



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94111349.3

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1995年12月27日

C03C 13/00

[22]申请日 94.6.7

[71]申请人 国家建筑材料工业局南京玻璃纤维研究设计院

地址 210012江苏省南京市雨花西路安德里30号

[72]发明人 陈汉仪 施玉棠 祖群
张振坤 孙杏国 梁中全[74]专利代理机构 南京市专利事务所
代理人 汤志武

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 高强度玻璃纤维成分

[57]摘要

高强度玻璃纤维成分,属于特种玻璃纤维成分领域。它由二氧化硅(SiO₂)、三氧化二铝(Al₂O₃)、氧化镁(MgO)、氧化锂(Li₂O)、三氧化二铁(Fe₂O₃)、三氧化二硼(B₂O₃)和氧化铈(CeO₂)组成,它们的成分配比(重量百分比)是:二氧化硅(SiO₂)占50~60%,三氧化二铝(Al₂O₃)23.5~26.5%,氧化镁(MgO)10~19.5%,氧化锂(Li₂O)0~1.0%,三氧化二铁(Fe₂O₃)0.5~1.5%,三氧化二硼(B₂O₃)0~4%,氧化铈(CeO₂)0.5~8.0%。用它增强树脂制作的复合材料,强度高,质量轻,主要适用于航天、航空、军事武器等方面。

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1、高度玻璃纤维成份由二氧化硅 (SiO_2)、三氧化二铝 (Al_2O_3)、氧化镁 (MgO)、氧化锂 (Li_2O)、三氧化二铁 (Fe_2O_3)、三氧化二硼 (B_2O_3) 组成，其特征在于还含有氧化铈 (CeO_2)，它们的成份配比（重量百分比）是：二氧化硅 (SiO_2) 占 50~60%，三氧化二铝 (Al_2O_3) 23.5~26.5%，氧化镁 (MgO) 10~19.5%，氧化锂 (Li_2O) 0~1.0%，三氧化二铁 (Fe_2O_3) 0.5~1.5%，三氧化二硼 (B_2O_3) 0~4%，氧化铈 (CeO_2) 0.5~8.0%。

高强度玻璃纤维成份

高强度玻璃纤维成份，属于特种玻璃纤维成份领域。

玻璃纤维是一种性能优良的无机纤维材料，用它增强树脂可以制得性能优良的复合材料。一般无碱玻璃纤维单丝拉伸强度大约在3038~3430 MPa，这样的强度还远不能满足诸如火箭发动机壳体、导弹壳体、轻型军事武器，飞机构件等高性能复合材料产品需要。自六十年代以来，各国竞相开发研究出各种成份的高强度玻璃纤维，它们的强度大约在3920~4580 MPa以上，用它们制得的复合材料，强度高、质量轻，主要适用于航天、航空、军事武器等方面。

纵观现有的各种高强度玻璃纤维成份，有的成份如美国专利3402055，玻璃成型温度较高，在我国难以进行工业化生产，其液线温度为1471℃，拉丝漏板温度高达1571℃。有的如英国专利1006524，其成份设计不够合理。例如其氧化铝(Al_2O_3)在玻璃中不是最佳紧密堆积状态；氧化锂(Li_2O)引入量过大，不仅提高了成本，而且降低了化学稳定性；它的氧化铁(Fe_2O_3)含量偏少，未能充分发挥它的助熔作用，而且还引入了较多量的有毒物质—氧化锑(Sb_2O_3)作澄清剂，既影响人体健康，又易造成环境污染。

本发明的目的，在于针对上述存在的问题，提出一种合理的高强度玻璃纤维成份设计，它充分利用了我国资源丰富的原料，在保证得到高的玻璃纤维强度的前提下，又考虑到使玻璃纤维成型温度降低，所有原料都不含有毒物质，总体成本较低，适合我国国情，易于在我国进行工业生产。

本发明的技术解决方案是，它由二氧化硅(SiO_2)、三氧化二铝(Al_2O_3)

氧化镁(MgO)、氧化锂(Li₂O)、三氧化二铁(Fe₂O₃)、三氧化二硼(B₂O₃)和氧化铈(CeO₂)组成,它们的成份配比(重量百分比)是:二氧化硅(SiO₂)占50~60%,三氧化二铝(Al₂O₃)23.5~26.5%,氧化镁(MgO)10~19%,氧化锂(Li₂O)0~1.0%,三氧化二铁(Fe₂O₃)0.5~1.5%,三氧化二硼(B₂O₃)0~4%,氧化铈(CeO₂)0.5~8.0%。

在SiO₂-Al₂O₃-MgO玻璃系统中,随着Al₂O₃含量的增加,玻璃结构致密,玻璃纤维强度随之提高,但超过26.5%以后由于Al₂O₃配位数的改变,反而使玻璃结构松弛,造成强度降低,因此合理的设计Al₂O₃的最高含量不应超过26.5%。

Li₂O引入量不宜过大,因为过量的Li₂O容易破坏玻璃结构中的硅结构Si-O-Si键而形成Si-O-Li键,这样就造成了玻璃微裂纹增多,强度下降,而且碳酸锂(Li₂CO₃)原料价格昂贵,明显地提高了成本。

Fe₂O₃的引入有利于玻璃的熔制,改善析晶性能,在全电熔熔制高强度玻璃过程中,较多量的Fe₂O₃将能保证玻璃熔制质量的均匀,从而保证玻璃的高强度。

为了确保玻璃液的澄清质量,充分均化玻璃,排除玻璃中气泡,成份中还加入了我国资源丰富的稀土澄清剂-CeO₂,它不仅在高温下具有良好的澄清作用,且无毒。

采用本发明的高强度玻璃纤维成份熔制的玻璃纤维,其单丝拉伸强度高4363~5047MPa,比无碱玻璃纤维高44~66%,玻璃的液线温度为1340~1370℃,拉丝漏板温度小于1450℃,不含有毒物质。其比重小与树脂相容性好,价格低。

实施例

例号 组成%(WT)	1	2	3	4	5
SiO ₂	55.5	54.0	56.0	50.0	57.0
Al ₂ O ₃	24.0	25.0	24.0	26.0	25.0
MgO	13.0	19.5	16.0	16.5	12.0
B ₂ O ₃	4.0	0.0	1.5	0.0	0.0
CeO ₂	1.5	1.0	1.0	7.0	5.0
LiO ₂	1.0	0.5	0.0	0.0	0.5
Fe ₂ O ₃	1.0	0.5	1.5	0.5	0.5
单丝拉伸强度 (MPa)	4028	3753	4714	4145	3802

按上表所列各配方的化学组成计算出各种原料所需用量。如配制100kg例1玻璃需准确称取56.11kg石英粉(含SiO₂为98%左右)14.48kg氧化镁(工业纯)27.08kg氧化铝(工业纯)7.65kg硼酸(工业纯)0.78kg铁红粉(工业纯)2.77kg碳酸锂(工业纯)以及1.50kg氧化铈(工业纯)。先将碳酸锂、铁红粉、氧化铈、三种小料预混合,再同其它原料放在玻璃混料机中充分混合均匀,制成玻璃配合料,将此配合料加入全电熔的窑炉中,熔制温度1560℃以上,熔制好的玻璃经过充分均化制成玻璃球或料块,用此料块在1500℃以上借助铂铑合金漏板拉制成高强玻璃纤维使用。