TM^+玻璃熔滴与铂合金的润湿性研究

杨宗伦[1]，刘伟廷[1]，胡发平[2]，蒋朝军[1]，代 禹[2]
(1. 重庆国际复合材料有限公司，重庆 400082；2. 重庆大学 材料科学与工程学院，重庆 400030)

摘 要：用高温高真空润湿测试系统测定了 TM^+玻璃熔滴与铂合金基材的接触角。结果表明，在1150~1350℃，熔滴与基材之间的接触角随温度升高而急剧下降；2 种基材(Pt-20Rh 和 ZGS-(Pt-20Rh))的润湿转变临界温度分别为 1253℃和 1273℃；温度高于 1300℃，采用锆弥散强化的 ZGS-(Pt-20Rh)基材的接触角小于 Pt-20Rh，ZGS-(Pt-20Rh)在高温下润湿性的增强不利于玻璃纤维的拉丝成型。

关键词：金属材料；玻纤漏板；铂铑合金；TM^+玻璃；润湿性；接触角
中图分类号：TQ171.6+3 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2018)01-0037-04

Research on Wettability of TM^+ Glass Melt Drip on Platinum Alloys

YANG Zonglun[1], LIU Weiting[1], HU Faping[2], JIANG Chaojun[1], DAI Yu[2]
(1. Chongqing Polycomp International Co. Ltd., Chongqing 400082, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The contact angle between TM^+ glass melt drop and platinum alloys was investigated by sessile drop method in high temperature and high vacuum wetting testing system. The results indicate that the contact angle of melt drop and base material is sharply dropped with temperature in the rang of 1150 ~ 1350℃. The wetting critical transition temperature is 1253℃ and 1273℃ for Pt-20Rh and ZGS-(Pt-20Rh) respectively. The contact angle for zirconium dispersion strengthened ZGS-(Pt-20Rh) is less than that of Pt-20Rh when the temperature is higher than 1300℃. The wettability enhancement of ZGS-(Pt-20Rh) at high temperature is detrimental to glass fiber drawing and forming.

Key words: metal materials; fiberglass bushing; Pt-Rh alloy; TM^+ glass; wettability; contact angle

玻璃纤维拉丝成型过程中，拉丝速度、玻璃液温度、液面高度、漏咀孔径及长度、漏咀与玻璃液的润湿性等因素都会对流量产生影响。近年来，人们对漏板结构、漏咀的形状及尺寸、拉丝工艺方面做了大量研究[1-3]；而对漏板材料与玻璃液润湿性方面的研究报道较少。

早期，Selman 等[4-6]开展了无碱玻璃对 Pt、PtRh 和 PtRhAu 合金的接触角的研究。昆明贵金属研究所[7]测试了 PtRhAu 合金与熔融玻璃的接触角，研究不同成分下的润湿性。王加芳等[8]利用高温显微镜测定了玻璃的润湿角并初步研究了玻璃中的成分对润湿角的影响。近年来，ECR、ECT、TM、TM^+、HL 等新玻璃纤维配方不断涌现，同时新型铂合金材料不断问世，但对这些新玻璃配方与铂合金材料的润湿性能的研究报道甚少。

本文利用高温高真空润湿测试系统测量 TM^+玻璃熔滴在不同铂合金基材、不同温度条件下的接触角，通过对润湿性的分析，为玻纤生产工艺提供参考。

1 实验

1.1 测试系统

本实验采用沈阳金名洋新材料科技有限公司制

收稿日期：2017-06-01
基金项目：重庆市重点产业共性关键技术创新项目(cstc2015zdcy-ztzx50004)。
第一作者：杨宗伦，男，高级工程师，研究方向：贵金属材料及制品加工。E-mail：zl_yang@163.com

造的高温高真空润湿性测试系统，系统简图如图 1 所示。

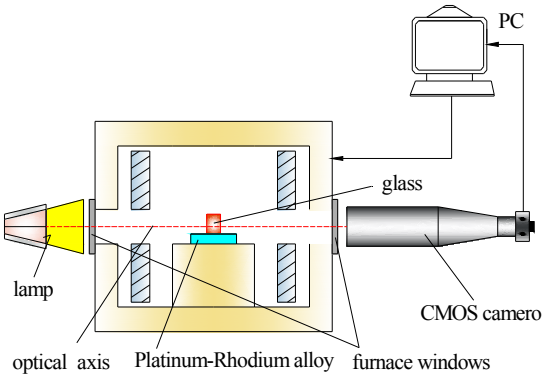

图 1 高温高真空润湿测试系统简图

Fig.1 The schematics diagram of wetting test system at high temperature and high vacuum

该系统主要由炉体、加热控制系统，真空系统，气路循环系统，样品台升降系统，摄像及数据处理分析系统组成。该系统测试最高温度可达 1800℃。测试时，根据事先设定的程序进行升降温，对 TM^+ 玻璃与铂合金材料的接触角进行测试。

1.2 实验程序

1.2.1 TM^+玻璃样品制备

根据测试系统对样品的尺寸要求，在 TM^+玻璃池窑拉丝通路内用内径 Φ3 mm 的铂金套管取玻璃样。将该样品切割成长度为 4 mm 的玻璃圆柱体。用不同型号的金相砂纸由粗到细打磨玻璃圆柱体两端头，加工成 Φ3×3 mm 的圆柱体。将该玻璃圆柱体置于超声清洗器内进行清洗，以去除样品表面的油污、汗渍等杂质，最后取出样品晾干备用。

1.2.2 铂合金基片制备

实验用的基片铂合金(成分均为质量百分数)包括 Pt-20Rh 和锆含量为 0.3%的 ZGS-(Pt-20Rh)弥散强化合金。根据样品台尺寸要求，将厚度为 3 mm 的铂铑合金基材冲剪成 Φ20 mm 的圆片。圆片经由粗到细的各号砂纸打磨后，进行粗抛光和精抛光直至表面粗造度低于 100 nm。

1.2.3 测试

测试前，系统先在不放试样的情况下按照需要的测试升温程序升温，以校正温度控制精度。精度达到要求后，把制备好的铂合金基片置于炉内样品台上，然后将玻璃柱体置于铂合金基片正中央。关闭操作窗口，在室温下抽真空至 6×10^{-4} Pa 以下。打开温度控制开关升温，升温速度为 20 K/min，温度达到最低实验温度时，打开照明及拍摄测试系统。系统会根据设定的程序逐步升温和记录，同时在设定温度点拍照，并根据所拍图像进行自动处理，计算该温度条件的接触角。

2 结果及讨论

2.1 接触角与润湿性

接触角(θ_C)是指在气、液、固三相交点处所作的气-液界面的切线穿过液体与固-液交界线之间的夹角，是润湿程度的量度。润湿过程与体系的界面张力有关，如图 2 所示。

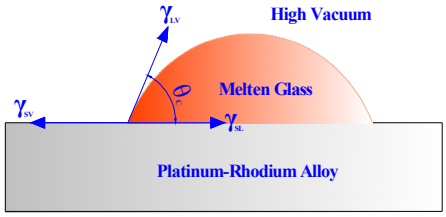

图 2 表面张力与接触角的关系图

Fig.2 The diagram of surface tension and contact angle

在高温高真空系统中，熔融玻璃液与铂合金固体表面达到平衡时，形成的接触角与各界面张力之间符合杨氏方程(Young's Equation)：

$$\cos\theta_C=(\gamma_{SV}-\gamma_{SL})/\gamma_{LV} \quad (1)$$

式中，θ_C 为接触角，γ_{SV}、γ_{SL}、γ_{LV} 分别为固-气界、固-液、液-气界面的表面张力。

当 θ_C=0°，完全润湿；θ_C<90°，部分润湿或润湿；θ_C>90°，不润湿；θ_C=180°，完全不润湿；θ_C=90°为润湿临界点。杨氏方程表明了接触角与三相界面之间的定量关系，凡能引起任何一界面张力变化的因子都能影响铂合金表面的润湿性。

2.2 TM^+玻璃熔滴与铂合金的接触角变化

本文采用座滴法测定 TM^+玻璃与铂合金的接触角。当温度达到指定温度时，图像采集系统自动拍摄此时熔滴的左(L)接触角和右(R)接触角，通过软件自动计算处理此刻接触角的平均值(Ave)。考虑到 TM^+玻璃的软化温度和拉丝成型温度范围，对 1000~1550℃的数据进行测试分析，图 3 为获得的接触角图像，接触角数值如表 1 所列。由图 3 可见，在 1200℃到 1300℃范围内，2 种合金对 TM^+玻璃熔滴接触角变化非常明显；在此范围内接触角急剧减小，润湿性急剧增强。

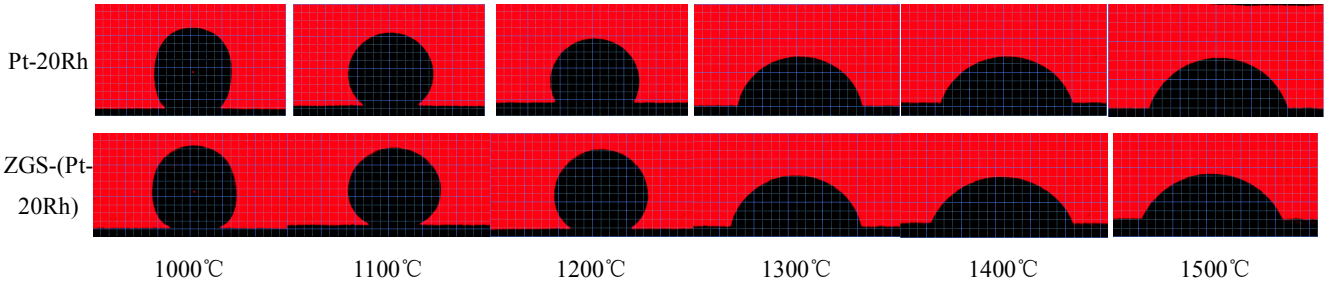

图 3　TM+玻璃熔滴与铂合金的接触角图像

Fig.3 The images of contact angle of TM+ glass melt drop and platinum alloy

表 1　TM+玻璃熔滴与铂合金的接触角

Tab.1 The contact angle between TM+ glass melt drop and platinum alloy　　/(°)

T/℃	θ_C(Pt-20Rh)			θ_C(ZGS-(Pt-20Rh))		
	L	R	Ave	L	R	Ave
1000	137.9	139.3	138.6	143.8	142.7	143.3
1050	141.8	142.5	142.1	149.1	148.8	149.0
1100	141.9	140.5	141.2	146.7	148.6	147.7
1150	141.0	140.6	140.8	147.1	146.5	146.8
1200	118.3	119.1	118.7	139.5	140.1	139.8
1250	91.9	92.1	92.0	99.7	100.3	100.0
1300	79.4	78.4	78.9	78.2	78.4	78.3
1350	72.2	73.4	72.8	69.3	69.3	69.3
1400	70.9	71.5	71.2	66.3	66.5	66.4
1450	69.6	71.3	70.4	65.3	65.7	65.5
1500	68.7	70.1	69.4	65.1	64.7	64.9
1550	67.0	68.8	67.9	63.6	64.2	63.9

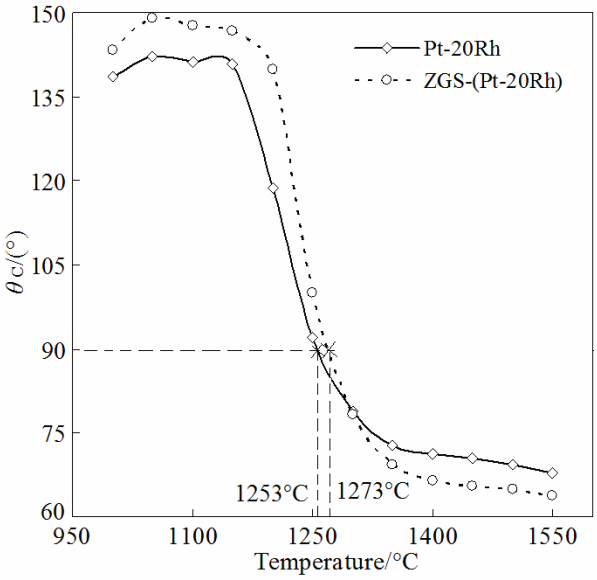

图 4　TM+玻璃熔滴与铂合金在不同温度的接触角变化

Fig.4 The variations of contact angle between TM+ glass melt drop and platinum alloy at various temperatures

2.3　TM+玻璃熔滴与铂合金的润湿性

将表 1 数据绘制为图形(图 4)，可以更直观地看出接触角随温度的变化趋势。

由图 4 可以看出，TM+玻璃熔滴与铂合金基片的接触角分为平缓波动区、急剧下降区和高温缓慢下降区 3 个区间。其中 Pt-20Rh 基片的急剧下降区在 1150~1350℃，ZGS-(Pt-20Rh)基片的急剧下降区在 1200~1350℃。温度低于 1300℃时，TM+玻璃熔滴与 ZGS-(Pt-20Rh)的接触角较 Pt-20Rh 的大，当温度超过 1300℃后，TM+玻璃熔滴与 Pt-20Rh 的接触角要比 ZGS-(Pt-20Rh)的大。

按图 4 作图结果得到熔滴与合金润湿的临界温度。当接触角为 90℃时，TM+玻璃熔滴对 Pt-20Rh 合金基材的临界温度为 1253℃，ZGS-(Pt-20Rh)合金基材的临界温度为 1273℃。高于临界温度时，基材与玻璃之间具有较好的润湿性。TM+玻璃的拉丝成型温度范围在 1320~1380℃之间，此时 2 种基片与熔滴的接触角为 78~66°，润湿性强，均不利于玻纤成型。

2.4　接触角影响因素分析

根据杨氏平衡方程，凡是影响玻璃熔滴表面张力的因素，都会对接触角造成影响。铂铑合金基材与玻璃熔滴的接触角的主要影响因素包括：

1) 温度。根据前述结果，随着温度的升高，接触角减小，润湿性增强，不利于玻纤成型作业。

2) 基片材质。表 2 列举了不同材质基片与 2 种玻璃熔滴的表面接触角。对比表 2 的数据可见，在合金中添加铑和金，可有效提高铂基片与玻璃熔滴的接触角。对本文研究的 2 种铂合金基材，温度在 1350℃以上时，TM+玻璃熔滴润湿角与 ZGS-(Pt-20Rh)合金的润湿角比 Pt-20Rh 合金低 4°~6°。尽管差距不大，但从润湿性角度考虑，此温度下 ZGS-(Pt-20Rh)不利于 TM+玻璃的拉丝成型。

表 2 1300℃不同玻璃熔滴与铂合金的接触角

Tab.2 The contact angle of different glass melt drops and platinum alloys at 1300℃ /(°)

合金基材	TM^+玻璃	E 玻璃
ZGS-(Pt-20Rh)	78.3	—
Pt-20Rh	78.9	—
Pt-12Rh-3Au	—	73[7]
Pt-10Rh-5Au	—	80[7]
Pt-7Rh	—	36.6[7]
Pt-7Rh-6Au	—	76.8[7]
Pt	—	20[4]

3) 玻璃化学成份。Al_2O_3、CaO、MgO、ZnO、TiO_2 能提高表面张力使接触角增大；K_2O、PbO、B_2O_3 等加入量较大时可降低玻璃表面张力，导致接触角变小[8]。同价离子半径(r)越小，接触角越小，如 K<Na<Li[9]。表 3 列出了 TM^+玻璃和 E 玻璃的主要组分。

表 3 E 玻璃与 TM^+ 玻璃的主要组分(质量分数)[10] /%

Tab.3 Compositions(mass fraction) of E glass and TM^+ glass[10]

玻璃种类	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	R_2O^*	B_2O_3	Fe_2O_3
TM^+玻璃	56~64	13~20	8~13	7~12	0~1	0	0~0.6
E 玻璃	50~55	10~15	20~25	0~3	0~1	5~10	0~1

