

Студ. М. А. Кравчук

Науч. рук. доц. Е. Е. Трусова

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ ДЛЯ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР

Полые стеклянные микросферы (ПСМ) представляют собой мелкодисперсные легкосыпучие порошки, состоящие из тонкостенных (0,5–2,0 мкм) стеклянных частиц сферической формы диаметром 10–200 мкм и более. Благодаря уникальному сочетанию сферической формы, контролируемых размеров, низкой плотности, относительно высокой прочности на всестороннее сжатие, хороших тепло-, звуко-изоляционных и диэлектрических свойств, ПСМ является одним из важнейших техногенных наполнителей полимерных материалов. Использование ПСМ позволяет не только существенно модифицировать свойства, но и улучшить технологические условия переработки полимеров – снизить усадку, вязкость наполненных полимерных композиций, обеспечить стабильность размеров формируемых изделий, уменьшить износ формующего оборудования [1].

Выбор составов стекол и шихт для их синтеза при получении полых стеклянных микросфер (ПСМ) и условий их синтеза определяются следующими факторами: присутствие в исходной шихте газообразующих компонентов, способных растворяться в стекломассе без разложения при пониженных температурах синтеза; разложение газообразующих компонентов с газовыделением при повторном нагреве стекла или при более высоких температурах синтеза. То есть, ключевым моментом любого способа изготовления полых стеклянных микросфер является создание условий для растворения определенного количества газообразующего компонента в процессе приготовления продукта и выделение газов в результате термической диссоциации при повторном нагреве. В качестве газообразующих компонентов в силикатных стеклах выступают карбонаты, нитраты и сульфаты щелочных элементов. Однако первые два вида газообразующих обладают низкими температурами разложения, высокой скоростью разложения и неспособностью растворяться в силикатном расплаве без разложения. По современным представлениям CO_2 , SO_2 , H_2O , O_2 и N_2 могут взаимодействовать со стекломассой. Величина предельной концентрации для SO_3 совпадает с равновесными концентрациями, полученными экспериментально, однако она почти в 5 раз отличается от практически безопасной концентрации SO_3 , равной 0,4 %, при которой

вторичные пузыри не образуются. Поэтому наибольший интерес представляют сульфаты, в частности сульфат натрия, имеющий температуру плавления без разложения равную 884 °С, и способность смешиваться в определенных количествах с расплавом силикатного стекла при синтезе. Температура разложения сульфата натрия в присутствии восстановителя составляет 1200–1220 °С (при этом температура может быть выше в окислительной среде). В высокощелочной среде силикатного расплава температура разложения расплавленного сульфата натрия может повышаться до 1440 °С и выше. Такая особенность поведения сульфата натрия в силикатных расплавах дает возможность получать расплавы силикатных стекол при температурах 1350–1400 °С с сохранением в расплаве неразложившегося расплавленного сульфата натрия. Отсюда следует вывод, что составы силикатных стекол для получения ПСМ должны быть достаточно легкоплавкими с температурами синтеза не выше 1350–1400 °С. Такую легкоплавкость в силикатных стеклах обеспечивает высокое содержание оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. При этом часть Na_2O вводится через сульфат в присутствии окислителя (например, калиевой селитры). На основе литературных данных в качестве основы для получения ПСМ выбрана стеклообразующая система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при дополнительном введении B_2O_3 , K_2O , ZnO .

Синтез стекол производился в газопламенной печи при максимальной температуре 1350 °С в окислительной среде, которая обеспечивалась введением K_2O в виде KNO_3 . Количество сульфата составляло 5 мас.% оксида натрия от общего количества Na_2O в стекле. Изучены основные физико-химические характеристики стекол. Температура начала размягчения исследуемых стекол изменяется в пределах 655–595 °С. Коэффициент термического расширения стекол в пределах $(83,5-107,3)10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Плотность стекол изменяется в интервале 2557–2647 кг/м^3 . Стекла относятся к III гидролитическому классу. На рисунке 1 приведена кривая ДСК сульфатсодержащего стекла. Как видим из рисунка четко проявляется эндоэффект в области 1380–1420 °С, обусловленный вторичным выделением SO_3 из синтезированного стекла. Характерно, что на кривой ДСК отсутствует экзоэффект, обычно обусловленный кристаллизацией стекла, что свидетельствует о высокой устойчивости стеклообразного состояния, это является важным показателем для стекол, используемых при производстве микрошариков.

