

# MINERĀLO IZEJVIELU PIELIETOŠANAS UN STIKLA ŠĶIEDRAS DEFEKTU IZPĒTE

JANĪNA SĒTIŅA<sup>1\*</sup>, GUNDARS MEŽINSKIS<sup>2</sup>, VASILIJS AKIŠINS<sup>3</sup>,  
LAILA PĒTERSONE<sup>4</sup>, INNA JUHŅEVIČA<sup>5</sup>, LĪGA GRASE<sup>6</sup>

<sup>1,2,5,6</sup>Rīgas Tehniskā universitāte, Silikātu materiālu institūts, Latvija,

<sup>3,4</sup>AS Valmieras stikla šķiedra, Latvija

**Kopsavilkums.** Pētītas iespējas izmantot jaunas izejvielas stikla šķiedras ražošanā, īpašu uzmanību pievēršot Latvijas minerālām izejvielām – devona (Bāles atradne) un juras perioda (Skudras atradne un Pīlādžu atradne) kvarca smiltīm. Apstrādājot ūdenī Skudras atradnes kvarca smiltis, krāsojošo oksīdu daudzums samazināts līdz 0,066 %. Iegūto stiklu īpašību pārbaude parādīja attīrīto Skudru atradnes kvarca smilšu izmantošanas perspektīvu E-tipa stikla šķiedras ražošanā. Veikta arī citu šihtas izejvielu izpēte: kolemanīta, kianīta, kaļķakmens.

Pielietojot augstas izšķiršanas spējas skenējošo elektronu mikroskopu, diagnosticēti stikla šķiedras defektu rašanās iemesli un izziņāta to novēršanas iespēja.

**Atslēgas vārdi** – stikls, stikla šķiedra, šihtas izejmateriāli, smiltis bagātināšana, stikla defekti.

## I. Ievads

Stikls ir viens no cilvēcei sen pazīstamiem materiāliem. Tā nozīme cilvēka ikdienā gadu gaitā ir tikai pieaugusi. Lai apmierinātu pieaugošās prasības un vēlmes pēc stikla materiāliem ar dažādām īpašībām un pielietojuma iespējām, nemitīgi ir jāmeklē stikla kvalitātes uzlabošanas iespējas.

Stiklam kā materiālam piemīt ļoti dažādas īpašības, un šī dažādība var tikt panākta, veidojot stikla kausējumus ar atšķirīgu ķīmisko sastāvu vai arī izmantojot stikla ķīmisko apstrādi. Ar ķīmiskās

\* Korespondējošais autors.

E-pasts: [janina.setina@rtu.lv](mailto:janina.setina@rtu.lv)

apstrādes palīdzību var tikt mainīts jau sakausēta stikla produkta ķīmiskais sastāvs un līdz ar to arī īpašības.

Šodien Latvijā sekmīgi strādā viens stiklu ražojošs uzņēmums – AS *Valmieras stikla šķiedra* ar vairāk kā 50 gadu darbības pieredzi stikla šķiedras un tās izstrādājumu ražošanā. Visu šo laiku notiek sekmīga sadarbība ar Rīgas tehniskās universitātes (RTU) Silikātu materiālu institūtu (SMI) – jauno speciālistu sagatavošanā, uzņēmuma dažādu tehnoloģisko problēmu risināšanā.

Latvijā stikla šķiedru sāka ražot no 1963. gada valsts uzņēmums *Valmieras stikla šķiedras rūpnīca*. Uz tā bāzes 1996. gadā dibināta AS *Valmieras stikla šķiedra (VŠŠ)*. VŠŠ šobrīd nodarbojas ar E-tipa (alumosilikāta) stikla šķiedru ražošanu, kas sākumā bija paredzēta elektroizolācijai, un ar augsta SiO<sub>2</sub> satura stikla šķiedras ražošanu [1]–[3].

Visvairāk pasaulē tiek ražota E-tipa stikla šķiedra – aptuveni 800 000 tonnas gadā (2010. g. dati). Tā ir pirmā rūpnieciski ražotā stikla šķiedra kopš 1938. g. Vēlāk parādījās arī citu sastāvu un īpašību stikla šķiedras, piemēram, 1968. g. sāka ražot augstas stiprības S-tipa stikla šķiedru, 1980. g. – ECR stikla šķiedru bez bora, 1981. g. – sārma alumosilikāta šķiedru augsta SiO<sub>2</sub> satura stikla šķiedras iegūšanai, 1997. g. sāka ražot uzlabotā E-tipa šķiedru – *Advantex* un 2009. g. E-tipa jaunākā izmainītā sastāva L-tipa šķiedru (*low-loss glass*, angļu valodā) [4]–[6].

Stikla šķiedras ražotāji ir ieinteresēti samazināt produkta pašizmaksu un uzlabot produkcijas kvalitātes rādītājus. To var panākt, projektējot jaunas un uzlabojot esošās ražošanas tehnoloģiskās līnijas.

Stikla šihtas izejmateriāli parasti ir minerālās izejvielas vai ķīmiskā līnijas. Stikla šihtas galvenās sastāvdaļas ir SiO<sub>2</sub> saturošas kvarca smiltis, kā arī soda, kaļķakmens, kaolīns, borskābe vai kolemanīts u. c. Ražojot stikla šķiedru ar vienstadijas metodi, arvien lielāka nozīme ir izejvielu ķīmiskā sastāva viendabīgumam, tīrības pakāpei un dispersitātei. No šiem faktoriem ir atkarīga kausējuma viskozitāte, kausējuma virsmas spraigums, kristalizācijas spēja un stikla šķiedras izstrādājumu kvalitāte kopumā. Galveno šihtas izejmateriālu raksturojošie parametri parādīti I. tabulā.

I. tabula

Stikla šķiedras izejvielu raksturojošie parametri

Izejmateriāls	Ķīmiskais sastāvs	Daļiņu izmērs, mm	Relatīvais mitrums, %
Kvarca smiltis	SiO <sub>2</sub> > 99,2 %	0,002 – 0,200	< 0,3
	Nevēlamas komponentes: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,05	
Kaļķakmens	CaO + MgO > 54,7 %	0,002 – 0,250	< 0,15
Kaolīns	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 35 %	0,002 – 0,045	< 0,4

Baltijas reģionā, neskatoties uz attīrītu smilšu nepieciešamību un pieprasījumu, pašreiz ir tikai divas bagātināšanas rūpnīcas. Viena no tām atrodas Lietuvā pie Anikšču atradnes (60 km uz dienvidaustrumiem no Paņevežas). Šajā rūpnīcā ir moderna flotācijas iekārta, kurā neizmanto ķīmiskās vielas, tajā izmanto arī elektromagnētisko separāciju, žāvēšanu, sijāšanu un malšanu. Šī atradne ir galvenais smilšu piegādātājs Baltijas valstu stikla ražotājiem, tai skaitā arī AS *Valmieras stikla šķiedra* rūpnīcai. Otra bagātināšanas rūpnīca ir Igaunijā pie Tabinas atradnes (90 km no Valgas). Šajā rūpnīcā izmanto flotāciju, žāvēšanu un sijāšanu.

