

СПЕЦИАЛЬНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА И НАПОЛНИТЕЛИ

А.Н. Трофимов

В 1956 году на базе лабораторий физико-химических и теоретических исследований профессором М.С. Аслановой была создана лаборатория №12, послужившая основой отдела специальных неорганических волокон (ОСНВ), который состоял из сектора синтеза специальных волокон, сектора кремнеземных материалов и токопроводящих покрытий, сектора микросфер и каолинового волокна и сектора кварцевых материалов и высокотемпературного формования. Маргарита Семеновна руководила отделом долгое время, и в 1984 году ее сменил В.Е. Хазанов, талантливый ученый и руководитель. В 1992 году на основе ОСНВ был организован НПК «Терм», директором которого с 1994 года является А.Н. Трофимов.

Основными направлениями исследований отдела специальных неорганических волокон являлись кварцевое волокно, кремнеземные материалы, высокопрочные высокомодульные стеклянные волокна, полые стеклянные волокна, высокодисперсные наполнители (полые микросферы из стекла и оксида алюминия), керамические волокна, каолиновое волокно, полупроводящие стеклянные волокна и защитные стеклянные волокна.

Кварцевое волокно

В конце пятидесятых годов была поставлена задача создания высокотемпературного теплозащитного материала на основе кварцевого сырья. За ее осуществление взялся молодой специалист В.Е. Хазанов. Получение кварцевого волокна являлось сложной технической проблемой. Высокая температура плавления кварцевого стекла, большое давление паров кремнезема и повышенная вязкость расплавленного кварца при температурах выше 2000 °С затрудняли процесс формирования непрерывного кварцевого волокна непосредственно из расплава. Поэтому при промышленном производстве непрерывного кварцевого волокна применяется преимущественно штабиковый метод. Тонкие непрерывные кварцевые волокна вырабатываются из стержней в газовом пламени кислорода с пропан-бутаном или природным газом на многоштабиковых установках непрерывного действия.

Помимо непрерывного кварцевого волокна появилась потребность в супертонком (штапельном) кварцевом волокне, которое также вырабатывают штабиковым методом по двухстадийной схеме: сначала из кварцевых стержней получают первичные волокна, а затем процесс формирования штапельного волокна осуществляется с помощью высокотемпературного газокислородного факела, в который подаются эти первичные волокна.

Кварцевые волокна имеют высокие физико-технические характеристики:

Содержание SiO ₂ , масс.%	99,95
Плотность, кг/м ³	2210
Модуль упругости, 10 ⁷ Па	7410–7490
Температура, °С	
верхнего предела кристаллизации	1670
максимума кристаллизации	1630
Вязкость (логарифм вязкости), Па · с	
при 1713 °С	6,5
при 2200 °С	4,0
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁷ (1/°С)	
α ₀₋₁₀₀₀ °С	5,4 · 10 ⁻⁷
α ₀₋₄₀₀ °С	3,9 · 10 ⁻⁷
Гарантийный интервал температур применения	
при длительной эксплуатации	-250 – +1200
при кратковременном воздействии температур	-250 – +2000
Прочность кварцевого волокна, 10 ⁷ Па	
в «нетронutom» состоянии	600
с бобины	300–400
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	
при 250 °С	10 ¹⁰
при 350 °С	10 ^{7,7}
Тангенс угла диэлектрических потерь, при 10 ⁶ Гц в интервале 0–700 °С	1,5 · 10 ⁻⁴
Диэлектрическая проницаемость, при 10 ⁶ Гц в интервале 0–700 °С	3 – 4
Температура, °С	
размягчения	1667
отжига	1070 – 1140
Удельная теплоемкость, Дж / (г · К)	1,4246

Благодаря уникальному сочетанию свойств материалы из кварцевого волокна успешно применяются при высоких температурах и давлениях, в условиях высокой влажности и в агрессивных средах, в качестве тепло- и электроизоляции, теплозащиты, высокотемпературного наполнителя конструкционных и теплозащитных композитов, фильтров для горячих агрессивных растворов и газов. Они обладают высокой стойкостью к действию воды, пара, высокого давления, различных кислот и других химических реагентов (органические и минеральные кислоты любых концентраций, кроме плавиковой и фосфорной, почти не разрушают кварцевое волокно, фосфорная кислота разрушает волокно при температурах выше 300 °С).

На базе научных данных были разработаны промышленные технологии супертонкого и непрерывного кварцевого волокна. На их основе были получены ткани, ровинги, товарные крученые нити. Промышленная технология непрерывного кварцевого волокна была внедрена на Бердянском заводе стекловолкна. Технология супертонкого кварцевого волокна СКВ с диаметром 3–6 мкм была внедрена на Опытном заводе.

На разработанные способ производства, аппаратуру и технологическую линию для выработки супертонкого и непрерывного кварцевых волокон получены авторские свидетельства.



Коллектив отдела специальных неорганических волокон. Фото 1986 года

Активное творческое участие в разработке промышленных технологий принимали сотрудники В.М. Цырин, В.В. Вахромеев, Л.И. Клочков, В.Я. Ильичев, Е.С. Вилков.

В проведении комплекса работ по изучению влияния качества сырья, технологических параметров формования на свойства супертонкого и непрерывного кварцевых волокон активное участие принимали Л.Л. Шадыро, В.Н. Зуева, Л.Г. Ермакова, В.И. Вильнин, А.З. Щекина, В.И. Чижиков, Л.В. Пашкина.



А.Н. Трофимов,
директор НПК «Терм»

Большое творческое участие в разработке конструкций аппаратуры технологической линии по производству супертонкого и непрерывного кварцевого волокна принимали ведущие конструкторы В.М. Мальцев, Н.И.Пентин, Л.К. Хохряков, Е.А. Воробьев, А.С. Осипов.

