



**Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова**

Научно-образовательный центр по нанотехнологиям

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

С.И. Гутников, Б.И. Лазорьяк, Селезнев А.Н.

СТЕКЛЯННЫЕ ВОЛОКНА

Учебное пособие для студентов по специальности

«Композиционные наноматериалы»

МОСКВА 2010

Редакционный совет:

проф. В.В. Авдеев

проф. А.Ю. Алентьев

проф. Б.И.Лазорьяк

доц. О.Н. Шорникова

Методическое руководство предназначено для слушателей магистерской программы химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по направлению «композиционные наноматериалы»

Настоящее методическое руководство подготовлено в рамках образовательной программы магистерской подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты ГК «РоснаноТех» в области промышленного производства препрегов на основе наномодифицированных углеродных и минеральных волокон и наномодифицированных связующих

Оглавление

Введение	4
Типы стеклянных волокон	6
Стекло E.....	9
Стекло S.....	10
Стекло AR.....	11
Стекло ECR	12
Стекло D.....	13
Кварцевое стекло.....	14
Базальтовое волокно.....	15
Химический состав стекол и горных пород для получения непрерывного волокна	15
Условия получения базальтовых непрерывных волокон	16
Механические свойства стеклянных и базальтовых непрерывных волокон	16
Кристаллизация базальтовых волокон	19
Щелочестойкость базальтовых волокон	20
Стеклообразное состояние	22
Технология.....	27
Сырье для производства стекловолокна.....	28
Стекловаренная печь.....	31
Типы фильерных питателей	37
Замасливание, намотка и сушка нитей.....	39
Список контрольных вопросов	51
Список литературы	52

Введение

Первые теоретические разработки советских ученых по структуре стекла были начаты в начале 1920-х годов с работ А.А. Лебедева, а изучение стекловаты началось в конце 1930-х годов.

Первые десятилетия штапельное стекловолокно производили только по штабиковому способу. В конце 30-х на заводе в Биллимбаево начали производство минеральной ваты, которую изготавливали под давлением 10-12 атмосфер при нагреве 250-280 °С. На Зестафонском заводе в Тбилиси вату производили путём распыления струи сжатого воздуха в 6-8 атмосфер. В это время в СССР рассматривали применение стеклоткани в качестве оболочек для дирижаблей

В 1937 году в Государственном институте стекла была лаборатория по работе со стекловолокном и молодые учёные Асланова, Иоффе и Черняк занялись исследованиями этого материала. В 1941 году был разработан новый состав стекла, а также и новое производственное оборудование для его получения. За счёт этого в скором времени в Гусь-Хрустальном открыли первый завод по производству стекловолокна.

В 1946 году стекловолокнистые материалы уже широко применялись в авиационной, оборонной и электротехнической промышленности. 12 июня 1946 на базе лаборатории был организован институт стекловолокна ("Всесоюзный научно-исследовательский институт стеклянного волокна" - ВНИИСВ). Институт занимался разработками в области формирования и переработки типовых технологических процессов, а также разработками оборудования для изготовления армирующих материалов из стеклопластиков, технологий получения новых видов стекловолокна и материалов на его основе.

За рубежом производство супертонкого волокна (меньше 1 микрона) было начато уже во второй период второй мировой войны, тогда как в СССР подобные разработки получили старт только в 50-х годах. В 1952 году начались работы по получению волокон из базальта. Помимо этого использовался вулканический дальневосточный пепел, а также вулканические продукты с Кавказа и Крыма.

Впоследствии на базе института были созданы производства кварцевых волокон, волоконной оптики, медьсодержащих лент и нетканых стекловолокнистых в промышленном масштабе.

В настоящее время на территории России для получения непрерывного стекловолокна применяют два подхода – одностадийный и двухстадийный.

Двухстадийный (наиболее распространенный) способ получения волокна включает в себя стадию подготовки шихты, варки стекла, выработки эрклеза (кусочки оплавленного стекла), стеклошариков или штабиков и стадию плавления эрклеза и стеклошариков в плавильном сосуде и вытягивания волокна.

Вторая стадия получения волокна состоит из следующих операций:

- подготовка и подача стеклянных шариков или эрклеза в стеклоплавильный сосуд;
- плавление шариков и эрклеза и подготовка стекломассы к формованию;
- заправка грубых волокон (при использовании штабиков);
- формование волокон;
- охлаждение волокон;
- нанесение на волокна замасливателя и соединение их в нить;
- раскладка и намотка нити.

Одностадийная технология значительно опережает двухстадийную по соотношению цена/качество конечного продукта. Он является более современным, поэтому к настоящему времени не все производства смогли его внедрить. При применении этого подхода волокна вытягивают из стекломассы, поступающей в выработку сразу из стекловаренной печи, питаемой шихтой, т.е. исключается промежуточная стадия выработки эрклеза и стеклянных шариков, при этом расход энергии сокращается практически в два раза. Вместо нее осуществляется операция распределения потока стекла в распределителе стеклоплавильной печи по отдельным фильерным питателям. Надо отметить, что при этом качество стекловолокна может быть несколько хуже, чем при изготовлении по первой технологии, что связано с меньшей гомогенизацией расплава.

Одностадийный метод получения стекловолокна используется на предприятиях ОАО «Сен-Гобен Ветротекс Стекловолокно», ОАО «Стеклонит», ООО «УРСА Серпухов» и ООО «Сен-Гобен Извер Егорьевск».

Типы стеклянных волокон

Все стеклянные волокна условно можно разделить на два больших класса: дешевые волокна общего применения и дорогостоящие волокна специального применения. Почти 90 % всех стеклянных волокон, которые выпускаются сегодня в мире это стекловолокно марки E. Подробно требования к таким волокнам изложены, например, в стандарте ASTM D578-98. Остальные 10% процентов – это волокна специального назначения. Большинство марок стекловолокна получили свое название благодаря своим специфическим свойствам:

- E (electrical) – низкой электрической проводимости;
- S (strength) – высокой прочности;
- C (chemical) – высокой химической стойкости;
- M (modulus) – высокой упругости;
- A (alkali) –высокое содержание щелочных металлов, известково-натриевое стекло;
- D (dielectric) – низкая диэлектрическая проницаемость;
- AR (alkali resistant) – высокая щелочестойкость.

В таблице 1 и 2 представлены химический состав различных марок стекол для производства стекловолокна и их физико-химические и механические свойства.

Для электрической изоляции применяется только бесщелочное (или малощелочное) алюмосиликатное или алюмоборосиликатное стекловолокно. Для конструкционных стеклопластиков, как правило, используют бесщелочное магнийалюмосиликатное или алюмоборосиликатное стекловолокно. Для стеклопластиков неответственного назначения можно употреблять и щелочесодержащее стекловолокно.

Механические характеристики стекловолокон напрямую зависят от метода производства, химического состава стекла, температуры и окружающей среды. Самую большую прочность имеют непрерывные стекловолокна из бесщелочного и кварцевого магнийалюмосиликатного стекла. Повышенное содержание щелочей в исходном стекле значительно снижает прочность стекловолокон.

Таблица 1. Химический состав некоторых стекол для получения непрерывного волокна

Тип волокна	Состав, масс. %												
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	TiO ₂	ZrO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Fe ₂ O ₃	F ₂
Е (с бором)	52-56	4-6	12-15	21-23	0,4-4	-	-	0,2-0,5	0-1	0-0,2	-	0,2-0,5	0,2-0,7
Е (без бора)	59-60	-	12-13	22-23	3-4	-	-	0,5-1,5	0,6-0,9	0-0,2	-	0,2	0,1
S	60-65,5	-	23-35	0-9	6-11	-	-	0-1	0-0,1	-	-	0-0,1	-
AR	58,3- 60,6	-	0,2	-	-	-	0-2,8	18,1- 21,2	13,0- 14,1	0-2,8	-	-	-
ECR	58,2	-	11,6	21,7	2	2,9	2,5	-	1	0,2	-	0,1	-
D	72-75	21-24	0-1	0-1	0,5-0,6	-	-	-	0-4	0-4	-	0,3	-
Кварц	99,5- 99,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Базальт	47,5- 55,0	-	14,0- 20,0	7,0-11,0	3,0-8,5	-	0,3-2	-	2,5-7,5	2,5-7,5	-	7,0-13,5	-

Таблица 2. Физико-механические свойства некоторых марок стеклянного волокна

Свойство	Тип волокна							
	Е (с бором)	Е (без бора)	S	AR	ECR	D	Кварц	Базальт
Температура формования, °С	1160-1196	1260	1565	1260-1300	1213-1235		2300	1350 - 1450
Температура размягчения, °С	830-860	916	1056		880	770		1100 - 1200
Температура плавления, °С	1066-1077	1200	1500	1180 - 1200	1159-1166		1670	1200 - 1300
Плотность, г/см ³	2,54-2,55	2,62	2,48-2,49	2,6-2,7	2,66-2,68	2,16	2,15	2,67
Коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁶ С ⁻¹	4,9-6	6	2,9	7,5	5,9	3,1	0,54	-
Диэлектрическая постоянная (20 С, 1 МГц), Ф/м	5,86-6,6	7	4,53-4,6		3,56-3,62		3,78	-
Прочность, МПа	3100-3500	3100-3500	4380-4590	3100-3500	3100-3500	2410	3400	2700 - 3500
Модуль упругости, ГПа	76-78	80-81	88-91	72-74	80-81	52	69	70-90
Удлинение до разрыва, %	4,5-4,9	4,6	4,5-4,9	2-2,4	4,5-4,9		5	3

Стекло Е

Химический состав

На сегодняшний день в мире выпускается 2 типа стекловолокна марки Е. В большинстве случаев Е-стекло содержит 5-6 масс. % оксида бора. Современные экологические нормы в США и Европе запрещают выброс бора в атмосферу. В то же время известно, что в процессе стеклообразования, а также в последующих процессах стекловарения происходит обеднение стекломассы некоторыми компонентами за счет их улетучивания. Из компонентов шихты наибольшей летучестью обладают борная кислота и ее соли, оксид свинца, оксид сурьмы, селен и некоторые его соединения, а также хлориды. Летучесть, рассчитанная на 1% содержания оксида в обычных стеклах, составляет для отдельных оксидов в масс. %: Na_2O (из Na_2CO_3) – 0.03, K_2O (из K_2CO_3) – 0.12, B_2O_3 – 0.15, ZnO – 0.04, PbO – 0.14, CaF_2 – до 0.5. Таким образом, современные предприятия вынуждены устанавливать у себя дорогие системы фильтрации.

В качестве альтернативы возможно получение Е-стекол, не содержащих бора. Такие продукты уже существуют на рынке, например волокно Advantex (Owens Corning Corp.). В России такие стекла под марками Т-273А и Кт разработал НПО СТЕКЛОПЛАСТИК. Стекловолокно Е, не содержащее бора, получают на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$.

Коммерческое стекловолокно марки Е получают на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3$ или системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$. Продукты, полученные на основе последней системы, как правило, все-таки содержат небольшое количество оксида магния (до 0,6 масс. %), что связано с особенностями сырья, которое используют для получения стекол.

Важно отметить, что точный состав стекловолокна Е может отличаться друг от друга не только для разных производителей, но даже и для разных заводов одной компании. Это обусловлено прежде всего географическим расположением предприятия и, как следствие, доступностью сырья. Кроме того на разных предприятиях осуществляется разный контроль за технологическим процессом и методы его оптимизации.

Состав борсодержащего стекловолокна и стекловолокна без оксида бора значительно отличается друг от друга. Содержание оксида кремния в борсодержащих стеклах марки Е составляет 52-56 %. Для стекловолокна без оксида бора содержание оксида кремния несколько выше и лежит в интервале 59-61 %. Содержание оксида алюминия для обоих типов стекла Е близко и составляет 12-15 %. Содержание оксида кальция также отличается незначительно – 21-23 %. Содержание оксида магния в стекле варьируется в широких пределах. Для стекол, полученных на основе тройных систем, оно составляет менее 1%, и является следствием неоднородности сырья. В случае если в состав шихты входит доломит содержание оксида магния может достигать 3,5 %.

Отличительной особенностью Е-стеклол, не содержащих бор, является повышенное содержание в них оксида титана – от 0,5 до 1,5 %, в то время как в классическом Е стекле его содержание находится в пределах 0,4-0,6 %.

Особенности получения

Температура получения волокон из борсодержащего Е-стекла составляет 1140-1185 °С. Температура плавления составляет 1050-1064 °С. Таким образом, температура получения волокон на основе Е-стекла лежит на 80-90 °С выше температуры плавления. В отличие от своего экологически чистого аналога борсодержащие волокна из Е-стекла имеют более низкую на 110 °С температуру получения, которая составляет 1250-1264 °С, а температуру плавления 1146-1180 °С. Температуры размягчения для волокон на основе борсодержащих Е-стеклол и Е-стеклол без оксида бора составляют 830-860 °С и около 916 °С соответственно. Более высокая температура получения экологически чистых стеклянных волокон на основе Е-стекла приводит к росту потребления энергоресурсов для их получения, и, как следствие, увеличению стоимости.

Свойства

Механические свойства обоих видов волокон на основе Е-стекла почти одинаковы. Прочность на разрыв составляет 3100-3800 МПа. Однако модуль упругости у волокон без оксида бора несколько выше (80-81 ГПа), чем у обычных волокон (76-78 ГПа). Основным отличием стекловолокна марки Е без бора является более чем в 7 раз большая кислотостойкость (выдержка при комнатной температуре в течение 24 часов в 10% растворе серной кислоты). По своей кислотостойкости эти волокна приближаются к химически стойким волокнам на основе ECR стекла.

Плотность борсодержащих стеклянных волокон несколько ниже (2,55 г/см³) по сравнению со своим экологически чистым аналогом (2,62 г/см³). Плотность Е-стекла выше, чем у стеклол других типов (за исключением ECR стекла).

С увеличением содержания бора в таких стеклах уменьшается коэффициент преломления и коэффициент линейного расширения. Не содержащие бор Е-стекла имеют более высокую диэлектрическую постоянную, которая при комнатной температуре и частоте 1 МГц составляет 7. Поэтому борсодержащие волокна чаще используют при производстве электронных плат и в аэрокосмической промышленности. В широком производстве композитов эта разница не имеет такого критического значения.

