



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106219988 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(21)申请号 201610536817.X

(22)申请日 2016.07.08

(71)申请人 中国计量大学

地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发
区学源街258号

(72)发明人 高任 徐时清 王焕平 朱钦塔
叶任广 章向华 艾克特

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 韩介梅

(51)Int.Cl.

C03C 13/00(2006.01)

C03B 37/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种高性能玻璃纤维的制备方法

(57)摘要

本发明公开的高性能玻璃纤维的制备方法,其步骤包括:称取硅、铝、镁、钙、锆、钛、铁、铈、钇、铌、锂、铋和硼的化合物,其中水溶性化合物不低于所有化合物总摩尔量的10%,然后加入去离子水,以氧化锆磨球为磨介,依次经球磨、喷雾干燥、煅烧、等静压处理、熔制、拉丝等工艺。本发明通过球磨混合和喷雾干燥,使水溶性化合物以离子的形式均匀包覆在其它化合物表面,继而经过煅烧后获得纳米级颗粒。在纳米颗粒的高比表面能作用下,以及等静压使各组分紧密接触,显著降低了玻璃的熔制温度及熔制时间,从而降低了玻璃纤维生产时所需的能耗。

1. 一种高性能玻璃纤维的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)按以下各原材料的摩尔百分数称料,50~65%硅的化合物、20~31%的铝的化合物、6~11%镁的化合物、3~5%钙的化合物、0.1~2%锆的化合物、0.1~2%钛的化合物、0.1~0.5%铁的化合物、0.1~0.5%铈的化合物、0.1~0.5%钇的化合物、0.1~0.5%铌的化合物、0.1~1%锂的化合物、0.1~1.5%铋的化合物以及0.1~0.5%硼的化合物,其中水溶性化合物不低于所有化合物总摩尔量的10%;

(2)称取上述原材料总重的4~5倍的氧化锆磨球和原材料总重的1~2倍的去离子水,球磨混合12~24小时,得到混合料;

(3)将上述球磨好的混合料通过雾化器进行喷雾干燥,除去去离子水,得到粉体;喷雾干燥的进口空气温度为180~300℃、出口空气温度为30~100℃;

(4)将上述喷雾干燥后的粉体在700~900℃煅烧1~3小时,然后冷却至室温;

(5)将上述煅烧好的粉体放入橡皮模具中,在冷等静压机中于100~300 MPa下进行等静压,获得致密的块体;

(6)将上述等静压后的致密块体放入坩埚中,置于1400~1450℃温度下熔制2~5小时,得到熔融的玻璃液;

(7)将上述玻璃液的温度降至1250~1300℃,开始拉丝,调整拉丝机转速为1000~1400转/分,拉制成5~12 μm的连续纤维。

2. 根据权利要求1所述的高性能玻璃纤维的制备方法,其特征在于所述的硅的化合物为硅溶胶、正硅酸乙酯和二氧化硅中的一种或几种;所述的铝的化合物为铝溶胶、硝酸铝、醋酸铝和三氧化二铝中的一种或几种;所述的镁的化合物为硝酸镁、醋酸镁、碳酸镁和氧化镁中的一种或几种;所述的钙的化合物为硝酸钙、醋酸钙、碳酸钙和氧化钙中的一种或几种;所述的锆的化合物为硝酸锆、醋酸锆和二氧化锆中的一种或几种;所述的钛的化合物为硝酸钛、醋酸钛和二氧化钛中的一种或几种;所述的铁的化合物为硝酸铁、醋酸铁、碱式碳酸铁和三氧化二铁中的一种或几种;所述的铈的化合物为硝酸铈、醋酸铈、碳酸铈和二氧化铈中的一种或几种;所述的钇的化合物为硝酸钇、醋酸钇、碳酸钇和三氧化二钇中的一种或几种;所述的铌的化合物为硝酸铌、草酸铌和五氧化二铌中的一种或几种;所述的锂的化合物为硝酸锂、醋酸锂、碳酸锂和氧化锂中的一种或几种;所述的铋的化合物为硝酸铋、醋酸铋、碳酸铋和三氧化二铋中的一种或几种;所述的硼的化合物为硼酸和三氧化二硼中的一种或两种。