Большой вклад в освоение производств супертонких и непрерывных кварцевых волокон внесли работники опытного завода НПО «Стеклопластик» (начальники цехов С.А. Синицкая, В.И. Андрианов, мастер Н.Н. Сорвачева, операторы А.А. Журжалин, Н.Я. Никуличев, В.А. Дьячков, В.Л. Абагурова, А.А. Мозжухина).

Правительство высоко оценило труд основных разработчиков этого уникального материала, присвоив звания лауреатов Государственной премии СССР руководителю отдела специальных неорганических волокон В.Е. Хазанову и В.М. Цырину.

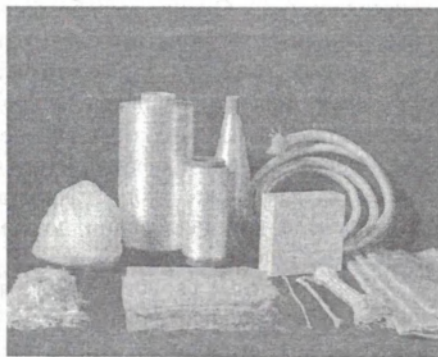
Высокопрочные высокомодульные стеклянные волокна

Задача получения высокопрочных конструкционных стеклопластиков и различных композиционных материалов потребовала создания специальных стеклянных волокон, обладающих высокой прочностью при растяжении. Кроме того, для многих конструкционных стеклопластиков очень важна жесткость армирующих материалов, поэтому возникла необходимость синтеза новых видов стекол для выработки высокомодульных волокон. Тем более что модуль упругости связующих в структуре стеклопластиков чрезвычайно низок. В связи с этим упругие свойства композиции определяются упругими характеристиками наполнителя композиционных материалов, т.е. стеклянного волокна. Нужно было создавать стекла для формования стеклянных волокон, обладающих повышенным модулем упругости наряду с высокой прочностью. Синтез таких стекол проводили в магневоалюмосиликатной системе, содержащей 57–67 масс.% SiO_2 , модифицированной оксидами титана, циркония и оксидами редкоземельных элементов.

В 1960–1967 гг. был проведен широкий синтез стекол в самых различных стеклообразных системах, а в 1969–1971 гг. под руководством М.С. Аслановой была создана целая гамма высокопрочных высокомодульных стекловолоконистых материалов ВМ-1, ВМП, ВМД, УП, М-11, М-12, прочность которых была выше прочности легированных сталей.

Высокопрочные высокомодульные волокна марки ВМП по основным характеристикам находятся на уровне стекол S(S-2) фирмы “Owens Corning” (США) и Т фирмы «Босэки» (Япония), которые широко распространены на мировом рынке, а волокна из стекла ВМД находятся на уровне волокон из стекла R фирмы “Saint Gobain” (Франция). Прочность при растяжении волокон марки ВМП выше прочности алюмоборосиликатных волокон в 1,4–1,5 раза.

Синтезом стекла занимались З.И. Шаина, Л.А. Сапожкова и В.Н. Зуева. Большой вклад в отработку технологии варки и формования стеклошариков внес главный инженер Опытного завода И.И. Рувинов.



Продукция из различных видов
стеклянных волокон

Стекла марок М-11 и М-12 обладали высокими значениями модуля упругости, но являлись технологически сложными при варке стекла и выработке непрерывных волокон. Стекло марки УП имело хорошие удельные характеристики по прочности и модулю упругости, но отличалось крайне высокой температурой варки и было непригодно для многофильерной технологии получения непрерывных волокон. Наиболее приемлемыми для внедрения в промышленность оказались стекла марок ВМП, ВМД и ВМ-1.

На базе стекла ВМП были созданы промышленные ресурсосберегающие малоотходные технологии производства высокопрочных высококомодульных непрерывных стеклянных волокон, которые по комплексу физико-химических и механических свойств до сих пор находятся на мировом уровне.

Процесс формования высококомодульных высокопрочных непрерывных волокон определяется выработочными характеристиками расплавов стекол. Низкая вязкость расплавов стекол, которая при температурах верхнего предела кристаллизации в 60–150 раз меньше вязкости стекла типа Е, высокие значения температуры верхнего предела кристаллизации и максимальной скорости роста кристаллов, которая повышает максимальную скорость роста кристаллов массы из стекла Е в 100–180 раз, и особенно изменение температурной зависимости роста кристаллов, не позволяли использовать известные технологические режимы и аппаратуру для получения непрерывных волокон из высокопрочных высококомодульных стекол.

Поскольку процесс получения волокон из стекла типа Е принято считать стандартным, а начальную вязкость формования волокон $100 \text{ Па} \cdot \text{с}$ – оптимальной, в дальнейшем при оценке выработочных свойств стекол их параметры (в частности, температура) приводят к температуре, соответствующей вязкости $100 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Помимо этого изучали температуру верхнего предела кристаллизации t_s и вязкость расплава, соответствующую t_s , а также температуру максимальной скорости роста кристаллов $t_{v \text{ max}}$. Оценка выработочных свойств расплавов стекол проводилась по двум характерным температурным интервалам.

Первый интервал характеризует диапазон температур, в котором изменение вязкости расплава наблюдается от $100 \text{ Па} \cdot \text{с}$ до величины, соответствующей температуре верхнего предела кристаллизации $t_{100} - t_s$.

Второй интервал характеризует диапазон температур, в котором наблюдается изменение скорости роста кристаллов от температуры верхнего предела кристаллизации до температуры максимальной скорости роста кристаллов $t_s - t_{v \text{ max}}$.

Выработочные свойства стекла являются оптимальными, если величина $t_{100} - t_s$ – положительное число. Когда в интервале от 0 до -100 значение $t_{100} - t_s$ становится отрицательным, что характерно для стекол с пониженной вязкостью, технологические свойства расплава в производстве непрерывного волокна оказываются недостаточными для осуществ-

ления процесса формирования волокна, и требуется создание специальных условий охлаждения расплава стекла. Наконец, при значении $t_{100} - t_s = 100$ и менее расплав стекла квалифицируется как нетехнологичный, и для формирования из него непрерывного волокна требуется создание прецизионного процесса с контролируруемыми условиями интенсивного охлаждения зоны волокнообразования.

Анализ данных показывает, что путем изменения толщины стенки фильеры можно точно регулировать технологические характеристики процесса. Это особенно важно знать, так как условия охлаждения стекломассы в фильере при высокой кристаллизационной способности расплавов должны быть определены однозначно. Для маловязких расплавов стекол с высокой скоростью роста кристаллов оптимальная толщина стенки фильеры в зависимости от состава стекла в 2–3 раза больше принятой обычно толщины стенки для алюмоборосиликатного стекла типа Е.

Изучение процесса формирования непрерывных волокон из маловязких, склонных к кристаллизации расплавов стекол показало, что устранение нестабильности струи достигается контролируемым прецизионным охлаждением зоны волокнообразования. Причем каждому составу стекла и режиму, связанному с определенным расходом расплава через фильеры и применяемой аппаратурой, соответствует свой способ и тип охлаждения. Экспериментально показанная общность закономерности формирования волокон различного состава не обуславливает применение единой технологии, так как кристаллизационная способность расплавов стекол, существенно влияющая на процесс выработки, зависит от химического состава стекла. Создание стабильных режимов получения непрерывных волокон из маловязких, склонных к кристаллизации расплавов стекол является компромиссной задачей, при решении которой должна быть точно определена степень нагрева и охлаждения струи в малом по объему пространстве, ограниченном формой луковницы.

В связи с этим, важную роль играют особенности конструкции фильерного узла. Определение геометрических характеристик фильерного устройства при формировании высокомодульных высокопрочных волокон производилось современными методами оптимизации сложных процессов.

Сосуды для выработки высокопрочных высокомодульных волокон из тугоплавких, склонных к кристаллизации расплавов стекол, и технологические режимы выработки волокон были разработаны В.Е. Хазановым, В.Н. Стройцевым, Н.П. Черкасовым, В.М. Цыриным.

Технологические режимы варки стекол, физико-химические и механические свойства стекол и стеклянных волокон были изучены Д.Б. Доржиевым, В.Н. Зуевой, З.И. Шаиной, Г.С. Поповой, Л.А. Конторской, Н.Д. Щетининой, А.З. Щекиной, Г.Н. Лукавовой, Р.В. Лукавовой.

Отработку технологии формирования высокопрочных стеклянных волокон и внедрение промышленной технологии на заводах подотрасли проводили Л.И. Ключков, Г.М. Леонов, В.И. Чижиков, В.М. Графкин, Ю.А. Краснов, М.И. Старостин, С.Ю. Абрамов.

При внедрении технологии выработки высокопрочных волокон на Опытном заводе творчески трудились начальники смен З.А. Зверева, К.В. Шишкина, операторы В.Г. Ключкова, К.А. Каравашкина, помощник мастера А.И. Сбитнев.

Разработанная промышленная технология производства высокопрочных высокомодульных стеклянных волокон и материалов на их основе были внедрены на Гусевском, Полоцком, Уфимском и Ступинском заводах.

Материал по своим характеристикам превышает мировые стандарты.

За комплекс работ по высокопрочным высокомодульным материалам М.С. Аслановой была присуждена Государственная премия СССР, а основные разработчики награждены правительственными наградами.

На состав стекла ВМП для получения высокопрочного высокомодульного непрерывного стеклянного волокна получен патент РФ, а на способ формования волокна из этого стекла – авторское свидетельство.

Были разработаны два способа производства высокопрочных высокомодульных волокон: двухстадийный и одностадийный. Двухстадийный способ предусматривает предварительную варку стекла в электрической стекловаренной печи непрерывного действия и формование стеклошариков, а затем вторичный переплав шариков в платиновых многофильерных волокнообразующих агрегатах. Одностадийный способ исключает производство стеклошариков и повторный их переплав в стеклоплавильных сосудах. По одностадийному способу сваренная в электрической печи стекломасса подается в магистральный канал и затем в выносные ячейки с установленными в них струйными и фильерными питателями, которые обеспечивают формование волокон.

Производство высокопрочных высокомодульных волокон по одностадийному способу является высокопроизводительной ресурсосберегающей малоотходной технологией. Разработанная технология позволяет снизить потребление энергоресурсов на 40% по сравнению с двухстадийной технологией. Вес платиновых сплавов в разработанных конструкциях волокноформирующих агрегатах в 1,4–1,5 раз меньше, чем в соответствующих аппаратах, предназначенных для двухстадийного формования.

Следует отметить, что при стабильном бесперебойном спросе на материал одностадийный способ производства экономически более целесообразен.

Были проведены работы по созданию многотоннажного производства высокопрочных высокомодульных волокон марки ВМП и материалов на их основе:

- ровинги марки РВМП линейной плотности от 400 до 2400 текс, являющиеся высокоэффективным армирующим материалом для изготовления намоточных высокопрочных стеклопластиковых изделий конструкционного назначения в самолетостроении и автомобильной промышленности, для баллонов, емкостей и других

сосудов, в частности, для автомобильных баллонов с газовым топливом, работающих под высоким давлением, для спортивного инвентаря и т.д.;

- крученые нити, являющиеся превосходным армирующим материалом для намоточных высокопрочных стеклопластиковых изделий, а также высокоэффективной изоляцией проводов;
- высокопрочные высокомодульные стеклянные ткани различных структур с аппретирующим покрытием под эпоксидные и эпоксифенольные связующие, а также термообработанные с целью удаления замазливателя.

Полые стеклянные волокна

В 1958 году С.С. Гордоном и К.Я. Сальниковым под руководством Я.А. Школьникова были начаты работы по разработке фильерного метода получения полого волокна.

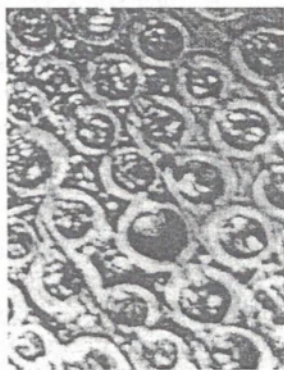
Полое волокно создавалось для получения облегченных стеклопластиков и других композиций, обладающих высокими радиотехническими свойствами и низкой теплопроводностью.

Важной характеристикой, определяющей свойства полого (капиллярного) волокна, является коэффициент капиллярности, который представляет собой отношение внутреннего диаметра волокна к наружному и соответствует его номинальному значению 0,5 при кажущейся плотности волокна 1700 кг/м^3 . Полые волокна получают на основе бесщелочного стекла Е.

Полые стеклянные волокна вырабатываются по уникальной, прецизионной технологии. Процесс получения полого волокна фильерным методом основан на подаче воздуха под необходимым давлением в зону формирования («луковицу») через сопло, расположенное внутри фильеры концентрически ее отверстию.

В луковице устанавливается динамическое равновесие сил, действующих на стекломассу: силы давления воздуха, формирующего капилляр; сил Лапласа, действующих на наружную и внутреннюю поверхности луковицы; вытягивающей силы; силы сопротивления вязкой деформации; силы инерции и силы тяжести. Воздух, подаваемый под давлением, создает в стекломассе, прилегающей к фильере, воздушную полость, вокруг которой по мере вытягивания застывает вытекающий из кольцевой щели расплав, при этом образуется полое волокно.

Процесс получения полого волокна может существовать в строго заданных значениях температуры, вязкости стекломассы и давления воздуха, подаваемого в сопло.



Микрофотография
стеклопластика на основе
полых волокон

Механические, теплофизические и диэлектрические свойства стеклопластиков, армированных полыми волокнами, позволяют эффективно использовать их в различных областях техники.

Благодаря меньшей плотности пластиков на основе полого волокна их теплопроводность уменьшается в два раза, а температуропроводность и диэлектрическая проницаемость – на 30–38 % по сравнению с теми же показателями для пластиков, армированных сплошными волокнами, что подтверждается таблицами.

Теплофизические и диэлектрические свойства стеклопластиков на основе сплошных и полых волокон

Волокно из стекла E	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Коэффициент температуропроводности, 10 ⁻⁷ м ² /с	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Диэлектрическая проницаемость (при частоте 10 ¹⁰ Гц)	Тангенс угла диэлектрических потерь
Сплошное	1980	2,41	1,655	4,65	0,02
Полое	1380	1,70	0,830	2,89	0,01

Физико-механические свойства однонаправленных стеклопластиков на основе сплошных и полых волокон

Волокно из стекла E	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Прочность, 10 ⁷ Па	Модуль упругости, 10 ⁷ Па	Жесткость при изгибе, %
Сплошное	1980	121,0	4500	100
Полое	1270	53,2	42	200

В 1964–1968 гг. С.С. Гордоном, В.Н. Есилкиным, М.А. Мозжухиным, Л.В. Нечаевой, Л.Л. Вотриной под руководством М.С. Аслановой была создана и внедрена на Опытном заводе опытно-промышленная технология получения непрерывных полых стеклянных волокон.

На способ получения полых волокон из стекла и устройство для его осуществления С.С. Гордоном было получено авторское свидетельство № 669703.

В 1977 году С.С. Гордоном, В.Е. Хазановым, Л.В. Нечаевой при участии Л.Н. Стругалева и М.И. Старостина была разработана промышленная технология формования полых стеклянных волокон диаметром 10–12 мкм и коэффициентом капиллярности 0,5±0,05 и внедрена на Полоцком заводе стекловолокна.

На основе полого стеклянного волокна вырабатываются крученые нити и ткани сатинового и полотняного переплетений.

Помимо внутреннего рынка стеклянные ткани и ровинги поставлялись в Израиль, Германию и другие страны.

Высокодисперсные наполнители (полые микросферы из стекла и оксида алюминия)

В широком спектре материалов, созданных в НПО «Стеклопластик», заметный интерес представляют полые микросферы – тонкостенные оболочки из стекла и оксида алюминия (корунда) диаметром 15–250 микрон. Получение микросфер является сложным прецизионным процессом, включающим получение и подготовку микропорошков, формование микросфер, их сепарацию по плотности, химическую и термическую обработку и другие стадии.

Геометрия микросфер, их химический состав и структура определяют уникальное сочетание физико-механических, теплофизических и диэлектрических свойств этих материалов: низкую плотность, регулируемую прочность на объемное сжатие, высокую адгезию к полимерам и другим связующим, гидrolитическую стойкость, радиопрозрачность (низкую диэлектрическую проницаемость и малый тангенс угла диэлектрических потерь), низкую теплопроводность, высокие реологические характеристики и т.д.

В НПК «Терм» были разработаны технологии и организовано производство двух видов полых стеклянных микросфер.