Стекло S

Химический состав

Впервые химический состав стекла под маркой S-glass был запатентован компанией Owens Corning в 1968 (патент 3402055). В состав этого стекла входило 55-79,9 % SiO₂, 12,6-

32 % Al_2O_3 , 4-20 % MgO . Создание стекловолокна марки S было вызвано бурным развитием композиционных материалов в США в то время и, как следствие, необходимостью созданию стекловолокна с высокими прочностью и модулем упругости. В настоящее время стекло под этой маркой получают на основе систем $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ или $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$. В исключительных случаях в S-стекло добавляют BeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 .

Интересно отметить, что сейчас достаточно много наименований стекловолокон получают на основе указанных систем. Например, компания Sinoma выпускает стекловолокно под маркой HS4 (55-60 % SiO_2 , 24-27 % Al_2O_3 , 11-16 % MgO), компанией Nittobo под маркой T-glass (64-66 % SiO_2 , 24-26 % Al_2O_3 , 9-11 % MgO), S-2 glass компании Aiken (65 % SiO_2 , 25 % Al_2O_3 , 10 % MgO). В СССР в НПО СТЕКЛОПЛАСТИК были разработаны составы стекол под маркой ВМП, содержащих 57-73 % SiO_2 . Несмотря на такое разнообразие торговых марок всех их можно объединить термином S-стекло.

Особенности получения

Благодаря высокому содержанию тугоплавких оксидов S-стекло имеет очень высокую температуру размягчения 1015-1050 °С. Соответственно высокими являются и температура получения волокон – около 1200 °С, что сопоставимо со стекловолокном марки AR.

Свойства

Стекловолокно марки S обладает рекордными значениями прочности и модуля упругости для данного класса материалов. Лучшая продукция из S-стекла ничем не уступает по своему качеству углеродному волокну и также как и последнее применяется в основном в аэрокосмической области. Прочность волокон при комнатной температуре составляет 4500-4800 МПа, модуль упругости – 86-87 ГПа, прочность лучших образцов волокна марки ВМП – до 7000 МПа.

Стекло AR

Химический состав

В начале 70-х годов английская фирма «Pilkington Brothers» разработала и стала выпускать в промышленных масштабах высокоциркониевое стеклянное волокно Cemfil для армирования цемента. Впоследствии эта марка перешла компании Saint-gobain, в настоящее время основным производителем стекловолокна на основе стекла AR является компания Owens Corning. Второе место занимает японская компания Nippon electric glass. Щелочестойкие стекла выпускают на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Содержание дорогого оксида циркония в них варьируется в пределах 15-23 %. Поскольку температура плавления чистого оксида циркония достаточно высока (2715 С), в стекло добавляют значительное количество щелочных металлов, чаще всего Na_2O 18-21 %.

Особенности получения

Тугоплавкие составы значительно усложняют технологию производства волокна, кроме того, цирконийсодержащее сырье дефицитно и дорого для изготовления массовой продукции. Поэтому вопрос совершенствования составов стекол для армирования цемента продолжает оставаться актуальным. Температура получения волокон из AR-стекла составляет 1280-1320 °С, температура плавления – 1180-1200 °С.

Свойства

Прочность на разрыв волокон на основе AR-стекла довольно низка и составляет около 1500-1700 МПа. Модуль упругости 72-74 ГПа. Такие волокна самые тяжелые среди всех видов стекловолокна, их плотность составляет около 2,7 г/см³.

Поскольку основной областью применения волокон на основе AR-стекла является армирование цементов и бетонов, то основной характеристикой таких волокон является их устойчивость в щелочной среде. Потеря массы после кипячения в насыщенном растворе NaOH для волокон на основе AR-стекла составляет 2-3 %. Для сравнения эта же характеристика для базальтовых волокон составляет 6-7 %.

Стекло ECR

Химический состав.

Впервые стекловолокно под маркой ECR-glass (в некоторых источниках оно указано как химически стойкое E-стекло) стали выпускать в 1974 г. Это стекло имеет в своем составе до 3 % TiO₂ и до 3 % ZnO. Совершенно некорректно называть это стекло разновидностью E-стекла, поскольку, согласно требованиям международных стандартов, E-стекло вообще не должно содержать оксида циркония, и к тому же содержание TiO₂ в ECR стеклах превышает положенные 1,5 %. Стекловолокно на основе ECR стекла не содержит в своем составе оксида бора, что положительно сказывается на экологичности производства. Зачастую в состав стекловолокна ECR вводят до 3 % Li₂O.

Особенности получения

Оксид титана является плавнем, его значительное содержание приводит к заметному уменьшению вязкости стекла и, как следствие, температуры получения волокон. Оксид циркония положительно влияет на химическую стойкость стекла. Температура формования волокон на основе ECR стекла составляет около 1218 °С, что меньше, чем у стекловолокна на основе E-стекла. В то же время для стекол с высоким содержанием оксида лития температура получения волокон выше, чем у стекловолокна E и составляет около 1235 °С. Фактически это означает, что оксид цинка является более эффективным плавнем, чем оксид бора, к тому же более экологичен и придает дополнительно полезные свойства стекловолокну.

Свойства

Стекловолокно ECR было разработано специально для использования в агрессивных средах, например устойчивость в кислых средах в 4-5 раз выше. При этом прочность этих волокон остается на уровне стекловолокна E и составляет порядка 2800-3000 МПа, модуль упругости около 80-83 ГПа. Несмотря на то, что плавление и выработка волокна из ECR проводят при более низких температурах его стоимость превышает стоимость стекловолокна E из-за наличия дорогих компонентов.

Стекло D

В настоящее время волокна из D-стекла являются больше экзотикой, чем реальным продуктом на рынке стекловолокна, поскольку многие производители плат предпочитают использовать вместо них альтернативные виды стекловолокна. Например, сверхчистые кварцевые волокна, полые волокна из E-стекла также обладают более низкими диэлектрическими характеристиками, чем широко распространенное стекловолокно E. Однако, у кварцевых волокон меньше модуль упругости, что важно при изготовлении печатных плат, а полые волокна теряют свои диэлектрические свойства в условиях высокой влажности.

Химический состав

Зачастую в электронной промышленности требуются материалы с очень низкими показателями диэлектрической проницаемости. Электрические свойства волокон определяются такими свойствами как удельное объемное сопротивление, поверхностная проводимость, диэлектрическая постоянная и тангенс угла диэлектрических потерь. В большинстве случаев при производстве плат в качестве армирующего наполнителя используют E-стекло, однако уменьшение размеров печатных плат предъявляет повышенные требования к стекловолокну. Для решения этой проблемы было разработаны составы стекол марки D. Такие стекла и волокна получают на основе системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$. Содержание в стеклах с низкими диэлектрическими характеристиками оксида кремния достигает 74-75 %, оксида бора – до 20-26 %. Для уменьшения температуры выработки в эту систему добавляют оксиды щелочных металлов (до 3%). Иногда оксид кремния частично замещают на оксид алюминия (до 15 %).

Свойства

Высокое содержание оксида бора приводит к значительному снижению в D-стеклах диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь по сравнению с E-стеклом.

Особенности получения

Из-за высокой стоимости волокна из D-стекла в настоящее время получают только мелкосерийными партиями. Кроме того, высокое содержание в них оксида бора делает их процесс изготовления очень трудным, что связано с высокой летучестью этого компонента в процессе плавления шихты. Температура размягчения D-стекол составляет 770 °С.

Кварцевое стекло

Кварцевые волокна используют в тех случаях, когда требуется значительная термическая стойкость. Кварцевые волокна с содержанием SiO_2 менее 95 % (как правило их называют кремнеземные волокна) получают путем кислотной обработки волокна алюмоборосиликатного состава, широко применяемого для изготовления бесщелочного волокна, и из силиката натрия с различными добавками. Кремнеземные волокна, полученные выщелачиванием волокон из горных пород, не уступают кремнеземным волокнам, выпускаемым промышленностью. Температура применения кремнеземных волокон 1200 °С.

Сверхчистые кварцевые волокна (содержание SiO_2 более 99 %) получают методом сухого формования из водного раствора жидкого стекла. Такие волокна выпускаются под торговой маркой Silfa и используются для теплозащиты. В СССР кварцевые волокна получали по штабиковому способу: вытягиванием нити из капли разогретого конца штабика или путем раздува образующейся капли азотелено-кислородным или кислородно-водородным пламенем. Производство кварцевого волокна может также осуществляться в два приема: получение волокон диаметром 100-200 мк, а затем их раздув потоком раскаленных газов. Волокна собираются на конвейере и формируются либо в виде матов, либо в виде ровницы. Температура плавления таких волокон 1750 °С. При $T = 1450-1500$ °С происходит спекание (деформация в твердой фазе), но без размягчения. В условиях длительной эксплуатации и теплосмен, изделия из кварцевого волокна являются стойкими до $T = 1200$ °С, выше которой у них снижается прочность вследствие кристаллизации.. В настоящее время такие волокна выпускаются под маркой quartzel и astroquartz.

Свойства

Сверхчистые кварцевые волокна в основном применяются в аэрокосмической промышленности в тех областях, где требуется высокая термостойкость. Сочетая высокую термическую стойкость, прочность и радиопрозрачность для ультрафиолетового излучения и излучения с большей длиной волны такие волокна используют для производства обтекателей самолетов.

Базальтовое волокно

Химический состав стекол и горных пород для получения непрерывного волокна

Базальты – основные каменные породы вулканического происхождения. Они практически повсеместно распространены в земной коре. Минеральный состав горных пород зависит от химического состава магмы и от условий ее кристаллизации.

Характеристики основных минералов, которые входят в состав горных пород, используемых в настоящее время для производства базальтовых непрерывных волокон, следующие:

Оливин, структурная формула минерала $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, катионы Mg^{+2} и Fe^{+2} изоморфно замещают друг друга. Температура плавления падает (1205°C Fe_2SiO_4 , фаялит) с увеличением содержания FeO в оливине. Кристаллическая решетка форстерита Mg_2SiO_4 является типичным представителем островных структур с изолированными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$. Кроме группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в цепочных силикатах присутствуют анионы $[\text{AlO}_4]^{5-}$.

Пироксен, структурная формула – $\text{R}_x[\text{Si}_2\text{O}_6]$, где R- Mg, Fe, Ca, Al, Na. Анион представляется следующей формулой – $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$. Возможно изоморфное замещение кремния на алюминий, с образованием $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Пироксены в базальтовых породах обычно представлены следующими минералами: авгит – $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$, энстатит – $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, гиперстен – $(\text{Fe, Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Температура плавления пироксенов колеблется в пределах $1540\text{-}1550^\circ\text{C}$ в составах богатых $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, до $1300\text{-}1315^\circ\text{C}$ в составах с высоким содержанием $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$.

Плагиоклазы представляют собой изоморфный ряд альбита и анортита. Альбит – $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, температура плавления – $1100\text{-}1250^\circ\text{C}$.; анортит – $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, температура плавления – 1550°C . Альбит и анортит являются конечными соединениями ряда плагиоклазов, образующих непрерывный ряд твердых растворов. Структура решетки состоит из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ с катионами кальция и натрия в промежутках. Тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{5-}$ способны образовывать полимеризованные структуры только совместно с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, причём алюмоокислородные тетраэдры в этих структурах являются слабыми звеньями.

Волокна, полученные из природного минерала и искусственной смеси того же состава, демонстрируют разные физико-механические свойства. Возможно, при плавлении

базальта образуется жидкость с расположением частиц близким исходному кристаллическому образцу, которое сохраняется и при образовании стекловолокна.

Условия получения базальтовых непрерывных волокон

Условия получения базальтовых непрерывных волокон напрямую зависят от вязкости. В достаточной степени они исследованы в основном для украинских месторождений базальтов. Составы этих пород и температурные интервалы получения волокон различных месторождений Украины представлены в таблице 3. Интервал вязкости, в котором возможно получение волокна, составляет 15.8 -63 Па·с.

Повышенная способность к кристаллизации базальтовых волокон при высоких температурах влияет на нижний предел температурного интервала получения волокон. Если склонность стекломассы к кристаллизации большая, процесс приходится вести при более высокой температуре, чем температура, которая отвечает необходимой вязкости. Последнее приводит к возникновению дополнительных технических трудностей, например, затеканию фильерного поля.

По мере увеличения температуры базальтового расплава его вязкость понижается и может достигнуть столь малых значений, при которых силы поверхностного натяжения способствуют обрыву непрерывного волокна и образованию капель. При низкой вязкости легче происходит затекание стекломассы на фильерную пластину, что усложняет образование волокон. Температура затекания определяется поверхностным натяжением расплава базальта на платиновой пластине при данной температуре. В нижней части рабочего интервала вязкости стекло течет более свободно, и соотношение вязкости и поверхностного натяжения стекломассы становится неопределенным, что приводит к пульсирующему характеру истечения стекломассы.

Механические свойства стеклянных и базальтовых непрерывных волокон

Механические свойства стеклянных и базальтовых волокон во многом определяют возможность их применения в качестве наполнителя для композитных материалов. Влияние отдельных компонентов на механические свойства изучено недостаточно.

Механические характеристики волокон определяют на основании эксперимента на разрыв. Разрывное напряжение (σ) для элементарных нитей вычисляют по формуле

$$\sigma = \frac{4P \cdot 10^4}{\pi d^2},$$

Таблица 3. Химический состав базальтов и температурные интервалы получения волокон некоторых месторождений (масс. %).

№	Месторождение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	R ₂ O
1	Берестовецкое	50,0	0,65	16,25	14,55	9,35	5,0	1,7
2	Хавчозерское	49,2	1,2	13,9	12,4	9,8	7,4	3,0
3	Марнеульское	52,1	0,9	15,07	10,45	6,56	10,42	1,4
4	Кировское	58,9	0,95	17,3	8,9	2,33	6,54	5,22
5	Сельцевское	55,6	0,66	19,4	7,5	3,84	7,91	3,42
6	Кривой Рог	54,6	0,2	13,3	10,9	5,56	4,44	3,4
7	Подгорнянское	52,8	1,17	18,14	10,4	3,72	8,44	3,61
8	Тальное	48,5	-	16,0	16,5	6,0	9,5	2,5
9	Исачковское	47,3	0,9	16,2	13,5	5,3	13,4	3,1
10	Камышевахское	46,1	3,9	13,9	13,0	5,1	6,2	5,9

№	Месторождение	T _{н.пл}	T _{к.пл}	T _{в.п.к.}	Вязкость при температуре, °C					Интервал выработки °C
					1450	1400	1350	1300	1250	
1	Амфиболиты Кривого рога	1175	1350	1230	92	166	270	460	855	1340-1450
2	Диабазы Салтичия	1200	1450	1250	76	135	246	565	1150	1370-1450
3	Амфиболиты Степанцы	1180	1370	1250	96	165	300	530	1050	1360-1450
4	Амфиболиты Горишнеплавнянское	1170	1350	1240	136	204	380	680	1230	1350-1450
5	Андезито-базальты Подгорнянское	1165	1375	1240	155	220	490	945	1800	1370-1450
6	Андезито-базальты Сельцевское	1165	1400	1230	150	275	500	1000	2000	1390-1450
7	Андезито-базальты	1150	1350	1240	100	170	305	620	1240	1360-1450

Шаговское									
-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

где σ – разрывное напряжение, МПа, P — разрывная нагрузка, сН, d — диаметр элементарной нити, мкм. Модуль упругости определяют на основе анализа кривой напряжение/деформация.

Достоверно известно, что диаметр волокна и длина рабочей базы влияют на абсолютное значение прочности волокна, рассчитанное на основании эксперимента.

Базальтовые волокна близки по своим свойствам к стеклянным волокнам на основе стекла Е, но заметно уступают высокопрочным стеклянным волокнам (S-стекло) и углеродным волокнам. На основании данных таблицы 4 можно сделать вывод, что прочность базальтовых волокон уменьшается с увеличением длины базы.

Таблица 4. Механические свойства различных видов стеклянных волокон и углеродного волокна.

	Базальт	Базальт	Е-стекло
Длина базы, мм	100	25	100
Модуль упругости, ГПа	$87,1 \pm 2,3$	$84,2 \pm 1,7$	$76,2 \pm 1,7$
Прочность, МПа	$1371,49 \pm 123,49$	$2245,3 \pm 126,8$	$1547,7 \pm 155,9$
	Базальт	Углеродное	S-стекло
Прочность, МПа	992,4	3528,1	1798,3
Модуль упругости, ГПа	76	-	-
Удлинение до разрыва, %	2.56	-	-

Механическая прочность базальтовых волокон в значительной степени сохраняется даже после термической обработки (рис. 1).

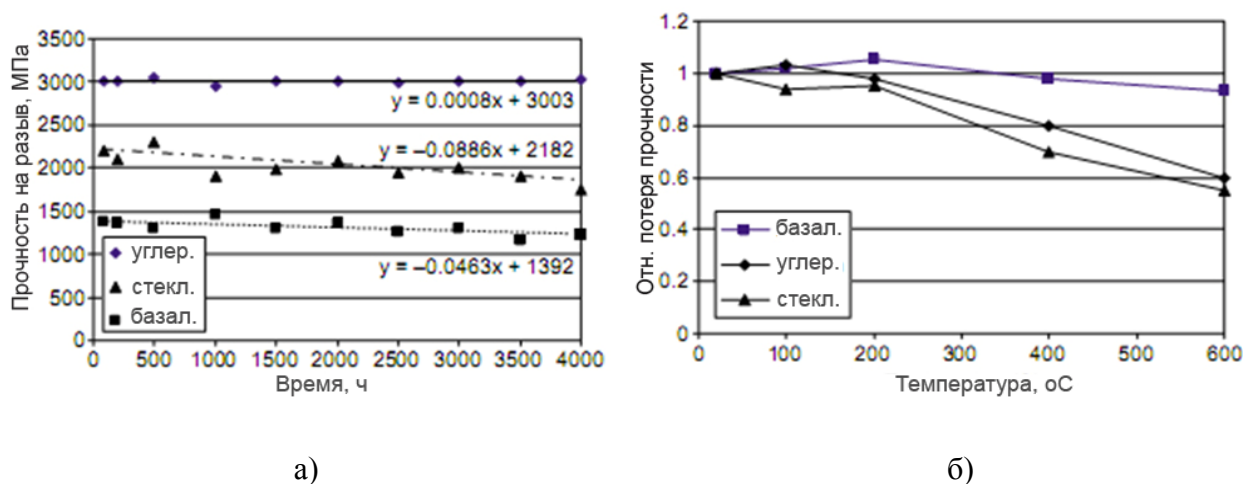


Рис. 1. Прочность волокон при их старении, потеря прочности после термической обработки в течение 2 часов: а) зависимость прочности на разрыв от времени, б) зависимость относительной потери прочности от температуры.

Существует предположение о механизме разрушения волокон. Установлено, что характер разрушения волокна при растяжении определяют следующие факторы:

- разрыв волокна реализуется на дефектах критического размера;
- дефекты распределены случайным образом по всей длине волокна;
- вероятности разрушения в различных местах волокна независимы.

Кристаллизация базальтовых волокон

Расплавленная стекломасса при охлаждении в процессе формования из нее стеклянных волокон способна кристаллизоваться. Кристаллизация (расстекловывание) наряду с газовыми включениями считается наиболее часто встречающейся причиной обрывности при формовании базальтового волокна. Микрочастицы волокна, соизмеримые с диаметром волокна, вызывают резкое снижение (до 40%) прочности волокон, и их чрезмерную хрупкость.

Для исследования кристаллизации базальтовых непрерывных волокон используют комплексные исследования методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На основании анализа данных СЭМ делают вывод о поверхности базальтовых волокон. Анализ кривых ДСК показывает, что основные изменения хода кривых базальтовых волокон начинаются приблизительно при температуре 615-650°C. Эндотермические пики, предшествующие основному кристаллизационному периоду и представляющие собой

предкристаллизационный период, появляются при 675-705°C. Максимальная скорость кристаллизации базальтовых волокон наблюдается при 850-900°C.

Процессы кристаллизации массивных базальтовых стекол подробно исследованы в геологии, поскольку по характеру кристаллизации возможно определить предысторию породы и место ее образования.

В большинстве случаев кристаллизация базальтовых протекает в три этапа: 1) образование шпинелидной фазы; 2) образование пироксеновой фазы (авгит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$); 3) кристаллизация плагиоклаза (анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Иногда кристаллизация волокон реализуется в один этап – выделение пироксеновой фазы (авгит).

Щелочестойкость базальтовых волокон

Устойчивость материалов на основе силикатных стекол к агрессивным средам является важной характеристикой, которая определяет возможности использования материалов на их основе. Большинство исследователей относят базальтовые волокна к числу щелочестойких.

Щелочестойкость волокна определяют на основе данных понижения прочности после выдерживания в растворе щелочей.

Таблица 5. Потеря прочности различных видов стеклянных волокон.

Тип стекловолокна	Диаметр, мкм	Прочность на разрыв, МПа		Модуль упругости, ГПа	
		До обработки	После обработки	До обработки	После обработки
А-стекло	9-11	1196 – 1231	1041 – 1206	62-69	34-69
Е-стекло	9-10	1462 – 1675	1131 – 1241	62-69	34-48
Базальт	11-13	1262 – 1351	1117 – 1296	48-55	48-55
Щелочестойкое	12-14	1806 -2048	1731 – 1848	55-62	55-62

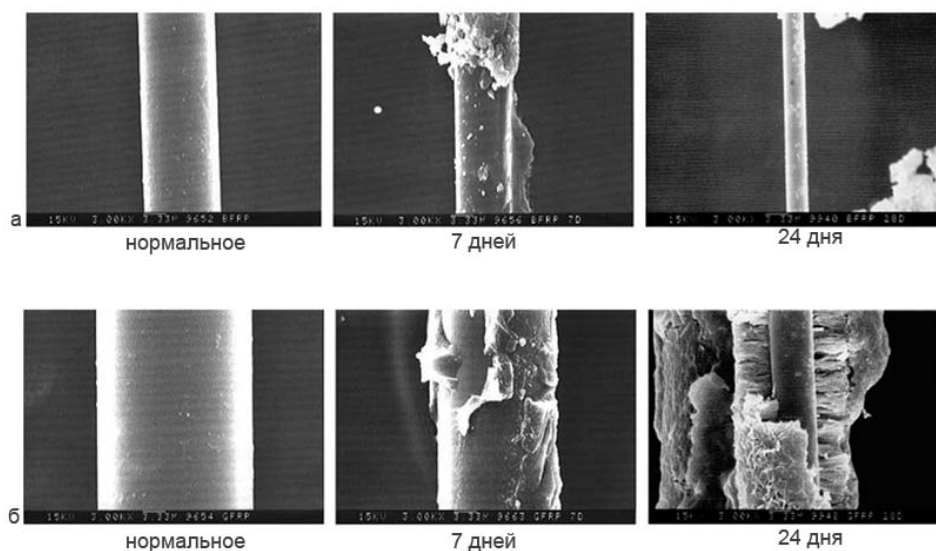


Рис. 2. Фотографии базальтовых (а) и стеклянных (б) волокон до и после выдержки в насыщенном растворе NaOH.

Оксиды, которые могут входить в состав алюмосиликатных стекол по вызываемому ими повышению стойкости стекла располагаются в последовательности:

1) в 0,5 М растворе NaOH: $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{In}_2\text{O}_3 > > \text{NiO} > \text{BeO} > \text{CaO} > \text{CdO} > \text{TiO}_2 > \text{MgO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{SrO} > \text{ZnO} > \text{BaO} > \text{CoO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > > \text{PbO} > \text{Sb}_2\text{O}_3 > \text{GeO}_2 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{Te}_2\text{O}$;

2) в 5,0 М растворе NaOH: $\text{SnO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{In}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{NiO} > \text{SrO} > \text{CdO} > \text{BeO} > \text{MgO} > \text{MnO} > \text{BaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{ZnO} > > \text{TiO}_2 > \text{Sb}_2\text{O}_3 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{GeO}_3 > \text{Te}_2\text{O}$.

Пащенко и др. предполагают, что при воздействии щелочей нерастворимый в воде H_2ZrO_3 адсорбируется на поверхности ZrO_2 и удерживается на ней, таким образом повышая устойчивость.

По мнению М.С. Аслановой щелочестойкость стеклянных волокон (так же, как и стеклов) может быть повышена при введении в их состав оксидов - циркония, алюминия, железа и других, уплотняющих структуру. В ее работах показано, что чем правильнее взаиморасположение атомов и плотнее их упаковка, тем медленнее протекает разрушение стекла. С этих позиций трактуется установленный факт уменьшения стойкости многокомпонентных стекол по мере уменьшения в них содержания кремнезема. К.

Стеклообразное состояние

Твердые аморфные вещества встречаются в виде порошков, пленок, гелей, смол, стекол. Основной разновидностью аморфного состояния является стеклообразное (для неорганических веществ) или смолообразное состояние (для органических веществ).

Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохладения расплава, независимо от их химического состава и температурной области застывания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости свойствами механически твердых тел, причем, процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым.

Вещество, находящееся в стеклообразном виде, – это твердое, однородное, хрупкое, в той или иной степени прозрачное тело с раковистым изломом. Стеклообразное состояние занимает как бы промежуточное положение между кристаллическим и жидким. Упругость формы делает стекло сходным с твердыми кристаллическими телами; по отсутствию симметрии в структуре и вытекающей отсюда изотропности оно идентично жидкостям.

К основным стеклообразующим оксидам можно отнести оксиды кремния, бора, германия и фосфора. С точки зрения химии способность этих оксидов к образованию стекол определена их средними значениями электроотрицательности. Элементы с низкой электроотрицательностью образуют ионные соединения (MgO), с высокой – соединения ковалентными связями (CO_2). Оксидные стекла имеют сложное строение, основу которого составляет трехмерный полимерный каркас, подходы к ее описанию будут изложены ниже.

Многие элементы также способны участвовать в образовании каркаса стекла, например Al_2O_3 , FeO , TiO_2 , Bi_2O_3 , SeO_2 и др. Их называют условными стеклообразователями, так как сами по себе они стекло не образуют, но в присутствии некоторых других стеклообразующих оксидов все-таки возникают стеклообразные фазы. Например, в системе $CaO-Al_2O_3$ существует область составов, в которой стекла образуются при охлаждении расплавов, хотя ни для CaO ни для Al_2O_3 не известны стеклообразные формы.

Переход вещества из жидкого состояния в твердое при понижении температуры может происходить двумя путями: вещество либо кристаллизуется, либо застывает в виде стекла. По первому пути могут следовать все или почти все вещества.

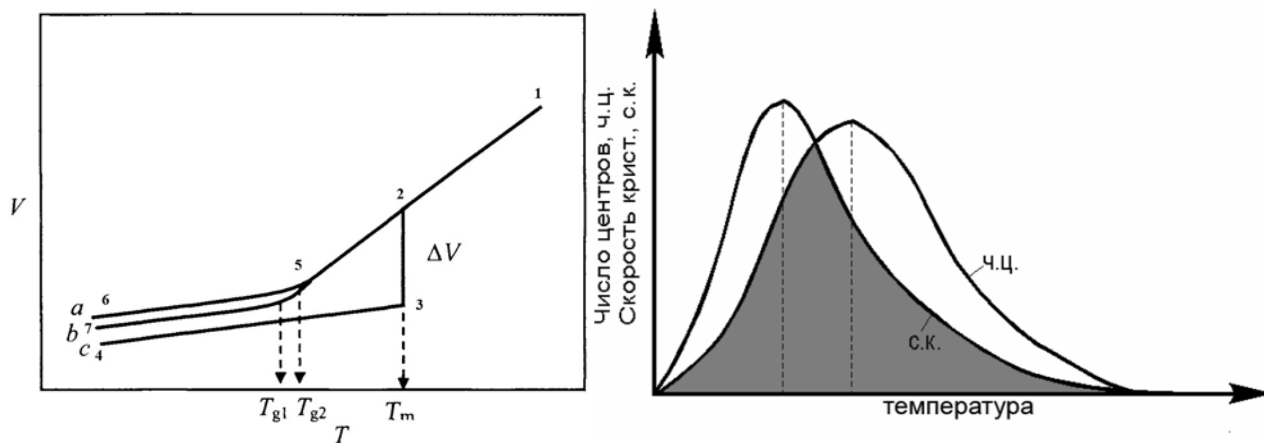


Рис. 3. Зависимость скорости образования центров кристаллов и их линейного роста от температуры (T_m - температура плавления кристаллической фазы, T_{g1} и T_{g2} - температуры стеклования для двух разных скоростей охлаждения).

