

中國科學院冶金陶瓷研究所專刊

乙種 第8號

硼質絕緣玻璃纖維成分 及其制造之研究

殷之文 薛志麟 王德培

童祐嵩 周玉華

科學出版社

中國社會科學院社會學研究所編

（第 一 冊）

中國社會學發展與社會 及其制度之研究

編 者 陳 永 發 劉 國 輝
編 譯 者 劉 國 輝

中 國 社 會 學 研 究 所

中國科學院冶金陶瓷研究所專刊

乙種 第8號

硼質絕緣玻璃纖維成分 及其製造之研究

殷之文 薛志麟 王德培

童祐嵩 周玉華

科學出版社

1 9 5 7

內 容 提 要

本文介紹中国科学院冶金陶瓷研究所关于試制用于电絕緣目的的連續硼質絕緣(无砒)玻璃纖維的一些研究結果。其主要內容包括两部分: 第一部分是硼質无砒玻璃的試驗工作, 包括玻璃成分和配合料料方的拟定, 建立玻璃熔制条件, 玻璃制球以及玻璃性能的測定等; 第二部分是玻璃纖維的拉制試驗, 包括抽絲設備与抽絲試驗兩項。

在討論中, 作者將纖維的細度与玻璃黏度, 压力及抽拉速度作了量的联系, 并建立了表示此联系的經驗方程式。

硼質絕緣玻璃纖維成分 及其制造之研究

著 者 殷之文 薛志麟 王德培
童祐嵩 周玉华

出版者 科 学 出 版 社
北京朝陽門大街 117 号
北京市書刊出版业營業許可証出字第 061 号

印刷者 上 海 信 誠 印 刷 厂

总經售 新 华 書 店

1957年9月第一版 書号: 0689 印張: 2 1/8
1957年9月第一次印刷 开本: 787×1092 1/16
(滬) 0001—1, 146 字数: 37,000

定价: (10) 0.37 元

目 次

一、引言	1
二、實驗部分	1
I. 硼質无砒玻璃	
1. 玻璃成分、配合料方與熔制条件	1
2. 玻璃制球	4
3. 玻璃性能	4
(1) 玻璃熔体的粘度	4
(2) 玻璃的电性	12
(3) 玻璃的其它性能	17
II. 抽絲試驗	
1. 抽絲設備	18
2. 抽絲試驗和数据	23
三、討論	25
四、摘要	29

一、引言

玻璃纖維的制造自 1935 年以后在苏联、美国、德国等国家均相繼研究成功，并在工业上获得了广大的应用。其后捷克、英国、日本等国家也逐步地发展了本国的玻璃纖維工业。

玻璃纖維是以玻璃状态的物質(主要是矽酸鹽类)制成的极細的纖維，纖維的直徑愈小，其强度愈大。当纖維的直徑小于 7—8 微米时，其强度急速增加，并使纖維有了彈性而可与其他纖維物質一样被編織成各种織物。由于玻璃纖維制品是由玻璃纖維編織成的，因而兼备了玻璃与纖維的优越性能。它們具有良好的絕緣性，耐热耐蝕性，耐折耐磨性和高度的抗張强度。当与某些有机塑体层压制成品后，其强度更可与鋼鉄相比拟。因此玻璃纖維制品不論在化工、电工、航空、造船、建筑等工业生产上都已获得了广泛的应用。

根据制造方法的不同玻璃纖維可被分为两类：第一类是用拉制方法所制造的連續玻璃絲。第二类是用噴吹、离心或气体爆裂的方法所制造的不連續的玻璃毛。这两种纖維都可以应用于电絕緣的目的。但是，由于連續纖維的質量較好，且能拉制較細的纖維，这种纖維制品最适用于制造电絕緣材料。

制备电絕緣玻璃纖維所用的玻璃一般采用无硷或低硷的(1—2%)玻璃成分。由于玻璃纖維具有极大的表面，在不同湿度的大气下因表面吸附而引起的玻璃表面性質的变化，將大大地增高玻璃的电导率，損坏了制品的絕緣性能。无硷的或低硷的玻璃不只較其他組成的玻璃具有高得多的体积电阻系数，并且受大气湿度的影响而改变其表面性質的趋向也小。

本文介紹中国科学院冶金陶瓷研究所在 1954—1956 年內所进行的关于試制适用于电絕緣目的的連續礬質絕緣(无硷)玻璃纖維的一些研究結果。

二、实验部分

实验分为两部分：第一部分是礬質无硷玻璃的試驗工作，包括拟定玻璃成分和料方，建立玻璃熔制与制球的条件，以及玻璃性能的測定等。第二部分是玻璃纖維的拉制試驗，包括抽絲設備与抽絲試驗兩項。