Latvijas kvarca smilšu izmantošana tautsaimniecībā ir atkarīga no ražošanas nozares, kas tās izmanto, kā arī no atradnes, respektīvi, no kvarca smilšu tīrības, ķīmiskā un granulometriskā sastāva un, kā rāda prakse, no smilšu graudiņu formas [7].

Baltijas reģiona atradņu kvarca smilšu izmantošanai stikla ražošanā ir nepieciešama to kompleksa bagātināšana, jo visam reģionam ir raksturīgs augsts krāsojošo oksīdu piemaisījums. Neattīrītās smiltis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  saturs ir virs 0,08 %, bet  $\text{Al}_2\text{O}_3$  saturs (tas parasti norāda uz mālu piemaisījumiem) ir 1,5–3 %. Šie rādītāji ir arī ļoti svārstīgi, un tas nav pieņemams stikla rūpniecībā [8]–[10]. Smiltīm, kuras izmanto stikla un keramikas rūpniecībā, ir augstas prasības gan attiecībā uz granulometrisko, gan uz ķīmisko sastāvu, tādēļ pielieto dažādas izejmateriālu attīrīšanas un bagātināšanas metodes [10].

Dabā sastopamais un sintētiskais kvarcs satur divu veidu piemaisījumus: struktūras piemaisījumus un piemaisījumus, kas ir ieslēgumi cietā vai gāzes-šķidrā fāzē. Struktūras piemaisījumi var izomorfi aizvietot silīciju kvarca kristāliskajā režģī, kas izraisa kvarca kristāliskā režģa parametru izmaiņas. Kā aizvietošanās piemaisījumi kvarca kristāliskajā režģī var būt nelieli Ti un Ge daudzumi. Kvarcam veidojoties no hidrotermāliem šķīdumiem, kvarca kristālā var būt piemaisījumu ieslēgumi dažu mikronu lielumā. Parasti tie ir laukšpati un vizlas. Analogiski kristāliskie savienojumi ir konstatēti arī kvarca smilšu smalkajā frakcijā [8]–[10].

Izvērtējot smilšu atradņu veidošanās ģeoloģiskos apstākļus, to minerālo un ķīmisko sastāvu, var noteikt smilšu galvenās pielietošanas nozares: būvniecība, stikla ražošana, metalurģija utt. [8], [9]. Stikla ražošanas rūpniecība izvērta augstas prasības ķīmiskā sastāva, piemaisījumu klātbūtnes un granulometrijas ziņā. Stikla ražotnēs galvenokārt var pielietot tikai kvarca smiltis, kurās dzelzs un alumīnija jonu koncentrācija nepārsniedz attiecīgi un 0,04–0,08 % [5]. VSŠ šodien izmanto Anikščai atradnes maltās smiltis ar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  saturu 0,05–0,06 %. Vēl augstākas prasības tīrības ziņā tiek izvērzītas smiltīm, kuras izmanto saules enerģijas ierīču ražošanai; tajās  $\text{SiO}_2$  saturam jābūt > 99,9999 % [3], [4].

Mūsdienu ekonomiskie apstākļi un konkurences paaugstināšanās tirgū prasa intensificēt stikla kausēšanu, pielietojot vairākus

paņēmienu (skābekļa pielietošana kurināmā sadedzināšanai, burbuļošanas vai maisīšanas izmantošana, jaunu augstas kvalitātes izejvielu un modernu, dārgu ugunsturīgu materiālu izmantošana, papildus elektriskās apsildes pielietošana u. c.) [4].

Viens no efektīvākiem stikla kausēšanas intensificēšanas paņēmieniem ir šihtas izgatavošanai pielietot augsti dispersas izejvielas (pirmkārt, smiltis kā grūti kūstoša izejviela). Pēdējos divdesmit gados stikla kausēšanai aizvien plašāk pielieto sijātās vai maltās smiltis, jo tās kopā ar citiem tehnoloģiskiem paņēmieniem atļauj stipri palielināt stikla masas nosmēlumu, attiecīgi samazinot arī pašizmaksu. Stikla masas nosmēlums pudeļu un lokšņu stiklam, izmantojot sijātās smiltis, palielinās līdz  $2500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$  diennaktī, stikla šķiedras ražošanas gadījumā – līdz  $1800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$  diennaktī. Līdz ar to parādās ne tikai ekonomiskais, bet arī ekoloģiskais efekts, jo vienas produkcijas vienības ražošanai nepieciešams iztērēt mazāk enerģijas un samazinās arī dūmgāžu emisijas daudzums. Industriāli attīstītās valstīs vairāk kā 40 % stikla kausēšanas krāsnīs pielieto smalkās sijātās smiltis jeb īpaši (*super*) smalkas smiltis (*AVIC Sanxin Co.*, Ķīna).

Pašreiz Latvijā bagātinātās smalkās maltās smiltis izmanto *AS Valmieras stikla šķiedra* vienstadijas ražotnē.

*AS Valmieras stikla šķiedra* specializējas divu veida stikla šķiedru ražošanā – E-tipa stikls un augsta  $\text{SiO}_2$  satura stikls. Katrs no šiem stikla veidiem prasa atšķirīgas izejvielas un kausēšanas tehnoloģiskos parametrus.

Tā kā ražošanas uzņēmumā ir ierobežotas stikla struktūras un īpašību izpētes iespējas, notiek veiksmīga sadarbība stikla šķiedras defektu pētīšanā un tehnoloģisko nebūšanu novēršanā, izmantojot Silikātu materiālu institūta iekārtas: diferenciāli termisko analīzi (DTA), dilatometriju, rentgendifrakcijas metodi, skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM), Furjē infrasarkanā spektroskopiju (FTIR).

## II. Metodes

Latvijas kvarca smilšu izpētei izmantotas vairāku atradņu smiltis: juras perioda Skudras un Pīlādžu atradnes, devona perioda Bāles atradnes. Smilšu smalcināšanai izmantotas planetārās dzirnavas. Malšana notika sausā vidē vai ūdenī, 1 h, 2 h vai 4 h ilgi. Smilšu granulometriskais sastāvs noteikts, izmantojot lāzera granulometriju iekārtu *CILAS 930 Naβ*, kuras mērīšanas diapazons ir 0,20–500  $\mu\text{m}$ .

Izejvielām un stiklam veikta diferenciāli termiskā analīze (DTA) karsēšanas un dzesēšanas režīmā, temperatūras celšanas ātrums  $10 \text{ }^\circ\text{min}^{-1}$ . Pielietotā DTA iekārta bija *SETERAM SETSYS Evolution-1750*.

Rentgenogrāfisko fāžu analīzi veica ar *Rigaku X-Ray Ultima+* rentgen-difraktometrijas iekārtas palīdzību, izmantojot filtrētu vara katoda starojumu  $K_{\alpha}$ . Pētāmās vielas identificēšanai un kvalitatīvai analīzei izmantoja elektro-nisko ICDD datu bāzi *PDF-4+ 2016* un *PDF-4/Organics 2016*.

Stikla šihtas sastāvā tika iekļautas šādas izejvielas: dažādu atradņu kvarca smiltis (pirms un pēc attīrīšanas), dolomīts, kaļķakmens, borskābe,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KNO_3$ .

Stikls tika kausēts elektriskā krāsnī, temperatūras celšanas ātrums bija  $7-8\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , un kausēšanas maksimālā temperatūra bija  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Stikla lineārā termiskās izplešanās koeficienta (LTIK) un mīkstpāšanas temperatūras ( $T_g$ ) noteikšanai tika izmantota iekārta *Linseis L76 PlatinSeries*, temperatūras celšanas ātrums bija  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Izejvielu un stikla ķīmiskā analīze tika veikta, izmantojot rentgenfluorescences iekārtu *S8 TIGER*. Stikla šķiedra tika novērtēta vizuāli, kā arī izmantojot optisko mikroskopu *Stereo Leica M 420*.

SEM analīze tika veikta ar augstas izšķirtspējas skenējošo elektronu mikroskopu *Nova NanoSEM 650 (FEI, Nīderlande)* bez C vai metāla kārtiņas uzputināšanas un ar SEM *QUANTA Series 200* ar mikroanalīzes iekārtu (EDAX).

Elementu mikroanalīzei tika izmantota rentgenstaru enerģijas dispersijas spektroskopijas iekārta *TEAM™ Integrated EDS with Apollo X SDD*.

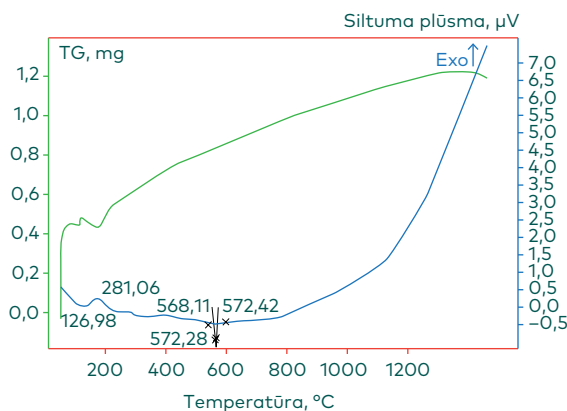
Spektroskopiskā izpēte frekvenču diapazonā  $400-1600\text{ cm}^{-1}$  tika veikta, izmantojot FTIR spektrometru (*Shimadzu*). Paraugu sagatavošanai tika izmantota kālija bromīda tehnoloģija,  $0,10\text{ g}$  pētāmā stikla parauga tika sajaukts ar  $1,00\text{ g}$   $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  izkarsēta KBr un sapresēts.

### III. Eksperimentālā daļa un diskusija

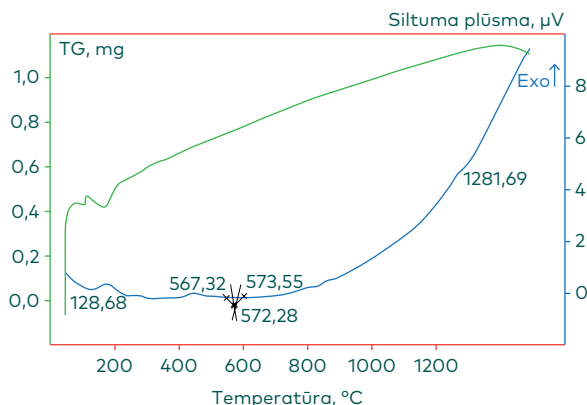
#### A. Stikla šihtas izejvielu pētījumi

Juras un devona perioda atradņu kvarca smilšu ķīmiskā analīze parādīja, ka šo atradņu smiltis raksturo augsts  $SiO_2$  saturs. Smilšu granulometriskā izpēte parādīja, ka smiltis ir vidējas un smalkas frakcijas un tām raksturīgs neliels smalkās frakcijas daudzums ( $< 0,25\%$ ). Devona perioda smilšu rupjā frakcija ( $> 1\text{ mm}$ ) bija  $0,85\%$  [4].

Lai noskaidrotu smilšu mineraloģisko sastāvu un iespējamo piemaisījumu veidu, uzņemtas difraktogrammas pirms un pēc apstrādes ūdenī  $2-6\text{ h}$  planetārajās dzirnavās. Konstatēts, ka vienīgā kristāliskā fāze visos gadījumos gan pirms, gan pēc apstrādes ir kvarcs, citi kristāliskie piemaisījumi rentgenogrāfiski nav konstatēti.



**1. att.** Neapstrādātu Bāles atradnes smilšu DTA un TG karsēšanas līknes.



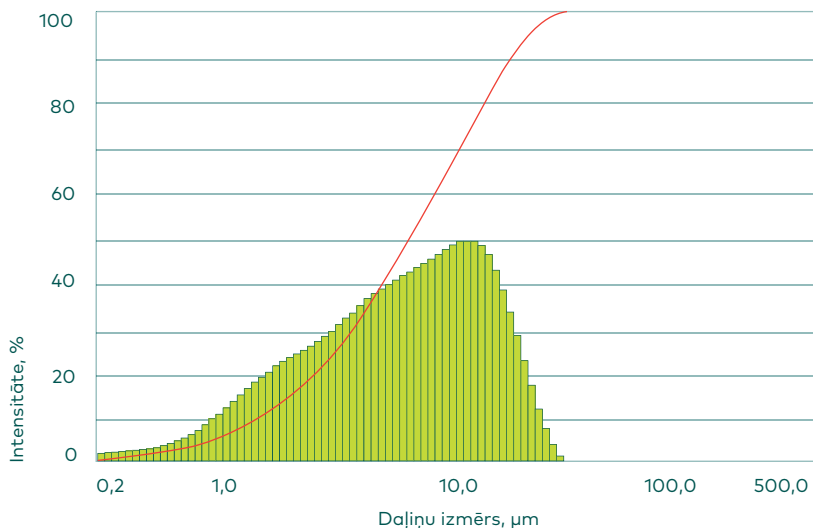
**2. att.** Bāles atradnes smilšu DTA un TG karsēšanas līknes pēc 2 h malšanas ūdenī.

Visiem smilšu paraugiem gan pirms, gan pēc apstrādes ūdenī DTA karsēšanas līknē aptuveni 573 °C temperatūrā ir endotermisks efekts, kas norāda uz kvarca polimorfo pārvērtību  $\alpha \leftrightarrow \beta$ .

Endotermiskie efekti zemākās temperatūrās ir saistīti ar virsmas ūdens molekulu zaudēšanu. Jāatzīmē, ka DTA līknes nefiksē būtisku piemaisījumu klātbūtni vai struktūras piemaisījumus, kas izraisītu ievērojamas polimorfo pārvērtību temperatūras novirzes, skat. 1. att. un 2. att.

Veicot smilts paraugu malšanu sausā un ūdens vidē, konstatēts, ka augsta dispersitāte 0,5–20 μm tiek sasniegta jau pēc 2 h apstrādes ūdenī. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzums samazinās līdz 0,066 %, kas atbilst prasībām nepārtrauktas stikla šķiedras, stikla profilīta, stiegtotā stikla, stikla bloku, dažādas bezkrāsainās stikla taras un dažādu lokšņu stikla veidu ražošanai.

Latvijas atradņu smilts analīze un bagātināšanas iespēju izpēte parādīja, ka juras perioda Skudras atradnes smiltis raksturo virsmas piemaisījumi, kurus viegli atdalīt, apvienojot vienlaicīgu smalcināšanu



3. att. Skudras atradnes 2 h ūdenī malto smilšu histogramma.

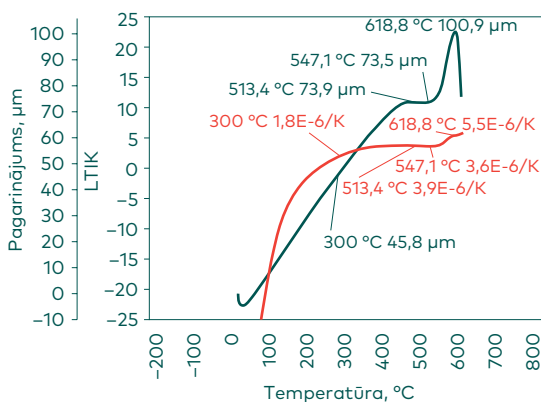
un attīrīšanu ūdenī. Sniegtas rekomendācijas iespējamai smilšu bagātināšanai, pielietojot slapjo malšanu ūdenī.

Attīrītās un smalcinātās smiltis izmantoja stikla paraugu kausēšanai, palielinot sārma oksīdu un bora oksīda daudzumu, bet saglabājot nemainīgu ievadītā  $\text{SiO}_2$  daudzumu. Kā references stikls izmantots sastāvs, kurā izmantotas Anikščai (Lietuva) atradnes bagātinātās, attīrītās smiltis.

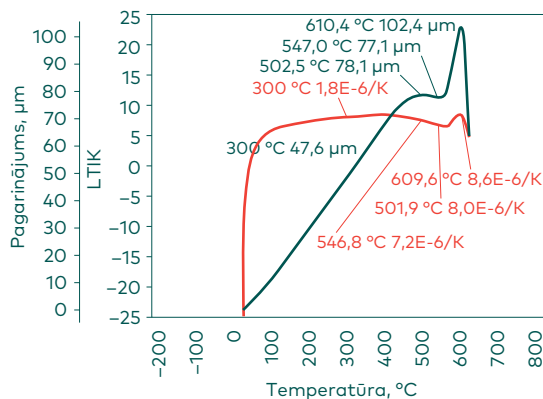
Stikla kausēšanas laikā, izmantojot attīrītās, dispersās kvarca smiltis, novērojām stikla masas homogenitātes atkarību no smilšu granulometrijas. Izmantojot smiltis bez papildus apstrādes, ieguvām nehomogēnus stiklus, kas saturēja daudz gaisa ieslēgumu.

Izmantojot smiltis pēc malšanas augstāk norādītos režīmos sausā un ūdens vidē, vizuāli novērtējot, ieguva homogēnus stiklus. Šiem stikliem noteica termiskās īpašības (mīkstpšanas temperatūru un lineāro termiskās izplešanās koeficientu), lai izvērtētu šo raksturlielumu atkarību no smilšu dispersitātes [8], [9]. Iegūtie rezultāti parādīja, ka mīkstpšanas temperatūra ( $T_g$ ) un lineārais termiskās izplešanās koeficients (LTIK jeb  $\alpha$ ) pazeminās līdz ar smilšu dispersitātes palielināšanos, skat. 4. att. un 5. att. un II. tabulu. Svarīgs priekšnoteikums, lai salīdzinātu  $\alpha$  un  $T_g$  ir vienāda stiklu termiskā apstrāde (atlaidināšana).  $\alpha$  līkne parāda, ka dotie paraugi ir ar vienādu termisko pagātni pēc kausēšanas bez papildus atlaidināšanas. Iekšējo spriegumu dēļ zem deformācijas temperatūras  $\alpha$  rādītāji sāk samazināties. Šī kontrakcijas parādība, kuru nosaka struktūras elementu kustīgums stiklā, parāda intervālu, kurā izzūd stikla trauslums.

Minerālo izejvielu  
pielietošanas un  
stikla šķiedras  
defektu izpēte



4. att. Stikla  $T_g$  un LTIK, kas izgatavots, izmantojot Skudras atradnes 2 h  $H_2O$  maltās smiltis.



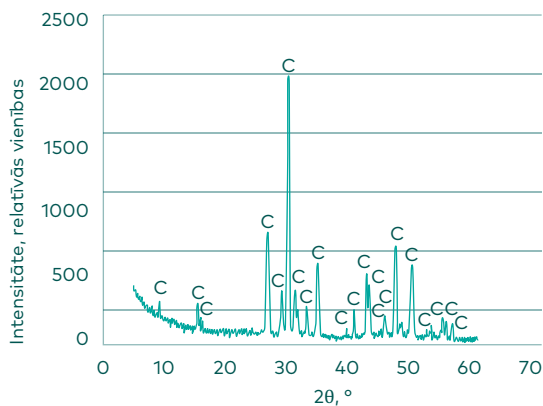
5. att. Stikla  $T_g$  un LTIK, kas izgatavots, izmantojot Anikšči atradnes bagātinātās maltās smiltis.

II. tabula

Stiklu mīkstapšanas temperatūra un lineārais termiskās izplešanās koeficients

Izmantotās smiltis	$T_g$ , °C	LTIK 300 °C, $K^{-1}$	LTIK $T_g$ , $K^{-1}$
Anikšči atradne	610,4	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$
Bāles atradnes smiltis, maltas 2 h	626,2	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$
Skudras atradnes smiltis, maltas 2 h	622,0	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$
Bāles atradnes smiltis, maltas 2 h ūdenī	618,8	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$
Skudras atradnes smiltis, maltas 2 h ūdenī	617,9	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$



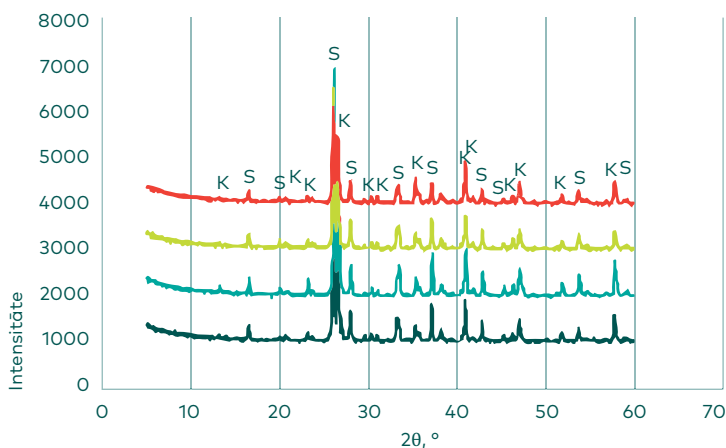


6. att. Kolemanīta rentgendifraktogramma.

Salīdzinot termiskās īpašības referenes stiklam, izmantojot Anikščai atradnes smiltis, un stikliem, kur izmantotas Bāles un Skudras atradņu dažādas dispersitātes smiltis, redzam, ka iegūtie raksturojošie lielumi ir ļoti tuvi.

Termisko īpašību analogija ar referenes stiklu, kurā izmantotas VSŠ šodien lietotās Anikščai atradnes smiltis, apliecina iespēju izmantot Latvijas kvarca smiltis stikla ražošanai, veicot ekonomiski izdevīgu, vidi saudzējošu attīrīšanu ar ūdeni.

Līdzvērtīgi svarīgā VSŠ ir arī pārējo stikla šihlas sagatavošanā pielietoto minerālo izejvielu, kuras pielieto stikla šķiedras vienstadijas ražošanā, ķīmiskā sastāva stabilitāte, to tīrība un dispersitāte. Konkurences apstākļos ne mazāk svarīgs ir arī ekonomiskais aspekts.



7. att. Difraktogramma kianīta paraugam pirms izkarsēšanas un pēc izkarsēšanas 400 °C, 1000 °C un 1350 °C.

Tika pētītas dažādas minerālās izejvielas, izvērtējot iespēju tās izmantot stikla ražošanā: boru saturošais minerāls kolemanīts un alumīniju saturošais minerāls kianīts, kaolīns no Anglijas, skat. 6. att. un 7. att. Konstatēts, ka boru saturošo minerālu raksturo viena kristāliskā fāze – kolemanīts, atsijās konstatēts arī  $\text{CaCO}_3$ . Minerālam kianītam noteiktas divas kristāliskās fāzes – kianīts un silimanīts. Ķīmiskā sastāva, fāžu sastāva, dispersitātes un atsiju analīze ļāva ieteikt jaunus augstas tīrības pakāpes minerālus izmantošanai stiklu ražošanā.

## B. Stikla šķiedras defektu pētījumi

Izmantojot augstāk minētās iekārtas, veikti defektu pētījumi E-tipa un augsta  $\text{SiO}_2$  satura stikla šķiedrai. E-tipa stikla šķiedrai pētīti stikla šķiedras diega notrūkuma iemesli, kā arī krāsns ugunsturīgo materiālu, izejvielu ķīmiskā sastāva dispersitātes un tehnoloģisko parametru ietekme uz šķiedras kvalitāti [11], [12].

Vizuāli un ar optisko mikroskopu novērtējot E-tipa stikla šķiedras diegu norāvuma vietās, konstatēts, ka atkarībā no defektu rakstura tos var iedalīt vairākās grupās:

1. šķiedras diega norāvuma vietā izveidojies stiklveida sabiezējums ar iekrāsojumu vai gaisa ieslēgumiem;
2. šķiedras norāvums noticis vietā, kur veidojies kristālisks ieslēgums baltā vai tumšā krāsā.

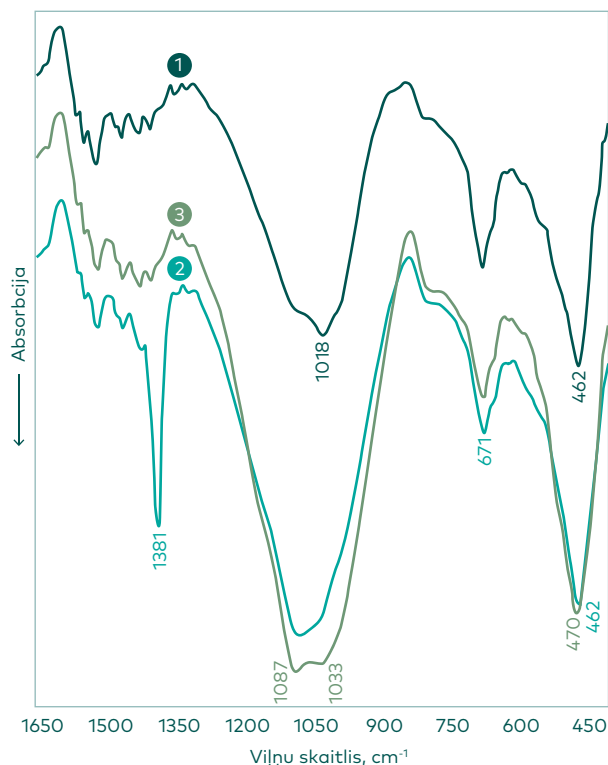
Optiskā un skenējošā elektronu mikroskopa uzņēmumos redzam, ka pirms šķiedras diega notrūkuma ir ievērojama sastāva heterogenitāte – stikls ir ar atšķirīgiem gaismas laušanas koeficienta mikrorajoniem, gaisa ieslēgumiem, 8. att. SEM attēlā dažāda atstaroto (*back scattering*, angļu valodā) elektronu intensitāte norāda uz apgabalu veidošanos ar lielāku ķīmiskā elementa Cr koncentrāciju.

Termiski apstrādājot paraugus ar tumšu stiklveida sabiezējumu notrūkuma vietā, rentgenogrāfiski un FTIR konstatēts kristālisks  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Paraugos ar kristāliskiem baltiem ieslēgumiem rentgenogrāfiski konstatēti kvarcs un kristobalīts, atsevišķās notrūkuma vietās konstatēts



8. att. Stikla šķiedra notrūkuma vietās.

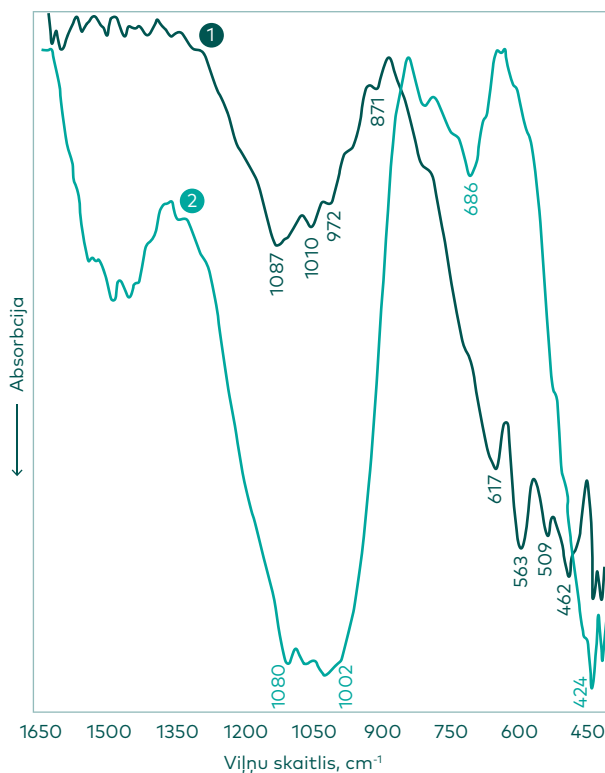


**9. att.** FTIR spektri stikla šķiedrai: 1- šķiedra bez defektiem; 2 - šķiedra norāvuma vietā; 3 - kristobalīta ieslēgumi stiklā.

badeleīts  $ZrO_2$  un cirkons  $ZrSiO_4$ . Stikla šķiedras pārrāvumu izsauc kristāliskie ieslēgumi, kas veidojušies no ugunsturīgiem materiāliem, kā arī gāzes ieslēgumi.

Stikla šķiedras FTIR spektri parādīja, ka gan bezdefektu vietās, gan pārrāvuma vietās ir silikātu stikliem raksturīgās absorbcijas joslas, 9. att. un 10. att. Absorbcijas josla diapazonā  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  ir raksturīga visiem silikātiem [16]. Sastāvam 1 (šķiedra bez defektiem) un sastāvam 2 (šķiedra norāvuma vietā) novērojama absorbcijas josla pie  $462\text{ cm}^{-1}$ , kura raksturo saišu deformācijas (Si-O-Si un O-Si-O) svārstības silīcija-skābekļa tetraedros [16], [17].

Izteikta josla pie  $1018\text{ cm}^{-1}$  sastāvam 1 liecina par Si-O svārstībām  $SiO_4$  tetraedrā. Sastāvā 2 josla Si-O saites svārstībām  $SiO_4$  tetraedrā pārvietojas uz  $1080\text{ cm}^{-1}$ , kas var liecināt par sastāva tieksmi kristalizēties. Sastāvā 3 plecs pie  $1087\text{ cm}^{-1}$  un  $1033\text{ cm}^{-1}$  liecina par sastāva kristālisku struktūru, un līdz ar to notiek joslas pie  $462\text{ cm}^{-1}$  (sastāvi 1 un 2) nobīde uz augstfrekvences rajonu pie  $470\text{ cm}^{-1}$ .



**10. att.** FTIR spektri stikla šķiedras norāvuma vietā: 1 – kristālisks ieslēgums šķiedrā; 2 – stikla šķiedras sabiezējums.

Visos sastāvos ir ļoti novērojama josla pie 671  $\text{cm}^{-1}$ , kura attiecināma B-O deformācijas svārstībām. Sastāvā 2 ir izteikta josla pie 1381  $\text{cm}^{-1}$ , kura liecina par B-O saites svārstībām  $[\text{BO}_4]$  tetraedros.

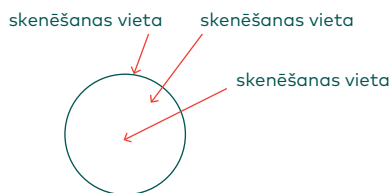
10. att. sastāviem 1 un 2 papildus novērojama absorbcijas josla pie 408  $\text{cm}^{-1}$ , kura raksturo Cr-O svārstības, un sastāvam 2 novērojams plecs pie 424  $\text{cm}^{-1}$ , kas norāda uz notiekošajām koordinācijas izmaiņām. Sastāvam 2 ir novērojams absorbcijas plecs pie 1080  $\text{cm}^{-1}$  un 1002  $\text{cm}^{-1}$ , kas liecina par struktūras izmaiņām un stikla kristalizācijas tieksmi.

Veikta ķīmisko elementu sadalījuma analīze ar EDS:

- notrūkuma vietā (14. att.);
- svaigā lūzuma vietā, skenēšana ar soli 1–3 mm (15. att.);
- šķiedras virsmai, skenēšana ar soli 3 mm (16. att.).

Tika konstatēts, ka stikla šķiedras notrūkuma vietās ir ievērojama ķīmiskā sastāva neviendabība.

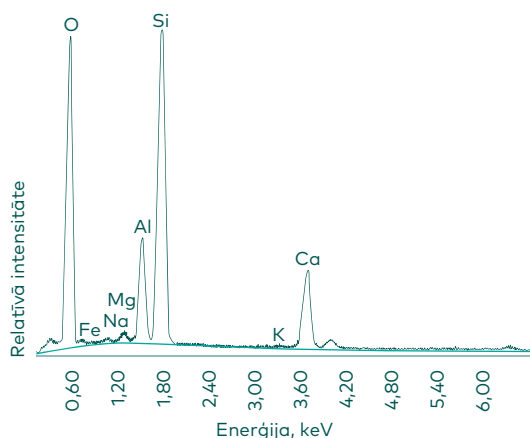
Ķīmiskie elementi ar lielāku atomsvāru spēcīgāk atstaro elektronus (*back scatter*, angļu valodā), un veidojas dažādu toņu apgabali.



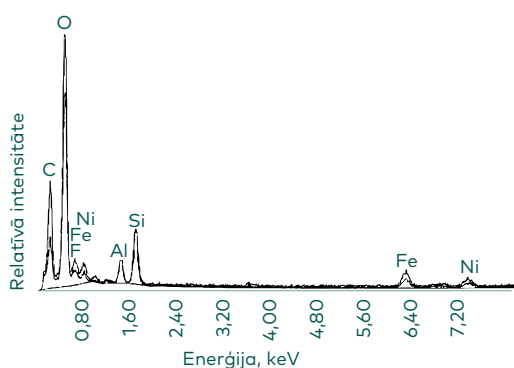
12. att. EDS skenēšanas vietas.

Stikla šķiedras EDS spektri notrūkuma vietā šķiedras šķērsriezuma vidusdaļā (12. att.) uzrāda ķīmisko elementu daudzumu un sadalījumu atbilstoši teorētiskam stikla ķīmiskam sastāvam.

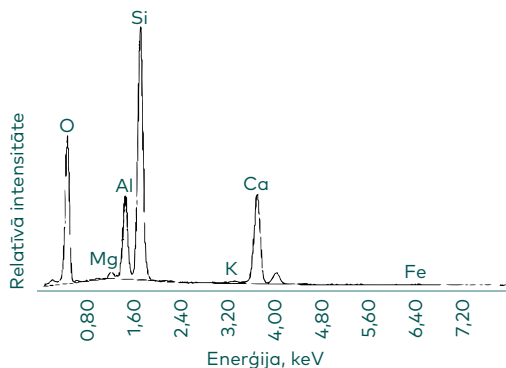
Spektrā uzrādīti galvenie ķīmiskie elementi Si, Ca, Al, O. Tā kā B ir vieglais ķīmiskais elements (atoma svars 10,8), tā spektra līnija ir ~ 30 keV apgalbā, kur tā diemžēl tiek nosepta ar C līniju, tādēļ B saturu spektrā nevar noteikt. 13. att. uzrādīta arī Fe klātbūtne.



13. att. EDS spektrs bezdefektu E-tipa stikla šķiedrai.



14. att. EDS spektrs E-tipa stikla šķiedrai notrūkuma vietā ar kristālisku ieslēgumu.

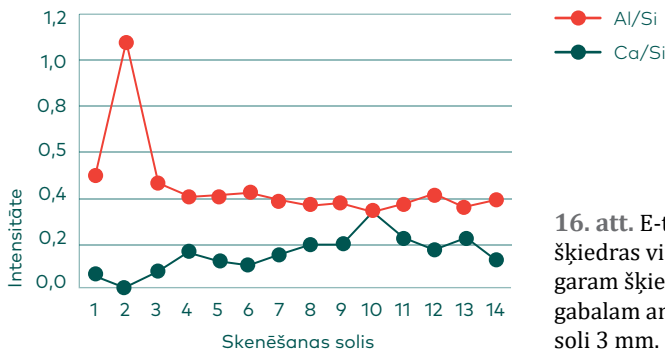


15. att. EDS spektrs E-tipa šķiedrai lūzuma vietā.

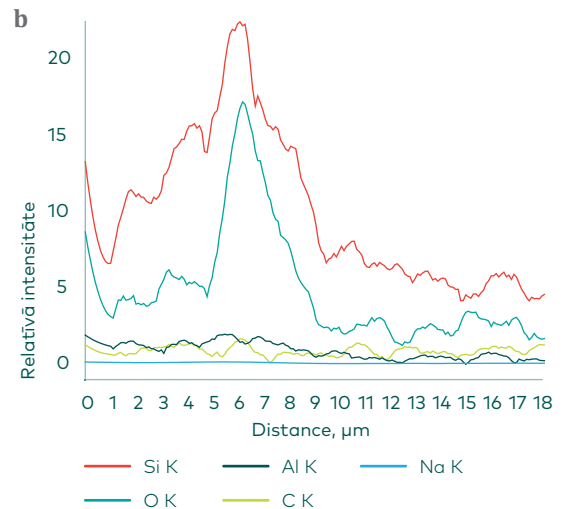
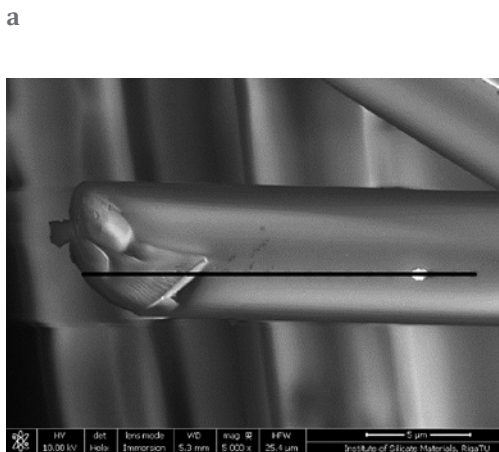
EDS spektrā notrūkuma vietā šķiedras virsējam slānim konstatēti atšķirīgi ķīmiskie elementi, salīdzinot ar pamatsastāvu. Pilnīgi izzudusi spektra līnija, kas norāda uz Ca klātbūtni. Tai pašā laikā uz virsmas konstatēts ievērojams daudzums Fe un Ni, kas, acīmredzot, ir absorbēti no krāsns vides, 14. att. Būtiskās ķīmiskā sastāva izmaiņas izsauc viskozitātes izmaiņas un ierosina šķiedras norāvumu. Analizējot svaigu lūzuma vietu, šķiedras sabiezīnājumā ķīmiskā sastāvā būtisku izmaiņu nav, 15. att.

Stikla šķiedras virsmas EDS izpēte veikta 60 mm šķiedras notrūkuma gabalam ar skenēšanas soli 3 mm.

Ķīmiskā sastāva izmaiņu noteikšanai kā pamata raksturojošos lielumus pieņemam enerģētisko impulsu skaitu stikla pamata ķīmiskiem



16. att. E-tipa stikla šķiedras virsmas EDS 60 mm garam šķiedras norāvuma gabalam ar skenēšanas soli 3 mm.



17. att. Si-Na stikla šķiedras norāvums (a) un virsmas EDS (b).

elementiem – Ca/Si un Al/Si. 16. att. redzam šo ķīmisko elementu attiecības maiņu norāvuma vietā, 60 mm šķiedras garumā. Būtiskas ķīmiskā sastāva jeb enerģētisko impulsu skaita izmaiņas, salīdzinot ar pamata sastāvu, redzam līdz 3–4 mm no norāvuma vietas. Tas nozīmē, ka notrūkums ir noticis šķiedras virsmas ķīmiskā sastāva nevienādības dēļ.

Melnā līnija SEM mikrofotogrāfijai 17. att. atbilst skenētajam līnijas apgabalam EDS analīzē. Redzam, ka silīcija bagātā stikla šķiedras norāvuma iemesls arī ir ķīmisko elementu, īpaši Si un O, nevienmērīgs sadalījums.

#### IV. Secinājumi

1. Pētītas Latvijas devona perioda Bāles atradnes un juras perioda Skudras atradnes kvarca smiltis. Apstrādājot abu atradņu smiltis dažādos režīmos sausā un ūdens vidē un sekojoši nosakot ķīmisko, mineralogisko un granulometrisko sastāvu, iegūti pozitīvi rezultāti krāsojošo oksīdu daudzuma samazināšanā līdz 0,066 %.
2. Veiktā Latvijas atradņu kvarca smilšu izpēte parādīja, ka Skudras atradnes smiltīm raksturīgi virsmas piemaisījumi, kurus viegli atdalīt, apvienojot vienlaicīgu smalcināšanu un attīrīšanu ūdenī. Stikla termisko īpašību analogija ar references stiklu, kura ražošanai izmantotas VSŠ šodien lietotās Anikščai atradnes smiltis, apliecina iespēju izmantot Latvijas kvarca smiltis stikla ražošanai, veicot ekonomiski izdevīgu, vidi saudzējošu attīrīšanu ar ūdeni.
3. Pētītas šihtas minerālās izejvielas: boru saturošais minerāls kolemanīts, alumīniju saturošais minerāls kianīts un kaolīns no Anglijas. Konstatēts, ka boru saturošo minerālu raksturo viena kristāliskā fāze – kolemanīts, atsijās konstatēts arī CaCO<sub>3</sub>. Minerālam kianītam noteiktas divas kristāliskās fāzes – kianīts un silimanīts. Ķīmiskā sastāva, fāžu sastāva, dispersitātes un atsiju analīze ļauj rekomendēt jaunus augstas tīrības pakāpes minerālus izmantošanai stikla ražošanai.
4. Izmantojot SEM, FTIR, rentgenfāžu metodes, veikti defektu pētījumi stikla šķiedrai. Pētīti stikla šķiedras diega notrūkuma iemesli, krāsns ugunsturīgo materiālu, izejvielu ķīmiskā sastāva dispersitātes un tehnoloģisko parametru ietekme uz šķiedras kvalitāti. Konstatēts, ka stikla šķiedras diegu norāvumu izsauc stikla šķiedras sastāva nevienādība vai kristāliskie un gaisa ieslēgumi, kas veidojušies ugunsturīgo materiālu korozijas rezultātā.

#### Pateicības

Darba izstrādē piedalījušies: bakalaurants Jānis Šļaukstiņš un maģistranti Svetlana Kirilova, Artūrs Korovkins un Liene Rika.

Pētījumi veikti, pateicoties **Valsts pētījumu programmas “Vietējo resursu ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (NATRES un GEO),”** apakšprojekta “Jauni keramikas materiāli un tehnoloģijas” un “Zemes dziļu resursu izpēte dabisko izejvielu dažādošanai un jaunu tehnoloģiju izstrādei” (2010-2017) finansējumam.

