

3. Jahn W. Compound in the ternary system NaF—LiF—BeF<sub>2</sub>, and its relation to mervinite, Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Z. Anorg. U. Allegem. Chem., 1954, № 227, p. 274—286.
4. Торопов Н.А., Бондарь И.А. Диаграмма плавкости тройной системы NaF—LiF—BeF<sub>2</sub>. — Успехи химии, 1955, т. 24, с. 52—57.
5. Thoma R. Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials. ORNL-2548, 1959. 42 p.
6. Barton C. Solubility of plutonium trifluoride in fused-alkali fluoride-beryllium fluoride mixtures. — J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 306—309.
7. Mailen J.C., Smith F.J., Ferris L.M. Solubility of PuF<sub>3</sub> in molten 2LiF—BeF<sub>2</sub>. — J. Chem. Engng Data, 1971, № 16, p. 68—71.
8. Powers W., Cohen S., Greene N. Physical properties of molten reactor fuels and coolants. — Nucl. Sci. Engng, 1963, v. 17, p. 200—211.
9. Cantor S. Physical Properties of Molten-Salt Reactor Fuel, Coolant and Flush Salts. ORNL-TM-2316, 1968.
10. Десятник В.Н., Нечаев В.И., Червинский Ю.Ф. Вязкость расплавленных смесей фторида бериллия с фторидами лития и натрия. — Журнал прикладной химии, 1981, № 54(10), с. 2310—2312.
11. Smirnov M., Khokhlov V., Filatov E. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures. — Electrochimica Acta, 1987, № 31(7), p. 1019.
12. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М., 1955.
13. Краев О.А. Метод определения зависимости температуропроводности от температуры за один опыт. — Теплоэнергетика, 1956, № 4, с. 15—18.
14. Khokhlov V., Ignatiev V., Merzlyakov A. e.a. Transport properties of molten salt reactor fuel mixtures: the case of Na,Li,Be/F and Li,Be,Th/F salts. — In: Proc. 7th Exchange OECD NEA Meeting on Actinide and Fission Product P&T. Korea, 2003, p. 581—590.
15. Grimes W. MSR Program Semiannual Progress Report. ORNL-4396, 1969, p. 122—125.

Поступила в Редакцию 5.05.06

УДК 621.039.73; 666

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ C—Al—TiO<sub>2</sub> ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

*Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю., Юрченко А.Ю., Дмитриев С.А.  
(МосНПО «Радон»)*

Ранее была показана перспективность технологии самоподдерживающегося высокотемпературного синтеза на основе реакции



для переработки облученного реакторного графита [1—3]. Были проведены предварительные лабораторные исследования и термодинамический анализ реакций в системе C—Al—TiO<sub>2</sub> [3]. Термодинамическими расчетами состава продуктов реакции в указанной системе установлено, что в газовой фазе образуется оксид углерода. При анализе проб газовой фазы обнаружены, кроме оксида, и другие составляющие — H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. При рентгенофазовом анализе конденсированных продуктов реакции в системе C—Al—TiO<sub>2</sub> при некоторых соотношениях исходных компонентов обнаружен гидролитически неустойчивый оксикарбид алюминия [3], который не учитывался при термодинамическом анализе по причине отсутствия необходимых термодинамических функций в справочной литературе. В связи с этим требуются дополнительные термодинамические и экспериментальные исследования термохимических процессов в системе C—Al—TiO<sub>2</sub>.

**Термодинамический анализ.** Известно, что при взаимодействии оксида алюминия с углеродом образуются оксикарбиды алюминия  $Al_4O_4C$  и  $Al_2OC$  [4]. Они образуются и при взаимодействии оксида и карбида алюминия [5]. Таким образом, в системе  $C-Al-TiO_2$  есть условия для образования оксикарбидов алюминия, что и было обнаружено экспериментально [3]. Для учета возможности образования оксикарбидов алюминия при расчетах необходимо знать их термодинамические свойства. Экспериментальных данных о термодинамических свойствах оксикарбидов алюминия в настоящее время нет, известны лишь оценки энтальпии образования, теплоемкости и энтропии для тетраоксикарбида тетраалюминия  $Al_4O_4C$  и оксикарбида диалюминия  $Al_2OC$  [6, 7]. Однако рассчитанные на основе этих данных термодинамические функции оксикарбидов алюминия [8] не позволяют воспроизвести диаграмму состояния системы  $Al_2O_3-Al_4C_3$  [9].