I. 礬質无硷玻璃

1. 玻璃成分、配合料方与熔制条件

由于玻璃成分和配合料方与其熔制条件以及制成的玻璃的性能有着十分密切的联

系,因此,在拟定玻璃成分之前,我們先經過了系統變更玻璃成分与配合料方組成的熔制試驗,和测定了这些玻璃的粘度与其他的物理-化学性質;然后選擇編号为 B26 的玻璃成分,进行重点試驗,确定了两个配合料方以及它們的熔制条件。

(1) 編号为 B26 的玻璃成分:

氧化 物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	总 共
百分 含量	51.00	17.00	12.80	4.80	14.40	100.00

(2) 配合料方:(以石英砂为 100 的重量單位)

	石英砂	氫氧化鋁	硼 酸	天 鎂 粉	碳 酸 鈣	苏 州 土	总 共
配合料(1)	100.00	51.38	44.47	27.58	43.75	—	267.18
配合料(2)	100.00	—	73.76	45.73	72.56	141.16	433.21

上述各原料的化学分析成分和它們的物理形态列于表 1。

表1. 原料的化学分析成分(%)及物理形态

料 原 氧化 物	石 英 砂	氫氧化鋁	硼 酸	天 鎂 粉	碳 酸 鈣	苏 州 土
SiO ₂	98.75	0.33	—	0.42	2.26	46.08
Al ₂ O ₃	0.50	64.72	—	0.08	0.14	39.06
B ₂ O ₃	—	—	56.30	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0.42	0.04	0.01	0.03	0.07	0.09
MgO	—	—	—	34.05	0.24	—
CaO	—	—	—	15.63	54.53	0.24
Na ₂ O	—	0.35	—	—	—	0.05
K ₂ O	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	0.03
SO ₄ ⁼⁼	—	0.09	0.05	—	—	—
Cl ⁻	—	—	—	—	—	—
燒失量	0.07	34.60	43.63	49.78	42.75	14.68
总 共	99.74	100.04	99.99	99.99	99.99	100.22
物理形态	0.20—0.12 mm 之間的 顆粒	細粉	細粉	細粉	粉狀重質 碳酸鈣	顆粒度< 0.20mm
备 註		山東鋁厂出品	国外进口	由天然原料 白云石粉碎	上海順昌石 粉厂出品	楊山西江 南矿产品

(3) 配合料的制备和混和:

將称好的石英砂,用为砂量 20% 的水漬湿,然后用 20 号篩篩下天鎂粉和碳酸鈣,最后加硼酸和氫氧化鋁(或苏州土)均匀混合;再用 20 号篩將混和的配合料过篩,并將

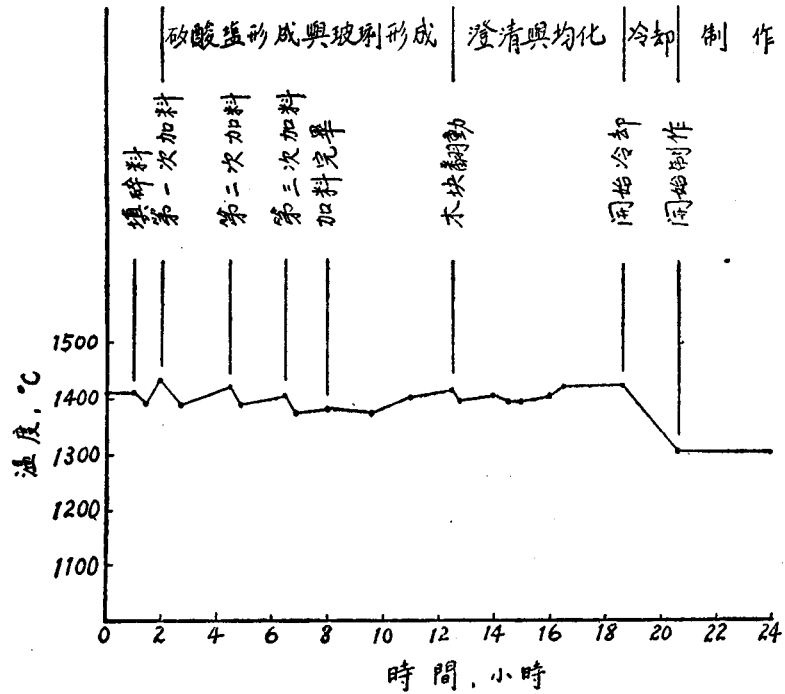


图1. 配合料(1)的熔制曲线.

