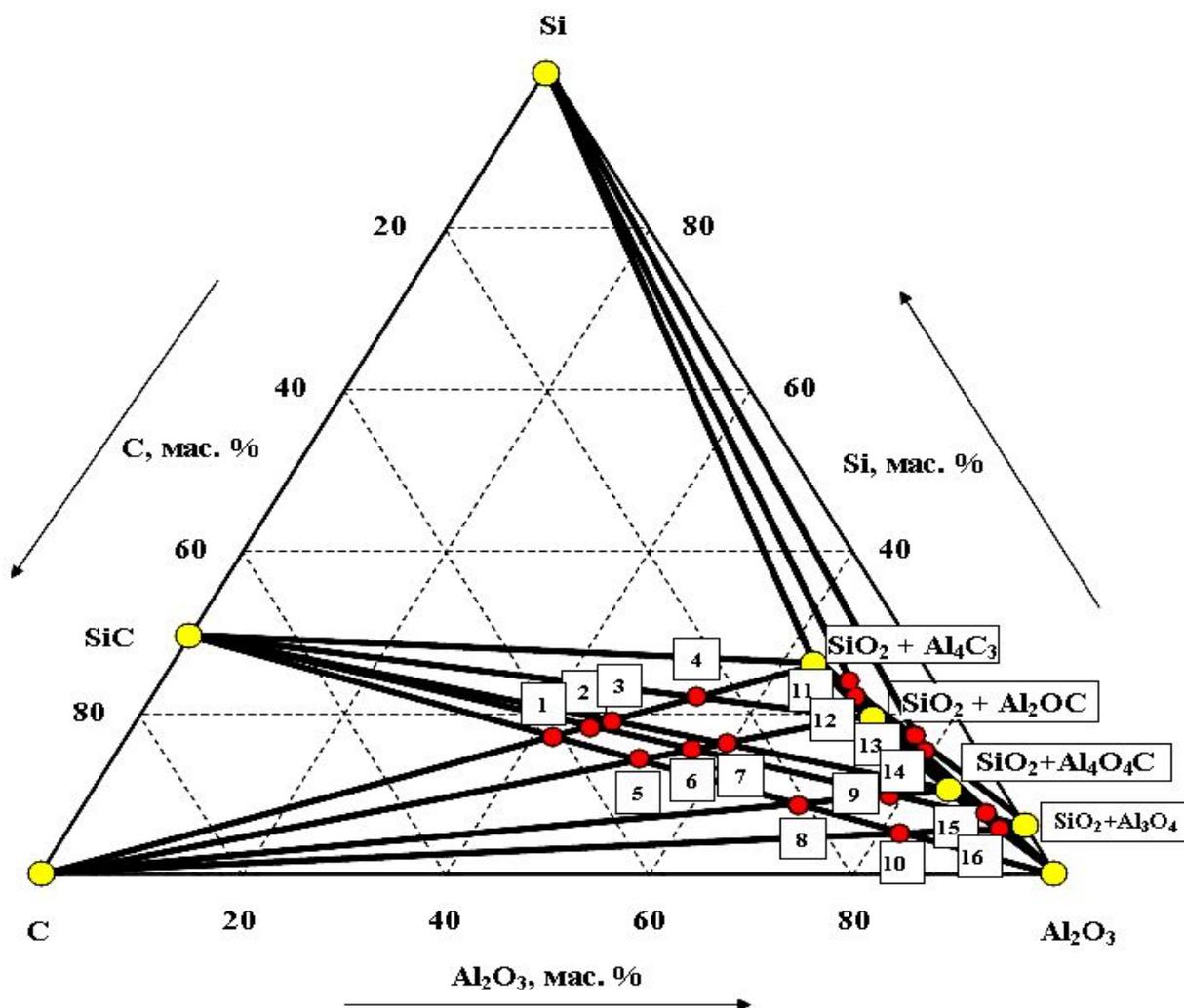


Рис. 1. Равновесный фазовый состав конденсированных продуктов реакции в смесях  $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ . Точки на диаграмме, указывающие фазы, находящиеся в равновесии:

- |   |   |
|---|---|
| 1 – $\text{SiC}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_4\text{C}_3$ ;                          | 2 – $\text{SiC}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_3\text{O}_4 - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_4\text{C}_3$ ; |
| 3 – $\text{SiC}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_4\text{C}_3$ ; | 4 – $\text{SiC}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{OC} - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_4\text{C}_3$ ;  |
| 5 – $\text{SiC}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{OC}$ ;                           | 6 – $\text{SiC}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_3\text{O}_4 - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{OC}$ ;  |
| 7 – $\text{SiC}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{OC}$ ;  | 8 – $\text{SiC}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ;          |
| 9 – $\text{SiC}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_3\text{O}_4 - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ; | 10 – $\text{SiC}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_3\text{O}_4$ ;                 |

- 11 – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;                      12– Si, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>OC – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;  
 13– Si, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;                      14– Si, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>OC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;  
 15– SiO<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;                      16 – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Для проведения термодинамических расчетов использовали данные [5 – 10], которые представлены в табл. 1. Поскольку при расчетах не учтены реакции, протекающие с участием газовой фазы, были выбраны 30 реакций в системе Si – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C, приведенных в табл. 2, для них рассчитаны энергия Гиббса ( $\Delta G^\circ_T$ ).

Таблица 1

Термические константы веществ

Формула вещества	$\Delta H^\circ_{298,15}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298,15}$ , Дж/моль·град	$C^\circ_{p,298,15}$ , кДж/моль·град	$C_p = a + b \cdot T + c' \cdot T^{-2}$ Дж/моль·град [12]		
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
C (графит) [7]	0	5,74	8,536	17,17	4,27	-8,79
Si [10]	0	18,84	–	23,95	2,47	-4,14
SiO <sub>2</sub> [10]	-906,585	41,87	–	46,98	34,33	-11,30
SiC [10]	-71,90	16,622	–	41,57	8,04	-15,32
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв) [5]	-1675,700	50,92	79,033	114,84	12,81	-35,46
Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [10]	-2145,042	59,5	–	153,8	22,0	–
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (тв) [6]	-207,94	88,95	116,78	158,6	39,57	-28,64
Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C (тв) [8]	-2249,826	186,2	–	215,2	20,2	-64,0
Al <sub>2</sub> OC (тв) [8]	-665,515	26,9	–	100,4	9,2	-29,7

Показано, что в интервале температур 0 – 1800 К термодинамически невозможно протекание реакций (2 – 16), (17, 18), (20 – 30), зависимость энергии Гиббса от температуры для которых представлена на рис. 2 и рис. 3.

Однако возможно осуществление реакций (1) и (19). В интервале температур 0–1800 К для большинства представленных реакций теоретически невозможен без участия газовой фазы синтез таких фаз, как SiO<sub>2</sub>, SiC, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, оксикарбидов Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C и Al<sub>2</sub>OC, а также Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (табл. 2).

Таблица 2

Энергия Гиббса для реакций в системе Si – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C

№	Реакция	$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$ (1)	$\Delta G^\circ_T = f(T)$ по формуле (2)
1	2	3	4
1	Si + C → SiC	$-71,9 + 0,007958 \cdot T$	$-72893,836 + 12,7048 \cdot T - 0,00065 \cdot T^2 + 119500 \cdot T -$