*注：R_2O 为碱性氧化物。

根据表 3 的成分，与 E 玻璃相比，TM^+玻璃中未添加 B_2O_3，接触角会变大；TM^+玻璃中 Al_2O_3 和 MgO 的添加可增大接触角；而 TM^+玻璃中 CaO 含量的降低会减小其接触角。综合其对比，在铂金基材表面，TM^+玻璃比 E 玻璃的接触角大，润湿性差。

3 结论

1) TM^+玻璃熔滴与 Pt-20Rh 和 ZGS-(Pt-20Rh)合金的临界润湿温度分别为 1253℃和 1273℃。表明锆弥散强化能使 Pt-20Rh 合金临界润湿温度提高。

2) 1150~1350℃是 TM^+玻璃熔滴与 2 种铂合金基材接触角随温度上升而急剧下降区间。1300℃是接触角随温度变化曲线的交点，超过 1350℃后，ZGS-(Pt-20Rh)接触角比 Pt-20Rh 低 4°~6°，润湿性强，采用弥散强化铂铑合金喷咀不利于 TM^+玻璃的拉丝成型。

参考文献：

[1] 陈松, 张昆华, 张吉明, 等. 玻璃纤维工业用铂基漏板的结构、制造和发展[J]. 贵金属, 2010, 31(8): 70-77.
CHEN S, ZHANG K H, ZHANG J M, et al. Structure, manufacture and development of platinum-based bushing used in glass fiber industry[J]. Precious metals, 2010, 31(8): 70-77.

[2] 杨兴无, 李小甫. 池窑拉丝漏板制造方法与发展方向[J]. 玻璃纤维, 2007(3): 21-26.
YANG X W, LI X F. Direct-melt bushing fabrication methods and developing direction[J]. Fiberglass, 2007(3): 21-26.

[3] 梁中全, 姚正庆. 空心高强玻璃纤维空心度与漏嘴结构参数关系研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(1): 20-23.
LIANG Z Q, YAO Z Q. Study on structural parameters for high strength glassfiber bushing tips[J]. Fiber reinforced plastics / Composites, 2005(1): 20-23.

[4] SELMAN G L, SPENDER M R, DARLING A S, et al. The wetting of platinum and its alloys by glass I - Contact angle determinations between glass and pure platinum[J]. Platinum metals review, 1965, 9(3): 92-97.

[5] SELMAN G L, SPENDER M R, DARLING A S, et al. The wetting of platinum and its alloys by glass II - Rhodium-platinum alloys and the influence of gold[J]. Platinum metals review, 1965, 9(4): 130-135.

[6] SELMAN G L, SPENDER M R, DARLING A S, et al. The wetting of platinum and its alloys by glass III - Microstructure and mechanical properties of gold-rhodium-platinum alloys[J]. Platinum metals review, 1966, 10(2): 54-60.

[7] 漏板材料组. 玻纤漏板材料 PtRhAu 合金研究(I): 熔融玻璃对 PtRhAu 合金的接触角[J]. 贵金属, 1981, 2(2): 10-15.
The Bushing Material Group. Study on the PtRhAu alloy of fiberglass bushing material(I): The contact angle of molten glass [J]. Precious metals, 1981, 2(2): 10-15.

[8] 王加芳, 孟宪明, 张铁柱, 等. 利用高温显微镜研究 E 玻璃配合料的熔化情况[J]. 玻璃纤维, 2010(2): 1-6.
WANG J F, MENG X M, ZHANG T Z, et al. Study on the melting of E-glass batch by high temperature microscope[J]. Fiber glass, 2010(2): 1-6.

[9] LOEWENSTEIN K L. The manufacture technology of continuous glass fibres[M]. Beijing: Standards Press of China, 2008: 155-189.

[10] 韩利雄, 曾庆文. 高强度高模量玻璃纤维特性与应用[J]. 化工新型材料, 2011, 39(8): 1-3.
HAN L X, ZENG Q W. Characteristic and application of high-strength and high-modulus glass fiber[J]. New chemical materials, 2011, 39(8):1-3.