

ПОРОКИ СТЕКЛОМАССЫ

Низкое качество готовых изделий может быть вызвано двумя причинами:

- 1) Пороками стекломассы;
- 2) Недостатками или нарушениями технологического режима процессов формования и последующей обработки изделий.

Пороки стекломассы – различные нарушения ее физической и химической однородности, возникшие в процессе варки стекла.

Пороки стекломассы сильно отличаются друг от друга по своему происхождению, внешнему виду, физическому и химическому характерам. Все они сильно снижают качество стекломассы, а иногда и катастрофически портят ее, делая ее совершенно не пригодной для выработки.

Газовые включения могут присутствовать в стекле в виде видимых включений - пузырей размерами от долей миллиметра до несколько миллиметров. Мельчайшие пузыри в практике называют *мошкой*. Газы могут быть растворены в стекломассе быть невидимыми.

По форме газовые пузыри разнообразны: сферические, эллипсоидные, волосяные. По химическому составу пузыри могут содержать: CO_2 , O_2 , SO_2 , N_2 , оксиды азота, пары воды, воздух.



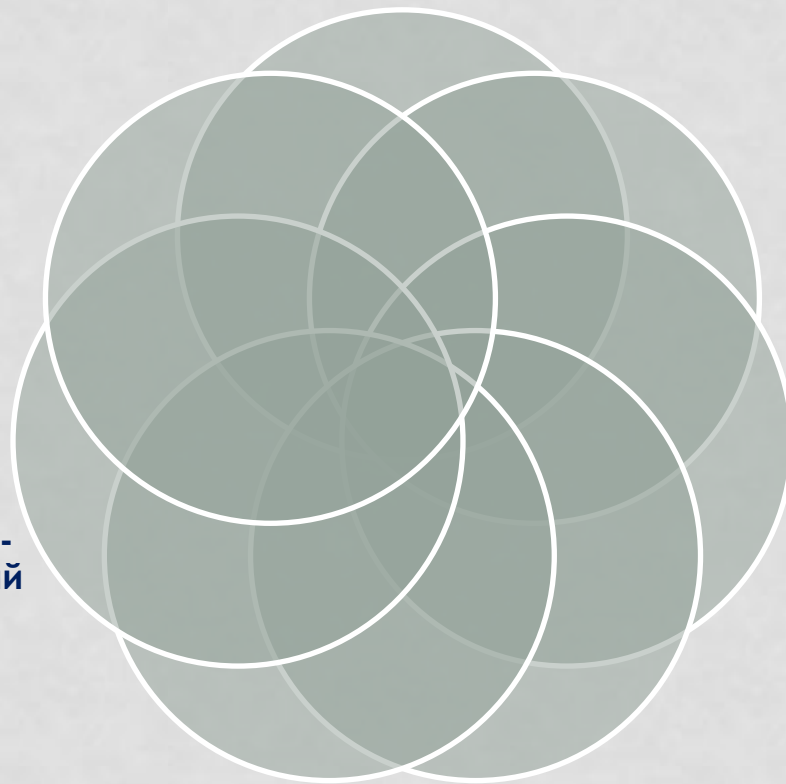
Поверхностный пузырь - тонкий, часто вытянутый пузырь, на или около поверхности стекла.

Воздушный пузырь - пузырь неправильной формы, образующийся обычно при операциях прессования или отливки в форму при производстве оптического стекла.

Вуаль пузырей - скопление мелкой мошки, вызванное попаданием инородного материала в стекло во время отливки или формования.

Мошка - мелкие пузыри в стекле.

Кошачий глаз - пузырь серповидной формы.



Малый вытянутый пузырь - вытянутый пузырь, больший по размеру, чем мошка.

Крупный пузырь - крупный пузырь на внутренней поверхности стекла, часто возникающий вследствие грязи или окалины.

Пузыри в стекле ухудшают его внешний вид, прозрачность, химическую стойкость, механическую прочность. Основными причинами появления газов в стекломассе являются:

- неполное удаление газообразных продуктов разложения шихты;
- вторичное разложение составных частей стекломассы (например, разложение остатков сульфата натрия при варке сульфатной шихты);
- взаимодействие стекломассы с огнеупорами.

