

Кондюрин А. М., канд. техн. наук, доц.,
Верещак В. В., канд. техн. наук, доц.,
Тамазов М. В., канд. техн. наук, доц.,
Довженко И. Г., аспирант,
Тамазова Н. А., инженер

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ОБРЫВНОСТИ СТЕКЛОВОЛОКНА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

dovz-ig@yandex.ru

Методом атомно-силовой микроскопии установлена причина повышенной обрывистости промышленного стекловолокна диаметром 6 мкм, изготовленного из высококремнезёмистого стекла. Этой причиной является поверхностная кристаллизация стекла вследствие присутствия нежелательных примесей в сырьевых материалах и возможное нарушение температурного режима выработки. Предложен комплекс мероприятий по совершенствованию технологии производства стекловолокна и проведена замена высокотоксичного осветлителя - оксида мышьяка на другие, не менее эффективные, но более экологически чистые химические соединения.

Ключевые слова: стекловолокно, осветлитель, степень химической однородности, вязкость силикатного расплава, кристаллизация.

В последние годы вопросам синтеза новых стекол для производства стеклянного волокна уделяется большое внимание. Устойчивость процесса формования непрерывного стеклянного волокна диаметром 6 мкм определяется как стабильностью диаметра волокон, так и степенью их обрывности во времени, существенно изменяясь при переходе от одного состава стекла к другому. Для устранения обрывности стекловолокна проводятся работы по варьированию состава стекла, замены одних компонентов другими и т. д. Применяемый в промышленном стеклоделии осветлитель – оксид мышьяка (III) – As_2O_3 , весьма ядовит, что вызывает определённые трудности в стекловарении и дальнейшем использовании стекловолокна [1].

Цель работы – исследование возможности замены оксида мышьяка (III) комплексом добавок для высококремнезёмистого стекла, улучшающих качество выпускаемого волокна, являющихся осветлителями и ускорителями процесса варки; устранение повышенной обрывности стекловолокна.

Для определения эффективности использования новых осветлителей и ускорителей варки стекла, обеспечивающих максимальную производительность установок для выработки волокон и безобрывного процесса его формования, обычно изучается влияние на устойчивость этого процесса ряда физико-химических свойств стекла, таких как степень химической однородности, вязкость, поверхностное натяжение, скорость твердения и т.д.

Некоторые физико-химические свойства, являющиеся причиной обрыва стекловолокон,

изучены у стекол одного химического состава, масс. %: SiO_2 - 77,19; Al_2O_3 - 2,71; $(CaO+MgO)$ - 0,31; Na_2O - 19,39; Fe_2O_3 - 0,12. Стекло № 1 было синтезировано из химически чистых сырьевых материалов, стекло № 2 – выплавлено из природных сырьевых материалов. Температура синтеза – 1530 °С.

Реологические характеристики полученных стёкол (поверхностное натяжение, вязкость) исследованы в работе [2]. Установлено, что реологические характеристики исследованных стёкол имеют примерно одинаковые значения. Тем не менее, выявлена склонность к поверхностной кристаллизации выплавленного из природных сырьевых материалов стекла № 2, что может являться причиной повышенной обрывности стекловолокна. Однако до конца причины обрывистости стекловолокна остались не выявленными. Поэтому были проведены исследования методом атомно-силовой микроскопии. При этом основное внимание было обращено на поверхностную кристаллизацию. Эти исследования проведены в Центре коллективного пользования по исследованию наночастиц, наноструктур и наноматериалов на установке NTEGRA [2]. Использованы кантилеверы марки NSG10 с радиусом закругления кремниевой иглы 10 нм. Исследования выполнены в полуконтактном режиме съёмки.

Поверхностная кристаллизация этого стекла установлена методом атомно – силовой микроскопии. Для этого использовано стекло № 2 – качественное и образцы, взятые в момент обрыва нитей.

