

666
1791

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
БССР

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

На правах рукописи

666.188.21

ПУШКАРОВ НИКОЛАЙ ИВАНОВ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ
МАТЕРИАЛОВ БОЛГАРИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛЯННОГО ВОЛОКНА

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и туго-
плавких неметаллических материалов

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1979

Работа выполнена на кафедре технологии смоллятов Белорусского технологического института имени С.М.Кирова, г. Минск.

Научные руководители: доктор технических наук,
профессор Н.Н. ВРЮЛЕНКО,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Э.Ф. МАНЧЕНКО.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
доцент П.Д. САРКИСОВ,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Ю.В. КОНДРАТЬЕВА.

Ведущее предприятие: Институт общей и неорганической химии АН БССР.

Защита состоится "26" июня 1979 г. в 14 час.
на заседании специализированного совета К.056.01.04 в Белорусском технологическом институте имени С.М.Кирова.

Замечания и отзывы по автореферату просим направлять в 2 экз., заверенные печатью, по адресу: 220630, г. Минск-30, ул. Свердлова, 13а, БТИ им. С.М.Кирова, ученому секретарю совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ имени С.М.Кирова.

Автореферат разослан "26" мая 1979 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета,
кандидат технических наук,
доцент

Е.М. ДЯТЛОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В условиях бурного научно-технического прогресса большое значение для народного хозяйства имеет создание новых материалов, обладающих особыми свойствами. К последним успехам науки и техники относится и производство синтетического стеклянного волокна. Стеклянное волокно и материалы на его основе находят широкое применение во всех отраслях техники, народном хозяйстве и быту.

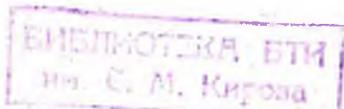
До 1974 года непрерывное волокно в Болгарии производилось на основе импортного сырья /стеклянные шарики/. С 1974 г. производство непрерывного стеклянного волокна было прекращено и до настоящего времени в Болгарию импортируется готовое непрерывное волокно, из которого вырабатывают ткани для электроизоляции. В связи с этим разработка составов стекол на основе сырьевых материалов Болгарии для производства стеклянного волокна приобретает особую актуальность.

Возможность проведения работы по синтезу и исследованию свойств стекол на основе сырьевых материалов Болгарии для производства стеклянного волокна диктуется требованиями народного хозяйства.

Цель работы. Разработка безоорного, бесщелочного состава стекла с высокими физико-химическими свойствами для производства непрерывного стеклянного волокна, которое может быть синтезировано на основе недефицитного, недорогого и нетоксичного сырья Болгарии: песка, каолина, доломита и марганцевой руды.

Научная значимость и новизна. Изучена новая система $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$ в области составов 45-70 SiO_2 ; 2,5-22,5 Al_2O_3 ; 2,5-27,5 MgO .CaO; 0-15 MnO . Исследовано стеклообразование и кристаллизационные свойства стекол этой системы. Установлены закономерности зависимости кислотоустойчивости стекол системы от их химического состава. Установлена количественная зависимость температуры начала размягчения исследуемых стекол от их прочности химических связей. Найдено уравнение зависимости температуры начала размягчения от состава и строения стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$, которое может быть использо-

53824



вано с целью прогнозирования свойств стекол при разработке практических составов. С помощью современных методов исследована структура стекол этой системы.

Разработаны новые составы бесщелочных стекол для стеклянного волокна на основе местного сырья Болгарии. Вытянутое из этого состава волокно обладает высокими физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Практическая ценность. Предлагаются составы стекол, предназначенные для вытягивания из них стеклянного волокна. Полученное на основе разработанных стекол непрерывное стекловолокно можно использовать для изготовления стеклопластиков и других материалов строительного и технического назначения.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались: на VI научно-технической международной конференции "Стекло и тонкая керамика", проходившей в г. Варна 20-22.X.1978 г.; на заседании кафедры "Технология силикатов" Софийского химико-технологического института 26 апреля 1979 г.; на заседании специалистов Дирекции производства строительных материалов Министерства строительства и строительных материалов, г.София, 9 мая 1979 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 работы.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обзор литературы

Производство стеклянного волокна развито в таких странах как США, СССР, Англия, Франция, ФРГ, Италия, Чехословакия, Япония, Бельгия, Австрия, Канада, Швейцария, Польша и др.