			$0,45 \cdot T \ln T$
2	$\text{Si} + 6 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ $\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$	$567,447 + 0,04449 \cdot T$	$649672,3826 - 398,7359 \cdot T$ $- 0,0215 \cdot T^2 - 10280000 / T$ $+ 50,81 \cdot T \ln T$
Продолжение табл. 2			
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
3	$3\text{Si} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow$ $3\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3$	$423,705 - 0,03898 \cdot T$	$451182,2976 - 395,0104 \cdot T$ $- 0,0484 \cdot T^2 - 2358500 / T$ $+ 53,5 \cdot T \ln T$
4	$\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$194,989 - 0,10165 \cdot T$	$199442,4952 - 172,0282 \cdot T$ $- 0,0111 \cdot T^2 - 427500 / T$ $+ 8,62 \cdot T \ln T$
5	$\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{OC}$	$103,6 + 0,00673 \cdot T$	$107571,9458 - 47,7459 \cdot T$ $- 0,0120 \cdot T^2 - 369500 / T$ $+ 8,58 \cdot T \ln T$
6	$4\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \rightarrow$ $4\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$618,694 - 0,14063 \cdot T$	$650624,7928 - 552,5967 \cdot T$ $- 0,0594 \cdot T^2 - 2786000 / T$ $+ 62,12 \cdot T \ln T$
7	$5\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow$ $5\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_2\text{OC}$	$630,905 - 0,02552 \cdot T$	$666326,1892 - 490,5022 \cdot T$ $- 0,0723 \cdot T^2 - 3097500 / T +$ $70,66 \cdot T \ln T$
8	$5\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow$ $5\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} +$ $\text{Al}_2\text{OC}$	$722,294 - 0,1339 \cdot T$	$758196,7386 - 600,3426 \cdot T$ $- 0,0714 \cdot T^2 - 3155500 / T$ $+ 70,7 \cdot T \ln T$
9	$3\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow$ $3\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 2\text{Al}_2\text{OC}$	$402,189 - 0,08819 \cdot T$	$414586,3868 - 253,078 \cdot T$ $- 0,0351 \cdot T^2 - 1166500 / T$ $+ 25,78 \cdot T \ln T$
10	$2\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $2\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$762,436 - 0,05716 \cdot T$	$849114,8778 - 556,3221 \cdot T$ $- 0,0326 \cdot T^2$ $- 10707500 / T + 59,43 \cdot T \ln T$
11	$3\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} \rightarrow$ $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{OC}$	$774,647 + 0,05795 \cdot T$	$864816,2742 - 494,2276 \cdot T$ $- 0,0455 \cdot T^2 - 11019000 / T$ $+ 67,97 \cdot T \ln T$
12	$4\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow$ $4\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{C}_3$	$991,152 + 0,00551 \cdot T$	$1100854,68 - 793,7463 \cdot T$ $- 0,0699 \cdot T^2 - 12638500 / T +$ $104,31 \cdot T \ln T$
13	$6\text{Si} + 12\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow$ $6\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 +$ $4\text{Al}_2\text{OC} + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$1176,836 - 0,03024 \cdot T$	$1279402,661 - 747,3056 \cdot T -$ $0,0805 \cdot T^2 - 12185500 / T$ $+ 93,75 \cdot T \ln T$
14	$5\text{Si} + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \rightarrow$ $5\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 +$ $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_4\text{C}_3$	$1186,141 - 0,09614 \cdot T$	$1300297,175 - 951,3326 \cdot T -$ $0,0809 \cdot T^2 - 13066000 / T$ $+ 112,93 T \ln T$