Обычными составляющими шихты являются соединения, разлагающиеся при нагревании с образованием газов. Это – карбонаты, сульфаты, нитраты и др. Во время процессов силикатообразования и стеклообразования идут реакции термической диссоциации, а также обменные и другие реакции с большим выделением газов. Эти процессы в стекловаренных печах протекают не последовательно, а одновременно, что приводит к тому, что часть газов оказывается заключенной внутри стекломассы и структура становится ячеистой. Для удаления газов из стекломассы и создания однородной структуры проводят осветление.

Выделению газов способствуют высокая температура, пониженное поверхностное натяжение на границе стекло-газ, пониженное давление печной атмосферы, введение осветлителей, создание бурления (в горшковых печах). Большое влияние на появление пузырей оказывают потоки стекломассы, увлекающие за собой пузыри и часто мешающие их выделению. При неблагоприятных условиях пузыри газов не успевают выделиться из стекломассы и остаются в ней, образуя порок.

Пузыри могут остаться в стекломассе после незаконченного осветления (первичные) или образовываться при нарушении равновесия газов, растворённых в проваренной и осветлённой стекломассе.

Причины возникновения первичных пузырей:

- неравномерный зерновой состав песка;
- ошибки при составлении шихты и неправильная её загрузка;
- недостаточно высокая температура варки и осветления;
- малое время пребывания и низкая температура, стекломассы в зоне варки печей непрерывного действия.

Вторичные пузыри в стекломассе обычно возникают при повторном нагревании стекломассы. В стекломассе всегда содержится некоторое количество растворенных остатков карбонатов и сульфатов. Эти остатки при наличии благоприятных условий (повышение температуры, восстановительная среда, контакт с твердой поверхностью) могут разлагаться с образованием газов. Стеклома́сса тем более склонна к образованию вторичных пузырей, чем более она содержит растворённых газов. Поэтому нужно проваривать шихту при высоких температурах и удалять как можно больше газов в процессе первичного осветления.

Крупные пузыри могут образовываться из сульфатсодержащей шихты вследствие восстановления сульфатного остатка. Это восстановление может быть вызвано действием различного рода восстановителей:

- коптящего пламени в период (или зоне) студки или выработки;
- металлических или карбидных включений в огнеупорах;
- железа попавшего в стекломассу;
- закрашенного стекла, содержащего сульфиды или сульфоферриты железа.

Вторичные пузыри образуются также в результате взаимодействия стекломассы с огнеупорными материалами. При этом контактные слои стекломассы обогащаются Al_2O_3 , SiO_2 , и др., что вызывает смещение равновесия и выделение растворенных газов с образованием пузырей. Наличие углерода, отложившегося в порах огнеупора, также может быть причиной образования пузырей.

Размер пузырей может быть признаком их происхождения: мелкие пузыри образуются при повторном нагревании стекломассы, крупные возникают при повторном восстановлении, на границе с огнеупорами, при механическом внесении воздуха во время хальмовки (т.е. очищение поверхности стекломассы от загрязнения и зарухшего стекла) и т.п.

Поэтому, определяя причину и место возникновения пузырей, обращают внимание на их размер, затем на место их наибольшего образования и особенности пузырей (осадок, окраска, состав газов и др.). Появление свободных щелоков может явиться причиной образования на ленте стекла щелочных пузырей, поэтому состав шихты и режим варки должны обеспечивать содержание в стекломассе не более 0,4 % SO_3 .

Газы в пузырях оконного стекла:

- А) незавершенное осветление (разложение остатков карбонатов и сульфатов) - CO_2 , SO_2 , O_2 ;
- Б) вторичные пузыри (разложение остатка сульфата натрия) - SO_2 , O_2 ;
- В) воздух (механически внесенный в стекломассу) N_2 и O_2 ;
- Г) поры огнеупора - N_2 , O_2 , CO , CO_2 ;
- Д) железо в стекломассе - CO , CO_2 , H_2S , H_2 ;
- Е) газовая среда подмашинной камеры (неосторожная вставка противосвильных мостов, поплавок, лодочек) - N_2 , O_2 , CO_2 , SO_2 .

Стекловидные включения отличаются от основного стекла своим химическим составом, химическими свойствами, в частности по показанию преломления, вязкости, поверхностному натяжению и плотности. Они называются *свилями* или *шлирами*, имеют вид нитей, прямых или изогнутых, одиночных или располагающихся пучками. Стекловидные включения нарушают однородность стекломассы, ухудшают свойства ее и готовых изделий: снижают механическую прочность, термическую стойкость и оптическую однородность.

