

新型高强度玻璃纤维制备与性能研究^{*}

刘建勋, 朱建勋, 祖 群

(中材科技股份有限公司 南京玻璃纤维研究设计院, 江苏 南京 211112)

摘 要: 研究了 1 种新的高强度玻璃纤维 (NEW HS), 其主成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO , 总含量 > 96% (质量分数), 其余为助熔剂、澄清剂和不可避免的杂质; 经过熔制得到玻璃实验样品, 对各试验样品进行高温粘度、析晶上限、新生态强度、软化点、耐酸性等性能检测, 得到新型高强度玻璃纤维的各性能数据: 新生态强度为 4600~4800 MPa、软化点温度为 965~970℃、耐酸性质量损失率 < 5.25%; 新型高强度玻璃纤维的力学性能、耐温性能、耐酸性能皆高于现有高强度玻璃纤维产品 (HS₂、HS₄), 也高于 AdvantexTM、Hiper-texTM 玻璃纤维, 接近美国 S-2TM, 可以投入生产。

关键词: 玻璃纤维; 高强度; 新生态强度; 耐酸性; 耐温性

中图分类号: TQ12

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2010)07-1290-04

1 引 言

高强度玻璃纤维与普通无碱玻璃纤维相比具有拉伸强度高、弹性模量高、抗冲击性能好、化学稳定性好、抗疲劳性好、耐高温等优良性能, 广泛应用于航天、航空、兵器、舰船、化工等领域, 如导弹发动机壳体、宇航飞机内衬、枪托、发射炮筒、防弹装甲、高压容器等。随着科技的发展, 高强度玻璃纤维在光缆、耐温材料、摩擦材料等工业领域的需求量也在不断扩大^[1-6]。

目前生产高强度及高性能玻璃纤维的主要国家和产品有: 美国的 S-2TM、AdvantexTM、Hiper-texTM、日本的“T”纤维、俄罗斯的“BM IT”纤维、法国的“R”纤维和中国的“HS”系列纤维^[7-10]。

美国 AGY 公司生产的 S-2TM 高强玻璃纤维, 最初被设计为应用于高强度领域中, 如在火箭发动机壳体、防弹装甲中有大量应用^[11]。其成分仅为硅、铝、镁的氧化物组成, 含量为 SiO_2 : 65% (质量分数); Al_2O_3 : 25% (质量分数); MgO : 10% (质量分数)。S-2TM 玻璃纤维的优点是拉伸强度高 (4600~4800 MPa), 缺点是在制备过程中玻璃纤维成型温度较高, 其液相温度为 1471℃, 拉丝漏板温度高达 1571℃, 需使用特殊的耐火材料及铂、铑等贵金属材料作为内衬的窑炉进行熔制, 拉丝工艺条件苛刻, 生产成本高。

AdvantexTM 玻璃纤维成分为: SiO_2 : 59%~62%

(质量分数); CaO : 20%~24% (质量分数); Al_2O_3 : 12%~15% (质量分数); MgO : 1.0%~4.0% (质量分数); Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 等杂质: 0.5%~3.5% (质量分数)。成分设计上与 E-玻璃纤维成分相比, 属无硼无碱玻璃, 其特点是去掉了 B_2O_3 , 由于含 B_2O_3 的原料价格昂贵, 去掉 B_2O_3 即为了既实现玻璃纤维的低成本生产, 同时也减少了对环境的污染, 但其拉伸强度、耐酸性、耐温性都较 S-2TM 低^[12]。

英国设计的高性能玻璃纤维成分为: SiO_2 : 50.0%~64.0% (质量分数); Al_2O_3 : 18.0%~30.0% (质量分数); MgO : 11.0%~23.0% (质量分数); B_2O_3 : 0.0%~4.9% (质量分数); Li_2O : 0.1%~3.0% (质量分数); Sb_2O_3 : 0.0%~1.0% (质量分数)、 Fe_2O_3 : 0.0~1.0% (质量分数), 其中 Al_2O_3 在玻璃中不是最佳紧密堆积状态, Li_2O 引入量过大, 不仅提高了成本, 而且降低了化学稳定性, 该成分设计还引入了有毒物质 (Sb_2O_3) 作澄清剂, 既影响人体健康, 又易造成环境污染^[13]。

