

УДК 666.11.01.

Т.А. Ганишнюк, М.А. Шередько, Ю.Я. Ван-Чин-Сян  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізичної та аналітичної хімії

## ОБЛАСТЬ ЛІКВАЦІЇ В СИСТЕМІ ВаО – В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>

© Ганишнюк Т.А., Шередько М.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я., 2002

Методом високотемпературного ізотермічного центрифугування (ВЩ) з подальшим хімічним аналізом фаз, що розділилися, були досліджені розплави стекел бінарної боратної системи різних вихідних складів (10–20 мас. % ВаО). Визначені границі області стабільної ліквації системи ВаО-В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> при температурах 950–1250 °С, що дало можливість побудувати купол стабільної ліквації в цій системі і визначити, що верхня критична температура знаходиться в межах 1350–1400 °С.

The glass melts of binary borate system of various initial compositions (10–20 wt. % ВаО) were investigated by means of high-temperature isothermal centrifugation (HTIS) and following chemical analysis of segregated phases. The boundaries of the stable liquation area of the system ВаО- В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> at the temperatures of 950–1250 °С were determined. It gave opportunity to determined the shape of the stable liquation dome of this system and defined that high critical temperature of segregation is at about 1350-1400 °С.

Система ВаО–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> становить інтерес в зв'язку з тим, що вона є основою для отримання оптичних стекел та температуростійких електроізоляційних покриттів з високим питомим опором.

Особливістю цієї системи, як і багатьох інших склоутворюючих систем, є здатність до фазового розпаду або ліквації. Без точного знання областей ліквації є неможливим синтез стекел з наперед заданими фізико-хімічними властивостями. Однак аналіз результатів дослідження куполу стабільної ліквації барієвоборатної системи різними авторами [1–7] показав розбіжності як у значеннях критичної точки розшарування, так і границь незмішуваності при різних температурах.

В [1, 2] була встановлена область рідин, що незмішуються, яка простягалася від 1,5 до 30 мас. % ВаО при температурі ліквідусу 878 °С. В [3] була встановлена верхня критична точка розшарування приблизно при 1 150 °С. Достатньо близькі результати верхньої границі куполу стабільної ліквації в барієвоборатній системі наведені авторами в [4, 5]. Критична температура відповідає дещо вищому значенню, ніж в [3], і становить 1 225 °С. За даними [7] Тк = 1256 °С, а концентраційний інтервал ліквації по ВаО при температурі ліквідусу 878 °С простягається від 1,1 до 29,6 мас. %. В [6] на основі обробки експериментальних даних і використання емпіричного виразу для вільної енергії розплаву знайдено, що верхня критична точка розшарування на 187 °С вище ніж визначено в [4] і відповідає 1412 °С. Крім того, якщо в роботах [3, 4] купол стабільної ліквації має майже симетричну форму, то в [6] він є асиметричним.

В зв'язку з неоднозначністю наведених в літературі результатів досліджень куполів стабільної ліквації в системі ВаО–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> було важливо дослідити цю систему в області, що відповідає незмішуваності в рідкому стані.

Основна інформація про характер фазового розділення в рідкому стані може бути отримана побудовою бінодальної кривої і серії з'єднувальних ліній або конод. Точки перетинання останніх з бінодальною кривою в двокомпонентних системах відповідають складам фаз, що розділилися, які рівноважно співіснують при даній температурі.

Для визначення складу співіснуючих в рівновазі фаз ліквуючих розплавів найбільш надійними вважаються аналітичні методи, до яких належать: аналіз фази, що розчинилася у лузі, і нерозчинного осаду; електронний мікроаналіз і хімічний аналіз фаз, на які розшарувався розплав [8]. Третій метод вважається найбільш надійним, але його не завжди можна застосовувати до розплавів з високою в'язкістю і дисперсністю фаз, що характерне і для розплавів досліджуваної системи, у зв'язку зі значним часом відстоювання таких розплавів, що не дозволяє виділити достатню кількість фази для аналізу.