Значительный вклад в синтез и исследование свойств стекла для стеклянного волокна внесён М.С.Аслановой, Г.М.Баргетевым, А.Завадским, А.Ф.Заком, Н.М.Камероном, Э.Э.Мазо, М.А.Матвеевым, Р.Л.Тиедом, Г.Л.Томасом, М.Г.Черняком и др.

Анализ литературы, посвященной химическому составу раз-

личных видов стекол, рекомендуемых или используемых в различных странах для производства стеклянного волокна показывает, что известные щелочные безборные стекла характеризуются пониженной прочностью и химической стойкостью к воде, а также низким модулем упругости. Опубликовано большое количество сложных по составу бесщелочных стекол, рекомендуемых для производства непрерывного стеклянного волокна. Большинство из них содержат в своем составе до 10% дефицитного и дорогостоящего борного ангидрида, а также имеются составы как с пониженным, так и с повышенным /до 38%/ содержанием B_2O_3 .

Борный ангидрид до настоящего времени является дефицитным и дорогостоящим окислом, поэтому ведутся работы по снижению содержания борной кислоты в стеклах, предназначенных для выработки стеклянного волокна. Ряд авторов стремились синтезировать безборные, бесщелочные стекла или отекла с пониженным содержанием борного ангидрида для производства непрерывного стеклянного волокна со свойствами, аналогичными боросодержащим стеклам. Но понижение или удаление содержания борного ангидрида из состава бесщелочных стекол привело к повышению температуры верхнего предела кристаллизации и тугоплавкости стекол, что затрудняет применение таких составов для выработки стекловолокна. Большинство из этих составов разработано на основе четырехкомпонентной системы: SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - CaO .

Так как бесщелочные, безборные стекла являются весьма тугоплавкими и требуют высокой температуры варки и выработки стекла и волокна, для улучшения их варочных и выработочных свойств и придания им необходимых физико-химических свойств в их состав вводят ряд плавней, важнейшими из которых являются Fe_2O_3 , MnO , F_2 и P_2O_5 .

Марганцевое стекло обладает хорошими технологическими, физико-химическими, электрическими и механическими свойствами. Введение оксида марганца в состав стекла благоприятно отражается на варке стекла и в значительной степени уменьшает его вязкость. Стекло, полученное на базе марганцевого сырья является подходящим для получения стеклянного волокна.

Народная Республика Болгария располагает достаточным запасом основного сырьевого материала для производства стек-

лянного волокна - песка, каолина, доломита, известняка, мрамора, марганцевой руды.

Потребности гражданского и промышленного строительства, а также и техники с каждым днем требуют все больше новых и эффективных материалов, какими являются стеклянное волокно и материалы на его основе. Это в свою очередь заставило с еще большей остротой поставить вопрос о производстве непрерывного стеклянного волокна в Болгарии из местного, недефицитного сырья.

Настоящее исследование посвящено синтезу и исследованию физико-химических и физико-механических свойств безборного, бесщелочного стекла из болгарского сырья и предназначенного для производства стеклянного волокна на основе тщательного изучения системы $SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-MnO$, с молярным соотношением $CaO:MgO=1:1$, позволяющим вводить MgO и CaO с доломитом. При этом были поставлены следующие основные задачи исследования:

- изучить стеклообразование и кристаллизационные свойства стекол системы;
- исследовать химическую устойчивость, температуру начала размягчения и плотность опытных стекол;
- исследовать структуру стекла;
- разработать оптимальные составы марганецсодержащего стекла на базе сырьевых материалов Болгарии;
- вытянуть стеклянное волокно из разработанного стекла в опытно-лабораторных условиях;
- изучить физико-химические свойства опытного стекловолокна.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы исследования

Экспериментальное исследование проводилось с применением современных расчетно-теоретических и экспериментальных методов.

Кристаллизационная способность стекол определялась по методу массовой кристаллизации и градиентным способом в интервале температуры 850-1200°C. Время выдержки 3 часа.

на оптимальных составах стекол, сваренных из сырья Болгарии, определялась скорость роста кристаллов. При этом, опытные стекла плавилась на платиновой фольге в щелочной силитовой печи при температуре 1400°C в течение 30 мин. Затем расплавленные образцы охлаждались до температуры 1300°C, при которой они выдерживались 3 часа и извлекались на воздух. Аналогичным образом кристаллизовались образцы стекол при температурах 1250-1100°C с интервалом в 25°C. С помощью микроскопа МИИ-8 определялись форма и размеры кристаллов.