15	$8\text{Si} + 12\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightarrow$ $8\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 +$ $4\text{Al}_2\text{OC} + \text{Al}_4\text{C}_3$	$1405,552 + 0,03243 \cdot T$	$1531142,463 - 984,7298 \cdot T -$ $0,1178 \cdot T^2 - 14116500/T$ $+ 138,63 T \ln T$
----	---	------------------------------	---

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
16	$9\text{Si} + 14\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{C} \rightarrow$ $9\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 +$ $4\text{Al}_2\text{OC} + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} +$ $\text{Al}_4\text{C}_3$	$1600,541 - 0,06922 \cdot T$	$1637204,082 + 443,4378 \cdot T -$ $0,1417 \cdot T^2 - 10998000/T$ $- 82,43 \cdot T \ln T$
17	$2\text{Si} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $\text{SiC} + \text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$	$495,547 + 0,052448 \cdot T$	$576778,5466 - 386,0311 \cdot T -$ $0,0222 \cdot T^2 - 10160500/T$ $+ 50,36 T \ln T$
18	$4\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 3\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3$	$351,805 - 0,031022 \cdot T$	$378288,4616 - 382,3057 \cdot T -$ $0,049 \cdot T^2 - 2239000/T$ $+ 53,05 \cdot T \ln T$
19	$2\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ \text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$123,089 - 0,093692 \cdot T$	$126548,6592 - 146,4115 \cdot T -$ $0,0117 \cdot T^2 - 308000/T$ $+ 8,17 \cdot T \ln T$
20	$2\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $\text{SiC} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{OC}$	$31,7 + 0,050818 \cdot T$	$26422,1888 + 122,2995 \cdot T$ $- 0,0148 \cdot T^2 + 189500/T$ $+ 9,04 \cdot T \ln T$
21	$5\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 4\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ $+ \text{Al}_4\text{C}_3$	$546,794 - 0,132672 \cdot T$	$577730,9568 - 539,8919 \cdot T$ $- 0,0601 \cdot T^2 - 2666500/T$ $+ 61,67 \cdot T \ln T$
22	$5\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 4\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{OC}$ $+ \text{Al}_4\text{C}_3$	$455,405 - 0,183592 \cdot T$	$485860,4074 - 589,3515 \cdot T -$ $0,061 \cdot T^2 - 2608500/T$ $+ 61,63 \cdot T \ln T$
23	$6\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 5\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} +$ $\text{Al}_2\text{OC} + \text{Al}_4\text{C}_3$	$650,394 - 0,125942 \cdot T$	$685302,9026 - 587,6378 \cdot T -$ $0,0721 \cdot T^2 - 3036000/T$ $+ 70,25 \cdot T \ln T$
24	$3\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 2\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$690,536 - 0,049202 \cdot T$	$776221,0417 - 543,6174 \cdot T -$ $0,0332 \cdot T^2 - 10588000/T$ $+ 58,98 \cdot T \ln T$
25	$4\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 3\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ 2\text{Al}_2\text{OC}$	$702,747 + 0,065908 \cdot T$	$789143,9147 - 476,8609 \cdot T -$ $0,0461 \cdot T^2 - 10485500/T +$ $67,52 \cdot T \ln T$
26	$5\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 4\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ \text{Al}_4\text{C}_3$	$919,252 + 0,013468 \cdot T$	$1027960,844 - 781,0415 \cdot T -$ $0,0705 \cdot T^2 - 12519000/T$ $+ 103,86 T \ln T$
27	$7\text{Si} + 12\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} \rightarrow$ $\text{SiC} + 6\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$	$1104,936 - 0,022282 \cdot T$	$1206508,825 - 734,6009 \cdot T -$ $0,0812 \cdot T^2 - 12066000/T$

