

Висновки. Враховуючи результати досліджень всіх показників, згідно з якими вибирався оптимальний склад, за основу жаро- і хімічностійкого склопокриття для металевих поверхонь вибрані склади № 7–9, модифіковані активаторами зчеплення і наповнювачами, а склади № 14–15 – для отримання захисних атмосферостійких склопокрить.

1. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2. – М.: Мир, 1982. – 1127 с. 2. Борисенко А.И., Николаева Л.В. Тонкие стеклоэмалевые и стеклокристаллические покрытия. – Л.: Наука, 1980. – 83 с. 3. Вахула Я.И., Яцишин И.Н., Васийчук В.А., Романив А.С., Семчук О.Р. Особенности получения стеклообразующих коллоидных растворов на основе жидкого стекла для синтеза стеклопокрытий // Журн. прикл. хим. – 2001. – Т. 74, вып. 12. – С. 1930–1933. 4. Yashchyshyn I.M., Vakhula Ya.I., Vasiytchouk V.O. Glass Vitreous Coating Derived from Water-Soluble Silicates by Zol-Gel Technology // Proc. International Conf. "Fundamentals of Glass Science and Technology", Vaxjo (Sweden). – 1997. – P. 181–186. 5. Яцишин И.Н., Вахула Я.И., Васийчук В.А. Фазовые превращения силикатных продуктов, полученных термоосаждением из растворов // Журн. прикл. хим. – 1997. – Т. 70. – № 3. – С. 520–522. 6. Петцольд А., Пешман Г. Эмаль и эмалирование: Справочник. – М.: Металлургия, 1990. – 573 с.

УДК 666.942

Я.Б. Якимечко, Г.М. Баранець, М.П. Волошин
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології силікатів

ВПЛИВ НЕГАШЕНОГО ВАПНА НА ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОФАЗНИХ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ

© Якимечко Я.Б., Баранець Г.М., Волошин М.В., 2004

Наведено технологічні властивості та досліджено деформаційні процеси під час гідратації гіпсових в'язучих з додатками меленого негашеного вапна.

The technological characteristics are given and deformation processes are investigated during hydration of gypsum binding materials with additions of quick lime.

Постановка проблеми. Гіпсові в'язучі широко використовуються в практиці будівництва, зокрема для виготовлення сухих будівельних сумішей. У деяких випадках необхідно мати в'язучі зі спеціальними властивостями: підвищеною твердістю, водостійкістю та тріщиностійкістю. Надання цих властивостей гіпсовим в'язучим можливе при використанні багатофазних гіпсових композицій та додатків, що утворюють стійкі хімічні сполуки.

Гіпс, одержаний при температурах вище ніж 600 °С (високовипалений гіпс), має комплекс позитивних властивостей, які доцільно використати під час синтезу нових складів сухих сумішей. Використання активаторів твердіння (сульфатів лужних металів та оксиду кальцію) сприяє утворенню міцної кристалічної структури. Для підвищення механічної міцності на ранніх стадіях твердіння доцільно у склад таких композицій вводити будівельний гіпс.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Технічні властивості гіпсових розчинів залежать, в основному, від якості гіпсового в'язучого, оскільки його вміст у сухих сумішах становить 70–90 %, а частка заповнювача невелика. Тому при розробленні рецептур сухих будівельних сумішей на гіпсовому в'язучому необхідно використовувати високоякісні гіпсові компоненти [1]. Велике значення при виготовленні гіпсових композицій мають функціональні добавки, які в невеликих кількостях (до 2–3 %) покращують їх фізико-механічні властивості [2]. На сьогоднішній день велике місце серед нових гіпсових в'язучих займає багатофазний гіпс, який може складатись з декількох модифікацій гіпсу [3].

Мета роботи полягає у вивченні впливу негашеного вапна на експлуатаційні властивості багатофазного гіпсу та встановленні процесів, що проходять при гідратації таких композицій.

Методи досліджень та матеріали. Фізико-механічні випробування проводились з використанням методик, викладених в стандартах для гіпсових в'язучих. Процеси гідратації досліджувались за допомогою класичних методів рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів.