В случае, когда рассматривали стекловолокно, полученное при обрыве нитей (рис. 1, 2) исследовались капли и участок перехода капли в стеклянную нить, что соответствует области вытягивания стекловолокна из луковницы стекло-массы. На рис. 1 чётко видны дефекты материала – инородные включения диаметром 1-2 мкм, высотой 100-300 нм, которые могут стать центрами образования кристаллической фазы.

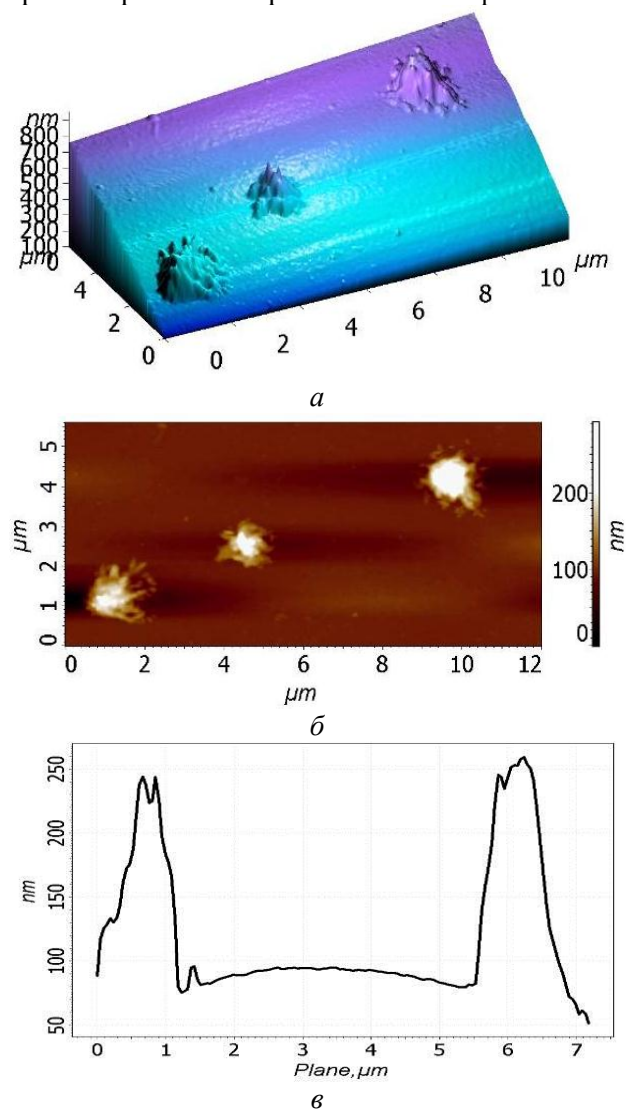


Рис. 1. Атомно-силовые изображения поверхности капли: 3D (а), 2D (б), профиль сечения (в)
 На рис. 2 представлены друзы кристаллов игольчатой структуры размером несколько микрон, возвышающиеся над поверхностью стекла на высоту 0,5-1 мкм.

В результате исследований установлено, что основной причиной обрывности волокна, вырабатываемого на основе стекла типа «А», являлась поверхностная кристаллизация. Продукты кристаллизации массы могли образоваться в результате длительного пребывания стекломассы при температуре, благоприятной для появления и роста кристаллов. Причинами их появления могут быть наличие примесей, присутствие в стекле химически неоднородных

участков, газовых пузырьков. Для данного химического состава это могут быть кристаллы тридимита и кристобалита [1].

Рассматривая полученные данные химического анализа сырья и сопоставляя их с требованиями к сырьевым материалам, нельзя не отметить повышенное содержание в песке оксидов щелочноземельных металлов 0,55 (CaO+MgO), мас.%, а также полторных оксидов 1,69 Al₂O₃ и 0,30 Fe₂O₃, мас.%. Карбонаты кальция и магния присутствуют в кальцинированной соде в количестве 1,17 мас.%, а также в селитре натриевой совместно с сульфатами в количестве 0,64 мас.%. Повышенное содержание железа (III) наблюдается в глинозёме ≈ 0,23 мас.%. Зафиксировано присутствие такого нежелательного оксида, как TiO₂ в глинозёме - 0,23 мас.% и селитре - менее 0,02 мас.%.