中国早期的高强度玻璃纤维 (HS₂TM), 在成分设计上为了促进玻璃液的熔制, 玻璃料成分中加入一定含量的 Fe_2O_3 , 起到了较好的助熔作用, 但同时带来玻璃的透热性变差等问题, Fe_2O_3 引入过量明显使玻璃纤维着色, 影响复合材料外观。另外, 过多的 Fe_2O_3 也易与钼电极发生还原反应生成单质 Fe, 导致铂金漏板产生中毒事故^[14]。

本文针对上述存在的问题, 设计了新型高强度玻璃纤维成分 (NEW HS), 采用该成分制备的高强度玻璃纤维提高了玻璃纤维的拉伸强度, 同时提高了玻璃纤维的耐温性和耐酸性等性能。

2 实 验

2.1 新型高强度玻璃纤维的制备

2.1.1 试验试剂

试验熔制玻璃所需的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 B_2O_3 、 CeO_2 、 Li_2CO_3 、 Fe_2O_3 等原料皆为工业级原料 (其中 SiO_2 为石英砂矿引入, 其余物质皆为氧化物, 是化工原料)。

2.1.2 高强度玻璃纤维的成分设计

新型高强度玻璃纤维的成分设计范围如下: SiO_2 : 55%~63% (质量分数)、 Al_2O_3 : 23%~26% (质量分

* 基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2007A A 03Z549); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK 2009488)
收到初稿日期: 2010-01-25 收到修改稿日期: 2010-05-26 通讯作者: 祖 群
作者简介: 刘建勋 (1979-), 男, 内蒙古通辽市人, 博士后, 师承朱建勋教授、祖群教授, 从事特种玻璃纤维制备及性能研究。

数)、MgO: 12% ~ 15% (质量分数)、CeO₂: 0.5% ~ 1.5% (质量分数)、Li₂O: 0~ 0.5% (质量分数)、Bi₂O₃: 0 ~ 1.5% (质量分数)、Fe₂O₃: 0~ 0.5% (质量分数)、WO₃: 0~ 1.5% (质量分数), 其余为不可避免的杂质。

表1 HS2、HS4、NEW HS 高强度玻璃纤维成分设计
Table 1 The composition of high strength glass fibers (HS2, HS4, NEW HS)

	NEW HS-1	NEW HS-2	NEW HS-3	NEW HS-4	HS2	HS4
SiO ₂	60	60.2	60.5	60	55.22	55.08
Al ₂ O ₃	24.5	24.2	24	24.5	24.42	25.22
MgO	12.5	12	13	13	12.46	15.96
B ₂ O ₃	0	0	0	0	3.46	1.85
CeO ₂	1	1.5	1.5	1.5	1.23	1.19
WO ₃	1	1	0	0.3	0	0
Bi ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0.5	0.5	0	0.3	0.98	1.1
Li ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.59	0.23

2.1.3 玻璃的熔制及玻璃纤维的制备

按表1所列各配方的化学组成计算出各种原料所需用量, 准确称量后混合均匀配制成配合料, 置于熔制玻璃用铂铑坩埚中, 在1510~ 1550℃温度范围内, 边搅拌边熔融, 熔制24h, 得到澄清、均化的玻璃液, 把熔制好的玻璃液流放到耐热钢板上, 冷却后得到玻璃块。