Як вихідні матеріали для синтезу багатофазного гіпсу використовувався будівельний гіпс марки Г5 БП, фосфогіпс випалений при 950 °С та мелене негашене вапно другого сорту. У табл.1 наведений хімічний склад вказаних компонентів.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних матеріалів

Назва матеріалу	Вміст основних оксидів, мас. %					Вміст CaSO ₄
	SiO ₂	CaO _{заг}	CaO _{віль}	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Гіпс будівельний	0,24	59,74	-	0,12	0,16	98,51
Випалений фосфогіпс	17,9	39,82	9,23	1,81	0,55	66,30
Негашене вапно	2,30	92,74	89,57	1,70	0,68	-

Результати досліджень. Випал CaSO₄ при температурах вище ніж 900 °С проходить з частковим розкладом і утворенням СаО, який є каталізатором твердіння цього в'язучого. Одержаний таким чином гіпс називається естріх-гіпсом. Естріх-гіпс має покращені фізико-механічні характеристики – підвищену міцність на стиск і згин, стійкість до стирання, високу тріщиностійкість, що дає змогу використовувати його для одержання основи під різні види підлог, а також для штукатурного гіпсу. Недоліком в'язучих на основі естріх-гіпсу є їх низька міцність у ранні терміни твердіння, а також наявність процесів зсідання під час висихання гіпсового каменю [4].

У роботі для виготовлення естріх-гіпсу використовувався фосфогіпс Роздільського ВО “Сірка”. Відомо [4], що для інтенсифікації твердіння естріх-гіпсу в його складі необхідно мати 5–8 % вільного СаО. При випалі фосфогіпсу в інтервалі температур 800...1000 °С кількість вільного СаО зростає від 0,5 до 2 %. Однак цього недостатньо для прискорення процесів твердіння CaSO₄, що видно з табл. 2.

Таблиця 2

Технологічні характеристики естріх-гіпсу

Нормальна густина (за Віка), %	Нормальна густина (за Суттардом), %	Терміни тужавіння, год-хв		Міцність під час стискання/згинання, МПа, у віці, діб		
		початок	кінець	7	14	28
22	0,41	3-10	32-00	0,98	1,23/0,36	1,81/0,46
26	0,43	3-55	39-00	0,89	1,02/0,24	1,32/0,35

Одержаний гіпсовий камінь на основі естріх-гіпсу характеризується низькою механічною міцністю. Слід відмітити, що при в/г = 0,4 розчин не схоплюється декілька діб, а при в/г < 0,25 тужавіння тіста наступає, але міцність при цьому залишається низькою.

З метою активізації твердіння у склад синтезованого естріх-гіпсу вводили мелене негашене вапно. У табл. 3 наведено результати фізико-механічних випробувань естріх-гіпсу з додатками різної кількості негашеного вапна, які показують, що при збільшенні кількості СаО у складі в'язучого від 3,5 до 25 % спостерігається підвищення міцності при стиску і згині в ранні терміни тужавіння. Однак при вмісті СаО більше 15 % спостерігається спад міцності після 14 діб твердіння, що може бути пов'язане з деструктивними процесами перетворення СаО в Са(ОН)₂ в уже затверділому гіпсовому камені. Отже, максимальний вміст вільного СаО, що вноситься ззовні в склад естріх-гіпсу, слід обмежити 15 %, але і при цій кількості вапна кінцева міцність залишається невисокою.

Вплив кількості негашеного вапна на фізико-механічні характеристики естріх-гіпсу

Кількість вапна, мас. %	Нормальна густина (за Віка), %	Нормальна густина (за Суттардом) %	Міцність при стиску/згині, МПа, в віці, діб, при В/Г = 0,4		
			7	14	28
3,5	26	43	1,33/0,77	3,45/1,87	5,04/2,26
10,0	26	48	1,86/0,74	3,81/1,06	6,25/2,42
15,0	28	52	1,75/0,86	4,60/2,15	10,44/3,26
20,0	30	56	2,48/1,07	6,03/1,79	10,33/2,29
25,0	32	60	3,01/1,52	7,21/2,23	6,21/1,19

Одним з факторів, що впливають на фізико-механічні характеристики гіпсового в'язучого, є водотверде відношення. Так, для повної гідратації 100 г ангідриту необхідно 26,4 г води, що відповідає водов'язучому відношенню 0,264. Практично сприятливе водов'язуче співвідношення для ангідриту знаходиться в межах 0,18...0,25, при цьому гідратується лише 68–75 % ангідриту. Тому в затверділому гіпсовому камені спочатку завжди міститься негідратований ангідрит, що, з одного боку, сприяє збільшенню міцності каменю на його основі, а з іншого – може бути причиною розширення [4].

Для повної гідратації естріх-гіпсу водогіпсове співвідношення повинно становити 0,30–0,35. Як відомо, водогіпсове співвідношення впливає на міцність гіпсового каменю, причому із збільшенням водогіпсового співвідношення міцність зменшується. Для забезпечення необхідної рухливості гіпсового тіста при оптимальному вмісті води використовують різноманітні розріджувачі. У роботі використаний ефективний розріджувач – суперпластифікатор С-3, синтезований на основі нафталінсульфофосфатів. Для збільшення механічної міцності в ранні терміни твердіння в склад гіпсового в'язучого вводили будівельний гіпс. Результати досліджень наведено в табл. 4. Видно, що при введенні в склад в'язучого будівельного гіпсу механічна міцність збільшується і найкращі результати досягаються при такому складі композиційного в'язучого: будівельний гіпс – 20 %, мелене негашене вапно – 5 % і С-3 – 0,5 %. Міцність такого в'язучого при стиску на 28 добу становить 32,10 МПа, при згині – 6,02 МПа.

