



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111747654 B

(45) 授权公告日 2022.04.01

(21) 申请号 202010665076.1

(22) 申请日 2020.07.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111747654 A

(43) 申请公布日 2020.10.09

(73) 专利权人 巨石集团有限公司
地址 314500 浙江省嘉兴市桐乡市经济开发
区文华南路669号巨石科技大楼

(72) 发明人 章林 邢文忠 曹国荣 姚忠华

(74) 专利代理机构 北京名华博信知识产权代理
有限公司 11453

代理人 李冬梅

(51) Int. Cl.

C03C 13/02 (2006.01)

C03C 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111217520 A, 2020.06.02

CN 108558196 A, 2018.09.21

CN 111217531 A, 2020.06.02

CN 105392744 A, 2016.03.09

GB 2233643 A, 1991.01.16

审查员 朱笔李

权利要求书4页 说明书23页

(54) 发明名称

一种高模量玻璃纤维组合物及其玻璃纤维
和复合材料

(57) 摘要

本发明提供一种高模量玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料。其中,玻璃纤维组合物各组分的含量以重量百分比表示如下:SiO₂为43-58%,Al₂O₃为15.5-23%,MgO为8-18%,Al₂O₃+MgO≥25%,CaO为0.1-7.5%,Y₂O₃为7.1-22%,MgO+Y₂O₃≥16.5%,TiO₂为0.01-5%,Fe₂O₃为0.01-1.5%,Na₂O为0.01-2%,K₂O为0-1.5%,Li₂O为0-0.9%,SrO为0-4%,La₂O₃+CeO₂为0-5%。该玻璃纤维组合物能显著提高玻璃纤维模量,显著降低玻璃澄清温度,优化玻璃料性、改善玻璃纤维的冷却效果,降低玻璃析晶速率,适用于规模化生产高模量玻璃纤维。

1. 一种高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | |
|--|-----------|
| SiO ₂ | 43-58% |
| Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| MgO | 8-18% |
| Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| CaO | 0.1-7.5% |
| Y ₂ O ₃ | 10.1-20% |
| MgO+Y ₂ O ₃ | ≥18.1% |
| TiO ₂ | 0.01-5% |
| Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| Na ₂ O | 0.01-2% |
| K ₂ O | 0-1.5% |
| Li ₂ O | 0-0.9% |
| SrO | 0-4% |
| La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5%; |

其中,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值C4=Al₂O₃/Y₂O₃的范围为1-2.27。

2. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | |
|--|-----------|
| SiO ₂ | 43-58% |
| Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| MgO | 8-18% |
| Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| CaO | 0.1-7.5% |
| Y ₂ O ₃ | 10.1-20% |
| MgO+Y ₂ O ₃ | ≥18.1% |
| TiO ₂ | 0.01-5% |
| Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| Na ₂ O | 0.01-2% |
| K ₂ O | 0-1.5% |
| Li ₂ O | 0-0.9% |
| SrO | 0-4% |
| La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |
| ZrO ₂ | 0-2%; |

其中,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值C4=Al₂O₃/Y₂O₃的范围为1-2.27。

3. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | |
|--|-----------|
| SiO ₂ | 43-58% |
| Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| MgO | 8-18% |
| Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| CaO | 0.1-7.5% |
| Y ₂ O ₃ | 10.1-20% |
| MgO+Y ₂ O ₃ | ≥18.1% |
| TiO ₂ | 0.01-5% |
| Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| Na ₂ O | 0.01-2% |
| K ₂ O | 0-1.5% |
| Li ₂ O | 0-0.9% |
| SrO | 0-4% |
| La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

并且,上述组分的合计含量大于等于98%;重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值C4=Al₂O₃/Y₂O₃的范围为1-2.27。

4. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,重量百分比的比值C3=Y₂O₃/CaO的范围为大于等于1.9。

5. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,SiO₂的重量百分比含量范围为44-55.9%。

6. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,Al₂O₃的重量百分比含量范围为15.8-20.4%。

7. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,MgO的重量百分比含量范围为9-15%。

8. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,CaO的重量百分比含量范围为0.5-5.9%。

9. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于2.0,重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.9。

10. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,重量百分比的比值C3=Y₂O₃/CaO的范围为大于等于2.1。

11. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,重量百分比的比值C3=Y₂O₃/CaO的范围为大于等于1.9,重量百分比的比值C4=Al₂O₃/Y₂O₃的范围为1-2.1。

12. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | |
|-------------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 44-55.9% |
| Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| MgO | 8-18% |
| Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |

| | |
|--|-----------|
| CaO | 0.1-7.5% |
| Y ₂ O ₃ | 10.1-20% |
| MgO+Y ₂ O ₃ | 18.1-33% |
| TiO ₂ | 0.01-5% |
| Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| Na ₂ O | 0.01-2% |
| K ₂ O | 0-1.5% |
| Li ₂ O | 0-0.9% |
| SrO | 0-4% |
| La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

并且,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值C4=Al₂O₃/Y₂O₃的范围为1-2.27。

13. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | |
|--|------------|
| SiO ₂ | 44-55.9% |
| Al ₂ O ₃ | 15.8-20.4% |
| MgO | 8-16% |
| Al ₂ O ₃ +MgO | ≥26.5% |
| CaO | 0.1-6.5% |
| Y ₂ O ₃ | 10.1-20% |
| MgO+Y ₂ O ₃ | ≥18.1% |
| TiO ₂ | 0.01-5% |
| Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| Na ₂ O | 0.01-2% |
| K ₂ O | 0-1.5% |
| Li ₂ O | 0-0.9% |
| SrO | 0-4% |
| La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

并且,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值C4=Al₂O₃/Y₂O₃的范围为1-2.27。

14. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,CeO₂的重量百分比含量范围为0-2%。

15. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,还包含重量百分比含量范围小于4%的ZrO₂、ZnO、B₂O₃、F₂和SO₃中的一种或多种。

16. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,还包含重量百分比含量范围为0-0.9%的ZrO₂。

17. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | |
|------------------|----------|
| SiO ₂ | 44-55.9% |
|------------------|----------|

| | |
|--------------------------------------|---------------|
| Al_2O_3 | 15.5-23% |
| MgO | 8-18% |
| $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ | $\geq 25\%$ |
| CaO | 0.1-7.5% |
| Y_2O_3 | 10.1-20% |
| $\text{MgO}+\text{Y}_2\text{O}_3$ | $\geq 18.1\%$ |
| TiO_2 | 0.01-5% |
| Fe_2O_3 | 0.01-1.5% |
| Na_2O | 0.01-2% |
| K_2O | 0-1.5% |
| Li_2O | 0-0.9% |
| SrO | 0-4% |
| $\text{La}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ | 0-5% |

并且,上述组分的合计含量大于等于99.5%;重量百分比的比值 $C1=\text{MgO}/\text{CaO}$ 的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值 $C2=\text{Y}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值 $C4=\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的范围为1-2.27。

18. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,所述玻璃纤维组合物中不含 B_2O_3 。

19. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,所述玻璃纤维组合物中不含 MnO 。

20. 根据权利要求1所述的高模量玻璃纤维组合物,其特征在于,所述玻璃纤维组合物的玻璃澄清温度小于等于 1460°C 。

21. 一种玻璃纤维,其特征在于,所述玻璃纤维由如权利要求1-20中任一项所述的玻璃纤维组合物制成。

22. 一种复合材料,其特征在于,所述复合材料包括如权利要求21中所述的玻璃纤维。

一种高模量玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高模量玻璃纤维组合物,尤其涉及一种能作为先进复合材料增强基材的高模量玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料。

背景技术

[0002] 高模量玻璃纤维作为先进复合材料的增强基材,最初主要应用于航空、航天、国防军工等特殊领域。随着科技进步及经济发展,高模量玻璃纤维被广泛应用于大型风力叶片、高压容器、光缆加强芯、汽车制造等民用工业领域。以风电领域为例,伴随大型风力叶片的快速发展,高模量玻璃纤维替代普通玻璃纤维的比例越来越高。目前,追求更优异的模量性能并实现规模化生产,成为高模量玻璃纤维的重要发展方向。

[0003] S玻璃是最早的高强度高模量玻璃,其成分以MgO-Al₂O₃-SiO₂系统为主体,ASTM国际组织将S玻璃定义为一族主要由镁、铝、硅的氧化物组成的玻璃,典型方案如美国开发的S-2玻璃。S-2玻璃中SiO₂和Al₂O₃的重量百分比含量达90%,MgO约为10%,玻璃不易熔化澄清、气泡多,玻璃成型温度高达1571℃,液相线温度高达1470℃,同时玻璃析晶速率快,使得S-2玻璃纤维的生产难度过大,无法实现大规模池窑生产,甚至难于进行一步法生产,导致S-2玻璃纤维的生产规模小、效率低、价格高,无法实现大规模工业应用。

