

Н.А. КАШПАР, канд.техн.наук,
В.В. МАСЬКО (БТИ)

СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИЕ СТЕКЛА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ВОЛОКНА

В СССР для изготовления основных видов изделий из непрерывного стеклянного волокна используют волокна, полученные из алюмоборосиликатного стекла. Последние обладают высокими физико-химическими характеристиками, устойчивы к воздействию воды и нейтральных сред, а также имеют ряд других ценных свойств.

Однако успешное производство сдерживается дефицитом и высокой стоимостью борного сырья. Достаточно сказать, что стоимость 1 т борного ангидрида, введенного в стекло, составляет примерно 1400 руб.

Из сказанного следует, что существует необходимость в создании для производства непрерывного волокна безборных стекол. Анализ литературы [1-4] выявил, что лучшими показателями обладают стронцийсодержащие стекла. Однако все они содержат большое количество оксида стронция (17-25 мас. дол. %). Это заметно повышает себестоимость и плотность волокна и полученных на его основе изделий.

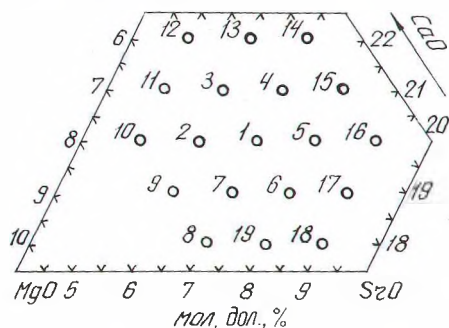


Рис. 1. Область изученных составов стекол системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Целью данной статьи является разработка составов стекол с более низким содержанием стронция. Поиски таких составов велись в системе $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. За основание тетраэдра, образуемого этой системой, принята система $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SrO}$, за вершину — $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. В системе изучен один разрез с постоянным содержанием $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно равным 60 и 8 мол. дол. %. Область изученных составов стекол показана на рис. 1.

Исследовали варочное и выработочное свойства, кристаллизационную способность, химическую стойкость, температуру начала размягчения стекол (табл. 1, рис. 2-4).

Табл. 1. Свойства стекол системы

Номер стекла	Температура верхнего предела кристаллизации, °С	Температура начала размягчения, °С	Потери массы вещества при обработке, %		
			водой	20,24 % HCl	2 н раствором NaOH
1	1170	760	0,18	17,20	0,45
2	1200	770	—	—	—
3	1180	770	0,17	19,63	0,35
4	1160	730	0,19	13,31	0,39
5	1160	730	—	—	—
6	1160	770	—	—	—
7	1180	750	—	—	—
8	1190	760	0,16	6,80	0,57
9	1200	760	0,15	10,21	0,53
10	1200	770	0,15	22,10	0,34
11	1200	760	—	—	—
12	1200	760	—	—	—
13	1180	740	—	—	—
14	1170	720	—	—	—
15	1170	730	—	—	—
16	1160	760	0,22	—	0,71
17	1150	770	0,21	5,99	0,78
18	1160	770	0,20	14,50	0,77
19	1180	770	—	—	—