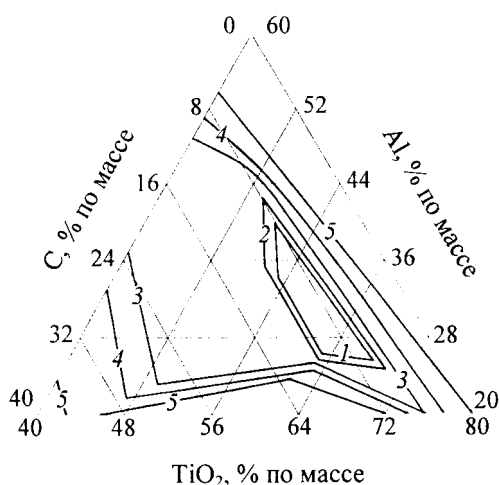
В результате пересмотра оценок термодинамических свойств оксикарбидов алюминия с привлечением диаграммы состояния системы  $Al_2O_3-Al_4C_3$  для расчетов были рекомендованы термодинамические функции, приведенные в табл. 1 [10].

Таблица 1. Рекомендуемые термодинамические свойства оксикарбидов алюминия [10]

| Вещество   | $\Delta_f H_{298}^0$ ,<br>кДж/моль | $H_{298}^0 - H_0^0$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^0$ ,<br>Дж/(К·моль) | $C_p = a + bT - cT^{-2}$ ,<br>Дж/(К·моль) |                |                   | Температура,<br>К |
|------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|
|            |                                    |                                   |                              | $a$                                       | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ |                   |
| $Al_2OC$   | 625,6                              | 8,8                               | 45,3                         | 100,4                                     | 9,2            | 29,7              | 298—2260          |
| $Al_4O_4C$ | 2320                               | 18,8                              | 100                          | 215,2                                     | 20,2           | 64,0              | 298—2140          |

С использованием рекомендованных термодинамических функций оксикарбидов алюминия заново по программе ТЕРРА рассчитаны термодинамические свойства системы  $C-Al-TiO_2$ , в некоторых областях с шагом по составу 0,1—0,2%. На рис. 1 показан уточненный вид изотерм равновесной температуры, на рис. 2 и в табл. 2 — равновесный состав конденсированных фаз в реагирующих смесях системы  $C-Al-TiO_2$ .

Как видно на рис. 1, расчетная равновесная температура в системе осталась прежней (см. рис. 1 [3]), поскольку термодинамические свойства оксикарбидов алюминия рассчитаны аддитивно из свойств оксида и карбида алюминия. Существенно по сравнению с прежним (см. рис. 2 [3]) изменился вид диаграммы фазового состава (см. рис. 2) — на ней появились области с содержанием оксикарбидов  $Al_4O_4C$  и  $Al_2OC$ . Согласно данным [11] оба оксикарбида алюминия взаимодействуют с влагой, хотя и менее интенсивно, чем карбид алюминия, поэтому их присутствие в конечном продукте переработки реакторного графита недопустимо.