将一定质量的玻璃置于单孔拉丝坩埚内, 调节玻璃液的温度、液面高度以及拉丝机的转速, 制备所需直径的玻璃纤维。

2.2 样品的性能及表征

2.2.1 仪器

熔制玻璃用双格铂铑坩埚和单孔拉丝坩埚均为中材科技自行研究设计、制造(其结构示意图如图1所示)。

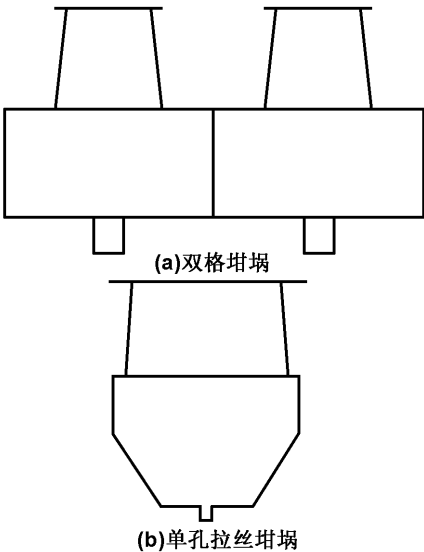


图1 双格坩埚和单孔拉丝坩埚结构示意图
Fig 1 The schematic diagram of double grid crucible and single foramen crucible drawing crucible
采用BROOKFIELD 高温粘度仪对玻璃的高温粘度进行测试, 美国, 型号: SP-4A; 采用定点析晶温度测试炉测定玻璃析晶上限温度, 中国湘潭, 自动控温; 采用强力测试机测试玻璃纤维的新生态强度, 日本, 型

以此范围为基础, 优选如下成分配方方案(NEW HS-1 ~ 4[#]), 如表1所示, 采用质量百分比形式。以现有成熟产品HS2、HS4 配方方案做对比。

号: UTM- II-20; 采用玻璃纤维软化点测试仪进行测量玻璃纤维的软化点, 中国湘潭, 型号: PCY-SP1100; 采用高精度显微镜测试玻璃纤维直径, 意大利, 型号: Microclor 250B。

2.2.2 玻璃高温粘度的检测

将待测玻璃块研磨成粉末, 过200目筛, 称取约6.7g, 置于铂坩埚内, 将铂坩埚置于加热炉的电偶上端, 调整铂转子的位置于铂坩埚中心, 开始按程序加热, 温度升至高温后保温一段时间, 按程序降温, 每到设定温度时记录转子的扭矩, 并转化成此温度下对应的玻璃粘度值。

2.2.3 玻璃析晶上限的检测

将定点析晶炉加热到指定温度, 保温60min后, 将待测玻璃放入定点析晶炉中, 然后再保温30min, 取出, 在偏光显微镜下观察是否有晶体析出, 根据观测结果调节定点炉温度, 再进行测试, 最终得到玻璃的析晶上限温度。

2.2.4 玻璃纤维新生态强度的检测

根据标准ASTM D-2102, 取熔制好的玻璃约60g, 放入单孔铂铑坩埚内, 在1440~ 1450℃下再熔融, 通过控制常规的玻璃纤维成型工艺参数(液面高度、热点温度、拉丝机转速等), 拉制成直径为7~ 8μm 的连续玻璃纤维, 采用强力测试机测试其新生态强度, 测试环境湿度必须控制在规定范围内。

2.2.5 玻璃纤维耐温性的检测

玻璃纤维的耐温性采用软化点来判定, 软化点温度越高, 耐温性越好, 反之则耐温性差。软化点的测试方法与其它玻璃纤维软化点测试方法相同, 采用吊丝法(按ASTM G-338)测试, 匀速升温, 激光位移感应器记录玻璃伸长速率, 当伸长率达到1mm/min 时, 此时对应的温度即为软化点。

2.2.6 玻璃纤维耐酸性的检测

玻璃纤维耐酸性测试是采用直径为10μm 左右、长度为6cm, 表面积为2500cm³ 的玻璃纤维于150mL,

10% (质量分数) HCl 溶液中, 96 ℃条件下, 浸泡 24h, 过滤、干燥, 测量其质量, 计算其质量损失率。

3 结果与讨论

3.1 玻璃高温粘度分析

图2是试验样品及HS2、HS4的高温粘度曲线图。由图1可以看出, 按成分配方熔制得到玻璃的粘度明显高于HS2、HS4的粘度, 尤其是在高温段, 粘度更高。这是因为本试验成分配方中SiO₂、Al₂O₃总含量大, 使得该系统玻璃高温粘度大。高温粘度大可以抑制玻璃晶相的析出, 从而降低玻璃的析晶上限温度, 对玻璃纤维的成型过程是有利的, 但缺点是会导致玻璃澄清、均化的难度增大, 在具体的生产过程中只有设计更优的熔制窑炉, 调整更优的熔制工艺才能确保得到优质的玻璃。