	+ Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + 4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		- 93,3·T ln T
28	6Si + 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5C → SiC + 5SiO <sub>2</sub> + 4Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	1114,241 - 0,088182·T	1227403,339 - 938,6278·T - 0,0816·T <sup>2</sup> - 12947500/T + 112,48T ln T
Продолжение табл. 2			
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
29	9Si + 12Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 8C → SiC + 8SiO <sub>2</sub> + 4Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	1333,652 + 0,040388·T	1458248,627 - 972,025·T - 0,1185·T <sup>2</sup> - 13997000/T + 138,18·T ln T
30	10Si + 14Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 9C → SiC + 9SiO <sub>2</sub> + 4Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + 4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	1528,641 - 0,061262·T	1657691,123 - 1129,6113·T - 0,1296·T <sup>2</sup> - 14424500/T + 146,8T ln T

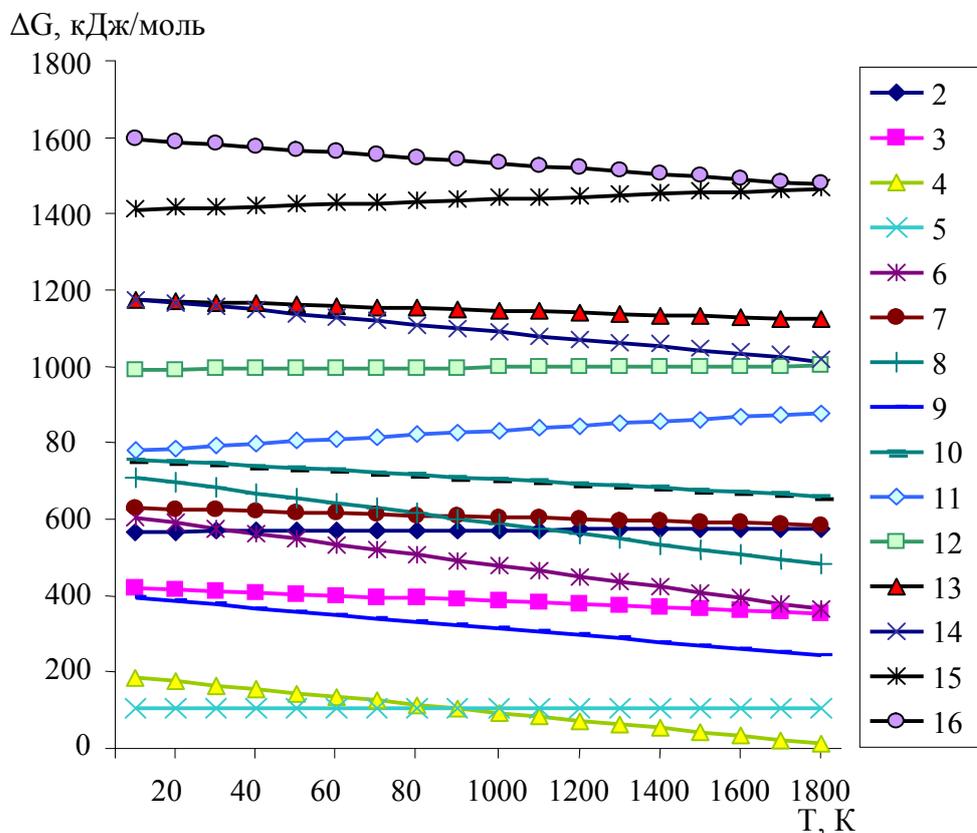


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}_T$  реакций (2 – 16) от температуры

Протекание изученных реакций в интервале температур 0 – 1800 К только в твердой фазе при нормальном давлении также затруднено и требует наличия хотя бы одного компонента в расплавленном состоянии.

Результаты расчета энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}_T$  приведены в табл. 2. На основе полученных уравнений построены графики зависимости энергии Гиббса от температуры (рис. 4 и рис. 5).

Анализ полученных зависимостей (рис. 4 и рис. 5) показывает, что в принятом интервале температур термодинамически возможно протекание в твердой фазе реакций (1), (4) и (19).

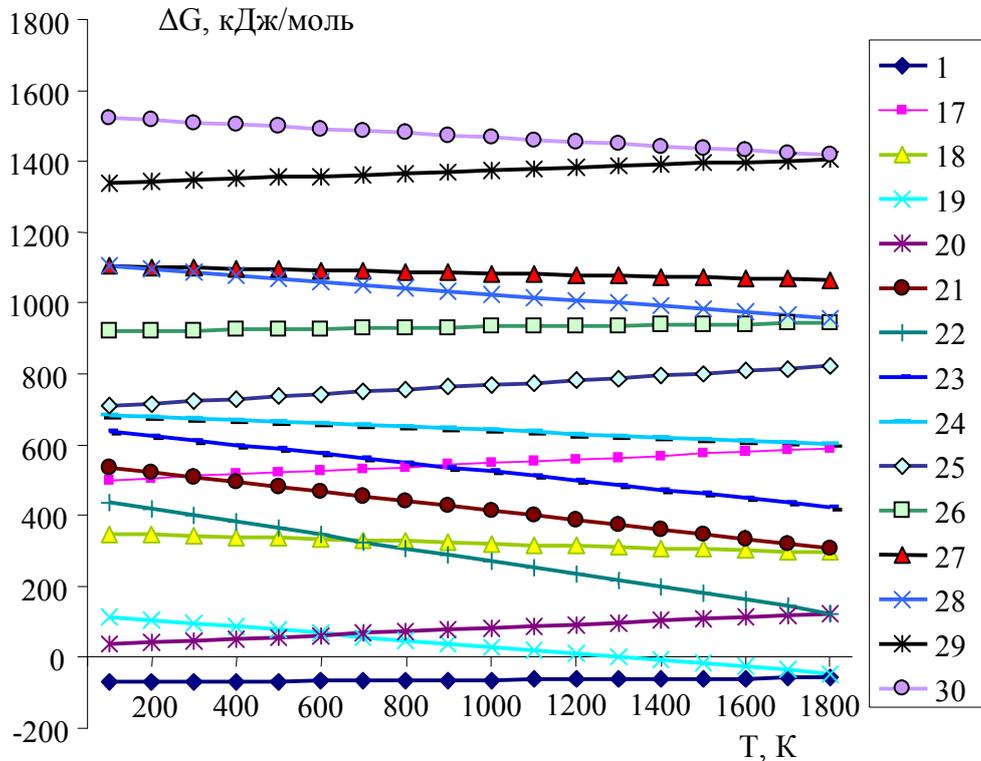


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G^\circ_T$  реакций (1, 17 – 30) от температуры

Поскольку наиболее низкой температурой плавления обладает кремний, именно его переход в расплав будет лимитировать процессы образования фаз  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{OC}$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  и  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в системе  $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ . В вышеуказанных расчетах не учитывали фазовый переход  $\text{Si}_T \rightarrow \text{Si}_J$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_{3T} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3J}$ . Кроме того, протекание реакций определяется величиной энергии активации, кинетическим и стерическим фактором, которые не учитываются при проведении наших термодинамических расчетов. Поэтому проведенные расчеты носят оценочный характер.