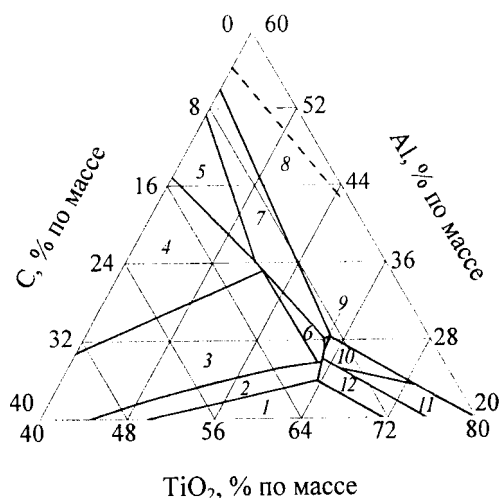


Р и с. 1. Изотермы равновесной температуры 2300 (1), 2200 (2), 2100 (3), 2000 (4), 1800 К (5) в реагирующих смесях  $C-Al-TiO_2$  при давлении 0,1 МПа в среде аргона

Таблица 2. Равновесная температура и состав продуктов сгорания смесей в отдельных точках фазовой диаграммы на рис. 2

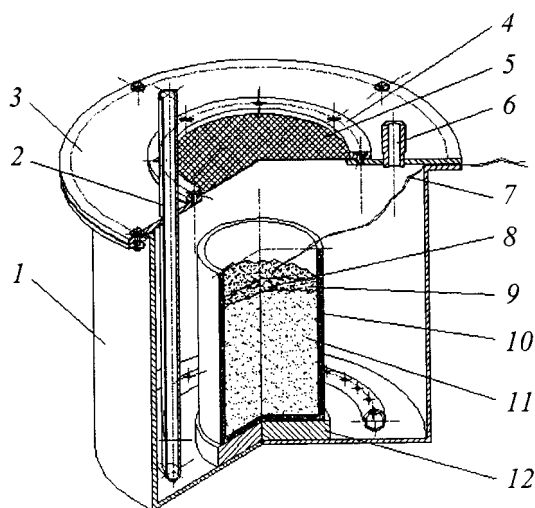
| Компонент                                                                                                                                                              | Область фазовой диаграммы                                                  |          |          |          |          |                      |                      |                      |                   |         |         |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|---------|---------|----------|
|                                                                                                                                                                        | 1                                                                          | 2        | 3        | 4        | 5        | 6                    | 7                    | 8                    | 9                 | 10      | 11      | 12       |
|                                                                                                                                                                        | Содержание компонентов в исходной смеси C/Al/TiO <sub>2</sub> , % по массе |          |          |          |          |                      |                      |                      |                   |         |         |          |
|                                                                                                                                                                        | 15/20/65                                                                   | 16/24/60 | 14/31/55 | 14/36/50 | 12/40/48 | 11/28/61             | 9/36/55              | 6/32/62              | 9,1/28/62,9       | 8/26/66 | 6/23/71 | 11/23/66 |
| Равновесная температура реакции в смеси, К                                                                                                                             |                                                                            |          |          |          |          |                      |                      |                      |                   |         |         |          |
| 1648                                                                                                                                                                   | 2010                                                                       | 2171     | 2297     | 2354     | 2319     | 2327                 | 2154                 | 2328                 | 2326              | 2177    | 1903    |          |
| Объемное содержание компонентов в газовой фазе, %                                                                                                                      |                                                                            |          |          |          |          |                      |                      |                      |                   |         |         |          |
| CO                                                                                                                                                                     | 99,98                                                                      | 99,99    | 98,92    | 84,65    | 51,33    | 87,16                | 15,11                | 0,15                 | 0,65              | 99,67   | 99,97   | 99,98    |
| CO <sub>2</sub>                                                                                                                                                        | 0,02                                                                       | 0,002    | 0,001    | 0,001    | —        | 0,001                | —                    | —                    | —                 | 0,013   | 0,017   | 0,019    |
| Al                                                                                                                                                                     | —                                                                          | —        | —        | 3,56     | 9,12     | 2,37                 | 11,36                | 16,29                | 13,29             | 0,12    | —       | —        |
| Al <sub>2</sub>                                                                                                                                                        | —                                                                          | —        | —        | 0,010    | 0,055    | 0,004                | 0,063                | 0,051                | 0,074             | —       | —       | —        |
| Al <sub>2</sub> O                                                                                                                                                      | —                                                                          | 0,003    | 0,78     | 11,75    | 39,44    | 10,46                | 73,46                | 83,49                | 85,95             | 0,184   | 0,004   | —        |