[0004] 对标S玻璃,我国开发了HS系列高强度玻璃,其主要成分也包括SiO₂、Al₂O₃、MgO,同时引入高含量的Li₂O、B₂O₃和Fe₂O₃,它的成型温度范围在1310-1330℃,液相线温度范围在1360-1390℃,两者的温度均比S玻璃低得多,但其成型温度比液相线温度低,ΔT值为负,这不利于玻璃纤维的高效拉制,必须提高拉丝温度,采用特殊的漏板、漏嘴,以防止拉丝过程中发生玻璃失透现象,这造成温度控制上的困难,也难于实现大规模池窑生产。同时,由于引入高含量的Li₂O和B₂O₃,两者的重量百分比总量一般超过2%甚至3%,玻璃机械性能和耐腐蚀性能受到一定的负面影响。而且,HS系列玻璃的弹性模量与S玻璃相当。

[0005] 日本专利JP8231240公开了一种玻璃纤维组合物,按重量百分比含量计,它含有62-67%的SiO₂,22-27%的Al₂O₃,7-15%的MgO,0.1-1.1%的CaO,0.1-1.1%的B₂O₃。相对于S玻璃,该组合物的气泡数量明显改善,但是成型仍然非常困难,成型温度超过1460℃。

[0006] 上述现有技术中,普遍存在生产难度过大的问题,具体表现为玻璃的成型温度高,液相线温度高、析晶速率快,玻纤成型范围ΔT小,熔制澄清难度大、气泡多。大部分机构往往以牺牲部分玻璃性能的方式来降低生产难度,这造成上述玻璃纤维的模量性能无法大幅提升。

发明内容

[0007] 本发明旨在解决上面描述的问题。本发明的目的是提供一种高模量玻璃纤维组合物,该组合物能显著提高玻璃纤维的模量,显著降低玻璃澄清温度、改善澄清效果,优化玻璃料性、改善玻璃纤维的冷却效果,降低玻璃析晶速率,适合用于规模化生产高模量玻璃纤维。

[0008] 根据本发明的一个方面,提供一种高模量玻璃纤维组合物,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|-----------|
| | SiO ₂ | 43-58% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| [0009] | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| [0010] | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5%。 |

[0011] 其中,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|-----------|
| | SiO ₂ | 43-58% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| [0012] | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |
| | ZrO ₂ | 0-2%。 |
| [0013] | 其中,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下: | |
| | SiO ₂ | 43-58% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| [0014] | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| [0015] | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |
| [0016] | 并且,上述组分的合计含量大于等于98%。 | |

- [0017] 其中,进一步限定重量百分比的比值 $C1 = MgO/CaO$ 的范围为大于等于1.7。
- [0018] 其中,进一步限定重量百分比的比值 $C2 = Y_2O_3/MgO$ 的范围为大于等于0.8。
- [0019] 其中,进一步限定重量百分比的比值 $C3 = Y_2O_3/CaO$ 的范围为大于等于1.9。
- [0020] 其中,进一步限定重量百分比的比值 $C4 = Al_2O_3/Y_2O_3$ 的范围为1-2.5。
- [0021] 其中,进一步限定 Y_2O_3 的重量百分比含量范围为10.1-20%。
- [0022] 其中,进一步限定 SiO_2 的重量百分比含量范围为44-55.9%。
- [0023] 其中,进一步限定 Al_2O_3 的重量百分比含量范围为15.8-20.4%。
- [0024] 其中,进一步限定 MgO 的重量百分比含量范围为9-15%。
- [0025] 其中,进一步限定 CaO 的重量百分比含量范围为0.5-5.9%。
- [0026] 其中,进一步限定重量百分比的比值 $C1 = MgO/CaO$ 的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值 $C2 = Y_2O_3/MgO$ 的范围为大于等于0.8。
- [0027] 其中,进一步限定重量百分比的比值 $C1 = MgO/CaO$ 的范围为大于等于2.0,重量百分比的比值 $C2 = Y_2O_3/MgO$ 的范围为大于等于0.9。
- [0028] 其中,进一步限定重量百分比的比值 $C2 = Y_2O_3/MgO$ 的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值 $C3 = Y_2O_3/CaO$ 的范围为大于等于2.1。
- [0029] 其中,进一步限定重量百分比的比值 $C1 = MgO/CaO$ 的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值 $C2 = Y_2O_3/MgO$ 的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值 $C3 = Y_2O_3/CaO$ 的范围为大于等于2.1。
- [0030] 其中,进一步限定重量百分比的比值 $C1 = MgO/CaO$ 的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值 $C2 = Y_2O_3/MgO$ 的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值 $C3 = Y_2O_3/CaO$ 的范围为大于等于1.9,重量百分比的比值 $C4 = Al_2O_3/Y_2O_3$ 的范围为1-2.1。
- [0031] 其中,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|-----------|
| | SiO ₂ | 44-55.9% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 10.1-20% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | 18.1-33% |
| [0032] | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0033] 并且,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7。

