

На правах рукописи

СИТНИКОВ ПЕТР АЛЕКСАНДРОВИЧ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

КАРБИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

АЛЮМИНИЯ

специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

УДК 546:541.11

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории керамического материаловедения
Института химии Коми научного центра УрО РАН

Научный руководитель:
Доктор химических наук,
профессор

Н.В. Чежина

Официальные оппоненты:
Доктор химических наук,
профессор
Кандидат химических наук,
ст. научн. сотр.

Ю.П. Костиков

Н.В. Борисова

Ведущая организация: Российский Государственный Педагогический
университет им. А.И.Герцена

Защита состоится _____ 2002 года в _____ часов на заседа-
нии диссертационного совета Д-212.232.41 по защите диссертаций на со-
искание ученой степени доктора химических наук в Санкт-
Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-
Петербург, Средний проспект, 41/43.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им.
А.М. Горького СПбГУ.

Автореферат разослан _____ 2002 года.

Ученый секретарь

(Ю.С. Тверьянович)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Карбидные соединения алюминия образуются при взаимодействии углерода и углеродсодержащих соединений с алюмооксидными фазами. Они входят в состав многочисленных керамических, огнеупорных, абразивных материалов в качестве как полезных, так и вредных структуро-образующих фаз.

Эти обстоятельства в равной мере стимулируют выявление закономерностей фазообразования, формирования и стабилизации межфазных границ в оксидно-углеродных, оксидно-карбидных системах с целью сохранения высоких функциональных свойств алюмооксидных и оксикарбидных материалов.

Несмотря на многочисленные исследования оксикарбидных фаз, остаются открытыми вопросы относительно взаимосвязи их химических свойств, механизма и последовательности превращений при высокотемпературном взаимодействии углерода с оксидом алюминия, а также отсутствует ряд принципиальных кинетических параметров структурообразующих фаз материалов.

Решение этих проблем позволит осуществлять направленный синтез оксикарбидных фаз и более эффективно использовать их при проектировании новых материалов.

Цели и задачи.

Целью работы является определение последовательности фазовых превращений при взаимодействии оксида алюминия с углеродом и изучение свойств оксикарбидов алюминия в зависимости от способа получения и их химического строения.

В связи с этим поставлены следующие задачи:

1. Проведение термодинамического анализа возможности существования конденсированных фаз в системе Al – O – C, в интервале температур от 300 до 2300 К.
2. Определение условий получения конкретных оксикарбидных соединений алюминия.
3. Изучение свойств монооксикарида алюминия в зависимости от способа его получения и химического строения.

Научная новизна

1. Впервые проведен термодинамический анализ фазовых равновесий в тройной системе Al-O-C, адекватно отражающий экспериментально наблюдаемую последовательность фазовых превращений при взаимодействии оксида алюминия с углеродом.
2. Впервые исследована высокотемпературная химическая и структурная устойчивость, доказана оксикарбидная природа фазы со структурой шпинели, ее состав Al_6O_7C .
3. Впервые проведено систематическое изучение комплексного влияния экспериментальных параметров на фазообразование в системе $Al_2O_3 - C$ и разработана схема направленного синтеза карбидных соединений алюминия (карбида и оксикарбидов алюминия) определенного состава и строения.
4. Показана связь свойств и структуры оксикарбидных соединений алюминия.

Практическая значимость

Изучение процессов фазообразования в системе $Al_2O_3 - C$ позволило разработать схему синтеза конкретных оксикарбидных соединений алюминия. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований оксикарбидных процессов синтеза и свойств соединений алюминия проведена оценка условий эксплуатации высокотемпературной и химической устойчивости этих соединений в композиционных материалах корунд – карбид кремния.

