

УДК 666.189.211

Л. Ф. Папко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**И. А. Левицкий**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**Т. В. Амброзевич**, студент (БГТУ)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ВОЛОКНА

Проведено исследование влияния состава стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на их кислото- и щелочестойкость, модуль упругости и микротвердость. Разработаны составы стекол с повышенными показателями кислотостойкости, предназначенные для получения непрерывного стекловолокна.

The effects of the glass composition on the basis $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system upon acid- and alkali resistance, modulus of elasticity and microhardness were established. The compositions of the glasses with higher acid resistance for fabrication continuous glass fiber was elaborated.

Введение. В настоящее время основной объем стекловолокнистых материалов в мировой практике выпускается на основе электроизоляционного бесщелочного волокна типа «Е». Составы стекол для производства данного волокна включают, мас. %: SiO_2 52–56; Al_2O_3 12–16; B_2O_3 5–10; TiO_2 0–1,5; MgO 0–5; CaO 16–25; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0–2; Fe_2O_3 0–0,8; F_2 0–1 [1].

Стекла для волокна типа «Е» предназначены в первую очередь для производства электроизоляционных материалов и характеризуются высокими диэлектрическими свойствами, достаточно высокой механической прочностью. Однако такие стекла имеют невысокие показатели химической устойчивости, что ограничивает их применение, в частности в композитах. Стекла «Е» содержат до 10 мас. % дорогостоящего оксида бора, улетучивание которого составляет 10–20%, что обуславливает нестабильность химического состава. В качестве ускорителя варки применяются летучие и токсичные соединения фтора. Высокая температура варки и агрессивность расплава стекла типа «Е» обуславливает применение дорогостоящих хромоксидных огнеупоров для кладки стекловаренной печи.

В тех случаях, когда к волокнистым материалам не предъявляются требования по диэлектрическим свойствам, выпуск их на основе стекла типа «Е» экономически нецелесообразен. Кроме этого, волокно данного типа не обеспечивает всего комплекса требований, предъявляемых к волокнистым материалам. Это определяет потребность в расширении номенклатуры стекловолокнистых материалов за счет использования стекол других типов. Альтернативой стеклу для волокна типа «Е» может быть стекло типа «С». Стекло типа «С» характеризуется повышенной водостойкостью и кислотостойкостью, достаточно высокой прочностью. Производство данного волокна, как правило, более экономично [1, 2].

Стекланные волокна из стекла типа «С» применяются для изготовления фильтроваль-

ных материалов, прежде всего кислотостойких, а также в производстве кровельных матов и для упрочнения битума. Волокна и ткани из стекла данного типа используются также при получении кислотостойких композиционных материалов.

Разработан ряд составов стекол типа «С» на основе натрийкальцийалюмосиликатной системы. В качестве добавок вводятся такие компоненты, как MgO , B_2O_3 , Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , BaO и др. Содержание основных компонентов варьируется в достаточно широких пределах: SiO_2 53–65; Al_2O_3 3–16; CaO 12–16; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 7–12; B_2O_3 до 5,5 [1, 2].

Многокомпонентность составов стекол и их разнообразие усложняет выбор состава стекла для промышленного применения. Для выработки обоснованных практических рекомендаций по составам стекол типа «С» необходимо экспериментально установить характер влияния отдельных оксидов на их свойства и выбрать оптимальные соотношения компонентов, которые обеспечивают достаточно высокие показатели химической устойчивости при приемлемом уровне технологических свойств. Модифицирование составов стекол необходимо проводить с учетом экономических факторов, в частности стоимости используемых сырьевых материалов.

Основная часть. Объектом исследования являются стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Базовые составы опытных стекол приведены в табл. 1. Выбор составов позволяет проследить влияние замены CaO на Na_2O , B_2O_3 – на Na_2O , SiO_2 – на Al_2O_3 . Для проведения сравнительной оценки синтезированы стекла типа «Е» (состав 18) и модифицированных составов на его основе.

Варка опытных стекол проводилась при температуре $1500 \pm 10^\circ\text{C}$. Качество образцов стекол удовлетворительное, они не имеют кристаллических включений и свилей. Расплавы стекол 17, 18 высоковязкие, что связано

с высоким содержанием Al_2O_3 в их составе. Опытные стекла характеризуются более высокой склонностью к кристаллизации, чем стекло «Е», что проявляется в расширении температурного интервала кристаллизации.