[0034] 其中,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|------------|
| | SiO ₂ | 44-55.9% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.8-20.4% |
| | MgO | 8-16% |
| [0035] | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥26.5% |
| | CaO | 0.1-6.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| [0036] | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0037] 并且,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值

$C2=Y_2O_3/MgO$ 的范围为大于等于0.8。

[0038] 其中,进一步限定 CeO_2 的重量百分比含量范围为0-2%。

[0039] 其中,还包含重量百分比含量范围小于4%的 ZrO_2 、 ZnO 、 B_2O_3 、 F_2 和 SO_3 中的一种或多种。

[0040] 其中,还可以包含重量百分比含量范围为0-0.9%的 ZrO_2 。

[0041] 其中,所述玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|-----------------|---------------|
| | SiO_2 | 44-55.9% |
| | Al_2O_3 | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al_2O_3+MgO | $\geq 25\%$ |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y_2O_3 | 7.1-22% |
| | $MgO+Y_2O_3$ | $\geq 16.5\%$ |
| [0042] | TiO_2 | 0.01-5% |
| | Fe_2O_3 | 0.01-1.5% |
| | Na_2O | 0.01-2% |
| | K_2O | 0-1.5% |
| | Li_2O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | $La_2O_3+CeO_2$ | 0-5% |

[0043] 并且,上述组分的合计含量大于等于99.5%。

[0044] 其中,所述玻璃纤维组合物中可以不含 B_2O_3 。

[0045] 其中,所述玻璃纤维组合物中可以不含 MnO 。

[0046] 其中,所述玻璃纤维组合物的玻璃澄清温度可以小于等于1460℃。

[0047] 根据本发明的另一个方面,提供一种玻璃纤维,所述玻璃纤维由上述的玻璃纤维组合物制成。

[0048] 根据本发明的第三方面,提供一种复合材料,所述复合材料包括上述的玻璃纤维。

[0049] 根据本发明的高模量玻璃纤维组合物,通过引入高含量 Y_2O_3 ,合理配置 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 的含量及比例,控制碱土金属氧化物和碱金属氧化物的含量及比例,控制 Al_2O_3+MgO 和 $MgO+Y_2O_3$ 的含量范围,利用钇离子在玻璃结构中特殊的补位和积聚作用以及碱土金属混合效应,提升镁离子与钙离子、钇离子与镁离子、钇离子与钙离子、钇离子与铝离子之间的协同效应,并进一步控制 MgO/CaO 、 Y_2O_3/MgO 、 Y_2O_3/CaO 和 Al_2O_3/Y_2O_3 的比值,使玻璃堆积结构紧密,析晶过程中离子重组排列难度大,从而能显著提高玻璃模量,降低玻璃析晶速率,同时能显著降低玻璃澄清温度、改善澄清效果,还能优化玻璃料性、改善玻纤的冷却效果。

[0050] 具体来说,根据本发明的高模量玻璃纤维组合物含有下述组分,且各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|-----------|
| | SiO ₂ | 43-58% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| [0051] | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| [0052] | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0053] 该玻璃纤维组合物中各组分的作用及含量说明如下:

[0054] SiO₂是形成玻璃骨架的主要氧化物。与S玻璃相比,为了提升玻璃模量,本发明在高含量氧化钇的基础上显著降低了氧化硅含量。本发明的玻璃纤维组合物中,限定SiO₂的重量百分比含量范围为43-58%。优选地, SiO₂的重量百分比含量范围可以限定为44-57%。优选地, SiO₂的重量百分比含量范围可以限定为44-55.9%。优选地, SiO₂的重量百分比含量范围可以限定为45-54.9%。更优选地, SiO₂的重量百分比含量范围可以限定为45-54%。