На наш погляд, таким методом, який дозволив би збільшити швидкість розділення і полегшити коалесценцію, тобто розділити мікронеоднорідні утворення, що існують у розплаві, тим самим, зробити їх доступними для подальшого аналізу іншими методами є метод високотемпературного ізотермічного центрифугування (ВІЦ).

Методом ВІЦ з подальшим хімічним аналізом фаз, що розділилися, були досліджені розплави стекел бінарної боратної системи  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , які за складом знаходилися в області стабільної ліквідації (10, 15, 20 мас. %  $\text{BaO}$ ).

Для синтезу стекел використовували попередньо висушені  $\text{BaCO}_3$  та  $\text{H}_3\text{BO}_3$  марки "хч" та "осч", відповідно. З метою уникнення селективного звітрювання компонентів шихту спікали в печі при температурі, яка на 100...200 °С нижча за температуру ліквідусу. Спечену шихту охолоджували і подрібнювали. Синтез проводили в лабораторній печі зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв до максимальної температури 1300 °С, потім без витримки склорозплав відливали на холодну сталеву плиту. Після цього скло механічно подрібнювали, перемішували і знову розплавляли. Перемішування забезпечувалося також барботуванням повітря через розплав за допомогою платинової трубочки. В результаті повторного синтезу одержували моноліт матового скла. Склад синтезованих стекел контролювали за допомогою хімічного аналізу, який показав достатньо близьке збігання складів стекел по синтезу і аналізу, що дозволило користуватись складами по синтезу. Отримані стекла зберігалися в ексикаторі над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

ВІЦ проводилось на установці сконструйованій на базі центрифуги ЦЛС-31М. Установка дозволяє проводити нагрівання розплаву до 1250 °С з постійною реєстрацією температури при швидкості обертання ротора центрифуги до 4000 об/хв. Синтез та центрифугування проводили у платинових тиглях і ампулі. Подрібнене синтезоване скло засипали в ампулу, яку поміщали в тигель для ВІЦ і наплавляли до такого рівня, щоб висота стовпчика дослідного скла становила приблизно 40 мм.

Для визначення умов, при яких розплави повністю розділялися на рівноважні фази, проводили ВІЦ розплаву скла вихідного складу (мас. %) 15 $\text{BaO}$ , 85 $\text{B}_2\text{O}_3$  при температурі 1000 °С при різному часі центрифугування і різних швидкостях обертів ротора. Результати подані в табл. 1.

Результати хімічного аналізу фаз, які розшарувалися після 10 хв центрифугування при  $n = 1100$  об/хв і  $n = 1200$  об/хв, показали, що розділення було неповним (експеримент № 1, 2). При збільшенні швидкості обертання до 1250 об/хв і тому ж часі центрифугування було досягнуто повне розділення фаз на рівноважні склади, про що свідчить порівняння даних експериментів № 4–6. Незважаючи на збільшення часу центрифугування в 2 і 3 рази

(№ 5, 6), склад рівноважних фаз не змінився. В той же час, при зменшенні часу центрифугування до 5 хв (№ 3) при  $n = 1250$  об/хв не відбувалося повного розділення співіснуючих фаз.

Таблиця 1

**Результати хімічного аналізу фаз, на які розшарувався розплав складу  
(мас. %) 15BaO, 85B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після центрифугування**

№ з/п	Вихідний склад, мас. %		Час центрифугування, хв	Температура, °С	Швидкість обертання, об/хв	Склад фаз після центрифугування, мас. %			
						С (верх зразка)		С (низ зразка)	
	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	15,0	85,0	10	1000	1100	1,7	98,3	28,2	71,8
2			10		1200	2,2	97,8	29,7	70,3
3			5		1250	2,4	97,6	30,0	70,0
4			10		1250	2,8	97,2	30,5	69,5
5			20		1250	2,7	97,3	30,6	69,4
6			30		1250	2,5	97,5	30,3	69,7

Отже, на основі проведених експериментів, результати яких подані у табл. 1, було визначено умови центрифугування, при яких досягалася максимальне розшарування розплаву на дві рівноважні фази. Отже, всі експерименти ВЩ проводили при 1 250 об/хв та протягом 20 хв, що майже вдвічі перевищувало мінімальні умови досягнення седиментаційної рівноваги. Охолодження проводили у відцентровому полі до температури 200–250 °С. Швидкість охолодження до температури ліквідусу становила ~120 °С/хв. Після центрифугування з охолодженої ампули вилучали стовпчик скла, що розділилося на макрошари з чіткою границею та проводили хімічний аналіз нижніх та верхніх об'ємів скла. Результати подані в табл. 2.