一种高性能玻璃纤维的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高性能玻璃纤维的制备方法,属于材料科学技术领域。

背景技术

[0002] 高性能玻璃纤维与普通无碱玻璃纤维相比具有拉伸强度高、弹性模量高、抗冲击性能好、化学稳定性好、抗疲劳性好、耐高温等优良性能,广泛应用于航天、航空、兵器、舰船、化工等领域,如导弹发动机壳体、宇航飞机内衬、枪托、发射炮筒、防弹装甲、高压容器等。随着科技的不断发展,高性能玻璃纤维在光缆、高强度、耐高温材料等工业领域的需求量也在不断扩大。

[0003] 目前生产高性能玻璃纤维的主要国家和产品有:日本的“T”纤维、法国的“R”纤维、俄罗斯的“BM”系列纤维和中国的“HS”系列纤维。这些高性能玻璃纤维的力学性能都十分优异,但由于成型温度过高、生产难度大,无法在现代池窑上实现规模化生产,多局限在军工领域。

[0004] 进入21世纪,玻璃纤维行业蓬勃发展,市场应用不断扩大,各大玻璃纤维公司都推出了新一代的高性能玻璃纤维;同时玻璃纤维的工艺技术也在不断进步。目前,最佳的高性能玻璃纤维为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 系玻璃纤维;如美国PPG公司生产的S-998高强度SAMC玻璃纤维,其制备方法包括混料-熔制-拉丝,即直接将混合好的配料倒入到铂铑坩埚中熔制24小时,得到澄清、均化的玻璃液,调节玻璃液的温度、液面高度以及拉丝机的转速,直接拉出连续的玻璃纤维。该玻璃的熔制温度为 1600°C ,拉丝温度为 1500°C ,单丝新生态强度为 $4500\sim 4750\text{ MPa}$,虽然这种玻璃纤维具有较高的机械强度,但是这种玻璃熔制温度和拉丝温度高、熔制时间长,能耗极大,给生产工艺带来了巨大的麻烦。

[0005] 为了最大限度地降低拉制高性能玻璃纤维时所产生的能耗,各大玻璃纤维公司和科研院校正不断地优化玻璃纤维的制备方法。如美国欧文斯-科尔宁公司推出的AdvantexTM玻璃纤维,其制备方法在配料上做了一定的创新,即在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 的组分基础上引入大量的氟化物和碱金属氧化物,通过混料-熔制-拉丝的工艺得到玻璃纤维,其熔制温度为 1480°C ,析晶上限温度为 1204°C ,拉丝温度为 1260°C ,熔制时间为 $5\sim 6$ 小时;虽然大幅度降低了玻璃纤维熔制温度和熔制时间,但其单丝新生态强度仅为 $3100\sim 3800\text{ MPa}$ 。同时,法国R-玻璃纤维与AdvantexTM玻璃纤维相类似。其制备方法即在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 的组分基础上添加了一定量的 Na_2O 、 K_2O 等碱性化合物,通过混料-熔制-拉丝的工艺得到玻璃纤维,其熔制温度为 1450°C ,拉丝温度为 1280°C ,熔制时间为 $4\sim 5$ 小时;虽然引入一定量的 Na^+ 、 K^+ 大幅度降低了玻璃的熔制温度、熔制时间和高温粘度,且基质中本身含有大量的 Ca^{2+} 提高了玻璃液的料性,但是其单丝新生态强度仅为 $3200\sim 3400\text{ MPa}$ 。此外,中国泰山玻璃纤维有限公司推出的一种环保型高模量玻璃纤维制备方法,其原料包括硅砂、叶腊石、高岭土、明矾石、生石灰、氧化镁以及高炉渣,然后在 1300°C 以上经过水淬急冷处理得到玻璃块,将所得玻璃块放入电炉中再重熔 $4\sim 5$ 小时,利用单孔拉丝坩埚拉制连续的玻璃纤维,其熔制温度为 1470°C ,拉丝温度为 1310°C ;虽然水淬急冷处理和高温熔融使得玻璃颗粒组分之间更加紧凑,大大降