Удельное объемное электрическое сопротивление определялось на приборе МОМ-4.

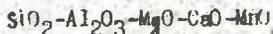
Температура начала размягчения, коэффициент теплового расширения, вязкость и химическая устойчивость стекол по отношению к воде, 2н Na_2CO_3 и 20,24% HCl определялись по общепринятым методикам и соответствующим ГОСТам.

Исследование структурных особенностей марганецсодержащих стекол проводилось с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Инфракрасные спектры поглощения снимались на автоматическом спектрофотометре ИКС-14. Рентгеноструктурные исследования выполнены при помощи установки УРС-50и. Структура стекол и продуктов их кристаллизации изучалась с помощью электронного микроскопа ЭМ-5.

Вытягивание волокон производилось на однофильной установке при температуре 1450°C. Скорость вращения бабины составляла 1400 об/мин. Определение диаметра стекловолокна производилось в поле зрения биологического микроскопа при увеличении в 600 раз; определение прочности элементарных волокон производилось на динамометре весового типа; химическая устойчивость стеклянного волокна определялась в соответствии с требованиями ГОСТ 10134-62.

Для получения модельных стекол использовались реактивы квалификации "ч", "чда", "хч" и сырьевые материалы Болгарии, применяемые в стекольной промышленности: песок-сенновский, каолин-вятковский, доломит-беловский, марганцевая руда месторождения Оброцице.

2.2. Синтез и исследование свойств стекол в системе



По синтезу и изучению свойств стекол марганцевых систем.

известны только отдельные работы.

М.С.Аслановой, Б.Иошки, Л.А.Жуниной, П.Брайковой, В.Симовой, Г.М.Матвеевым, В.Стойчевой изучены бесцелочные марганецсодержащие системы с целью получения стекол для стекловолокна и технических ситаллов. Окись марганца вводилась в количестве 5-30 мол.%.
Исследования, проведенные М.В.Охотиным, И.И.Китайгородским и Н.В.Соломиным, показали, что стекла с введением в их составы окиси марганца хорошо провариваются, вязкость их при этом понижается.

В последнее время получило широкое развитие новое направление в науке о стекле - изучение стеклообразных систем, которое заключается в исследовании областей стеклообразования и физико-химических свойств полученных стекол. Графическое изображение результатов исследования позволяет выявить закономерности зависимости свойств стекол от их состава.

Синтез новых стекол со значительно улучшенными свойствами надо осуществлять на строго научной основе, путем глубокого изучения новых стеклообразных систем. Комплексное использование диаграмм "состав-свойство", "состав-температура стеклообразования" и диаграмм состояния может служить научным методом в разработке новых промышленных стекол с разнообразными заданными свойствами.

2.2.1. Изучение стеклообразования

Нами рассматривалось сечение системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$ гиперплоскостью с одинаковым содержанием MgO и CaO . Опытные стекла были выбраны в сечениях диаграммы этой системы, соответствующих содержанию окиси марганца 0, 5, 7.5, 10, 12.5 и 15 мол.%. Синтез опытных стекол при разработке составов производился в электрической силитовой печи при температуре 1450°C в глиноземных тиглях емкостью 0,3 л. в течение 2 часов.

На диаграмму системы были нанесены изотермы стеклообразования для температуры 1400 и 1450°C . Установлено, что в исследуемой части системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$ имеется довольно обширная область составов, образующих при охлаждении стекло.

При рассмотрении диаграммы видно, что увеличение содержа-

ния окиси марганца в опытных стеклах благоприятно влияет на варку стекол и способствует ускорению процессов стеклообразования, что согласуется с данными других авторов.

Экспериментальные данные показывают, что с увеличением содержания MnO и CaO варочные свойства исследуемых стекол также улучшаются. Результаты исследований свидетельствуют о затруднении стеклообразования при увеличении Al_2O_3 .

2.2.2. Исследование кристаллизационной способности

Результаты изучения кристаллизационной способности опытных стекол показали, что в изученной части системы имеется большое количество стекол, которые в интервале температур $850-1200^{\circ}C$ полностью кристаллизуются, а также большая область стекол не кристаллизующихся в указанных условиях. Наиболее устойчивые против кристаллизации стекла во всех сечениях системы расположены в области составов с 10 мол.% Al_2O_3 . Устойчивые против кристаллизации стекла находятся в изученной области составов, содержащих свыше 60 мол.% SiO_2 .