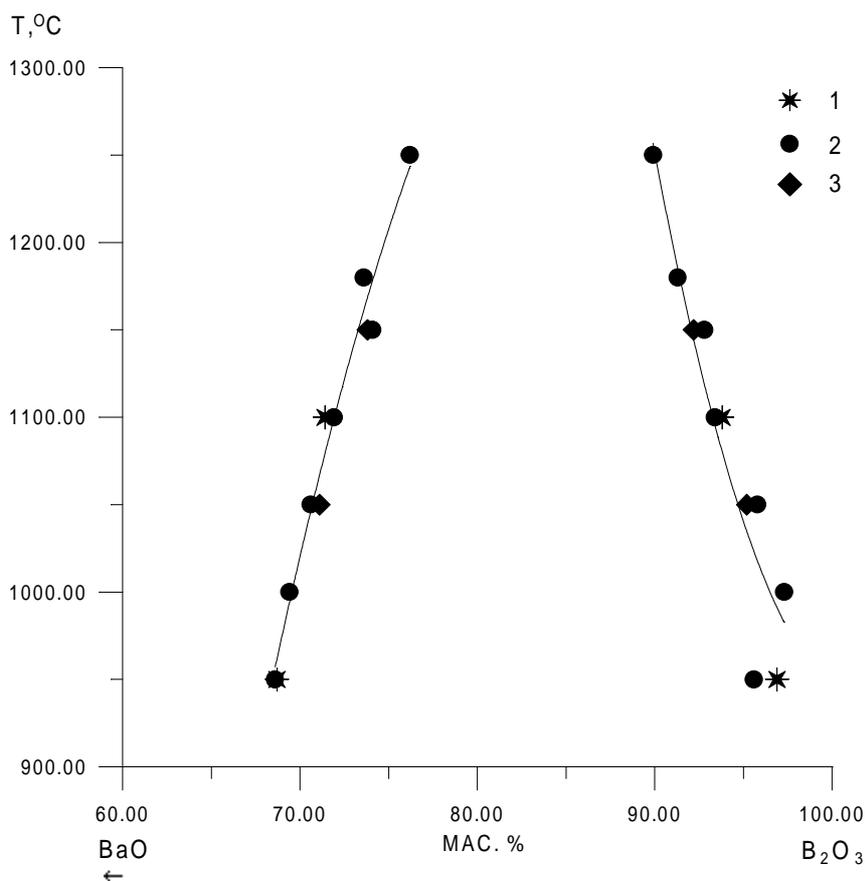
Таблиця 2

**Результати хімічного аналізу рівноважних фаз, на які розшарувався розплав  
після центрифугування системи BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Склад вихідного скла по синтезу, мас. %		Температура, °С	Склад фаз після центрифугування, мас. %			
			Фаза № 1 (верх зразка)		Фаза № 2 (низ зразка)	
BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	90	950	3,1	96,9	31,3	68,7
		1100	6,2	93,8	28,6	71,4
15	85	950	4,4	95,6	31,4	68,6
		1000	2,7	97,3	30,6	69,4
		1050	4,2	95,8	29,4	70,6
		1100	6,6	93,4	28,1	71,9
		1150	7,2	92,8	25,9	74,1
		1180	8,7	91,3	26,4	73,6
		1250	10,1	89,9	23,8	76,2
20	80	1050	4,8	95,2	28,9	71,1
		1150	7,8	92,2	26,2	73,8

За результатами хімічного аналізу, поданими в табл. 2, визначено, що фази, збагачені оксидом барію, концентрувалися у нижній частині зразка (нижня частина ампули, яка розташована далі від осі обертання), а фази з більшою концентрацією борного ангідриду концентрувалися у верхній частині зразка (верхня частина ампули, яка розташована ближче до осі обертання ротора центрифуги).