Для получения микросфер натрийборосиликатного состава марки МС реализуется так называемый золь-гель процесс. Смешением раствора натрийсиликатного стекла, борной кислоты и газообразующего соединения (мочевины) готовится коллоидный раствор, содержащий золь кремневой кислоты как продукт контролируемого кислотного гидролиза силиката натрия. Раствор подвергается распылительной сушке. Полученный при этом микропорошок (фритта) продувается через восходящее пламя газовых горелок. Раздув расплавленных капель фритты происходит под действием продуктов высокотемпературного гидролиза мочевины – NH_3 и CO_2 . Для придания микросферам химической устойчивости, прежде всего к воздействию влаги, проводится их обработка раствором серной кислоты. Полученные микросферы содержат 90–93% SiO_2 и, по существу, являются кремнеземным материалом.

Ряд естественных технологических ограничений, присущих процессу получения микросфер марки МС (необходимость кислотной обработки, использование больших объемов воды, трудности при реализации отходов), привели к разработке более рационального вида стеклянных микросфер марок МС-В и МС-ВП. Эти микросферы получают из порошков специально сваренных стекол в системе $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CaO--B}_2\text{O}_3$. В стекла вводится газообразователь, обеспечивающий раздув расплавленных микрочастиц.

Сложная система, используемая для синтеза стекол, позволяет получать составы, сочетающие низкую температуру размягчения, устойчивость к воздействию влаги, низкую энергию активации вязкого течения, а также возможность регулирования количества газообразователя и, следовательно, плотности изготавливаемых микросфер.

Технологический процесс производства микросфер марок МС-В и МС-ВП организован по замкнутой схеме с возвратом отходов, образующихся на отдельных стадиях, на последующую варку стекла.

Для улучшения химического взаимодействия с полимерной основой композиционного материала – сферопластика стеклянные микросферы МС, МС-В и МС-ВП проходят поверхностную обработку (аппретирование) аминосилоаном АГМ-9. Полученные при этом материалы маркируются МС-А9, МС-В-А9 и МС-ВП-А9.

Физико-механические, химические, диэлектрические и другие характеристики стеклянных микросфер обеспечивают их эффективное изменение в качестве многофункционального наполнителя высококачественных композиционных материалов, таких как:

- элементы плавучести в морских аппаратах на различные глубины погружения;
- жидкие взрывчатые вещества;
- многослойные конструкционные материалы (ламинаты);
- легкие материалы для авиации и автомобильной промышленности;
- бетоны для глубоких буровых скважин и другие строительные материалы (мастики, шпаклевки, герметики);
- наполненные краски;
- изоляционные материалы для паро- и газопроводов;
- слепочные массы для стоматологии;
- фольгированные диэлектрики;
- компаунды для радиотехнической промышленности.

Наряду со стеклянными микросферами были разработаны и выпускаются полые микросферы из оксида алюминия марки Т.

Получение этих микросфер основано на оригинальном плазмохимическом процессе, который реализуется в высокочастотном индукционном плазмотроне. В разрядной камере плазмотрона, помещенной в индуктор, возбуждается и горит плазма на азоте или смесях азот–аргон. На выходе из камеры разряд формируется в плазменную струю. В центральную зону разряда через питатель инжектируется микропорошок оксида алюминия. В разряде частицы порошка расплавляются и реагируют с азотом плазмы, образуя сложных нитридных соединений алюминия. В плазменной струе капли этих соединений реагируют с кислородом воздуха, и выделяющийся при этом азот раздувает капли в тонкостенные оболочки – микросферы.

Максимальная температура применения полых микросфер из оксида алюминия (марка Т) очень высока и составляет 1900 °С.

Основной областью применения микросфер из оксида алюминия является высокотемпературная техника, причем наибольший эффект достигается при использовании материала в виде порошка. Высокая температура плавления, низкая теплопроводность и малая плотность микросфер обеспечивают возможность создания на их основе формоустойчи-

вых ультралегковесных огнеупоров с минимальным количеством связующего, предназначенных для длительной эксплуатации при температурах до 1600 °С.

Другой областью применения микросфер из Al_2O_3 является производство нового класса инструментов для металлообработки – высокопористых шлифовальных кругов. В этих кругах, изготавливаемых по обычной технологии, добавка корундовых микросфер повышает производительность шлифования инструментальных, сложнoleгированных сталей и постоянных магнитов в 2,5–8 раз при высоком качестве обработки. Важным преимуществом кругов, наполненных микросферами из оксида алюминия, по сравнению с традиционными высокопористыми кругами, является высокая экологическая чистота обработки.

Низкая диэлектрическая проницаемость и малые диэлектрические потери микросфер из оксида алюминия обеспечивают их эффективное применение в композиционных материалах для радиотехники и электроники, работающих в ВЧ- и СВЧ-диапазонах. Перспективным классом таких материалов являются фольгированные диэлектрики, используемые в производстве печатных плат.

Технология получения стеклянных микросфер марок МС и МС-А9 была разработана коллективом сотрудников под руководством А.П. Галушкина. Творческое участие при выполнении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ приняли В.И. Крыськов, Л.П. Иванов, П.Я. Сальников, Т.Ф. Подавайленко, Л.И. Стрибуль, М.С. Брызгалов, Е.П. Симигина. Производство микросфер было внедрено на Опытном заводе, а затем на Новгородском заводе стекловолокна. Активную помощь на всех стадиях освоения технологического процесса и его совершенствования оказывал коллектив цеха под руководством Н.М. Корнева.

Разработка стеклянных микросфер марок МС-В-(А9) и МС-ВП-(А9) и плазмохимический процесс получения микросфер из оксида алюминия была выполнена под руководством В.Я. Стеценко. Активными участниками работы являлись А.Ф. Шустров, Л.П. Иванов, М.Д. Майоров, Е.И. Чарный, В.В. Будов, Г.В. Денисова и Р.В. Лукавова. Производство микросфер МС-В-(А9), МС-ВП-(А9) и корундовых микросфер было внедрено на Опытном заводе при активной творческой помощи производственного коллектива завода под руководством В.И. Андрианова.