| Al <sub>2</sub> C <sub>2</sub>                                                                                                                                         | —                                                                          | —        | 0,0002   | 0,024    | 0,036    | 0,0014               | 0,0011               | —                    | —                 | —       | —       | —        |
| Унос газовой фазы из конечного продукта (без Al, Al <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) по отношению к исходной массе шихты, % по массе |                                                                            |          |          |          |          |                      |                      |                      |                   |         |         |          |
| 5,3                                                                                                                                                                    | 4,7                                                                        | 3,2      | 1,2      | 0,2      | 2,8      | —                    | ~10 <sup>-5</sup>    | ~10 <sup>-8</sup>    | ~10 <sup>-6</sup> | 0,7     | 0,06    | 5,7      |
| Унос углерода с газовой фазой (CO + CO <sub>2</sub> ) по отношению к исходному содержанию графита, % по массе                                                          |                                                                            |          |          |          |          |                      |                      |                      |                   |         |         |          |
| 15,3                                                                                                                                                                   | 12,6                                                                       | 9,9      | 3,7      | 0,71     | 11,1     | 1,4·10 <sup>-4</sup> | 1,6·10 <sup>-7</sup> | 3,2·10 <sup>-6</sup> | 3,5               | 0,42    | 22,2    |          |
| Содержание компонентов в конденсированной фазе, % по массе                                                                                                             |                                                                            |          |          |          |          |                      |                      |                      |                   |         |         |          |
| C                                                                                                                                                                      | 5,85                                                                       | 5,21     | 1,64     | 1,32     | —        | —                    | —                    | —                    | —                 | —       | —       | —        |
| Al                                                                                                                                                                     | —                                                                          | —        | —        | —        | 4,24     | —                    | 9,04                 | 9,06                 | 0,21              | —       | —       | —        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                         | 39,92                                                                      | 47,58    | 11,99    | —        | —        | 42,69                | 38,51                | 43,35                | 52,51             | 49,45   | 43,48   | 46,08    |
| Al <sub>2</sub> OC                                                                                                                                                     | —                                                                          | —        | —        | 9,80     | 10,34    | —                    | —                    | —                    | —                 | —       | —       | —        |
| Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C                                                                                                                                       | —                                                                          | —        | 43,72    | 50,75    | 49,21    | 9,79                 | 11,21                | —                    | —                 | —       | —       | —        |
| TiO                                                                                                                                                                    | —                                                                          | —        | —        | —        | —        | —                    | —                    | 17,66                | 0,0189            | 11,80   | 11,55   | —        |
| Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                         | 16,44                                                                      | —        | —        | —        | —        | —                    | —                    | —                    | —                 | —       | 15,15   | 8,65     |
| TiC                                                                                                                                                                    | 37,79                                                                      | 47,21    | 42,65    | 38,12    | 36,21    | 47,53                | 41,24                | 29,93                | 45,39             | 38,76   | 29,82   | 45,27    |