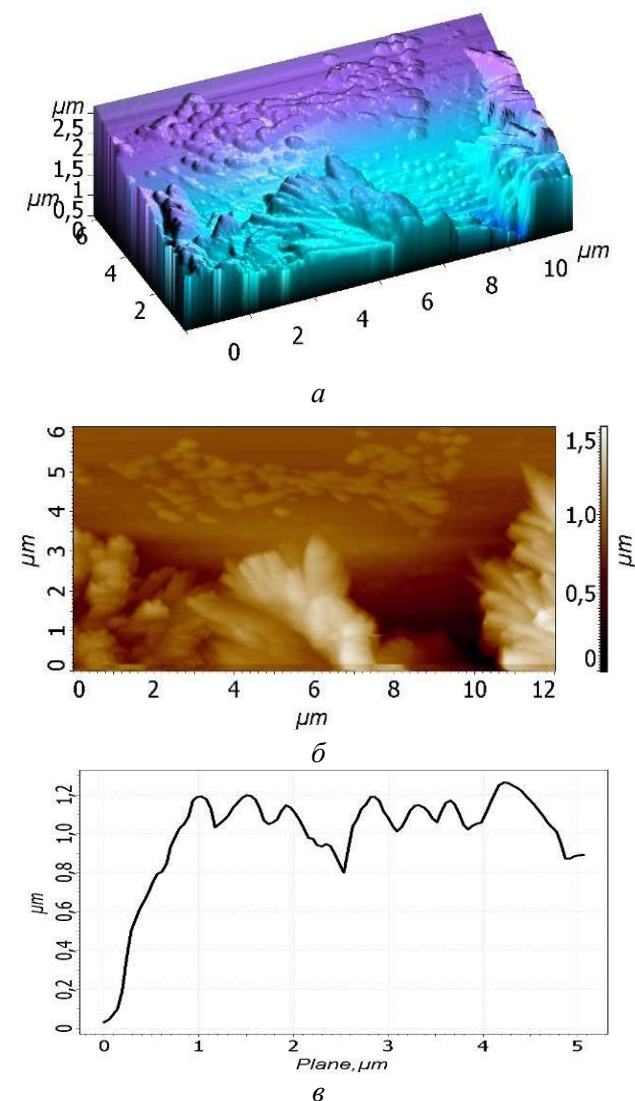


Рис. 2. Атомно-силовые изображения участка перехода капли в стеклянную нить: 3D (а), 2D (б), профиль сечения (в)

Оксид кальция повышает вязкость при низких температурах более, чем все другие оксиды, но при высоких температурах, соответствующих

значениям вязкости $\eta \approx 10^3 - 10^4$ Пз., его влияние заметно падает. Оксид железа Fe_2O_3 понижает вязкость при всех температурах, MgO повышает вязкость при низких температурах. Считается, что Al_2O_3 повышает вязкость при всех температурах, однако исследования показали, что в интервале содержания алюминия от 1,5 до 2,5 мас. % вязкость стекломассы очень сильно понижается, затем опять начинает расти (от 3,0 мас. % и выше). Оксид титана сильно увеличивает кристаллизационную способность стекла [3].

Для выявления причин кристаллизации и её устранения проведена корректировка состава шихты, на основании которой были рекомендованы следующие изменения:

- ввод хлористого натрия в количестве 0,02 % с последующим увеличением до 0,07%, который выполняет роль поверхностно-активного вещества, снижающего натяжение поверхностного слоя стекломассы, а также являющегося эффективным ускорителем процесса стекловарения;

- замена натриевой селитры на калиевую в количестве 1,5% с целью образования эвтектики, улучшающей реологические свойства стекломассы и увеличивающей рабочий диапазон действия азотных осветлителей.