Положения выносимые на защиту

1. Выявленные особенности фазообразования в системе $Al_2O_3 - C$ позволяют проводить регулируемый синтез оксикарбидных соединений алюминия, имеющих важное практическое значение.
2. Монооксикарида алюминия имеет три модификации. Получение конкретной модификации определяется свойствами исходного оксида алюминия, условиями проведения синтеза и последовательностью фазовых превращений при взаимодействии оксида алюминия и углерода.
3. Характер кислород-углеродного окружения атомов алюминия в различных модификациях монооксикарида алюминия зависит от условий синтеза и обуславливает его основные свойства.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены на XIV Коми республиканской молодежной научной конференции (Сыктывкар, 2000 г.); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2000 г.); научно-практической конференции «Керамические материалы: производство и применение» (Москва, 2000 г.); IV Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства.» (Сыктывкар, 2001 г.); Всероссийском симпозиуме «Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Хабаровск, 2002 г.); VIII Всероссийском совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 2002 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 4 статьи и 8 тезисов докладов.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, и 9 приложений; изложена на 137 страницах; содержит 44 рисунка и 8 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 105 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы. Показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературы по соединениям системы Al-O-C. Рассмотрены кристаллические структуры, условия образования и основные свойства соединений подсистем Al-O, Al-C, Al-O-C. Изучены данные о последовательности и механизме химических превращений, протекающих при взаимодействии оксида алюминия с углеродом. Рассмотрены факторы, определяющие направления этого взаимодействия: температура и время изотермической выдержки, соотношение исходных компонентов и их характеристики.

Анализ литературы показывает, что взаимодействие в системе Al₂O₃-C в значительной мере зависит от давления компонентов газовой фазы и, как следствие этого, возможны несколько путей протекания процесса в зависимости от условий эксперимента. Тем не менее, отсутствие систематического подхода к изучению фазообразования при взаимодей-

ствии оксида алюминия с углеродом в имеющихся к настоящему времени литературных данных не позволяет прийти к единому заключению о степени влияния экспериментальных параметров на последовательность взаимодействия в указанной системе. Нерешенными остаются вопросы относительно количества оксикарбидных соединений алюминия и, как следствие этого, данные по их химической устойчивости заметно отличаются.

Поэтому в задачи данной работы входило проведение термодинамического анализа фазовых равновесий в тройной системе Al-O-C, в интервале температур 300-2200 К, в зависимости от давления компонентов газовой фазы; систематическое изучение влияния условий эксперимента на последовательность фазовых превращений и синтеза конкретных карбидных соединений алюминия; изучение зависимости свойств полученных соединений от способа получения и их химического строения.

Во второй главе описана методика проведения экспериментальной работы и используемые методы исследования.

При проведении эксперимента варьировались: температура синтеза (от 1600 до 2200 К); время изотермической выдержки (от 0,15 до 16 часов); соотношение реагентов в системе Al₂O₃-C (количество углерода изменялась от 33 до 80 мол. %); плотность исходных образцов (0,8 и 1,1 г/см³); удельная площадь поверхности исходного оксида алюминия (от 5 до 43 м²/г); скорость удаления газообразных продуктов взаимодействия, за счет использования различного реакционного объема (0,001 и 50 л).

Спрессованные смеси оксида алюминия с углеродом подвергались термической обработке в условиях стационарной атмосферы инертного газа (аргон, P=1,1-1,3 · 10⁵ Па).

Продукты взаимодействия в системе Al₂O₃-C исследовались методами гравиметрического, рентгенографического, микронзондового анализа, рентгено-флуоресцентной и масс-спектрологии, магнитной восприимчивости.

Общее количество газообразных продуктов определялось гравиметрическим методом по уменьшению массы твердого образца.

Состав карбидных фаз контролировался рентгенофазовым и химическим анализом.

Изучалась структурная и химическая устойчивость полученных карбидных соединений алюминия к действию минеральных кислот и щелочей, к окислению на воздухе.

В третьей главе представлены методика проведения и результаты термодинамического анализа.

Проведенный термодинамический анализ фазовых равновесий тройной системы Al – O – C в интервале температур 300-2300 К показал, что взаимодействие оксида алюминия с углеродом сопровождается образованием газообразных продуктов, преимущественно Al_2O , Al, CO; в интервале температур 1750-2300 К, при продолжительной изотермической выдержке наиболее вероятно образование монооксикарида алюминия (Al_2OC) и карбида алюминия (Al_4C_3); при непродолжительной термообработке, возможно образование фазы со структурой глиноземистой шпинели (Al_6O_7C) (рис. 1).