Основными причинами появления стекловидных включений в стекле являются: 1) недостаточная гомогенизация стекломассы и 2) попадание в стекломассу инородных веществ из окружающей среды.

Свили бывают поверхностными и внутренними, заключёнными в массу стекла.

Причины образования свилей:

- крупнозернистые сырьевые материалы;
- неправильный химический состав и недостаточное смешение шихты;
- использование боя стекла другого состава;
- недостаток тепла и низкая температура в зоне варки;
- прохождение неоднородной стекломассы за пределы зоны температурного максимума;
- вовлечение застойной стекломассы из глубины бассейна и т. д.



свиль



шлир

Свиль из шихты. Это свиль, образовавшаяся в результате неоднородности шихты, её расслаивания или ликвации (образование двух жидкостей), которые не удалось устранить в процессе варки и осветления (т.е. растворить в окружающем стекле). Устранить это достигается подбором оптимального и постоянного зернового состава сырьевых компонентов (особенно песка), тщательным смешиванием и избегание расслаивания шихты. Важно постоянство зернового состава. Если частицы песка неодинаковы, то время их растворения в расплаве различно. Мелкие зерна растворяются быстрее, крупные будут долго находится в расплаве в виде включений, а могут так и остаться в виде непроварившихся частиц или же, постепенно растворяясь, образовывать высококремнеземистые свили.

Часто причиной такой свили, может быть, применение стеклобоя, имеющего другой состав, чем подлежащее варке стекло.

Свиль, вызванная слоистостью стекломассы. Такая свиль получается, когда на поверхности стекломассы под влиянием улетучивания шихты или неудачно подобранной атмосферы печи образовался слой стекломассы другого состава (ликвация).

Свиль, вызванная формованием. Образуется либо при ручной наборке, когда поверхность стекломассы у венчика недостаточно очищена перед началом работы, либо при машинном формовании. У вакуумных машин свиль вызывается иногда неправильной установкой места наборки стекломассы, в результате чего происходит наборка уже охлажденной стекломассы. В таком случае иногда наблюдается появление и термической свили. Свиль образуется также при неправильной регулировке вращающейся трубки и плунжера в питателе.

Свиль из огнеупорных материалов. Это весьма распространенная свиль, так как свиль, образовавшаяся в результате коррозии высокоглиноземистых огнеупорных масс, характеризуется устойчивостью в стекломассе вследствие более высокого поверхностного натяжения огнеупора. Свиль может образовываться из шамота, литых огнеупорных масс (Корхарт, Корхарт-ЦАК, Монофракс и т.д. – название фирмы), а также и из кислых масс — динас. Динасовая свиль обычно легче резорбируется (растворяется) стеклом и, таким образом, не бывает причиной производственных пороков, по крайней мере, не в таком масштабе, как свиль из высокоглиноземистых материалов. Стекломасса разъедает огнеупоры, из них выплавляется стекловидная часть; всё это и образует инородные вязкие расплавы; пыль и пары щелочных компонентов реагирует с материалами верхнего строения печи, давая натёки и капли. Капли с верхнего строения печи образуют в стекломассе округленные стекловидные включения, так называемые шпиры, обычно окрашенные соединениями железа.

Для предотвращения этого порока используют – применение высококачественных огнеупоров, уменьшение пыления шихты, строгое соблюдение технологического режима. Попадание инородных веществ в стекломассу из окружающей среды особенно опасно в зоне студки, когда уже нельзя повысить температуру и усилить гомогенизацию стекломассы.