Для предварительной оценки вспенивающей способности стекла произведен повторный нагрев стеклогранулята.

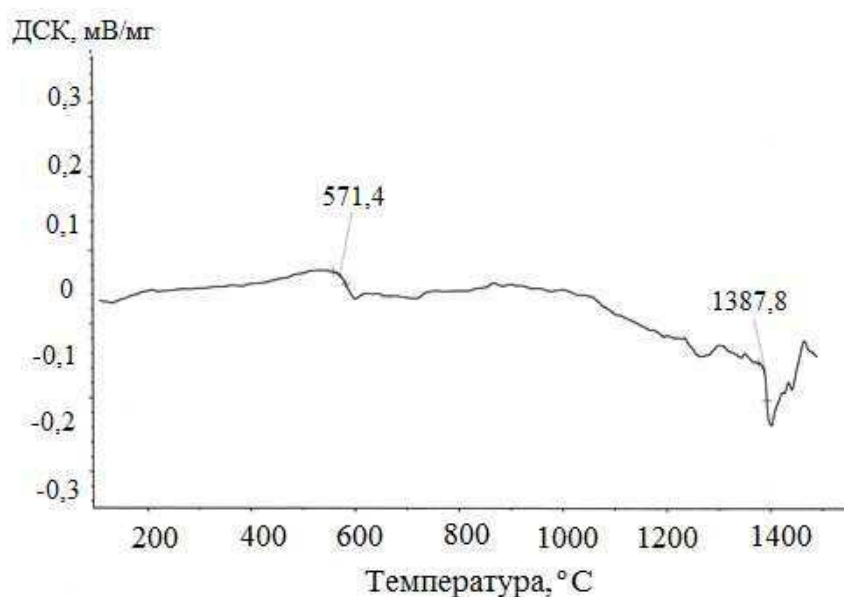


Рисунок 1 – Кривая ДСК сульфатсодержащего стекла

Анализ стекол после термообработки (рисунок 2) показал наличие «вторичных» пузырей, что свидетельствует о возможности их использования для изготовления полых стеклянных микросфер. Процент потери массы стекла после термообработки в зависимости от состава стекла составил 2,0–6,3 %. Показано, что выделение газов при повторном нагреве существенно зависит от состава стекол: в частности возрастает с повышением содержания Na_2O и снижением содержания SiO_2 и CaO .

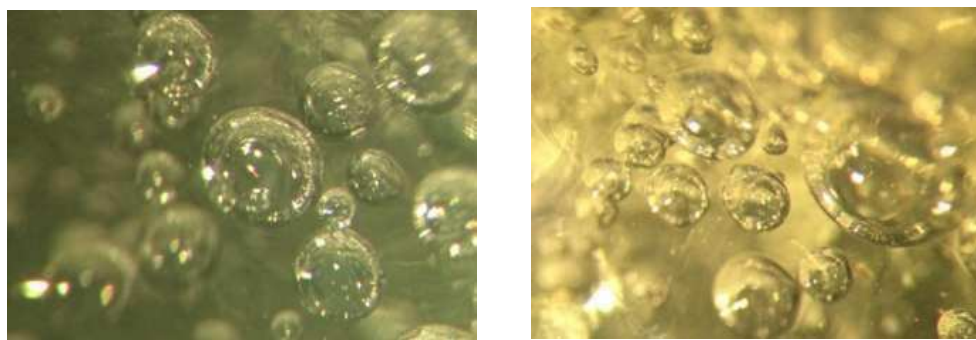


Рисунок 2 – Фотографии поверхности стекол после термообработки

В ходе выполнения исследований показано, что по комплексу физико-химических характеристик разработанные стекла могут быть использованы при производстве полых стеклянных микросфер.