Последовательность фазовых равновесий существенно зависит от давления компонентов газовой фазы. Варьируя условия эксперимента, можно получить не только разное соотношение фаз, но и различные продукты обжига.

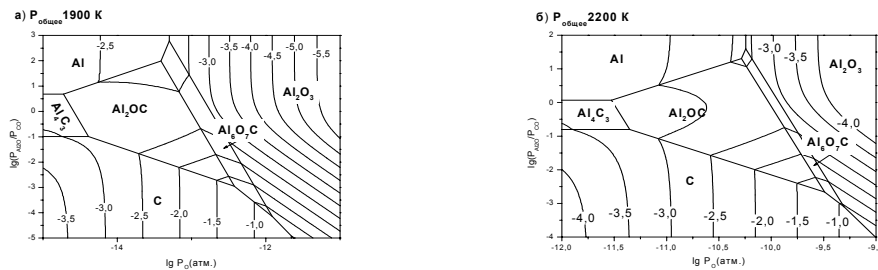


Рис. 1. Диаграммы фазовых равновесий тройной системы Al-O-C при 1900 и 2200 К, в зависимости от давления компонентов газовой фазы.

Проведенный термодинамический анализ позволил определить оптимальные соотношения равновесных концентраций газовых компонентов при синтезе конденсированных фаз в системе Al – O – C.

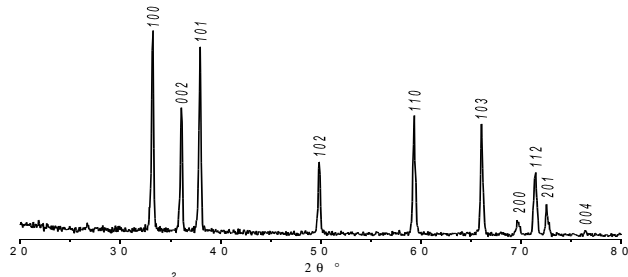
В условиях нашего эксперимента достижение равновесного состояния системы невозможно. Это связано с наличием холодных зон в конструкции печи, на которых происходит конденсация газообразных продуктов, большим объемом печи по сравнению с объемом загружаемых об-

разцов. Однако равновесные или близкие к равновесным давления газовых компонентов могут быть достигнуты внутри образца. Поэтому важно изучить распределение фаз в продуктах обжига по всему объему таблетированных образцов.

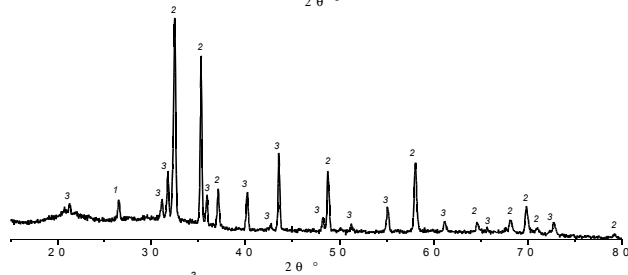
В четвертой главе проводится обобщение результатов исследования фазообразования в системе Al_2O_3 -C, в интервале температур 1600-2200 К.

Показано, что при взаимодействии оксида алюминия с углеродом, в зависимости от условий эксперимента, возможно образование карбида алюминия (Al_4C_3), тетраоксикарида алюминия (Al_4O_4C), монооксикарида алюминия (Al_2OC), фазы со структурой глиноземистой шпинели, металлического алюминия. На последовательность фазовых превращений существенное влияние оказывают компоненты газовой фазы. Таким образом, варьируя условия эксперимента можно реализовать различные газовые режимы и как следствие этого – различные пути взаимодействия.