低了熔制温度和熔制时间,但其在熔体高温下急剧降温后各离子来不及归位,导致保持一种高能玻璃状态, Si-O键之间以及 Al-O键等离子结合键之间以不规则的混乱排列,从而降低了玻璃纤维的强度,其纤维新生态强度仅为 3100~3500 MPa。

[0006] 因此,在保证玻璃纤维具有高性能的情况下,不断优化制备方法,有效降低高性能玻璃纤维的能耗对于批量生产具有重要的意义。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种高性能玻璃纤维的制备方法,在保证玻璃纤维具有高性能的同时,有效降低玻璃熔制的温度和时间,从而减少玻璃熔制时所产生的能耗。

[0008] 本发明的高性能玻璃纤维的制备方法,包括以下步骤:

(1)按以下各原材料的摩尔百分数称料,50~65%硅的化合物、20~31%的铝的化合物、6~11%镁的化合物、3~5%钙的化合物、0.1~2%锆的化合物、0.1~2%钛的化合物、0.1~0.5%铁的化合物、0.1~0.5%铈的化合物、0.1~0.5%钇的化合物、0.1~0.5%铌的化合物、0.1~1%锂的化合物、0.1~1.5%铍的化合物以及0.1~0.5%硼的化合物,其中水溶性化合物不低于所有化合物总摩尔量的10%;

(2)称取上述原材料总重的4~5倍的氧化锆磨球和原材料总重的1~2倍的去离子水,球磨混合12~24小时,得到混合料;

(3)将上述球磨好的混合料通过雾化器进行喷雾干燥,除去去离子水,得到粉体;喷雾干燥的进口空气温度为180~300℃、出口空气温度为30~100℃;

(4)将上述喷雾干燥后的粉体在700~900℃煅烧1~3小时,然后冷却至室温;

(5)将上述煅烧好的粉体放入橡皮模具中,在冷等静压机中于100~300 MPa下进行等静压,获得致密的块体;

(6)将上述等静压后的致密块体放入坩埚中,置于1400~1450℃温度下熔制2~5小时,得到熔融的玻璃液;

(7)将上述玻璃液的温度降至1250~1300℃,开始拉丝,调整拉丝机转速为1000~1400转/分,拉制成5~12 μm的连续纤维。

[0009] 本发明中,所述的硅的化合物为硅溶胶、正硅酸乙酯和二氧化硅中的一种或几种;所述的铝的化合物为铝溶胶、硝酸铝、醋酸铝和三氧化二铝中的一种或几种;所述的镁的化合物为硝酸镁、醋酸镁、碳酸镁和氧化镁中的一种或几种;所述的钙的化合物为硝酸钙、醋酸钙、碳酸钙和氧化钙中的一种或几种;所述的锆的化合物为硝酸锆、醋酸锆和二氧化锆中的一种或几种;所述的钛的化合物为硝酸钛、醋酸钛和二氧化钛中的一种或几种;所述的铁的化合物为硝酸铁、醋酸铁、碱式碳酸铁和三氧化二铁中的一种或几种;所述的铈的化合物为硝酸铈、醋酸铈、碳酸铈和二氧化铈中的一种或几种;所述的钇的化合物为硝酸钇、醋酸钇、碳酸钇和三氧化二钇中的一种或几种;所述的铌的化合物为硝酸铌、草酸铌和五氧化二铌中的一种或几种;所述的锂的化合物为硝酸锂、醋酸锂、碳酸锂和氧化锂中的一种或几种;所述的铍的化合物为硝酸铍、醋酸铍、碳酸铍和三氧化二铍中的一种或几种;所述的硼的化合物为硼酸和三氧化二硼中的一种或两种。

[0010] 本发明中,所述的水溶性化合物是指硅溶胶、正硅酸乙酯、铝溶胶以及各种硝酸盐、醋酸盐、草酸盐等能溶解于去离子水的化合物,包括硅溶胶、正硅酸乙酯、铝溶胶、硝酸

