

К. В. Хармандарян и М. А. Матвеев

О получении стеклянного волокна из туфовых песков Армении

В ряду искусственных и синтетических волокон, вырабатываемых в настоящее время в нашей стране, стеклянное волокно занимает особое место. Стеклянное волокно и изделия из него обладают незначительным объемным весом, низким коэффициентом теплопроводности, высоким коэффициентом звукопоглощения, вибростойкостью, высокой химической стойкостью, а волокно, полученное из кварца, специальных термостойких составов стекла, из горных пород, обладает исключительно высокой огнестойкостью. Из стеклянных нитей, скрученных из отдельных волокон, ткнут стеклянные ткани, ленты, которые широко используются для целей электрической изоляции. К достоинствам стекловолоконистой изоляции относятся высокая нагревостойкость и малая гигроскопичность. Кроме того, стеклянные волокна обладают большой механической прочностью и лучшими электрическими свойствами, чем асбестовые, хлопчатобумажные и шелковые волокна. Вследствие этого стекловолоконистую изоляцию применяют в электрических машинах и аппаратах, работающих в наиболее трудных эксплуатационных условиях (при высокой температуре, большой влажности и т. п.) [1,2].

Многообразие ценных свойств, сравнительная дешевизна и почти повсеместная распространенность сырья, из которого производится стекло для выработки волокна, должны обуславливать быстрое развитие производства изделий из стеклянного волокна.

В ближайшее время в Армянской ССР намечается строительство завода электроизоляционного стекловолокна; поэтому стеклянное волокно, полученное из туфовых песков, безграничными запасами которых обладает Армения, представляет большой научный и практический интерес.

Экспериментальная часть

1. Получение стеклянного волокна из туфового песка Аванского месторождения

Нами исследовалась возможность получения стеклянного волокна из туфового песка Аванского месторождения (Приереванский район). Химический состав этого песка приведен в таблице 1

Из измельченного в вибромельнице туфового песка (после 30 мин. помола песок проходил через сито с 6400 отв/см^2 почти без остатка) варилось стекло. Варка стекла производилась в керосиновой печи при

температуре 1500°C с 4-часовой выдержкой. Стекло получилось равномерно сваренное, полностью дегазированное, темно-бурого цвета.

Таблица 1

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+ Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O (100°C)	ппп
61,91	0,55	16,35	3,60	0,02	4,92	1,98	4,72	2,61	1,03	2,66

Важным фактором, определяющим возможность формирования волокна из стекла является температура максимальной кристаллизации [3], которая определялась в ранее проведенных нами работах и для нашего стекла находится в пределах от 1150 до 1200°C [4].

Для определения возможности формирования волокна из полученного стекла нами были опробованы фильерный способ — один из старых способов получения стеклянного волокна, и штабиковый способ [5].

При вытягивании фильерным способом возникли некоторые трудности вследствие тугоплавкости туфового стекла. Поэтому формирование волокон производилось при максимально возможной высокой температуре — 1450°. При этой температуре удалось получить тонкие стеклянные волокна диаметром 10—25 мк.

Штабиковый способ получения стеклянного волокна заключается в том, что из разогретого конца штабиков — стеклянных стержней образуются капли стекла, падающие под влиянием своего веса вниз и влекущие за собой элементарные нити. Этот способ позволяет изготавливать цветное, кварцевое и, самое главное, тугоплавкое стекловолокно, к которому следует отнести и стекловолокно, полученное из туфового песка. Диаметр полученного таким образом стеклянного волокна 40—50 мк.

Средняя величина диаметра стеклянного волокна, полученного из туфового песка, была измерена при помощи микроскопа с окуляр-микрометром.

Ниже представлены сравнительные данные средней величины диаметров волокон различных материалов, в том числе и стеклянного волокна, полученного из туфового песка.