Расчет энергии Гиббса осуществляли по значениям абсолютных энтропий, учитывая изменение теплоемкости  $\Delta C_p$ :

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2)$$

Таким образом, осуществление в интервале температур 0 – 1800 К твердофазных реакций в системе Si – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C (без участия газовой фазы) с образованием продуктов SiC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>OC и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> невозможно, что подтверждается проведенными термодинамическими расчетами.

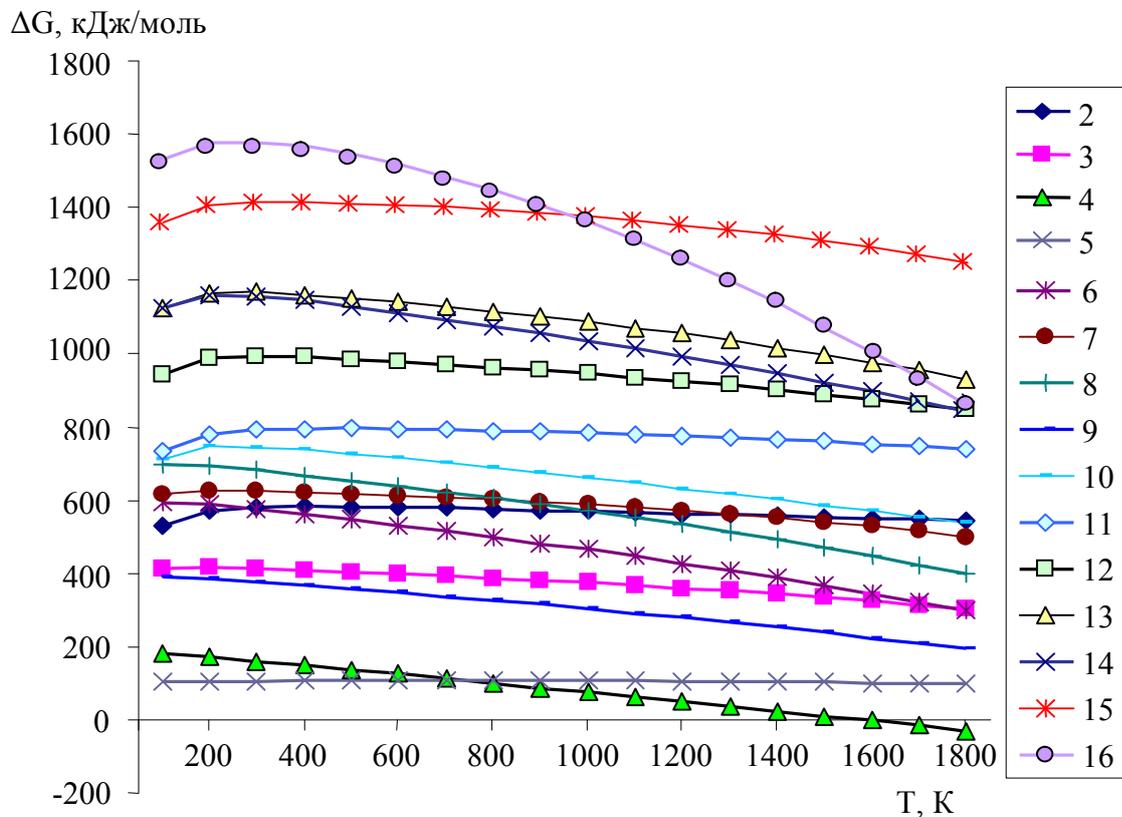


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}_T$  реакций (2 – 16) от температуры