Технологические процессы получения всех видов микросфер защищены авторскими свидетельствами и патентами.

Керамические волокна

Наиболее важным достижением последних десятилетий в области производства термостойких неорганических волокон является разработка метода получения дискретных и непрерывных волокон из растворов или суспензий, минуя стадию плавления материала. Этот метод используется для получения волокон из ряда тугоплавких оксидов и их систем (Al_2O_3 , ZrO_2 , $Al_2O_3-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ и др.), которые в настоящее время не

могут быть получены традиционной технологией вытягивания из расплавов.

Обладая более высокой термостойкостью (до 1400 °С) по сравнению со стеклянными волокнами, они обеспечивают получение волокнистых теплозащитных материалов нового поколения и могут быть использованы для армирования не только пластических масс, но и металлов и керамики. Наибольший интерес из этой группы представляют волокна состава муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$) и волокон типа "Nextel" в составе $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

В наиболее общем виде процесс получения таких волокон включает три последовательные стадии: приготовление формовочного раствора, формование из него волокна-сырца и его спекание путем постепенного нагревания до температуры ниже точки плавления.

Волокнообразующие растворы содержат в своем составе алюминий-содержащую основу и добавки соединений, образующих при спекании оксиды кремния, бора, фосфора и других элементов. Они выполняют важную роль стабилизаторов структуры, замедляющих рост кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в волокнах при высоких температурах.

Водный раствор для формования волокон состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ получали на основе моноацетата алюминия и силиказоля. Поскольку это соединение не производилось отечественной промышленностью, был разработан специальный способ синтеза моноацетата алюминия, стабилизированного борной кислотой.

Для формования волокон состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ использовали водный раствор на основе формоацетата алюминия и силиказоля. Для получения растворов с хорошими волокнообразующими свойствами было необходимо ввести в их состав ряд добавок и провести тщательный контроль параметров процесса концентрирования до необходимого значения вязкости.

Для формования и спекания дискретных и непрерывных волокон были разработаны и созданы необходимые стендовые установки. Для формования дискретных волокон использовали метод аэродинамического распыления раствора форсункой, а для непрерывных – вытягивание волокон с помощью стальных фильер.

На стендовых установках были получены опытные образцы дискретных волокон с диаметром 2–6 мкм и непрерывных с диаметром 10–12 мкм, и определены их основные характеристики. По своим основным характеристикам полученные поликристаллические волокна соответствуют уровню зарубежных аналогов.

Работа была выполнена период 1987–1992 гг. В.А. Черновым, Л.Ф. Кулаковым, Т.Ф. Васекиной, Н.В. Лихановой и Г.В. Денисовой.

В последние годы за рубежом и в России сложился новый подход к использованию волокнистых материалов при температурах 1000 °С и выше. Считается, что асбест и тонкие алюмосиликатные волокна каолинового состава диаметром 2–3 мкм оказывают канцерогенное воздейст-

вие. Следовательно, вместо тонких каолиновых волокон (2–3 мкм) предпочтительно использовать более безопасное кремнеземное волокно увеличенного диаметра (6–9 мкм). У зарубежных и российских потребителей появилась потребность в жестких материалах на основе этого сравнительно недорогого волокна в форме плит и фасонных изделий.

В НПК «Терм» разработан способ получения таких плит размером 300×300×70 мм с использованием «мокрого» метода вакуумного формования изделия из водной суспензии измельченного кремнеземного волокна типа КВ-11 и бентоколлоидной связки на перфорированном поддоне. Затем отформованное изделие подвергается сушке при температуре 100–110 °С и обжигу при 600–800 °С.

Материал приобретает водостойкость после обжига при температуре 600 °С и выше и имеет высокие технические характеристики:

Объемная масса, кг/м ³	170 – 200
Коэффициент теплопроводности, Вт/м · К	
при 50 °С	0,06
при 1000 °С	0,275
Линейная усадка, % после выдержки в течение 24 ч	
при:	
1100 °С	2,92
1200 °С	2,96
1250 °С	2,81
1300 °С	3,15
1350 °С	3,65

Таким образом, разработанный материал отличается низкими значениями плотности, коэффициента теплопроводности, линейной усадки и может применяться при температурах до 1300–1350 °С.

Работа была выполнена в период 2004–2005 гг. В.А. Черновым, Б.П. Ипатовым и другими сотрудниками.

Каолиновое волокно

В 1958 году под руководством Я.А. Школьниковой была разработана лабораторная высокочастотная установка для получения волокна из каолиновых глин алюмосиликатного состава. В 1959 году руководитель лаборатории отдела специальных неорганических волокон А.П. Галушкин вынес на обсуждение Ученого Совета ВНИИСВ идею создания промышленной технологии производства высокотемпературного каолинового волокна на базе электродуговой руднотермической печи.

Уже к июню 1962 года под руководством А.П. Галушкина коллективом в составе Е.П. Симигиной, В.И. Крыськова, К.Я. Сальникова, И.А. Рабиновича, В.А. Апраксина, В.С. Холина и С.К. Зубовой была разработана, а в 1963 году внедрена на Опытном заводе ВНИИСПВ опытно-промышленная технология производства каолинового волокна, превысившая заданную мощность производства в 25 раз.

В 1974 году коллектив сектора, возглавляемого А.П. Галушкиным в составе В.И. Крыськова, Е.П. Симигиной, К.Я. Сальникова, В.С. Холина, И.П. Соколова, Т.Ф. Подавайленко и Л.И. Стрибуль разработал и внедрил промышленную технологию непрерывного процесса производства муллитокремнеземного волокна (каолинового) в системе Минчермета СССР (г. Сухой Лог Свердловской области).