Р и с. 2. Фазовый состав конденсированных продуктов в среде аргона при давлении 0,1 МПа в смесях С—Al—TiO<sub>2</sub> при равновесной температуре реакции: 1 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C; 2 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, C; 3 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, C; 4 — Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, C; 5 — Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, Al; 6 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C; 7 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al; 8 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, TiO, Al; 9 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, TiO; 11 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; при температуре ниже 1980 К: 4 — Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, TiC, C; 5 — Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, TiC, Al; в остальных областях то же, что при равновесной температуре



### Экспериментальные исследования.

В лабораторных условиях графит перерабатывали в специальном реакторе, позволяющем проводить исследования в контролируемой среде (рис. 3). Реактор состоит из корпуса 1 с фланцем, крышки 3 с коллектором 2 для распределенной подачи газа в реактор и центральным отверстием, закрытым металлической сеткой 5, которая поджимается к крышке кольцом 4. В крышке имеется штуцер 6 для отбора проб газа, ввода термопар или других целей. На дне реактора на подставке 12 из термостойкого материала устанавливается тигель 10 с исследуемой смесью 11. Поверх смеси насыпают

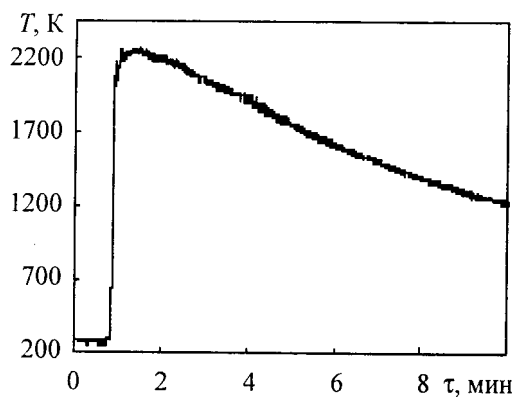


Р и с. 3. Реактор для лабораторных исследований процессов при термохимической переработке реакторного графита

слой иницирующего состава 9. В этом слое размещают электровоспламенительное устройство 8, электрические проводники 7 от которого выводят из реактора через уплотнительную прокладку между фланцем реактора 1 и крышкой 3. Реактор помещают в вытяжном шкафу, снабженном системой фильтров.

Исходные смеси для экспериментов готовили так, как и в работе [3]. Для проведения опыта тигель с реакционной смесью и электровоспламенительным устройством устанавливают в реактор, который закрывают крышкой с сеткой. Через коллектор реактор продувают аргоном для создания инертной среды. После подачи электрического тока на электровоспламенительное устройство в смеси инициировалась реакция. В ходе реакции и во время остывания полученного в тигле продукта поддерживали подачу аргона в реактор во избежание воздействия воздуха на процесс и конечный продукт.

В ходе экспериментальных исследований измеряли температуру процесса, определяли состав выделяющихся газов и фазовый состав образующегося конечного продукта. Для измерения температуры процесса использовали вольфрам-рение-



Р и с. 4. Термограмма изменения температуры в реагирующей стехиометрической смеси  $3C + 4Al + 3TiO_2$  в среде аргона при давлении 0,1 МПа

продуктов реакции наблюдается спад температуры. При измерении температуры процесса в смесях использовали порошок графита дисперсностью 50 и 100 мкм. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Влияние условий опыта на температуру реакции в стехиометрической смеси состава  $3C + 4Al + 3TiO_2$

| Масса шихты, кг | Размер частиц графита, мкм | Газовая среда | Температура, К |
|-----------------|----------------------------|---------------|----------------|
| 0,2—0,3         | $\leq 50$                  | Аргон         | 2305           |
| 0,2—0,3         | $\leq 50$                  | Воздух        | 2410           |
| 0,2—0,3         | 50—100                     | «             | 2455           |
| 2               | $\leq 50$                  | «             | 2590           |

Как показали эксперименты, температура процесса в инертной среде в пределах погрешности измерений  $\pm 25$  К соответствует равновесной температуре реакции в стехиометрической смеси состава  $3C + 4Al + 3TiO_2$ , равной согласно термодинамическим расчетам 2327 К. Это свидетельствует о полноте реакции синтеза. Температура процесса на воздухе превышает равновесную температуру процесса в аргоне, что свидетельствует о взаимодействии реакционной смеси с воздухом. При этом на максимальную температуру влияет как дисперсность графита, так и объем шихты, что связано с диффузией воздуха в пористую массу реакционной смеси.

Термодинамический расчет процесса горения рассматриваемой стехиометрической смеси с участием воздуха подтверждает влияние последнего на повышение температуры процесса (см. табл. 4) и показывает одновременно резкое увеличение выхода газовой фазы за счет азота и окисления углерода кислородом воздуха. В конденсированной фазе согласно расчетам образуются нитриды алюминия и титана и, кроме того, имеются все условия для образования оксикарбидов, оксинитридов и карбонитридов титана. К сожалению, в настоящее время термодинамические свойства этих соединений титана изучены недостаточно, чтобы их можно было использовать при термодинамическом моделировании.