Методом примусового розділення рідких фаз за допомогою ВІЦ були визначені склади співіснуючих фаз в межах області ліквідації при температурах 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1180 і 1250 °С, що дало можливість визначити границі купола стабільної ліквідації в системі ВаО–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (див. рисунок).



Область стабільної ліквідації системи ВаО–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>,  
визначена методом високотемпературного ізотермічного  
центрифугування розплавів різних вихідних складів (мас. %):  
1 – 10 ВаО, 90В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>; 2 – 15ВаО, 85В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>; 3 – 20ВаО, 80В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>

За нашими експериментальними даними розплав скла складу (мас. %) 15ВаО, 85В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> навіть при 1250 °С розділявся на дві рівноважні фази, що свідчить про те, що верхня границя стабільної ліквідації для системи ВаО – В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> знаходиться вище від означеної температури, приблизно в межах 1350–1400 °С, що узгоджується з даними [6].

1. Levin E.M., McMurdie H.F. // Journ. Res. Nat. Bur. Stand. – 1949. – Vol. 42. – № 2. – P. 131–138. 2. Levin E.M., Ugrinic G. // Journ. Res. Nat. Bur. Stand. – 1953. – Vol. 51. – № 1. – 37 p. 3. Levin E.M., McMurdie H.F., Hall F.P. Phase diagrams for ceramists. U.S.A., Columbus. – 1956. – 42 p. 4. Levin E.M., Cleek G.W. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1958. – Vol. 41. – № 5. – P. 175–179.

5. Clemens K., Yosliyagawa M., Tomazawa M. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1981. – Vol. 64. – № 6. – P. 91–92. 6. Hageman V.B.M., Oonk H.A.G. // *Phys. Chem. Glasses.* – 1979. – Vol. 20. – № 6. – P. 126–129. 7. Ohta Y., Morinaga K., Yanagase T. // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 1982. – Vol. 90. – № 9. – P. 511–516. 8. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Г.П., Филипович В.Н. *Явления ликвации в стеклах.* – Л., 1974. – 195 с.

УДК 547.924.

О.І. Макота, Ю.Б. Трач, М.В. Никипанчук, І.Ю. Пиріг  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра загальної хімії

## ВПЛИВ СПИРТУ І РОЗЧИННИКА НА КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД ГІДРОПЕРОКСИДУ ТРЕТБУТИЛУ

© Макота О.І., Трач Ю.Б., Никипанчук М.В., Пиріг І.Ю., 2002

Досліджено перебіг процесу каталітичного розкладу гідропероксиду трет-бутилу в толуолі та хлорбензолі і вплив третбутилового спирту на нього. Встановлено, що розклад гідропероксиду краще протікає у толуолі. Третбутиловий спирт виявляє інгібуючу дію на цей процес.

The proceeding of the process of catalytical decomposition of tert-butyl hydroperoxide in toluene and in chlorobenzene and the influence of tert-butyl alcohol on it were investigated. It was established that decomposition of tert-butyl hydroperoxide proceed better in toluene. The tert-butyl alcohol exercises inhibite influence on this process.

Вивчення розкладу органічних пероксидів є актуальним напрямком розвитку хімії органічних пероксидних ініціаторів. Адже гідроперокси, як відомо, є первинними продуктами процесів окиснення органічних речовин. Вони накопичуються в окиснювальній системі і під впливом різних факторів проходить їх розклад, продукти якого і визначають подальший перебіг окиснення.

Розклад пероксидів залежить від природи гідропероксиду, каталізатора, розчинника, продуктів реакції та атмосфери процесу.

Розклад гідропероксиду в присутності сполук перехідних металів змінної валентності проходить через утворення проміжних комплексів гідропероксиду з каталізатором [1] координацією гідропероксиду з атомом металу як через кисень гідрокси- (-ОН), так і через кисень алкокси- (-OR) груп. Ця координація позначається на швидкості і напрямку подальших хімічних перетворень. Розпад проміжних комплексів гідропероксид–каталізатор приводить до утворення вільних радикалів або молекулярних продуктів. В загальному цей процес можна подати схемою:

