

дой; *iv*) количество выделенного и растворимого железа в растворах водопроводной воды было значительно ниже (около 1%) по сравнению с общей окисленной массой железа в данных экспериментальных условиях, это согласуется с результатами моделирования; *v*) оценка воздействия на окружающую среду показала, что озон оказывает наименьшее негативное воздействие на окружающую среду, в то время как гипохлорит кальция оказывает наибольшее воздействие в основном за счет стадии его производства.

УДК [546.46'623'284:546.562–31]:544.344.015.2.014

О. И. Салычиц, канд. хим. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск)

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ  
(2 – X) MgO·XCuO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> (X = 0–1,5)**

Магнийалюмосиликатная система является физико-химической основой для разработки большого числа керамических материалов, в том числе керамики специального назначения – магниевый алюмосиликат (кордиерит) состава 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>. В качестве термостойкого электроизоляционного материала кордиерит широко применяется в различных электротермических установках на предприятиях машиностроительной отрасли. Однако ряд недостатков кордиеритовой керамики (высокая пористость, низкие плотность и механическая прочность), обусловленных особенностями ее получения (сочетание узкого температурного интервала спекания и высокой температуры синтеза Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (1350–1450°C)), существенно сокращают срок службы изделий из кордиерита. В связи с этим, исследования возможности модифицирования системы состава 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> представляют значительный научный и практический интерес. Предыдущие исследования [1] позволили определить положительное влияние оксидов переходных металлов (Mn, Fe, Zn) на процессы фазообразования в магнийалюмосиликатной системе.

Цель работы – комплексное исследование влияния модифицирующей добавки CuO на процессы фазообразования, структуру, свойства материалов, полученных на основе системы, соответствующей стехиометрическому содержанию оксидов MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в кордиерите с постепенным эквимолекулярным замещением MgO на CuO.

Синтез опытных образцов выполнен по стандартной керамической технологии методом полусухого прессования порошкообразной смеси исходных сырьевых компонентов (огнеупорная глина, тальк,

технический глинозем,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  (марка ч)) с последующей высоко-температурной обработкой полученных заготовок при температурах 900, 950, 1000 и 1100°C. Выбор температур синтеза обусловлен результатами предыдущих исследований [2].

Результаты исследования физико-химических характеристик исследуемых материалов (кажущаяся плотность  $\rho_k$ , кг/м<sup>3</sup>; открытая пористость  $P_o$ , %) позволили установить интенсифицирующее влияние добавки CuO на процессы образования материалов серии С, подтверждающееся улучшением их основных физико-химических характеристик при температурах на 250–300°C меньше по сравнению с исходным немодифицированным материалом серии I (таблица).

**Таблица - Физико-химические, тепло- (ТКЛР) и электрофизические ( $\rho_V$ ) свойства керамических материалов состава  $(2-x)\text{MgO}\cdot x\text{CuO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$  ( $x = 0-1$ )**

Индекс состава	Температура синтеза, °С	ТКЛР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>	$\rho_V$ , Ом·см	$P_o$ , %	$\rho_k\cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>
I	1350–1450	1.0–3.0	$10^9-10^{10}$	14.8–7.60	1.85–2.10
C	1000–1100	5.2–6.6	$(0.2-1.3)\cdot 10^{10}$	1.28–2.31	2.41–2.61

Однако положительное влияние оксида меди (II) на степень спекания кордиеритовой керамики сохраняется во всем интервале температур обжига лишь для состава с содержанием CuO 6,5 мас.%. Для остальных составов повышение температуры обжига сопровождается характерными признаками пережога, снижением плотности и повышением пористости [2].

Методами комплексного термического, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с системой EDX элементного анализа исследованы процессы фазообразования, происходящие при обжиге реакционных смесей  $(2-x)\text{MgO}\cdot x\text{CuO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ . В соответствии с установленными ранее [1] закономерностями в магний-алюмосиликатной системе, модифицированной, оксидами амфотерной природы не происходит образование тройных соединений алюмосиликатного ряда. Основными продуктами взаимодействия в исследуемых системах являются твёрдые растворы алюминатов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0,25 < x < 0,75$ ), о чем свидетельствует появление на дифрактограммах образцов характерных рентгеновских линий (межплоскостные расстояния ( $d$ ) 0.2436–0.2437, 0.2857–0.2857, 0.2020, 0.1649, 0.1554–0.1556, 0.1428–0.1429 нм), и силикаты меди и магния различного состава. Анализ значений  $d$  (нм), соответствующих рентгеновским пикам твердых

растворов алюминатов на дифрактограммах исследуемых образцов позволяет считать, что первичным компонентом твердых растворов является  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . При увеличении температуры обжига закономерное смещение рентгеновских пиков на дифрактограммах образцов свидетельствует об увеличении содержания катиона магния в составе твердого раствора.