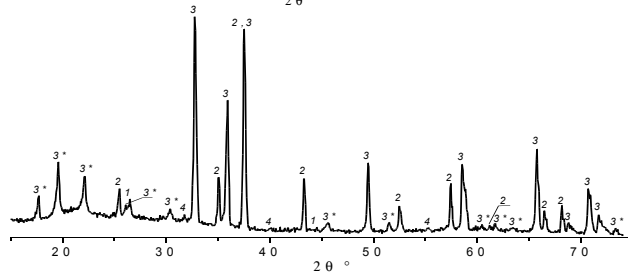
Влияние температуры и времени изотермической выдержки на фазообразование в системе Al_2O_3 -C. Термообработка системы Al_2O_3 – C сопровождается образованием значительных количеств газообразных продуктов. В рассматриваемом интервале температур, в зависимости от времени выдержки продукты взаимодействия данной системы могут полностью переходить в газовую фазу. Образование газообразных продуктов начинается при температурах более 1600 К, а интенсивное газообразование начинается при температурах более 1800 К. Анализ твердых продуктов взаимодействия свидетельствует, что при варьировании температуры и времени изотермической выдержки, в зависимости от исходной плотности образцов реализуются два пути взаимодействия оксида алюминия с углеродом. По первому пути (плотность исходных образцов $1,1 \text{ г/см}^3$, температурный интервал 1800-2100 К) образуется шпинельная фаза (Al_6O_7C), ее взаимодействие с углеродсодержащими компонентами системы при температурах синтеза приводит к формированию α'' -кристаллической модификации монооксикарида алюминия ($\alpha''\text{-}Al_2OC$) (рис. 2(а)). По второму пути (плотность исходных образцов $0,8 \text{ г/см}^3$, температурный интервал 2000-2100 К) на первой стадии наблюдается образование карбида алюминия, его дальнейшее взаимодействие с тетраоксикаридом или оксидом алюминия приводит к образованию α' - Al_2OC (рис. 2(б)).



а) Рентгенограмма представительного образца с содержанием фазы α'' - Al_2O_3 – 99 %).



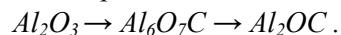
б) Рентгенограмма представительного образца (содержание фазы α' - Al_2O_3 - 70 %). Пики - 1: C; 2: Al_2O_3 ; 3: Al_4C_3 ; остальные пики – следы $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$.



в) Рентгенограмма образца (содержание фазы α - Al_2O_3 - 70 %). 1: C; 2: α - Al_2O_3 ; 3: Al_2O_3 (звездочкой отмечены сверхструктурные рефлексы); 4: Al_4C_3 .

Рис. 2. Рентгенограммы (CuK_α) образцов, содержащих монооксикарибид алюминия: α'' - Al_2O_3 (а), α' - Al_2O_3 (б), α - Al_2O_3 (в)

Очевидно, что в образцах с исходной плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$ (получены прессованием при давлении 150 МПа) обеспечивается относительно хороший контакт между зернами, при этом образуется большее количество замкнутых микропор, в которых достигается близкое к равновесному парциальное давление газов (рис. 1). Наличие на диаграммах фазовых равновесий тройных точек $\text{Al}_6\text{O}_7\text{C}$ - Al_2O_3 -C, $\text{Al}_6\text{O}_7\text{C}$ - Al_2O_3 -C и линий $\text{Al}_6\text{O}_7\text{C}$ -C, $\text{Al}_6\text{O}_7\text{C}$ - Al_2O_3 позволяет установить последовательность фазовых превращений в системе Al_2O_3 -C, при давлениях компонентов газовой фазы близких к равновесным, как:



В случае образцов с исходной плотностью $0,8 \text{ г/см}^3$ (давление прессования 0,5 МПа) между зернами не образуется достаточно плотного контакта и давление газовых реагентов внутри таблетки незначительно отличается от общего давления вне реакционной зоны или становится недостаточным для реализации превращений по первому пути.

В результате продолжительной выдержки при температурах синтеза обе модификации монооксикарибид алюминия переходят в α - Al_2O_3 (рис. 2(в)).

Конденсированный алюминий в небольших количествах (в конечном продукте 5-10 мас.%) зафиксирован после обжига при температуре 2150 К. При температуре 2200 К он образуется в более значительных количествах (60-70 мас. %).

