

УДК 543.424.2:666.266.6

Е.Е. Трусова, доц., канд. техн. наук;
Ю.Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук;
Л.Ф. Папко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)
С.П. Гречуха (ОАО «Гомельстекло», г. Гомель)

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТЕКЛЕ

Диагностика пороков стекла является важной составляющей технологического контроля производства. Оперативное определение вида и состава пороков позволяет установить причину их появления и предотвратить существенные производственные потери, связанные с качеством стеклоизделий. Исследование процессов стеклообразования при оптимизации промышленных составов стекол также требует определения вида и состава включений, в первую очередь кристаллических.

Кристаллические включения как наиболее грубые пороки стекла требуют особого внимания, поскольку могут быть следствием серьезных нарушений технологического процесса. Наличие включений шихты (шихтные камни) может являться следствием нарушений в технологии ее подготовки, изменения фазового и гранулометрического состава сырьевых материалов. Включения огнеупоров свидетельствуют об их активной коррозии и могут быть сигналом о проблемах с кладкой стекловаренной печи. Наличие камней кристаллизации свидетельствует чаще всего о нарушении температурного режима в зоне студки. В стекле могут быть также инородные включения.

Известным методом диагностики кристаллических включений в стекле является петрографический метод с использованием не препарированных образцов или шлифов. Однако использование данного метода может дать субъективные данные, в ряде случаев требуется привлечение других методов диагностики [1].

Рентгенофазовый анализ может обеспечить точную диагностику вида и, соответственно, происхождения камней, но при малых размерах минеральных образований их невозможно выделить и выявить фазы, содержание которых в образце составляет менее 10 %.

Целью данной работы является разработка методики исследования кристаллических включений в стекле с использованием рамановской спектроскопии (спектроскопии КР).

Спектры КР получены с использованием конфокального рамановского микроскопа ConfotecMS 3504i при длине волны лазера 532 нм.

В зависимости от размера включений спектры снимались при увеличении 40, 200, 400 и 1000 крат.

Для определения природы включений использовалась электронная база данных RRUFF [2]. Однако в ряде случаев исходя из возможных причин появления кристаллических включений использовались спектры образцов огнеупоров, сырьевых материалов и т.п.

При исследовании включений в зоне обрыва стекловолокна спектры КР данных включений сопоставлялись со спектрами огнеупорных материалов. Выявлено практически полное совпадение линий на спектрах включений и бадделеито-корундового огнеупора (бакора) (рисунок 1, а). Следовательно, появление включений такого рода связано с коррозией огнеупоров бассейна стекловаренной печи.

Аналогичные результаты, а именно наличие кристаллических включений, представляющих собой продукты разрушения бакора, получены при исследовании пороков в образцах тарного стекла (рисунок 1, б).