С 1975 по 1981 гг. по лицензионному соглашению с ГДР выполнялся комплекс работ по созданию в г. Мейсене опытно-промышленного производства алюмосиликатного (каолинового) волокна). Большое участие в пуске и наладке установки по лицензионному соглашению с ГДР принял начальник цеха Опытного завода ВНИИСПВ Н.М. Корнев.

В 1983 году работе «Комплексная разработка и внедрение в народное хозяйство волокнистых огнеупорных материалов, обеспечивающих экономию материальных и топливноэнергетических ресурсов» присуждена премия Совета Министров СССР. Лауреатами этой премии стали А.П. Галушкин и В.И. Крыськов.

Каолиновые волокна содержат в своем составе Al_2O_3 45–50 масс.%, SiO_2 55–45 масс.% и отличаются высокими температурами плавления (1700–1760 °С) и спекания (1450–1500 °С).

Благодаря высокому поверхностному натяжению и кристаллизационной способности расплавов каолинового состава этот вид тугоплавких волокон диаметром 3–6 мкм имеет коротковолнистую микрокристаллическую структуру и низкую прочность.

Каолиновое волокно обладает высокой химической стойкостью к агрессивным средам (за исключением сильных щелочей, плавиковой и фосфорной кислот) при повышенных температурах, малой гигроскопичностью и высокими электроизоляционными свойствами.

Каолиновое волокно и изделия из него характеризуются высокими теплоизоляционными свойствами (до 1000 °С) и выше и низкой плотностью (80–100 кг/см³). Коэффициент теплопроводности каолинового волокна и рулонного материала на его основе при 100 °С составляет 0,22; при 400 °С – 0,49; при 700 °С – 0,88; при 1000 °С – 1,41 Вт/м · К.

Акустические свойства каолинового волокна характеризуются коэффициентом звукопоглощения, который зависит от частоты звуковых колебаний, толщины поглощающего слоя и плотности набивки изоляции. При низких частотах (до 600 Гц) коэффициент поглощения звука вырастает до 0,5–0,7, а при более высоких тонах (2000–7000 Гц) он составляет 0,8–0,9. Это показывает, что наряду с теплоизоляционными свойствами каолиновое волокно обладает хорошими звукоизоляционными характеристиками.

Каолиновые волокна и изделия из него (бумага, плиты, войлок, рулонные материалы) характеризуются низкой кажущейся плотностью (она в 2–4 раза легче огнеупорного изоляционного кирпича) и могут длительно эксплуатироваться при температурах 1200–1450 °С и выше, что

обеспечивает их эффективное применение для самых различных целей:

- для тепловой изоляции газовых турбин, современных энергетических установок с высокими тепловыми параметрами, трубопроводов перегретого пара, высокотемпературных печей, котельных установок, камер сжигания топлива и др.;
- в качестве термостойких и химически стойких электроизоляционных и уплотняющих прокладок;
- для фильтрации горячих и химически агрессивных газов и жидкостей с целью их очистки;
- в качестве армирующего наполнителя пластмасс, используемых при повышенных температурах.

Другие виды волокон

Полупроводящие стеклянные волокна. Для получения волокон с полупроводящими свойствами, использующихся для противокоронной защиты высоковольтных электрических машин, в частности, для противокоронной защиты катушечных обмоток высоковольтных двигателей, был выбран синтез стекол в кальциевомагнезиоалюмосиликатной стеклообразной системе с высоким содержанием меди и серебра при последующем их восстановлении в различных газовых средах, особенно, в атмосфере водорода.

В 1960–1968 гг. под руководством М.С. Аслановой творческим коллективом в составе М.Я. Яковлева, Г.М. Добрякова и Л.Ф. Кулакова был разработан способ изготовления ленты с полупроводящими свойствами из медьсеребросодержащих стекол марок М-49 и МС-50. Для этой цели был проведен синтез стекол в системе $\text{CuO}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с содержанием оксида меди до 40 мол. %.

Испытания полученных медьсеребросодержащих волокон показали, что удельное поверхностное электросопротивление волокон в зависимости от содержания оксида меди в стекле изменяется от 10^{12} до 10^8 Ом.

При увеличении содержания оксида меди в стекле до 18,6 мол. % электросопротивление меняется мало, и только при дальнейшем увеличении его содержания оно постепенно снижается, достигая 10^8 Ом при содержании CuO , равном 32 мол. %.

Были получены новые виды бесщелочных стеклянных волокон из медьсодержащего стекла, обладающие высокой прочностью ($260 \cdot 10^7$ Па), повышенным модулем упругости ($8600 \cdot 10^7$ Па) и химической стойкостью к воздействию влаги.

Проведенные исследования показали, что при введении меди в стекло в больших концентрациях значительная ее часть находится в связанном состоянии и лишь небольшое количество равномерно распределено в структурной сетке стекла.

Было выявлено, что термическая обработка медьсодержащих волокон в атмосфере водорода способствует сохранению их эластичности,

повышению химической стойкости к кислотам и щелочам и оказывает большое влияние на поверхностную электропроводность. Необходимо отметить, что прочность термообработанных в различных средах волокон из медьсодержащих стекол также снижается.

Термообработка медьсодержащих волокон приводит к концентрированию меди в поверхностном слое. При низкотемпературной обработке сначала происходит диффузия в поверхностный слой ионов одновалентной меди, с повышением температуры – ионов двухвалентной меди, что свидетельствует о более прочном их закреплении в структурной сетке стекла.