4.2 Влияние концентрации углерода на процессы фазообразования при взаимодействии оксида алюминия с углеродом. Степень протекания фазообразовательных процессов в системе оксид алюминия-углерод, а следовательно и фазовый состав продуктов взаимодействия значительно зависят от количества углерода в исходном составе.

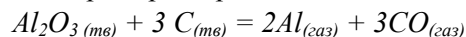
Увеличение количества углерода приводит к интенсификации процессов газообразования. При этом также реализуются два пути взаимодействия оксида алюминия с углеродом в зависимости от давления компонентов газовой фазы, регулировать которое можно, варьируя содержание углерода. При содержании углерода от 33 до 66 мол.% после формирования $\text{Al}_6\text{O}_7\text{C}$ образуется α'' - Al_2O_3 ; а от 75 до 80 мол.% – после Al_4C_3 образуется α' - Al_2O_3 .

4.3 Влияние относительной скорости удаления газообразных продуктов взаимодействия и удельной площади поверхности исходного оксида алюминия на фазообразование в системе Al_2O_3 -C. Для образцов с исходной плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$ удаление газообразных продуктов из реакционной зоны происходит медленнее чем у образцов с плотностью $0,8 \text{ г/см}^3$.

Существенное влияние реакционного объема на последовательность фазовых превращений наблюдается в образцах с исходной плотностью $0,8 \text{ г/см}^3$. В зависимости от удельной площади поверхности исходного оксида алюминия реализуются различные газовые режимы.

При использовании реакционного объема 0,001 л начало фазообразовательных процессов смещается в область более высоких температур.

Это связано с тем, что увеличение площади поверхности оксида алюминия приводит к интенсификации процесса образования газообразных соединений, в частности монооксида углерода (CO). В этом случае парциальное давление CO над реакционной смесью значительно превышает равновесное давление монооксида углерода (P_{CO}) начального этапа взаимодействия оксида алюминия с углеродом – образования газообразных продуктов. Например, по реакции:



В атмосфере CO эта реакция получает развитие лишь в случае, если равновесное давление P_{CO} близко к атмосферному давлению. По нашим термодинамическим расчетам в системе Al–O–C равновесное давление CO достигает величины сравнимой с атмосферным давлением лишь при 2100 К и выше. При этих температурах монооксид углерода не оказывает заметного влияния на реакцию образования Al_2O .

В пятой главе изложены результаты исследования полученных карбидных соединений алюминия.

Первой твердой фазой, образующейся при взаимодействии оксида алюминия с углеродом является шпинельная фаза. По структурным характеристикам шпинельная фаза достаточно близка к $\gamma-Al_2O_3$. Проведенный химический анализ показал, что шпинельная фаза имеет оксикарбидную природу и ей соответствует формула Al_6O_7C или $0,5 Al_2OC \cdot Al_2O_3$. Соединение подобного состава в литературе не описано. Анализ масс-спектров пара над шпинельной фазой позволил установить, что данная фаза испаряется инконгруэнтно, в твердом остатке зафиксирован только оксид алюминия (корунд). Состав пара представлен Al, Al_2O , а также оксидами углерода и атомарным кислородом, причем давление паров алюминия выше давления паров Al_2O . Данная фаза устойчива к действию минеральных кислот и щелочей.

Дальнейшая структурная эволюция в ходе высокотемпературной обработки шпинельной фазы приводит к формированию $\alpha''-Al_2OC$.

Взаимодействие углерода с газообразными соединениями алюминия приводит к образованию карбида алюминия, его дальнейшее взаимодействие с оксидом или тетраоксикарбидом алюминия приводит к образованию $\alpha'-Al_2OC$.

При продолжительном обжиге (более 1 часа) $\alpha''-Al_2OC$ и $\alpha'-Al_2OC$ переходят в $\alpha-Al_2OC$.