При уменьшении содержания окиси кремния наблюдается некоторое увеличение склонности стекол к кристаллизации. При повышении содержания $MnO+CaO$ с 10 до 20 мол.%, кристаллизационная способность опытных стекол понижается, при этом область некристаллизующихся стекол расширяется. Дальнейшее увеличение содержания MnO и CaO в стеклах способствует повышению их кристаллизационной способности. Содержание $MnO+CaO$ свыше 20 мол.% и ниже 10 мол.% характеризуется повышенной склонностью стекол к кристаллизации.

Увеличение процентного содержания двуокиси марганца до 10 мол.% способствует снижению склонности стекол к кристаллизации. Повышение содержания MnO более 10 мол.% приводит к увеличению кристаллизационной способности.

В соответствии с известным правилом К.Г.Куманина и Е.И.Мушина о том, что стекла, составы которых лежат на пограничных линиях диаграмм состояния, являются наиболее устойчивыми против кристаллизации, можно высказать предположение, что составы, содержащие 10 мол.% Al_2O_3 и 10 мол.% MnO , лежат в области пограничных линий /поверхностей/ или эвтектик на диаграмме состояния данной системы.

2.2.3. Исследование температуры начала размягчения

Результаты исследования показали, что температура начала размягчения опытных стекол находится в пределах 735-817°C /рис.1./

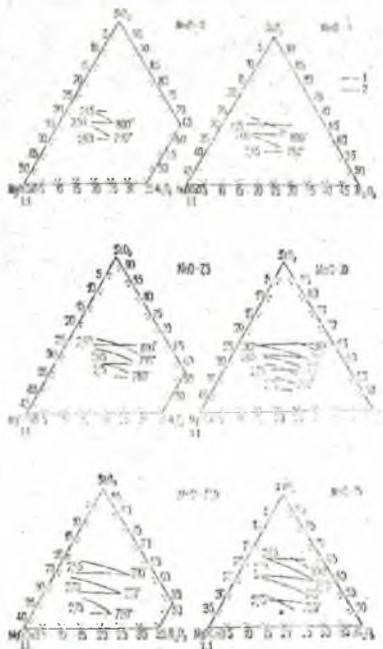


Рис.1. Температура начала размягчения /1/ и плотность /2/ стекол системы $SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-MnO$

Из полученных данных следует, что увеличение температуры размягчения происходит при увеличении в стеклах содержания окиси кремния. По мере увеличения содержания MgO, CaO наблюдается понижение температуры размягчения. С увеличением двуокиси марганца температура размягчения также понижается.

Важное значение имеет установление зависимостей свойств стекол от их состава и строения. Знание общих закономерностей зависимости свойств стекол от их состава и строения пред-

ставляет большой интерес для синтеза стекол с заданными характеристиками свойств.

В настоящем разделе проделана попытка установления зависимости температуры начала размягчения стекол системы SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - CaO - MnO от их состава и строения.

По предложенным ранее формулам, для расчета средней силы связанности структурного каркаса F_y , проведены расчеты для установления количественной зависимости температуры начала размягчения исследуемых стекол от их прочности химических связей.

Средняя сила связанности структурного каркаса для опытных стекол рассчитывалась по формуле: $F_y = F_c \cdot Y$

Здесь Y - фактор связанности структурного каркаса стекла, представляющий собой среднее число мостиковых связей каждого структурного полиэдра, который для бесцелочных стекол определяется следующим уравнением:

$$Y = \frac{\sum k_i \cdot Z_i}{\sum n_i}$$

где $\sum k_i$ - сумма ионов с зарядом i ; F_c - средняя сила мостиковых связей, которая для бесцелочных стекол может быть подсчитана по уравнению:

$$F_c = \frac{\sum k_i \cdot Z_i \cdot F_i}{\sum n_i \cdot Z_i}$$

где F_i - сила единичной связи / $F_{\text{Si-O}} = 1,54$; $F_{\text{Al-O}} = 1,41$; $F_{\text{Mg-O}} = 1,29$; $F_{\text{Ca-O}} = 1,2$; $F_{\text{Mn-O}} = 1,27$, установленные на основе электроотрицательности атомов и степени ковалентности их связей; Z_i - заряд иона.

Для расчета были взяты стекла с температурой начала размягчения в пределах $778-817^\circ\text{C}$, для которых были проведены наиболее тщательные определения указанного свойства.

