

УДК 666.762.11:666.762.8

**Л.А. АНГОЛЕНКО**, канд. техн. наук,  
**Г.Д. СЕМЧЕНКО**, докт. техн. наук, **С.В. ТИЩЕНКО**, **Е.Е. СТАРОЛАТ**,  
**М.А. КУЩЕНКО**, НГУ «ХПИ»,  
**В.В. ПОВШУК**, «Укрспецнеупор», г. Запорожье

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ $Al - Al_2O_3 - C$

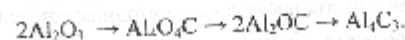
Термодинамичні розрахунки реакцій в системах  $Al - Al_2O_3 - C - CO$  та  $Al - Al_2O_3 - C - CO_2$  підтвердили можливість утворення шпинелі (Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), оксихарбідів (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C та Al<sub>2</sub>OC) і карбїду алюмінію (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) при температурі 1723 К, що може бути використано в технології корундографітових вогнетривів для захисту графіту від окиснення при синтезі зазначених фаз на його поверхні.

Thermodynamic calculations for reactions in systems  $Al - Al_2O_3 - C - CO$  and  $Al - Al_2O_3 - C - CO_2$  have confirmed possibility of synthesis of alumina spinel (Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), oxycarbides Al<sub>2</sub>OC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C and aluminium carbide (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) at temperature 1723 K, that might be used in corundum-graphite refractories' technology for graphite protection from oxidation through synthesis of the described phases on its surface.

В настоящее время система  $Al - O - C$  представляет большой практический интерес в связи с возможностью образования в ней карбида и оксихарбидов алюминия, которые являются перспективными компонентами конструкционной керамики, абразивов и шлакоустойчивых огнеупоров [1 – 5].

Взаимодействие оксида алюминия с углеродом начинается выше 1800 К [6 – 9] и, согласно [10, 11] сопровождается замещением двух атомов

кислорода атомом углерода, последовательность фазовых превращений при этом следующая:



Позднее было установлено, что между  $Al_2O_3$  и  $Al_4C_3$  присутствует фаза с кубической гранецентрированной структурой нормальной шпинели  $Al_2O_4$  [12].

Химический анализ показал следующий состав соединения: после термообработки при 1870 К –  $AlO \cdot 1,26Al_2O_3$ , при 1970 К –  $AlO \cdot 1,21Al_2O_3$ , при 2020 К –  $AlO \cdot 1,06Al_2O_3$ .

Было установлено, что оно представляет собой оксинитрид алюминия  $AlN \cdot Al_2O_3$  со структурой шпинели [13, 14], а после уточнения принята формула  $Al_{(83+8x)}O_{(3-x)}N_x$  ( $0,22 < x < 0,50$ ) (так называемый  $\gamma$ -AlON) [15].

Согласно [16 – 20], в системе  $Al - O - C$  в конденсированном состоянии присутствуют фазы  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3C$ ,  $Al_4C_3$ ,  $Al_2OC$  и  $Al_2O_4C$ .

По данным [21], в газовой фазе возможно присутствие паров  $Al$ ,  $AlO$ ,  $Al_2O$ ,  $Al_2O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ . При температурах 1000 – 2500 К газовая фаза над глиноземом в основном состоит из паров алюминия и атомарного кислорода.

В псевдобинарной системе  $Al_2O_3 - Al_4C_3$  оксихарбиды алюминия  $Al_2O_3C$  и  $Al_2OC$  плавятся incongruently при температурах около 2150 К и 2300 К соответственно [22].

В работе [23] указывается, что стабильно существует только тетраоксихарбид  $Al_2O_4C$ , монооксихарбид  $Al_2OC$  термодинамически нестабилен, но может быть стабилизирован путем образования твердого раствора с изоструктурными соединениями ( $AlN$ ,  $SiC$  и др.).

При взаимодействии  $Al_2O_3$  и углерода при высоких температурах образуются газообразные низшие оксиды алюминия.

Субоксиды алюминия адсорбируются на поверхности углерода и вступают с ним в химические реакции, разрушая связи  $Al - O$  и образуя комплексы  $C_xO_y$ , которые затем превращаются в адсорбированный  $CO$ , а последний десорбируется.

При разрушении связей  $Al - O$  возникают новые связи  $Al - C$ , что приводит к образованию  $Al_4C_3$ . Образование оксихарбидов алюминия является результатом последующих взаимодействий карбида алюминия с атомарным кислородом и субоксидами алюминия [6, 7, 24].

Синтез соединений в системе  $Al - Al_2O_3 - C$ , где возможно образование различных соединений  $Al$  с углеродом при участии газовой фазы представляет также интерес.

Авторами данной работы проведены термодинамические расчеты в системе  $Al - Al_2O_3 - C$  реакций образования глиноземистой шпиннели  $Al_2O_3$ , оксикарбидов  $Al_2O_3C$ ,  $Al_2OC$  и карбида алюминия  $Al_4C_3$  с участием газовой фазы, в качестве компонентов которой принимали  $CO$  и  $CO_2$ .

Расчет энергии Гиббса осуществляли при постоянной температуре 1723 К и варьировании парциального давления  $P_{CO/CO_2}$ .

Исходные термодинамические величины, согласно [25 - 30], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термические константы исследуемых веществ

Формула вещества	$\Delta H_{298,15}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S_{298,15}^\circ$ , Дж/моль·град	$C_p^{298,15}$ , кДж/моль·град
$CO_{(г)}$ [9]	-110,530	197,548	29,141
$CO_2_{(г)}$ [9]	-393,510	213,674	-
$Al_{(ж,30)}$ [7]	0	28,35	24,554
$Al_4C_3_{(ж)}$ [7]	206,900	88,950	116,779
$\alpha-Al_2O_3_{(ж)}$ [7]	-1675,700	50,92	79,033
$Al_2O_3$ [10]	2145,042	59,5	-
$Al_4O_4C_{(ж)}$ [10, 13]	-2249,826	186,2	-
$Al_2OC_{(ж)}$ [10, 13]	665,515	26,9	-

Были проведены расчеты изменения термодинамического потенциала для 33 гетерогенных реакций, протекающих в системе  $Al - CO$ , которые представлены в табл. 2 и 3, а также 31 реакция в системе  $Al - CO_2$ , представленных в табл. 4 и 5.

Зависимость  $\Delta G_{p,T}$  от  $\ln P_{CO}$  для реакций при температуре 1723 К в системе  $Al - CO$  приведена на рис. 1 и 2, а зависимость  $\Delta G_{p,T}$  от  $\ln P_{CO_2}$  для реакций в системе  $Al - CO_2$  - на рис. 4 и 5.

Графики зависимости  $\Delta G_{p,T}$  от  $\ln P_{CO/CO_2}$  для реакций в системах  $Al - Al_2O_3 - CO$  и  $Al - Al_2O_3 - CO_2$  представлены, соответственно на рис. 3 и рис. 6.

Анализ зависимости  $\Delta G_{p,T}^\circ = f(\ln P_{CO/CO_2})$  позволяет сделать вывод о том, что при температуре 1723 К при парциальном давлении

$P_{CO/CO_2} = 10^{-10} - 1$  ат теоретически возможен синтез глиноземистой шпиннели  $Al_2O_3$ , оксикарбидов  $Al_2O_3C$  и  $Al_2OC$ , карбида алюминия  $Al_4C_3$ . Однако необходимо учитывать, что данные реакции не учитывают участия в синтезе других газообразных соединений.

Из графиков 1 - 6 видно, что протекание реакций (1) - (28) при температуре 1723 К в системе  $Al - CO$  при низком парциальном давлении  $P_{CO}$  невозможно, однако при значениях парциального давления  $P_{CO} = 10^{-3} - 1$  ат термодинамически возможно протекание всех указанных реакций.

Таблица 2

Реакции в системе $Al - CO$		
№	Реакция	$\Delta G_{p,T}^\circ$ , кДж/моль
1	$2Al + 3CO \rightarrow Al_2O_3 + 3C$	$-1344,11 + 0,581204 \cdot T$
2	$3Al + 4CO \rightarrow Al_2O_3 + 4C$	$-1702,922 + 0,792782 \cdot T$
3	$6Al + 3CO \rightarrow Al_4C_3 + Al_2O_3$	$-1551,61 + 0,622874 \cdot T$
4	$4Al + 4CO \rightarrow Al_4O_4C + 3C$	$-1807,706 + 0,700172 \cdot T$
5	$2Al + CO \rightarrow Al_2OC$	$-554,985 + 0,227348 \cdot T$
6	$6Al + 5CO \rightarrow Al_4O_4C + Al_2OC + 3C$	$-2562,691 + 0,94474 \cdot T$
7	$7Al + 8CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_4O_4C + 7C$	$-3510,628 + 1,492954 \cdot T$
8	$5Al + 5CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_2OC + 4C$	$-2257,907 + 1,02013 \cdot T$
9	$9Al + 9CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_4O_4C + Al_2OC + 7C$	$-4065,613 + 1,720302 \cdot T$
10	$7Al + 4CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_4C_3 + C$	$-1909,822 + 0,834452 \cdot T$
11	$8Al + 4CO \rightarrow Al_4C_3 + Al_2O_3C$	$-2014,606 + 0,745845 \cdot T$
12	$8Al + 4CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_4C_3 + Al_2OC$	$-2105,995 + 0,850222 \cdot T$
13	$9Al + 5CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_4C_3 + Al_2OC + C$	$-2464,807 + 1,0618 \cdot T$
14	$13Al + 7CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + C$	$-3460,832 + 1,457326 \cdot T$
15	$14Al + 7CO \rightarrow Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + Al_4O_4C$	$-3565,616 + 1,364716 \cdot T$
16	$15Al + 8CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + Al_2OC + C$	$-4015,817 + 1,684674 \cdot T$
17	$15Al + 8CO \rightarrow Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + Al_4O_4C + C$	$-3924,428 + 1,576294 \cdot T$
18	$22Al + 11CO \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Al_4C_3 + Al_4O_4C + Al_2OC$	$-5671,611 + 2,214938 \cdot T$
19	$24Al + 13CO \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Al_4C_3 + Al_4O_4C + Al_2OC + 2C$	$-6389,235 + 2,638094 \cdot T$
20	$23Al + 22CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_2O_3 + 3Al_4C_3 + Al_4O_4C + Al_2OC + C$	$-6030,423 + 2,426516 \cdot T$
21	$5Al + 7CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_2O_3 + 7C$	$-3047,032 + 1,373986 \cdot T$
22	$6Al + 7CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_4O_4C + 6C$	$-3151,816 + 1,281376 \cdot T$
23	$4Al + 4CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_2OC + 3C$	$-1899,095 + 0,808552 \cdot T$
24	$11Al + 14CO \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_2O_3 + Al_4O_4C + 13C$	$-6198,848 + 2,655362 \cdot T$
25	$9Al + 11CO \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_2O_3 + Al_2OC + 10C$	$-4916,127 + 2,182538 \cdot T$
26	$10Al + 11CO \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_4O_4C + Al_2OC + 9C$	$-5050,911 + 2,089928 \cdot T$
27	$15Al + 18CO \rightarrow 3Al_2O_3 + Al_2O_3 + Al_4O_4C + Al_2OC + 16C$	$-8097,943 + 3,465914 \cdot T$

Таблица 3

Реакции в системе Al - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CO

№	Реакция	$\Delta G^{\circ}_T$ , кДж/моль
28	$Al + Al_2O_3 - CO \rightarrow Al_2O_4 + C$	$-358,812 + 0,211578 \cdot T$
29	$2Al + Al_2O_3 + CO \rightarrow Al_4O_4C$	$-463,596 + 0,278268 \cdot T$
30	$4Al + Al_2O_3 + 2CO \rightarrow Al_2O_4C + Al_2OC$	$-1018,581 + 0,346316 \cdot T$
31	$3Al + 2Al_2O_3 + 2CO \rightarrow Al_2O_4 + Al_2O_4C + C$	$-822,408 + 0,330546 \cdot T$
32	$3Al + Al_2O_3 + 2CO \rightarrow Al_2O_4 + Al_2OC + C$	$-913,797 + 0,438926 \cdot T$
33	$5Al + 2Al_2O_3 + 3CO \rightarrow Al_2O_4 + Al_2O_4C + Al_2OC + C$	$-1377,393 + 0,557894 \cdot T$