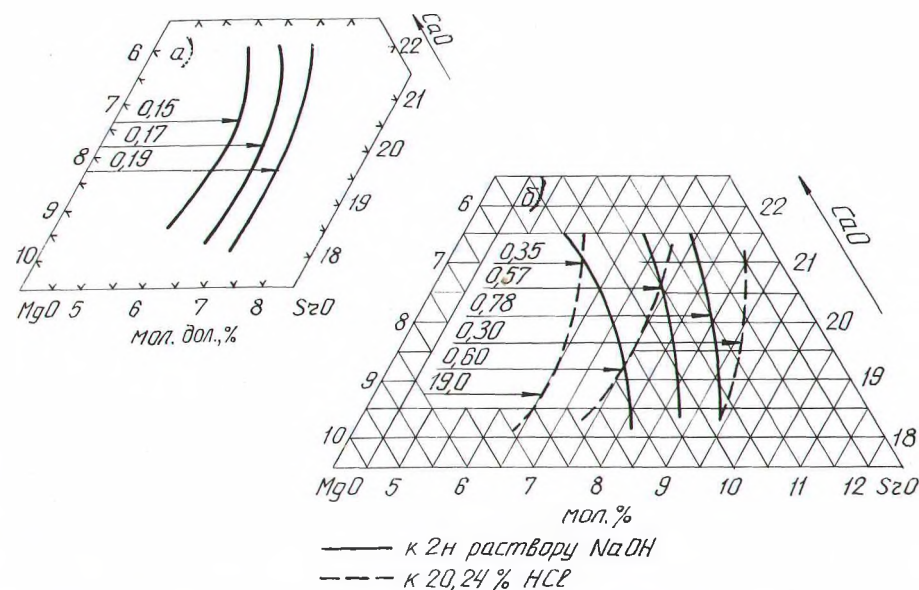


Рис. 2. Химическая стойкость изученных составов системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ к воде (а), к 20,24 % HCl и 2 н раствору NaOH (б).

Важнейшим требованием к стеклам для получения непрерывного волокна является низкая кристаллизационная способность. Они должны иметь верхний предел кристаллизации не более 1100—1150 °С. Почти все стекла изученной области (см. табл. 1) имеют более высокую температуру верхнего предела кристаллизации. Прежде всего это относится к стеклам с высоким содержанием оксидов кальция и магния. Как видно из табл. 1 и рис. 1, увеличение количества оксида стронция значительно понижает склонность стекол к кристаллизации.

При высоком содержании CaO частичная замена его (4—5 %) оксидом магния также уменьшает кристаллизационную способность стекол. Однако в данном случае последняя изменяется менее заметно. По влиянию на кристаллизационную способность стекол рассматриваемые оксиды можно разместить в ряд: $MgO > CaO > SrO$.

Данные изучения химической устойчивости стекол приведены в табл. 1 и изображены на рис. 2 и 3. Потери их в массе при обработке водой, 20,24 % HCl и 2 н раствором NaOH соответственно равны: 0,15—0,22 %; 5,99—22,10 и 0,34—0,78 %. Это означает, что стекла достаточно устойчивы к воде и раствору NaOH и совершенно не стойки к действию кислоты.

При эквимолекулярной замене компонентов наблюдается изменение химической стойкости стекол. Так, с увеличением содержания MgO за счет CaO устойчивость их к воде и соляной кислоте повышается. Особенно значительно возрастает она по отношению к кислоте. Стойкость к воздействию раствора едкого натрия при такой замене заметно падает.

При замещении CaO оксидом стронция разрушение стекол в воде и растворе NaOH возрастает, в щелочи это явление выражено несколько сильнее. Устойчивость стекол к воздействию кислоты при указанной замене значительно повышается. Аналогичное явление наблюдается и при замещении MgO оксидом стронция.

Следовательно, при взаимной замене рассматриваемых компонентов в целом больше других повышает химостойкость стекол MgO, в несколько меньшей степени — CaO и еще меньше — SrO.

Температура начала размягчения стекол изученной области находится в интервале 720—770 °С.

Как показали исследования, лучшим по совокупности основных свойств и наиболее экономичным является стекло № 4: температура варки 1550 °С, температура верхнего предела кристаллизации — 1160, температура начала размягчения — 730 °С, плотность — 2780 кг/м³. Те же характеристики для алюмоборосиликатного стекла, соответственно, 1520 °С, 1140, 690 °С, 2540 кг/м³.

С целью улучшения названных свойств производилась доработка состава № 4. В процессе ее было синтезировано и изучено 18 стекол. Более высокие свойства оказались у стекол № 32 и 36 (табл. 2). Для сравнения в таблице приведены состав и результаты исследования тех же свойств алюмоборосиликатного стекла.