Графическое изображение зависимости температур размягчения от средней силы связанности структурного каркаса опытных стекол показало, что она как и для стекол других систем может быть описана уравнением прямой линии:

$$t = a_1 + b_1 \cdot F_y$$

где t - температура размягчения стекла;

a_1, b_1 - постоянные коэффициенты;

F_y - сила связанности структурного каркаса.

По методу наименьших квадратов, путем решения системы

уравнений на основе экспериментальных данных определения температуры начала размягчения опытных стекол были найдены математические выражения для расчета констант α_t и β_t , которые имеют следующий вид:

$$\beta_t = \frac{\left(\sum_{i=1}^n t_i \right) \left(\sum_{i=1}^n F_{y_i} \right) - n \sum_{i=1}^n t_i \cdot F_{y_i}}{\left(\sum_{i=1}^n F_{y_i} \right)^2 - n \sum_{i=1}^n (F_{y_i})^2}$$

$$\alpha_t = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n t_i - \beta_t \left(\sum_{i=1}^n F_{y_i} \right) \right]$$

где t_i - экспериментальные данные температуры размягчения опытных стекол;

F_{y_i} - сила связанности их структурного каркаса.

В результате проведенного расчета были получены значения $\alpha_t = 188,36$; $\beta_t = 122,32$, в результате чего уравнение зависимости температуры начала размягчения от силы связанности структурного каркаса стекол изучаемой системы приобрело вид:

$$t = 188,36 + 122,32 \cdot F_y$$

Результаты проведенного расчета температуры размягчения опытных стекол по указанной формуле показали хорошую сходимость расчетных характеристик температуры начала размягчения с экспериментальными. Отклонения составляют не более 4,4%.

Результаты выполненного исследования и найденное уравнение зависимости температуры начала размягчения от состава и строения стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$ могут быть использованы с целью прогнозирования свойств стекол при разработке практических составов.

2.2.4. Исследование химической устойчивости

Исследование устойчивости показало, что все опытные стекла устойчивы к действию воды и $2\text{NH}_4\text{CO}_3$ потери массы порошка при одночасовом кипячении составляют менее 1%. По отношению к действию соляной кислоты стекла ведут себя по разному /рис.2/. Наряду с кислотостойкими /потери массы менее 1%, имеются стекла, разрушаемые кислотой /потери массы до 52,2%.

Математическая обработка экспериментальных данных позволила сделать вывод, что кислотостойкость опытных стекол определяется их модулем кислотности - катионным количественным



Рис.2. Кислотоустойчивость стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$ /потери массы в %/.

отношением кислотных окислов к остальным, который можно выразить следующей формулой:

$$M_k = \frac{n M \text{SiO}_2}{n M \text{Al}_2\text{O}_3 + n M \text{MgO} + n M \text{CaO} + n M \text{MnO}}$$

где M - мольная доля или молярный % окисла в стекле;
 n - число катионов в окисле.

Графическое изображение зависимости кислотоустойчивости исследуемых стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$ от их модуля кислотности показывает, что химическая устойчивость стекол к кислоте снижается с уменьшением отношения количества окислов, обладающих кислотными свойствами к количеству окислов, обладающих основными свойствами. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что чем выше модуль кислотности, тем меньше потери массы порошка стекла в кислоте. Стекла с $M_k < 1$ характеризуются повышенной растворимостью в кислоте.

Установленные закономерности зависимости кислотоустойчи-

ности стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$ от их химического состава могут быть полезными при синтезе стекол с заданными свойствами.

2.2.5. Исследование плотности

Плотность стекол зависит в первую очередь от их химического состава - чем большей атомной массой обладают элементы, входящие в состав стекла, тем больше его плотность.

Результаты изучения плотности опытных стекол показывают /рис.1./, что с уменьшением содержания окиси кремния и увеличением количества остальных компонентов, плотность исследуемых стекол возрастает.

2.2.6. Структура стекла

Инфракрасно-спектроскопическое исследование структуры безмарганцевых стекол, а также содержащих MnO в количестве 5-15 мол.% показало, что с введением в стекло закиси марганца, спектр поглощения претерпевает заметные изменения. Основной максимум при 1090 см^{-1} становится более острым. Кроме того, отдельно выделяется максимум при 950 и 970 см^{-1} , появляются новые лодосы при 800 и $1430\text{-}1470\text{ см}^{-1}$. Низкочастотные спектры при 470 см^{-1} дробятся с выделением отдельных полос при 440 и 450 см^{-1} . С увеличением содержания MnO ИК-спектры исходных стекол значительных изменений не претерпевают.

