



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 017 695** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **C 03 C 13/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5036916/33, 13.04.1992

(46) Дата публикации: 15.08.1994

(56) Ссылки: 1. Патент Франции N 1435073, кл. C 03 C, опубл. 1968.2. Патент США N 4534796, кл. 106-99, опубл. 1985.

(71) Заявитель:

Научно-производственное объединение
"Стеклопластик"

(72) Изобретатель: Трофимов Н.Н.,
Хазанов В.Е., Доброскокин Н.В., Шаина
З.И., Трофимов А.Н.

(73) Патентообладатель:

Акционерное общество "НПО "Стеклопластик"

(54) СТЕКЛО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА

(57) Реферат:

Использование: для армирования
конструкционных стеклопластиков,
применяемых в авиации,
аэрокосмической технике, в индустрии спорта
и отдыха. Сущность изобретения: стекло для
стекловолокну содержит в мас. %: оксид
кремния 57 - 60 БФ SiO₂; оксид алюминия 24
- 26 БФ Al₂O₃; оксид магния 4 - 9 БФ MgO;

оксид кальция 6 - 10 БФ CaO; оксид титана
0,4 - 0,8 БФ TiO₂; оксид циркония 0,07 -
0,15 БФ ZrO₂; оксид железа 0,2 - 0,45 БФ
Fe₂O₃; оксид натрия 0,05 - 0,3 БФ Na₂O;
оксид калия 0,05 - 0,3 БФ K₂O. Прочность
волокну 3800 - 4100 МПа, температура
формования 1340 - 1390°C, вязкость при
температуре формования 10^{3,1} - 10^{3,5} Пз, 2
табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 017 695** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **C 03 C 13/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5036916/33, 13.04.1992

(46) Date of publication: 15.08.1994

(71) Applicant:
NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE
OB"EDINENIE "STEKLOPLASTIK"

(72) Inventor: TROFIMOV N.N.,
KHAZANOV V.E., DOBROSKOKIN N.V., SHAINA
Z.I., TROFIMOV A.N.

(73) Proprietor:
AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO "NPO
"STEKLOPLASTIK"

(54) **GLASS FOR FIBER GLASS MAKING**

(57) Abstract:

FIELD: glass industry. SUBSTANCE: glass has, wt.-%: silica (SiO₂) 57-60; alumina (Al₂O₃) 24-26; magnesium oxide (MgO) 4-9; calcium oxide (CaO) 6-10; titanium oxide (TiO₂) 0.4-0.8; zirconium oxide (ZrO₂) 0.07-0.15; ferric oxide (Fe₂O₃) 0.2-0.45; sodium oxide

(Na₂O) 0.05-0.3; potassium oxide (K₂O) 0.05-0.3. Properties: fiber strength is 3800-4100 MPa, forming point is 1340-1390 C, viscosity at forming point is 10^{3.1}- 10^{3.5} Π Poise. Glass is used for reinforcement of structural fiber glass plastics. EFFECT: enhanced quality of material. 2 tbl

Изобретение относится к составам стекол для производства высокопрочного волокна, в частности непрерывного, которое может быть использовано для изготовления конструкционных стеклопластиков, применяемых в промышленности высоких технологий, таких как аэроавиатика, аэрокосмическая техника, ядерная промышленность, а также индустрия спорта и отдыха.

Анализ современных и перспективных технологических требований к стеклянным волокнам показывает, что главным критерием, определяющим достижение новых качественных характеристик и создание нового поколения изделий, является не только повышение отдельных показателей, таких как температуроустойчивость, прочность, модуль упругости, заданы диэлектрические свойства, высокая стойкость к усталости, старению, коррозии и, главным образом, их сочетание, т.е. создание многофункциональных стеклянных волокон.

Известен состав стекла [1], включающий, мас. %: SiO_2 - 50-65; Al_2O_3 - 20-30; MgO - 5-20; CaO - 2-10.

Модуль упругости указанного стекла составляет 86000 МПа, а прочность стекловолокна 3600 МПа.

Недостатком состава марки R является высокая температура формования волокна, определяемая содержанием SiO_2 и Al_2O_3 (соответственно 60 и 25 мас. %), которая приводит к значительному снижению срока службы платиновых стеклоплавильных сосудов. Следует отметить, что стоимость стекловолокна в значительной степени определяется расходом платиновых металлов на выработку волокна. Кроме того, основные физико-механические показатели (модуль упругости и прочность) стекловолокна состава R ниже известного стекла ВМП (а. с. N 1630233, кл. C 03 C 13/00, 1987) - 95000 и 4500 МПа соответственно.

Недостатками стекла ВМП является низкая вязкость и высокая кристаллизационная способность при формовании волокна.

Наиболее близким к предложенному по технической сущности и свойствам является техническое решение [2], включающее: SiO_2 25-54%; Al_2O_3 20-40%; MgO 24-40%; ZrO_2 1-5%; P_2O_5 0-10%; TiO_2 0-10%; B_2O_3 0-10%; F 0-5%; Cl_2O_3 0-2%.