[0055] Al₂O₃也是形成玻璃骨架的氧化物,与SiO₂结合时可对玻璃的机械性能起到实质性作用。若其含量太低会无法获得足够高的机械性能;若其含量太高容易大幅增加玻璃析晶风险。本发明的玻璃纤维组合物中,限定Al₂O₃的重量百分比含量范围为15.5-23%。优选地,可以限定Al₂O₃的重量百分比含量范围为15.8-21%。优选地,可以限定Al₂O₃的重量百分比含量范围为15.8-20.4%。优选地,可以限定Al₂O₃的重量百分比含量范围为16.5-19.8%。更优选地,可以限定Al₂O₃的重量百分比含量范围为17-19.6%。

[0056] 为了获得足够高的机械性能并降低成型温度。进一步地,还可以限定SiO₂+Al₂O₃合计含量为65-78%,优选地,可以限定SiO₂+Al₂O₃合计含量为65-76%。优选地,可以限定SiO₂+Al₂O₃合计含量为66-74.5%。更优选地,可以限定SiO₂+Al₂O₃合计含量为66-73%。

[0057] 本发明中, MgO和CaO主要起调节玻璃粘度和玻璃析晶的作用。本发明的玻璃纤维组合物中,限定MgO的重量百分比含量范围为8-18%。优选地,可以限定MgO的重量百分比含量范围为8-16%。优选地,可以限定MgO的重量百分比含量范围为9-15%。优选地,可以限定MgO的重量百分比含量范围为9.4-13.5%。更优选地,可以限定MgO的重量百分比含量范围

为9.4-12%。本发明的玻璃纤维组合物中,限定CaO的重量百分比含量范围为0.1-7.5%。优选地,可以限定CaO的重量百分比含量范围为0.1-6.5%。优选地,可以限定CaO的重量百分比含量范围为0.5-5.9%。优选地,可以限定CaO的重量百分比含量范围为0.5-4.9%。更优选地,可以限定CaO的重量百分比含量范围为1-4.5%。

[0058] 本发明的玻璃纤维组合物中,限定 Al_2O_3+MgO 的重量百分比含量范围为大于等于25%。优选地,可以限定 Al_2O_3+MgO 的重量百分比含量范围为大于等于26%。优选地,可以限定 Al_2O_3+MgO 的重量百分比含量范围为26-35%。更优选地,可以限定 Al_2O_3+MgO 的重量百分比含量范围为26.5-32%。

[0059] Y_2O_3 是一种重要稀土氧化物, Y^{3+} 作为网络外离子,它的配位数高、场强度高、电荷高,积聚能力强,能提升玻璃结构的稳定性,提高玻璃的模量和强度。本发明的玻璃纤维组合物中,限定 Y_2O_3 的重量百分比含量范围为7.1-22%。优选地,可以限定 Y_2O_3 的重量百分比含量范围为8.1-22%。优选地,可以限定 Y_2O_3 的重量百分比含量范围为10.1-20%。优选地,可以限定 Y_2O_3 的重量百分比含量范围为11.4-20%。优选地,可以限定 Y_2O_3 的重量百分比含量范围为12.3-20%。优选地,可以限定 Y_2O_3 的重量百分比含量范围为13.1-20%。更优选地,可以限定 Y_2O_3 的重量百分比含量范围为14.6-20%。

[0060] 本发明的玻璃纤维组合物中,限定 Y_2O_3+MgO 的重量百分比含量范围为大于等于16.5%。优选地,可以限定 Y_2O_3+MgO 的重量百分比含量范围为大于等于17.5%。优选地,可以限定 Y_2O_3+MgO 的重量百分比含量范围为17.5-34%。更优选地,可以限定 Y_2O_3+MgO 的重量百分比含量范围为18.1-33%。

[0061] 由于 Y^{3+} 的离子半径(0.09nm)与 Ca^{2+} (0.1nm)的离子半径相当,两者的填充替代性好,且明显大于 Al^{3+} (0.0535nm)和 Mg^{2+} (0.072nm)的离子半径;同时,考虑 Y^{3+} 和 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子之间的场强差异,以及 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子之间的混合碱土效应,本发明中引入高含量 Y_2O_3 并合理控制它们间的比值能有效阻止其他玻璃离子的移动排列,达到显著降低玻璃析晶倾向的目的,而且还能有效调节玻璃料性、改善玻璃的冷却效果。进一步地,合理控制 MgO/CaO 、 Y_2O_3/MgO 、 Y_2O_3/CaO 和 Al_2O_3/Y_2O_3 的比例,不仅能够获得更优异的结构堆积效果,还能有效控制玻璃析晶后所包含的晶相,增强晶体间的相互竞争,主要晶相包括堇青石($Mg_2Al_4Si_5O_8$)钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)、透辉石($CaMgSi_2O_6$)及其混合结晶,从而有效抑制玻璃的析晶倾向。