На ИК-спектрах исследуемых образцов обнаруживаются сильные полосы поглощения, характерные для связанных октаэдрических групп  $[\text{AlO}_6]$  алюминатов (область частот  $500\text{--}680\text{ см}^{-1}$ ) и тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  в соединениях со структурным типом ортосиликата (область частот  $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ). Методом количественного рентгенофазового анализа изучена кинетика процессов фазообразования в исследуемых системах. Установлено, что образование  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0,25 < x < 0,75$ ) в системах  $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{CuO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  ( $X = 0\text{--}1,5$ ) удовлетворительно описывается диффузионной моделью анти-Гинстлинга-Броунштейна (АГ-Б) [1]. В результате математической обработки экспериментальных данных с использованием выбранной кинетической модели получены значения констант кинетических уравнений и энергии активации процессов фазообразования  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $E_A = 279 \pm 15$  кДж/моль в интервале  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ ). Методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) определены тепловые эффекты процессов фазообразования

$\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $\Delta H^\circ_T$ , кДж), позволившие рассчитать отсутствующие в литературных источниках стандартные теплоты образования  $\text{Mg}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $\Delta H^\circ_{f,298} = 2348$  кДж/моль) и  $\text{Mg}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $\Delta H^\circ_{f,298} = 2301$  кДж/моль).

Величина температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) образцов серии *C* значительно превышает величину ТКЛР образцов исходного состава *I* (таблица), что, вероятно, объясняется более существенным влиянием на величину ТКЛР особенностей состава и структуры как кристаллической (главным образом  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  по сравнению с  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), так и стекловидной составляющих керамического материала серии *C* [2]. Значения удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_V$  образцов материалов серии *C* находятся в пределах значений характеристик материала исходного состава *I*, но при этом температура их синтеза на  $200\text{--}350^\circ\text{C}$  ниже.

Таким образом, в модифицированной магнийалюмосиликатной системе  $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{CuO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , при условии соблюдения обратной зависимости между количеством модифицирующей добавки и температурой синтеза, при температурах на  $200\text{--}350^\circ\text{C}$  меньше по сравнению с температурой синтеза кордиерита образуется керамический

материал на основе  $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ , обладающий тепло- и электрофизическими свойствами близкими по значениям свойствам кордиерита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Салычиц О.И., Орехова С.Е. Комплексное исследование процессов образования керамических материалов состава  $1.5MgO \cdot 0.5RO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  [R = Mn(II), Fe(II), Cu(II), Zn] // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, Вып. 5. – С. 711–718.

2. Салычиц О.И. Влияние добавки оксида меди (II) на структуру и свойства магнийалюмосиликатной керамики / О.И. Салычиц, С. Е. Орехова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 6. – С. 12–18.

УДК 546.18.21.132

О. Г. Поляченко д-р хим. наук, проф. (МГУП),  
И. И. Курило, канд. хим. наук, доц., Г. П. Дудчик канд. хим. наук, доц.  
(БГТУ, г. Минск)

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРИХЛОРИДА ФОСФОРА $PCl_3$

В данном сообщении представлены результаты исследования термической устойчивости хлорпроизводных фосфора – хлорида  $PCl_3$  и низшего оксохлорида  $POCl$ . Изучение особенностей поведения трихлорида фосфора и возможности существования соединения  $POCl$  представляют интерес с точки зрения сопоставления химических свойств хлорпроизводных фосфора и однотипных им соединений азота. Известно, что различия в электронном строении этих элементов-аналогов определяют различия в химии их соединений. Трихлорид азота  $NCl_3$  является крайне неустойчивым соединением и уже при нагревании выше  $90^\circ C$  со взрывом распадается на элементы, в то время как трихлорид фосфора стабилен при температурах существенно выше  $100^\circ C$ . При обычных условиях существует только низший оксохлорид азота  $NOCl$ , и, наоборот, известен высший хлороксид фосфора  $POCl_3$ , в то время как существование низшего хлороксида фосфора  $POCl$  практически не подтверждено. Изучение термической устойчивости хлорпроизводных фосфора, кроме того, имеет практическое значение, поскольку они применяются в органическом синтезе хлористых алкилов различного состава. Ранее нами были проведены исследования температурной зависимости давления насыщенного и ненасыщенного пара  $PCl_3$  статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром