

рекомендованы для опытно-производственных испытаний в условиях ОАО «Белхудожкерамика».

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Носова, З. А. Циркониевые глазури / З.А. Носова.– М.: Стройиздат, 1972. – 172с.

УДК 666.189.212

Ю. Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук  
Л. Ф. Папко, доц., канд. техн. наук  
С. К. Мачучко, мл. научн. сотр.  
Н. Н. Гундилович, асп.  
pavliukevitch.yura@yandex.ru  
(БГТУ, г. Минск)

#### **ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКОЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОГО ВОЛОКНА**

Непрерывное электроизоляционное стекловолокно марки Е сочетает высокие показатели механической прочности и диэлектрических свойств с реологическими свойствами стекла, которые обеспечивают стабильный процесс формирования волокна в широком диапазоне линейной плотности. Поэтому в общем объеме производства стеклянных волокон, которые выпускаются в мире, волокно такой марки составляет около 90 %.

Традиционные составы стекол для волокна марки Е получены на основе системы  $MgO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ . Наиболее распространенные бесщелочные алюмоборосиликатные стекла типа Е имеют следующий химический состав, мас. %:  $SiO_2$  52–56;  $Al_2O_3$  12–16;  $B_2O_3$  5–10;  $MgO$  0–5;  $CaO$  16–25;  $Na_2O+K_2O$  0–2;  $TiO_2$  0–1,5;  $Fe_2O_3$  0–0,8;  $F^-$  0–1 [1, 2].

С ужесточением экологических норм производители стекловолокна предприняли попытки по разработке составов стекол, не содержащих соединений бора, которые частично улетучиваются в процессе варки в количестве до 15 %. Помимо экологических проблем, улетучивание соединений бора увеличивает стоимость сырья и создает предпосылки для химической неоднородности стеклорасплава. Следует отметить, что показатели улетучивания соединений бора могут изменяться в широких пределах, поскольку зависят от ряда факторов: типа стекловаренной печи; температурно-временного режима варки; дисперсности и влажности шихты; вида борсодержащих сырьевых материалов (использование колеманита приводит к более низким потерям по сравнению с борной кислотой).

В последнее время на рынке волокнистых материалов появилось волокно марки Advantex фирмы OwensCorningCorp. (США), полученное на основе безборного кальцийалюмосиликатного стекла.

Авторами [3] исследованы составы безборных стекол на основе тройной системы  $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$  для получения стекловолокон типа Е, которые содержат, мас. %:  $\text{SiO}_2$  60,0–62,0;  $\text{CaO}$  23,5–25;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14,5–15,0. Температура формования волокна составляет 1294–1327 °С, температура ликвидуса 1188–1235 °С.

В работе [4] отмечается, что выведение  $\text{B}_2\text{O}_3$  из состава стекол увеличивает вязкость расплава, температуру формования и, как следствие, энергопотребление.

Вследствие этого требуется взвешенный подход при корректировке составов стекол для непрерывного волокна с целью снижения содержания оксида бора и перехода к малоборным или безборным составам. Для сравнительного анализа технологических свойств стекол для стекловолокон типа Е синтезированы боросиликатные и безборные стекла, химический состав которых представлен в таблице 1. Выбор боросиликатных составов стекол основан на анализе составов, используемых промышленными предприятиями; состав безборного стекла является вариациями состава стекла для стекловолокон марки Advantex. При синтезе стекол в качестве борсодержащего сырьевого материала использовался колеманит 75 MICRON (ETiMADEN, Турция) следующего химического состава, мас. %:  $\text{B}_2\text{O}_3$  40,2;  $\text{CaO}$  27,3;  $\text{MgO}$  3,0;  $\text{SiO}_2$  5,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,2;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,05.

**Таблица 1 – Составы стекол для стекловолокон**

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %								
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{F}^-$
1	53,6	14,2	0,15	19,55	2,7	0,5	9,0	–	0,3
2	55,3	14,2	0,15	22,15	1,4	0,5	6,0	–	0,3
3	58,0	14,2	0,15	22,35	1,4	0,5	3,1	–	0,3
4	61,4	12,0	0,3	22,9	2,6	0,8	–	–	–
5	60,0	13,3	0,3	22,3	2,9	0,8	–	0,4	–

Для изучения процессов, протекающих при варке стекол, проводили позиционную термическую обработку шихт в электрической и газовой печах периодического действия при температурах 700, 900, 1100, 1300 и 1400 °С с последующим рентгенофазовым анализом образцов на дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker. Термический анализ шихты проводился с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF и измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus.

