

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045341**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.11.16

(51) Int. Cl. **C03C 3/095** (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01)

(21) Номер заявки
202291012

(22) Дата подачи заявки
2019.11.18

(54) **ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННАЯ СТЕКЛОВОЛОКОННАЯ КОМПОЗИЦИЯ С
УЛУЧШЕННЫМ МОДУЛЕМ УПРУГОСТИ**

(31) **62/771,250**

(32) **2018.11.26**

(33) **US**

(43) **2022.08.19**

(86) **PCT/US2019/061923**

(87) **WO 2020/112398 2020.06.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ОУЭНС КОРНИНГ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛ КАПИТАЛ,
ЭлЭлСи (US)**

(72) Изобретатель:

Корвин-Эдсон Мишель Л. (US)

(74) Представитель:

Нагорных И.М. (RU)

(56) **WO-A1-2015009686**

**DATABASE WPI Week 201366 Thomson
Scientific, London, GB; AN 2013-Q44028
XP002797744, & CN 103 086 605 A (CHONGQING
INT COMPOUND MATERIALS CO LTD) 8 May
2013 (2013-05-08) the whole document**

WO-A1-2014062715

WO-A1-2016183133

(57) Обеспечен состав стекла, который содержит SiO₂ в количестве от 50,0 до 65,0 мас.%; Al₂O₃ в количестве от 18,0 до 23,0 мас.%; CaO в количестве от 1 до 8,5 мас.%; MgO в количестве от 9,0 до 14,0 мас.%; Na₂O в количестве от 0,0 до 1,0 мас.%; K₂O в количестве от 0,0 до 1,0 мас.%; Li₂O в количестве от 0,1 до 4,0 мас.%; TiO₂ в количестве от 0,0 до 2,5 мас.%, Y₂O₃ в количестве от 0 до 10,0 мас.%; La₂O₃ в количестве от 0 до 10,0 мас.%; Ce₂O₃ в количестве от 0 до 5,0 мас.% и Sc₂O₃ в количестве от 0 до 5,0 мас.%. Стекловолокна, полученные из состава настоящего изобретения, можно использовать в применениях, которые требуют жесткости и имеют модуль упругости от 88 до 115 ГПа. Такие применения включают тканые материалы для использования при формировании лопастей ветряных турбин и аэрокосмической техники.

B1

045341

045341

B1

Родственные заявки

Согласно настоящей заявке испрашивается приоритет в соответствии с предварительной заявкой на выдачу патента США с серийным №62/771250, поданной 26 ноября 2018 г., под названием "Высококачественная стекловолоконная композиция с улучшенным модулем упругости", полное раскрытие которой включено в настоящий документ ссылкой.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Стекловолокна изготавливают из различных сырьевых материалов, объединенных в конкретных пропорциях с получением желаемой композиции, обычно называемой "стекольная шихта". Эту стекольную шихту можно плавить в плавильном устройстве, и расплавленное стекло вытягивают в нити через фильеры или фильерную пластину (полученные нити также называются непрерывными стекловолокнами). Проклеивающий состав, содержащий смазывающие вещества, связующие средства и пленкообразующие связующие смолы, можно затем наносить на нити. После нанесения клея волокна можно собирать в одну или более прядей и наматывать в упаковку или, альтернативно, волокна можно нарубить во влажном состоянии и собрать. Собранные нарезанные пряди можно затем сушить и отверждать с образованием сухих нарубленных волокон, или их можно упаковывать в их влажном состоянии в виде влажных нарубленных волокон.

Состав стекольной шихты, вместе со стекловолокном, изготовленным из нее, часто выражают в пересчете на оксиды, содержащиеся в ней, что обычно включает SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , Li_2O и подобные. Множество типов стекла можно получать из различных количеств этих оксидов или исключая некоторые оксиды из стекольной шихты. Примеры таких стекол, которые можно получать, включают R-стекло, E-стекло, S-стекло, A-стекло, C-стекло и ECR-стекло. Состав стекла контролирует образование и свойства производимого стекла. Другие характеристики состава стекла включают стоимость сырьевого материала и влияние на окружающую среду.

Например, E-стекло представляет собой алюмоборосиликатное стекло, обычно бесщелочное, и оно обычно используется в электрических применениях. Одним преимуществом E-стекла является то, что его температура ликвидуса обеспечивает рабочие температуры для получения стекловолокон как составляющие около от 1900°F до 2400°F (от 1038°C до 1316°C). Классификация согласно ASTM для нитей из E-стекловолокон, используемых в печатных платах и применениях для авиации и космонавтики, определяет состав как 52-56 мас.% SiO_2 , 16-25 мас.% CaO , 12-16 мас.% Al_2O_3 , 5-10 мас.% B_2O_3 , 0-5 мас.% MgO , 0-2 мас.% Na_2O и K_2O , 0-0,8 мас.% TiO_2 , 0,05-0,4 мас.% Fe_2O_3 и 0-1,0 мас.% фтора.

Не содержащие бор волокна продаются под торговым наименованием ADVANTECH® (Owens Corning, Тоledo, Огайо, США). Не содержащие бор волокна, такие как раскрытые в патенте США №5789329, включенном в настоящий документ ссылкой во всей его полноте, предлагают значительное улучшение рабочих температур относительно содержащего бор E-стекла. Не содержащие бор стекловолокна подпадают под определение согласно ASTM для E-стекловолокон для использования в хозяйственно-бытовой области применения.

R-стекло является семейством стекол, которые состоят главным образом из оксидов кремния, алюминия, магния и кальция с химическим составом, который дает стекловолокна с большей механической прочностью, чем E-стекловолокна. R-стекло имеет состав, который содержит от около 58 до около 60 мас.% SiO_2 , от около 23,5 до около 25,5 мас.% Al_2O_3 , от около 14 до около 17 мас.% CaO плюс MgO и менее чем около 2 мас.% других компонентов. R-стекло содержит больше оксида алюминия и диоксида кремния, чем E-стекло, и требует более высоких температур плавления и обработки при образовании волокон. Обычно температуры плавления и обработки для R-стекла выше, чем для E-стекла. Это повышение температуры обработки требует использования дорогостоящего футерованного платиной плавильного устройства. Кроме того, непосредственная близость температуры ликвидуса к температуре формования у R-стекла требует того, чтобы стекло образовывало волокна при вязкости меньшей, чем у E-стекла, которое обычно образует волокна при около 1000 пуаз или около того. Образование волокон из R-стекла при обычной вязкости 1000 пуаз будет вероятно давать расстеклование стекла, что вызывает прерывание процесса и сниженную продуктивность.

Высококачественные стекловолокна имеют большую прочность и жесткость по сравнению с традиционными волокнами из E-стекла. В частности, для некоторых продуктов жесткость является важной для моделирования и рабочих характеристик. Например, композиты, такие как лопасти ветряных турбин, полученные из стекловолокон с хорошими свойствами жесткости, будут обеспечивать более длинные лопасти ветряных турбин на ветроэлектростанциях, в то же время сохраняя изгиб лопасти в приемлемых пределах.

Кроме того, желательны высококачественные составы стекла, которые имеют предпочтительные механические и физические свойства (например, модуль упругости и предел прочности на растяжение), в то же время сохраняя желаемые способности к формованию (например, температура ликвидуса и температура волокнообразования). Модуль упругости является мерой жесткости волокна, определяющей взаимосвязь между нагрузкой, приложенной к материалу, и деформацией, создаваемой самим материалом. Жесткий материал имеет высокий модуль упругости и изменяет свою форму только незначительно при эластичных нагрузках. Гибкий материал имеет низкий модуль упругости и изменяет свою форму значительно.

Сущность настоящего изобретения

Различные типичные варианты осуществления идей настоящего изобретения направлены на состав стекла, содержащий: SiO_2 в количестве от 50,0 до 65,0 мас.%; Al_2O_3 в количестве от 18,0 до 23,0 мас.%; CaO в количестве от 1 до 5,0 мас.%; MgO в количестве от 9,0 до 14,0 мас.%; Na_2O в количестве от 0,0 до 1,0 мас.%; K_2O в количестве от 0,0 до менее чем 1,0 мас.%; Li_2O в количестве от 1,0 до 4,0 мас.%; TiO_2 в количестве от 0,0 до 2,5 мас.%; Y_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%; La_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%; Ce_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.% и Sc_2O_3 в количестве от 0 до 5,0%. Состав стекла содержит общую концентрацию $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ в количестве от 2,0 до 10,0 мас.%.
 В некоторых типичных вариантах осуществления стекловолокно, образованное из состава стекла, имеет модуль упругости от 88 до 115 ГПа и предел прочности на растяжение согласно ASTM D2343-09 по меньшей мере 4400 МПа.

Состав стекла может также содержать от 0 до около 7,0 мас.% Ta_2O_5 ; от 0 до около 7,0 мас.% Ga_2O_3 ; от 0 до около 2,5 мас.% Nb_2O_5 и от 0 до около 2,0 мас.% V_2O_5 .

В различных типичных вариантах осуществления состав стекла по существу не содержит B_2O_3 .

В различных типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от 6,0 до 10 мас.% Y_2O_3 .

В различных типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от более чем 1,5 до 10 мас.% La_2O_3 .

В различных типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от 1,5 до 3,5 мас.% Li_2O .

В различных типичных вариантах осуществления состав стекла содержит отношение $\text{MgO}/(\text{CaO} + \text{SrO})$ больше 2,1.

В различных типичных вариантах осуществления состав содержит по меньшей мере 4 мас.% Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 и Sc_2O_3 .

Дополнительные типичные аспекты идей настоящего изобретения направлены на стекловолокно, образованное из состава, содержащего: SiO_2 в количестве от 50,0 до 65,0 мас.%; Al_2O_3 в количестве от 18,0 до 23,0 мас.%; CaO в количестве от 1 до 8,5 мас.%; MgO в количестве от 9,0 до 14,0 мас.%; Na_2O в количестве от 0,0 до 1,0 мас.%; K_2O в количестве от 0,0 до менее чем 1,0 мас.%; Li_2O в количестве от 0,0 до 4,0 мас.%; TiO_2 в количестве от 0,0 до 2,5 мас.%; Y_2O_3 в количестве от 6,0 до 10,0 мас.%; La_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%; Ce_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.% и Sc_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.%.
 Стекловолокно имеет модуль упругости от 88 до 115 ГПа.

В различных типичных вариантах осуществления состав содержит от 0,5 до 3,5 мас.% Li_2O .

В различных типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от более чем 1,5 до 10 мас.% La_2O_3 .

В различных типичных вариантах осуществления состав стекла содержит отношение $\text{MgO}/(\text{CaO} + \text{SrO})$ больше 2,1.

В различных типичных вариантах осуществления состав содержит по меньшей мере 4 мас.% Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 и Sc_2O_3 .

Дополнительные типичные варианты осуществления направлены на стекловолокно, которое имеет модуль упругости от 89 до 100 ГПа.

Еще одни типичные аспекты идей настоящего изобретения направлены на способ формирования непрерывного стекловолокна, предусматривающий обеспечение расплавленного состава стекла и протягивание расплавленного состава через отверстие с получением непрерывного стекловолокна.

Еще одни типичные аспекты идей настоящего изобретения направлены на армированный композитный продукт, содержащий полимерную матрицу и множество стекловолокон, образованных из состава стекла, содержащего SiO_2 в количестве от 50,0 до 65,0 мас.%; Al_2O_3 в количестве от 18,0 до 23,0 мас.%; CaO в количестве от 1 до 5,0 мас.%; MgO в количестве от 9,0 до 14,0 мас.%; Na_2O в количестве от 0,0 до 1,0 мас.%; K_2O в количестве от 0,0 до менее чем 1,0 мас.%; Li_2O в количестве от 1,0 до 4,0 мас.%; TiO_2 в количестве от 0,0 до 2,5 мас.%; Y_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%; La_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%; Ce_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.% и Sc_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.%. Состав стекла содержит общую концентрацию $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ в количестве от 2,0 до 10,0 мас.%.
 Стекловолокна имеют модуль упругости от 88 до 115 ГПа и предел прочности на растяжение согласно ASTM D2343-09 по меньшей мере 4400 МПа.

В некоторых типичных вариантах осуществления армированный композитный продукт находится в виде лопасти ветряной турбины.

Вышеуказанное и другие объекты, признаки и преимущества настоящего изобретения будут раскрыты более полно ниже в настоящем документе при рассмотрении подробного описания, которое следует далее.

Подробное описание настоящего изобретения

Если не указано иное, все технические и научные выражения, используемые в настоящем документе, имеют такое же значение, как обычно понимается специалистом в области техники, к которой относятся эти типичные варианты осуществления. Терминология, используемая в описании настоящего документа, предназначена только для описания типичных вариантов осуществления и не предназначена для ограничения типичных вариантов осуществления. Следовательно, основные идеи изобретения не

ограничиваются конкретными вариантами осуществления, показанными в настоящем документе. Хотя другие способы и материалы, подобные или эквивалентные описанным в настоящем документе, можно использовать на практике или при тестировании настоящего изобретения, предпочтительные способы и материалы описаны в настоящем документе.

При использовании в описании и приложенной формуле изобретения формы единственного числа предназначены для включения также форм множественного числа, если контекст явно не указывает иное.

Если не указано иное, все численные значения, выражающие количества ингредиентов, химические и молекулярные свойства, условия реакции и т.д., используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать как модифицированные во всех случаях термином "около". Следовательно, если не указано иное, численные параметры, указанные в описании и приложенной формуле изобретения, являются приближениями, которые могут изменяться в зависимости от желаемых свойств, которые стремятся получить при помощи типичных вариантов осуществления настоящего изобретения. Как минимум, каждый численный параметр должен рассматриваться в свете ряда значащих цифр и обычных подходов к округлению.

Несмотря на то, что численные диапазоны и параметры, описывающие широкий смысл типичных вариантов осуществления, являются приближениями, численные значения, указанные в конкретных примерах, описаны настолько возможно точно. Любое численное значение, однако, по определению содержит некоторые погрешности, заведомо получаемые из стандартного отклонения, обеспечиваемого их соответствующими тестовыми измерениями. Каждый численный диапазон, указанный в данном описании и формуле изобретения, будет включать каждый более узкий численный диапазон, который попадает в такой более широкий численный диапазон, так как если бы такие более узкие численные диапазоны все были явно описаны в настоящем документе. Кроме того, любое численное значение, указанное в примерах, можно использовать для определения или верхней, или нижней конечной точки более широкого композиционного диапазона, раскрытого в настоящем документе.

Настоящее раскрытие относится к высококачественному составу стекла с улучшенным модулем упругости. Такие составы стекла особенно интересны в области продуктов ветряной энергетики, таких как ветряные турбины, которые требуют более длинных лопастей для генерирования большего количества энергии. Более длинные лопасти требуют материалов с более высоким модулем упругости, чтобы выдерживать силы, приложенные к ним, без разрушения. Составы стекла настоящего изобретения содержат литий и необязательно оксиды редкоземельных элементов. Кроме того, составы стекла настоящего изобретения содержат более высокие уровни магния и оксида алюминия, чем другие составы стекла в этой области.

Составы стекла, раскрытые в настоящем изобретении, подходят для плавления в традиционных коммерчески доступных стеклоплавильных печах с огнеупорной футеровкой, которые широко используются при изготовлении армирующих стекловолокон.

Состав стекла может находиться в расплавленном виде, получаемом путем плавления компонентов состава стекла в плавильном устройстве. Состав стекла характеризуется низкой температурой волокнообразования, которая определена как температура, которая соответствует вязкости расплава около 1000 пуаз, что определено согласно ASTM C965-96(2007). Снижение температуры волокнообразования может снижать стоимость стекловолокон, поскольку это обеспечивает более длительный срок службы фильеры и сниженное энергопотребление, необходимое для плавления компонентов состава стекла. Таким образом, выбрасываемая энергия обычно меньше, чем энергия, необходимая для плавления многих коммерчески доступных составов стекла.

Такие более низкие требования к энергопотреблению могут также снижать общую стоимость изготовления, связанную с составом стекла.

Например, при более низкой температуре волокнообразования фильера может работать при температуре охлаждающего устройства и, таким образом, не "провисает" так быстро, как это обычно наблюдается. "Провисание" - явление, которое возникает, когда фильера, которая поддерживается при повышенной температуре в течение длительных периодов времени, теряет свою определенную стабильность. Таким образом, путем снижения температуры волокнообразования скорость провисания фильеры может быть снижена, и срок службы фильеры может быть максимизирован.

В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла имеет температуру волокнообразования менее 2650°F, включая температуры волокнообразования не более 2600°F, не более 2550°F, не более 2510°F, не более 2470°F, не более 2420°F, не более 2410°F, не более 2405°F, не более 2400°F, не более 2390°F и не более 2385°F. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла имеет температуру волокнообразования не более 2600°F, такую как не более 2500°F и не более 2200°F. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла имеет температуру волокнообразования по меньшей мере 2000°F, включая по меньшей мере 2050°F, по меньшей мере 2075°F, по меньшей мере 2100°F и по меньшей мере 2150°F.

Другим волокнообразующим свойством состава стекла является температура ликвидуса. Температура ликвидуса определена как наивысшая температура, при которой существует равновесие между жидким стеклом и его первичной кристаллической фазой. В некоторых случаях температура ликвидуса

может быть измерена путем воздействия на состав стекла градиента температур в корыте из платинового сплава в течение 16 ч (ASTM C829-81(2005)). При всех температурах выше температуры ликвидуса стекло является полностью расплавленным, т.е. оно не содержит кристаллы. При температурах ниже температуры ликвидуса могут образовываться кристаллы.

В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла имеет температуру ликвидуса ниже 2600°F, включая температуру ликвидуса не более 2500°F, не более 2450°F, не более 2405°F, не более 2350°F, не более 2300°F, не более 2250°F, не более 2225°F, не более 2200°F, не более 2175°F и не более 2150°F. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла имеет температуру ликвидуса от 2050°F до 2550°F, включая от 2130°F до 2490°F, от 2190°F до 2405°F и от 2250°F до 2450°F.

Третьим волокнообразующим свойством является " ΔT ", которая определена как разница между температурой волокнообразования и температурой ликвидуса. Если ΔT слишком маленькая, расплавленное стекло может кристаллизоваться в устройстве волокнообразования и вызывать нарушение процесса изготовления. Желательно, чтобы ΔT была настолько большой, насколько это возможно для заданной вязкости образования, поскольку она предлагает большую степень гибкости при волокнообразовании и помогает избегать расстеклования как в системе распределения стекла, так и в устройстве волокнообразования. Большая ΔT дополнительно снижает стоимость производства стекловолокон путем обеспечения большего срока службы фильеры и менее чувствительного процесса формования.

В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла имеет ΔT по меньшей мере -60°F, включая по меньшей мере -20°F, включая по меньшей мере 40°F, включая по меньшей мере 80°F, включая по меньшей мере 100°F, по меньшей мере 110°F, по меньшей мере 120°F, по меньшей мере 135°F, по меньшей мере 150°F и по меньшей мере 170°F. В различных типичных вариантах осуществления состав стекла имеет ΔT от 100°F до 250°F, включая от 120°F до 200°F и от 150°F до 215°F.

Состав стекла может содержать от около 50,0 до около 65,0 мас.% SiO₂, от около 18,0 до около 23,0 мас.% Al₂O₃, от около 9,0 до около 14,0 мас.% MgO, от около 1,0 до около 5,0 мас.% CaO, от около 0,0 до около 1,0 мас.% Na₂O, от 0 до около менее чем 1,0 мас.% K₂O, от 0 до около 2,5 мас.% TiO₂, от 0 до около 0,8 мас.% Fe₂O₃ и от около 0,0 до около 4,0 мас.% Li₂O. Состав стекла может также содержать от 0 до около 10,0 мас.% Y₂O₃, от 0 до около 10,0 мас.% La₂O₃, от 0 до около 5,0 мас.% Ce₂O₃ и от 0 до около 5,0 мас.% Sc₂O₃. Состав стекла может также содержать от 0 до около 7,0 мас.% Ta₂O₅, от 0 до около 7,0 мас.% Ga₂O₃, от 0 до около 2,5 мас.% Nb₂O₅ и от 0 до около 2,0 мас.% V₂O₅.

В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла может содержать от около 52,0 до около 60,0 мас.% SiO₂, от около 18,4 до около 21,5 мас.% Al₂O₃, от около 9,3 до около 12,0 мас.% MgO, от около 1,5 до около 8,0 мас.% CaO, от около 0,01 до около 0,5 мас.% Na₂O, от около 0,01 до около 0,5 мас.% K₂O, от около 0,01 до около 2,0 мас.% TiO₂, от около 0,01 до около 0,6 мас.% Fe₂O₃ и от около 0,1 до около 3,5 мас.% Li₂O. Состав стекла может также содержать от около 1,0 до около 7,0 мас.% Y₂O₃, от около 1,0 до около 7,0 мас.% La₂O₃, от около 0,01 до около 4,0 мас.% Ce₂O₃ и от около 0,01 до около 4,0 мас.% Sc₂O₃. Состав стекла может также содержать от около 0,01 до около 5,5 мас.% Ta₂O₅, от около 0,1 до около 5,5 мас.% Ga₂O₃ и от около 0,01 до около 2,0 мас.% Nb₂O₅.

Состав стекла содержит по меньшей мере 50 мас.% и не более 75 мас.% SiO₂. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит по меньшей мере 52 мас.% SiO₂, включая по меньшей мере 55 мас.%, по меньшей мере 57 мас.%, по меньшей мере 58,5 мас.% и по меньшей мере 59 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит не более 70 мас.% SiO₂, включая не более 68 мас.%, не более 65,5 мас.%, не более 64,5 мас.%, не более 62,5 мас.% и не более 60,5 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 50 мас.% до около 65 мас.% или от около 52 мас.% до около 60 мас.% SiO₂.

Для достижения как желаемых механических, так и волокнообразующих свойств одним важным аспектом состава стекла является наличие концентрации Al₂O₃ по меньшей мере 15,0 мас.% и не более 25 мас.%. Включение более 25 мас.% Al₂O₃ вызывает повышение температуры ликвидуса стекла до уровня выше температуры волокнообразования, что дает отрицательную ΔT . Включение менее 15 мас.% Al₂O₃ дает стекловолокно с нежелательно низким модулем. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит по меньшей мере 18,0 мас.% Al₂O₃, включая по меньшей мере 18,4 мас.%, по меньшей мере 19,0 мас.%, по меньшей мере 19,5 мас.% и по меньшей мере 20,0 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 18,4 до около 23 мас.% Al₂O₃, включая от около 18,8 до около 21,5 мас.% Al₂O₃.