Таблица 2

Наименование материала	Толщина волокна в мк
Хлопок	20—48
Лен	11—120
Шерсть	15—60
Стекловолокно, полученное из туфового песка	10—50

2. Химическая устойчивость стеклянного волокна

Определение химической устойчивости стеклянного волокна имеет большое практическое значение, поскольку стеклоткани имеют широкое распространение в химической промышленности.

В научно-исследовательском институте стекловолокна разработан метод определения химической устойчивости волокна к воздействию различных химических реагентов, причем навеска всегда соответствует поверхности волокна в 5000 см^2 . Постоянство поверхности является важным условием точности опыта, так как с изменением поверхности изменяется и растворимость стекла.

Навеска обрабатывалась в течение 3-х часов при кипении 250 мл соответствующего реагента в конической колбе емкостью 0,5 л, соединенной с обратным холодильником. Перед каждой серией испытаний проводился глухой опыт и в результаты определения химической устойчивости волокна вносились соответствующие поправки на растворимость самой аппаратуры. Химическая устойчивость стеклянного волокна по отношению к различным средам определялась в основном по потере в весе. При обработке волокна водой определялся также сухой остаток и оттитровывалась щелочь, перешедшая из стекла в раствор.

Большой практический и теоретический интерес представляют работы о зависимости химической устойчивости стéклянного волокна от его диаметра. Зак и Манько [6] определяли химическую устойчивость волокна бесщелочного состава диаметром в 6 и 100 мк при воздействии воды. Из полученных данных авторами был сделан вывод, что химическая устойчивость волокна не зависит от его диаметра, т. е. физико-химические процессы, происходящие при воздействии агрессивных веществ на тонкое волокно, те же, что и при обработке массивного стекла, и никаких качественных изменений при переходе от массивного стекла к тонким волокнам не происходит. Такой вывод подтверждает неизменяемость структуры стекла при вытягивании из него тонких волокон. Если бы, как предполагают некоторые авторы [7], тонкое волокно имело более плотный поверхностный слой, то его химическая устойчивость изменялась бы с изменением диаметра волокна.

Химическая устойчивость стеклянного волокна, полученного из туфового песка Аванского месторождения, определялась по описанной выше методике при воздействии воды, кислоты и щелочи.

Влияние воды

Устойчивость волокна к воде определялась обработкой его 250 мл воды в продолжение 3-х часов при кипении. Выщелачиваемость стеклянного волокна вычислялась по формуле:

$$L = (c - v) \cdot 5 \cdot 0,00031,$$

где c — среднее затраченное количество мл 0,01н. HCl на 50 мл р-ра после обработки; v — среднее затраченное количество мл 0,01н HCl при глухом опыте (тоже на 50 мл р-ра после обработки); 0,00031 — титр 0,01н. HCl, выраженный в г Na_2O .

Результаты приведены в таблице 3.

Приведенные данные показывают, что растворимость стеклянного волокна, полученного из туфового песка, в воде весьма незначительна и не зависит от его диаметра. Высокая устойчивость волокна к воде при температуре кипения дает основание предполагать, что при обработке на холоду оно будет растворяться совсем мало.

Таблица 3

Диаметр волокна в мк	Вес 5000 см ³ в г	a	c	Na ₂ O в мг	Сухой остаток в мг	Общая выщелачиваемость на 1 мг/дм ³
25	6,94	0,92	10,82	15,35	38,5	0,77
40	10,94	0,92	11,20	15,93	37,5	0,75

При сравнении полученных данных с выщелачиваемостью волокна бесщелочного состава [6] замечаем, что волокно из туфового песка в воде растворяется несколько больше. При одинаковых условиях обработки выщелачиваемость волокна бесщелочного состава — 0,412 мг/дм³, волокна из туфового песка — 0,77 мг/дм³.

Химический анализ раствора после обработки волокна бесщелочного состава показывает, что при воздействии кипящей воды незначительно, но равномерно растворяется большинство компонентов стекла, за исключением Na₂O, растворимость которого несколько выше растворимости других компонентов [7]. Повышенную выщелачиваемость стеклянного волокна из туфового песка, по-видимому, следует объяснить содержанием Na₂O — 4,72% против 1,75% в волокне бесщелочного состава. Сказанное подтверждается сопоставлением данных анализа фильтрата после выщелачивания (табл. 4).