Кристаллические структуры указанных модификаций монооксида алюминия относятся к вюрцитовому типу. В случае с $\alpha''-Al_2OC$ атомы С и О формируют гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы алюминия располагаются в одном из двух наборов тетраэдрических пустот (С,О)-подрешетки. В отличие от $\alpha''-Al_2OC$, кристаллическая структура $\alpha'-Al_2OC$, характеризуется равной вероятностью заполнения атомами Al обоих наборов тетраэдрических пустот неметаллической подрешетки. Упорядочение атомов в неметаллической подрешетке в структурах $\alpha''-Al_2OC$ и $\alpha'-Al_2OC$ приводит к формированию $\alpha-Al_2OC$ [1]. Данное соединение в условиях эксперимента неустойчиво, что обусловлено, вероятно, различием длин связей Al–C и Al–O. Анализ масс-спектров пара показал, что $\alpha-Al_2OC$ испаряется конгруэнтно, состав пара представлен Al, Al_2O и, очевидно, оксидами углерода и кислородом.

Измерение температурной зависимости интенсивностей ионных токов Al^+ и Al_2O^+ , нормированных на давление пара стандарта (Au), позволило вывести уравнения зависимости парциальных давлений компонентов пара над Al_2OC от температуры в интервале 1626-1755 К:

$$Al_2O \quad \lg p \text{ (Па)} = -(38254 \pm 1882)/T + (21.53 \pm 1.12)$$

$$Al \quad \lg p \text{ (Па)} = -(31564 \pm 1609)/T + (17.09 \pm 0.95)$$

Полученные значения давлений компонентов газовой фазы значительно меньше теоретически рассчитанных. Это может быть связано с конкурирующим взаимодействием материала камеры с компонентами системы. Однако, в целом данные масс-спектрометрии подтверждают проведенный нами термодинамический анализ.

Модификации $\alpha''-Al_2OC$ и $\alpha'-Al_2OC$ являются метастабильными формами α - монооксида карбида алюминия, формирование которых определяется кристаллической структурой прекурсоров (шпинельная фаза для $\alpha''-Al_2OC$, карбид алюминия для $\alpha'-Al_2OC$).

На рисунке 3 представлены электронно-микроскопические изображения фаз $\alpha''-Al_2OC$ и $\alpha'-Al_2OC$. Зерна $\alpha'-Al_2OC$ имеют оплавленную форму, поскольку данная модификация монооксида карбида алюминия образуется при кристаллизации из расплава оксикарбидного состава, который образуется по данным [2] в системе $Al_2O_3-Al_4C_3$. Кристаллы $\alpha''-Al_2OC$ имеют относительно хорошо выраженную огранку, поскольку шпинельная фаза подобного расплава не образует.

Наличие нескольких модификаций монооксикарбида алюминия объясняет противоречивость литературных данных относительно химических свойств этого соединения (табл. 1), таких как устойчивость к действию растворов минеральных кислот и щелочей, характер испарения.

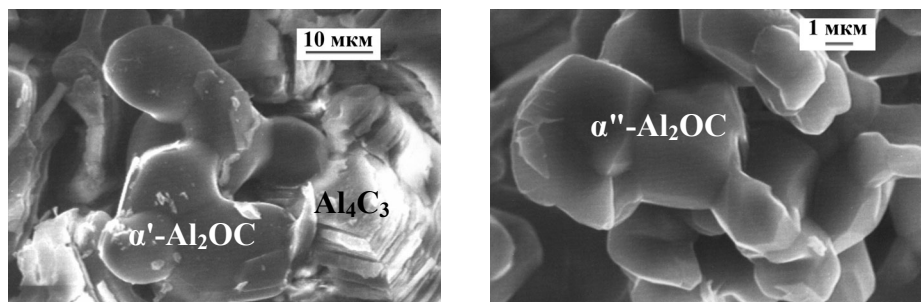


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение фаз со структурой α'' - Al_2O_3 и α' - Al_2O_3 .

Так слабая устойчивость α' - Al_2O_3 к действию минеральных кислот и щелочей обусловлена особенностями его кристаллической структуры. Поскольку эта модификация монооксикарбида алюминия образуется через стадию формирования карбида алюминия, она сохраняет его структурные мотивы ($[\text{Al}_2\text{C}_2]$ -блоки) [3] и наследует ряд характерных для него свойств.

Таблица 1.

Физико-химические свойства карбидных соединений алюминия.