Исследование образцов стекла после модификации методами рентгено-фазового анализа и атомно-силовой микроскопии показало, что твёрдые кристаллические включения отсутствуют, т.е. кристаллизация подавлена (рис. 3, 4). На поверхности стекловолокна присутствуют только свили (неровности, складки) высотой 10-20 нм.

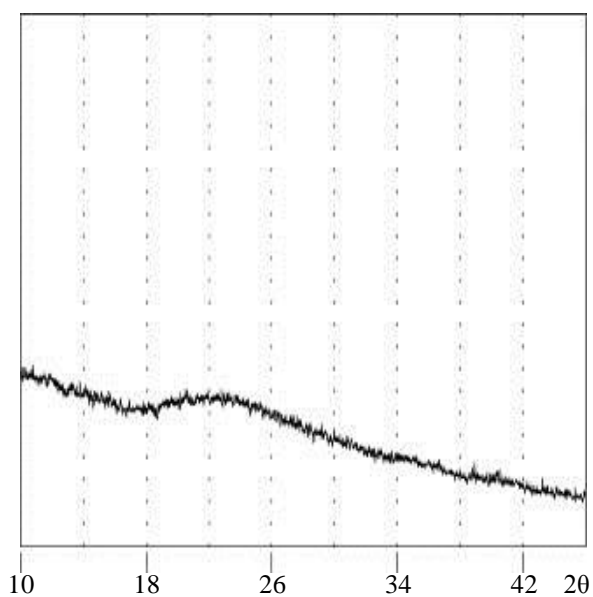


Рис. 3. Дифрактограмма модифицированного высококремнезёмистого стекла

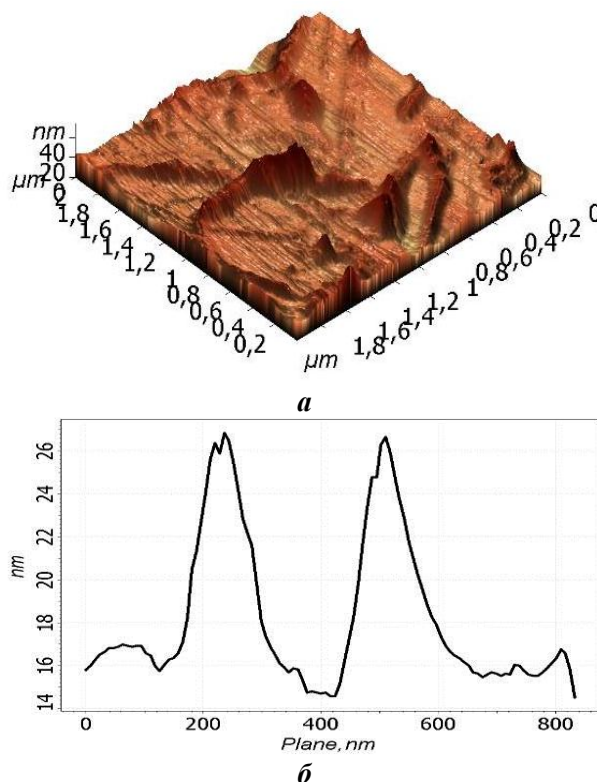


Рис. 4. Атомно-силовые изображения поверхности модифицированного стекла: 3D-изображение (а) и профиль сечения (б)

Размер газовых включений колеблется в широких пределах, которые ухудшают выработочные свойства, химическую устойчивость и механическую прочность стекловолокна. Возможность появления пузырей в стекломассе не исключена на всём протяжении процессов варки и выработки стекла.

По источнику происхождения пузыри могут быть первичными и вторичными. Первичные пузыри образуются в результате неполного удаления газообразных продуктов разложения шихты.