Таблиця 4

Фізико-механічні характеристики композиційного в'язучого

Вміст додатків, мас. %			В/Г	Міцність при стиску/згині, МПа, в віці, діб	
Будів. гіпс	CaO	С-3		7	28
30	5	-	0,40	8,92/2,70	23,45/4,89
30	5	0,5	0,34	6,81/2,23	28,65/5,23
30	5	1,0	0,32	2,95/0,95	25,41/4,85
20	5	0,5	0,41	11,10/3,45	32,10/6,02
10	5	0,5	0,35	8,12/2,56	24,12/3,54

Як вказувалось раніше, велике значення мають об'ємні деформації, що проходять при твердінні гіпсових в'язучих. Якщо розглянути об'ємні деформації, які проходять при перетворенні ангідриту в двоводний гіпс (табл. 5), то можна відмітити, що при гідратації CaSO₄ проходить збільшення об'єму. Коли цей процес відбувається в затверділому гіпсовому камені, це може викликати деструкцію виробів або появу тріщин.

Проводились визначення лінійних деформацій різних складів багатофазного гіпсу з часом твердіння. Для дослідження використовували зразки 2×2×8 см зі спеціальними металевими вставками. На рис. 1 наведено значення деформаційних кривих суміші естріх-гіпсу і будівельного гіпсу та цієї ж суміші з додатками негашеного вапна. Як видно, зразки без додатків вапна при висиханні зазнають значного зсідання і лише через 6 діб твердіння зсідання практично зупиняється. При введенні в склад в'язучого CaO крива зсідання має зовсім інший характер. Так, спочатку відбувається розширення системи і тільки після 5 доби посилюються явища зсідання. Така відміна в характері зсідання пов'язана з впливом CaO на процеси гідратації ангідриту та будівельного гіпсу.

Об'ємні перетворення ангідритового в'язучого

Показник	Значення показника		
	CaSO ₄	2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Молярна маса, г/моль	136,14	36,03	172,17
Істинна густина, г/см ³	2,9	1,0	2,3
Молярний об'єм, см ³ /моль	46,94	36,03	74,83

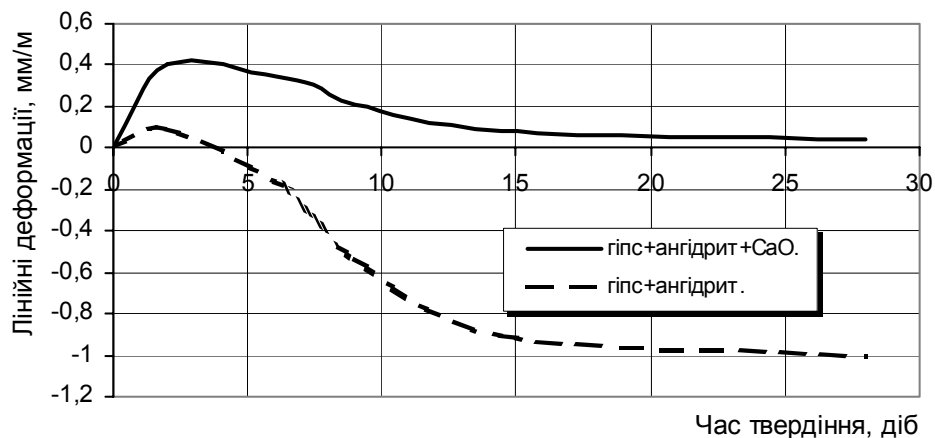


Рис. 1. Лінійні деформації багатофазного гіпсу під час висихання

Вплив СаО на деформації зсідання-набухання можна помітити при зволоженні зразків багатофазного гіпсу. Характер деформаційних кривих (рис. 2) зразків гіпсу без додатків та з додатками СаО мають різний характер. Так, на кривих деформацій зразків гіпсового каменю без додатків СаО при зволоженні спостерігається збільшення лінійних розмірів до вологості 29 %, після чого проходить процес стабілізації. В той самий час, для зразків з додатками СаО зростання вологості до 32 % незначно збільшує величину набухання і лише при вологості 32,5 % на кривій спостерігається значне зростання лінійних деформацій. На нашу думку, такі відмінності в деформаційних характеристиках пов'язані з наявністю негідратованого ангідриту в гіпсовому камені. У цьому випадку збільшення лінійних розмірів відбувається при накладанні двох явищ: капілярного набухання та приросту об'єму при переході ангідриту в двоводний гіпс.