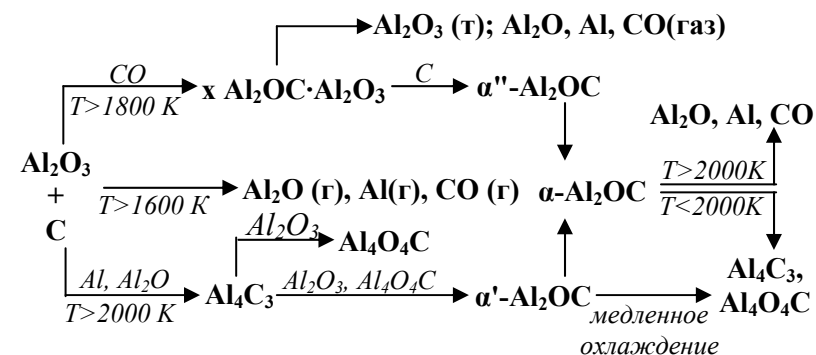
Соединение	Реагент		Температура начала окисления на воздухе, °С	Магнитная восприимчивость, $\text{см}^3/\text{г}$	Тип испарения (особенности)
	Минеральные кислоты	Щелочи			
α - Al_2O_3	Не реар.	Не реар.	760-780		Конгруэнтное ($p(\text{Al}_2\text{O}_3) > p(\text{Al})$)
α' - Al_2O_3	Реагирует выд. CH_4	Реагирует выд. CH_4	950	-0.476	
α'' - Al_2O_3	Не реар.	Не реар.	760-780		
$\text{Al}_6\text{O}_7\text{C}$	Не реар.	Не реар.	850	-0.590	Инконгруэнтное ($p(\text{Al}_2\text{O}_3) < p(\text{Al})$)
Al_4C_3	Реагирует выд. CH_4	Реагирует выд. CH_4	650-700	-0.325	

Для некоторых карбидных соединений алюминия была измерена удельная магнитная восприимчивость (табл. 1). Продукты взаимодействия оксида алюминия с углеродом являются диамагнитными и их магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры. Поэтому монооксикарбид можно использовать в качестве диамагнитной матрицы.

Использование корундово-углеродных, корундово-карбидных материалов в условиях высоких температур ограничено образованием газообразных продуктов химического взаимодействия компонентов. Решить эту проблему может образование на границе раздела оксидных и карбидных (углеродных) фаз устойчивых оксикарбидных соединений на высокотемпературных стадиях консолидации таких композитов.

Формирование химически более устойчивой модификации монооксикарбида алюминия (α'' - Al_2O_3) позволяет с одной стороны решить технологические проблемы получения таких материалов минуя стадии горячего прессования, с другой повысить термостойкость корундово-углеродных или корундово-карбидных композитов.

В шестой главе проведено обобщение результатов экспериментального исследования фазовых превращений при взаимодействии оксида алюминия с углеродом в интервале температур 1600-2100 К, а также данных полученных по результатам рентгенографического, масс-спектрометрического анализов карбидных соединений алюминия, изображенных на схеме:



Представленная схема демонстрирует последовательность фазовых превращений при взаимодействии оксида алюминия с углеродом и позволяет проводить направленный синтез различных карбидных соединений алюминия.