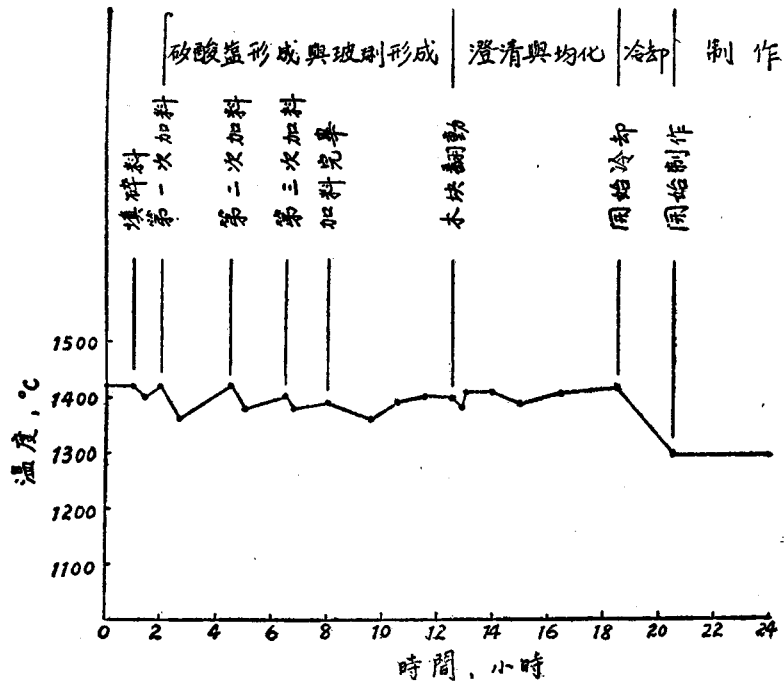


图2. 配合料(2)的熔制曲线.

篩出的配合料在以對角線方向旋轉的正方形混和箱中混和一小时。此時，配合料已混和均勻，然後加入為配合料 30% 的同成分碎玻璃，稍加攪和後即準備熔制。

(4) 熔制條件：

經過在矽碳棒電爐與十公斤容量五坩堝式坩堝爐中的多次熔制試驗的結果，最後確定了配合料(1)與配合料(2)的熔制條件。圖 1、圖 2 示出在十公斤容量五坩堝式坩堝爐中熔制這兩項配合料的最合適的熔制條件曲線。

新坩堝在未加料前，先在 1450°C 的溫度下燒結 24 小時。應該指出，由於 B26 玻璃對坩堝的侵蝕性大，因此需要採用質地致密的高鋁氧坩堝。我們所用的是自制的用注漿法成型的坩堝。在配合料加入以前，在坩堝底上先墊上一層為配合料量 5% 的碎玻璃。俟碎玻璃熔化，開始第一次加料。第一次加料的溫度約在 1420°C 左右。待配合料全部熔化，當由坩堝挑出的試樣中已無砂粒存在而僅有密集的气泡時，進行第二次加料。這樣一直到配合料全部加完為止。俟爐溫升高至 1400°C 左右，維持 2 小時，然後進行木塊翻動。翻動後的玻璃熔體在 $1400^{\circ}\text{—}1420^{\circ}\text{C}$ 的溫度下維持 6 小時（澄清過程），然後降低爐溫到 1300°C 左右，開始進行製作。

2. 玻璃制球

制球所用的玻璃是在 100 公斤容量雙坩堝式油爐中熔制的。所採用的配合料是配合料(1)。熔制條件除加料時間因坩堝容量大而加長外，與圖 1 中所示曲線相同。所制玻璃球的大小為 1.5 公分直徑。

制球過程是完全手工的。由挑料工、壓球工、烘球工、擊脫工四人組成小組，進行流水作業。挑料工用鐵棒在坩堝中挑取適當量的玻璃料，在由壓球工掌握的壓模中壓成球形，然後挑料工將帶有玻璃球的鐵棒交與烘球工。烘球工將玻璃球在空燒坩堝口或火焰（溫度約為 900°C 左右）中烘烤一、二分鐘後立即交與擊脫工。擊脫工用手鉗將鐵棒與玻璃球間的頸口鉗細，然後將棒輕輕敲擊，玻璃球即從鐵棒上脫落下來，落於稻草灰中。玻璃球經過選擇，將含有多量气泡者加以剔除。

在制球的同時，也用手工制作了為測量玻璃粘度，電性等各種不同形狀的試樣。

3. 玻璃性能

(1) 玻璃熔體的粘度

(a) 儀器

本儀器是根據 Stokes 在液體中落球的原理進行測量的。儀器設計和粘度測量主要採用了 Leo shartsis 與 Sam Spinner⁽¹⁾的方法。粘度的測量範圍為 $10\text{—}10^4$ 泊，最高的測量溫度因受電爐限制為 1450°C 。