Таблица 4

Наименование стекловолокна	% Na ₂ O в стекле	Количество Na ₂ O в фильтрате		
		в мг	в % к навеске	в % к содержанию Na ₂ O в стекле
Из туфового стекла	4,72	15,35	0,20	4,7
Бесщелочного состава	1,75	1,70	0,094	5,4

Влияние кислоты

Химическая устойчивость определялась по описанной выше методике — волокно обрабатывалось 0,1н. и 2н. растворами H₂SO₄ при кипении.

В таблице 5 представлены полученные результаты.

Как показывают данные (табл. 5), влияние кислоты сказывается иначе. Так как все составляющие стекла (кроме SiO₂) могут растворяться в кислотах, химическая устойчивость волокна к воздействию кислоты значительно меньше.

Таблица 5

Время обработки в мин.	Концентрация H_2SO_4	Потеря в весе		
		в мг	в мг/дм ²	в % к навеске
60	0,1н.	140,6	2,81	2,0
120	0,1н.	210,0	4,50	3,0
180	0,1н.	242,0	4,84	3,5
60	2н.	388,6	7,77	5,6
120	2н.	448,6	8,97	6,4
180	2н.	532,0	10,64	7,7

Диаметр волокна 25 мк, навеска 6,94 г, поверхность 5000 см²

Влияние щелочи

Результаты определения химической устойчивости стекловолокна из туфового песка при обработке 0,1н. раствором NaOH при кипении в течение различного времени приведены в таблице 6.

Таблица 6

Время обработки в мин.	Потеря в весе		
	в мг	в мг/дм ²	в % к навеске
60	196,0	3,92	2,8
120	290,0	5,80	4,14
180	300,0	6,00	4,3

Диаметр волокна 25 мк, навеска 6,94 г, поверхность 5000 см².

Растворимость волокна в щелочах несколько большая, чем в кислотах, чего и следовало ожидать, так как в щелочах могут растворяться почти все компоненты стекла, в том числе и кремнекислота.

На рисунке 1 приводятся кривые растворимости полученного нами стекловолокна в различных агрессивных средах.

3. Механическая прочность

Серьезным недостатком стеклянного волокна является его недостаточная эластичность, малое сопротивление изгибу и кручению. Ломкость обычного стекла в некоторой степени сохраняется и в тонких волокнах.

Эластичность стеклянного волокна определялась нами по методу, в основу которого положено определение предельного изгиба, который выдерживает стеклянная нить не ломаясь. Для этой цели был собран прибор, изображенный на рисунке 2. Стеклянный цилиндр (1) с нижним тубусом (2), на который надета резиновая трубка с зажимом Мора, наполняется водой, на поверхности которой свободно плавает поплавков (3). Выпуская воду из цилиндра с желаемой скоростью, поплавков плавно спускается. Стеклянная нить в виде петли при помо-