[0062] 进一步地,还可以限定 $C1=MgO/CaO$ 的重量百分比比值范围为大于等于1.7。优选地,可以限定 $C1=MgO/CaO$ 的重量百分比比值范围为大于等于2.0。优选地,可以限定 $C1=MgO/CaO$ 的重量百分比比值范围为大于等于2.3。更优选地,可以限定 $C1=MgO/CaO$ 的重量百分比比值范围为大于等于2.5。

[0063] 进一步地,还可以限定 $C2=Y_2O_3/MgO$ 的重量百分比的比值范围为大于等于0.8。优选地,可以限定 $C2=Y_2O_3/MgO$ 的重量百分比的比值范围为大于等于0.9。优选地,可以限定 $C2=Y_2O_3/MgO$ 的重量百分比的比值范围为大于等于1.0。更优选地,可以限定 $C2=Y_2O_3/MgO$ 的重量百分比的比值范围为大于等于1.1。

[0064] 进一步地,还可以限定 $C3=Y_2O_3/CaO$ 的重量百分比含量范围为大于等于1.9。优选地,可以限定 $C3=Y_2O_3/CaO$ 的重量百分比含量范围为大于等于2.1。优选地,可以限定 $C3=Y_2O_3/CaO$ 的重量百分比含量范围为大于等于2.3。更优选地,可以限定 $C3=Y_2O_3/CaO$ 的重量百分比含量范围为大于等于2.9。

[0065] 进一步地,还可以限定 $C4=Al_2O_3/Y_2O_3$ 的重量百分比含量范围为1-2.5。优选地,可以限定 $C4=Al_2O_3/Y_2O_3$ 的重量百分比含量范围为1-2.1。优选地,可以限定 $C4=Al_2O_3/Y_2O_3$ 的重量百分比含量范围为1-2。更优选地,可以限定 $C4=Al_2O_3/Y_2O_3$ 的重量百分比含量范围为1.2-2。

[0066] 进一步地,还可以限定 $CaO+MgO$ 的重量百分比含量范围为9-20%。优选地,可以限定 $CaO+MgO$ 的重量百分比含量范围为9.5-18%。优选地,可以限定 $CaO+MgO$ 的重量百分比含量范围为9.5-17%。更优选地,可以限定 $CaO+MgO$ 的重量百分比含量范围为10-16%。

[0067] Na_2O 和 K_2O 均能降低玻璃粘度,是良好的助熔剂。与 Na_2O 和 K_2O 相比, Li_2O 能显著降低玻璃粘度,改善玻璃熔制性能,且有利于提高玻璃机械性能。但是,由于原料成本过高,且碱金属离子过多会影响玻璃结构的稳定性,对玻璃耐腐蚀性能造成显著的负面影响,故引入量不宜多。本发明的玻璃纤维组合物中,限定 Na_2O 的重量百分比含量范围为0.01-2%。优选地,可以限定 Na_2O 的重量百分比含量范围为0.01-1.5%。优选地,可以限定 Na_2O 的重量百分比含量范围为0.05-0.9%。更优选地,可以限定 Na_2O 的重量百分比含量范围为0.05-0.45%。

[0068] 本发明的玻璃纤维组合物中,限定 K_2O 的重量百分比含量范围为0-1.5%。优选地,可以限定 K_2O 的重量百分比含量范围为0-1%。更优选地,可以限定 K_2O 的重量百分比含量范围为0-0.5%。

[0069] 本发明的玻璃纤维组合物中,限定 Li_2O 的重量百分比含量范围为0-0.9%。优选地,可以限定 Li_2O 的重量百分比含量范围为0-0.6%。更优选地,可以限定 Li_2O 的重量百分比含量范围为0-0.3%。在另一实施方案中,本发明的玻璃纤维组合物中可以不含 Li_2O 。