铝、醋酸铝、硝酸镁、醋酸镁、硝酸钙、醋酸钙、硝酸锆、醋酸锆、硝酸钛、醋酸钛、硝酸铁、醋酸铁、硝酸铈、醋酸铈、硝酸钇、醋酸钇、硝酸铋、草酸铋、硝酸锂、醋酸锂、硝酸铋、醋酸铋、硼酸等。

[0011] 本发明具有以下有益特点：

在制备过程中，铋和铈的引入起到消泡的作用，利于玻璃液的澄清，从而在不损害玻璃纤维强度的情况下，有效减少玻璃的熔制时间、降低能耗成本；铋的引入在不影响玻璃强度的情况下，能有效降低玻璃的高温粘度和成型温度，从而降低玻璃的熔制温度、减少玻璃的熔制时间。同时，本发明在原材料中采用了摩尔百分数不低于10%的水溶性化合物，通过球磨混合和喷雾干燥工艺，使水溶性化合物以离子的形式均匀包覆在其它化合物表面，继而经过煅烧后获得纳米级颗粒；在纳米颗粒的高比表面能作用下，以及等静压使各组分紧密接触，显著降低了玻璃的熔制温度及熔制时间，从而降低了玻璃纤维生产时所需的能耗。

具体实施方式

[0012] 下面结合实例对本发明作进一步描述。

[0013] 实施例1：

按摩尔百分数称取50%硅溶胶、31%的铝溶胶、10%的硝酸镁、4%碳酸钙、1%硝酸锆、0.5%二氧化钛、0.5%硝酸铁、0.5%硝酸铈、0.5%碳酸钇、0.3%硝酸铋、0.2%醋酸锂、1%硝酸铋以及0.5%硼酸。同时称取原材料总重的5倍的氧化锆磨球和原材料总重的2倍的去离子水，球磨混合24小时，得到混合料。将球磨好的混合料通过雾化器进行喷雾干燥，除去去离子水，得到粉体；喷雾干燥的进口温度为200℃，出口温度为30℃。接着将上述喷雾干燥完的粉体置于电炉中，于800℃煅烧2小时，随炉冷却至室温。然后将上述煅烧好的粉体放入橡皮模具中，以200 MPa的压强等静压获得致密的块体，将等静压后的致密块体放入坩埚中，置于1450℃下熔制3小时，得到熔融的玻璃液。最后将玻璃液的温度降至1300℃，开始拉丝，调整拉丝机转速为1000转/分，拉制成12 μm的连续纤维。

[0014] 玻璃单丝强度测定方法：用取样器和试样条取漏孔与绕丝筒之间的未经受磨损的单根纤维，用UTM-11-20自动记录强力计测强力，用测量显微镜在800倍放大率的条件下测量纤维直径；测试条件：强力测试，选定纤维长度10 mm、拉伸速率8 mm/min、环境温度22~25℃、湿度40~55%；由此测出的纤维单丝拉伸强度约为4910 MPa。玻璃纤维弹性模量测试方法：采用声波法，即把全铂拉丝坩埚拉制的原丝一端用松香焊在铜芯喇叭上，另一端用夹子固定，两固定点距离为100 cm，把喇叭接在音频信号发生器上，测量音频信号发生器发射与接收信号达到最小时的频率。根据频率计算弹性模量，由此测出的玻璃纤维弹性模量为90.05 GPa。

[0015] 实施例2：

按摩尔百分数称取25%二氧化硅、31%硅溶胶、19%铝溶胶、12%硝酸铝、3%硝酸镁、3%碳酸镁、2%碳酸钙、1%醋酸钙、1.5%醋酸锆、0.1%醋酸钛、0.1%硝酸钛、0.2%碱式碳酸铁、0.2%碳酸铈、0.3%硝酸铈、0.3%硝酸钇、0.2%碳酸钇、0.1%硝酸铋、0.2%草酸铋、0.1%无水醋酸锂、0.1%碳酸锂、0.2%碳酸铋、0.1%硝酸铋以及0.3%硼酸。同时称取原材料总重的4倍的氧化锆磨球和原材料总重的1倍的去离子水，球磨混合12小时，得到混合料。将球磨好的混合料通过雾化器进行喷雾干燥，除去去离子水，得到粉体；喷雾干燥的进口温度为180℃，出口温度为40