Таблица 4

Реакции в системе Al - CO<sub>2</sub>

№	Реакция	$\Delta G^{\circ}_T$ , кДж/моль
1	$4Al + 3CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3C$	$-2170,87 - 0,635362 \cdot T$
2	$3Al + 2CO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2C$	$-1358,022 + 0,441418 \cdot T$
3	$8Al + 3CO_2 \rightarrow Al_4C_3 + 2Al_2O_3$	$-2377,77 + 0,677032 \cdot T$
4	$4Al + 2CO_2 \rightarrow Al_2O_3C + C$	$-1462,806 + 0,348808 \cdot T$
5	$8Al + 3CO_2 \rightarrow Al_2O_4C + 2Al_2OC$	$-2400,326 - 0,627822 \cdot T$
6	$7Al + 4CO_2 \rightarrow Al_2O_3 + Al_2O_4C + 3C$	$-2820,828 + 0,790226 \cdot T$
7	$7Al + 3CO_2 \rightarrow Al_2O_4 + 2Al_2OC + C$	$-2295,542 + 0,720432 \cdot T$
8	$15Al + 6CO_2 \rightarrow Al_2O_4 + Al_2O_4C + 4Al_2OC + C$	$-4693,858 + 1,348254 \cdot T$
9	$10Al + 4CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_2C_3 + C$	$-2922,944 + 0,924506 \cdot T$
10	$16Al + 6CO_2 \rightarrow Al_4C_3 + 3Al_2O_3C$	$-4595,318 + 1,088094 \cdot T$
11	$12Al + 5CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + Al_4C_3 + Al_2OC + C$	$-3931,965 + 1,13422 \cdot T$
12	$14Al + 5CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_4C_3 + 2Al_2OC$	$-3860,464 + 1,20352 \cdot T$
13	$18Al + 7CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 2Al_2O_4 + 2Al_4C_3 + C$	$-5300,714 + 1,601538 \cdot T$
14	$24Al + 9CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 2Al_2C_3 + 3Al_2O_3C$	$-6973,088 + 1,765126 \cdot T$
15	$26Al + 10CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + 2Al_2O_4 + 2Al_4C_3 + 3Al_2OC + C$	$-7792,429 + 2,33774 \cdot T$
16	$26Al + 10CO_2 \rightarrow 2Al_2O_4 + 2Al_4C_3 + 3Al_2O_3C + C$	$-7518,252 + 2,0126 \cdot T$
17	$28Al + 11CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + 3Al_2O_4C + Al_2OC + C$	$-8527,283 + 2,222314 \cdot T$
18	$30Al + 11CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + 3Al_2O_3C + 2Al_2OC$	$-8455,782 + 2,291614 \cdot T$
19	$58Al + 22CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + 2Al_2O_4 + Al_4C_3 + 6Al_2O_4C + 3Al_2OC + C$	$-16983,065 + 4,513928 \cdot T$
20	$7Al + 5CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_2O_4 + 5C$	$-3528,892 + 1,07678 \cdot T$
21	$8Al + 5CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_2O_4C + 4C$	$-3633,676 + 0,98417 \cdot T$
22	$4Al + 2CO_2 \rightarrow Al_2O_3 + Al_2OC + C$	$-1554,195 + 0,457188 \cdot T$
23	$15Al + 10CO_2 \rightarrow 4Al_2O_3 + Al_2O_4 + Al_2O_4C + 9C$	$-7162,568 + 2,06095 \cdot T$
24	$11Al + 7CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + Al_2O_4 + Al_2OC + 6C$	$-5083,037 + 1,533968 \cdot T$
25	$12Al + 7CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + Al_2O_4C + Al_2OC + 5C$	$-5187,871 + 1,441358 \cdot T$
26	$26Al + 17CO_2 \rightarrow 7Al_2O_3 + 2Al_2O_4 + Al_2O_4C + Al_2OC + 15C$	$-12245,655 + 3,594918 \cdot T$

Анализ зависимостей реакций, протекающих в системе Al - CO<sub>2</sub>, показывает, что вероятность протекания реакций (1\* - 21\*), (23\* - 26\*) увеличи-

вается с повышением парциального давления диоксида углерода и термодинамически возможно при температуре 1723 К в диапазоне парциальных давлений  $P_{CO} = 10^{-10} - 1$  ат.

Протекание реакции (22\*) возможно только при  $P_{CO_2} = 1$  ат. В системе Al - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub> невозможно протекание реакций (28\*), (29\*), реакции (30\*) - (33\*) осуществляются при значениях  $P_{CO} = 0,1 - 1$  ат.

В системе Al - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub> возможно протекание реакций (27\*) - (31\*) при парциальном давлении  $P_{CO} = 10^{-1} - 1$  ат.

Таблица 5

Реакции в системе Al - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub>

№	Реакция	$\Delta G^{\circ}_T$ , кДж/моль
27	$2Al + 2Al_2O_3 + CO_2 \rightarrow 2Al_2O_4 + C$	$-545,174 + 0,247474 \cdot T$
28	$6Al + 2Al_2O_3 + 3CO_2 \rightarrow 3Al_4O_3C$	$-2217,518 + 0,354362 \cdot T$
29	$10Al + 4Al_2O_3 + 4CO_2 \rightarrow 2Al_2O_4 + 3Al_4O_3C + C$	$-2762,722 + 0,658536 \cdot T$
30	$3Al + Al_2O_3 + CO_2 \rightarrow Al_2O_4 + Al_2OC$	$-741,347 + 0,263244 \cdot T$
31	$13Al + 5Al_2O_3 + 5CO_2 \rightarrow 3Al_2O_4 + 3Al_4O_3C + Al_2OC + C$	$-3504,069 + 0,92178 \cdot T$

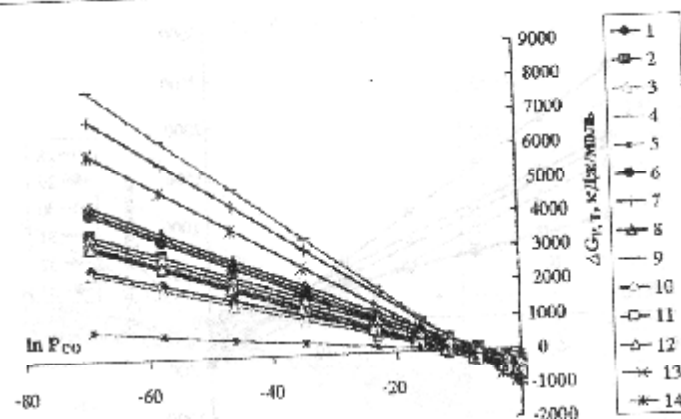


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}_T$  реакций (1 - 14) от парциального давления  $P_{CO}$

Таким образом, термодинамический анализ реакций, протекающих в системе Al - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CO - CO<sub>2</sub>, позволяет сделать вывод о том, что в восстановительной среде возможен синтез фаз Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>OC.

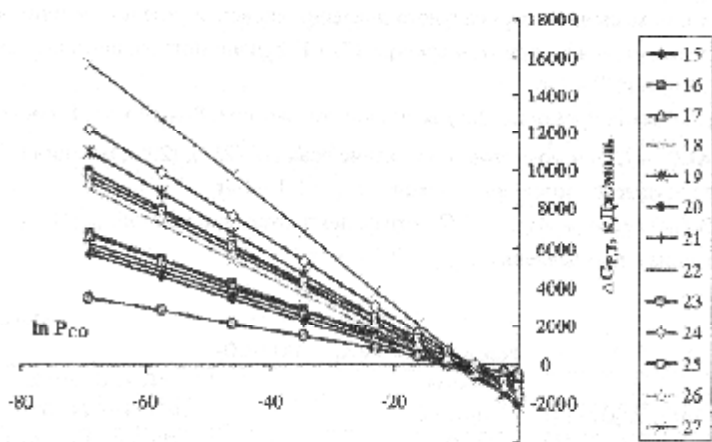


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G_{p1}$  реакций (15 - 27) от парциального давления  $P_{CO}$

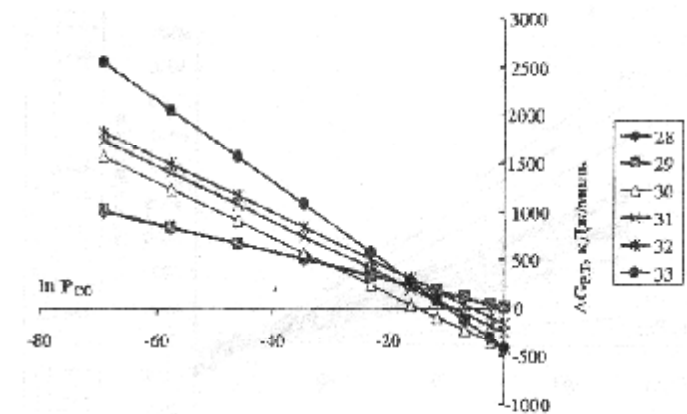


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G_{p2}$  реакций (28 - 33) от парциального давления  $P_{CO}$

Зная стандартный изобарный потенциал реакции или стандартную свободную энергию реакции [31] при условии, что все парциальные давления всех участников реакции в исходной неравновесной смеси равны единице

( $P_i = 1$ ), рассчитывали константу равновесия реакции для всех приведенных выше реакций, которая приведена в табл. 6 и табл. 7.

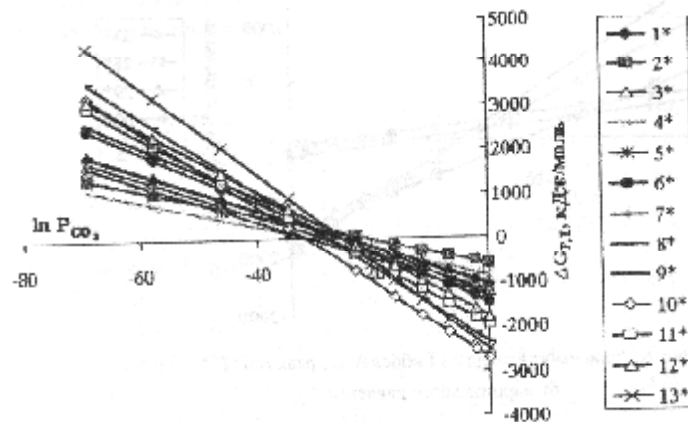


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G_{pT}$  реакций (1\* - 13\*) от парциального давления  $P_{CO_2}$

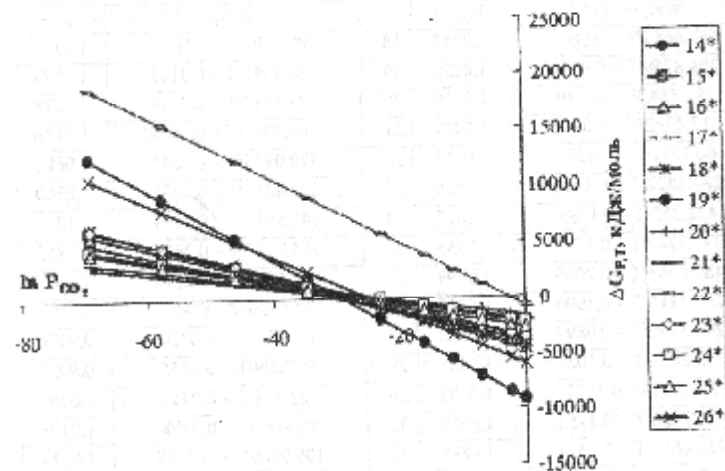


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G_{p1}$  реакций (14\* - 26\*) от парциального давления  $P_{CO_2}$

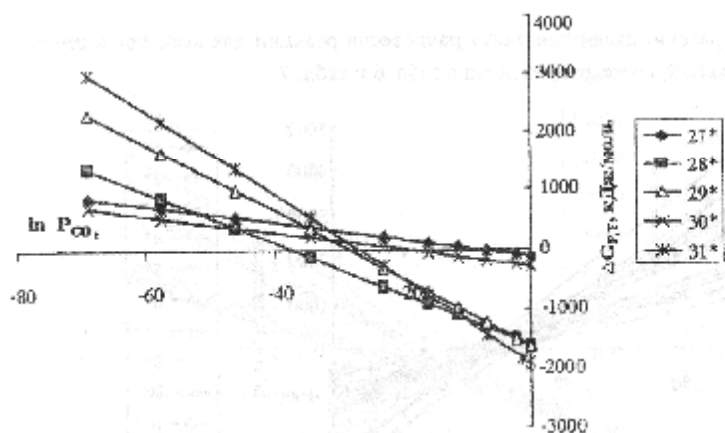


Рис. 6. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G_{r, ГДж/моль}$  реакций (27\* – 31\*) от парциального давления  $P_{CO_2}$

Таблица 6

Константа равновесия реакций в системе Al – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – C – CO					
№	Константа скорости реакции		№	Константа скорости реакции	
	$\ln K_p = f(T)$	$K_{p, 1723}$		$\ln K_p$	$K_{p, 1723}$
1	$161,6683/T - 0,0699$	1,0242	18	$682,176/T - 0,2664$	1,1383
2	$204,8258/T - 0,0954$	1,0238	19	$768,4911/T - 0,3173$	1,1374
3	$186,5547/T - 0,0749$	1,0339	20	$725,3335/T - 0,2919$	1,1378
4	$217,4292/T - 0,0842$	1,0429	21	$566,4941/T - 0,1653$	1,0486
5	$66,7531/T - 0,0273$	1,0115	22	$379,0974/T - 0,1541$	1,0681
6	$284,1822/T - 0,1136$	1,0526	23	$228,4213/T - 0,0973$	1,0360
7	$422,2557/T - 0,1796$	1,0677	24	$745,5915/T - 0,3194$	1,1200
8	$271,5789/T - 0,1227$	1,0355	25	$594,9154/T - 0,2625$	1,0863
9	$489,0081/T - 0,2069$	1,0799	26	$607,5188/T - 0,2514$	1,1065
10	$229,7116/T - 0,1004$	1,0335	27	$974,0129/T - 0,4166$	1,1603
11	$242,3149/T - 0,0897$	1,0522	28	$43,1576/T - 0,0254$	0,9996
12	$253,3071/T - 0,1023$	1,0458	29	$55,7609/T - 0,0335$	0,9989
13	$296,4646/T - 0,1277$	1,0453	30	$122,5147/T - 0,0417$	1,0299
14	$416,2656/T - 0,1753$	1,0686	31	$98,9185/T - 0,0398$	1,0178
15	$428,8689/T - 0,1641$	1,0885	32	$139,9106/T - 0,0528$	1,0111
16	$483,0186/T - 0,2026$	1,0808	33	$165,6715/T - 0,0671$	1,0295
17	$472,0265/T - 0,1896$	1,0880			

Увеличение константы равновесия реакции свидетельствует о смещении направления реакции в сторону образования продуктов.

Наиболее вероятными, согласно значениям  $K_p$ , в системе Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C – CO являются реакции (18)–(20), (24), (26), (27).

Таблица 7

Константа равновесия реакций в системе Al – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – C – CO <sub>2</sub>					
№	Константа скорости реакции		№	Константа скорости реакции	
	$\ln K_p = f(T)$	$K_{p, 1723}$		$\ln K_p = f(T)$	$K_{p, 1723}$
1	$261,1102/T - 0,0764$	1,0780	17	$1025,6535/T - 0,2673$	1,3882
2	$163,3416/T - 0,0531$	1,0426	18	$1017,0534/T - 0,2756$	1,3698
3	$285,9959/T - 0,0814$	1,0882	19	$2042,7069/T - 0,5429$	1,9015
4	$175,9449/T - 0,0412$	1,0620	20	$424,4518/T - 0,1295$	1,1239
5	$288,7089/T - 0,0755$	1,0964	21	$437,0551/T - 0,1184$	1,1449
6	$339,2865/T - 0,095$	1,1072	22	$186,9371/T - 0,055$	1,0550
7	$276,1056/T - 0,0867$	1,0764	23	$861,5069/T - 0,2479$	1,2867
8	$564,5747/T - 0,1622$	1,1800	24	$611,2889/T - 0,1845$	1,1857
9	$351,5689/T - 0,1112$	1,0973	25	$623,9922/T - 0,1734$	1,2078
10	$532,7205/T - 0,1309$	1,2091	26	$1472,8957/T - 0,4324$	1,5257
11	$472,9337/T - 0,1364$	1,1480	27	$65,5737/T - 0,0298$	1,0083
12	$464,3329/T - 0,1448$	1,1328	28	$266,7246/T - 0,0426$	1,1187
13	$637,5648/T - 0,1926$	1,1941	29	$332,2976/T - 0,0792$	1,1204
14	$838,7164/T - 0,2123$	1,3158	30	$89,1685/T - 0,0317$	1,0203
15	$937,2659/T - 0,2812$	1,3006	31	$429,7577/T - 0,1109$	1,1431
16	$904,2894/T - 0,2421$	1,3268			

Аналогично, для системы Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C – CO<sub>2</sub>, увеличение константы равновесия реакции свидетельствует о смещении направления реакции в сторону образования продуктов, то есть Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>OC. Наиболее вероятными, согласно значениям  $K_p$ , являются реакции (14\*) – (19\*), (23\*), (26\*).

Таким образом, согласно проведенным термодинамическим расчетам, в системах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C – CO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C – CO<sub>2</sub> при температуре 1723

К возможен синтез фаз глиноземистой шпинели Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, оксикарбидов алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C и Al<sub>2</sub>OC.

Список литературы: 1. Рыков Ю.И. Моноксикарбид алюминия – основа конструкционной керамики и композитов // Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. [Керамические материалы: производство и применение] / Ю.И. Рыков. – М. – 2000. – С. 75. 2. Huang J.L. Sintering behavior and

нентов золя, аморфность продуктов термической обработки геля способствуют повышению плотности покрытий и прочности углеродистых материалов. Золь-гель процесс позволяет осуществить диффузию ультрадисперсных частиц кремнезема в поверхностные слои пористого углеродистого материала еще в процессе твердения золь-гель композиций при низких температурах.

Кремнезем геля пропитываемой композиции находится в аморфном состоянии на воздухе до 1000 °С, в присутствии углерода до более высоких температур [1].

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров пропитки и обжига при низких температурах пропитанных углеродистых изделий на упрочнение этих материалов.

Исходные графитовые образцы имели открытую пористость 24 – 27 %. Пропитка в золь-гель композициях из гидролизованного этилсиликата и его смесей с другими компонентами приводит к повышению качества бескислородной керамики.

Были проведены исследования по подбору пропиточных золь-гель композиций и влиянию технологических факторов на повышение стойкости к окислению изделий из графита.

Установлено, что заметный привес массы графитовых образцов наблюдается только после нескольких часов пропитки. Причем, более эффективным оказалось использование неразбавленных золь-гель пропиточных композиций. Это объясняется тем, что при избытке воды в гидролизатах при поликонденсации образуются пространственные структуры кремнийполимеров, которые, вероятно, не могут проникнуть глубоко в микродефекты графитовых образцов.

Золь-гель композиции, состоящие из гидролизата со стехиометрическим количеством воды для гидролиза (катализатор  $\text{HNO}_3$ ), при поликонденсации образуют цепочки из полисилоксановых связей  $\text{Si-O-Si}$  [2], что дает возможность таким золь-гель пропиточным растворам глубже проникать в дефекты структуры графитовой матрицы.

Установлено, что максимальный привес образцов, пропитанных в этих растворах, составляет 6 % после выдержки в пропиточном растворе оптимального состава в течение 3 часов минимально.

Изменение массы графитовых образцов одного и того же состава размером  $30 \times 30 \times 10$  мм после пропитки в золь-гель композициях разного состава показаны на рис. 1.



Рис. 1. Зависимость привеса образцов от состава пропитываемой композиции и времени выдержки в ней:  
1 – ЭТС-32/80; 2 – ЭТС-32/80 :  $\text{H}_2\text{O}$  = 2 : 1; 3 – ЭТС-32/60.  
Количество катализатора  $\text{HNO}_3$  – 0,1 %.

С целью замедления процессов поликонденсации пропиточные золь-гель композиции охлаждали до температуры 4 – 5 °С.

При использовании предварительно охлажденных пропиточных растворов золь-гель композиций процесс насыщения поровой структуры этим раствором идет более интенсивно (рис. 2).

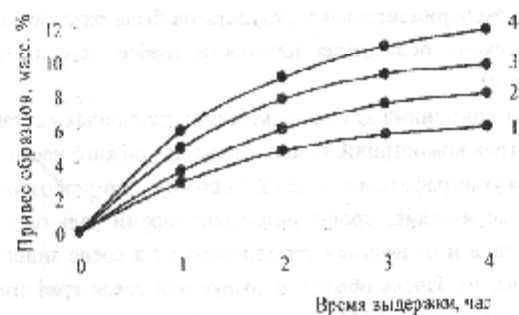


Рис. 2. Зависимость привеса образцов от времени выдержки и температуры раствора золь-гель композиции, °С:  
1 – 20 ± 2; 2 – 15 ± 1; 3 – 10 ± 1; 4 – 5 ± 1.

Установлено, что он зависит от режима пропитки и технологических приемов (например, ультразвуковой обработки или вибрации).



Как видно из рис. 3, снижение температуры пропитывающего раствора и ультразвуковая обработка при пропитке улучшает процесс насыщения открытых пор гелем.

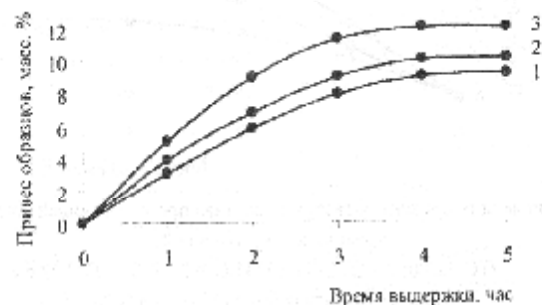


Рис. 3. Зависимость прироста образцов от наличия или отсутствия ультразвуковой обработки (или вибрации) при пропитке раствором золь-гель композиции ЭТС 32/80 при температуре 10 °С:

- 1 – отсутствие вибрации и ультразвуковой обработки;
- 2 – вибрация сосуда с образцами в растворе через каждый час;
- 3 – ультразвуковая обработка через каждый час.

Согласно экспериментальных результатов была разработана общая технологическая схема повышения плотности графитовых изделий методом пропитки (рис. 4).

Эта схема применима для использования различных составов пропитывающих золь-гель композиций, газовых сред для обжига насыщенных этими композициями углеродистых изделий, режимов термообработки.

Графитовые изделия, пропитанные растворами золь-гель композиций, сушили, обжигали и подвергали термообработке в среде эндогаза (рис. 5) и на воздухе (рис. 6). После обжига в воздушной среде графитовые образцы имели пористость менее 17 %, после обжига в среде эндогаза – значительно ниже – 6 – 10 %.

После термообработки пропитанные золь-гель композициями графитовые изделия исследовались петрографически.