[0070] 进一步地,还可以限定 $Na_2O+K_2O+Li_2O$ 的重量百分比含量范围为0.01-1.4%。优选地,可以限定 $Na_2O+K_2O+Li_2O$ 的重量百分比含量范围为0.05-0.9%。进一步地,还可以限定 Na_2O+K_2O 的重量百分比含量范围为0.01-1.2%。优选地,可以限定 Na_2O+K_2O 的重量百分比含量范围为0.05-0.7%。

[0071] TiO_2 可以降低高温时的玻璃粘度,而且钛离子与钇离子有一定协同作用,可以提升玻璃的堆积效果,改善玻璃的机械性能。本发明的玻璃纤维组合物中,限定 TiO_2 的重量百分比含量范围为0.01-5%。优选地,可以限定 TiO_2 的重量百分比含量范围为0.01-3%。优选地,可以限定 TiO_2 的重量百分比含量范围为0.05-1.5%。更优选地,可以限定 TiO_2 的重量百分比含量范围为0.05-0.9%。

[0072] Fe_2O_3 有利于玻璃的熔制,也能改善玻璃的析晶性能。但由于铁离子具有着色作用,故含量不宜多。本发明的玻璃纤维组合物中,限定 Fe_2O_3 的重量百分比含量范围为0.01-1.5%。优选地,可以限定 Fe_2O_3 的重量百分比含量范围为0.01-1%。更优选地,可以限定 Fe_2O_3 的重量百分比含量范围为0.05-0.8%。

[0073] SrO 能降低玻璃粘度,且与钙离子、镁离子具有碱土金属离子协同效应,可以进一步降低玻璃析晶倾向。本发明的玻璃纤维组合物中,限定 SrO 的重量百分比含量范围为0-4%。优选地,可以限定 SrO 的重量百分比含量范围为0-2%。优选地,可以限定 SrO 的重量百分比含量范围为0-1%。更优选地,可以限定 SrO 的重量百分比含量范围为0-0.5%。在另一实施方案中,本发明的玻璃纤维组合物中可以不含 SrO 。

[0074] La_2O_3 能降低玻璃粘度、提高玻璃机械性能,且与钇离子具有一定的协同效应,可以

进一步降低玻璃的析晶倾向。 CeO_2 能改善玻璃的析晶倾向和澄清效果。本发明的玻璃纤维组合物中,限定 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 的重量百分比含量范围为0-5%。优选地,可以限定 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 的重量百分比含量范围为0-3%。更优选地,可以限定 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ 的重量百分比含量范围为0-1.5%。

[0075] 进一步地,可以限定 La_2O_3 的重量百分比含量范围为0-3%。优选地,可以限定 La_2O_3 的重量百分比含量范围为0-1.5%。在另一实施方案中,本发明的玻璃纤维组合物中可以不含 La_2O_3 。进一步地,可以限定 CeO_2 的重量百分比含量范围为0-2%。优选地,可以限定 CeO_2 的重量百分比含量范围为0-0.6%。在另一实施方案中,本发明的玻璃纤维组合物中可以不含 CeO_2 。

[0076] 此外,本发明的玻璃纤维组合物中还可以含有少量其他组分,重量百分比的合计含量小于等于4%。

[0077] 进一步地,本发明的玻璃纤维组合物中还可以包含重量百分比含量范围小于4%的 ZrO_2 、 ZnO 、 B_2O_3 、 F_2 和 SO_3 的一种或多种。进一步地,还可以包含重量百分比含量范围小于2%的 ZrO_2 、 ZnO 、 B_2O_3 、 F_2 和 SO_3 的一种或多种。

[0078] 进一步地,本发明的玻璃纤维组合物中还可以包含重量百分比含量范围小于4%的 Sm_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 的一种或多种。

[0079] 进一步地,本发明的玻璃纤维组合物中还可以包含重量百分比含量范围小于2%的 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Tb_2O_3 和 Lu_2O_3 的一种或多种。

[0080] 进一步地,本发明的玻璃纤维组合物中还可以包含重量百分比含量范围小于2%的 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 的一种或两种。

[0081] 进一步地,本发明的玻璃纤维组合物中还可以包含重量百分比含量范围0-2.4%的 ZrO_2 。进一步地,还可以包含重量百分比含量范围0-0.9%的 ZrO_2 。进一步地,还可以包含重量百分比含量范围0-0.3%的 ZrO_2 。在另一实施方案中,本发明的玻璃纤维组合物中可以不含 ZrO_2 。