Выводы

1. Методом интерполяции известных ΔG_f° соединений системы Al_2O_3 - Al_4C_3 проведена оценка термодинамических характеристик оксикарбида алюминия со структурой шпинели, для которого такие данные в литературе отсутствуют.
2. Проведен термодинамический анализ системы Al-O-C, в интервале температур 300-2200 К. Определены области равновесия карбидных соединений алюминия и последовательность фазовых превращений в зависимости от давления компонентов газовой фазы.
3. Теоретически обосновано и экспериментально доказано наличие нескольких путей высокотемпературного взаимодействия оксида алюминия с углеродом и, как следствие этого, образование α'' -, α' -, α - Al_2OC .
4. Определена последовательность и предложены схемы фазовых превращений при формировании конкретных карбидных соединений алюминия, установлен их химический состав. Впервые доказана оксикарбидная природа фазы со структурой глиноземистой шпинели, состава- $\text{Al}_6\text{O}_7\text{C}$.
5. Методом масс-спектропии установлено, что α - Al_2OC испаряется конгруэнтно, давление пара Al_2O выше давления пара алюминия в интервале температур, при которых производилось испарение образца. Шпинельная фаза испаряется инкогруэнтно, давление пара алюминия в интервале температур, при которых проводилось испарение, выше давления пара Al_2O , изменение давления компонентов газовой фазы характерно для твердых растворов.
6. Установлена корреляция между химической и термической устойчивостью карбидных фаз алюминия и их кристаллическим строением. Идентичность продуктов взаимодействия α' - Al_2OC и Al_4C_3 с растворами минеральных кислот и щелочей позволяет предположить наличие в кристаллической решетке монооксикарбида алюминия структурных мотивов, наследуемых от карбида алюминия.
7. Проведенный анализ условий получения различных модификаций монооксикарбида алюминия позволяет значительно улучшить физические и физико-химические свойства композиционных материалов на его основе путем направленного синтеза наиболее устойчивой модификации – α'' - Al_2OC .

Цитируемая литература

1. Голдин Б.А., Рябков Ю.И., Истомин П.В., Грасс В.Э. Высокотемпературная восстановительная переработка оксидного минерального сырья. Екатеринбург: УрО РАН. 2001. 216 с.
2. Lihmann J. M., Zambetakis T., Daire M. High-Temperature Behavior of the Aluminum Oxycarbide Al_2OC in the System Al_2O_3 - Al_4C_3 and with Additions of Aluminum Nitride. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 9. P. 1704-1709.
3. Jeffrey G.A., Wu V.Y. The Structures of the Aluminum Carbonitrides. II.// Acta Cryst. 1966. V. 20. P. 538-547.

Основное содержание диссертации опубликовано в статьях и тезисах докладов:

1. Рябков Ю.И., Грасс В.Э., Ситников П.А. Синтез монооксикарбида алюминия.// Химия твердого тела и функциональные материалы: Тез. докл. Всеросс. конф. Екатеринбург. 2000 С.111.
2. Рябков Ю.И., Голдин Б.А., Грасс В.Э., Ситников П.А. Монооксикарбид алюминия – основа конструкционной керамики и композитов.// Керамические материалы: производство и применение: Тез. докл. науч.-практ. конф. Москва. 2000. С. 34.
3. Рябков Ю.И., Грасс В.Э., Ситников П.А., Филиппов В.Н. Зависимость морфологии и кристаллической структуры монооксикарбида алюминия от условий синтеза.// Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства: Тез. докл. IV Всеросс. конф. Сыктывкар. 2001 С. 31-32.
4. Ситников П.А., Рябков Ю.И., Грасс В.Э. Химическая устойчивость монооксикарбида алюминия.// Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства: Тез. докл. IV Всеросс. конф. Сыктывкар. 2001 С. 80.
5. Голдин Б.А., Рябков Ю.И., Истомин П.В., Грасс В.Э., Ситников П.А. Керамические и композиционные материалы на основе соединений со смешанными анионными подрешетками.// Физико-химические про-

блемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства: Тез. докл. IV Всеросс. конф. Сыктывкар. 2001 С. 73.

6. Рябков Ю.И., Ситников П.А., Леканова Т.И., Споршева Т.М., Матвеев Ю.С., Кучин А.В. Уплотнение композиций порошков корунда и карбидных фаз с химически активированной поверхностью.// Журн. общ. химии. 2002. Т.72. Вып.1. С. 12-16.
7. Ситников П.А., Рябков Ю.И., Грасс В.Э. Синтез монооксикарида алюминия.// Журн. общ. химии. 2002. Т.72. Вып.2. С. 181-183.
8. Ситников П.А., Чежина Н.В., Истомин П.В. Влияние газовой фазы на последовательность фазовых превращений в системе $Al_2O_3 - C$ при высоких температурах.// Вестник СПбГУ. Сер. Физика и химия. 2002. Вып. 2. № 12. С. 113-115.