Состав стекла также предпочтительно содержит по меньшей мере 8,0 мас.% и не более 15 мас.% MgO. Включение более чем 15 мас.% MgO будет вызывать повышение температуры ликвидуса, что также повышает тенденцию к кристаллизации стекла. Включение менее 8,0 мас.% дает стекловолокно с нежелательно низким модулем, если замещено при помощи CaO, и нежелательное повышение вязкости, если замещено при помощи SiO₂. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит по меньшей мере 9,0 мас.% MgO, включая по меньшей мере 9,2 мас.%, по меньшей мере 9,3 мас.%, по меньшей мере 9,8 мас.%, по меньшей мере 10 мас.%, по меньшей мере 10,5 мас.%, по меньшей мере 11,0 мас.%, по меньшей мере 11,5 мас.%, по меньшей мере 12,0 мас.% и по меньшей мере 13 мас.% MgO.

В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит концентрацию MgO от около 9,0 до около 14 мас.% или от около 9,3 до около 12 мас.%.

Состав стекла может необязательно содержать CaO в концентрации до около 10,0 мас.%. Включение более чем 10 мас.% CaO дает стекло с низким модулем упругости. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от 0 до 9 мас.% CaO, включая от 0,5 до 8,8 мас.%, от 1,0 до 8,5 мас.%, от 1,5 до 8,0 мас.% и от 2,0 до 7,5 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от 1,0 до 5,0 мас.% CaO, или от 1,2 до 4,7 мас.% CaO, или от 1,3 до 4,55 мас.% CaO.

В некоторых типичных вариантах осуществления общая концентрация MgO и CaO составляет по меньшей мере 10 мас.% и не более 22 мас.%, включая от 12,5 мас.% до 20 мас.% и от 14 мас.% до 18,5 мас.%.

Состав стекла может содержать до около 3,0 мас.% TiO₂. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0 мас.% до около 2,5 мас.% TiO₂, включая от около 0,01 мас.% до около 2,0 мас.% и от около 0,1 до около 0,75 мас.%.

Состав стекла может содержать до около 1,0 мас.% Fe₂O₃. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от 0 мас.% до около 0,8 мас.% Fe₂O₃, включая от около 0,01 мас.% до около 0,6 мас.% и от около 0,1 до около 0,35 мас.%.

Состав стекла может содержать до около 5,0 мас.% Li₂O. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0,0 мас.% до около 4,0 мас.% Li₂O, включая от около 0,1 мас.% до около 3,5 мас.% и от около 0,5 до около 3,0 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 1,0 до около 4,0 мас.% Li₂O или от около 1,5 до около 3,8 мас.% Li₂O.

В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит менее 2,0 мас.% оксидов щелочных металлов Na₂O и K₂O, включая от 0 до 1,5 мас.%, от 0,05 до 0,75 мас.% и от 0,1 до 0,25 мас.%. Состав стекла может содержать как Na₂O, так и K₂O в количестве более 0,01 мас.% каждого оксида. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0 до около 1 мас.% Na₂O, включая от около 0,01 до около 0,5 мас.%, от около 0,03 до около 0,3 мас.% и от 0,04 до около 0,15 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0 до около 1 мас.% K₂O, включая от около 0,01 до около 0,5 мас.%, от около 0,03 до около 0,3 мас.% и от 0,04 до около 0,15 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит менее 1,0 мас.% K₂O, например, менее 0,75 мас.% или менее 0,50 мас.%.

Состав стекла может содержать до около 1,5 мас.% ZrO₂. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0,01 мас.% до около 1,0 мас.% ZrO₂, включая от около 0,05 мас.% до около 0,8 мас.% и от около 0,1 до около 0,5 мас.%.

В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит до 15,0 мас.% оксидов редкоземельных элементов Y₂O₃, La₂O₃, Ce₂O₃ и Sc₂O₃ ("R₂O₃"), включая от 0 до 12,0 мас.% или от 1,0 до 10,0 мас.%. Состав стекла может содержать любой из оксидов R₂O₃ в количестве более 0,01 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0 до около 10 мас.% Y₂O₃, включая от около 1,0 до около 9,9 мас.%, от около 3,0 до около 9,5 мас.% и от 6,0 до около 9,0 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0 до около 10 мас.% La₂O₃, включая от около 0,01 до около 7,5 мас.%, от около 0,05 до около 4,0 мас.% и от 0,1 до около 3,0 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0 до около 5,0 мас.% Ce₂O₃, включая от около 0,01 до около 4,0 мас.%, от около 0,05 до около 2,0 мас.% и от 0,1 до около 1,5 мас.%. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0 до около 5 мас.% Sc₂O₃, включая от около 0,01 до около 4,0 мас.%, от около 0,05 до около 3,2 мас.% и от 0,1 до около 3,0 мас.%.

В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит общую концентрацию CeO₂+Sc₂O₃, которая составляет по меньшей мере 1,0 мас.%, включая по меньшей мере 1,5 мас.%, по меньшей мере 1,75 мас.%, по меньшей мере 2,0 мас.%, по меньшей мере 2,1 мас.%, по меньшей мере 2,2 мас.% и по меньшей мере 2,5 мас.%.

Состав стекла может содержать до около 7,0 мас.% Ta₂O₅. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0,01 мас.% до около 5,5 мас.% Ta₂O₅, включая от около 0,05 мас.% до около 3,5 мас.% и от около 0,1 до около 3,0 мас.%.

Состав стекла может содержать до около 7,0 мас.% Ga₂O₃. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0,01 мас.% до около 5,5 мас.% Ga₂O₃, включая от около 0,05 мас.% до около 5,0 мас.% и от около 0,1 до около 4,5 мас.%.

Состав стекла может содержать до около 2,5 мас.% Nb₂O₅. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0,01 мас.% до около 2,0 мас.% Nb₂O₅, включая от около 0,05 мас.% до около 1,5 мас.% и от около 0,1 до около 0,7 мас.%.

Состав стекла может содержать до около 2,0 мас.% V₂O₅. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от около 0,01 мас.% до около 1,5 мас.% V₂O₅, включая от около 0,05 мас.% до около 1,2 мас.% и от около 0,1 до около 1,0 мас.%.

Составы стекла могут содержать до около 1,0 мас.% Sm₂O₃ и/или Gd₂O₃. Однако различные типичные варианты осуществления ограничивают общую концентрацию Sm₂O₃ и Gd₂O₃ до менее чем

0,5 мас.%, включая менее 0,1 мас.% и менее 0,05 мас.%.

Состав стекла может содержать до около 5,0 мас.% ZnO. В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит от 0 мас.% до около 2,5 мас.% ZnO, включая от около 0,01 мас.% до около 2,0 мас.% и от около 0,1 до около 1,0 мас.%.

Составы стекла настоящего изобретения могут не содержать или по существу не содержать B_2O_3 и фтор, хотя любой из них может быть добавлен в небольших количествах для регулирования волоконобразующих свойств и окончательных свойств стекла и не будет отрицательно влиять на свойства, если поддерживается на уровне ниже нескольких процентов. При использовании в настоящем документе по существу не содержит B_2O_3 и фтор означает, что сумма количеств присутствующих B_2O_3 и фтора составляет менее 1,0 мас.% состава. Сумма количеств присутствующих B_2O_3 и фтора может быть менее чем около 0,5 мас.% состава, включая менее чем около 0,2 мас.%, менее чем около 0,1 мас.% и менее чем около 0,05 мас.%.