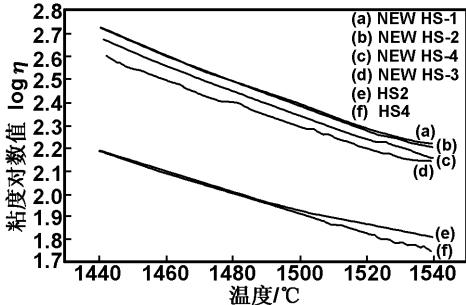


图2 样品的高温粘度-温度曲线

Fig 2 The curves of viscosity at high temperature vs temperature

3.2 玻璃析晶上限温度分析

表2是试验样品及对比样品的析晶上限温度数据。由表2可以看出, 采用新型高强度玻璃成分配方熔制的玻璃, 玻璃液析晶上限温度为1410 ℃左右, 拉丝作业温度为1440 ℃左右, 比AdvantexTM、Hiper-texTM品种玻璃的析晶温度及拉丝作业温度高, 也比现有HS2、HS4的相应温度高。因此, 在拉丝作业时需要调整相应的工艺参数, 以满足拉丝时所需要的温度要求。与美国S-2TM产品相比, 本试验样品的析晶上限温度低一些, 因此拉丝作业温度也可适当降低, 克服了S-2TM玻璃纤维液相温度高(1471 ℃)、拉丝作业温度高(1571 ℃)等拉丝工艺条件苛刻的问题, 也克服了其产品生产时的熔制温度高、生产设备成本昂贵的缺点。

表2 试验样品与对比样品析晶上限温度
Table 2 Upper limit crystallization temperature of test sample and reference sample

样品号	析晶上限温度 (℃)	样品号	析晶上限温度 (℃)
NEW HS-1	1400	NEW HS-2	1408
NEW HS-3	1410	NEW HS-4	1415
HS2	1320	HS4	1345
S-2 TM	1471	Advantex TM	1204
Hiper-tex TM	1280		

3.3 玻璃纤维新生态强度分析

表3是试验样品与对比样品的新生态强度数据。

由表中数据可以看出, 本文试验样品的玻璃纤维新生态强度为4600~4800 MPa, 与美国S-2TM玻璃纤维的新生态强度基本处于同一档次, 高于HS2、HS4玻璃纤维。美国OCV公司于2006年推出的新一代高性能玻璃纤维Hiper-texTM产品, 其新生态强度为4100~4650 MPa, 但仍低于本文的试验样品。以上各纤维的新生态强度均高于美国的AdvantexTM玻璃纤维^[12]。

表3 试验样品与对比样品新生态强度
Table 3 The virgin intensity of test sample and reference sample

样品号	新生态强度(MPa)		变异系数 C _v (%)
	范围	均值	
NEW HS-1	4600~4800	4729	2.95
NEW HS-2	4600~4800	4750	2.15
NEW HS-3	4600~4800	4724	2.35
NEW HS-4	4600~4800	4706	4.29
HS2	4200~4400	4278	3.60
HS4	4400~4600	4527	2.44
S-2 TM	4600~4800	—	—
Advantex TM	3100~3800	—	—
Hiper-tex TM	4100~4650	—	—

3.4 玻璃纤维耐温性分析

表4是试验样品与对比样品软化点数据。由表中数据可以看出, 本文试验样品的软化点为964~968 ℃, 明显高于HS2、HS4和AdvantexTM玻璃纤维, 略高于Hiper-texTM玻璃纤维, 接近美国S-2TM玻璃纤维的软化点温度。