В закристаллизованном стекле формируется диопсид и анортит, в то время как в марганцевой руде выпадает галаксид.

По данным электронномикроскопического исследования структура исходных безмарганцевых стекол и стекол с небольшим содержанием MnO, является сравнительно однородной. Увеличение MnO приводит к образованию многочисленных микро неоднородностей, похожих на ликвационные.

2.3. Синтез стекол для стекловолокна из сырьевых материалов Болгарии

В результате выполненного исследования в качестве основы для синтеза стекол для стекловолокна выбраны стекло 1-5а, состав в мас. %: SiO_2 61,76; Al_2O_3 16,13; MgO 6,37; CaO 8,87; MnO 6,88 и стекло 1-7а, состав в мас. %: SiO_2 60,82; Al_2O_3 15,89; MgO 5,50; CaO 7,65; MnO 10,15.

Эти стекла были сварены из сырьевых материалов Болгарии, применяемых в стекольной промышленности: песок-сеновский, каолин-вятовский, доломит-беловский, марганцевая руда месторождение Оброчице. Барка велась в газовой лабораторной печи в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л. при температуре 1450°C и времени выдержки при этой температуре 2 часа.

При изучении кристаллизационной способности оптимальных составов стекол обращалось внимание на температуру верхнего предела кристаллизации. Анализ результатов исследования показал, что оптимальные составы стекол, сваренные из сырьевых материалов Болгарии характеризуются незначительной кристаллизационной способностью в области температуры 1000-1100°C.

С целью снижения кристаллизационной способности и улучшения варочных свойств стекол 1-5с и 1-7с в их состав были введены добавки борного ангидрида. добавки окиси бора вводились в составы стекол в количестве от 1 до 3 г. на 100 г. стекла при помощи борной кислоты.

Проведенные нами исследования показали, что B_2O_3 оказывает благоприятное влияние на варочные свойства стекол, снижение их кристаллизационной способности и смещение температуры верхнего предела кристаллизации в низкотемпературную область.

Боросодержащие стекла, прошедшие термообработку в интервале температуры 1100-1300°C, показали высокую устойчивость к кристаллизации. Только стекло состава 1-5с с добавкой 2,5г. B_2O_3 /марка 1-54с/ кристаллизовалось с образованием отдельных сферолитов на поверхности стекломассы в области температуры 1000-1100°C. Скорость роста кристаллов при температуре 1100°C составляла 0,0514 мк/мин. Остальные стекла, в том числе оптимальные составы 1-5с и 1-55с /стекло 1-5с с добавкой 3 г. B_2O_3 / не обнаружили признаков кристаллизации в поле микроскопа МИН-8.

Коэффициент теплового расширения опытных стекол в интервале температуры 20-400°C находится в пределах 32,7-39,9. 10⁻⁷ град.⁻¹, температура начала размягчения стекол лежит в интервале 750-768°C, плотность стекол составляет от 2,53 до 2,61 г/см³.

Исследование химической устойчивости показало, что все опытные стекла устойчивы к действию воды, 2н Na_2CO_3 и 20,24%

НС1 /потери массы порошка при одночасовом кипячении менее 1%.

В результате изучения вязкостных характеристик было установлено, что оптимальные стекла 1-5с и 1-55с имеют достаточно длинный температурный интервал, позволяющий осуществлять из них вытягивание стеклянных волокон.

2.4. Апробация разработанных стекол из сырьевых материалов Болгарии для получения стеклянного волокна

2.4.1. Вытягивание стеклянного волокна в опытно-лабораторных условиях

Вытягивание стеклянного волокна производилось из стекол составов 1-5с и 1-55с.

Синтез опытных стекол для стекловолокна осуществлялся в кварцевых одно- и трехлитровых тиглях при температуре $1500 \pm 10^\circ\text{C}$. Шихты составлялись из недефицитных технических материалов Болгарии: кварцевого песка, каолина, доломита и марганцевой руды. Хорошо проваренная и осветленная стекломасса выработывалась в виде эрлеза на охлажденную стальную плиту.

Исследование технологических параметров вытягивания стеклянного волокна из опытных стекол 1-5с и 1-55с производилось на опытной однофильерной установке.

