

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.

Метою роботи є встановлення механізмів забарвлення поверхні флоат-скла широкої кольорової гама та її водостійкості.

Методи досліджень і матеріали. Враховуючи прямо пропорційну залежність швидкості процесів впровадження катіонів в поверхню скла від площі контакту та фазового стану системи для дослідження процесу забарвлення скла вибрано систему $K_2SO_4 - CuSO_4$. Для цієї системи характерна протяжна евтектика з температурою утворення 461...480 °С [3] та приготовано ряд композицій, що склалися з евтектичного складу системи $K_2SO_4 - CuSO_4$ з вмістом 78–28 % і 22–72 %, відповідно, наповнювача каоліну і органічного масла. Композиції розтиралися в середовищі ізопропілового спирту та диспергувалися в органічному маслі протягом однієї години і наносили на поверхню скла методом шовкотрафаретного друку з витратою 9,4 мг/см². Термообробку композицій проводили в муфельній печі від кімнатної температури до 600 °С з витримкою при максимальній температурі до 30 хв.

Для дослідження процесів забарвлення використовували скло вертикального витягування та флоат-скло завтовшки 4 мм. Спектри світлопропускання зняті в діапазоні 800–300 нм на спектрофотометрі СФ – 26 відносно вихідного скла. Визначення крайового кута змочування проводилося визначенням розмірів краплі води на поверхні покриття за допомогою катетометра КМ – 8.

Результати досліджень. В результаті термообробки нанесених на поверхню флоат-скла композицій отримані зразки забарвленого скла – червоного, для поверхні, що мала контакт з розтопом олова і червоного та жовто-зеленого для поверхні, що мала контакт із захисною атмосферою. Спектри світлопропускання покриттів, одержаних під час термооброблення композицій, нанесених на поверхню скла, що мала контакт з розтопом олова, характеризуються високим значенням світлопропускання в довгохвильовій області з мінімумом в ультрафіолетовій області спектра, а їх характер не залежить від складу композиції (рис. 1). Для всіх складів композицій характерний максимум, що відповідає довжині хвилі 530 нм, а процент світлопропускання зменшується із збільшенням в композиції вмісту сульфату міді (22–72 %).

Стабільне положення максимуму на кривій світлопропускання для зразків скла з різним часом термооброблення (рис. 2) для всіх складів композицій свідчить про однаковий розмір колоїдних частинок міді, а зміна інтенсивності пояснюється збільшенням їх концентрації в матриці скла.

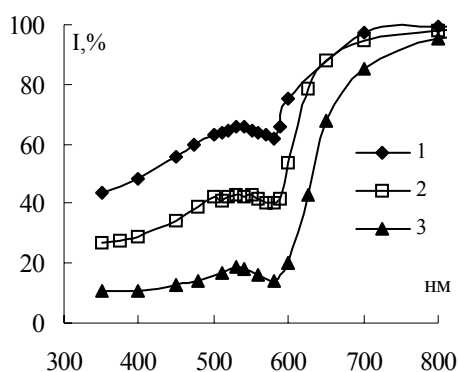


Рис. 1. Спектри світлопропускання поверхні скла з покриттями, що мала контакт з розтопом олова: 1 – 22; 2 – 42; 3 – 72 % $CuSO_4$

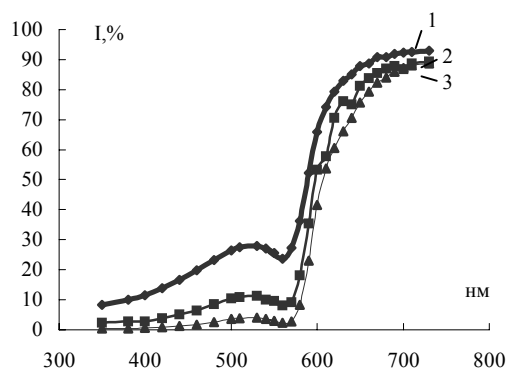


Рис. 2. Спектри світло пропускання поверхні скла з покриттям (52 % $CuSO_4$), що мала контакт з розтопом олова: 1 – 10 хв, 2 – 20 хв, 3 – 30 хв

Характер спектрів світлопропускання для поверхні скла, що мала контакт із захисною атмосферою, принципово залежить від складу композицій (рис. 3). Для композицій з вмістом сульфату міді до 42 % вони аналогічні спектрам покриттів, одержаних на поверхні, що мала контакт з розтопом олова (рис. 1). Спектри покриттів, одержаних під час термооброблення композицій, що

містять сульфату міді $\geq 52\%$, відрізняються тим, що максимум зсувається від величини 530 до 550 нм і на кривій світлопропускання з'являється яскраво виражений максимум (криві 4–6) при 600 нм.