Недостатками этого стекла является то, что для его производства необходимы дорогостоящие сырьевые материалы, такие как жженая магнезия, фосфоро- и боросодержащие материалы. Кроме того, применение фосфора и бора ухудшает экологическую обстановку при высокотемпературной варке этого стекла. Низкое содержание SiO_2 при высоких концентрациях MgO и Al_2O_3 приводит к значительному повышению температуры формования и снижению вязкости, что значительно затрудняет процесс формования непрерывного волокна.

Цель изобретения - синтез высокопрочного высокомодульного стеклянного волокна из дешевого отечественного сырья, обладающего повышенной вязкостью, пониженной

кристаллизационной способностью и пониженной температурой формования, что обеспечивает возможность формования высокопрочных высокомодульных стеклянных волокон на многофильных стеклоплавильных сосудах (400-, 800-фильных) при увеличенных сроках службы последних.

Поставленная цель достигается тем, что стекло для производства стекловолокна, включающее SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , дополнительно содержит CaO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 57-60 Al_2O_3 24-26 MgO 4-9 CaO 6-10 TiO_2 0,4-0,8 ZrO_2 0,07-0,15 Fe_2O_3 0,2-0,45 K_2O 0,05-0,3 Na_2O 0,05-0,3

Причем CaO + MgO вводится через природное дешевое сырье - доломит, что обеспечивает возможность формования непрерывных стеклянных волокон с высокими значениями прочности на многофильных стеклоплавильных сосудах.

Введение диоксида титана в пределах 0,4-0,8 мас. % и оксида железа (0,2-0,45 мас. %) приводит к увеличению скорости твердения стекла, т.е. улучшению формемости волокна в процессе выработки. Введение малых добавок двуоксида циркония приводит к повышению прочности волокна. Введение добавок щелочных оксидов натрия и калия в количестве от 0,05 до 0,3 мас. % понижает кристаллизационную способность стекла и, следовательно, температуру формования волокна, что приводит к увеличению срока службы многофильных стеклоплавильных сосудов.

Стекло получают по обычной технологии. Для облегчения стекловарения, снижения энергозатрат на производство стекла и снижения стоимости получаемого материала в качестве сырьевых материалов принимается комплексное сырье: каолин и доломит.

Применение комплексного сырья вместо чистых оксидов элементов позволяет улучшить технологические характеристики.

Конкретные составы стекол приведены в табл. 1.

Свойства стекол приведены в табл. 2.

Стекла обладают улучшенными технологическими свойствами и позволяют получать непрерывные высокопрочные высокомодульные стеклянные волокна путем формования на многофильных (400-600-фильных) стеклоплавильных агрегатах, рассчитанных на многотоннажное производство.

Из составов стекла выработаны опытные партии комплексных нитей при устойчивом процессе формования, получены опытные партии армирующих материалов в виде ровингов, тканей и крученых нитей.

Изобретение может быть использовано для производства высокопрочных стеклянных волокон для армирования конструкционных композитов.

Технико-экономическая эффективность от использования стекла заключается в значительном улучшении технологических характеристик стекла при использовании недефицитных дешевых сырьевых материалов, таких как доломит и каолин.

Себестоимость стекловолокнистых

материалов из предлагаемого состава стекла на 30-40% ниже себестоимости стекловолокнистых материалов из стекла - прототипа.

Срок службы стеклоплавильных сосудов при выработке волокна из стекла предлагаемого состава увеличивается в 1,1-1,3 раза, что ведет к экономии платиновых металлов.

Формула изобретения:

СТЕКЛО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА, включающее SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , отличающееся тем, что оно

дополнительно содержит CaO , Fe_2O_3 , K_2O и Na_2O при следующем соотношении компонентов, мас. %:

5	SiO_2 57 - 60
	Al_2O_3 24 - 26
	MgO 4 - 9
	TiO_2 0,4 - 0,8
	ZrO_2 0,07 - 0,15
	CaO 6 - 10
10	Fe_2O_3 0,2 - 0,45
	K_2O 0,05 - 0,3
	Na_2O 0,05 - 0,3

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Оксиды, мас. %	Пример				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	60,00	58,50	59,60	57,50	57,00
Al ₂ O ₃	24,00	25,00	26,00	25,50	26,00
MgO	9,00	6,00	4,00	6,20	6,23
CaO	6,00	9,00	8,50	9,25	10,00
TiO ₂	0,40	0,60	0,60	0,45	0,40
Fe ₂ O ₃	0,20	0,35	0,40	0,45	0,20
ZrO ₂	0,10	0,10	0,10	0,15	0,07
Na ₂ O	0,10	0,30	0,30	0,20	0,05
K ₂ O	0,20	0,15	0,30	0,30	0,05

Таблица 2

Свойство	Состав стекла					Прототип
	1	2	3	4	5	
Модуль упругости, МПа	90000	92000	91000	91000	90000	82000
Прочность волокна, МПа	3600	4000–4200	3900	4000	3600	3000
Температура формования, °С	1390	1350	1360	1340	1370	1440
Вязкость при температуре формования, пуаз	10 ^{3,5}	10 ^{3,4}	10 ^{3,2}	10 ^{3,1}	10 ^{3,1}	10 ^{2,1}