Таблица 1
Составы опытных стекол

| Состав | Содержание оксидов, мас. % | | | | | |
|--------|----------------------------|-----------|----------|-------|-------|---------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | B_2O_3 | CaO | MgO | Na_2O |
| 1 | 64 | 5 | 5 | 16 | 4 | 6 |
| 2 | 64 | 5 | 5 | 13 | 4 | 9 |
| 3 | 64 | 5 | 5 | 10 | 4 | 12 |
| 4 | 64 | 5 | 5 | 7 | 4 | 15 |
| 5 | 68 | 2 | 5 | 10 | 4 | 12 |
| 6 | 61 | 8 | 5 | 10 | 4 | 12 |
| 7 | 58 | 11 | 5 | 10 | 4 | 12 |
| 8 | 64 | 5 | 8 | 10 | 4 | 9 |
| 9 | 64 | 5 | 5 | 10 | 4 | 12 |
| 10 | 64 | 5 | 3 | 10 | 4 | 14 |
| 11 | 64 | 5 | 1 | 10 | 4 | 16 |
| 12 | 64 | 5 | 5 | 11 | 6 | 9 |
| 13 | 64 | 5 | 5 | 15 | 2 | 9 |
| 14 | 66 | 5,5 | 5,2 | 5,8 | 4 | 13,5 |
| 15 | 65 | 4 | 5,5 | 14 | 2,5 | 9 |
| 16 | 52 | 14,6 | 0 | 18,8 | 4 | 10,6 |
| 17 | 52 | 14,6 | 6 | 18,8 | 4 | 4,6 |
| 18 | 52 | 14,6 | 10 | 18,8 | 4 | 0,6 |

Для оценки влияния состава опытных стекол на химическую устойчивость по отношению к реагентам I и II групп использовался зерновой метод (фракция зерен стекла 0,5–0,63 мм).

Кислотостойкость определялась при обработке образцов стекол 1 н. раствором соляной кислоты, щелочестойкость – 1 н. раствором NaOH. Масса образцов стекла составляла $2 \pm 0,005$ г, объем используемых реагентов – 50 мл. Обработка велась в течение 1 ч при температуре 60°C. Такие реагенты и режимы обработки, как правило, используются при оценке химической стойкости стекловолокна [1].

На рис. 1 представлены данные по потерям массы образцов стекол при обработке 1 н. раствором HCl. С увеличением содержания Na_2O за счет CaO в составе стекол потери массы возрастают от 3,3 до 6,0 %. Это связано с повышением основности стекла с ростом содержания Na_2O , что приводит к более интенсивному процессу выщелачивания. Закономерным является повышение кислотостойкости при замене Na_2O на B_2O_3 . Замена SiO_2 на Al_2O_3 в пределах 2–11% несущественным образом повлияла на показатели кислотостойкости, выявив тенденцию к их снижению.

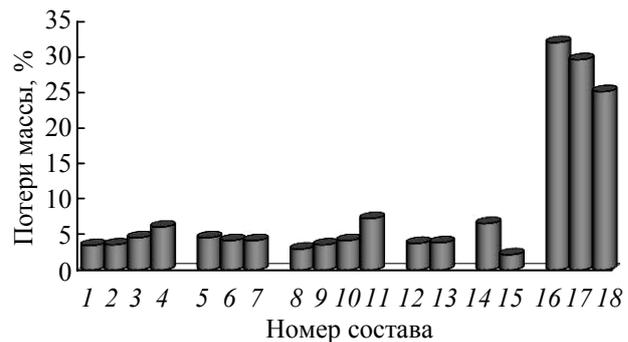


Рис. 1. Показатели кислотостойкости стекол опытных стекол

Из диаграммы (рис. 1) следует, что кислотостойкость стекла «Е» значительно ниже, чем опытных стекол. Потери массы образца стекла «Е» в 6–10 раз превышают потери массы образцов опытных стекол. Потери массы, составляющие 25–30%, характерны также для образцов модифицированных составов 16 и 17.

При воздействии водных растворов на стекло происходит ряд процессов. Если стекло содержит ионы щелочных металлов или другие высокоподвижные ионы, то происходит ионный обмен с участием щелочных ионов и протонсодержащих компонентов жидкости, возможно, ионов гидроксония H_3O^+ (процесс выщелачивания). Помимо этого, происходит конгруэнтное растворение стекла любого состава, при этом жидкость воздействует на связи, образующие структурную сетку стекла. Конгруэнтное растворение протекает с постоянной скоростью вплоть до достижения одинаковых соотношений между содержанием компонентов в стекле и растворе [3].

Механизмы водной и кислотной коррозии сходны – в обоих случаях происходит воздействие на катионы-модификаторы, особенно на реакционноспособные ионы щелочных металлов. Высокую реакционную готовность проявляют также «немостиковые» ионы кислорода [4].

В кислых и щелочных средах скорость растворения увеличивается. Следовательно, существенные потери массы стекол составов 16, 17, 18 связаны, очевидно, с конгруэнтным растворением стекла. Это является следствием того, что данные стекла содержат пониженное количество оксида кремния, составляющее 52 мас. %, и более высокое – оксида алюминия.

По данным [3], добавка оксида алюминия повышает химическую стойкость в нейтральных растворах, а в кислых растворах, воздействующих на связи Al–O, растворение стекол ускоряется.