На рисунке 3 представлены кривые изменения объема при кристаллизации (с) и стеклообразовании (а, b).

Температуры T_m , T_{g1} и T_{g2} соответствуют температуре плавления кристаллической фазы и температурам стеклования для двух разных скоростей охлаждения. Для кристаллического тела объем при плавлении меняется скачком, причем угол наклона прямой для расплава больше, чем для твердого тела. Большой наклон отрезка 12 по сравнению с наклоном 3-4 указывает на то, что коэффициент термического расширения жидкости обычно больше, чем твердой фазы.

Изменение объема при охлаждении стеклообразующей системы показано кривыми 1-2-5-6 и 1-2-5-7. В области 2-5 существует переохлажденная жидкость. В этой области при любой температуре жидкость быстро достигает состояния внутреннего равновесия, и оно успевает устанавливаться вслед за изменением температуры окружающей среды. Тем не менее, состояние переохлажденной жидкости является метастабильным по отношению к кристаллическому состоянию. При понижении температуры вязкость жидкости постепенно возрастает до тех пор, пока не достигнет значения, при котором внутреннее равновесие жидкости уже не устанавливается. Расположение атомов в такой переохлажденной жидкости как бы замораживается, и при последующем охлаждении вещество становится таким же упругим и жестким, как и кристаллическое твердое тело. Образовавшееся твердое тело, однако, характеризуется отсутствием трехмерной периодичности в расположении атомов, присущей кристаллическим веществам. Такое изменение свойств при переходе из расплава в стеклообразное состояние происходит при некоторой температуре (или в некоторой области температур), называемой температурой стеклования T_g .

Переход в стеклообразное состояние может осуществляться тогда, когда время измерения какого-либо свойства переохлажденной жидкости, например ее вязкости, становится соизмеримым со временем внутренней перестройки структуры жидкости, происходящей при изменении температуры. При производстве стекловолокна скорость закалки на несколько порядков превосходит скорость охлаждения в обычных условиях, поэтому вероятность зарождения кристаллов в волокне ниже, чем при получении стекла такого же состава.

Кристаллизация характерна только для тех веществ, которые, будучи в жидком состоянии, обладают малой вязкостью, и вязкость которых возрастает с охлаждением сравнительно медленно, вплоть до момента кристаллизации. Путь стеклообразования, напротив, типичен для высоковязких расплавов. Вязкость таких расплавов — весьма сложная функция температуры.

Объяснение высокой вязкости стеклообразующих жидкостей нужно искать в природе сил, действующих между атомами. Величина энергии активации вязкого течения отражает силу взаимодействия между атомами и определяется работой, которую должен затратить атом, чтобы перейти из одного положения в другое, соседнее. Вязкость находится в обратной связи со средним числом атомов (молекул), обладающих достаточной энергией, чтобы совершить эту работу. При прочих равных условиях, поэтому, чем слабее силы взаимодействия между атомами (ионами, молекулами), тем вязкость меньше. У жидкостей, с резко выраженными направленными междуатомными силами, переход атомов из одного положения в другое весьма затруднен, в соответствии с чем, такие жидкости обладают высокой вязкостью и склонностью к стеклообразованию.

Тем не менее, расплавленная стекломасса при охлаждении в процессе формования из нее стеклянных волокон способна кристаллизоваться. Кристаллизация наряду с газовыми включениями считается наиболее часто встречающейся причиной обрывности при формовании стеклянного волокна. Микрокристаллы волокна, соизмеримые с диаметром волокна, вызывают резкое снижение (до 40%) прочности волокон, и их чрезмерную хрупкость.

О кристаллизационных свойствах стекол судят по следующим характеристикам: температуре ликвидуса (температуре плавления кристаллов), скорости образования центров кристаллизации (или число центров – Ч.Ц.), скорости линейного роста кристаллов (или скорости кристаллизации С.К.), а также по изменению последних двух показателей от температуры.

Кристаллизационная способность стекол тем выше, чем ближе расположены максимумы кривых С.К. и Ч.Ц. (рис. 3).

Верхняя температура заштрихованной области определяет нижний предел температурного интервала получения волокна. Для формирования волокон обычно используют расплавы стекол, у которых температура плавления кристаллов выше температуры начала формирования волокна на 40-50 °С или скорость роста кристаллов в температурном интервале выработки не превышает $0,7 \cdot 10^{-8}$ м/с.

Нижняя температура заштрихованной области на рисунке 3 влияет на температурный интервал применения волокон, поскольку при кристаллизации прочность волокон резко падает.

Структура стекла. Первой гипотезой о строении стекла была кристаллитная теория Лебедева. Согласно этой модели строение силикатных стекол можно представить как совокупность случайно ориентированных небольших высокодисперсных кристаллов (кристаллитов). В основу теории были положены исследования зависимостей различных физико-химических свойств стекол от их термической предыстории. Основным доказательством такого подхода служило одинаковое расположение полос на рентгенограммах кристаллов и их стекол одного состава. Полосы на рентгенограммах стекол сильно уширены.

В работе на основании своих расчетов авторы показали, что размеры кристаллитов составляют 15-20 Å. Термообработка стекол приводит к тому, что размытые пики становятся более резкими, и появляются новые максимумы. Авторы связали эти изменения с увеличением размера кристаллитов.

Важным следствием кристаллитной теории является то, что она предсказывает химическую неоднородность стекол.

Новую теорию строения стекол – теорию неупорядоченной сетки – предложил Захариасен. Этой теорией предусмотрены следующие правила образования стекла оксидом A_nO_m : 1) любой атом кислорода связан не более чем с двумя атомами А; 2) число атомов кислорода, окружающих атомы А, должно быть малым; 3) кислородные полиэдры соединяются друг с другом вершинами, а не ребрами или гранями; 4) в трехмерной сетке, по крайней мере, три вершины каждого кислородного полиэдра должны одновременно принадлежать другим полиэдрам.

Согласно модели Захариасена структура силикатных стекол представляет собой трехмерную неупорядоченную сетку, при этом существует большое сходство между строением стекол и соответствующих кристаллов в области ближнего порядка. Экспериментальное обоснование теории Захариасена получила в работах Уоррена.

Подробнее историческое развитие обеих моделей описано в монографии.

Несмотря на длительную историю изучения стеклообразного состояния адекватной структурной модели стекол все еще не существует. Большинство современных авторов принимают модель модифицированной непрерывной сетки Гривза. Аналогичные представления развивал Тарасов. Он считал основной особенностью структуры силикатных стекол наличие прочного кремнекислородного каркаса (трехмерного, листового, цепочечного) и катионов-модификаторов. Внутри каркаса действуют сильные ковалентные связи, а взаимодействие катионов-модификаторов с каркасом, в основном, кулоновское.

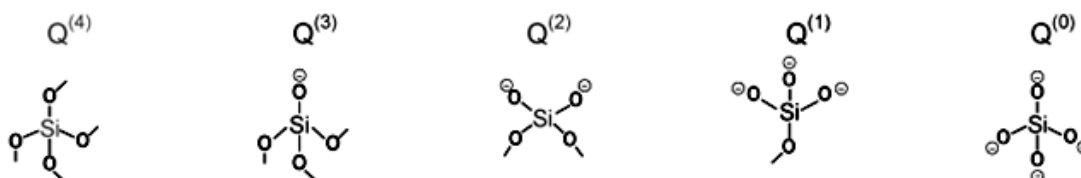


Рис. 4. Обозначение структурных единиц в силикатных стеклах

На основании предложенных моделей в литературе приняты следующие обозначения структурных единиц в силикатных стеклах (рис. 4)

Практически все стекловолокна для армирования композиционных материалов получают на основе силикатных стекол. Разные добавки других оксидов могут способствовать процессу плавления, гомогенизации, выработке волокна при оптимальных условиях. Химический состав в значительной мере определяет температурную зависимость вязкости стекла, что требует корректировки технологического процесса. В качестве примера мы приводим технологический процесс получения волокон из Е-стекла, как наиболее распространенного вида стекловолокна. Схема устройства печи и технологического процесса получения представлены на рисунке 5.

Получение любого вида стекла начинается с приготовления стекольной шихты, что включает в себя взвешивание и смешивание отдельных компонентов стекла. На современных заводах стекловолокна этот процесс полностью автоматизирован, с компьютеризированными взвешивающими узлами и замкнутой системой транспорта материалов.

После перемешивания шихта подается в плавильную печь. Большинство заводов используют газовые печи для плавления стекла, хотя исторически первыми для этих целей были использованы электрические печи.

Технология

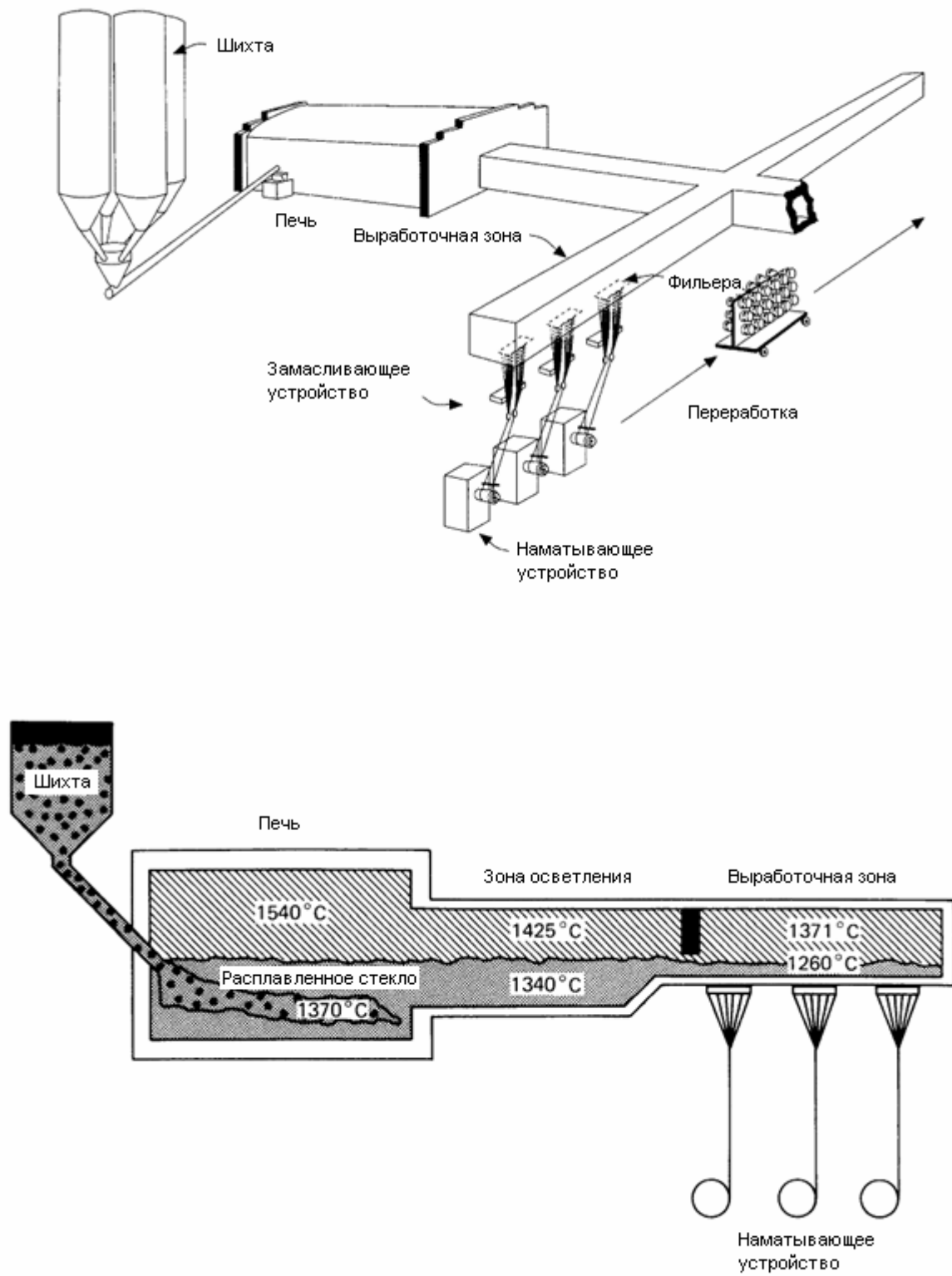


Рис. 5. Схема установки для получения непрерывного стеклянного волокна

Сырье для производства стекловолокна

Применяемое в производстве стекла сырье подразделяют на основное и вспомогательное. Основным сырьем являются стеклообразующие материалы; вспомогательным – материалы, применяемые для осветления, обесцвечивания, окрашивания стекла и регулирования режима варки.

К основным материалам относятся кварцевый песок, борный ангидрид, сода, сульфат натрия, поташ, известняк, доломит, магнезит, глинозем, окислы свинца и др.

Кварцевый песок — основной материал для производства стекла. Содержит 99-99,5% кремнезема и около 1% примесей окислов железа, хрома, ванадия и др. Чем меньше примесей в песке, тем выше его качество.

Окислы железа придают стеклу желто-зеленоватый оттенок, снижают его светопрозрачность. Поэтому в песке для стекломассы, используемой в производстве столовой посуды, допускается не более 0,025% окислов железа, а для хрусталя – не более 0,012%. Неравномерный по величине зерен песок также способствует появлению дефектов.

Борный ангидрид повышает термическую и химическую устойчивость стекла, его оптические и механические свойства, ускоряет варку, улучшает осветление стекла. Борные соединения применяют при изготовлении специальных термостойких стекол, химической и лабораторной посуды, а также для посуды, изготовляемой механизированным способом.

Соду (углекислый натрий) Na_2CO_3 природную или искусственную применяют для введения в стекломассу окиси натрия. В основном используют кальцинированную (безводную) соду. Содержание окиси натрия в стекле ускоряет стеклообразование, но снижает термостойкость и повышает коэффициент расширения стекла.

Сульфат натрия Na_2SO_4 способствует осветлению стекла. Его получают из природных сульфатов (мирабилитов, тенардитов, астраханитов, глауберитов) и как побочный продукт при производстве соляной кислоты. Варка сульфатной шихты сложнее, чем содовой, и проходит дольше.