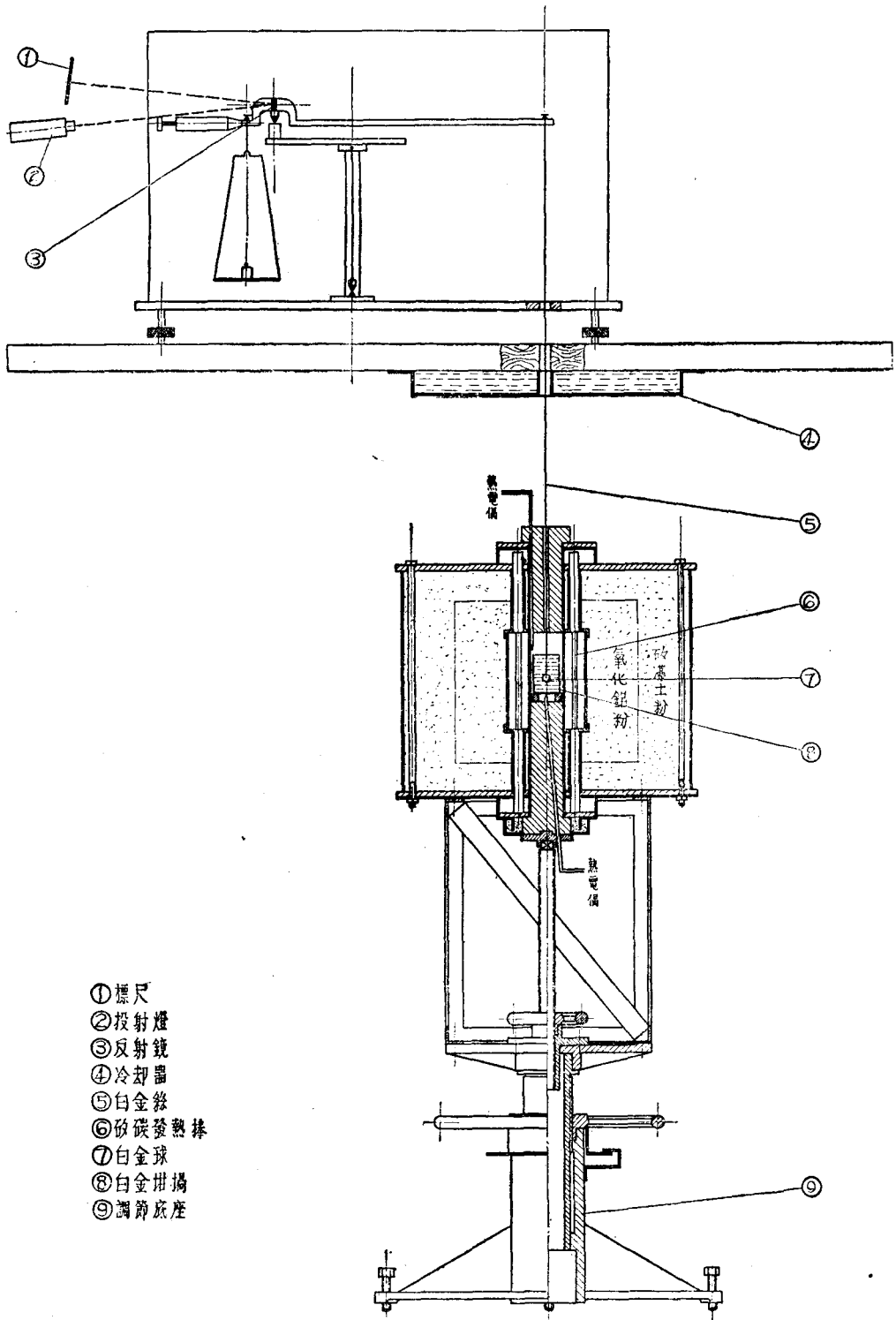


图3. 落球法高温粘度计的构造示意图

图3示出了仪器构造的示意图。其测量机构为一臂比等于10:1的天平,在天平的长臂上悬一银链下接细白金丝[5]。白金丝下端吊着一直径为1.5厘米的白金球[7],浸没在置于电炉中的白金坩埚[8](直径5厘米,高7.5厘米)内的玻璃熔体中。在短臂端的秤盘中放置不同重量的砝码,这样可使白金球在熔体中以不同的速度下落。白金球在熔体中的运动借光学指示系统放大,以便精确地反映白金球在熔体中的下落速度。光学指示系统包括一投射照明灯[2],固定在天平臂的支点上的反射镜[3]与读数标尺[1]。