Эрлез опытных стекол загружался в платиновый сосуд при температуре в печи 1450°C . С целью наиболее полного расплавления и усреднения первых порций стекломассы температура в печи поднималась до 1480°C , при которой стекло выдерживалось в течение 1 часа. Вытягивание волокна осуществлялось при температуре в печи 1450°C . Уровень стекломассы в сосуде поддерживался постоянным, путем постепенного добавления небольших количеств нового эрлеза. Элементарное волокно наматывалось на бабину с $\varphi = 0,09$ м., вращающуюся со скоростью 1,4 тыс. об/мин.

Процесс вытягивания волокна из опытных стекол осуществлялся непрерывно в течение 3 часов для каждого состава. При этом обрывов нитей, а также кристаллизации стекломассы в фильере не наблюдалось, что позволяет сделать заключение об удовлетворительных технологических свойствах разработанных стекол и пригодности их для производства стеклянного волокна.

Из опытных стекол было вытянуто волокно диаметром соответственно 10,25 мкм и 11,94 мкм.

2.4.2. Изучение физико-химических свойств опытного стекловолокна

В результате исследования механической прочности стеклянных волокон 1-5с и 1-55с было установлено, что при диаметре волокна 10,25 мкм /состав 1-5с/ его прочность составляет 192,95 кг/мм² и при диаметре 11,94 мкм /состав 1-55с/ - 197,75 кг/мм².

Химическая устойчивость опытного волокна обоих составов является высокой по отношению к воде и 2н NaOH /табл.1./

Таблица 1

Физико-химические свойства стекол и стеклянных волокон системы SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO-MnO

Наименование свойства	: Марка стекол и стекловолокно			
	: Промышленный		: аллюбороси-	
	: 1-5с	: 1-55с	: лигатный	
1	2	3	4	
Температура варки, °С	1500±10	1500±10	1520	
Температура верхнего предела кристаллизации стекол, °С	1100	1100	1135	
Температура начала размягчения стекол, °С	768	750	720	
Плотность стекол, г/см ³	2,56	2,55	2,54	
Коэффициент термического расширения стекол, $\cdot 10^{-6}$ град ⁻¹	39,9	39,8	54,0	
Химическая устойчивость стекол, потери массы порошка в % в:				
H ₂ O	0,10	0,07	0,17	
2н Na ₂ CO ₃	0,57	0,31	0,21	
20,24% HCl	0,31	0,24	25,08	
Прочность волокон на разрыв, кг/мм ² при диаметре 10,25-11,94 мкм	192,95	197,75	160-180	
Химическая устойчивость волокна, потери массы в мг на 1000 см ² поверхности в:				
H ₂ O	0,9	2,7	12,7±15,7	

1	:	2	:	3	:	4
2н NaOH		94,8		105,7		674
Удельное электрическое сопротивление при 350°C, ом.см		10 ¹¹		10 ¹¹		-

Сопоставление величин прочности и химической устойчивости опытных стекловолокон составов 1-5с и 1-5бс и промышленного алюмоборосиликатного стекловолокна показывает, что по величине прочности опытные элементарные волокна не уступают, а по химической устойчивости значительно превосходят промышленное, в состав которого вводится до 10% дефицитной и дорогостоящей окиси бора.

Расчет технико-экономической эффективности опытных стекол 1-5с и 1-5бс по сравнению с алюмоборосиликатным показал, что стоимость 1 т. опытного состава 1-5с на 32,01 руб., а стекла 1-5бс на 18,97 руб. ниже, чем стандартного алюмоборосиликатного состава.

Таким образом, разработанные для производства стеклянного волокна стекла 1-5с и 1-5бс являются экономически целесообразными.

ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез стекол в части системы $SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-MnO$ с одинаковым содержанием MgO и CaO в сечениях с 0, 5, 7.5, 10, 12.5 и 15 мол.% MnO. Построены диаграммы стеклообразования при температурах 1400°C и 1450°C. Установлено, что введение окиси марганца в шихту благоприятно влияет на варку стекол и способствует ускорению процессов стеклообразования.

2. Изучена способность стекол указанной системы к кристаллизации. Установлено, что в ней наряду с составами, которые полностью кристаллизуются, есть и довольно значительное количество составов, являющихся устойчивыми к кристаллизации. Наиболее устойчивые против кристаллизации стекла во всех сечениях системы расположены в области с 10 мол.% Al_2O_3 , что дает основание предполагать о прохождении на этом участке диаграммы состояния пограничной поверхности между полями устойчивости разных фаз.