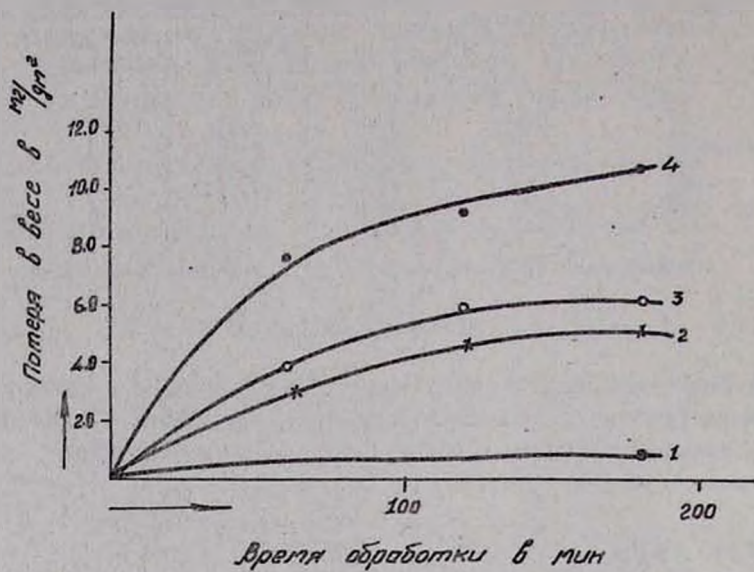


Рис. 1. 1—в воде, 2—в растворе 0,1н H_2SO_4 , 3—в растворе 0,1н $NaOH$, 4— в растворе 2н H_2SO_4

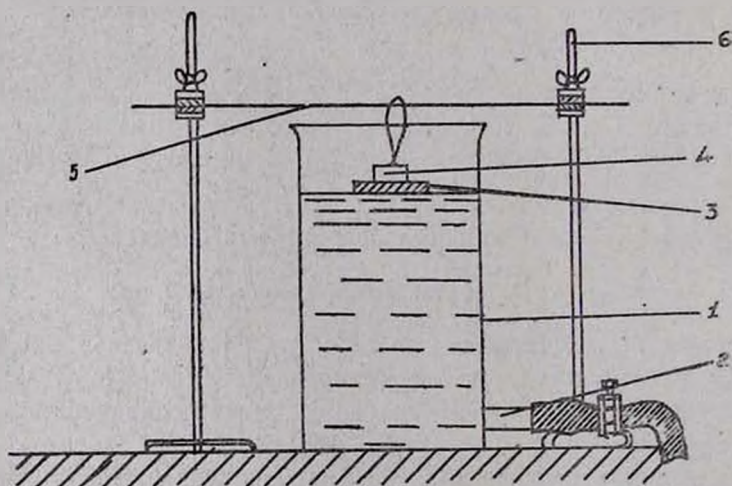


Рис. 2.

ши Менделеевской замазки прикрепляется к держателю (4), держатель с нитью ставится на поплавок, а через петлю пропускается металлическая проволока требуемого диаметра (5), укрепленная на штативах (6). Плавно опуская поплавок, опускается также и держатель со стеклянной нитью, которая в некотором положении свободно висит на металлической проволоке. Вес держателя должен быть подобран таким образом, чтобы он был меньше разрывной силы стеклянной нити и достаточным для ее натяжения. Если стеклянная нить с держателем висит на проволоке не ломаясь, то она выдерживает изгиб, соответствующий диаметру проволоки. Имея набор проволоочек разного диаметра, на которые подвешивается нить, мы устанавливаем на проволоке какого диаметра стекло—нить не висит свободно, а ломается. Поскольку вес держателя и длина нити остаются постоянными, а нить облегает проволоку, то предельный диаметр проволоки, на которой висит стеклянная нить не ломаясь, определяет ее эластичность. В таблице 7 приведены экспериментальные данные.

Таблица 7.

Диаметр волокна в мм	Диаметр проволоки в мм				
	0,09	0,17	0,33	0,45	0,55
15	н н	в в			
25		н н	в в		
50				н н	в в

* н—не выдерживает,
в—выдерживает

Как показывают данные таблицы, более толстые нити можно изгибать лишь вокруг проволоки значительно большего диаметра. С уменьшением диаметра волокна эластичность значительно растет, однако ломкость сохраняется и при самых тонких волокнах. Зависимость гибкости стеклянного волокна от его диаметра можно выразить графически, если отложить по оси ординат обратные величины диаметра петли волокна, а по оси абсцисс—величину его диаметра. Из рисунка 3 видно, что с уменьшением диаметра элементарного стекловолокна значительно возрастает его гибкость.

Значение величины допустимого радиуса изгиба волокна в зависимости от его диаметра имеет большое практическое значение, в частности для технологии наложения стеклянной волокнистой изоляции на проводники [8].