Аналогічна зміна на кривих світлопропускання відбувається при зростанні часу термообробки до 30 хв. Для композиції з вмістом сульфату міді 42% (рис. 4).

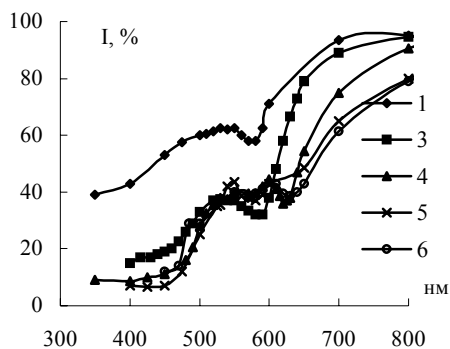


Рис. 3. Спектри світло пропускання покриттів поверхні скла, що мала контакт із захисною атмосферою:
1 – 22; 3 – 42; 4 – 52; 5 – 62; 6 – 72 % CuSO_4

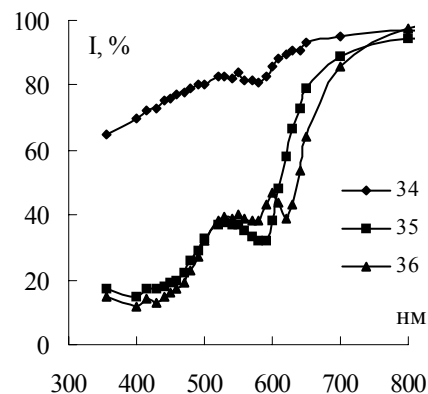
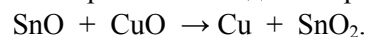


Рис. 4. Спектри світлопропускання покриттів поверхні скла, що мала контакт із захисною атмосферою (42% CuSO_4):
1 – 10 хв, 2 – 20 хв, 3 – 30 хв

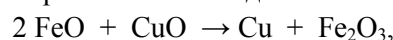
Під час термооброблення відбувається взаємообмін між катіонами міді, що є в складі композиції та катіонами лужних металів, що входять у склад скла. В результаті цього процесу відбувається збагачення поверхні скла катіонами міді. Відомо, що катіони міді забарвлюють скло в голубий і деколи в зелений колір. Для одержання цього ефекту у склад скла необхідно ввести до 6% CuO . Проте у цьому випадку загальний вміст міді у складі скла не може бути співрозмірним із величинами для скла, забарвленого в масі. А товщина шару, збагаченого міддю, досягає 50–100 нм. Тому явище забарвлення скла не може бути пояснено впливом двовалентної міді і повинно бути віднесено до частинок колоїдного розміру, що утворюються внаслідок окисно-відновних процесів у скляній матриці. Цей висновок підтверджується експериментом, проведеним на склі вертикального витягування – що не має у поверхневих шарах катіонів відновників. Термообробка композицій, нанесених на поверхню цього скла, проводилася при 600 °С. В результаті термообробки поверхня скла не забарвлюється.

Для систем, утворених малими частинками (Ag , Au , Cu) в однорідному середовищі, наприклад, матриці скла, максимум екстинції залежить від розміру та форми частинок [2]. При зростанні розміру частинок відбувається зсув максимуму в довгохвильову область. Відмінний характер залежності спектрів світлопропускання для поверхні скла, що мала контакт з розтопом олова та захисною атмосферою можна віднести до збільшення частинок. У поверхневому шарі скла, що мала контакт з розтопом олова, його вміст є достатньо великий і це забезпечує відновлення катіонів міді Cu^{2+} , що дифундували з композиції в поверхню скла під час термооброблення до металевої міді:

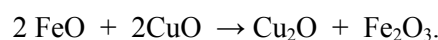


Оскільки в поверхневих шарах скла, що мала контакт із захисною атмосферою, відсутні катіони олова, то окисно-відновні процеси можуть відбуватися лише за участю катіонів Fe^{2+} , які присутні в склі за рахунок забруднення сировинних матеріалів.