℃。接着将上述喷雾干燥完的粉体置于电炉中,于700℃煅烧3小时,随炉冷却至室温。然后将上述煅烧好的粉体放入橡皮模具中,以100 MPa的压强等静压获得致密的块体,将等静压后的致密块体放入坩锅中,置于1430℃下熔制2.5小时,得到熔融的玻璃液。最后将玻璃液温度降至1280℃,开始拉丝,调整拉丝机转速为1200转/分,拉制成10 μm的连续纤维。

[0016] 玻璃单丝强度测定方法:用取样器和试样条取漏孔与绕丝筒之间的未经受磨损的单根纤维,用UTM-11-20自动记录强力记测强力,用测量显微镜在800倍放大率的条件下测量纤维直径。测试条件:强力测试,选定纤维长度10 mm、拉伸速率8 mm/min、环境温度22~25℃、湿度40~55%;由此测出的纤维单丝拉伸强度约为4893 MPa。玻璃纤维弹性模量测试方法:采用声波法,即把全铂拉丝坩锅拉制的原丝一端用松香焊在铜芯喇叭上,另一端用夹子固定,两固定点距离为100 cm,把喇叭接在音频信号发生器上,测量音频信号发生器发射与接收信号达到最小时的频率。根据频率计算弹性模量,由此测出的玻璃纤维弹性模量为89.17 GPa。

[0017] 实施例3:

按摩尔百分数称取24%二氧化硅、25%硅溶胶、10%正硅酸乙酯、11%铝溶胶、9%硝酸铝、4%硝酸镁、3%碳酸镁、4%醋酸镁、2%碳酸钙、3%醋酸钙、0.5%硝酸锆、0.5%醋酸锆、0.5%二氧化锆、0.1%硝酸钛、0.1%碱式碳酸铁、0.1%硝酸铁、0.2%碳酸铈、0.3%硝酸铈、0.1%碳酸铈、0.2%硝酸铈、0.3%草酸铈、0.6%醋酸锂、0.4%碳酸锂、0.5%硝酸铋、0.2%醋酸铋、0.1%碳酸铋以及0.3%硼酸。同时称取原材料总重的4.5倍的氧化锆磨球和原材料总重的1.5倍的去离子水,球磨混合12小时,得到混合料。将球磨好的混合料通过雾化器进行喷雾干燥,除去去离子水,得到粉体;喷雾干燥的进口温度为300℃,出口温度为100℃。接着将上述喷雾干燥完的粉体在900℃煅烧1小时,随炉冷却至室温。然后将上述煅烧好的粉体放入橡皮模具中,以300 MPa的压强等静压获得致密的块体,将等静压后的致密块体放入坩锅中,置于1400℃下熔制2小时,得到熔融的玻璃液。最后将玻璃液温度降至1260℃,开始拉丝,调整拉丝机转速为1250转/分,拉制成7 μm的连续纤维。

[0018] 玻璃单丝强度测定方法:用取样器和试样条取漏孔与绕丝筒之间的未经受磨损的单根纤维,用UTM-11-20自动记录强力记测强力,用测量显微镜在800倍放大率的条件下测量纤维直径;测试条件:强力测试,选定纤维长度10 mm、拉伸速率8 mm/min、环境温度22~25℃、湿度40~55%;由此测出的纤维单丝拉伸强度约为4876 MPa。玻璃纤维弹性模量测试方法:采用声波法,即把全铂拉丝坩锅拉制的原丝一端用松香焊在铜芯喇叭上,另一端用夹子固定,两固定点距离为100 cm,把喇叭接在音频信号发生器上,测量音频信号发生器发射与接收信号达到最小时的频率。根据频率计算弹性模量,由此测出的玻璃纤维弹性模量为88.86 GPa。

[0019] 实施例4:

按摩尔百分数称取25%二氧化硅、30%硅溶胶、10%正硅酸乙酯、10%铝溶胶、10%硝酸铝、2%硝酸镁、3%碳酸镁、1%醋酸镁、2%碳酸钙、1%醋酸钙、0.1%二氧化锆、2%二氧化钛、0.1%碱式碳酸铁、0.2%碳酸铈、0.2%硝酸铈、0.1%碳酸铈、0.2%硝酸铈、0.3%草酸铈、0.6%醋酸锂、0.4%碳酸锂、1%硝酸铋、0.2%醋酸铋、0.3%碳酸铋以及0.3%硼酸。同时称取原材料总重的4.3倍的氧化锆磨球和原材料总重的1.3倍的去离子水,球磨混合18小时,得到混合料。将球磨好的混合料通过雾化器进行喷雾干燥,除去去离子水,得到粉体;喷雾干燥的进口温度为270℃,

出口温度为33℃。接着将上述喷雾干燥完的粉体在900℃煅烧1小时，随炉冷却至室温。然后将上述煅烧好的粉体放入橡皮模具中，以300 MPa的压强等静压获得致密的块体，将等静压后的致密块体放入坩锅中，置于1420℃下熔制2.2小时，得到熔融的玻璃液。最后将玻璃液温度降至1250℃，开始拉丝，调整拉丝机转速为1300转/分，拉制成5 μm的连续纤维。

[0020] 玻璃单丝强度测定方法：用取样器和试样条取漏孔与绕丝筒之间的未经受磨损的单根纤维，用UTM-11-20自动记录强力计测强力，用测量显微镜在800倍放大率的条件下测量纤维直径；测试条件：强力测试，选定纤维长度10 mm、拉伸速率8 mm/min、环境温度22~25℃、湿度40~55%；由此测出的纤维单丝拉伸强度约为4801 MPa。玻璃纤维弹性模量测试方法：采用声波法，即把全铂拉丝坩锅拉制的原丝一端用松香焊在铜芯喇叭上，另一端用夹子固定，两固定点距离为100 cm，把喇叭接在音频信号发生器上，测量音频信号发生器发射与接收信号达到最小时的频率。根据频率计算弹性模量，由此测出的玻璃纤维弹性模量为88.03GPa。

[0021] 实施例5：

按摩尔百分数称取65%硅溶胶、20%三氧化二铝、7%氧化镁、3%氧化钙、1.5%二氧化锆、0.5%二氧化钛、0.5%三氧化二铁、0.2%二氧化铈、0.5%二氧化钇、0.5%五氧化二铌、0.8%氧化锂、0.4%三氧化二铋以及0.1%三氧化二硼。同时称取原材料总重的4.6倍的氧化锆磨球和原材料总重的1.6倍的去离子水，球磨混合16小时，得到混合料。将球磨好的混合料通过雾化器进行喷雾干燥，除去去离子水，得到粉体；喷雾干燥的进口温度为270℃，出口温度为34℃。接着将上述喷雾干燥完的粉体置于电炉中，于900℃煅烧1小时，随炉冷却至室温。然后将上述煅烧好的粉体放入橡皮模具中，以300 MPa的压强等静压获得致密的块体，将等静压后的致密块体放入坩锅中，置于1445℃下熔制5小时，得到熔融的玻璃液。最后将玻璃液温度降至1330℃，开始拉丝，调整拉丝机转速为1270转/分，拉制成8 μm的连续纤维。

[0022] 玻璃单丝强度测定方法：用取样器和试样条取漏孔与绕丝筒之间的未经受磨损的单根纤维，用UTM-11-20自动记录强力计测强力，用测量显微镜在800倍放大率的条件下测量纤维直径；测试条件：强力测试，选定纤维长度10 mm、拉伸速率8 mm/min、环境温度22~25℃、湿度40~55%；由此测出的纤维单丝拉伸强度约为4800 MPa。玻璃纤维弹性模量测试方法：采用声波法，即把全铂拉丝坩锅拉制的原丝一端用松香焊在铜芯喇叭上，另一端用夹子固定，两固定点距离为100 cm，把喇叭接在音频信号发生器上，测量音频信号发生器发射与接收信号达到最小时的频率。根据频率计算弹性模量，由此测出的玻璃纤维弹性模量为87.76 GPa。