电炉是一竖式管形炉,在炉内高铝耐火管的周围放有8支矽碳棒[6]作为发热元件。内层热绝缘材料为氧化铝粉或高温绝热砖。外层热绝缘材料则为矽藻土粉。将此电炉安放在可以调节高低的底座[9]上。在放置天平的架子的底下装置紫铜质的回流水冷却器[4]以保护天平避免受到从高温电炉发散出的热的影响。

盛有玻璃熔体的白金坩埚位于耐火管空间的中部部分。用倾斜穿过可动炉底直达坩埚底上的铂-铂铑热电偶测量坩埚也即玻璃熔体的温度。经测定结果,由坩埚底热电偶指示的温度总较坩埚内的平均温度低 6°C ,因此将此差数加于所测出的温度上面。用穿过上部炉塞伸入炉膛的另一铂-铂铑热电偶来控制炉温。炉子的上下炉塞均以高温绝热砖制成,炉底加有砂封。

电源通过一可变变压器以及由温度控制仪所操纵的继电器接至电炉。经试测结果,坩埚内玻璃熔体在各不同地点的温度差别在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内。借温度控制仪与继电器系统的控制,其随时间而变的温度波动在 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 以内。炉温 1450°C 时电炉的功率消耗为3KW。

(b) 仪器的校准

为校准仪器所用的液体,它的粘度用一精确可靠的霍普勒氏粘度计来测定。后者的精确可靠性经纯粹蓖麻油粘度的校对而得到证明:

温度($^{\circ}\text{C}$)	粘 度 (泊)	
	物理化学手册	测定结果
10	24.2	23.9
20	9.86	9.85

这种霍氏粘度计的测定范围为0.005—800泊。

选择合适的校准用液体是个重要问题。它既要在一般实验室所能达到的温度情况下具有我们所需范围的粘度,又要比较稳定,经久不变,使测定的结果能有重复性。经过参考了有关的文献(2,3)以及我们就各种液体试验的结果,选定了以糖浆作为校准用

的液体。經霍氏粘度計的測定結果,所用糖漿在各个溫度的粘度如表 2 与图 4.

表2. 糖漿在各个溫度时的粘度

溫 度 °C	粘 度	
	泊	$\log \eta$
5.1	767.2	2.885
5.7	716.9	2.855
6.3	654.8	2.815
7.0	589.4	2.770
7.8	528.8	2.723
8.3	486.7	2.687
10.0	383.9	2.583
12.0	290.1	2.463
13.4	243.3	2.385
15.1	195.0	2.290
16.5	162.5	2.210
18.1	133.7	2.124
20.1	106.5	2.025
21.9	86.0	1.935
22.9	76.9	1.886

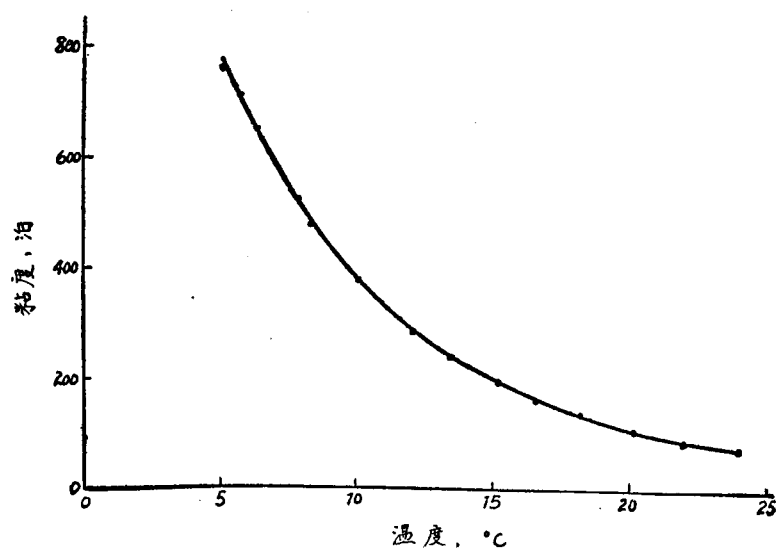


图4. 糖漿的粘度-溫度曲綫

进行校准时,將高溫粘度計的电炉用一恒溫水浴($\pm 0.05^{\circ}\text{C}$)代替. 在其中放置一紫銅盛器,緊貼此盛器的內壁置入該白金坩堝(如图5).