表4 试验样品与对比样品软化点数据
Table 4 The soften point of test sample and reference sample

样品号	软化点(℃)	样品号	软化点(℃)
NEW HS-1	966	NEW HS-2	964
NEW HS-3	968	NEW HS-4	965
HS2	920	HS4	940
S-2 TM	970	Advantex TM	916
Hiper-tex TM	940~960		

3.5 玻璃纤维耐酸性分析

表5是试验样品与对比样品的耐酸性数据。由表中数据可以看出, 本文的试验样品玻璃纤维在10% (质量分数) 的HCl中的质量损失率为4.38%~5.25%, 耐酸性略好于Hiper-texTM玻璃纤维, 明显高于HS2、HS4和AdvantexTM玻璃纤维, 但与美国S-2TM玻璃纤维相比, 本试验样品的耐酸性仍低于之。

3.6 讨论与分析

设计的新型高强度玻璃纤维成分配方中, 以SiO₂、Al₂O₃、MgO为主要成分, 总含量为96%~98% (质量分数), 比原HS2、HS4中SiO₂、Al₂O₃、MgO总含量有所提高。其中SiO₂为主要玻璃骨架成分, 其含量适当增加可以提高玻璃的强度、耐酸性、耐温性; Al₂O₃可以提高玻璃纤维的强度、耐温性, 随着Al₂O₃含量的增加, 玻璃结构致密, 玻璃纤维强度随之提高, 但超过25%以后由于Al₂O₃配位数的改变, 反而使玻璃结构

松弛,造成强度降低,因此本试验设计 Al_2O_3 的最高含量不超过 25%; MgO 是网络外组分,对降低玻璃的高温粘度有作用,但含量过高时易使玻璃失透,本试验适合的 MgO 含量为 12%~15%(质量分数)。

表 5 试验样品与对比样品耐酸性数据
Table 5 The acidresistivity of test sample and reference sample

样品号	耐酸性(质量损失率(%))	样品号	耐酸性(质量损失率(%))
NEW HS-1	5.1	NEW HS-2	5.25
NEW HS-3	4.38	NEW HS-4	4.66
HS2	9.8	HS4	7.2
S-2 TM	3.8	Advantex TM	6.2
Hiper ⁺ tex TM	5.5		

因为本试验设计的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 总含量高,因此熔制玻璃的高温粘度必然会很大,这样就加大了玻璃的熔制、均化、澄清难度。为了适当降低玻璃的高温粘度、降低该系统玻璃的熔制温度,使玻璃容易熔制,并能充分排除玻璃液中的气泡、得到澄清的玻璃,在成分设计中引入了 Li_2O 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 WO_3 、 Fe_2O_3 等改性氧化物。

Li_2O 是一种强助熔剂,能在较低的温度下与 SiO_2 反应生成硅酸盐,能降低玻璃的熔制温度,降低玻璃液的粘度,加快玻璃的熔制速度;但引入量不宜过大,因为过量的 Li_2O 容易破坏玻璃结构中的硅氧键结构($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)而形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Li}$ 键,这样就造成了玻璃纤维微裂纹增多,强度下降,而且引入 Li_2O 的原料价格昂贵,明显地提高了成本,从生产成本角度考虑亦不能过多加入,本试验适合的 Li_2O 含量为 0.2%(质量分数)左右。 CeO_2 是我国资源丰富的稀土矿产的代表物质,无毒、蕴含丰富、产量大、成本低,它不仅能降低玻璃的粘度,而且在高温下发生变价反应,放出 O_2 ,起到良好的澄清作用, CeO_2 的加入,还能改善玻璃纤维成型性能,使高强度玻璃纤维的生产工艺难度降低,本试验适合的 CeO_2 含量为 0.5%~1.5%(质量分数)。

Bi_2O_3 用作为高强玻璃的助熔剂,在全电熔熔制高强玻璃过程中以及在玻璃纤维成型过程中,适量的 Bi_2O_3 将能保证玻璃熔制的均匀,使玻璃具有适当的粘度和析晶温度,从而保证玻璃纤维拉丝工艺的稳定。为了确保玻璃液的澄清质量,充分排除玻璃液中的气泡,得到充分均化的玻璃,在试验的成分设计中引入