Поташ K_2CO_3 используют для введения в стекло окиси калия, которая улучшает оптические свойства стекла, придает ему повышенный блеск, прозрачность и чистоту. Поташ получают из золы подсолнечника, свеклы и соломы, а также из минералов сильвинита и карналлита.

Известняк, реже **мел** и **мрамор** обогащают стекло окисью кальция, которая повышает его химическую стойкость, способствует осветлению и ускоряет варку.

Для производства столовой посуды допускаются известняки с содержанием окиси железа не более 0,03%.

Доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – природная двойная соль кальция и магния, которую добавляют для введения в состав стекла окиси кальция вместе с окисью магния, повышающей химическую устойчивость и механическую прочность стекла и улучшающей его структуру (снижает тенденцию стекла к кристаллизации).

Магнезит MgCO_3 – природный или искусственный карбонат магния; применяют для обогащения сортового и других видов стекла окисью магния за счет соответствующего уменьшения окиси кальция.

Глинозем Al_2O_3 – техническая окись алюминия; повышает термостойкость, вязкость, механическую прочность и химическую стойкость стекломассы, снижает ее кристаллизационную способность.

В шихту глинозем вводят в основном в виде полевого шпата $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, каолина, глины, пегматита, сиенитов и других минералов, богатых соединениями алюминия. В обычном стекле содержится до 1,5-3 % глинозема, в жароупорном – до 7 %.

Свинцовый сурик Pb_3O_4 и **глет** PbO применяют при производстве хрусталя и оптического свинцового стекла для введения окиси свинца. Окислы свинца придают стеклу повышенный блеск, увеличивают показатель преломления, повышают удельный вес, способствуют лучшей обрабатываемости. Содержание окислов железа в свинцовом сурике и глете не должно превышать 0,001%.

Окись свинца может быть заменена окисью бария, которую вводят в виде барита BaSO_4 или витерита BaCO_3 . Окись бария повышает блеск, коэффициент преломления стекла и частично ускоряет процесс варки.

К вспомогательным материалам относятся осветлители, обесцвечиватели, красители, глушители, ускорители варки.

Осветлителями являются аммонийные соли NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и их смеси, калиевая и натриевая селитра, трехокись мышьяка, карбонаты щелочных и щелочноземельных элементов, сульфат натрия, фтористые соединения. Они способствуют освобождению стекломассы от пузырей, т. е. ее осветлению. В процессе варки осветлители разлагаются с выделением газа; происходит соединение мелких пузырей в крупные, которые удаляются из стекломассы.

Обесцвечиватели применяют для устранения оттенков, появляющихся от примесей железа, хрома, ванадия, придающих зеленый и другие цветные оттенки. Применяют физический и химический способы обесцвечивания.

При физическом обесцвечивании в стекломассу вводят красители, окраска которых нейтрализует нежелательные цвета, поглощая избыток зеленых и желтых лучей; в результате стекло становится бесцветным. Селен (красный краситель) нейтрализует зеленую окраску,

закись кобальта (синий краситель) – желтую. Эффективно обесцвечивание окислами редкоземельных металлов (неодима, европия), которые, кроме того, увеличивают прозрачность стекла.

Химическое обесцвечивание заключается в окислении железа веществами, выделяющими кислород, который переводит интенсивно окрашенную закись железа в окись. Химические обесцвечиватели – селитра натриевая, калиевая, сульфаты, хлориды и фториды щелочных металлов, трехокись мышьяка, окись сурьмы. Выделяющиеся при разложении окислителей летучие вещества способствуют бурлению (бурному выделению газовых пузырей) и осветлению стекломассы.

Красители придают стеклу необходимый цвет. Применяют молекулярные и коллоидные красители.

Молекулярные красители окрашивают стекломассу, растворяясь в ней. К ним относятся главным образом окислы тяжелых металлов – марганца, кобальта, никеля, хрома, ванадия, железа, урана и др.

Коллоидные красители – соединения золота, меди, селена, сурьмы и серебра; находятся в стекле в коллоиднодисперсном состоянии. Степень и цвет окраски стекла этими красителями зависят от температуры и продолжительности вторичного нагрева (наводки) стекла.

Соединения редкоземельных элементов являются новой группой красителей стекла. Цвет стеклоизделий, окрашенных окислами редкоземельных элементов, характеризуется особой прозрачностью и чистотой, легкими, красивыми и разнообразными полутоновыми оттенками.

При окраске окисью церия стекло приобретает красивый желтый цвет с красноватым оттенком, при добавлении окиси титана – золотисто-желтый. Окись самария придает стеклу желтый цвет; окись празеодима – золотисто-зеленый, окись неодима — фиолетово-сиреневый; смесь окислов неодима и селена – пурпурный (неодимовый рубин); окись эрбия – темно-розовый.

Глушители – материалы, придающие стеклу непрозрачность. Они растворяются в стекле при температуре его варки, а при охлаждении выделяются в виде микрокристаллов, отражающих и рассеивающих свет. Непрозрачные стекла бывают опаловыми (слабо заглушёнными) и молочными (сильно заглушёнными). Для получения опалового стекла применяют апатит, костяную муку и другие глушители; для получения молочного стекла – криолит, плавиковый шпат, кремнефтористый натрий. Используют также окись олова, трехокись мышьяка, окись циркония, тальк и др.

Особый вид цветного, прозрачного или глушеного стекла – цинкосульфидное стекло. Для его получения в шихту вводят сульфид цинка, являющийся глушителем. Глушащий эффект усиливается при быстром охлаждении и повторном разогревании заготовки. Цветные оттенки цинкосульфидному стеклу придает сернистое железо (образуется при взаимодействии серы с железом, присутствующим в шихте). Цвет зависит от количества сернистого железа, добавления красителей и режима температурной обработки. Сульфидное стекло может быть прозрачным, опаловым, мраморным, двухцветным и многоцветным, напоминать янтарь, агат, яшму, лазурит, авантюрин и др.

Ускорители варки снижают вязкость стекломассы, при нагревании выделяют пары воды и другие летучие соединения, тем самым способствуя стеклообразованию.

Ускорители варки – фтористый кальций, кремнефтористый натрий, борный ангидрид, сульфат аммония и др.

Стекловаренная печь

Стекловаренная печь состоит из трех основных частей. В первой части происходит процессы плавления, силикатообразования, стеклообразования и гомогенизации расплава.

Начальной стадией варки силикатных стекол является процесс протекания химических реакций между входящими в состав стекольной шихты материалами – силикатообразование. Данная стадия характеризуется тем, что к ее окончанию основные химические реакции в твердом состоянии между компонентами шихты закончены, в шихте, как правило, не остается отдельных составляющих ее компонентов (песка, соды, сульфата, мела и пр.), большинство газообразных компонентов из шихты улетучивается. Для обычных натрийкальциевых стекол эта стадия завершается при 800-900 °С.

На первом этапе нагревания шихты, при температуре около 300 °С, еще до вступления в химическое взаимодействие между собой компонентов шихты, характерно протекание процессов дегидратации и диссоциации, из шихты удаляется влага, происходит образование некоторых соединений, например $MgNa_2(CO_3)_2$. Далее, по мере повышения температуры, начинается разложение карбонатов, процесс перекристаллизации кварца и пр. В интервале температур 500-800 °С происходит образование силикатов и алюминатов. Затем самые низкоплавкие соединения образуют первичный расплав, что заметно ускоряет химические процессы, протекающие в системе. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению силикатов. При температуре порядка 800 °С твердые остатки шихты, не перешедшие в расплав, но пропитанные расплавом образовавшихся силикатов и эвтектик, образуют плотную массу – спек. При нагреве большинства составов промышленных стекол

до температуры 1200 °С спекшиеся массы шихты расплавляются, а все процессы силикатообразования полностью завершаются.

Для примера схема процессов, протекающих при нагревании шихты $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ состоит из следующих стадий:

Процесс	Температура, С
Начало диссоциации $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100
Образование шпинели	400
Перекристаллизация кварца	575
Образование алюминатов кальция: $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow n\text{CaO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ преимущественно в форме $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, начало диссоциации CaCO_3	600
Начало взаимодействия $\text{SiO}_2 + \text{MgO} = n\text{MgO} \cdot m\text{SiO}_2$	750
Максимум скорости диссоциации CaCO_3	877
Ускорение реакций образования силикатов и алюминатов кальция и магния	1014-1150
Образование пироксенов	1200
Образование алюмосиликатов кальция	1220
Начало плавления эвтектик силикатов и алюминатов кальция и магния	1223

Растворение остаточного кварца в первичном расплаве, приводящее к образованию более высокомолекулярных силикатов с постепенно возрастающим содержанием кремнезема и одновременным взаимным растворением силикатов друг в друге, представляет собой **стадию стеклообразования**.

В процессе стеклообразования происходит полное растворение частиц шихты в расплаве, в случае отсутствия красителей масса становится прозрачной, однако насыщена газовыми включениями и свилями, масса в своем объеме является неоднородной. Для обычных стекол эта стадия завершается при 1150-1200 °С.

Эта стадия варки протекает существенно медленнее, чем силикатообразование. Время, необходимое для полного завершения стеклообразования при варке промышленных стекол, составляет не менее 50% от общей длительности стекловарения. Это объясняется малой скоростью растворения зерен остаточного кварца в высоковязком силикатном расплаве, так как на поверхности растворяющихся зерен образуется насыщенная кремнеземом пленка высоковязкого расплава, замедляющая диффузионные процессы. Поэтому наиболее эффективным фактором ускорения стеклообразования являются процессы, приводящие к нарушению пленки вокруг зерен кварца. К ним относятся:

воздействие потоков движущейся стекломассы, а также перемешивание, бурление или вращение расплава. При повышении температуры на каждые 10 °С до уровня 1550 °С ускорение стеклообразования составляет в среднем 5%. В интервале же 1550-1600 °С рост скорости стеклообразования на каждые 10 °С составляет около 10%.

Как и для стадии силикатообразования скорость стадии стеклообразования зависит от фракционного размера шихты.

Освобождение расплава от видимых газовых включений – **осветление стекломассы** является условно следующей за стеклообразованием стадией варки стекла. Процесс осветления расплава интенсифицируют за счет поддержания температуры расплава на максимально возможном уровне. При этом не только снижается степень пересыщения расплава растворенными газами, но и существенно снижается его вязкость, что облегчает подъем пузырей к поверхности расплава и выход из стекломассы.

В процессе дегазации происходит освобождение стекломассы от видимых газовых включений, при этом устанавливается равновесное состояние между стекломассой и газами, остающимися в стекломассе. Для обычных стекол этот этап завершается при 1400-1500 °С. Вязкость стекломассы составляет около 10 Па·с.

На стадии силикатообразования в основном протекают реакции, в процессе которых выделяются различные газы. Выделение газообразной фазы продолжается на стадии стеклообразования, однако газы полностью не выделяются, и по завершении стеклообразования необходимо создать условия для их удаления и придания стекломассе максимальной однородности.

Из всех стадий процесса стекловарения стадия осветления и связанная с ней стадия гомогенизации являются наиболее сложными. Качество стекломассы и ее пригодность для выработки стеклянных изделий зависят от степени завершенности этих стадий.

В шихте содержатся:

1. газы химически связанные;
2. газы, механически занесенные в шихту;
3. летучие вещества, специально введенные в шихту;
4. газы, попадающие в шихту или стекломассу из газовой среды печи.

Газы в стекломассе присутствуют обычно в пузырях (видимые) и в самой стекломассе (невидимые). Невидимые газы могут находиться в растворенном состоянии или могут быть химически связаны. Механизм осветления стекломассы заключается в создании равновесных условий между жидкой и газообразной фазами стекломассы, с одной стороны, и между стекломассой и средой печи, с другой.

Как правило, для ускорения процесса осветления следует повышать скорость реакций, сопровождающихся выделением газов, которые повышают парциальное давление в стекломассе и понижают его в пузырях. Одновременно следует снижать вязкость стекломассы, т. е. повышать температуру варки.

Существует ряд способов уменьшения количества газов, содержащихся в стекломассе:

1. удлинение продолжительности варки;
2. повышение температуры при осветлении;
3. механическое перемешивание стекломассы – бурление;
4. добавка в шихту специальных осветлителей;
5. высокое давление или вакуум;
6. ультразвук.

Наиболее эффективно стадия гомогенизации расплава происходит в процессе его движения. При этом пограничные пленки разнородных ячеек растягиваются в тончайшие слои и нити с высокоразвитой удельной поверхностью контакта. Это облегчает взаимную диффузию на контакте микроячеек, тем самым, уменьшая различие в их химическом составе. Такую гомогенизирующую расплав работу выполняют потоки движущейся стекломассы, как организованные (выработочный поток, перемешивание, барботирование), так и самопроизвольные (естественная конвекция, подъем газовых пузырей к поверхности).

Часто для осветления стекломассы используют осветлители. Действие осветлителей различно. Одни действуют аналогично механическому перемешиванию – бурлению. Такие осветляющие средства вызывают образование в стекломассе пузырей крупных размеров, подъемная сила которых позволяет поднять за собой множество мелких пузырей, и частично всасывая их, увлекать за собой. К таким осветлителям относятся пары воды. Другие осветлители при высокой температуре разлагаются с выделением большого количества газов (нитраты, сульфаты и др.), либо испаряются (мышьяк, аммонийные соли, поваренная соль и др.)

В качестве наиболее активных осветлителей рекомендуются: Na_2SO_4 (0,3-0,5%), 1% K_2O и 0,02% As_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,5-1%), NH_4NO_3 , NH_4Cl (0,25%), NaCl (свыше 1%).

При добавке осветлителей газы переходят из пересыщенной стекломассы в образующиеся пузыри, это облегчает процесс осветления.

Особую группу осветлителей составляют фториды, осветляющее действие которых основано не только на частичном испарении, но и на физико-химическом воздействии на стекломассу:

1. фториды вызывают появление жидкой фазы при более низких температурах и увеличение скорости процесса силикатообразования.

2. процесс стеклообразования завершается быстрее вследствие повышения теплопроводности шихты, содержащей фториды.

3. коэффициент поглощения тепловой энергии в шихте с фторидами выше, чем в шихте, не содержащей фтора.