Прочность стекловолокна, полученного из туфового песка, на разрыв определялась по нагрузке, которую выдерживает волокно не ломаясь. Результаты определения приведены в таблице 8, где даны средние величины, полученные в результате нескольких измерений.

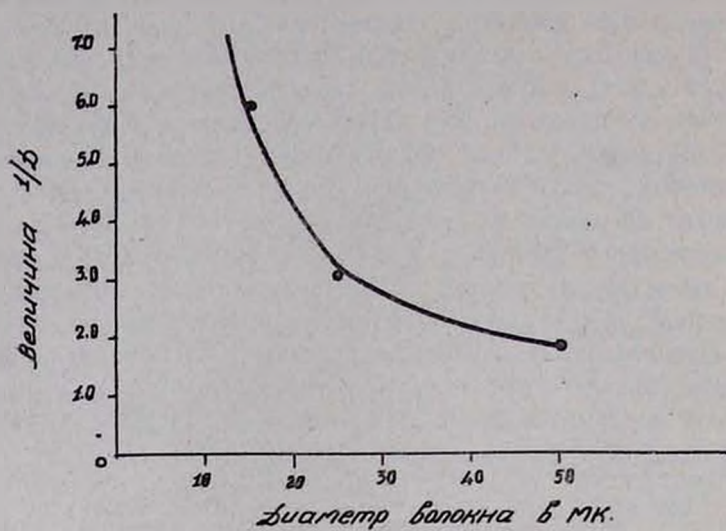


Рис. 3.

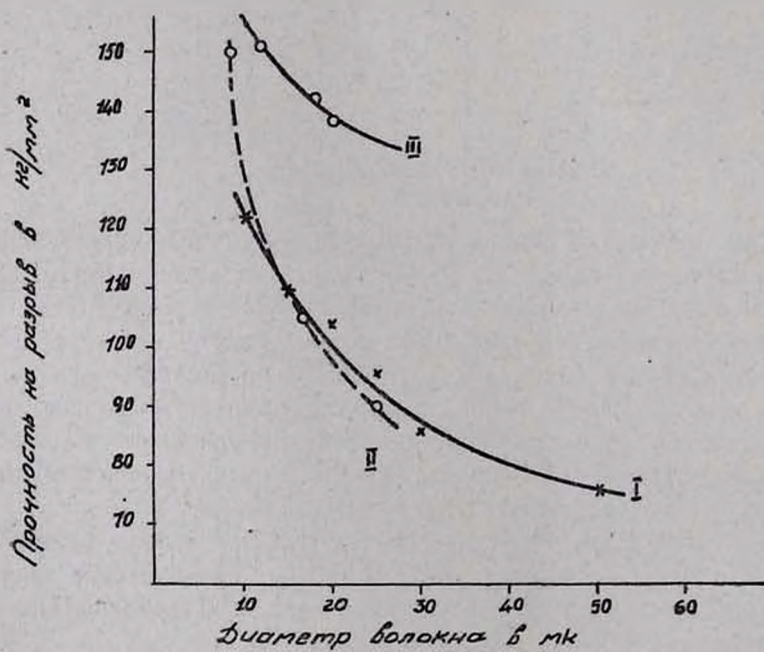


Рис. 4.

Таблица 8

Диаметр воло- на в $\mu\text{м}$	Прочность на разрыв. в г	Предел проч- ности в кг/мм^2
10	9,5	121,8
15	18,5	109,0
20	33,6	105,0
25	47,2	95,8
30	60,5	85,6
50	145,0	76,4

На рисунке 4 графически изображены кривыми 1, 2 и 3 результаты измерения предела прочности волокон различного диаметра, вытянутых из туфового песка—1, из стекла извещково-натриевого состава—2 и боросиликатного—3. Данные для построения кривых 2 и 3 взяты из литературы [8, 9].