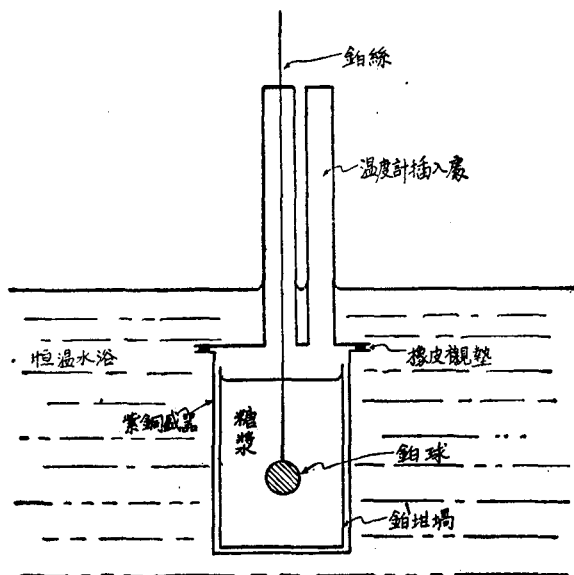


图5. 校准用紫銅盛器及其裝置

白金坩堝內盛校准用的液体即糖漿. 白金球用白金絲悬吊在天平的長臂上, 使其浸入糖漿中. 白金球应在坩堝的中央, 其中心离底約 3.75 厘米. 經实验証明, 此位置稍有不同, 对測定結果无显著影响.

待一定的溫度維持恒定, 即糖漿具有一恒定的已知粘度 η 后, 在天平短臂端的秤盤

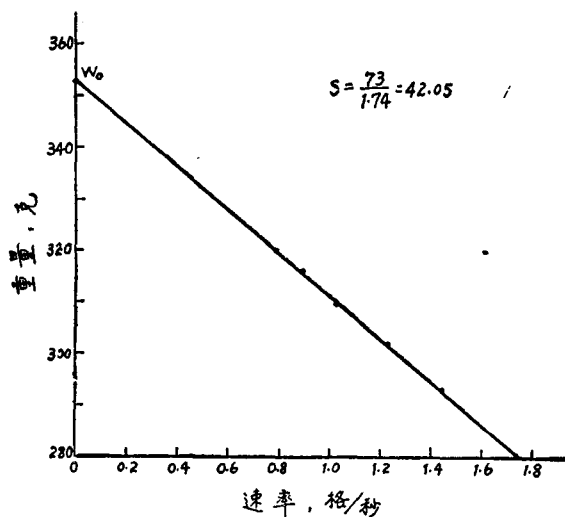


图6. 液体粘度 $\eta = 780$ 泊时, 由 W 与 V 值所得出的直綫

内,放置适当的重量 W 克.开启天平,俟由光系统投入标尺上的黑线的移动即反映着白金球在液体中的下落运动的速度恒定不变后,读取它在标尺的一定刻度范围内移动所需的时间,因此得出在该重量 W 情况下黑线在标尺上的移动速度 V ,以格/秒来表示.然后继续改变 W ,同样地求出 V ,这样可以得出一组 W 与 V 的相应数值.以 W 为纵坐标, V 为横坐标作图,所得的点应该落在一直线上.图6示出当液体粘度 $\eta=780$ 泊时(此时液体温度 $=5.0^{\circ}\text{C}$), W 与 V 的关系曲线,由图中可以看出,它们间的关系是一直线,其斜率 $S=42.05$.

图中直线与纵坐标轴的交点 W_0 ,应是白金球连同没入液体中一段白金丝在液体中的重量,因此利用这个方法同样可以测定玻璃熔体的密度.

继续改变糖浆的温度以改变其粘度,同样可以如上求出相应的斜率.表3列出在不同温度时糖浆的粘度与其相应的斜率.经验证明,以 $\log\eta$ 对 $10+\log S$ 作图为一曲线.因此用最小二乘法得出粘度与斜率的经验关系式如下:

$$\log\eta = 1.0479(10 + \log S) - 9.2839.$$

图7示出此一关系式的图形与实际测定的数值.此一图形即是粘度计的校准线,以后用此仪器测定玻璃熔体或其它液体的粘度时均根据这个关系式或图7上的直线.