4. на стадии осветления пары фторидов содействуют всасыванию в пузыри газов, растворенных в стекломассе, вязкость стекломассы снижается.

Однако фториды имеют и ряд недостатков:

1. фториды разрушают огнеупорный материал печей.

2. фториды в количестве более 1,5% усиливают кристаллизацию стекломассы.

В процессе гомогенизации стекломасса освобождается от свилей и становится однородной, колебания в показателях преломления отдельных частей стекломассы минимальные. В оптическом стекле колебания показателя преломления не превышают $\pm 0,0005$. У большинства стекол стадия гомогенизации завершается при температурах ниже температур, необходимых для дегазации стекломассы.

Заключительной пятой стадией подготовки осветленной и гомогенизированной стекломассы к выработке является ее охлаждение – **стадия студки**. В результате постепенного охлаждения стекломасса достигает температуры, обеспечивающей вязкость, необходимую для выработки стеклоизделий. При этом требуется высокая термическая однородность поступающего на выработку потока стекломассы.

В промышленных стекловаренных печах разделение процесса варки стекла на отдельные стадии является условным понятием, так как выделяемые стадии варки протекают в определенной мере одновременно, однако в каждом микрообъеме загружаемой в печь шихты процесс постепенного превращения в стекломассу проходит через все пять стадий варки.

В отечественной и мировой практике на промышленных стекловаренных печах традиционно эксплуатируется один и тот же способ варки силикатного стекла, основанный на плавлении загружаемых в печь шихты и стеклобоя с реализацией стадий силикатообразования, стеклообразования, осветления и гомогенизации на поверхности расплавленной стекломассы в отопляемом бассейне. Традиционный способ варки промышленных стекол предопределяет высокий уровень энергозатрат на стекловарение (из-за значительных непроизводительных затрат теплоты на поддержание температуры большого объема расплава, постоянно находящегося в бассейне печи) и капитальных вложений на сооружение печей ввиду крупнотоннажной вместимости их бассейнов.

Стекломасса в ванной печи находится в непрерывном движении независимо от того, есть выработка или ее нет. Движение стекломассы объясняется тем, что стекломасса в различных частях печи имеет неодинаковую температуру и плотность. Причину движения стекломассы в печах схематически можно представить следующим образом. Два столба расплава, расположенные в наиболее горячей части и в более холодной части печи, соединены как два сообщающихся сосуда. Высота этих столбов стекломассы будет обратно пропорциональна плотности горячего и холодного расплава. Таким образом, на поверхности стекломассы в горячем месте образуется как бы холмик, откуда стекломасса стекает в сторону более холодных участков. В нижних слоях стекломассы происходит движение в обратном направлении.

Областью наивысших температур является зона осветления, расположенная в средней части варочного бассейна. Менее горячими областями являются зона варки, зона студки, а также зоны вблизи стен. Вследствие этого стекломасса движется во всех направлениях от температурного максимума. Таким образом, продольные потоки направлены в сторону загрузочного и выработочного концов печи, а поперечные потоки – в сторону боковых стен. Круговорот потоков стекломассы в сторону загрузочного конца печи образует сыпучий цикл конвекционных потоков. Круговорот потоков стекломассы в сторону выработки образует выработочный цикл конвекционных потоков. Часть выработочного цикла конвекционных потоков стекломассы направляется к выработочным устройствам для формования изделий, образуя рабочий поток.

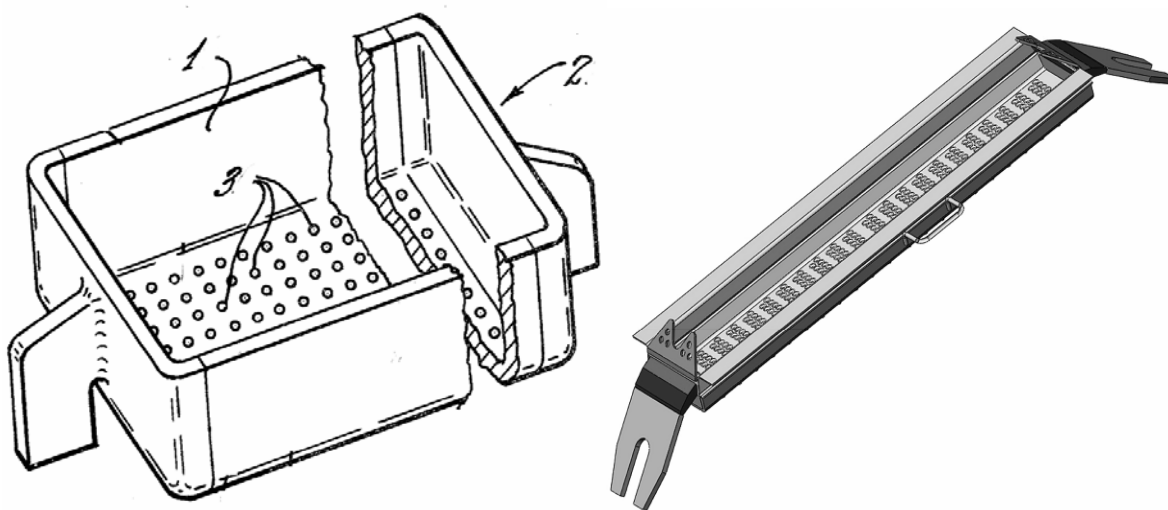
В области максимальных температур потоки стекломассы поднимаются от дна к поверхности наподобие родника или ключа. Конвекционные потоки приносят пользу, перенося тепло в глубинные слои стекломассы. Вместе с тем потоки могут испортить стекломассу, если меняются их направление, глубина, толщина и скорость, поэтому основное правило работы на ваннных печах – поддерживать строгое постоянство направлений и скоростей потоков путем соблюдения стабильного режима работы печи.

Главным критерием стабильности режима является постоянство положения границ шихты и варочной пены, обеспечивающее неизменную тепловую и химическую однородность стекломассы. Температура в каждой зоне печи соответствует протекающим в ней процессам.

Полученный таким образом расплав поступает по каналам (фидерам) к фильерным питателям.

Типы фильерных питателей

На сегодняшний день существуют два типа фильерных питателей: щелевой и струйный. Щелевой питатель является более производительным. Количество фильер в нем может достигать 8000-10000. В настоящее время при производстве непрерывного стеклянного волокна (НСВ) применяют только этот тип питателя. Струйный питатель применяется только при производстве непрерывного базальтового волокна (НБВ), поскольку позволяет обеспечить более равномерный прогрев расплава.



1- стенки питателя, 2 – контакты, 3- фильеры.

Рис. 6. Схема щелевого питатель для производства НСВ.

Щелевой фильерный питатель установлен в выработочном канале фидера печи, в котором общий уровень расплава над фильерной пластиной не превышает 30-40 мм. Однако, из теории формирования волокна фильерным способом хорошо известно, что при столь малом значении гидростатического давления расплава над фильерной пластиной невозможно обеспечить стабильный во времени процесс формирования волокна, тем более такой процесс непригоден для получения непрерывных тонких текстильных волокон при больших скоростях вытягивания. Увеличить же уровень расплава в целях стабилизации процесса формирования в рассматриваемой конструкции основного узла не представляется возможным, так как при этом возникает и быстро нарастает градиент температуры по длине фильерной пластины, что приводит к полному нарушению процесса формирования.

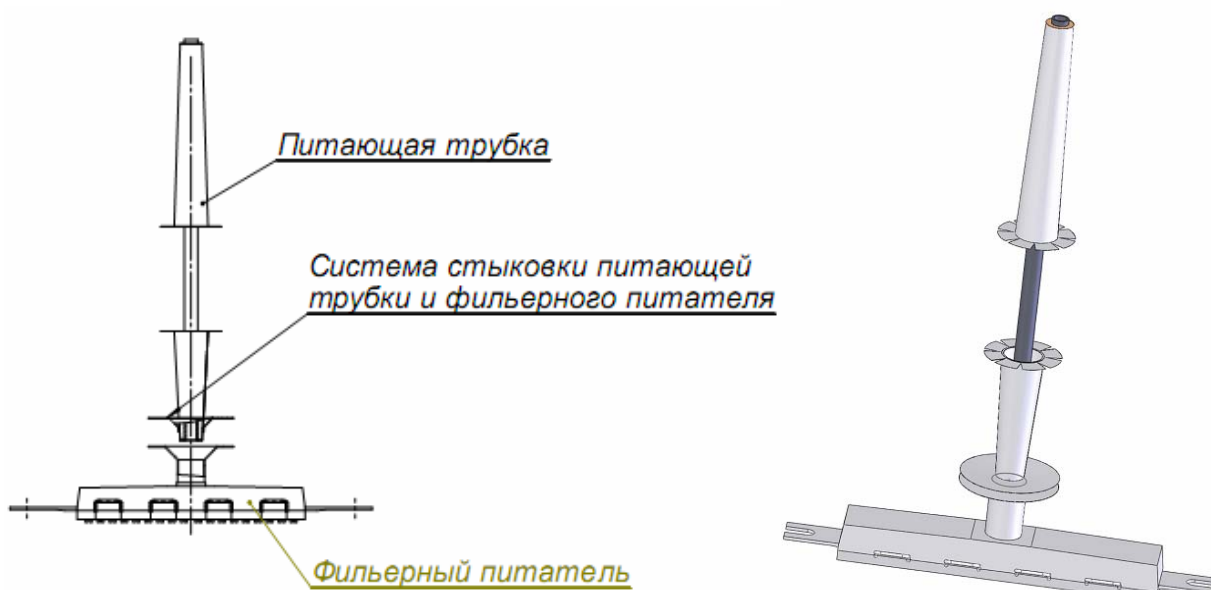


Рис. 7. Струйный питатель для производства НБВ.

Второй вариант – струйный фильерный питатель, который состоит из двух, отдельно обогреваемых частей – струйной трубки и собственно фильерного питателя. Эта конструкция обеспечивает работоспособность при больших гидростатических давлениях расплава над фильерной пластиной, но одновременно имеет следующие недостатки.

Во-первых, суммарный вес фильерного питателя больше, чем в щелевом исполнении в 2,0-2,5 раза.

Во-вторых, существенно усложняется конструкция узла фильерного питателя, усложняется схема и оборудование для его обогрева, для контроля и управления технологическим процессом.

В-третьих, увеличивается расход электроэнергии.

Наконец, в-четвертых, и самое главное, сам принцип подачи расплава в фильерный питатель в одной точке создает существенные трудности в достижении равномерной температуры расплава по длине фильерного питателя. Эти трудности тем больше, чем больше габариты фильерного поля, вследствие чего создание фильерных питателей с большим числом фильер в струйном варианте исполнения весьма проблематично.

Именно эти технические аспекты, имеющие место в обоих вариантах конструктивного исполнения основного технологического узла – выработочного канала фидера и фильерного питателя – и являются причиной того, что на основе этих конструкций до сих пор не могло быть создано массовое производство базальтового волокна фильерным способом.

Замасливание, намотка и сушка нитей

Замасливатели в зависимости от назначения непрерывных волокон делятся на технологические (или текстильные) и гидрофобно-адгезионные (или прямые). Первые защищают нити от истирания и разрушения при ее переработке в текстильные изделия (ткани, геосетки, прошивной материал). Назначения прямых замасливателей (аппретов) – улучшение адгезии поверхности стекловолокна с полимерами в композиционных материалах и стеклопластиках. Волокна могут обрабатываться прямыми замасливателями либо в процессе их получения, либо после термохимического удаления с поверхности волокон текстильного замасливателя.

Величина и равномерность содержания замасливателя на волокне существенно влияет на физико-механические, электрические свойства волокна и способность их к дальнейшей обработке. Недостаточное количество замасливателя, нанесенное на волокно, приводит к малому увлажнению, повышенному трению и обрывности нити. Избыточное нанесение замасливателя на нити приводит к неравномерной намотке паковок и сползанию с них волокон.

Общие требования, предъявляемые к замасливателям, следующие:

- обеспечение склейки множества отдельных элементарных волокон друг с другом, т.е. образование первичной нити, одновременно не допуская склеивания нитей друг с другом на бобине;
- облегчение процесса размотки и кручения первичных нитей;
- обеспечение защиты первичной нити от истирания и механических повреждений при прохождении ее через многочисленные направляющие органы текстильных машин;
- препятствование накоплению статического электрического трения;
- создавать на нити прочную, эластичную и устойчивую к истиранию пленку, равномерно распределенную по диаметру элементарной нити и ее длине.

Кроме того, замасливатель не должен обладать неприятным запахом и вызывать кожные заболевания.

Последние, так называемые «прямые» замасливатели, не подлежат удалению и улучшают свойства волокна и изделий на их основе, с помощью химических связей они обеспечивают хорошую адгезию, как с поверхностью волокна, так и со связующим.

Наиболее распространенным текстильным замасливателем является «парафиновая эмульсия» (далее – ПЭ), представляющая собой многокомпонентную водоземulsionную

дисперсию содержащую парафин, стеарин, вазелин, трансформаторное масло, препарат ОС-20, закрепитель ДЦУ и воду.

В качестве прямых замасливателей в зависимости от дальнейшего назначения НБВ могут применяться замасливатели № 76, 4С, 4П, 4Э и др., представляющие собой многокомпонентную малоцентрированную водоземulsionную дисперсию, характеризующуюся содержанием кремнийорганических соединений аппретов (ГВС-9, АГМ-9 и т.п.) и водную дисперсию ПВА (для 4С, 4П, 4Э).

Замасливатели марок 4"Э", 4"П", 76 и А-4I разработаны ВНИИСПВ с целью применения их при выработке стеклянного волокна в качестве склеивающего, предохраняющего от истирания и разрушения материала и для модифицирования его поверхности.

Прямые замасливатели предупреждают взаимное истирание волокон, склеивают их в нить, защищают поверхность нитей от разрушения при текстильной переработке, способствуют прочной связи поверхности стеклянных волокон с полимерными связующими.

Замасливатели применяются при выработке комплексных нитей из стекол различных составов, предназначенных для получения различных армирующих материалов.

Рецептура замасливателей приведена в табл. 6

Таблица 6. Рецепттура замасливателей для НСВ.