Составы стекла могут также содержать примеси и/или следовые материалы без отрицательного влияния на стекла или волокна. Эти примеси могут входить в стекло в виде примесей сырьевых материалов или могут быть продуктами, полученными при химической реакции расплавленного стекла с компонентами печи. Неограничивающие примеры следовых материалов включают стронций, барий и их комбинации. Следовые материалы могут присутствовать в их оксидных формах и могут также включать фтор и/или хлор. В некоторых типичных вариантах осуществления составы стекла настоящего изобретения содержат не более чем 1,0 мас.%, включая менее 0,5 мас.%, менее 0,2 мас.% и менее 0,1 мас.%, каждого из BaO, SrO, P_2O_5 и SO_3 . В частности, состав стекла может содержать менее чем около 5,0 мас.% суммарно BaO, SrO, P_2O_5 и/или SO_3 , причем каждый из BaO, SrO, P_2O_5 и SO_3 , если вообще присутствует, находится в количестве менее 1,0 мас.%.

В некоторых типичных вариантах осуществления состав стекла содержит отношение $MgO/(CaO+SrO)$, которое составляет по меньшей мере 1,5, включая по меньшей мере 1,7, по меньшей мере 2,0, по меньшей мере 2,1, по меньшей мере 2,2 и по меньшей мере 2,3.

При использовании в настоящем документе термины "массовый процент", "% по массе", "мас.%" и "процент по массе" можно использовать взаимозаменяемо, и они понимаются как означающие массовый процент (или процент по массе) в пересчете на общий состав.

Как указано выше, составы стекла настоящего изобретения неожиданно показывают оптимизированный модуль упругости, в то же время сохраняя желаемые свойства для формования.

Предел прочности на растяжение волокна также называется в настоящем документе просто "прочностью". В некоторых типичных вариантах осуществления предел прочности на растяжение измеряют для свежевывработанных волокон (т.е. не проклеенных и нетронутых полученных в лабораторных условиях волокон), используя устройство для тестирования прочности на растяжение Instron согласно ASTM D2343-09. Типичные стекловолокна, полученные из описанного выше состава стекла настоящего изобретения, могут иметь предел прочности на растяжение волокна по меньшей мере 4000 МПа, включая по меньшей мере 4250 МПа, по меньшей мере 4400 МПа, по меньшей мере 4500 МПа, по меньшей мере 4800 МПа, по меньшей мере 4900 МПа, по меньшей мере 4950 МПа, по меньшей мере 5000 МПа, по меньшей мере 5100 МПа, по меньшей мере 5150 МПа и по меньшей мере 5200 МПа. В некоторых типичных вариантах осуществления стекловолокна, полученные из описанного выше состава, имеют предел прочности на растяжение волокна от около 4200 до около 5500 МПа, включая от около 4300 МПа до около 5350 МПа, от около 4600 до около 5315 МПа. Предпочтительно комбинация композиционных параметров, раскрытых в настоящем документе, делает возможным получение стекловолокон, имеющих пределы прочности на растяжение по меньшей мере 4800 МПа, включая по меньшей мере 4900 МПа и по меньшей мере 5000, что еще не достигалось в уровне техники с составом стекла, имеющим желаемые волоконобразующие свойства.

Модуль упругости стекловолокна можно определять, беря средние измерения от пяти отдельных стекловолокон, измеренные согласно процедуре акустического измерения, изложенной в отчете "Glass Fiber Drawing and Measuring Facilities at the U.S. Naval Ordnance Laboratory", Report Number NOLTR 65-87, June 23, 1965.

Типичные стекловолокна, полученные из состава стекла настоящего изобретения, могут иметь модуль упругости по меньшей мере около 88 ГПа, включая по меньшей мере около 89,5 ГПа, по меньшей мере около 90,5 ГПа, по меньшей мере около 91 ГПа, по меньшей мере около 93 ГПа, по меньшей мере около 95 ГПа или по меньшей мере около 96 ГПа. В некоторых типичных вариантах осуществления типичные стекловолокна, полученные из состава стекла настоящего изобретения, имеют модуль упругости от около 88 ГПа до около 115 ГПа, включая от около 89 ГПа до около 100 ГПа и от около 93,1 ГПа до около 98 ГПа.

Модуль упругости можно затем использовать для определения удельного модуля. Желательно иметь удельный модуль насколько возможно высоким, чтобы обеспечивать легкий композитный материал, который добавляет жесткость готовому изделию. Удельный модуль важен в применениях, где жесткость продукта является важным параметром, таких как в ветровой энергии и применениях для авиации и космонавтики. При использовании в настоящем документе удельный модуль рассчитывают согласно

следующему уравнению:

Удельный модуль (МДж/кг) = Модуль (ГПа)/Плотность(кг/кубический метр).

Типичные стекловолокна, полученные из состава стекла настоящего изобретения, имеют удельный модуль от около 33,0 МДж/кг до около 40,0 МДж/кг, включая от около 34,1 МДж/кг до около 37 МДж/кг и от около 34,5 МДж/кг до около 36,5 МДж/кг.

Плотность может быть измерена любым методом, известным и обычно признаваемым в данной области, таким как метод Архимеда (ASTM C693-93(2008)) на неотожженной массе стекла. Стекловолокна имеют плотность от около 2,0 до около 3,0 г/см³. В других типичных вариантах осуществления стекловолокна имеют плотность от около 2,3 до около 2,8 г/см³, включая от около 2,4 до около 2,78 г/см³ и от около 2,50 до около 2,75 г/см³.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления обеспечивается способ получения стекловолокон из состава стекла, описанного выше. Стекловолокна могут быть получены любыми средствами, известными и традиционно используемыми в данной области. В некоторых типичных вариантах осуществления стекловолокна формируют путем получения сырьевых ингредиентов и смешивания ингредиентов в соответствующих количествах с получением желаемых массовых процентов в готовом составе. Способ может также предусматривать обеспечение состава стекла настоящего изобретения в расплавленном виде и протягивание расплавленного состава через отверстия в фильере с получением стекловолокна.

Компоненты состава стекла можно получать из подходящих ингредиентов или сырьевых материалов, включая, помимо прочего, песок или пиррофиллит для SiO₂, известняк, жженую известь, волластонит или доломит для CaO, каолин, оксид алюминия или пиррофиллит для Al₂O₃, доломит, негашеную известь, брусит, энстатит, тальк, жженный магнезит или магнезит для MgO и карбонат натрия, альбит или сульфат натрия для Na₂O. В некоторых типичных вариантах осуществления стеклянный бой можно использовать для обеспечения одного или более необходимых оксидов.

Смешанная шихта может быть затем расплавлена в печи или плавильном устройстве и полученное расплавленное стекло проходит вдоль форкамеры и протягивается через отверстия фильеры, расположенной на дне форкамеры с получением отдельных стеклянных нитей. В некоторых типичных вариантах осуществления печь или плавильное устройство представляет собой традиционное огнеупорное плавильное устройство. Путем использования огнеупорного резервуара, полученного из огнеупорных блоков, стоимость изготовления, связанная с получением стекловолокон, полученных из состава настоящего изобретения, может быть снижена. В некоторых типичных вариантах осуществления фильера представляет собой фильеру на основе платинового сплава. Пряди из стекловолокон можно затем формовать, собирая вместе отдельные нити. Пряди из волокон можно наматывать и дополнительно обрабатывать обычным образом, подходящим для предполагаемого применения.