Minerālo izejvielu  
pielietošanas un  
stikla šķiedras  
defektu izpēte

## LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] JSC “Valmieras Stikla Šķiedra”, 2017. [Online]. Available: <http://www.valmiera-glass.com> [Accessed: Nov. 20, 2017].
- [2] JSC “Valmieras Stikla Šķiedra” consolidated financial report, 2014. [Online]. Available: [http://www.nasdaqomxbaltic.com/upload/reports/vss/2014\\_q1\\_lv\\_eur\\_con\\_ias.pdf](http://www.nasdaqomxbaltic.com/upload/reports/vss/2014_q1_lv_eur_con_ias.pdf) [Accessed: Nov. 20, 2017].
- [3] I. Poļaks, *Mēs bijām, mēs esam, mēs būsim: 40 gadi ar Valmieras stikla šķiedru*. Valmiera, Latvija: SIA Lapa, 2003.
- [4] J. W. S. Hearle, *High Performance Fibres*. Albington, UK: Woodhead Publishing, 2001.
- [5] J. G. Mohr and W. P. Rowe, *Fiberglass*. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Company, 1978.
- [6] F. T. Wallenberger and P. A. Bingham, *Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications*. New York, NY: Springer Science, 2009.
- [7] A. Stinkule and Ģ. Stinkulis, *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga, Latvija: LU Akadēmiskais apgāds, 2013.
- [8] J. Sētiņa, V. Akišins, and S. Kirilova, “Bāles un Skudras atradņu kvarca smilšu izpēte,” *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, vol. 26, pp. 88–93, 2012.
- [9] J. Sētiņa, I. Juhņeviča, G. Sedmale, and L. Rika, “Latvijas kvarca smilšu raksturojums stikla ražošanai,” In *Zinātnisko rakstu krājums, Starptautiskais simpozijš “Smilts un stikls”*, 2017, pp. 84–89.
- [10] J. Sētiņa and V. Akishins, “Latvijas kvarca smiltis stikla ražošanai,” *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, vol. 24, pp. 61–69, 2011.
- [11] J. Setina, V. Akishins, L. Petersone, V. Veseris, and I. Juhņevica, “Influence of various factors on the breakage rate of glass fibre,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 25, p. 012014, Dec. 2011. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/25/1/012014>
- [12] M. N. Palmisiano, A. L. Boehman, and C. G. Pantano, “Processing Effects on the Surface Composition of Glass Fiber,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 10, pp. 2423–2428, Dec. 2004. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01571.x>
- [13] J. Setina and V. Akishins, “Microstructure and Surface Properties of High Silica Fiber,” In *Proc. of 21st International Congress on Glass*, 2007, pp. 36–42.
- [14] J. Setina, V. Akishins, and L. Petersone, “Correlation of Surface Characteristics and Thermal Conductivity of High Silica Glass Fibre Materials,” *Advanced Materials Research*, vol. 39–40, pp. 193–196, 2008. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.39-40.193>



- [15] J. Setina, V. Akishins, G. Veveris, and A. Patmalnieks, "Effect of Storage Terms and Conditions on Quality of Al-Na Silica Fiber Glass," *Glass Science and Technology*, vol. 77C, pp. 429–433, 2004.
- [16] M. Corno, A. Pedone, R. Dovesi, and P. Ugliengo, "B3LYP Simulation of the Full Vibrational Spectrum of 45S5 Bioactive Silicate Glass Compared to Silica," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 17, pp. 5610–5621, Sep. 2008. <https://doi.org/10.1021/cm801164u>
- [17] Y.-J. Kim and D.-W. Shin, "Spectroscopical Analysis of SiO<sub>2</sub> Optical Film Fabricated by FHD (Flame Hydrolysis Deposition)," *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 39, no. 3, pp. 896–901, Jan. 2002. <https://doi.org/10.4191/kcers.2002.39.9.896>

**Janīna Sētiņa**, *Dr. sc. ing.* (1977. g.), Rīgas Politehniskais Institūts (kopš 1992. g. Rīgas Tehniskā universitāte). Darba pieredze: kopš 1972. g. vadošās pētniece un docente Rīgas Tehniskās universitātes Silikātu materiālu institūtā; kopš 1999. g. Silikātu materiālu testēšanas laboratorijas vadītāja.

135 zinātnisku publikāciju autore, bakalauru, maģistru un promocijas darbu vadītāja.

E-pasts: janina.setina@rtu.lv

ORCID: 0000-0003-0561-5007

**Gundars Mežinskis**, *Dr. habil. sc. ing.* (1998. g.), Rīgas Tehniskās universitātes profesors (2000. g.), RTU Silikātu materiālu institūta direktors (2000. g.) un Silikātu, augsttemperatūras un neorganisko nanomateriālu tehnoloģijas katedras vadītājs (2007. g.). Viņš ir 248 zinātnisko publikāciju autors, kā arī 5 inženiera diplomdarbu, 10 bakalaura, 30 maģistra darbu un 6 doktora disertāciju zinātniskais vadītājs.

E-pasts: gundars.mezinskis@rtu.lv

ORCID: 0000-0002-6030-4247

**Vasilijs Akišins**, *Dr. sc. ing.* (1998. g.), Rīgas Tehniskā universitāte. Darba pieredze – kopš 1998. g. AS *Valmieras stikla šķiedra* stikla tehnologs, bet kopš 2017. g. stikla šķiedras ražošanas departamenta vadītājs. Kopš 1999. g. arī stikla eksperts Būvmateriālu sertifikācijas centrā/AS *Inspecta*. 28 zinātnisko publikāciju autors.

Adrese: Cempu 13, Valmiera, Latvija, LV-4201

E-pasts: vasilijs.akisins@valmiera-glass.com

**Laila Pētersone**. Darba pieredze – kopš 1989. g. AS *Valmieras stikla šķiedra* stikla šķiedras produktu tehnoloģe, kopš 2000. g. Izpētes un attīstības departamenta vadītāja. Kopš 2008. g. Latvijas Ķīmijas un farmācijas uzņēmēju asociācijas valdes locekle. 12 zinātnisko publikāciju autore.

Adrese: Cempu 13, Valmiera, Latvija, LV-4201

E-pasts: laila.petersone@valmiera-glass.com

**Inna Juhņeviča**, *Dr. sc. ing.* (2003. g.), Rīgas Tehniskā universitāte. Kopš 1998. g. viņa ir vadošā pētniece un asociētā profesore Rīgas Tehniskā universitātes Silikātu materiālu institūtā. 26 zinātnisku publikāciju autore, vairāku bakalauru un maģistru darbu zinātniskā vadītāja.

E-pasts: inna.juhnevica@rtu.lv

ORCID: 0000-0003-0061-7572

**Līga Grase**, *Dr.sc.ing.* (2017) ir Rīgas Tehniskās universitātes, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes, Silikātu materiālu institūta vadošā pētniece. Viņa ir 36 publikāciju līdzautore. Galvenās pētnieciskās intereses ir saistītas ar keramisku materiālu mikrostrukturāras izpēti un lāzera starojuma mijiedarbību ar pusvadītājiem.

Adrese: Paula Valdena iela 3/7, Rīga, Latvija, LV-1048

E-pasts: liga.grase@rtu.lv

ORCID: 0000-0003-3417-4298

Janīna Sētiņa, Gundars Mežinskis, Vasilijs Akišins,  
Laila Pētersone, Inna Juhņeviča, Līga Grase.

### Study of Mineral Raw Materials and Defects in Glass Fibres.

**Keywords** – glass, glass fibre, raw materials for glass, refined sand, glass defects.

Latvian Devonian period sand from deposit Bāle and Jurassic period sand from deposit Skudra were studied, treated and compared with sand from existing Lithuanian supplier. Investigations of Latvian quartz sand showed that sand is characterized by surface impurities, which are easy to separate combining milling and water purification. These investigations and experimental glass melts using different types of sand confirmed that it is possible to use Latvian refined sand in glass industry.

Other glass raw materials – colemanite, kyanite, kaolin, limestone – also have been examined.

Glass fibre breakage points were studied using SEM, FTIR and X-Ray diffractions methods. Main reasons of glass fibre breakage are non-homogeneous glass and crystalline or gaseous inclusions coming from corrosion of refractory material.

This article is result of the cooperation between Institute of Silicate Materials of Riga Technical University and JSC *Valmieras stikla šķiedra*.