Наименование компонента	Массовая доля, % для замасливателей марки			
	4"Э"	4"П"	"76"	А-4I
ПВА	3,0±0,1	3,0±0,1	—	—
ДБС	1,0±0,02	1,00±0,02	2,00±0,05	2,00±0,05
ПЗГ-13 или	2,00±0,05	0,50±0,01	0,40±0,01	—
ПЭГ-35	4,0±15,1	1,00±0,02	0,70±0,01	—
ГВС-9	—	1,00±0,02	—	—
АГМ-9	0,50±0,01	—	0,50±0,01	—
Уксусная кислота	0,10±0,01	0,025±0,005	0,15±0,01	—
ДЦУ	—	—	2,00±0,05	2,50±0,05
Продукт 139-10В(А-41)	—	—	—	1,80±0,05
Политерпены нестабилизированные	—	—	3,0±0,1	—
Вода	до 100	до 100	до 100	до 100

В процессе приготовления замасливателя основными опасными и вредными факторами являются физические и химические факторы.

К физическим относятся поражение электротоком, термические ожоги.

К химическим факторам относятся возможность интоксикации в случае превышения ПДК применяемых веществ и при длительном контакте кожных покровов с ними.

Перед началом ведения технологического процесса необходимо включить приточно-вытяжную вентиляцию, проверить заземление оборудования, наличие и исправность средств индивидуальной защиты.

Для приготовления замасливателей используют следующие компоненты:

ПВА – продукт полимеризации винилацетата в водной среде. В пожарном отношении безопасна. Малотоксична.

ДБС – жидкость с эфирным запахом, нетоксична.

ПЭГ-13 или ПЭГ-35 – горючая вазелинообразная масса светло-желтого цвета при 20 °С вызывает повышенную чувствительность организма, раздражение кожного покрова и верхних дыхательных путей.

ГВС-9 – прозрачная, слегка желтоватая жидкость, токсична; вызывает раздражение кожного покрова и слизистых оболочек.

АГМ-9 – умеренноопасен, взрывобезопасен, пожароопасен. Раздражает кожу и слизистые оболочки глаз. Средства пожаротушения – кошма, песок. Хранят вдали от отопительных приборов в герметически закрытой таре.

Уксусная кислота – легковоспламеняющаяся бесцветная жидкость с резким специфическим запахом. При концентрации 30% и выше вызывает ожоги кожи, для глаз опасны растворы концентрации 2% и выше. При концентрации ниже 55% не горюча. Хранят в закрытой таре в помещении, защищенном от действия прямых солнечных лучей и атмосферных осадков.

ОС-20 – смесь полиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов. Вызывает раздражение кожного покрова и слизистых полостей.

Продукт 139-108 – представляет собой полиэтилвинилциклоксан с отношением диметильных и метилвинильных звеньев 4:1, нетоксична, взрывобезопасна, горюча.

Политерпены нестабилизированные – продукт полимеризации терпеновых углеводов входящих в состав скипидаров. Прозрачная маслообразная жидкость от светло желтого до коричневого цвета без раздражающего запаха.

После нитесборника комплексную нить оператор заправляет на бобину наматывающего станка, который осуществляет намотку готового пучка волокон с линейной

скоростью вытяжки в пределах 2400-2500 мм/мин. В современных конструкциях наматывающих станков поддержание необходимых параметров вытяжки нити осуществляется автоматически, что повышает качество продукции в целом.

После снятия паковки с наматывающего станка необходимо удалить избыточную влагу, попавшую на нить при нанесении замасливателя. Исходная влажность комплексной нити в паковке составляет 11-13%. Данный показатель для дальнейшей переработки нити необходимо довести до 1-2%. Для этого паковки с комплексной нитью помещают в сушильную камеру (как правило с электронагревателями – ТЭН и с системой регулирования температуры) и удаляют излишнюю влагу, соблюдая при этом режим сушки необходимый для различного вида замасливателя для избежания его выгорания.

Текстильная переработка стеклянного волокна

После получения первичной нити далее происходит ее переработка в соответствующий вид материала. Наиболее широко на рынке востребованы следующие виды материалов: ровинг из непрерывной нити, стеклянные ткани, стеклохолсты, маты из рубленого волокна, нити для текстильной переработки.

В результате процесса вытяжки получается непрерывное волокно в виде готового к продаже продукта – директ-ровинга или такого же директ-ровинга, но намотанного на специальную картонную гильзу – кег. Ровинг на кеге является полуфабрикатом для дальнейшей переработки, в том числе, трощения.

Директ-ровинг, предназначенный для трощения, называется комплексной нитью. Очевидно, что комплексная нить состоит из количества монофиламентов, соответствующего количеству фильер в питателе. Таким образом, текс комплексной нити зависит от: текса монофиламента, определяемого его диаметром; количества монофиламентов в комплексной нити.

Зная требуемый текс комплексной нити и количество фильер в питателе можно легко посчитать диаметр монофиламента, который необходимо получить:

Диаметр монофиламента = Квадратный корень (Текс x 477 / количество фильер питателя)

И наоборот, зная диаметр монофиламента, текс считается по формуле:

Текс = Квадрат диаметра монофиламента x количество фильер питателя / 477

Ниже приведена таблица зависимости текса комплексной нити от диаметра монофиламента для питателей 200, 418 и 836 фильер.

Таблица 7. Зависимость линейной плотности комплексной нити от диаметра монофиламента

Диаметр монофиламента	Количество фильер питателя		
	200 фильер	418 фильер	836 фильер
10 мкм	42 текс	88 текс	175 текс
13 мкм	71 текс	148 текс	296 текс
17 мкм	121 текс	253 текс	506 текс

В силу малого текса, директ-ровинг в виде готового продукта крайне редко используется потребителями, которым, в зависимости от применения, обычно нужны ровинги намного более высокого текса, например, такие, как 600, 1200, 2500 и 4800.

Как уже упоминалось выше, в результате процесса вытяжки получается непрерывное волокно в виде готового к продаже продукта – директ-ровинга или такого же директ-ровинга, являющегося полуфабрикатом для дальнейшей переработки, намотанного на специальную картонную гильзу – кег. По сути – это один и тот же продукт, но между ними, все же имеются некоторые различия:

Таблица 8. Сравнение свойств директ-ровинга и комплексной нити.

Параметр	Тип продукта	
	Директ-ровинг	Комплексная нить
Уровень готовности продукта к продаже	Готовый продукт	Полуфабрикат для операций трощения, крутки или рубки
Паковка	Внутренний размот	Внутренний или наружный размот
Держание замасливателя	Повышенное с равномерным распределением по всей бобине. Ровинг на ощупь кажется более жестким, чем комплексная нить.	Близкое к минимальной границе допуска, с неравномерным распределением по бобине от центра до поверхности. Ровинг на ощупь кажется более мягким по сравнению с директ-ровингом

Из цеха печей нить на бобинах, пройдя промежуточный склад, поступает на размоточно-крутильные машины, где она разматывается, скручивается и наматывается на бумажные патроны; после первой крутки нить поступает на тростильно-крутильные машины, где страчивается и скручивается в направлении, обратном направлению первой крутки, и наматывается на бумажные патроны (нить для основы и товарная нить) или на деревянные шпули (нить для утка).

Скрученные основные нити с крутильных машин непосредственно на початках поступают на сновальные машины, на которых они устанавливаются в шпулярнике

(сновальной рамке). Со шпулярика нити, находящиеся под определенным натяжением, наматываются последовательно лентами на сновальный барабан, а затем все одновременно перевиваются на ткацкий навой. Основа на навоях поступает в проборный отдел для пробирания нитей в ламели, ремиз и бердо ткацкого станка; эта трудоемкая операция выполняется ручным способом.

Пробранные основы устанавливаются на ткацкие станки и из них вырабатываются ткани. Если применяется некрученный уток, он при выработке тканей наматывается на уточные шпули на уточно-перемоточном автомате. Нарботанная ткань и лента поступают в мерильно-браковочный отдел для контроля качества, чистки и закатки в рулон, после чего ткань и лента отправляются потребителям

Под кручением любого волокнистого материала понимают сообщение ему деформации, в результате которой каждое поперечное сечение волокнистого материала поворачивается относительно соседних сечений на некоторый угол, причем направление поворота одинаково по всей длине.

За единицу крутки в метрической системе принимают число кручений на метр или на сантиметр длины волокнистого материала. При кручении на машине один конец нити прижимается в выпускном приборе или в точке схода с бобины, другой вместе с бегунком вращается вокруг веретена, по кольцу. Таким образом, за один оборот бегунка нити сообщается одно кручение.

Размотка и кручение производятся для получения стеклянной нити необходимой толщины на наиболее удобной по форме и массе паковке и для улучшения технологических свойств нити.

При первом кручении стеклянной нити, состоящей из параллельно ориентированных волокон, крутку воспринимает не только скручиваемая нить, но и каждое волокно в отдельности. После первого кручения стеклянные волокна располагаются по винтовым линиям переменного радиуса с постоянным шагом, т. е. волокна в нити переходят из наружных слоев нити во внутренние и наоборот.

В результате второго кручения стеклянной нити (одновременно со сложением) в обратном направлении по отношению к первому нить в целом приобретает крутку, а нити первого кручения и волокна, составляющие их, соответственно теряют такое число кручений, какое получает нить. В стеклянной нити, компенсированной по крутке, волокна располагаются по винтовым линиям, шаг которых постоянен и равен шагу кручения. При расположении волокон и нитей по винтовой линии они скрепляются и уплотняются, причем с увеличением степени крутки и диаметра волокна плотность стеклянной нити возрастает.

Это объясняется увеличением радиальных усилий между волокнами нити при крутке, а также повышенной жесткостью волокна большого диаметра.

При кручении одиночной стеклянной нити до 150 кручений/м ее прочность не изменяется, а при дальнейшем кручении прочность нити уменьшается. После второго кручения (со сложением) прочность стеклянной нити повышается до определенного предела, затем снижается.

Критическое значение крутки, при котором прочность стеклянной нити максимальна, находится в интервале 200-350 кручений/м и зависит от толщины нити и диаметра волокна, образующего нить. Прочность крученой стеклянной нити зависит от прочности исходных нитей, но не равна суммарной их прочности.

Факторы, влияющие на прочность крученой нити:

1. Разнопрочность нитей, составляющих крученую нить. Когда растягивающая нагрузка воспринимается нитями равномерно, первыми рвутся более слабые нити, и вся нагрузка воспринимается меньшим числом нитей, следовательно, разрывная нагрузка крученой нити должна быть меньше суммарной прочности нитей, подвергающихся кручению.

Коэффициент использования прочности нитей, входящих в крученую нить, обусловлен разной прочностью каждой нити, он тем ниже, чем больше число сложений нити при кручении и чем выше неровнота (коэффициент вариации) этих нитей по прочности. Для нити в восемь сложений (из волокна диаметром 5-7 мкм) коэффициент использования прочности стеклянных нитей достигает 0,85.

2. Разная длина нитей. В процессе сложения нитей при кручении каждая из них имеет свое натяжение, поэтому в зону кручения поступают нити разной длины. Чем больше нити отличаются по длине, тем меньше коэффициент использования прочности этих нитей. При воздействии на крученую стеклянную нить растягивающей нагрузки первыми порвутся более короткие нити, после чего нагрузка будет восприниматься меньшим числом нитей.

3. Повреждаемость нитей. В процессе прохождения стеклянных нитей по нитенаправляющим крутильной машины отдельные волокна обрываются и прочность нитей снижается. Коэффициент использования прочности нитей в крученой стеклянной нити, обусловленный повреждаемостью нитей, составляет 0,88—0,99.

Отрицательное влияние каждого из перечисленных факторов можно уменьшить и, таким образом, увеличить коэффициент прочности нитей, входящих в крученую нить, совершенствуя технологический процесс кручения.

Направление крутки. Различают крутку правого и левого направления. При правой крутке стеклянной нити витки идут снизу вверх слева направо; она условно обозначается буквой Z.

При левой крутке витки идут снизу вверх справа налево; такая крутка условно обозначается буквой S. Крутка правого направления получается при вращении веретена по часовой стрелке (если смотреть на него сверлу), левого направления – при вращении веретена против часовой стрелки. В промышленности стеклянного волокна первая крутка принята левого направления, вторая – правого.

Намотка крученой стеклянной нити. Одновременно с кручением стеклянная нить наматывается на бумажный патрон. Веретено, вращаясь, тянет за собой нить, которая, в свою очередь, тянет за собой бегунок. Под действием веса бегунка возникает центробежная сила, которая прижимает бегунок к кольцу. Возникающее трение вызывает торможение движения бегунка, и число его оборотов уменьшается, в результате нить наматывается на патрон, надетый на веретено. В непосредственной зависимости от веса бегунка находится плотность намотки стеклянной нити на початок, которая выражается отношением массы стеклянной нити к объему намотки и зависит от плотности самой нити и плотности ее намотки на початке.

Плотность намотки (в г/см³) может быть подсчитана по формуле $\rho = m/V$, где m – масса стеклянной нити на початке, V – объем намотки стеклянной нити на початке. Плотность намотки имеет большое значение при дальнейшей переработке, упаковке, хранении и транспортировке. Чем толще нить, тем менее плотна намотка ее на початок. Плотность намотки стеклянных нитей толщиной 6, 8 и 13 текс составляет 1,4-1,5 г/см³ (что соответствует 60-70 условным единицам показания денсиметра системы ЦНИИЛВ), нитей толщиной 108 и 200 текс – от 1 до 1,2 г/см³. На уточную шпулю стеклянная нить наматывается с плотностью до 2 г/см³.

Размотка стеклянной нити с бобин и первое ее кручение осуществляются в промышленности стеклянного волокна на кольце-крутильных машинах. На некоторых заводах для размотки стеклянных нитей с одновременным сложением от 2 до 4 нитей применяются размоточно-тростильно-крутильные машины. На этих машинах стеклянные нити разматываются с неподвижных бобин.

Трощение и второе кручение. Стеклянная нить, как правило, подвергается двойному кручению (в два перехода). Жесткость стеклянного волокна обуславливает неустойчивость стеклянной нити. Нить стремится раскрутиться после первого кручения, в результате чего на ней образуются петли. Для получения компенсированной (равновесной) нити применяется второе кручение в направлении, обратном первому, с одновременным сложением.

Для второго кручения стеклянных нитей с одновременным сложением применяются тростильно-крутильные машины.