Петрографические исследования показали, что упрочненный графитовый материал после обработки пропитывающими золь-гель композициями и обожженный в разных средах имеет зональное строение. Выделяется наимен-

ше измененная и уплотненная зоны. На поверхности графитового изделия образуется плотная пленка. Следовательно, в результате пропитки по всей поверхности графитовых изделий образуется более плотный слой, предохраняющий графит от окисления. Толщина такого слоя после обжига в среде эндогаза составляет около 1,1 мм, после обжига на воздухе всего 0,1 мм. В наименее измененной внутренней зоне этих изделий сохраняются дефекты структуры графитовых изделий в виде пор неправильной формы размером от 10 до 40 мкм, что может способствовать ускоренному окислению графитовых изделий в службе. В уплотненной зоне поры отсутствуют полностью.

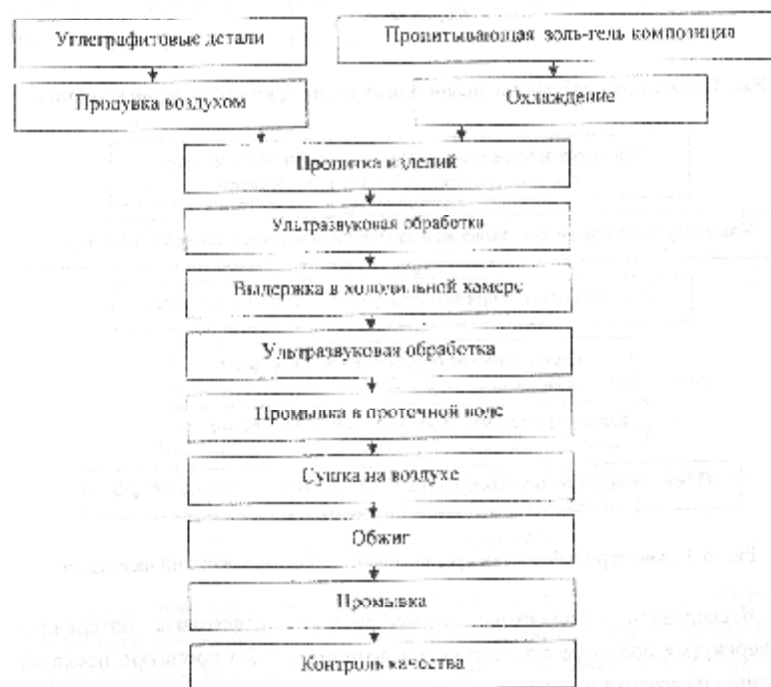


Рис. 4. Общая технологическая схема повышения плотности графитовых изделий

пространство между агрегатами пластинчатых графитовых кристаллов заполнено стеклом с показателем  $N_D = 1,480$ . В поверхностном слое графитовых пропитанных золь-гель композициями изделий, которые были обожжены

в эндогазе или сначала выдержаны в аммиачной воде, а потом обожжены на воздухе, по данным РФА наблюдается оксинитрид кремния и  $\beta$ -SiC, что повышает стойкость графитовых изделий к абразивному износу и окислению.

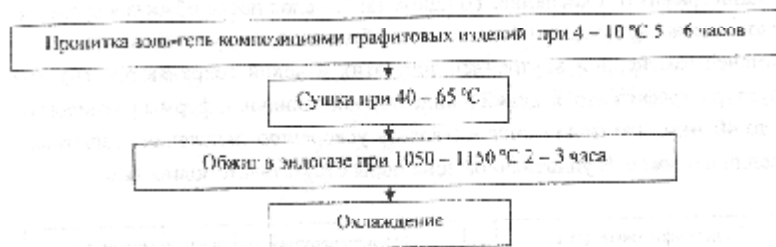


Рис. 5. Режим термообработки пропитанных углеграфитовых изделий в эндогазе

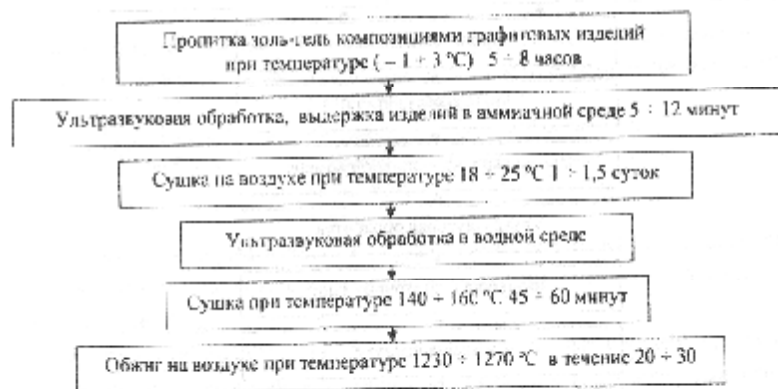


Рис. 6. Режим термообработки пропитанных графитовых изделий на воздухе

Исследовать прочностные характеристики графитовых материалов, подвергнутых пропитке в золь-гель композициях, и без пропитки, после нагревания на воздухе и в среде эндогаса.

Предел прочности при сжатии графитовых образцов после пропитки и термообработки на воздухе составляли 50 - 60 МПа, после обжига в эндогазе - предел прочности при изгибе - 110 - 140 МПа [3, 4].

На рис. 7 представлены результаты изменения прочностных характеристик графитовых образцов после пропитки при термообработке на воздухе.

Прочность непропитанных образцов до 600 °C не изменяется, а при нагревании до 1000 °C незначительно уменьшается, так как они окисляются.

У графитовых образцов, пропитанных золь-гель композициями, при термообработке на воздухе прочностные характеристики при увеличении температуры нагрева до 800 °C увеличиваются на 20 МПа, а при дальнейшем нагревании прочность практически не изменяется.

Увеличение прочностных характеристик графитового материала, поровая структура которого перекрыта телом, можно объяснить тем, что при поликонденсации продуктов гелеобразования образуются полисилоксановые связи, а при нагревании - плотная пленка из оксинитрида кремния, армированного наноразмерным  $\beta$ -SiC.