表3. 在不同温度情况下糖浆的粘度与其相应斜率

温度 $^{\circ}\text{C}$	粘 度		斜 率		
	泊	$\log\eta$	S	$\log S$	$10+\log S$
5.0	780	2.892	42.05	1.623	11.623
5.8	702	2.846	37.82	1.578	11.578
6.9	600	2.778	32.22	1.508	11.508
8.2	496	2.696	26.33	1.421	11.421
8.7	460	2.663	25.06	1.399	11.399
10.0	383	2.583	21.55	1.333	11.333
12.1	287	2.458	16.06	1.206	11.206
13.4	243	2.386	13.48	1.130	11.130
15.0	200	2.301	11.20	1.049	11.049
17.0	153	2.185	8.85	0.947	10.947
18.9	121	2.083	7.12	0.853	10.853
21.6	90	1.954	5.17	0.714	10.714

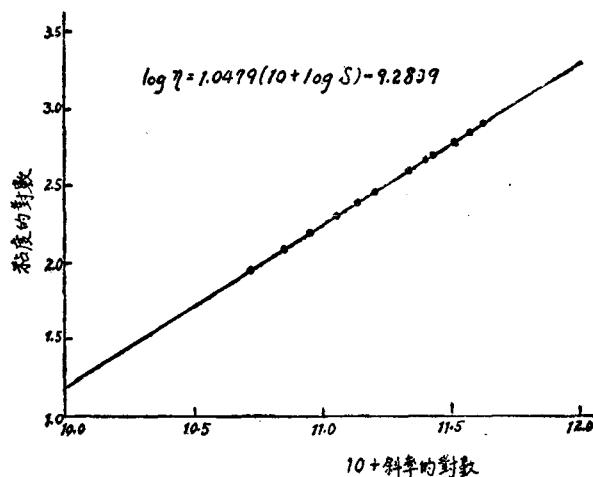


图7. 粘度計的校准曲綫

为了証实校准結果的可靠性以及确定本仪器的精确度起見，进行了純氧化硼熔体的粘度測定，今將其結果示于表4和图8。从此可和 G. S. Parks & M. E. Spaght⁽⁴⁾及 В. Т. Славянский и Е. И. Крестникова⁽⁵⁾ 所得的数据相比較。

表4. 氧化硼熔体的粘度

温度°C 粘度 log η	1100	1000	900	800	700	600
本仪器測定数据	1.67	1.89	2.12	2.41	2.82	3.24
Parks & Spaght	1.63	1.87	2.08	2.41	2.93	3.68
Славянский и Крестникова	1.65	1.88	2.09	2.36	2.73	3.23

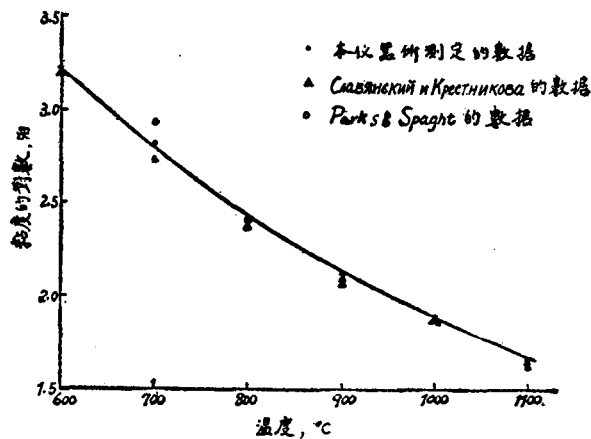


图8. 氧化硼熔体的温度-粘度曲綫

根据以上数据可以看出,用本仪器所测氧化硼熔体粘度的结果与 Parks & Spaght 及 Славянский и крестникова 的数据是非常接近的。因此可以肯定,在所测范围内即 $\log \eta = 1.65 - 3.24$, 它的可能误差在 $0.1 (\log \eta)$ 以内。应该指出, Parks & Spaght 的数据低于 750°C 者并非实验结果而是用外推法所确定者,因此,其在 700 与 600°C 时的粘度数据偏差显得较大。

(c) 玻璃熔体粘度的测定

玻璃粘度的测定是与拟定玻璃成分结合进行的。因此当进行熔制试验选择玻璃成分时,也进行了每个玻璃成分的粘度测定工作。

为测定玻璃的粘度,先在电炉或油炉坩埚内用玻璃浇制出直径约 5 厘米,高约 6.5 厘米的玻璃圆柱作为试样。玻璃坯内不容许有结晶或显著气泡等缺陷。将此玻璃坯盛放在白金坩埚内,而坩埚放置在电炉底的炉塞上。炉塞与坩埚间垫放一薄块与炉塞同直径的耐火瓷板。然后经旋转底座将炉塞送入炉内,关紧电炉。此时应先挂在天平一端的白金丝与球吊起约 5 厘米,俟玻璃坯受热熔化成熔体后,再行放下没入熔体中。我们测量粘度是从最高温度测起,测量时由温度控制仪保持恒温,然后逐步将温度下降用同样方法继续测定各个不同温度时的粘度,一直到玻璃粘度 ($\log \eta$) 到达 4.0 左右为止。表 5 列出由两个配合料方(1)与(2)所熔出的玻璃 B26 在不同温度下的粘度,它们的温度-粘度曲线示于图 9。从表 5 与图 9 可以看出,配合料方不同对玻璃的粘度没有大的影响。