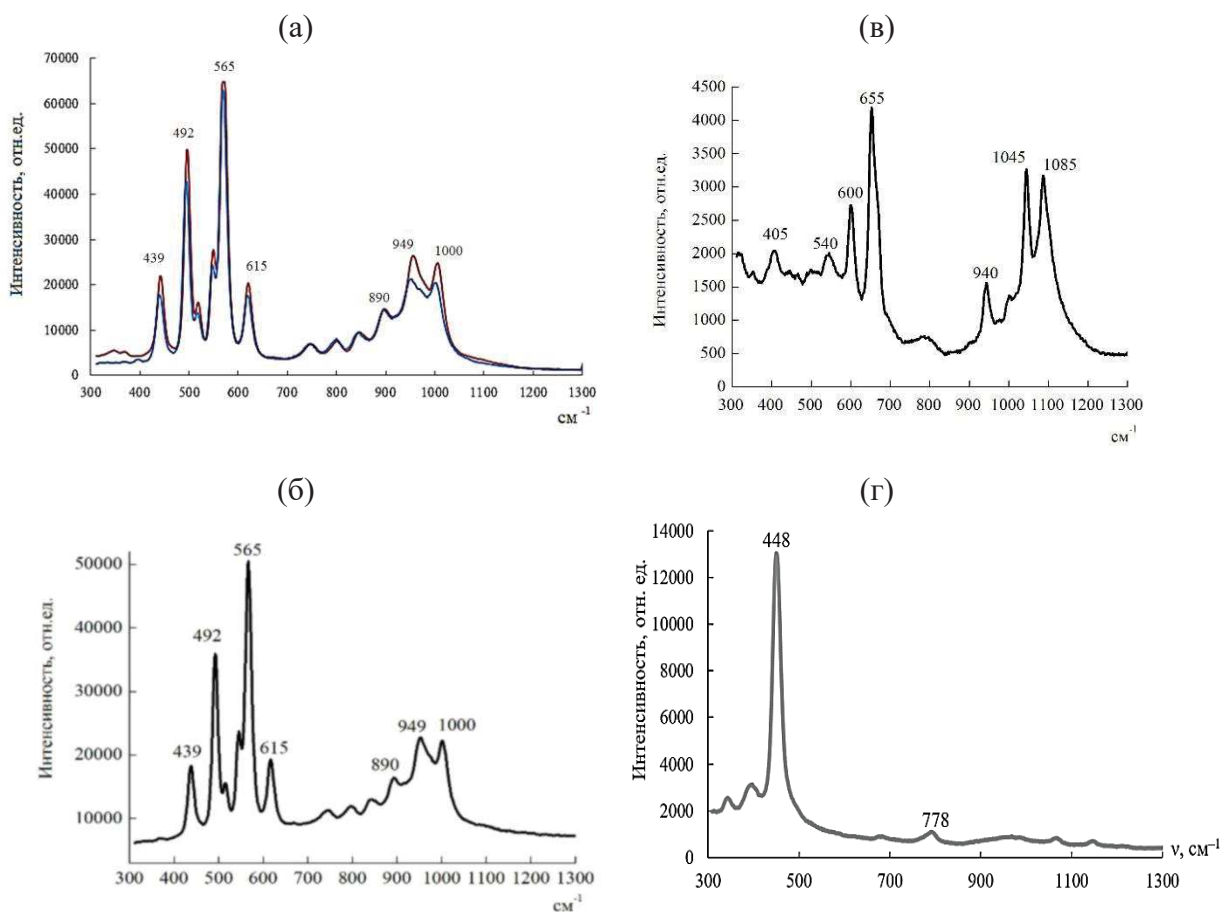


Рисунок 1 – Характерный спектр кристаллических включений в сопоставлении со спектром бакора в стекловолкне (а) и тарном стекле (б); кристаллические включения девитрита (в) и кварца (г)

Девитрит $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ является одним из часто встречающихся кристаллических включений в листовом стекле. Девитрит образуется при кристаллизации натриево-кальциево-силикатных стекол в виде сферолитов или игольчатых кристаллов. Соединение плавится incongruently при $1060\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается выделением псевдоволластонита $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Окончательное плавление смеси, соответствующей девитриту, наступает при $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Основные линии рассеивания на спектрах КР кристаллических включений листового стекла (рисунок 1, в) полностью отвечают присутствию девитрита. Полученные данные подтверждены исследованиями методом рентгенофазового анализа.

Проведения микроанализа дает возможность определять вид включений, размеры которых составляют от $10\text{ }\mu\text{м}$. Это позволяет оценить степень структурной однородности стекла даже при отсутствии зрительно видимых кристаллических включений. В частности, наличие в структуре стекла не растворившихся зерен кремнезема при размере частиц $10\text{--}100\text{ }\mu\text{м}$ проявляется на спектрах КР интенсивной линией при $448\text{ }\text{см}^{-1}$ (рисунок 1, г), которая в соответствии с базой данных RRUFF отвечает кварцу. В случае наличия в спектре линии при $410\text{ }\text{см}^{-1}$ идентифицируется кристобалит.

Использование спектроскопического метода при исследовании процессов стекловарения позволяет определить состав продуктов взаимодействия компонентов шихты и температурно-временные условия достижения однородности расплава. Например, установлено, что процессы стеклообразования при варке стекол системы $\text{MgO}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ завершаются растворением в расплаве кварца и образующегося на стадии силикатообразования анортита в температурном интервале $1250\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, по результатам исследований промышленных образцов стекол, содержащих кристаллические включения, можно заключить о перспективности использования рамановской спектроскопии для диагностики пороков стекла. Создание собственной базы данных спектров кристаллических включений позволит оперативно проводить диагностику пороков стекла без привлечения дополнительных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виды брака в производстве стекла / под общей ред. Г.Иебсена-Мерведея, Р. Брюкнера. – М.: Стройиздат, 1986. – 647 с.
2. RRUFF: database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. – URL: <https://rruff.info/>.