Как видно из этого рисунка, кривые 1 и 2 лежат ниже кривой 3. Прочность волокна из боросиликатного стекла значительно выше; прочность полученного нами стекловолкна примерно такая же, как у волокна из стекла известково-натриевого состава. Следует также отметить, что кривые отличаются друг от друга и характером зависимости прочности от диаметра. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение, что прочность стекловолкна зависит от состава стекла, из которого оно вырабатывается и стекловолкно, полученное из туфового песка по своей прочности не уступает прочности волокон, которые нашли широкое промышленное применение.

4. Электрические свойства

Для целей электрической изоляции весьма важное значение имеют следующие электрические характеристики волокон и изделий из них: удельное объемное сопротивление ρ_v , диэлектрическая проницаемость ϵ , угол диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и электрическая прочность $E_{\text{пр}}$.

Для определения электрических характеристик стекловолкна применялись образцы в виде дисков, изготовленные путем его размельчения, прессовки и обжига при температуре 1000°C . Удельное объемное сопротивление определялось методом зарядки конденсатора при помощи баллистического гальванометра с баллистической постоянной $C_b = 1,8 \cdot 10^{-9}$ кв/мм . Испытания производились при напряжении 300 вольт постоянного тока, при температуре окружающей среды 20° и относительной влажности 65%. Электродами служила фольга, притертая тонким слоем трансформаторного масла.

Средняя величина удельного объемного сопротивления для трех образцов стекловолкна из туфового песка Аванского месторож- Известия XI, 6—2

дения составляет $\rho_v = 0,14 \cdot 10^{14}$ ом.см Результаты измерений приведены в таблице 9.

Таблица 9

Толщина образца в см d	Площадь электрода в см ²	ρ_v в ом.см
0,45	2,4	$0,133 \cdot 10^{14}$
0,5	2,44	$0,174 \cdot 10^{14}$
0,55	2,44	$0,118 \cdot 10^{14}$

Электрическая прочность определялась при напряжении переменного тока частоты 50гц. от источника напряжения ИОМ 100/100 на тех же образцах, что и удельное сопротивление. Однако, так как до пробоя имело место поверхностное перекрытие как в воздушной среде, так и в трансформаторном масле, $E_{пр}$ не была определена. Перекрытие происходило до напряженности 5 кВ/мм. Ввиду отсутствия соответствующих образцов не были определены значения $tg\delta$ и диэлектрической проницаемости.

По величине удельного объемного сопротивления стекловолокно из туфового песка представляет большой интерес для электроизоляционных целей; однако в дальнейшем нужно произвести тщательное исследование электрических свойств и их зависимости от различных факторов, главным образом от температуры и влажности.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность доктору техн. наук М. С. Аслановой (ВНИИСВ) за оказанную помощь в получении стекловолокна.

В ы в о д ы

1. Исследована и доказана возможность получения стеклянного волокна из туфового песка Аванского месторождения.

2. Изучена химическая стойкость, а также механические и электрические свойства полученного стекловолокна. Температура формирования туфового стекловолокна должна быть не менее 1450° .

3. Химическая устойчивость туфового стекловолокна по отношению к воде, серной кислоте и едкому натру не зависит от диаметра волокна. Туфовое стекловолокно обладает высокой устойчивостью к действию кипящей воды. Его устойчивость по отношению к щелочам меньше, чем к кислотам.

4. Предел прочности на разрыв у туфового стекловолокна не ниже прочности стекловолокна известково-натриевого состава, получившего промышленное применение.

5. Туфовое стекловолокно по своему электрическому сопротивлению несомненно представляет практический интерес в качестве электроизолятора.

