



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106145687 B

(45)授权公告日 2018.05.01

(21)申请号 201610536317.6

C03B 37/02(2006.01)

(22)申请日 2016.07.08

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106145687 A

CN 103172265 A, 2013.06.26,

CN 104445965 A, 2015.03.25,

CN 104769038 A, 2015.07.08,

(43)申请公布日 2016.11.23

JP 昭49-86638 A, 1974.08.20,

(73)专利权人 中国计量大学

US 5248637 A, 1993.09.28,

地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发
区学源街258号

US 5972500 A, 1999.10.26,

审查员 李文静

(72)发明人 徐时清 王焕平 高任 朱钦焱

杨清华 艾克特 章向华

(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 13/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种高强度玻璃纤维

(57)摘要

本发明公开的高强度玻璃纤维由以下步骤制得:按质量百分数称取各原料,具体为硅溶胶50~60%,铝溶胶24~31%,氧化镁8~11%,氧化钙4~5%,二氧化钛0.1~2%,三氧化二铁0~0.5%,五氧化二铌0.5~2%,三氧化二锑0.5~1.5%,硝酸铋0.3~1.5%,硼酸0.1~0.5%,随后加入去离子水,并经球磨混合、喷雾干燥、煅烧、等静压、熔制、拉丝等工艺。本发明中采用硅溶胶、铝溶胶和硝酸铋,通过球磨和喷雾干燥,使硅铝铋等离子均匀包覆在其它氧化物粉体的表面,继而经过煅烧获得纳米氧化硅、纳米氧化铝、纳米氧化铋,在纳米颗粒的高比表面能作用下,以及等静压使各组分的高比表面能作用下,显著降低了玻璃的熔制温度及熔制时间,从而在相对较低的拉丝温度下获得高强度的玻璃纤维。

1. 一种高强度玻璃纤维,其特征就在于制备过程包括以下步骤:

(1) 按以下各原材料的质量百分数称料,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1~2倍的去离子水,球磨混合12~24小时,得到混合料;所述各原材料的质量百分数如下:

硅溶胶	50~60%
铝溶胶	24~31%
氧化镁	8~11%
氧化钙	4~5%
二氧化钛	0.1~2%
三氧化二铁	0~0.5%
五氧化二铌	0.5~2%
三氧化二铋	0.5~1.5%
硝酸铋	0.3~1.5%
硼酸	0.1~0.5%;

(2) 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180~280℃、出口空气温度为30~100℃;

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

(4) 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;

(5) 将上述等静压后的致密块体放入坩锅中,置于1400~1450℃温度下熔制2~3小时,得到熔融的玻璃液;

(6) 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。

一种高强度玻璃纤维

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高强度的玻璃纤维,属于材料科学技术领域。

背景技术

[0002] 随着风电技术的不断发展,高强度纤维生产的低成本规模化已成为各大制造商竞相争夺的焦点。风电低成本规模化发展的关键是在降低纤维拉丝工艺难度的同时,保证纤维满足大尺寸风机叶片高强度的要求。为此,风电技术领先的发达国家都把高强度纤维的研发作为解决风机叶片大型化的一个主攻方向。目前,高强度纤维主要分为碳纤维和玻璃纤维,碳纤维虽然拥有良好的绝缘性、耐腐蚀性,但其生产成本高,工艺流程繁琐;而玻璃纤维不仅机械强度高,且生产成本较低,特别适合大规模批量生产。近年来,玻璃纤维已然成为高强度纤维的研究热点和重点。

[0003] 最早的高强度玻璃纤维可追溯到美国AGY公司于1968年开发的S系列玻纤,当时是为了满足军事需要而研制的。随后其它国家也纷纷开发出了相类似的高强度玻璃纤维,如日本的“T”纤维、法国的“R”纤维和中国的“HS”系列纤维。这些高强度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强度玻璃纤维;同时玻璃纤维的理论水平以及生产装备与工艺技术也在不断进步。目前,最佳的高强度玻璃纤维为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 系玻璃纤维;如美国专利第3402055号描述的一种用于形成S-2TM玻璃的高强度玻璃纤维,这种玻璃基质组分为65% SiO_2 、25% Al_2O_3 和10% MgO ,其单丝新生态强度为4600~4800MPa,析晶上限温度为1464 $^{\circ}\text{C}$,拉丝温度为1471 $^{\circ}\text{C}$,虽然具有较高的机械强度以及良好的高温性能,但是这种玻璃的熔制温度与拉丝温度高、高温粘度大、不易拉丝,生产成本较高。