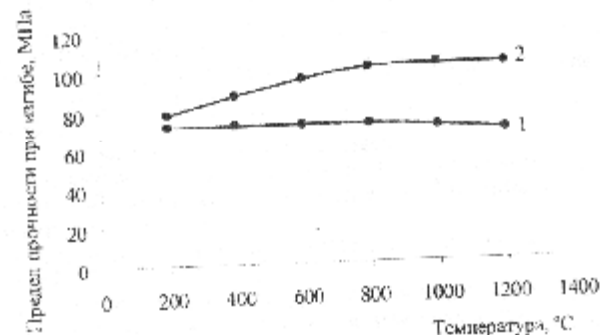


Рис. 7. Зависимость прочностных характеристик графитовых материалов без предварительной пропитки (1) и с пропиткой (2) от температуры термообработки на воздухе

В результате проведенных исследований установлены технологические особенности упрочнения углеграфитовых материалов в среде воздуха и эндогаса после пропитки их золь-гель композициями. В рамках решения проблемы защиты углерода от окисления разработаны технологические схемы повышения плотности углеграфитовых изделий, включая режимы их термообработки.

Список литературы: 1. Савина Л.К. Твердение и свойства покрытий, приготовленных по методу золь-гель: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. - Киев, 1985. - 20 - 22 мая 1986 г. / Л.К. Савина, И.Ю. Шумиленко, Л.Д. Селюк. - ХХТИ - Киев, 1985.



– С. 29 – 30. 2. Семченко Г.Д. Зольгель процесс в керамической технологии / Семченко Г.Д. – Харьков – 1997 – 144с. Пащенко А.А. Разработки и исследование гидрофобных покрытий для ситалла : науч.-техн. конф. [Жаростойкие неорганические материалы], (Обнинск, 20-22 октября 1977 г.) : [А.А. Пащенко, В.И. Лиховителю, О.Г. Осьмаков и др.] – ОНТИ. – Обнинск, 1977 – С. 347 – 351. 3. 3. Пат. № 81497 Украина, МПК<sup>С</sup> С04В 41/00, С01В 31/04, С01В 31/00. Спосіб захисту графіту від окислення / Г.Д. Семченко, І.Ю. Шутська, Л.В. Рубенко. № а200512178; заявл. 19.12.2005; опубл. 25.06.2007, Бюл. № 9. 4. Патент № 81494 Україна, МПК<sup>С</sup> С04В 35/52, С04В 41/87. Спосіб захисту графітових виробів від окислення / Г.Д. Семченко, І.Ю. Шутська, Л.В. Рубенко, О.Є. Старалат. – № в200511955; заявка 13.12.2005; опубл. 25.06.2007, Бюл. № 9.

Поступила в редакцію 21.05.09

## Содержание

1.	<b>Н.Ф. КОСЕНКО, М.А. СМЕРНОВА, А.С. БЕЛЯКОВ</b> МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРИРОДНОГО ГИПСА	3
2.	<b>В.Ф. БОЙКО, Т.Б. ЕРШОВА, И.М. БЛАСОВА, А.В. ЗАЙЦЕВ, Н.Д. ПИНЕГИНА</b> КИНЕТИКА СЕДИМЕНТАЦИИ УЛЬТРА-МАЛОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	7
3.	<b>О.А. ЛИТВИНЕНКО, О.І. НЕКОЗ, В.П. КАВУН</b> КАВІТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	18
4.	<b>Е.В. ШТЕФАН</b> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ	23
5.	<b>Ю.І. БОЙКО, Ю.Г. СУХЕНКО</b> ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПОДРІВНЕННЯ В МПІ МЛІНАХ	28
6.	<b>И.Д. ПИНЧУК</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УВЛАЖНЕНИЯ ПРИ ПРЕССОВАНИИ ГИДРОКСИПАТИТА, СТЕКЛОБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКОМПЗИТОВ	32
7.	<b>Р.В. ЗАКУСИЛО, Е.А. ПАЩЕНКО</b> ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ДЛЯ ДЕТАНИРУЮЩИХ ПОЛНОВОДОВ	37
8.	<b>Г.И. КРАПИВКО</b> ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ SiO <sub>2</sub> ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ, ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ ОСХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА	42
9.	<b>И.П. ФЕСЕНКО, И.А. БОГИМСКИЙ, Т.И. СМЕРНОВА, Д.А. СТРАТИЙЧУК, В.И. ЧАСНЫК, Т.Б. СЕРБЕНЮК</b> ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО РАЗМОЛА КАРБИДА КРЕМНИЯ	48
10.	<b>А.І. ЧЕРНЕНКО</b> ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛМТАКРИЛАТА С ПОРОШКАМИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА И МОНТМОРИЛЛОНИТА	53
11.	<b>И.М. АНТРАПЦЕВА, И.В. ТКАЧЕВА, А.А. КЛЮГВАНТ</b> ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИФОСФАТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Co <sub>2-x</sub> Mg <sub>x</sub> F <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·6H <sub>2</sub> O	59
12.	<b>Б.В. ВИНГРАДОВ, И.А. ОСТАШКО</b> ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ МЕЛЬНИЦ S-ОБРАЗНЫМ РАБОЧИМ ОРГАНОМ	64
13.	<b>А.О. ТРЕТЯКОВ, В.Ф. ГАНКЕВИЧ, Г.В. МАСЛОВА</b> ПОЛИМЕРНИ КОМПЗИТИ АРМОВАНІ БАЗАЛЬТОВИМИ ВОЛОКНАМИ	70
14.	<b>П.І. ПІЛОВ, Л.Ж. ГОРЮБЕЦ, В.Н. БОВЕНКО, Н.С. ПРЯДКО, И.В. ВЕРХОРОБИНА</b> О ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СТРУЙНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКУСТИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА	74
15.	<b>И.К. МЛАДЕЦКИЙ, Ю.С. МОСТЫКА</b> АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБОГАТИМОСТИ ВКРАПЛЕННОЙ РУДЫ ПРИ ЕЕ ОБОГАЩЕНИИ	82
16.	<b>В.В. ПІСЧАНСЬКА, І.О. СОЛОВІЙОВА, Ю.А. ОНАСЕНКО</b> ПРОБЛЕМИ УЩІЛЬНЕННЯ ВОГНЕСИРВКІВХ БЕТОНІВ	88