$\Delta G$ , кДж/моль

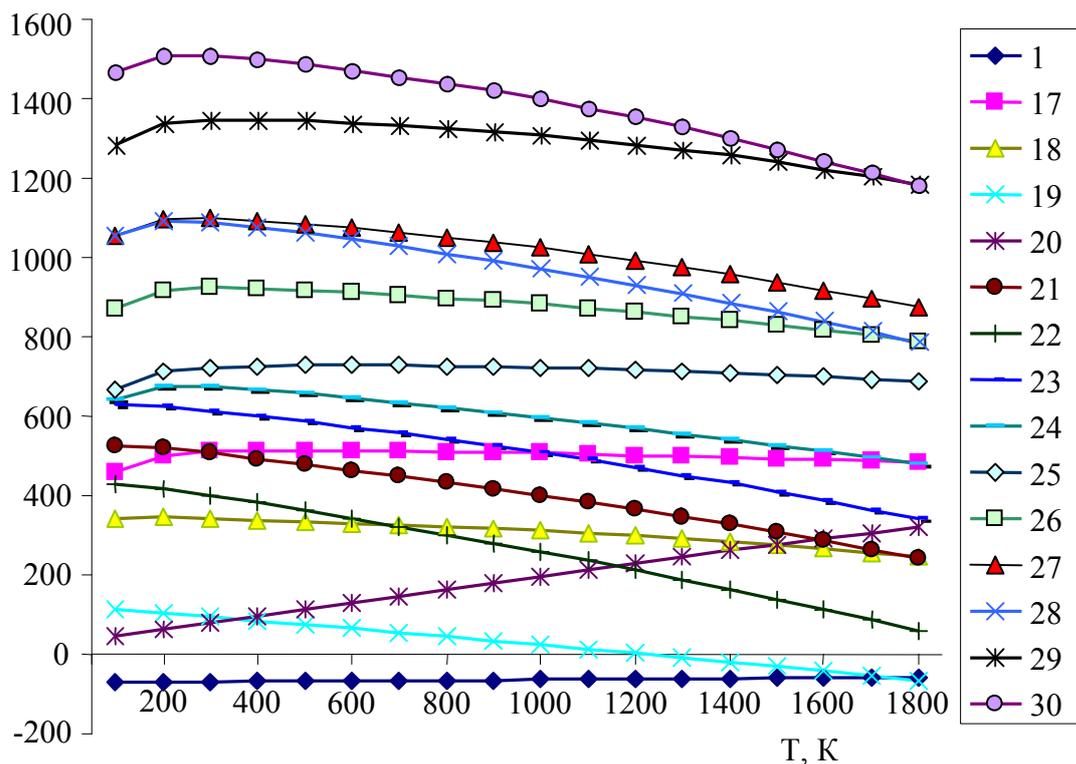


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G^\circ_T$  реакций (1, 17 – 30) от температуры

**Список литературы:** 1. Солнцев С. С, Исаева Н. В., Максимов В. И. Высокотемпературные композиционные антиокислительные покрытия для защиты углеродкерамических материалов // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ): Труды Международной конференции. – Москва, 21 – 30 авг. 2003 г. – М.: Знание, 2004. – С. 169 – 173. 2. Варламова Т.В., Лысова Г.А., Боровик С.И. Использование антиоксидантов в составе магниезальных углеродсодержащих огнеупорных материалов // Вестник ЮурГУ, Сер. Мат., физ., химия. – 2005. – № 2. – С. 137 – 145. 3. Wang Linjun, Sun Jialin, Hong Yan-ruo Влияние антиоксидантов на устойчивость к окислению композиционного огнеупорного материала MgO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. // Xiyou jinshu cailiao yu gongcheng = Rare Metal Mater, and Eng. – 2003. – № 32. – прил. 1. – С. 69 – 72. 4. Chen Min, Wang Nan, Yu Jing-kun, Zou Zong-shu. Влияние добавок SiC на свойства углеродсодержащих CaO–ZrO<sub>2</sub> огнеупоров. // Dongbei daxue xuebao. Ziran kexue ban = J. Northeast. Univ. Natur. Sci. – 2005. – № 26. – № 3. – С. 256 – 259. 5. Термические константы веществ: [Справочник в десяти выпусках] / Выпуск IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). Часть первая – Таблицы принятых значений; Под ред. акад. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1970. – 510 с. 6. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: [Справ. изд.] / Под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с. 7. Термические константы веществ: [Справочник в десяти выпусках] / Выпуск V (B, Al, Ga, In, Tl); Под ред. акад. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1971. – 530 с. 8. Апончук А.В., Катков О.М., Карпов И.К. О термодинамических свойствах алюминиевой шпинели и оксикарбидов алюминия // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1986. – № 6. – С.50 – 53. 9. Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю., Пенионжкевич Н.П., Юрченко А.Ю., Ожован М.И., Дмитриев С.А. Термодинамический анализ и экспериментальное исследование фазовых равновесий при термохимической переработке облученного графита в системе C – Al – TiO<sub>2</sub> // Атомная энергия. – 2003. – Т. 94, Вып. 6. – С. 457 – 463.