Потери массы образцов стекол при обработке 1 н. раствором NaOH составляют 14–17% (рис. 2). Замена оксида кальция оксидом натрия

практически не влияет на показатели щелочестойкости. С ростом содержания оксида бора за счет оксида натрия показатели потерь массы при обработке щелочным раствором снижаются. Это является следствием упрочнения структуры стекла за счет снижения доли немостиновых атомов кислорода при встраивании комплексов $\text{VO}_{4/2}\text{Na}$ в его кремнекислородную сетку.

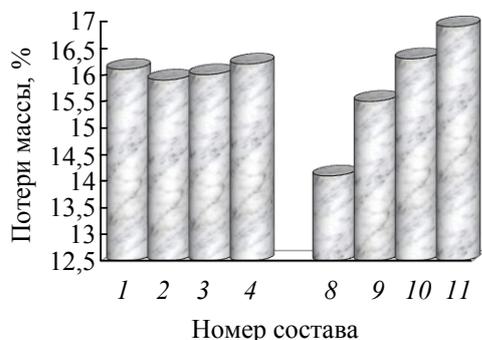


Рис. 2. Показатели щелочестойкости стекол

Практически невозможно получить стекла с высокой химической устойчивостью к реагентам I и II групп. В связи с агрессивным воздействием щелочных растворов на структурную сетку, щелочестойкие стекла получены на основе силикатных систем, содержащих до 18 мас. % оксида циркония [1, 2].

Рост количества оксида кремния в составе стекла приводит к повышению степени связности его структурной сетки, снижению доли реакционно-активных немостиновых ионов кислорода. При достаточном количестве щелочных оксидов в составе стекла алюминий и бор переходят в четырехкоординированное состояние, образуя группы $\text{AlO}_{4/2}\text{Na}$ и $\text{BO}_{4/2}\text{Na}$, которые встраиваются в структурную сетку, повышая тем самым прочность связей и химическую устойчивость.

Таким образом, химическую устойчивость стекол определяют:

- химическая природа компонентов, входящих в состав стекла. Так, увеличение содержания оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов (Na_2O , CaO) за счет уменьшения содержания кислотных оксидов (SiO_2 , B_2O_3) приводит к снижению кислотостойкости;
- растворимость образующихся соединений;
- прочность связей в структурном алюмоборокремнекислородном каркасе и количество «немостиновых» ионов кислорода.

Проведено экспериментальное определение микротвердости опытных стекол и расчет модуля упругости по методу А. А. Аппена (табл. 2). Анализ механических свойств опытных стекол показывает, что стекло типа «Е» (состав 18) несколько превосходит опытные стекла по показателям модуля упругости E .

Показатели микротвердости H зависят главным образом от содержания оксидов-модификаторов и закономерно повышаются по мере снижения содержания оксида натрия в составе стекол.

Таблица 2

Показатели механических свойств стекол

| Состав | E , ГПа | H , МПа | Состав | E , ГПа | H , МПа |
|--------|-----------|-----------|--------|-----------|-----------|
| 1 | 81,1 | 6290 | 10 | 77,0 | 5200 |
| 2 | 80,3 | 6050 | 11 | 76,0 | 4730 |
| 3 | 79,9 | 5860 | 12 | 80,6 | 5910 |
| 4 | 79,3 | 5660 | 13 | 81,2 | 6030 |
| 5 | 78,1 | 5870 | 14 | 75,7 | 5930 |
| 6 | 80,2 | 6040 | 15 | 86,7 | 5926 |
| 7 | 81,3 | 6155 | 16 | 82,2 | 6162 |
| 8 | 83,4 | 6130 | 17 | 83,8 | 6212 |
| 9 | 79,9 | 5870 | 18 | 92,5 | 6307 |

По совокупности показателей химической устойчивости, механических и технологических свойств в качестве базовых для оптимизации выбраны составы 2 и 8, содержащие соответственно 6 и 9 мас. % оксида натрия. Проведена оптимизация соотношения компонентов MgO , CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 . Апробировано ведение ряда добавок, в частности ZnO , TiO_2 , K_2O . При оптимизации составов учитывалась не только влияние компонентов на свойства стекол, но и стоимость сырьевых материалов, с которыми они вводятся.

Заключение. Таким образом, установлены закономерности влияния составов на химические и механические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

В результате оптимизации получены стекла, кислотостойкость которых выражается потерями массы, составляющими 1,8–2,0%. По водостойкости стекла относятся к второму гидролитическому классу. По данным показателям разработанный материал может быть отнесен к стеклам типа «С» и рекомендован для использования в производстве непрерывного химически стойкого волокна.

Литература

1. Lotwenstein, K. L. The Manufacturing technology of continuous glass fibers / K. L. Lotwenstein. – London: Elsevier Amst, 1993. – 339 p.
2. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна / Ю. И. Колесов [и др.] // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 5–10.
3. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.
4. Виды брака в производстве стекла / под ред. Г. Иебсена – Марведеля, Р. Брюкнера. – М.: Стройиздат, 1986. – 642 с.

Поступила 05.03.2011