Рентгенофазовый анализ, микроскопические исследования и испытания травлением показали, что поверхностный слой термообработанных в атмосфере водорода медьсодержащих волокон по своей структуре является стеклокристаллическим. Было обнаружено, что после термической обработки при высокой температуре медьсодержащих волокон в восстановительной атмосфере резко повышается их поверхностная электропроводность. Наибольшая электропроводность волокон достигается при толщине восстановленного слоя около 1 мкм.

Исследование поверхности волокон показало, что высокая поверхностная электропроводность, отрицательный коэффициент электросопротивления, отсутствие явлений поляризации на электродах свидетельствуют о том, что поверхностный слой медьсодержащих волокон является полупроводниковым.

Было установлено, что термообработанные в атмосфере водорода медьсодержащие волокна, представляют собой, по-видимому, сочетание поверхностного слоя стеклокристаллической структуры, обладающего электронной проводимостью, с неотделимой от него объемной стекловидной фазой с ионной проводимостью. Для стабилизации электропроводящих свойств медьсодержащих волокон в их состав вводились добавки оксидов серебра. Полученная полупроводящая лента с электрическим сопротивлением 10^2 – 10^{10} Ом была с успехом использована для противокоронной защиты высоковольтных электрических машин.

Варка стекла, выработка волокна и ткачество ленты ЛСП-О из стекла марки МС-50 осуществлялась по обычной схеме производства на обычном оборудовании. Для придания стеклотенте полупроводящих свойств ее подвергали термообработке в атмосфере водорода при температурах 100–800 °С.

В 1979 году промышленная технология производства полупроводящей ленты ЛСП-О была внедрена на Валмиерском заводе стекловолокна.

Состав стекла был запатентован в США, Англии, Франции, Японии, ФРГ, Италии, Швейцарии, Индии и ОАР.

Благодаря широкому диапазону электросопротивления, стабильности, влаго- и маслостойкости применение полупроводящего материала этого вида позволяет повысить эксплуатационную надежность турбо- и гидрогенераторов, увеличить срок их службы, а также создать возмож-

ность конструирования электрических машин с высокой мощностью (200–500 тыс. кВт). Волокна, полученные из этих стекол, имеют интенсивную окраску, что дает возможность их использования для маркировки стеклянной изоляции нагревостойких проводов.

Защитные стеклянные волокна. Расширение научных исследований в области ядерной физики и космоса обусловили потребность в создании стекол и стеклянных волокон, стойких к воздействию излучений, способных поглощать γ -лучи, быстрые и медленные нейтроны.

Для этих целей в семидесятые годы был разработан класс стекол, содержащих оксиды редкоземельных элементов (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, иттрий и др.), которые вводились в состав через концентрат ВКР-5М.

Из многих вариантов составов стекол, в том числе с использованием оксидов церия (стекла ЦК-30 и ЦР-45) и оксида лантана (стекло Ла-40) были отобраны наиболее технологичные и соответствующие задачам заказчика стекла X и P на основе редкоземельных элементов. Эти стекла отличались большей по сравнению со стеклом E ($\gamma - 2,54 \text{ г/см}^3$) плотностью (3,91 и 3,01 г/см³, соответственно).

Из-за низкой потребности в тканях на основе стекол X и P их варка осуществляется в периодических печах небольшого объема (0,5 м³), а при формировании стеклошариков применяется ручной пресс.

Процесс формирования волокон из стекол с повышенной плотностью с использованием на стеклоплавильных сосудах, предназначенных для выработки стекла ВМП. Высокая плотность стекла X требует значительного уменьшения диаметра фильера, а большое содержание ВКР-5М – температуры выработки более высокой, чем на стекле ВМП.

На основе стекол P и X вырабатываются ткани полотняного и сатинового переплетений.

На состав стекол P и X были получены авторские свидетельства. Опытнo-промышленная технология была внедрена на Опытном заводе.

Работы велись под руководством М.С. Аслановой, В.Е. Хазанова. Стекла были синтезированы Г.С. Поповой. Выработкой и испытанием волокон занимались Л.Г. Ермакова, А.З. Щекина, В.Н. Стройцев, Ю.А. Краснов.

Стекловолокнистые материалы с токопроводящими покрытиями. В соответствии с потребностями народного хозяйства и различных отраслей техники в конце пятидесятых годов в институте были поставлены работы по созданию материалов на основе стеклянных волокон с токопроводящими покрытиями. Такие покрытия, помимо придания стеклянным волокнам электропроводности, повышали их стойкость к истиранию и изгибу, увеличивали прочность при растяжении и давали возможность создания материалов с комплексом специальных свойств.

Металлизированное стеклянное волокно. В 1958 году под руководством М.С. Аслановой были начаты работы по созданию технологии и

оборудования для получения металлизированного стеклянного волокна (МСВ) и изделий на его основе. Был разработан способ и создано оборудование для выработки этого волокна. В последующие пять лет технология производства была освоена на Ивотском стеклозаводе и Бердянском заводе стекловолкна. В тот же период по исходным данным института разрабатывался проект цеха по производству МСВ на Саратовском заводе «Техностекло».

В решении проблемы получения стеклянных волокон с металлическим покрытием и внедрения их производства в промышленность большой вклад внесли С.С. Гордон, В.И. Волков, В.Н. Есилкин, Б.Г. Колдаев, В.А. Баранов, В.И. Николаев, К.Л. Давыдова, С.А. Орлова, Н.П. Басамыкин, Н.Г. Матюхина.

После длительного перерыва в 1974 году были возобновлены работы по получению металлизированного стеклянного волокна с повышенными физико-механическими и электропроводящими свойствами. Эта задача в 1978 году была успешно решена В.И. Волковым, Н.П. Басамыкиным, Б.П. Ипатовым, Ю.А. Соловьева, Е.И. Чарного, Г.И. Алешиной, Е.Л. Кореневой, А.В. Скугаревского.