Образовавшиеся на стадии силикато- и стеклообразования газы не всегда полностью удаляются на стадии осветления. Первичные пузыри остаются в стекломассе при затянувшемся осветлении, что может быть связано с неравномерным зерновым составом песка или недостатком осветлителей и влаги в шихте. Главные причины – это недостаточное время пребывания стекломассы в зонах варки и осветления и её низкая температура из-за чрезмерного проталкивания шихты грузчиками, недостаточного подвода теплоты в зону варки и осветления.[4]

Первичные пузыри имеют, как правило, небольшие размеры порядка 2-10 мкм. Вторичные пузыри обычно возникают при повторном нагревании стекломассы, содержащей остатки карбоната натрия. Эти остатки при наличии

подходящих условий, например, повышения температуры могут разлагаться с образованием газов. Кроме этого, стекломасса содержит то или иное количество растворённых газов. Чем больше этих газов, тем более склонна стекломасса к образованию вторичных пузырей.

Включения стекла другого состава, образующего в основном стекле нити и волокна, называются свилями. Более грубые стекловидные включения называются шлирами [1, 3].

Причинами образования свилей могут быть: неправильное дозирование компонентов шихты и плохое ее смешивание, нарушение химического состава, вовлечение застойной стекломассы в рабочий поток.

Источниками образования шлиров часто бывают огнеупорные материалы кладки печей и преград. Стеклomасса взаимодействует с огнеупорами не только физически, но и механически. В результате этого в нее переходят не только химические компоненты огнеупоров в процессе растворения, но и частицы огнеупоров, отрывающиеся при размывании движущейся стекломассой. В огнеупорах содержится не только кристаллическая, но и стекловидная фаза, которая растворяется в стекломассе и, являясь инородной по составу, образует свилю. В верхнем строении печей на огнеупоры химически воздействуют пыль и пары щелочных компонентов сырьевой смеси. Продукты этого взаимодействия появляются на своде, стенах в форме натеков и капель, которые стекают в стекломассу, образуя округлые включения - шлиры.

Равномерность выхода стекломассы из ванной печи и её температуры может улучшить отделение контактного слоя стекломассы от поверхности огнеупоров. Также необходимо интенсифицировать процесс стекловарения.

На основе проведённых исследований и анализа литературных источников предложены следующие рекомендации по улучшению качества стекломассы для выработки качественного промышленного стекловолокна:

- в качестве ускорителей и осветлителей процесса стекловарения применять аммонийные соли: сульфат аммония в количестве 1-3 % от

массы шихты (сверх 100%), нитраты и хлориды аммония в количестве 0,25 %.

- провести уплотнение шихты путем грануляции или силикатизации с целью уменьшения пылеуноса щелочесодержащих материалов;
- при барбатировании стекломассы заменить сжатый воздух азотом с целью удаления оксидов азота NO_x , способствующих интенсивному образованию кристаллической фазы;
- для снижения температуры варки стекломассы провести замену глинозёма на каолин.

После проведения вышеописанных мероприятий пороки стекломассы, а именно газовые включения (пузыри, мошка), стекловидные включения (свилю, шлиры) отсутствовали.

Таким образом, методом атомно-силовой микроскопии выявлена причина повышенной обрывности стекловолокна – поверхностная кристаллизация вследствие недостаточного осветления стекломассы. В соответствии с результатами экспериментальных исследований, была проведена замена токсичного осветлителя (As_2O_3) другими, не менее эффективными, но более экологическими чистыми химическими соединениями. Разработан комплекс добавок для высококремнеземистого стекла, улучшающих качество выпускаемого волокна, являющихся осветлителями и ускорителями процесса варки. Устранена его повышенная обрывность путем подавления процесса кристаллизации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стёкол и их свойствах. – Л.: Наука, 1988. – 198 с.
2. Сайт фирмы НТ-МДТ // www.ntmdt.com
3. Жабрев В.А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах СПб: НИИХ СПбГУ, 1998. - 189 с.
4. Асланова М.С., Колесникова Ю.И. Стеклoлянные волокна. – М.: Химия, 1979. – 198 с.