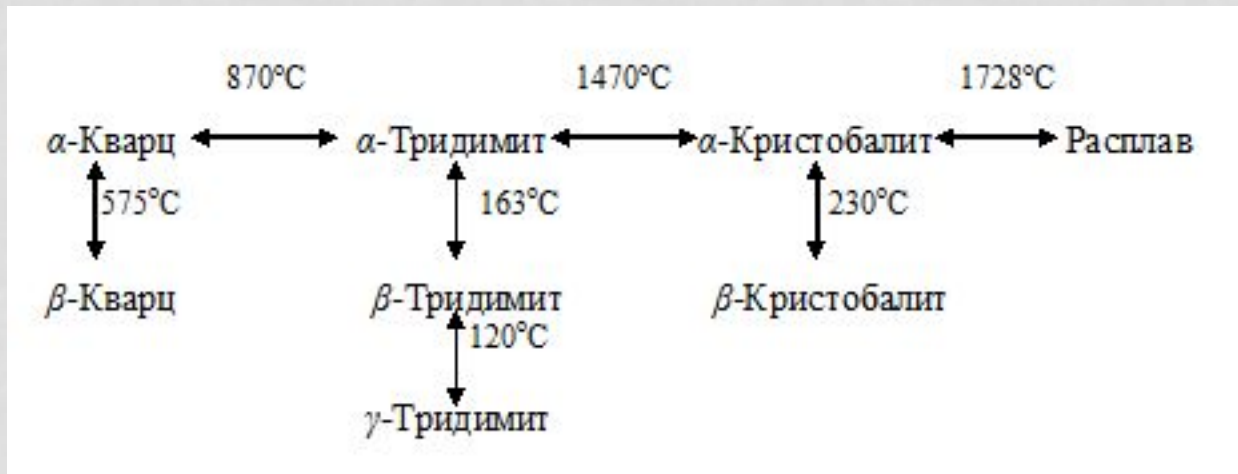
Кристаллические включения представляют собой кристаллы различных соединений, разнообразных форм и размеров, вкрапленные в стекло, нарушающие его однородность. Это самый опасный порок стекломассы, резко снижающий оптическую однородность, механическую прочность и термическую стойкость, т.к. создает дополнительные внутренние напряжения в стекле. В случае, когда кристалл под действием высокой температуры расплавляется, но не растворяется в окружающем расплаве, образуя «узелок» – стекловидная капля в стекле, дающая начало свилю. Кристаллические включения классифицируются на *шихтные камни* («непровар»); продукты разрушения огнеупоров стекломассой; *сводовые камни*; *продукты растекловывания*, возникающие в результате кристаллизации самого расплава.

Шихтные включения - это остатки неполностью проварившихся материалов шихты. Они как правило, состоят из кремнезема и имеют обычно белый цвет и сферическую форму.

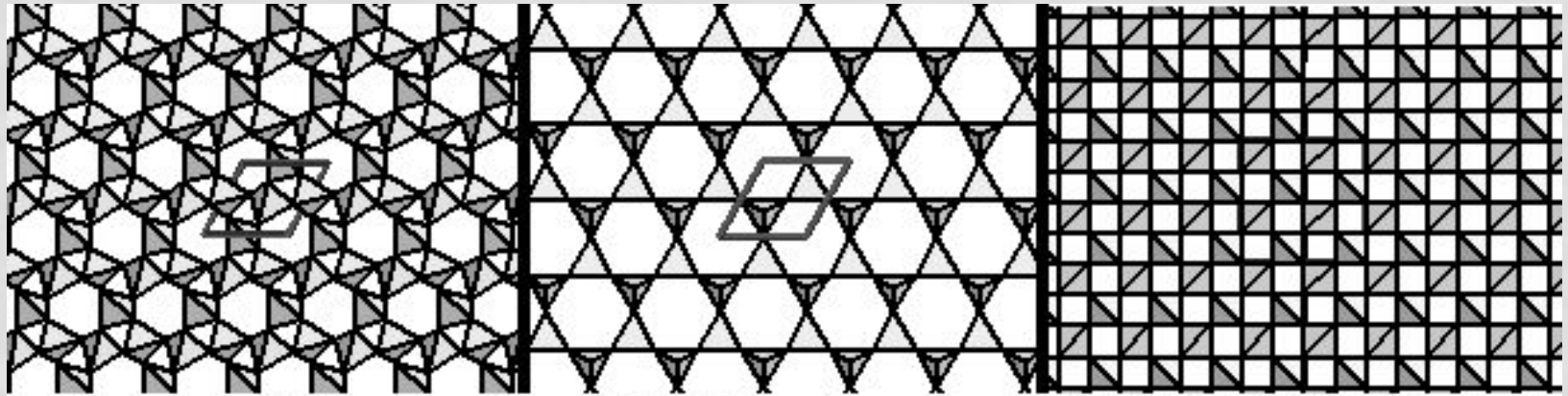
Они появляются вследствие следующих причин:

- сырьевые материалы недостаточно измельчены и просеяны через крупные сита;
- песок содержит примеси тяжёлых металлов;
- в шихте в результате неправильного отвешивания или плохого перемешивания не хватает плавней;
- шихта расслоилась во время перевозки к печи или при загрузке вследствие того, что она была недостаточно увлажнена или сыпалась с большой высоты;
- в печи поддерживался неправильный тепловой режим (недостаток тепла и низкая температура в зоне варки) или практиковались очень высокие съёмы стекломассы;
- при варке образовалась кремнезёмистая пена (кристобалит).

Шихтный кристобалит состоит из скоплений кремнезёмистых зёрен, сильно пронизанных пузырьками, а часто и прослойками стекла желтоватого цвета. Наиболее часты в камнях непровара зерна кварца, появляющиеся при использовании крупнозернистого песка. Кварцевые зерна покрываются сетью трещин, по которым развивается кристобалит и тонкий слой тридимита. Дальнейшее превращение приводит к развитию чешуйчатого кристобалита и утолщению слоя зерен тридимита. В присутствии щелочей кристобалит постепенно замещается лейстовидным тридимитом с образованием копьевидных срастаний. В зонах стекла, обогащенного кремнеземом, выделяется дендритный (характерная форма кристаллизации из расплава) кристобалит.



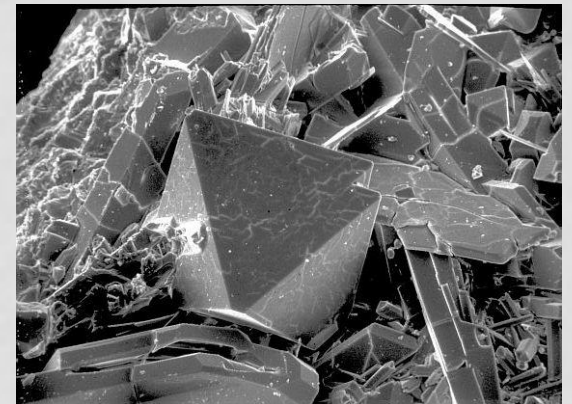
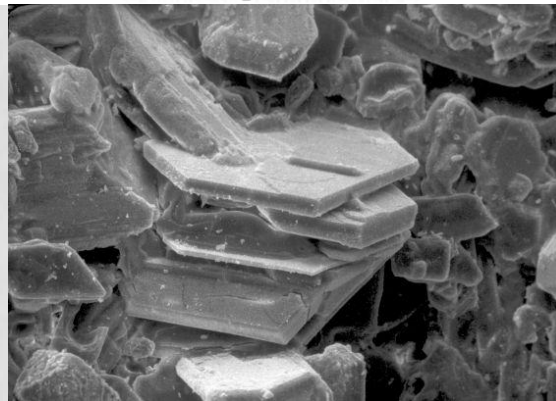
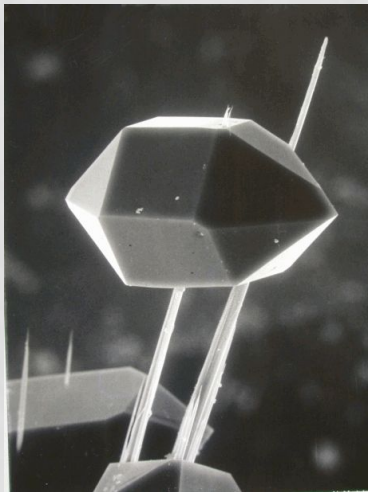
В присутствии одновалентных ионов образуется тридимит, а двухвалентных - кристобалит. Тридимит может кристаллизоваться непосредственно из расплава, но чаще он появляется в результате перекристаллизации кристобалита.



quartz

tridymite

cristobalite



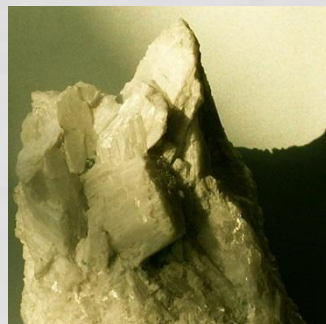
Продукты кристаллизации или «камни кристаллизации» возникают в результате кристаллизации стекломассы. Они имеют разный размер, но геометрически правильную форму. Эти камни могут быть разобщенными или образовывать скопления. Местом образования кристаллов служит граница раздела фаз.