Анализ реакций силикатообразования показывает, что при варке кальцийалюмоборосиликатного стекла образование эвтектических

расплавов между боратами, силикатами и алюмосиликатами способствует плавлению шихты при температурах 1000–1100°C, активному растворению в расплаве тугоплавких компонентов и превращению гетерогенного вещества в гомогенный расплав при температуре 1300 °С. При идентичных температурно-временных режимах синтеза по мере уменьшения в составах стекол оксида бора от 9 до 3 мас.% доля непрореагировавших и неостеклованных материалов в общем объеме тигля увеличивается. Образцы шихты безборных стекол (составы 4 и 5), прошедшие термическую обработку при температуре 1300°C, характеризуются большим количеством шихтной пены и нерастворившихся компонентов шихты в стекломассе.

При варке кальцийалюмосиликатного стекла остаточный кремнезем растворяется в расплаве при температуре 1400°C, при этом расплав содержит большое количество газообразных включений.

Использование колеманита в составе шихты кальцийалюмосиликатных стекол снижает летучесть оксида бора при стекловарении, поскольку в ходе процессов стекло- и силикатообразования он находится в химически связанном состоянии: колеманит → борат кальция. В таблице 2 приведены основные данные по характеристическим температурам стекол для волокна, которые определены в результате комплексного исследованием вязкостных характеристик стекол с использованием дилатометрии, калориметрии и вискозиметрии.

**Таблица 2 – Температуры технологической шкалы вязкости**

Характеристические точки вязкости	Вязкость, Па·с	Температура, °С, для составов				
		1	2	3	4	5
Практическая температура плавления	не выше 10	1346	–	–	–	1440
Температура формования	$10^2$	1180	1194	1234	1280	1272
Температурный интервал выработки	$10^2 - 10^8$	1180–840	1194–850	1234–869	1280–893	1272–887
Температура Литтлтона	$10^{6,6}$	852	863	884	907	901
Температура стеклования	$10^{12,3}$	692	698	707	744	750

Установлено, что стекло состава Advantex характеризуется более высокой вязкостью в температурном интервале варки и выработки стекла. При переходе от борсодержащих к безборным составам стекол для производства непрерывного волокна наиболее существенно повышается высокотемпературная вязкость. Температура, соответствующая вырабо-

точной вязкости  $10^2$  Па·с, изменяется от 1180 до 1280 °С.

Повышенная вязкость безборногостеклорасплава состава Advantex в сочетании с высоким поверхностным натяжением приводит к образованию устойчивой шихтной пены, что затрудняет процесс варки и осветления стекла.

Температурный интервал кристаллизации безборных стекол сдвинут в сторону более высоких температур: верхняя температура кристаллизации для стекла Advantex составляет 1227°С, в то время как боросиликатного стекла с содержанием оксида бора 9 % – 1149 °С. Повышенная кристаллизационная способность и вязкость стекла Advantex требуют повышения температуры формования волокна на 80–90 °С.

Таким образом, по технологическим свойствам стекло состава Advantex уступает кальцийалюмоборосиликатным стеклам. Варка стекла данного состава и формование волокна требует дополнительных затрат энергии на процессы стекловарения и выработки. Вследствие этого снижение затрат на сырьевые материалы при использовании в производстве малоборных или безборных составов стекол для электроизоляционного волокна может быть нивелировано повышением энергозатрат на технологических стадиях варки стекол и формования волокна. Эти факторы должны быть учтены при оценке целесообразности перехода к безборным составам стекол для электроизоляционного волокна.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Колесов, Ю.И. Типы и составы стекол для производства непрерывного волокна / Ю.И. Колесов, М.Ю. Кудрявцев, Н.Ю. Михайленко // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С.5–10.

2 Лазоряк, Б.И. Стекланные волокна / Б.И. Лазоряк, С.И. Гутников, А.Н. Селезнев. – М.: МГУ, 2010. – 53с.

3 Wallenberger, F.T. Design of environmentally friendly fiberglass compositions: ternary eutectic  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  compositions, structures and properties / F.T. Wallenberger, R.J. Hicks, A.T. Bierhals // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 349. – P. 377–387

4 Wallenberger, F.T. New environmentally and energy friendly fiberglass compositions (E-glass, ECR-glass, C-glass and A-glass) / F.T. Wallenberger, R.J. Hicks, P.N. Simcic, A.T. Bierhals // Glass Technol. : European Journal of Glass Science and Technology. – 2007. – 48, № 6. – P. 305–315.