Рабочие температуры стекла в плавильном устройстве, форкамеры и фильеры можно выбирать так, чтобы соответствующим образом регулировать вязкость стекла, и чтобы их можно было поддерживать при помощи подходящих способов, таких как устройства контроля. Температуру на переднем конце плавильного устройства можно автоматически контролировать, чтобы снижать или исключать расстекловывание. Расплавленное стекло можно затем протягивать (вытягивать) через дыры или отверстия в нижней или концевой пластине фильеры с получением стекловолокон. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления потоки расплавленного стекла, текущие через отверстия фильеры, уменьшаются до нитей путем наматывания пряди, образованной из множества отдельных нитей на формующую трубку, установленную на вращающейся гильзе намоточной машины, или рубят при настраиваемой скорости. Стекловолокна настоящего изобретения получают любым из способов, описанных в настоящем документе, или любым известным способом для формирования стекловолокон.

Волокна можно дополнительно обрабатывать обычным образом, подходящим для предполагаемого применения. Например, в некоторых типичных вариантах осуществления стекловолокна проклеивают проклеивающим составом, известным специалистам в данной области. Проклеивающий состав никоим образом не ограничен и может быть любым проклеивающим составом, подходящим для нанесения на стекловолокна. Проклеенные волокна можно использовать для армирования субстратов, таких как разнобразные пластики, если конечный пользователь продукта требует высокой прочности и жесткости и малого веса. Такие применения включают, помимо прочего, тканые материалы для использования при формировании лопастей ветряных турбин; внутренней структуры, такой как армирующий бетон, мосты и пр.; и аэрокосмическая техника.

При этом некоторые типичные варианты осуществления настоящего изобретения включают композитный материал, содержащий стекловолокна настоящего изобретения, как описано выше, в комбинации с отверждающимся материалом матрицы. Он может также называться в настоящем документе армированным композитным продуктом. Материал матрицы может быть любой подходящей термопластичной или терморезактивной смолой, известной специалистам в данной области, такой как, помимо прочего, термопластики, такие как сложные полиэфирсы, полипропилен, полиамид, полиэтилентерефталат и полибутилен, и терморезактивные смолы, такие как эпоксидные смолы, ненасыщенные сложные полиэфирсы, фенольные смолы, сложные виниловые эфиры и эластомеры. Эти смолы можно использовать по отдель-

ности или в комбинации. Армированный композитный продукт можно использовать для лопастей ветряных турбин, арматурного стержня, трубы, обмотки из волокна, наполнителя шумоглушителя, звукопоглощения и подобного.

Согласно дополнительным типичным вариантам осуществления настоящее изобретение обеспечивает способ получения композитного продукта, как описано выше. Способ может предусматривать объединение по меньшей мере одного полимерного материала матрицы с множеством стекловолокон. Как полимерный материал матрицы, так и стекловолокна могут быть такими, как описано выше.

Примеры

Типичные составы стекла согласно настоящему изобретению получали путем смешивания компонентов шихты в пропорциональных количествах для получения готового состава стекла с массовыми процентами оксидов, указанными в табл. 1-9 ниже.

Сырьевые материалы плавил в платиновом тигле в электропечи при температуре 1650°C в течение 3 ч.

Температуру волокнообразования измеряли при помощи метода с вращающимся цилиндром, как описано в ASTM C965-96(2007), под названием "Стандартная практика для измерения вязкости стекла выше температуры размягчения", содержание которого включено ссылкой в настоящий документ. Температуру ликвидуса измеряли путем воздействия на стекло градиента температур в корыте из платинового сплава в течение 16 ч, как определено в ASTM C829-81(2005), под названием "Стандартные практики для измерения температуры ликвидуса стекла", содержание которого включено ссылкой в настоящий документ. Плотность измеряли согласно методу Архимеда, как подробно описано в ASTM C693-93(2008), под названием "Стандартный метод тестирования плотности стекла посредством плавучести", содержание которого включено ссылкой в настоящий документ.

Удельный модуль рассчитывали путем деления измеренного модуля в единицах ГПа на плотность в единицах кг/м³.

Прочность измеряли на свежесырьевом волокне, используя устройство тестирования прочности на растяжение Instron согласно ASTM D2343-09 под названием "Стандартный метод тестирования механических свойств при растяжении стекловолоконных прядей, пряжи и ровинга, используемых в армированных пластиках", содержание которого включено ссылкой в настоящий документ.

Таблица 1

Компонент	Пример 1 (масс. %)	Пример 2 (масс. %)	Пример 3 (масс. %)	Пример 4 (масс. %)	Пример 5 (масс. %)
SiO ₂	50,89	52,85	58	55,5	53,84
Al ₂ O ₃	22,92	20,0	20,00	21,00	18,42
MgO	12,46	10,09	12,00	11,00	10,28
CaO	4,47	8,14	2,00	3,50	8,29
Li ₂ O	2,20	2,00	2,00	2,00	2,00
Fe ₂ O ₃	0,01	0,31	0,00	0,00	0,32
K ₂ O	0,01	0,12	0,00	0,00	0,12
Na ₂ O	0,03	0,11	0,00	0,00	0,12
TiO ₂	0,01	0,63	0,00	0,00	0,64
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	5,49	3,00	0,00	4,00	3,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	1,50	3,00	3,00	3,00	3,00
Ga ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	3,00	3,00	0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00
Свойство					
Температура волокнообразования (°F)	2193	2191	2326	2277	2185
Температура ликвидуса (°F)	2217	2171	2248	2293	2144
ΔT (°F)	-24	20	79	-16	42
Плотность (г/см ³)	2,744	2,733	2,656	2,690	2,732
Модуль упругости (ГПа)	98,0	94,4	94,3	94,1	94,1
Удельный модуль (МДж/кг)	35,7	34,5	35,5	35,0	34,4
Предел прочности (МПа)	-----	-----	4919	-----	-----

Таблица 2

Компонент	Пример 6 (масс. %)	Пример 7 (масс. %)	Пример 8 (масс. %)	Пример 9 (масс. %)	Пример 10 (масс. %)
SiO ₂	58,00	59,95	58,08	58,00	60,00
Al ₂ O ₃	20,00	19,45	18,84	19	20,5
MgO	12,00	9,62	9,32	10,50	12,00
CaO	2,0	5,13	4,97	2,00	1,50
Li ₂ O	2,00	1,85	1,79	1,50	2,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	4,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	3,00	0,00	7,00	3,00	3,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,0	2,00	0,00
Ga ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	3,00	0,00	0,00	3,00	0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Свойство					
Температура волокнообразования (°F)	2319	2350	2338	2369	2355
Температура ликвидуса (°F)	2256	2405	2130	2307	2310
ΔT (°F)	63	-55	208	63	45
Плотность (г/см ³)	2,651	2,602	2,673	2,692	2,600
Модуль упругости (ГПа)	93,7	93,5	93,5	93,4	93,1
Удельный модуль (МДж/кг)	35,3	35,9	35,0	34,7	35,8
Предел прочности (МПа)	4929	4818	4830	-----	4984

Таблица 3

Компонент	Пример 11 (масс. %)	Пример 12 (масс. %)	Пример 13 (масс. %)	Пример 14 (масс. %)	Пример 15 (масс. %)
SiO ₂	58,00	60,50	59,00	55,60	60,00
Al ₂ O ₃	20,0	20,5	22	19,02	22,00
MgO	11,00	12,0	12,0	10,61	14,00
CaO	3,00	1,50	3,00	8,562	0,00
Li ₂ O	2,00	2,00	2,00	2,00	4,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	2,00	0,66	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	4,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	3,00	3,50	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	2,00	0,00	0,0	3,00	0,00
Ga ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Свойство					
Температура волокнообразования (°F)	2323	2367	2321	2208	2258
Температура ликвидуса (°F)	2222	2308	2316	2152	2262
ΔT (°F)	101	59	6	57	-4
Плотность (г/см ³)	2,649	2,593	2,571	2,677	2,540
Модуль упругости (ГПа)	93,0	92,8	92,8	92,5	92,4
Удельный модуль (МДж/кг)	35,1	35,8	36,1	34,6	36,4
Предел прочности (МПа)	---	5058	5035	----	4936