[0005] 为了降低玻璃纤维的熔制温度和拉丝温度,各大玻璃纤维公司和科研院所所研制的玻纤成分基本是在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 基质的基础上添加各种不同种类的助熔剂。如美国欧文斯-科尔宁公司生产的AdvantexTM玻璃纤维,其玻璃组成物按质量分数计为 SiO_2 :59~62%, CaO :20~24%, Al_2O_3 :12~15%, MgO :1.0~4.0%, Na_2O :0~2%, K_2O :0~2%, TiO_2 :0~0.9%, Fe_2O_3 :0~0.5%, F :0~0.9%;该玻璃体系由于引入大量的氟化物和碱金属氧化物而大幅度降低了玻璃的熔制温度与拉丝温度,其熔制温度为1480 $^{\circ}\text{C}$,析晶上限温度为1204 $^{\circ}\text{C}$,拉丝温度为1260 $^{\circ}\text{C}$;然而,由于加入了大量的氟化物和碱金属氧化物,致使其单丝新生态强度仅为3100~3800 MPa。国内的HS系列玻璃纤维与其类似,其组成按质量分数计为: SiO_2 :52~66%, CaO :16~26%, Al_2O_3 :12~16%, H_3BO_3 :5~10%, MgO :0~5%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$:0~2%, TiO_2 :0~0.8%, Fe_2O_3 :0~5%, F :0~1.0%;该玻璃体系由于引入大量的碱金属氧化物、氟化物以及硼酸而大幅度降低了玻璃的熔制温度和拉丝温度,其熔制温度为1465 $^{\circ}\text{C}$,拉丝温度为1350 $^{\circ}\text{C}$;然而,其新生态强度仅为3600~4000 MPa。此外,法国R-玻璃纤维的组分按质量分数计为 SiO_2 :59~62%, CaO :20~28%, Al_2O_3 :12~15%, MgO :1.0~4.0%, Na_2O :0~2%, K_2O :0~2%, CeO_2 :0~2.0%,

Fe_2O_3 :0~0.5%, F :0~0.9%;该玻璃体系由于引入大量的 Na^+ 、 K^+ 、 Ce^{4+} 降低了玻璃的高温粘度和熔制温度,其熔制温度为1450℃,拉丝温度为1280℃,但其单丝新生态强度仅为3200~3400 MPa。

[0006] 因此,在保证玻璃纤维具有高强度的情况下,有效降低玻璃的熔制温度和拉丝操作温度对批量生产与降低能耗具有重要的意义。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种高强度的玻璃纤维,该玻璃纤维在具有高强度的同时,还具有较低的玻璃熔制温度和拉丝温度,从而有效降低了生产能耗。

[0008] 本发明的高强度玻璃纤维,其制备过程包括以下步骤:

[0009] (1)按以下各原材料的质量百分数称料,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1~2倍的去离子水,球磨混合12~24小时,得到混合料;所述各原材料的质量百分数如下:

[0010]	硅溶胶	50~60%
[0011]	铝溶胶	24~31%
[0012]	氧化镁	8~11%
[0013]	氧化钙	4~5%
[0014]	二氧化钛	0.1~2%
[0015]	三氧化二铁	0~0.5%
[0016]	五氧化二铌	0.5~2%
[0017]	三氧化二锑	0.5~1.5%
[0018]	硝酸铋	0.3~1.5%
[0019]	硼酸	0.1~0.5%;

[0020] (2)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180~280℃、出口空气温度为30~100℃;

[0021] (3)将上述喷雾干燥后的粉体在700~900℃煅烧1~3小时,然后随炉冷却至室温;

[0022] (4)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;

[0023] (5)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2~3小时,得到熔融的玻璃液;

[0024] (6)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。

[0025] 本发明具有以下有益效果:

[0026] 本发明的高强度玻璃纤维,在制备过程中,五氧化二铌和三氧化二锑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;硝酸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;采用硅溶胶、铝溶胶和硝酸铋为原料,通过添加去离子水后进行球磨混合和喷雾干燥工艺,使硅铝铋等离子均匀包覆在其它氧化物粉体的表面,继而经过煅烧后获得纳米氧化硅、纳米氧化铝、纳米氧化铋

的颗粒,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,从而显著降低了玻璃的熔制温度及熔制时间,使得本发明在相对较低的熔制温度与拉丝温度下获得了高强度的玻璃纤维。

具体实施方式

[0027] 下面结合实例对本发明作进一步描述。

[0028] 实施例1:

[0029] 按质量百分数称取60%硅溶胶、25%铝溶胶、9%氧化镁、4%氧化钙、0.5%二氧化钛、0.1%三氧化二铁、0.5%五氧化二铌、0.5%三氧化二锑、0.3%硝酸铋以及0.1%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锅中,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,即获得本发明的高强度玻璃纤维。

[0030] 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为4951 MPa。

[0031] 实施例2:

[0032] 按质量百分数称取57%硅溶胶、25%铝溶胶、8%氧化镁、5%氧化钙、1%二氧化钛、0.5%三氧化二铁、0.7%五氧化二铌、1.5%三氧化二锑、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100℃。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1425℃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1275℃,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,即获得本发明的高强度玻璃纤维。

[0033] 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为4907 MPa。

[0034] 实施例3:

[0035] 按质量百分数称取53%硅溶胶、24%铝溶胶、11%氧化镁、5%氧化钙、2%二氧化钛、0.1%三氧化二铁、2%五氧化二铌、0.9%三氧化二锑、1.5%硝酸铋以及0.5%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20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280℃,出口温度为50℃。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1250℃,开始拉丝,调整拉丝机转速为1400转/分,拉制成5 μm的连续纤维,即获得本发明的高强度玻璃纤维。

[0036] 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为4839 MPa。

[0037] 实施例4:

[0038] 按质量百分数称取50%硅溶胶、31%铝溶胶、11%氧化镁、4.5%氧化钙、0.1%二氧化钛、1%五氧化二铌、1%三氧化二锑、1%硝酸铋以及0.4%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2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250℃,出口温度为80℃。接着将上述喷雾干燥完的粉体在850℃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250 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3小时,得到熔融的玻璃液。最后将玻璃液温度降至1270℃,开始拉丝,调整拉丝机转速为1300转/分,拉制成8 μm的连续纤维,即获得本发明的高强度玻璃纤维。

[0039] 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为4935 MPa。