Табл. 2. Сравнение состава и свойств стекол № 32, 36 и алюмоборосиликатного стекла

Компоненты и свойства	Алюмоборосиликатное стекло	Предлагаемые составы стекол	
		№ 32	№ 36
Химический состав, мас.дол., %	SiO ₂ —53,20	54,60	55,00
	B ₂ O ₃ —10,00	1,00	0,70
	Al ₂ O ₃ —15,00	12,40	13,00
	MgO —4,00	2,60	3,20
	CaO —17,00	17,50	15,00
	SrO — —	11,00	12,40
	K ₂ O — 0,50	0,60	0,50
F — 0,30	0,30	0,20	
Температура варки стекла, °С	1520,00	1520,00	1520,00
Температура верхнего предела кристаллизации, °С	1140,00	1140,00	1160,00
Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	53,90	54,80	55,00
Химическая стойкость. Процент потери массы вещества при обработке:			
водой	0,31	0,36	0,33
20,24 % HCl	32,73	26,05	25,08
2н раствором NaOH	0,45	0,28	0,30
Температура начала размягчения, °С	687,00	678,00	675,00
Плотность, кг/м ³	254	264	2680

Из табл. 2 видно, что предлагаемые стронцийсодержащие стекла по всем основным параметрам не уступают алюмоборосиликатному стеклу, а по химической стойкости — в целом даже превосходят его.

Для окончательного суждения о пригодности стекол для непрерывного волокна состав № 32 был опробован в производственных условиях. Варка производилась на стеклозаводе "Неман" в горшковой печи (емкость горшка 100 л при температуре 1520 °С). При этой температуре стекло хорошо проварилось и осветлилось. Вырабатывалось стекло в плитки при температуре печи 1300 °С, которые в дальнейшем дробились на фрагменты размером, позволяющим загрузку в платинородиевый сосуд для плавки и выработки из расплава волокна.

Выработка волокна и изучение его основных свойств осуществлялись на Полоцком заводе стекловолокна на 104-фильерной печи при температуре фильерной пластины 1180—1200 °С и скорости

Табл. 3. Результаты испытаний

Свойства	Алюмоборо- силикатное волокно	Волокно из стекла № 32
Температура выработки волокна (фильерной пластины), °С	1180—1200	1180—1200
Линейная плотность комплексной нити в тексах	6,9	7,1
Диаметр элементарной нити, мкм	5,72	5,87
Разрывная нагрузка комплексной нити, гс	422,0	483,0
Разрывное напряжение элементарной нити, кгс/мм ²	304,6	332,8
Химическая стойкость волокна (потери массы волокна на 5000 см ² его поверхности, мг) при обработке:		
водой	20,8	20,5
2 н раствором NaOH	283,8	201,6

вытягивания нити 6—7 тыс. об/мин, т.е. в промышленных условиях.

При указанных условиях стекло хорошо вырабатывалось в волокно: обрывность не выходила за пределы, допустимые для алюмоборосиликатного волокна. Выработка велась в течение двух смен и составила 8—10 кг волокна. Изучались: плотность и разрывная нагрузка комплексной нити, диаметр элементарной нити и разрывное напряжение (табл. 3).

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: преимущество полученного стекла и его волокна по сравнению с алюмоборосиликатным стеклом и волокном заключается в следующем: выше химическая стойкость к соляной кислоте и раствору NaOH; на 9,3 % выше механическая прочность волокна; для варки стекла требуется незначительное количество борного сырья; стоимость сырьевых материалов на 1 т стекла № 32 ниже стоимости материалов на 1 т алюмоборосиликатного стекла на 90 р. 20 к., или на 51,7 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез стекол для стекловолокна в системе Sr—Ca—AlSiO₃/ М.А. Безбородова, Э.Э. Мазо, В.М. Орлова и др. — Докл. АН БССР, 1961, т. V, № 7, с. 304—307.
2. К а ш п а р Н.А. Химически устойчивое волокно на основе стронциево-алюмосиликатного волокна. — Пром-сть Белоруссии, 1962, № 2, с. 44—48.
3. К а ш п а р Н.А. Синтез безборных химически устойчивых стекол. — Там же, 1962, № 3, с. 51—53.
4. М а т в е е в М.А., О р л о в а В.М. Бесщелочное и химстойкое стекловолокно для производства стеклопластиков: Структура, состав, свойства и формование стеклянных волокон. — В кн.: Материалы I Всесоюз. симпозиума по стекл. волокну, 1968, с. 46—48.