Таблица 4

Компонент	Пример 16 (масс. %)	Пример 17 (масс. %)	Пример 18 (масс. %)	Пример 19 (масс. %)	Пример 20 (масс. %)
SiO ₂	57,33	60,00	61,20	63,50	60,26
Al ₂ O ₃	19,61	20,00	19,85	20,50	19,55
MgO	10,94	12,00	9,82	12	19,67
CaO	8,83	2,00	5,23	2,00	5,15
Li ₂ O	2,00	2,00	1,89	2,00	1,86
Fe ₂ O ₃	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	2,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	3,5
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ga ₂ O ₃	0,00	2,00	0,00	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	0,00	2,00	0,00	0,00	0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Свойство					
Температура волокнообразования (°F)	2236	2371	2381	2465	2378
Температура ликвидуса (°F)	2190	2321	2235	2330	2191
ΔT (°F)	47	50	146	126	188
Плотность (г/см ³)	2,620	2,596	2,577	2,546	2,607
Модуль упругости (ГПа)	92,4	92,3	92,2	92,0	92,0
Удельный модуль (МДж/кг)	35,3	35,5	35,8	36,1	35,3
Предел прочности (МПа)	---	---	5056	5187	4927

Таблица 5

Компонент	Пример 21 (масс. %)	Пример 22 (масс. %)	Пример 23 (масс. %)	Пример 24 (масс. %)	Пример 25 (масс. %)
SiO ₂	59,50	62,00	58,00	60,00	60,50
Al ₂ O ₃	20,00	21,00	19,50	20,50	20,50
MgO	11,00	12,00	11,00	12,00	12,00
CaO	2,00	3,00	2,00	1,50	1,50
Li ₂ O	1,50	2,00	1,50	2,00	2,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,0	3,00	3,50
Ga ₂ O ₃	0,00	0,00	4,00	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	6,00	0,00	4,00	0,0	0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Свойство					
Температура волокнообразования (°F)	2429	2420	2393	2360	2367
Температура ликвидуса (°F)	2367	2310	2360	2289	2310
ΔT (°F)	62	111	33	71	57
Плотность (г/см ³)	2,631	2,545	2,655	2,597	2,597
Модуль упругости (ГПа)	91,9	91,9	91,9	91,8	91,7
Удельный модуль (МДж/кг)	34,9	36,1	34,6	35,4	35,3
Предел прочности (МПа)	---	5234	-----	4953	4959

Таблица 6

Компонент	Пример 26 (масс. %)	Пример 27 (масс. %)	Пример 28 (масс. %)	Пример 29 (масс. %)	Пример 30 (масс. %)
SiO ₂	59,30	61,00	63,00	62,50	62,40
Al ₂ O ₃	20,00	20,50	21,00	20,50	20,30
MgO	10,00	12,00	12,00	12,00	12,00
CaO	4,00	2,50	2,00	3,00	3,30
Li ₂ O	1,70	2,00	2,00	2,00	2,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ga ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	5,00	2,00	0,00	0,00	0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Свойство					
Температура волокнообразования (°F)	2398	2380	2459	2398	2388
Температура ликвидуса (°F)	2289	2287	2341	2281	2268
ΔT (°F)	109	94	119	117	121
Плотность (г/см ³)	2,629	2,571	2,529	2,543	2,540
Модуль упругости (ГПа)	91,6	91,6	91,6	91,6	91,6
Удельный модуль (МДж/кг)	34,8	35,6	36,2	36,0	36,0
Предел прочности (МПа)	4934	---	5224	5197	5026

Таблица 7

Компонент	Пример 31 (масс. %)	Пример 32 (масс. %)	Пример 33 (масс. %)	Пример 34 (масс. %)	Пример 35 (масс. %)
SiO ₂	61,00	58,08	58,30	64,50	64,00
Al ₂ O ₃	20,00	18,84	20,00	20,50	21,00
MgO	11,50	9,32	11,00	12,00	12,00
CaO	2,00	4,97	4,00	1,00	1,00
Li ₂ O	1,50	1,79	2,00	2,00	2,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	0,70	0,00	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	3,00	0,00	0,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	0,00	7,00	0,0	0,00	0,00
Ga ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	4,00	0,00	0,00	0,0	0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Свойство					
Температура волокнообразования (°F)	2380	2352	2306	2510	2481
Температура ликвидуса (°F)	2374	2167	2169	2387	2387
ΔT (°F)	7	186	138	123	115
Плотность (г/см ³)	2,593	2,683	2,628	2,522	2,517
Модуль упругости (ГПа)	91,5	91,5	91,5	91,4	91,4
Удельный модуль (МДж/кг)	35,3	34,1	34,8	36,3	36,3
Предел прочности (МПа)	----	4850	----	5315	5132

Таблица 8

Компонент	Пример 36 (масс. %)	Пример 37 (масс. %)	Пример 38 (масс. %)	Пример 39 (масс. %)	Пример 40 (масс. %)
SiO ₂	61,00	61,00	60,26	61,00	59,30
Al ₂ O ₃	20,50	20,50	19,55	20,00	20,00
MgO	12,00	12,00	9,67	11,50	10,00
CaO	2,50	2,50	5,15	2,00	3,00
Li ₂ O	2,00	2,00	1,86	1,50	1,70
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	2,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	0,00	0,00	3,50	0,00	0,00
Ga ₂ O ₃	0,00	2,00	0,00	4,00	3,00
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,0	3,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Свойство					
Температура волокнообразования (°F)	2356	2375	2388	2423	2412
Температура ликвидуса (°F)	2317	2299	2185	2376	2336
ΔT (°F)	40	77	203	48	76
Плотность (г/см ³)	2,558	2,562	2,612	2,577	2,619
Модуль упругости (ГПа)	91,3	91,3	91,1	91,1	91,1
Удельный модуль (МДж/кг)	35,7	35,6	34,9	35,3	34,8
Предел прочности (МПа)	----	---	4948	----	4875

Таблица 9

Компонент	Пример 41 (масс. %)	Пример 42 (масс. %)	Пример 43 (масс. %)	Пример 44 (масс. %)	Пример 45 (масс. %)
SiO ₂	59,50	59,95	61,82	58,60	58,60
Al ₂ O ₃	20,00	19,45	20,06	19,30	19,80
MgO	11,00	9,62	9,92	9,50	9,30
CaO	2,00	5,13	5,29	4,30	4,00
Li ₂ O	1,50	1,85	1,91	1,80	1,80
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	6,50	6,50
ZrO ₂	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ga ₂ O ₃	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,00	4,00	0,00	0,00	0,00
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Свойство					
Температура волокнообразования (°F)	2408	2373	2443	2332	2346
Температура ликвидуса (°F)	2380	2205	2230	2195	2208
ΔT (°F)	28	168	213	138	138
Плотность (г/см ³)	2,605	2,619	2,559	2,655	2,651
Модуль упругости (ГПа)	91,0	91,0	91,0	93,1	93,1
Удельный модуль (МДж/кг)	35	34,7	35,5	35,1	35,1
Предел прочности (МПа)	----	4913	5016	----	----