表5. B26 玻璃的粘度

温 度 $^{\circ}\text{C}$	粘 度 $\log \eta$	
	配合料方 (1)	配合料方 (2)
1400°	2.03	2.06
1350°	2.26	2.29
1300°	2.53	2.55
1250°	2.84	2.83
1200°	3.17	3.14
1150°	3.56	3.53

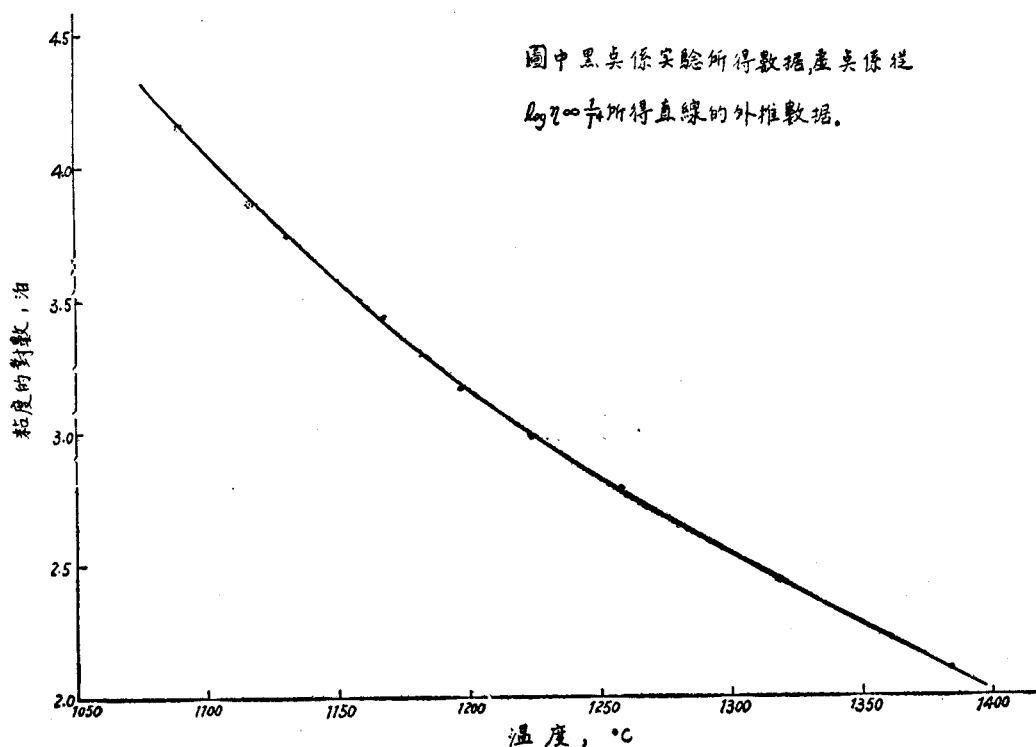


图9. B26 玻璃的溫度-粘度曲線

(2) 玻璃的电性

(a) 电阻系数的测定

(i) 仪器

整个仪器包括三部分: (1)具有电极裝置的加热电炉, (2)測溫裝置, (3)电阻測量裝置。电炉是一普通的鎳鉻絲管形炉。电极用紫銅作成。为了防止在較高溫度下因銅氧化而造成导电不良的情况, 在与試样相接触的电极面上鑲上厚約 0.1 厘米的銀板。电极备有保护环⁽⁶⁾, 这样可以分別測定試样的体积电阻与表面电阻。應該指出, 当需要在一定的湿度下測定試样的表面电阻时, 則試样不放在电炉中, 而放在另备的恒溫恒湿箱中測定。

測定溫度是用安置在試样附近的鎳鉻-鎳鋁热电偶連接电位計来进行的。測量电阻的裝置包括一电流常数为 8.77×10^{-10} 安倍/毫米的精密电流計, 多範圍伏特計 (0—0.045—0.15—0.6—0.3—6.0—30—150—300—600 伏特) 和電池組。電池組为 10 个串联的乙電池, 作为測量电阻的直流电源, 其总电压約为 450 伏特。每 22.5 伏特設一抽头。图 10 图 11 分別示出儀器的裝置示意图和測量綫路图。