вые термопары, заключенные в алуно-вые двухканальные трубки. Термопары вводили в исходную смесь через отверстие в дне тигля. Измерения проводили как в среде аргона, так и на воздухе. Характерный вид термограммы процесса в аргоне, регистрируемой и обрабатываемой непосредственно в ходе эксперимента с помощью специального аппаратно-программного комплекса, показан на рис. 4. Максимальная температура соответствует моменту прохождения фронта горения через спай термопары. По мере удаления фронта горения и остывания

Таблица 4. Расчетные температура, выход газовой фазы  $N_2 + CO + Ar$  и состав конечного продукта при реакции стехиометрической смеси  $3C + 4Al + 3TiO_2$  с участием воздуха

| Добавка воздуха к исходной смеси, кг/кг | T, К | Выход газовой фазы, % по массе | Содержание компонента в конечном продукте, % по массе |      |       |      |       |
|-----------------------------------------|------|--------------------------------|-------------------------------------------------------|------|-------|------|-------|
|                                         |      |                                | $Al_2O_3$                                             | AlN  | TiC   | TiO  | TiN   |
| 0                                       | 2328 | 0,04                           | 52,93                                                 | —    | 46,33 | 0,74 | —     |
| 0,000352*                               | 2328 | 0,07                           | 52,92                                                 | —    | 46,27 | 0,72 | 0,09  |
| 0,001                                   | 2328 | 0,13                           | 52,92                                                 | —    | 46,16 | 0,65 | 0,27  |
| 0,01                                    | 2328 | 1,00                           | 52,89                                                 | —    | 44,73 | —    | 2,37  |
| 0,1                                     | 2328 | 9,25                           | 51,02                                                 | 1,18 | 33,61 | —    | 14,19 |
| 0,2                                     | 2337 | 17,05                          | 48,55                                                 | 2,76 | 20,51 | —    | 28,18 |

\*Количество воздуха в объеме 1 кг исходной шихты.

Таким образом, термохимическую переработку облученного реакторного графита целесообразно осуществлять в инертной газовой среде.

С помощью термопар, установленных в нескольких точках по высоте шихты в тигле, была оценена скорость распространения волны горения в ходе процесса. Эта скорость в зависимости от условий проведения процесса составила 0,5—1 мм/с.

Для исследования газовыделения при термохимической переработке графита использовали газометрическую установку, изготовленную из коррозионно-стойкой стали. Непосредственно перед опытом установку продували аргоном. Выделившийся в ходе реакции газ собирался над насыщенным водным раствором хлорида натрия. Его объем определяли по объему вытесненного раствора. В среднем с 1 кг реакционной смеси в ходе процесса выделялось 3 л газа. Газовую смесь анализировали хроматографическим методом, при этом по результатам анализа семи проб были получены следующие результаты, % по объему:  $CO$  1,6—3,7,  $CH_4$  0,47—0,92,  $H_2$  3,7—6,7,  $O_2$  1—3,2,  $N_2 + Ar$  остальное. Наличие кислорода в пробах объясняется присутствием остаточного воздуха в объеме газометрической установки и пробоотборника. Присутствие метана  $CH_4$  в пробах ранее объясняли влиянием влаги [3], содержание которой в исходной шихте не контролировали. Однако термодинамические расчеты показали, что при температуре реакции в шихте стехиометрического состава  $3C + 4Al + 3TiO_2$  с содержанием влаги от 0,1 до 1% по массе в газовой фазе по объему преобладают оксид углерода  $CO$  (56—64%) и водород  $H_2$  (34—42%), содержание  $H$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$  составляет  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $2,5 \cdot 10^{-4}$ % соответственно, 1% занимают конденсирующиеся газы ( $Al$ ,  $Al_2O$  и др.). Температура реакции при таком содержании влаги остается равной 2327 К.