В промышленных стеклах также чаще всего выделяются: волластонит, псевдоволластонит, девитрит, диопсид. Такие кристаллы выделяются в случае длительной выдержки стекломассы при подходящей температуре, наличия примесей, газов, неоднородностей, нарушения составов и др.

Девитрит $[(Na_2Ca_3Si_6O_{16}) - Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2]$ не известен как порообразующий минерал и встречается только как продукт девитрификации (расстекловывания) стекла. Он образуется ниже температуры 1060 С по реакции волластонита с расплавом.



волластонит



Диморфен с псевдоволластонитом

Сводовые камни возникают в стекле при разрушении динасового свода, попадании в стекломассу его обломков и их оплавлении. Они содержат крупные хорошо образованные кристаллы тридимита и кристобаллита. Кроме обломков, в стекломассу могут падать капли относительно низкотемпературных щелочных расплавов, образующихся из-за сильного пыления шихты и взаимодействия вследствие этого щелочей с динасом (иногда с шамотом). При этом формируются натеки и сталактиты, сложенные тридимитом, кристобалитом и кремнеземистым стеклом. Попадание капель таких расплавов влияет на однородность стекла в основном в относительно низкотемпературной выработочной части печи, при этом образуются линзовидные участки, вытянутые по направлению течения и переходящие в тонкие нити. Они носят название кремнеземистых свилей. В этих участках в дальнейшем кристаллизуются кристобалит, реже тридимит.

Камни от огнеупоров образуются из-за дефектов материалов, применяемых для кладки печи: неплотной структуры с большим количеством зёрен, трещин и раковин и т.п. Другие причины их появления связаны с недостатками пуска печи: резкими колебаниями температуры, интенсивным испарением и распылением щелочей, высоким давлением газов в печном пространстве, длинным коптящим или чрезмерно коротким пламенем, колебаниями уровня стекломассы и т.д.

Камни от огнеупоров могут быть: высокоглинозёмистые, шамотные и диасовые. Средства борьбы с камнями от огнеупоров является снижение уровня стекломассы, охлаждение разрушающихся участков кладки путём установки водяных холодильников и интенсивного обдувания снаружи, в крайнем случае, общее снижение температуры в печи.

Камни кристаллизации могут появляться в результате длительного пребывания стекломассы при температурах, наиболее благоприятных для образования и роста кристаллов, неправильного химического состава стёкол, наличие в стекле химически неоднородных участков, газовых пузырьков, грязи и пыли.

Для уменьшения опасности кристаллизации составы промышленных стёкол подбирают таким образом, чтобы температура их выработки была выше интервала кристаллизации на 25-30°C, а также сокращают время пребывания стекломассы при опасных температурах, уничтожить появившейся кристаллы можно хорошим прогревом.

Сульфатные (щелочные) включения представляют собой затвердевшие капли сульфата Na. Источники их появления:

– щелочные капли, образовавшейся в стекломассе в зоне варки из-за низкой температуры и недостаточного восстановления Na_2SO_4 .

– щёлочи, образовавшейся в зоне выработки вследствие взаимодействия щелочей в поверхностном слое расплава с сернистым газом и кислородом атмосферы печи.

Щелочные включения ликвидируют повышением температуры и создания более восстановительных условий в зоне варки. Для этого увеличивают содержание углерода в шихте и уменьшают количество воздуха, подаваемого в печь.

Причина появления чёрных точек - загрязнение сырья хромистыми рудами или огнеупорами при железнодорожных перевозках. При их появлении нужно срочно проверить сырьё и изъять загрязнённое сырьё из производства. Бой стекла с чёрными включениями нужно выбрасывать, а не загружать обратно в печь.