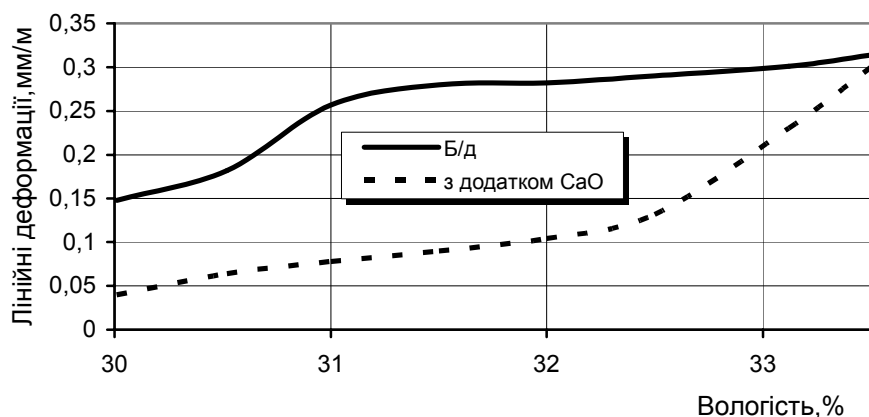


Рис. 2. Лінійні деформації багатофазного гіпсу при зволоженні

Висновок. Отже, проведеними дослідженнями встановлено, що багатофазне гіпсове в'язуче, що складається з будівельного гіпсу, естріх-гіпсу та негашеного вапна, має покращані експлуатаційні властивості, високу ранню міцність та стійкість до зсідання. Введення в систему CaO підвищує швидкість гідратації ангідриду, що зменшує небезпеку утворення тріщин у виробках на основі багатофазного гіпсу.

Брюкнер Х. Гипс. – М.: Стройиздат, 1981. – 223 с. 2. Фишер Х.-Б., Второв Б. Влияние активаторов твердения на свойства природного ангидрита // Междунар. совещание по химии и технологии цемента. Т. 2. – М.: РХТУ им. Менделеева, 4–8 декабря 2000. – С. 53–61. 3. Рунова Р., Косовський Ю. Особливості будівельних сумішей, що виробляються в Україні // Будівництво України, 2000. – № 1. – С. 23–26. 4. Lucas G. The special features of high-temperature gypsum mortar as a building material. – ZKG INTERNATIONAL 2003. No 08/09. – P. 41–46.

УДК 666.151

А.А. Яртись, Й.М. Яцишин

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

СКЛО З КОЛЬОРОВИМИ ПОКРИТТЯМИ НА ОСНОВІ СПОЛУК МІДІ

© Яртись А.А., Яцишин Й.М., 2004

Досліджено дифузійне забарвлення поверхні скла евтектичними солевими сумішами на основі сполук міді. Розглянуто механізм забарвлення поверхні та його характер залежно від складу поверхні та інших факторів.

Is investigated process diffusion of colouring surface glass from eutectic salt by mixes on the basis of connections copper. The mechanism of colouring of a surface and its character is considered depending on structure and other factors.

Постановка проблеми. Дослідження оптичних властивостей скла з частинками металів у диспергованому стані проводиться дуже давно. Це зумовлено незвичайністю цих властивостей, наприклад, яскравий колір металевих колоїдних розчинів. Однак процеси забарвлення скла сполуками міді недостатньо вивчені, а реалізація в промисловості передбачає трикратну термообробку в окисно-відновному середовищі. Тому процес забарвлення скла в поверхневих шарах – утворення мідного рубіну, потребує дослідження з метою зменшення стадійності і відповідно енергозатрат на виробництво.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Формування колоїдних металевих частинок благородних металів – срібла, золота і міді, в склі приводять до утворення жовтого або червоного (рубінового) забарвлення. Золоте рубінове скло, яке Андреас Кассіус винайшов у середині XVII ст., використовується для забарвлення скла і розпису фарфору. Забарвлення поверхні скла виникає в зв'язку з резонансом поверхневих мод металів, який веде до утворення шарів поглинання 390–420 нм у випадку колоїду Au і близько 570 нм для колоїду Cu [1, 2]. Серед видів промислового скла лише під час виробництва флоат-скла поверхні формуються у відновних умовах. Одна поверхня має контакт із розтопом олова, а інша – із захисною атмосферою (4 % H₂, 96 % N₂). Тому при впровадженні катіонів міді в поверхневі шари такого скла можна сподіватися на проходження процесів відновлення двовалентних катіонів до нижчих ступенів окислення при однократній термообробці мідьвмісних композицій, нанесених на поверхню скла.