WO_3 、 CeO_2 等澄清剂。 WO_3 又称表面张力活性剂,能显著降低玻璃液的表面张力,从而有利于玻璃的澄清; CeO_2 是我国资源丰富的稀土矿产的代表物质,无毒、蕴含丰富、产量大、成本低,它不仅能降低玻璃的粘度,而且在高温下发生变价反应,放出 O_2 ,起到良好的澄清作用, CeO_2 的加入,还能改善玻璃纤维成型性能,使高强玻璃纤维的生产工艺难度降低。

4 结 论

(1) 设计了新型高强度玻璃纤维的成分,以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 为主,同时加入了 Li_2O 、 Bi_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 等助熔剂和澄清剂,成功熔制冷新型高强度玻璃,并制备了其相应高强度玻璃纤维。

(2) 制备的新型高强度玻璃纤维,其新生态强度为 4600~4800MPa、软化点温度为 965~970℃、玻璃纤维耐酸性质量损失率<5.25%。力学性能、耐高温性能、耐酸性性能皆高于现有高强度玻璃纤维(HS2、HS4)产品,也高于 AdvantexTM、Hiper⁺texTM 玻璃纤维,性能接近美国 S-2TM,但生产工艺性能优于美国 S-2TM。

参考文献:

[1] O' Higgins R M, McCarthy M A, McCarthy C T. [J]. Compos Sci Technol, 2008, 68: 2770-2778.
[2] Lee J Y, Kim T Y, Kim T J, et al. [J]. Compos Part B-eng, 2008, 39: 258-270.
[3] Thomason J L. [J]. Compos Part A-Appl S, 2007, 38: 210-216.
[4] Kim S H, Watts D C. [J]. Prosthet Dent, 2004, 91: 274-280.
[5] 张秀丽, 金长虹, 张振国, 等. [J]. 功能材料, 2010, 41(3): 505-507.
[6] 祖群, 陈士洁, 孔令珂. [J]. 航空制造技术, 2009, 15: 92-95.
[7] 霍夫曼 D A, 麦金尼斯 P B. [P]. 中国: 发明专利, CN 101300199A. 2008. 11. 5.
[8] 霍夫曼 D A, 麦金尼斯 P B. [P]. 中国: 发明专利, CN 101300200A. 2008. 11. 5.
[9] 威廉伯格 F T. [P]. 中国: 发明专利, CN 1392870A. 2003. 01. 22.
[10] 沃尔兰伯格 F T. [P]. 中国: 发明专利, CN 1589243A. 2005. 03. 02.
[11] Ransom S, Harris, Tiffin, et al. [P]. US3402055, 1968. 09. 17.
[12] Walter L E, Douglas A H, John W W. [P]. US 5789329 A, 1998. 08. 04.
[13] George L T. [P]. GB1006524A, 1965. 10. 06.
[14] 陈汉仪, 施玉棠, 祖群, 等. [P]. 中国: 发明专利, CN 94111349. 3. 1995. 12. 27.

Study on preparation and properties of new high strength glass fibers

LIU Jian-xun, ZHU Jian-xun, ZU Qun

(Sinoma Science & Technology Co., Ltd., Nanjing 210012, China)

Abstract: Content This paper investigates the new high strength glass fibers, which contains more than 96wt% SiO_2 + Al_2O_3 + MgO and some fusing agent, clarifier and unavoidable impurities. Some properties of NEW HS test samples are measured, such as viscosity at high temperature, new ecological intensity, soften point, acidresistivity and so on. The results show that new ecological intensity, soften point and mass loss of acidresistivity is 4600-4800MPa, 965-970℃, < 5.25%, respectively. The mechanical properties, temperature resistance and acidresistivity of NEW HS sample have exceeded that of HS2, HS4, AdvantexTM and Hiper⁺texTM glass fibers. The properties of NEW HS are close to that of American S-2TM and it is convenient to product in our country.

Key words: glass fiber; high strength; virgin intensity; acidresistivity; temperature resistance