Аналізуючи одержані дані, можна припустити, що вміст заліза в поверхневих шарах скла є недостатній для перебігу реакції утворення вільної міді:



що добре узгоджується із зміною характеру спектрів світлопропускання при збільшенні вмісту сульфату міді в композиції і відповідно катіонів міді в поверхневих шарах скла. Це приводить до можливості перебігу реакції:



Отже, визначальне значення при одержанні забарвленого скла під час взаємообміну між композицією та поверхнею скла з утворенням колоїдної системи дрібних частинок міді у скляній матриці, що характеризується червоним кольором, має присутність у склі катіонів відновників – олова та заліза. Катіони олова, з одного боку, дають змогу одержати у скляній матриці частинки металевої міді, а з іншої, не сприяють подальшій коагуляції. Забарвлення поверхні скла в червоний колір може відбуватися за рахунок катіонів заліза (поверхня, що мала контакт із захисною атмосферою). Однак цей процес залежить як від вмісту в композиції сульфату міді, так і від часу термообробки.

Зміна складу поверхні забарвленого скла підтверджують дослідження кутів змочування поверхні флоат-скла дистильованою водою. Для вихідного флоат-скла значення кута змочування має такі значення: для поверхні, яка мала контакт з розтопом олова кут $Q = 36,6^\circ$, а для поверхні, яка контактувала із захисною атмосферою, кут $Q = 50^\circ$. У результаті термообробки композицій, нанесених на поверхню флоат-скла, кути змочування для двох поверхонь збільшуються до значення $58\text{--}88^\circ$, відповідно. Збільшення кута змочування пояснюється процесами взаємообміну катіонів, що входять до складу композиції (Cu^{2+} і K^+), і поверхнею скла (катіони Na^+), які проходять під час термооброблення, що зумовлює підвищення водостійкості скла.

Висновок. Термообробка поверхні флоат-скла евтектичними солевими сумішами на основі системи $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$ дає можливість під час однократного термооброблення одержати покриття жовто-зелених та червоних тонів, які характеризуються високою однорідністю та підвищеною водостійкістю. Механізм забарвлення поверхні скла слід віднести до утворення під час термооброблення в поверхневих шарах частинок колоїдного розміру різної природи оксиду та металу.

1. Seward T.P., *Non-Cryst J. Solid* 40. – 1980. – 499 p. 2. Венгер Є.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л. *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ*. – К.: Наукова думка, 1999. – С. 113–118. 3. *Справочник по плавкости солевых систем / Под ред. Н.К. Воскресенской*. – М., 1961. – Т. 1. – С. 296. 4. Сильвестрович С.И., Акимова Е.М., Салекова Л.Г. и др. // *Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д.И. Менделеева*. – 1982. – Вып. 123. – С. 36–42.

УДК 66.011: 666.1.031.2

Й.М. Яцишин, Т.Б. Жеплинський, Т.Я. Мрак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОНВЕКТИВНИХ ПОТОКІВ ВАННОЇ СКЛОВАРИЛЬНОЇ ПЕЧІ

© Яцишин Й.М., Жеплинський Т.Б., Мрак Т.Я., 2004

Методом математичного планування експерименту досліджувались умови формування пересипного конвективного потоку скляної маси у ванній печі. Встановлено, що максимальні значення швидкості потоку отримуються за умови мінімальної різниці температур по глибині басейну ванної печі.

The method of experiment mathematical planning investigated speed of a return flow of melted glass. Is established, that the maximal speed of a flow can arise under condition of the minimal difference of temperatures on depth.

Постановка проблеми. Підвищення продуктивності роботи ванних скловарильних печей викликає необхідність інтенсифікації процесу варіння скла. Відомо, що активізувати топлення шихти нагріванням зверху можна створенням високого теплового напруження над зоною варіння.