Следовательно, причиной появления  $CH_4$  в пробах газа может быть только взаимодействие  $CO$  и  $H_2$  с водой из раствора  $NaCl$ . Термодинамические расчеты подтверждают это предположение: при охлаждении смеси оксида углерода и водорода с парами воды от 2000 до 900 К образуется диоксид углерода (реакция «водяного газа»), при дальнейшем охлаждении газовой смеси в интервале 900—600 К происходит интенсивное образование метана  $CH_4$ . Общее газовыделение при термохимической переработке графита минимально, когда состав исходной шихты близок к стехиометрическому, и резко возрастает при отклонении от стехиометрии (см. табл. 2).

Химический состав твердофазных продуктов в системе  $C-Al-TiO_2$  при реакции в среде аргона, как и в работе [3], анализировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в  $CuK\alpha$ -излучении. Часть анализов выполнена на дифрактометре X'Pert PRO (фирмы Philips). Полученные данные в сравнении с результатами термодинамического расчета состава продуктов приведены в табл. 5. С учетом чувствительности метода анализа расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой.

Таблица 5. Расчетный и экспериментальный состав конечного продукта в системе  $C-Al-TiO_2$

| Фазовая область на диаграмме (см. рис. 2) | Состав смеси C/Al/ $TiO_2$ , % по массе | Равновесная температура, К | Состав конечного продукта при реакции в среде аргона |                                             |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                                           |                                         |                            | расчетный, % по массе                                | по данным рентгенофазового анализа          |
| 2                                         | 16/24/60                                | 2010                       | $Al_2O_3$ 48, TiC 47, C 5                            | $Al_2O_3$ , TiC, C*                         |
| 3                                         | 14/31/55                                | 2171                       | $Al_2O_3$ 12, TiC 42, $Al_4O_4C$ 44, C 1,6           | $Al_2O_3$ , TiC, $Al_4O_4C$ *               |
| 3                                         | 16/28/56                                | 2171                       | $Al_2O_3$ 28, TiC 43, $Al_4O_4C$ 24, C 5             | $Al_2O_3$ , TiC, $Al_4O_4C$ , C, $Fe_3C$ ** |
| 7                                         | 9/36/55                                 | 2326                       | $Al_2O_3$ 39, TiC 41, $Al_4O_4C$ 11, Al 9            | $Al_2O_3$ , TiC, Al*                        |
| 9                                         | 9,3/28/62,7                             | 2328                       | $Al_2O_3$ 53, TiC 46, TiO 0,7                        | $Al_2O_3$ , TiC, $Fe_3C$ **                 |
| 9                                         | 9,5/28/62,5                             | 2328                       | $Al_2O_3$ 53, TiC 47                                 | $Al_2O_3$ , TiC*                            |
| 10                                        | 8/26/66                                 | 2326                       | $Al_2O_3$ 49, TiC 39, TiO 12                         | $Al_2O_3$ , TiC, TiO*                       |

\* Анализ на приборе ДРОН-4.  
 \*\* Анализ на приборе X'Pert PRO.  $Fe_3C$  (~2% по массе) образовался в результате взаимодействия продуктов сгорания воспламенительной термитной смеси с графитом.

Таким образом, с помощью термодинамических расчетов и экспериментально в системе  $C-Al-TiO_2$  определены области с оксикарбидами алюминия. Их наличие в конечном продукте недопустимо. Установлено влияние воздуха и влаги в исходной шихте, а также состава окружающей среды на характеристики синтеза конечного продукта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин Н.С. и др. Способ переработки твердых высокоактивных графитсодержащих отходов. Патент РФ № 2065220. — Изобретения (заявки и патенты), 1996, № 22, с. 253.
2. Коновалов Э.Е., Старков О.В., Мышковский М.П. и др. Переработка реакторного высокоактивного графита в устойчивые карбидоксидные материалы самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. — Атомная энергия, 1998, т. 84, вып. 3, с. 239—242.
3. Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю. и др. Термодинамический анализ и экспериментальное исследование фазовых равновесий при термохимической переработке облученного графита в системе  $C-Al-TiO_2$ . — Там же, 2003, т. 94, вып. 6, с. 457—463.