Состав некоторых огнеупоров

Огнеупоры	Содержание в %								П. п. п.
	SiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	
Шамотный огнеупор из дружковской глины	56,9	—	1,4	36,5	0,8	0,8	0,5	3,1	—
Каолиновый брус	53,4	—	0,8	42,9	0,7	0,5	0,2	1,5	—
Полукислый огнеупор	71,2	—	0,5	25,8	0,4	0,4	0,5	1,2	—
Динас	95	—	1,1	0,5	0,3	2,3	0,1	0,4	0,3
Силлиманитовый брус	27,1	—	1	60	0,7	0,4	0,1	0,7	—
Плавленый муллитовый огнеупор ¹	23,2	—	2,6	70,2	1,3	1,2	0,6	0,9	—
Бакор 20	14,4	20,2	0,4	62,9	0,5	0,5	0,3	0,8	—
Корхарт ЗАК ²	12,8	33,5	0,7	50,7	0,5	0,4	0,2	1,2	—
Корвишит	<0,5	—	<0,5	99	—	—	—	—	—

¹ Плавленый циркономуллитовый огнеупор содержит 4—7% ZrO₂.

² Близкий к этому состав имеют огнеупор бакор 33 и монофракс С.

Дефекты поверхности стекла

Апельсиновая корка - стекло с неровной поверхностью, напоминающей поверхность апельсина.

Выпуклость - недостаточная плоскостность тянутого или прокатного стекла.

Зубчатая складка - порок поверхности прокатного стекла вследствие неисправности зубчатой передачи привода формующих валов.

Изгиб - отклонение от прямой по длине стеклянной трубы.

Масляное пятно - пестрая круговая отметка, вызванная карбонизацией масла на формующем оборудовании колб электроламп или электронных ламп.

Морщины - морщинистая поверхность стеклоизделия.

Открытый пузырь - мошка около поверхности стекла, вскрытая во время шлифовки и полировки и обычно заполненная полировальным крокусом.

Отпечаток вала - порок поверхности листового стекла вследствие контакта с валками в шахте машины вертикального вытягивания.

Раковина - 1) Маленькая чешуйка стекла, отколотая от края при ударе чем-либо острым; 2) Выемка, оставшаяся в теле стекла после удаления чешуйки.

Сахар - мелкие кристаллические кусочки, образующиеся на поверхности свинцового хрусталя при неправильной кислотной полировке.

След от удара - локализованные поверхностные трещины, вызванные ударом.

Следы от валов - отметка, оставшаяся на поверхности прокатного стекла в том месте, где лента временно прилипла к формующим валам.

Тусклость - 1) Пленка на поверхности, вызванная погодным воздействием. 2) Пленка сульфитов и сульфатов на поверхности, образующаяся во время процесса отжига.

Царапина от полировки - тонкая вытянутая отметина с гладкими границами на полированном стекле

Царапины на стенках - маленькие царапины или натирывания на поверхности стеклоизделия.

Цепочка - отметка в виде цепочки, образующаяся при производстве полированного стекла.

Щербление края - повреждение, вызванное откалыванием маленького фрагмента от участка ровной поверхности

г) Дефекты, специфичные для стеклоизделий

Посечка - поверхностная трещина в стеклоизделии.

Посечки - тонкие поверхностные трещины, подобные посечке.

Трещинки - поверхностная трещина на стеклоизделии, подобная посечке.



д) Прочие дефекты

Вдавленные осколки - дефект в листовом стекле, вызванный попаданием на его поверхность осколков стеклобоя в месте вытягивания.

Вмятина от зажимов - небольшое отклонение краев закаленного изделия из стекла от нормальной линии вблизи следов от зажимов.

Волна - 1) неравномерное распределение стекла при вытягивании плоского листового стекла; 2) оптический эффект, вызванный неравномерным распределением или свиллями.

Грубый рез - грубый край реза листа плоского стекла.

Искажение - оптический эффект вследствие изменения толщины листа стекла.

Подрезка - отсутствие перпендикулярности между отрезанным краем и поверхностью листа стекла.

Посечка - небольшая трещина, нормальная к поверхности стекла.

Посечка от зажимов - посечки, связанные со следами от зажимов.

Следы от зажимов - небольшие углубления, обычно круглые, друг напротив друга на обеих поверхностях около края изделия из закаленного стекла, оставленные захватами, на которых оно было подвешено для нагревания.

Стиральная доска - полосы или волны, обычно горизонтальные, на поверхности стеклоизделий.

Трещина - глубокая трещина, полностью пронизывающая кусок стекла.

Шип - маленький выступ в углу листа плоского стекла вследствие неправильной резки.