3. Температура начала размягчения стекол лежит в пределах

735-817°C. Увеличение в стеклах содержания окиси кремния приводит к увеличению температуры размягчения стекол. По мере увеличения содержания MgO , CaO и MnO , температура размягчения понижается. В результате математической обработки экспериментальных данных получена формула зависимости температуры размягчения от средней силы связанности структурного каркаса стекол F_y , которая имеет следующий вид:

$$t = 188,36 + 122,32 \cdot F_y$$

Результаты выполненного исследования и найденное уравнение зависимости температуры начала размягчения от состава и строения стекол системы $SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-MnO$ могут быть использованы с целью прогнозирования свойств стекол при разработке практических составов.

4. Исследование химстойкости показало, что все опытные стекла устойчивы к действию воды и $2n Na_2CO_3$ /потери массы порошка при одночасовом кипячении менее 1%. По отношению к действию соляной кислоты стекла ведут себя по-разному. Наряду с кислотостойкими /потери массы менее 1%, имеются стекла разрушаемые кислотой /потери массы до 52,20%.

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что кислотоустойчивость стекол определяется модулем кислотности, который представляет собой отношение количества кислотных окислов к остальным. Граница устойчивых стекол /потери массы до 1% /проходит через составы стекол, имеющие $M_k=1$. Стекла с $M_k < 1$ характеризуются повышенной растворимостью в кислоте.

5. Установлено, что плотность исследуемых стекол возрастает с уменьшением содержания окиси кремния и увеличением содержания окиси алюминия, магния, кальция и марганца.

6. На основании проведенного исследования структуры стекол показано, что с введением в стекло закиси марганца ИК-спектр поглощения претерпевает заметные изменения. С увеличением содержания MnO до 15 мол.% ИК-спектры исходных стекол значительных изменений не претерпевают.

По данным электронномикроскопического исследования, структура исходных безмарганцевых стекол и стекол с небольшим содержанием MnO является сравнительно однородной. Увеличение MnO приводит к образованию многочисленных микронеоднородностей, похожих на ликвационные.

7. В результате проведенного исследования разработаны два состава стекла 1-5с /в мас. %: SiO_2 61,76; Al_2O_3 16,13; MgO 6,37; CaO 8,87; MnO 6,88/ и 1-55с /в мас. %: SiO_2 61,76; Al_2O_3 16,13; MgO 6,37; CaO 8,87; MnO 6,88; B_2O_3 3/ на основе сырьевых материалов Болгарии для получения стекловолокна, которые прошли апробацию в опытно-лабораторных условиях Белорусского политехнического института.

Сопоставление физико-химических свойств стекловолокна составов 1-5с и 1-55с и промышленного алюмоборосиликатного показало, что по величине прочности опытные элементарные волокна не уступают, а по химической устойчивости значительно превосходят промышленное.

8. Разработанные стекла для стекловолокна синтезируются на основе недефицитного, недорогого сырья и имеют высокие физико-химические свойства, что позволяет использовать их для изготовления стеклопластиков и в качестве изоляционного материала в строительстве и промышленности.

В результате технико-экономического расчета стекол 1-5с и 1-55с установлено, что стоимость 1т. шихты соответственно на 32 и 18 руб. дешевле, чем стандартного алюмоборосиликатного. Таким образом, стекла 1-5с и 1-55с для производства стеклянного волокна являются экономически целесообразными.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Ермоленко Н.Н., Пушкар Н., Манченко З.Ф. Исследовано на стеклообразуването и кристализационната способност на стъклата в системата $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$. Строителни материали и силикатна промишленост, 1979, № 1, 21-23.

2. Ермоленко Н.Н., Пушкар Н., Манченко З.Ф. Исследовано химичната устойчивост на стъклата от системата $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$. Строителни материали и силикатна промишленост, 1979, № 2, 25-27.

3. Ермоленко Н.Н., Пушкар Н., Манченко З.Ф. Зависимост на някои свойства на стъклата от системата $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MnO}$ от техния състав и строеж. Строителни материали и силикатна промишленост, 1979, № 3, 22-24.

Сопредседател



Н.И. Пушкар

Николай Иванов Пушкаргов

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ
МАТЕРИАЛОВ БОЛГАРИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛЯННОГО ВОЛОКНА**

Подписано в печать 25.05.79г. Формат 60x84/16. Тираж 100 экз.

Усл. печ. л. 1,13. Уч.-изд. л. 1,22. Заказ 372. Бесплатно.

Отпечатано на ротаринте БТИ им. С.М. Кирова.

220630, Минск, Спердлова, 13.