Ք. Վ. Խարմանգարյան և Մ. Ա. Մատվենկ

ԱՊԱՀՅԱ ՄԱՆՐԱԹԵԼԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՏՈՒՖԱՅԻՆ
ԱՎԱԶՆԵՐԻՑ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հետազոտված և ապացուցված է, որ Ավանի տուֆալին ավազից հնարավոր է ստանալ ապակյա մանրաթելեր, ընդ որում ապակու եփվելը պահանջում է ոչ պակաս քան 1500°C և 4 ժամ տեղաթիվում: Ստացված ապակուց կարելի է ձգել մանրաթելեր, քանի որ բյուրեղացման ջերմաստիճանի վերին սահմանը բավականին ցածր է քան ջերմաստիճանից, որի ժամանակ կարելի է ձգել մանրաթելերը:

Ապակյա մանրաթելերի ձևավորման ջերմաստիճանը պետք է 1450° -ից ցածր չլինի: Տուֆալին ապակյա մանրաթելերը կարելի է ստանալ 10—50 մկ տրամագծով:

Ուսումնասիրված է տուֆալին ապակյա մանրաթելերի քիմիական կալույնությունը ջրի, ծծմբական թթվի և հիմքերի նկատմամբ և ցույց է տրված, որ քանի որ կախում չունի մանրաթելերի տրամագծից, որը և համաձայնում է դրալույնության մեջ եղած տվյալներին:

Տուֆալին ապակյա մանրաթելերն ունեն բարձր կալույնություն ջրի նկատմամբ, նույնիսկ նրա եռման ջերմաստիճանում, և ավելի պակաս՝ թթուների և հիմքերի նկատմամբ. ըստ որում քիմիական կալույնությունը հիմքերի նկատմամբ ավելի պակաս է, քան թթուների նկատմամբ, որը և սպասելի է, քանի որ հիմքերում կարող են լուծվել ապակու բոլոր բաղադրուցիչ մասերը, որոնց թվում և սիլիկաթթուն (SiO_2):

Տուֆալին ապակյա մանրաթելերի մեխանիկական կալույնության որոշումը ցույց տվեց, որ նրանց առանձնականությունը զգալիորեն մեծանում է տրամագծի փոքրանալով, սակայն կոտրվելու հատկությունը պահպանվում է անգամ ամենաբարակ մանրաթելերի դեպքում:

Տուֆալին ապակյա մանրաթելերի կալույնությունը կտրվելու նկատմամբ պակաս չէ կալցիում-նատրիումական բաղադրություն ունեցող ապակու մանրաթելերից, որը արտադրական կիրառություն ունի:

Տուֆալին ապակու մանրաթելն իր էլեկտրական դիմադրողականությամբ $\rho_v = 0,1 \pm 10^{14}$ մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում էլեկտրամեկուսացման նպատակների համար:

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Богородский, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев, Электротехнические материалы. Госэнергоиздат, Москва—Ленинград. 1955.
2. В. А. Рябов, Н. А. Шелудяков, Стеклоанное волокно и его применение в строительстве. Информационное сообщение, 1956.
3. М. С. Асланова, С. З. Эдв. иштэйи, Влияние борного ангидрида на кристаллизацию и вязкость бесшелочных стекол. Научно-исследовательские труды ВНИИСВ, сб. 3. Москва, 1952.
4. К. В. Хармандарян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ IX. 10, 13 (1956).

5. И. И. Китайгородский, Технология стекла. Москва, Гостехиздат, 1954.
6. А. Ф. Зак, Ю. П. Манько, Химическая устойчивость и прочность стекло-волокну при воздействии агрессивных сред. Сб. научно-исследовательских работ ВНИИСВ, вып. 2, Москва, 1952.
7. М. А. Базбородов, В. Б. Раилау, Заводская лаборатория XIV, 182 (1941).
8. М. Г. Черняк, С. Ф. Пяткин, Стекло-волокну диаметром в 3—4 мк и некоторые свойства изделий из него. Сб. научно-исследовательских работ ВНИИСВ, вып. 2, Москва, 1952.
9. А. Ф. Зак, Ю. П. Манько, Прочность волокну из простейших стеклообразующих соединений. Научно-исследовательские труды ВНИИСВ, сб. 3, Москва, 1952.