4. Рябков Ю.И., Ситников П.А., Грасс В.Э. Последовательность химических и фазовых превращений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—C}$ . — Огнеупоры и техническая керамика, 2006, № 3, с. 18—22.
5. Foster L., Long G., Hunter M. Reactions between aluminum oxide and carbon. The  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Al}_4\text{C}_3$  phase diagram. — J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v. 39, № 1, p. 1—11.
6. Апончук А.В., Катков О.М., Карпов И.К. О термодинамических свойствах алюминиевой шпинели и оксикаридов алюминия. — Изв. высш. учебн. заведений. Цветная металлургия, 1986, № 6, с. 50—53.
7. Qui C., Metselaar R. Thermodynamic evaluation of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Al}_4\text{C}_3$  system and stability of Al-oxy-carbides. — Z. Metallk., 1995, Bd. 86, № 3, p. 198—205.
8. Ожован М.И., Климов В.Л., Бергман Г.А. и др. Термодинамические функции цирконолита, оксикаридов алюминия, карбидов урана и плутония. — Труды МосНПО «Радон», 2002, вып. 9, т. 1, с. 22—26.
9. Климов В.Л., Бергман Г.А., Карлина О.К. Фазообразование в системе  $\text{C—Al—TiO}_2$ . Тезисы докладов XV Межд. конф. по химической термодинамике в России. Москва, 27 июня — 2 июля 2005 г., т. II, с. 192.
10. Климов В.Л., Бергман Г.А., Карлина О.К. Термодинамические свойства монооксикарида алюминия  $\text{Al}_2\text{OC}$ . — Журн. физ. химии, 2006, т. 80, № 11, с. 2040—2043.
11. Zhang S., Yamaguchi A. Hydration resistances and reactions with CO of  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  and  $\text{Al}_2\text{OC}$  formed in carbon-containing refractories with Al. — J. Ceram. Soc. Japan, 1996, v. 104, № 5, p. 393—398.

Поступила в Редакцию 24.08.06

УДК 523.34:681.785

## ОПТИМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ИНФОРМАЦИИ ОТ ДЕТЕКТОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-РАДИАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Лайкин А.И., Платовских Ю.А. (ЦНИИ им. А.Н. Крылова)

В числе методов обнаружения взрывчатых веществ в транспортных узлах и на предприятиях в настоящее время может быть использован нейтронно-радиационный анализ [1—4]. Метод основан на захвате тепловых нейтронов изотопами азота с последующим излучением  $\gamma$ -квантов, регистрируемых детекторами. Взрывчатые вещества в большинстве случаев содержат от 16 до 40% азота, в среднем 25%, в то время как в обычных материалах контролируемых предметов находится до 28% азота, в среднем менее 10% [5]. Наиболее информативная часть спектра  $\gamma$ -квантов при обнаружении азота соответствует области 10—11 МэВ [1, 3]. Поскольку взрывчатое вещество может находиться в любом месте проверяемого предмета, для регистрации  $\gamma$ -квантов применяют несколько детекторов, что позволяет указать относительное местонахождение взрывчатого вещества и оценить его количество. Наблюдаемыми случайными величинами являются суммы чисел отсчетов детекторов  $n_{ik}$  за  $N$  последовательных интервалов времени длительностью

$\Delta t$ :  $K_i = \sum_{k=1}^N n_{ki}$ , где  $k$  — номер последовательного интервала времени;  $i$  — номер

детектора;  $i = 1, 2, \dots, Q$ ;  $Q$  — число детекторов. Время измерения равно  $N\Delta t$ . При анализе измерений можно рассматривать показания каждого детектора в отдельности или суммировать показания нескольких детекторов. В соответствии с числом используемых детекторов пространство измерительной камеры целесообразно раз-