Подготовка уточной нити. Подготовка утка к ткачеству заключается в создании паковки, которая дает возможность перерабатывать уточную нить в ткань на ткацком станке.

Крученую уточную нить для изготовления стеклянных тканей получают непосредственно на уточно-крутильных машинах, однако ее можно получать и на мотальном автомате, перематывая нити на уточные шпули. Это особенно целесообразно при приготовлении утка толщиной 108 текс и более. Если в качестве утка применяется некрученая стеклянная нить, то уток может быть получен только на мотальном автомате.

Снование основных стеклянных нитей. Технологический процесс снования заключается в навивке на ткацкий навой параллельно друг другу расчетного количества основных нитей определенной длины. Снование основных стеклянных нитей производится в большинстве случаев с неподвижных паковок массой 0,3-1 кг, в зависимости от толщины перерабатываемых нитей, полученных на крутильных машинах. В настоящее время ведутся исследования, цель которых значительно увеличить массу паковок. При сновании стеклянных нитей не допускается разнотянутость одиночных нитей и лент, приводящая к провисанию отдельных участков ткани. Одинаковое натяжение нитей достигается, когда шпулярник содержится в хорошем техническом состоянии и натяжные приборы регулярно очищаются. Основные паковки, установленные в шпулярнике, должны по возможности иметь одинаковую массу и равное натяжение нитей внутри паковки. Проборку нитей в ценовое бердо необходимо вести по вертикальным рядам. Учитывая низкую сопротивляемость стеклянных нитей истиранию и изгибу, не допускается скрещивание основных нитей. Детали, направляющие нити, должны быть изготовлены из керамических материалов. Шпулярник должен быть установлен на таком расстоянии от барабана, чтобы угол изгиба крайних нитей ленты в бердах машины был минимальным. При электризации нитей основы необходимо применять приспособления для снятия электрических зарядов.

Форма намотки нитей на барабан должна быть строго цилиндрической. Чтобы сохранить такую форму намотки основы на ткацком навое, ствол должен быть цилиндрическим, типы не погнуты, а фланцы расположены под прямым углом по отношению к оси навоя. На поверхности фланцев не допускаются заусенцы. Фланцы необходимо устанавливать на расстоянии друг от друга, равном ширине основы. Точно измерить ширину основы можно с помощью темной нити, проложенной через основные нити на последнем обороте барабана при сновке каждой ленты. Концы основы следует равномерно приклеивать к стволу навоя липкой лентой, а не привязывать узлами.

Технологическая схема ленточной сновальной машины представлена на рис. 8. Машина оснащена шпулярником 7 для прерывного снования, на котором размещено 400 паковок, полученных на тростильно-крутильных машинах. Основные нити, сматываясь с неподвижных паковок шпулярника, проходят через натяжные приборы, проволочные петли 6 тиратронной станции, ценовое бердо 5, ленточное бердо 4 и наматываются на сновальный барабан 3. Сматываясь со сновального барабана, основа огибает направляющий валик 2 и навивается на ткацкий навой. На данной машине осуществляется рассредоточенная и прямолинейная проводка нитей от шпулярника до барабана, что очень важно при переработке стеклянных нитей. Тиратронная станция автоматически останавливает барабан при обрыве одной из навиваемых на него нитей. Ценовое бердо, закрепленное в рамке с направляющими прутками на сновальном столе, предназначено для прокладывания цен. Ленточное бердо равномерно распределяет нити по ширине ленты, определяет плотность нитей в ленте и ширину ленты.

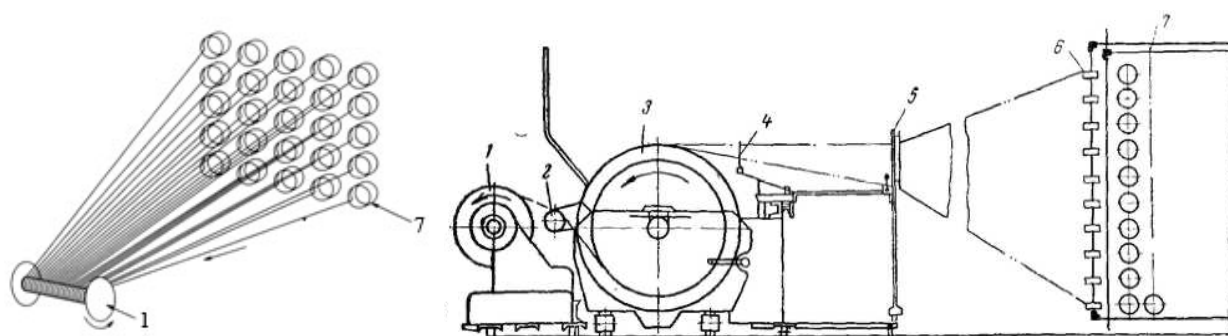


Рис. 8. Технологическая схема сновальной машины. 1 – навой; 2 – направляющий валик; 3 - барабан; 4 – ленточное бердо; 5 – ценовое бердо; 6 – проволочные петли; 7 – шпулярник.

Сновальный барабан, изготовленный из листового алюминия, имеет угол наклона постоянного конуса 6° . Торцы барабана закрыты. Барабан смонтирован на выдвигающейся тележке. Мгновенная остановка барабана после получения сигнала осуществляется тормозной системой.

Пробирание основных стеклянных нитей. На этой стадии технологического процесса нити основы пробирают в ламели, ремиз и бердо, которые являются съемными приспособлениями ткацкого станка.

Ламели представляют собой тонкие стальные пластины; они служат для автоматической остановки ткацкого станка при обрыве основных нитей. Учитывая малую сопротивляемость стеклянных нитей многократному воздействию изгибающих усилий и истиранию, при переработке стеклянных нитей применяют самые легкие ламели. Однако

даже при применении таких ламелей возможно образование ворсистости стеклянных тканей; это указывает на необходимость уменьшения веса ламелей и полировки их поверхностей, соприкасающихся с нитью.

С помощью ремиза на ткацком станке образуется зев, в который прокладывается уточная нить. Ремиз состоит из нескольких ремизок. Количество ремизок зависит от рисунка переплетения ткани, плотности нитей основы и может быть от двух до двенадцати. Каждая ремизка состоит из галев, расположенных в специальных рамках. При переработке стеклянных нитей применяют галева из стальной луженой проволоки с питым глазком.

Бердо служит для равномерного распределения нитей основы с заданной плотностью по ширине ткани, для прибоа уточной нити к опушке ткани и является направляющей челнок плоскостью. При выработке стеклянных тканей применяются как сварные, так и паяные берда, в зависимости от станка, на котором вырабатывается ткань. Плотность берда определяется его номером. Номер берда выражается количеством пластин (зубьев) на 10 см и выбирается в зависимости от плотности основы и числа нитей, пробираемых в один зуб. Обычно в зуб берда при выработке электроизоляционных стеклянных тканей полотняного переплетения пробирают по две нити, при выработке конструкционных стеклянных тканей сатинового переплетения – по три нити и т.д.

Процесс пробирания стеклянных нитей в ламели, ремиз и бердо производится на проборных станках. Проборный станок состоит из остова, подвески для ламелей и ремизок, тележки для основы и пассета. Проборщица вводит крючок в очередной глазок ремизки и в отверстие ламели. Подавальщица набрасывает на крючок определенную пить основы, а проборщица обратным движением на себя протаскивает ее через отверстие ламели и глазок галева ремизки.

Ткачество стеклянной нити. Формирование стеклянной ткани, как и всякой другой ткани, происходит в результате взаимного переплетения двух систем нитей (основы и утка).

Основные нити располагаются вдоль ткани, уточные нити – в поперечном направлении ткани.

Переплетением называется определенный порядок чередования перекрытий нитей одной системы с нитями другой. Переплетение нитей в ткани определяет ее строение, а следовательно и свойства. Стеклянные ткани в зависимости от их назначения вырабатывают главными, сложными, мелкоузорчатыми и крупноузорчатыми переплетениями.

Главными переплетениями вырабатывают ткани следующего назначения: электроизоляционные (полотняное переплетение), конструкционные (сатиновое и полотняное переплетения), фильтровальные (саржевое, сатиновое и полотняное переплетения). Сложным (многослойным) переплетением вырабатываются стеклянные ткани

специального конструкционного назначения. Мелкоузорчатым и крупноузорчатым переплетениями вырабатывают стеклянные ткани декоративного назначения.

Технологическая схема ткацкого станка для получения стеклянных тканей представлена на рис. 9. В процессе выработки ткани основные нити сматываются с ткацкого навоя 1 с определенным натяжением, создаваемым основным тормозом. Обогнув скало 2, основные нити проходят через отверстия ламелей 3, глазки галев ремизок 4 и между зубьями берда 5, переплетаются с утком, образуя ткань. Заправка основных нитей в глазки галев ремизок позволяет с помощью зевообразовательного механизма разделять основные нити на две группы. За счет подъема одной группы нитей и опускания другой образуется зев, в который прокладывается уточная нить. Далее зев закрывается, проложенная уточина прибивается к опушке ткани (к последней уточной нити ткани). Все это происходит в течение одного оборота главного вала ткацкого станка. В течение следующего оборота главного вала станка также открывается зев, прокладывается и прибивается уточная нить. Однако те основные нити, которые поднимались в предыдущем рабочем периоде станка, в этом периоде опускаются, и соответственно другая группа нитей поднимается. В результате основные нити переплетаются с уточной нитью, образуя тем самым элемент ткани. Сформированная ткань огибает пальян 6, огибает направляющий валик 7 и навивается на товарный валик 8.

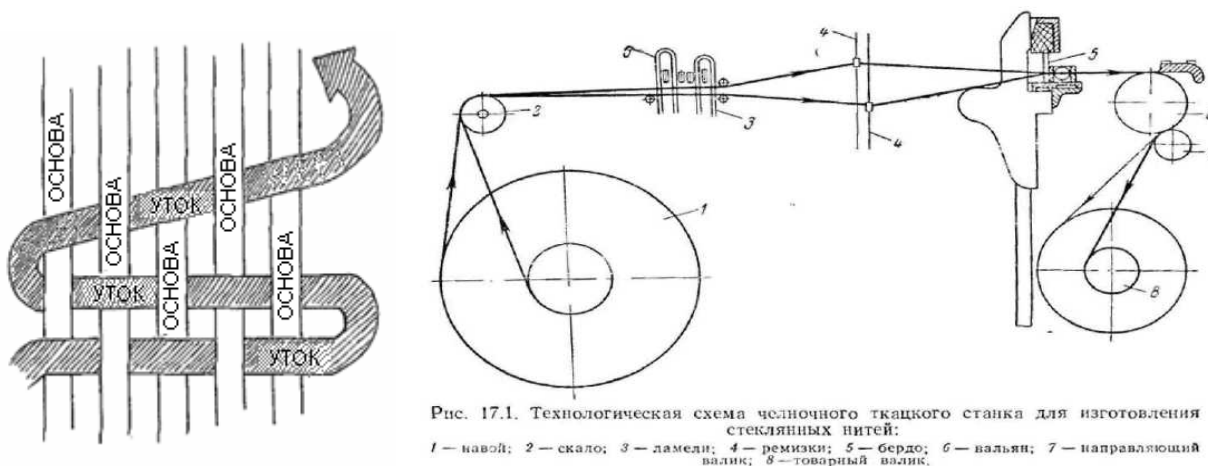


Рис. 9. Технологическая схема челночного ткацкого станка. 1 – навой; 2 - скало; 3 - ламели; 4 - ремизки; 5 - бердо; 6 - вальян; 7 – направляющий валик; 8 – товарный валик.

Однослойные стеклянные ткани изготавливаются в промышленности стеклянного волокна чаще всего на рапирных или пневматических ткацких станках.

Список контрольных вопросов

1. Перечислите основные марки стеклянных волокон? Назовите их область применения
2. В чем разница между базальтовыми и стеклянными непрерывными волокнами (технология получения, свойства, применение)
3. Перечислите основные стадии технологического процесса получения стеклянных непрерывных волокон.
4. Что такое температурный интервал выработки волокна и чем он определяется.
5. Для чего необходимо замасливание стеклянных и базальтовых волокон.
6. В чем разница между непрерывным и штапельным волокном.
7. В чем разница между дтрект-ровингом и комплексной нитью
8. Рассчитайте линейную плотность нити, полученную на 224-фильерном питателе, с диаметром монофиламента 13 микрон.
9. Какие основные технологические операции при производстве стеклянных тканей.

Список литературы

1. Brian S. Mitchell An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers. Wiley-IEEE. 2004. 954 p.
2. Wallenberger F. T., Bingham P. A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. Springer. 2009. 474 p.
3. Jawitz M. W., Jawitz M. J. Materials for rigid and flexible printed wiring boards. CRC Press. 2006. 169 p.
4. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых изделий. М.: Теплоэнергетика. 2002. 412 с.
5. Аппен А.А. Химия стекла. М.: Мир. 1985. 300 с.
6. Черняк М.Г. Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства. М.: Химия. 1965. 320 с.
7. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. М.: Ростехиздат. 1962. 224 с.
8. Асланова М.С., Колесов Ю.И., Хазанов В.Е., Ходаковский М.Д., Шейко В.Е. Стеклянные волокна. М.: Химия. 1979. 256 с.
9. Новицкий А.Г. Базальтовое сырьё. Технология выбора для производства волокон различного назначения. // Хімічна промисловість України. 2003. №2 с.47-52
10. Минерально-сырьевая база горных пород Украины для производства волокон. / Под. общ ред. к.т.н. М.Ф. Маховой. ВНИИТИЭПСМ аналитический обзор. Сер. 6. Вып. 2. 1992. С. 79-80.
11. Пашенко А.А., Сербин В.П., Паславская А.П. Армирование вяжущих веществ минеральными волокнами. М.: Стройиздат, 1988. 197 с.
12. Анфилогов А.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. М.: Наука. 2005. 357 с.
13. <http://www.glassinfo.ru/>
14. <http://www.ugfm.ru>
15. Ходаковский М.Д. Производство стеклянных волокон и тканей М.: Химия. 1973. 302 с

16. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. с. 178-190.
17. Колесов Ю.И., Кудрявцев М.Ю., Михайленко Н. Ю. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна. // Стекло и керамика. 2001. № 6. С. 5-10.