Таблица 10

Компонент	Пример 46 (масс. %)	Пример 47 (масс. %)	Пример 48 (масс. %)	Сравнительный пример
SiO ₂	58,60	58,00	59,00	60,70
Al ₂ O ₃	19,55	19,53	19,07	15,80
MgO	9,30	10,74	10,49	8,00
CaO	4,25	3,91	3,81	13,40
Li ₂ O	1,80	1,95	1,91	0,75
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,27
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,10
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,23
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,48
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	----
Y ₂ O ₃	6,50	3,91	3,81	----
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	----
ZnO	0,00	0,00	0,00	----
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	----
La ₂ O ₃	0,00	0,00	1,91	----
Ga ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	----
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	----
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	----
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	----
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	----
Свойство				
Температура волоконнообразования (°F)	2340	2312	2332	2324
Температура ликвидуса (°F)	2183	2166	2185	2140
ΔT (°F)	158	147	148	184
Плотность (г/см ³)	2,652	2,653	2,641	2,614
Модуль упругости (ГПа)	92,9	92,8	92,4	87,5
Удельный модуль (МДж/кг)	35	35	35	33,5
Предел прочности (МПа)	----	---	----	4637

Табл. 1-10 показывают улучшение модуля упругости, которое составы стекла настоящего изобретения имеют относительно коммерческого высококачественного стекла (сравнительный пример). Сравнительный пример показывает модуль упругости 87,5 ГПа, что ниже минимального модуля упругости у любого из составов настоящего изобретения. Поучительно, что каждый из составов настоящего изобретения показывает модуль упругости по меньшей мере 88 ГПа, и более конкретно по меньшей мере 90 ГПа.

Изобретение настоящей заявки было описано выше как в общем, так и касательно конкретных вариантов осуществления. Хотя настоящее изобретение было описано тем, что, как считается, является предпочтительными вариантами осуществления, большой ряд альтернатив, известный специалисту в

данной области, можно выбирать в общем раскрытии. Настоящее изобретение иным образом не ограничено, за исключением изложенного в нижеследующей формуле изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Состав стекла, содержащий
 SiO_2 в количестве от 50,0 до 55,6 мас.%;
 Al_2O_3 в количестве от 19,5 до 23,0 мас.%;
 CaO в количестве от 1,0 до 5,0 мас.%;
 MgO в количестве от 9,0 до 14,0 мас.%;
 Na_2O в количестве от 0,0 до 1,0 мас.%;
 K_2O в количестве от 0,0 до менее чем 1,0 мас.%;
 Li_2O в количестве от 1,0 до 4,0 мас.%;
 TiO_2 в количестве от 0,0 до 2,5 мас.%,
 Y_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%;
 La_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%;
 Ce_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.%;
 Sc_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.% и
 общую концентрацию $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ в количестве от 2,0 до 10,0 мас.%, причем стекловолокно, образованное из указанного состава стекла, имеет модуль упругости от 88 до 115 ГПа и предел прочности на растяжение согласно ASTM D2343-09 по меньшей мере 4400 МПа.
2. Состав стекла по п.1, который дополнительно содержит
 от 0 до около 7,0 мас.% Ta_2O_5 ;
 от 0 до около 7,0 мас.% Ga_2O_3 ;
 от 0 до около 2,5 мас.% Nb_2O_5 и
 от 0 до около 2,0 мас.% V_2O_5 .
3. Состав стекла по любому из пп.1, 2, причем указанный состав содержит от 0,1 до 5,5 мас.% Ta_2O_3 .
4. Состав стекла по любому из пп.1-3, причем указанный состав содержит от 6,0 до 10 мас.% Y_2O_3 .
5. Состав стекла по любому из пп.1-4, причем указанный состав содержит от более чем 1,5 до 10 мас.% La_2O_3 .
6. Состав стекла по любому из пп.1-5, причем указанный состав содержит отношение $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{SrO})$ более чем 2,1.
7. Состав стекла по любому из пп.1-6, причем указанный состав по существу не содержит B_2O_3 .
8. Состав стекла по любому из пп.1-7, причем указанный состав содержит от 1,0 до 3,5 мас.% Li_2O .
9. Состав стекла по любому из пп.1-8, причем состав содержит по меньшей мере 4 мас.% Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 и Sc_2O_3 , взятых в сумме.
10. Состав стекла по любому из пп.1-9, причем состав имеет температуру волокнообразования менее 2650°F.
11. Стекловолокно, образованное из состава, содержащего
 SiO_2 в количестве от 50,0 до 55,6 мас.%;
 Al_2O_3 в количестве от 19,5 до 23,0 мас.%;
 CaO в количестве от 1,0 до 5,0 мас.%;
 MgO в количестве от 9,0 до 14,0 мас.%;
 Na_2O в количестве от 0,0 до 1,0 мас.%;
 K_2O в количестве от 0,0 до менее чем 1,0 мас.%;
 Li_2O в количестве от 1,0 до 4,0 мас.%;
 TiO_2 в количестве от 0,0 до 2,5 мас.%,
 Y_2O_3 в количестве от 6,0 до 10,0 мас.%;
 La_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%;
 Ce_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.%;
 Sc_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.%; и
 общую концентрацию $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ в количестве от 2,0 до 10,0 мас.%,
 причем указанное стекловолокно имеет модуль упругости от 88 до 115 ГПа и предел прочности на растяжение согласно ASTM D2343-09 по меньшей мере 4400 МПа.
12. Стекловолокно по п.11, в котором состав стекла содержит от 19,5 до 21,5 мас.% Al_2O_3 .
13. Стекловолокно по любому из пп.11 и 12, в котором состав стекла содержит от более чем 1,5 до 10 мас.% La_2O_3 .
14. Стекловолокно по любому из пп.11-13, в котором состав стекла содержит отношение $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{SrO})$ более 2,1.
15. Стекловолокно по любому из пп.11-14, в котором указанный состав по существу не содержит B_2O_3 .
16. Стекловолокно по любому из пп.11-15, в котором указанный состав содержит от 1,5 до 3,5 мас.% Li_2O .

17. Стекловолокно по любому из пп.11-16, причем указанное стекловолокно имеет модуль упругости от 89 до 100 ГПа.

18. Способ получения непрерывного стекловолокна, предусматривающий обеспечение расплавленного состава по п.1 и протягивание указанного расплавленного состава через отверстие с получением непрерывного стекловолокна.

19. Армированный композитный продукт, содержащий полимерную матрицу и множество стекловолокон, полученных из состава стекла, содержащего

SiO_2 в количестве от 50,0 до 55,6 мас.%;

Al_2O_3 в количестве от 19,5 до 23,0 мас.%;

CaO в количестве от 1,0 до 5,0 мас.%;

MgO в количестве от 9,0 до 14,0 мас.%;

Na_2O в количестве от 0,0 до 1,0 мас.%;

K_2O в количестве от 0,0 до менее чем 1,0 мас.%;

Li_2O в количестве от 1,0 до 4,0 мас.%;

TiO_2 в количестве от 0,0 до 2,5 мас.%,

Y_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%;

La_2O_3 в количестве от 0 до 10,0 мас.%;

Ce_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.%;

Sc_2O_3 в количестве от 0 до 5,0 мас.%; и

общую концентрацию $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ в количестве от 2,0 до 10,0 мас.%, причем стекловолокна имеют модуль упругости от 88 до 115 ГПа и предел прочности на растяжение согласно ASTM D2343-09 по меньшей мере 4400 МПа.

20. Армированный композитный продукт по п.19, причем указанный армированный композитный продукт выполнен в виде лопасти ветряной турбины.