[0082] 进一步地,本发明的玻璃纤维组合物中还可以包含重量百分比含量范围为0-2%的 B_2O_3 。在另一实施方案中,本发明的玻璃纤维组合物中可以不含 B_2O_3 。

[0083] 进一步地,本发明的玻璃纤维组合物中还可以包含重量百分比含量范围为0-1%的 F_2 。进一步地,还可以包含重量百分比含量范围为0-0.5%的 F_2 。进一步地,本发明的玻璃纤维组合物中还可以包含重量百分比含量范围为0-0.5%的 SO_3 。

[0084] 进一步地,其他组分的重量百分比的合计含量可以小于等于2%。进一步地,其他组分的重量百分比的合计含量可以小于等于1%。进一步地,其他组分的重量百分比的合计含量可以小于等于0.5%。

[0085] 进一步地,所述玻璃纤维组合物的玻璃澄清温度可以小于等于1485℃。进一步地,所述玻璃纤维组合物的玻璃澄清温度可以小于等于1460℃。进一步地,所述玻璃纤维组合物的玻璃澄清温度可以小于等于1445℃。

[0086] 进一步地,所述玻璃纤维的模量可以大于等于95GPa。进一步地,所述玻璃纤维的模量可以在97-115GPa。

[0087] 本发明的玻璃纤维组合物中,选择各组分含量的上述范围的有益效果将通过实施例给出具体实验数据进行说明。

[0088] 下面是根据本发明的玻璃纤维组合物中所包括的各组分的优选取值范围示例。

[0089] 优选示例一

[0090] 根据本发明的高模量玻璃纤维组合物含有下述组分, 各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|------------|
| | SiO ₂ | 44-55.9% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.8-20.4% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| [0091] | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0092] 并且, 上述组分的合计含量大于等于98%, 重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7, 重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.8。

[0093] 优选示例二

[0094] 根据本发明的高模量玻璃纤维组合物含有下述组分, 各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|------------|
| | SiO ₂ | 44-55.9% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.8-20.4% |
| | MgO | 8-16% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥26.5% |
| | CaO | 0.1-6.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| [0095] | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0096] 并且,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于2.0,重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.9。

[0097] 优选示例三

[0098] 根据本发明的高模量玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|-------------------------------------|-----------|
| | SiO ₂ | 44-55.9% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.8-21% |
| [0099] | MgO | 9.4-13.5% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥26.5% |

| | | |
|--------|--|-----------|
| | CaO | 0.1-6.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 10.1-20% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | 19.5-33% |
| | TiO ₂ | 0.01-5% |
| [0100] | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0101] 优选示例四

[0102] 根据本发明的高模量玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|-----------|
| | SiO ₂ | 44-55.9% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| [0103] | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |
| | ZrO ₂ | 0-0.3% |

[0104] 并且,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7。

[0105] 优选示例五

[0106] 根据本发明的高模量玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|-----------|
| | SiO ₂ | 44-55.9% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| [0107] | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0108] 并且,上述组分的合计含量大于等于98%,重量百分比的比值 $C2=Y_2O_3/MgO$ 的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值 $C3=Y_2O_3/CaO$ 的范围为大于等于2.1。

[0109] 优选示例六

[0110] 根据本发明的高模量玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|-------------------------------------|----------|
| | SiO ₂ | 43-58% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| [0111] | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |

| | | |
|--------|--|-----------|
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| [0112] | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0113] 并且,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值C3=Y₂O₃/CaO的范围为大于等于2.9。

[0114] 优选示例七

[0115] 根据本发明的高模量玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|-----------|
| | SiO ₂ | 44-55.9% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| [0116] | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0117] 并且,重量百分比的比值C3=Y₂O₃/CaO的范围为大于等于2.9。

[0118] 优选示例八

[0119] 根据本发明的高模量玻璃纤维组合物含有下述组分,各组分的含量以重量百分比表示如下:

| | | |
|--------|--|-----------|
| | SiO ₂ | 43-58% |
| | Al ₂ O ₃ | 15.5-23% |
| | MgO | 8-18% |
| | Al ₂ O ₃ +MgO | ≥25% |
| | CaO | 0.1-7.5% |
| | Y ₂ O ₃ | 7.1-22% |
| | MgO+Y ₂ O ₃ | ≥16.5% |
| [0120] | TiO ₂ | 0.01-5% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01-1.5% |
| | Na ₂ O | 0.01-2% |
| | K ₂ O | 0-1.5% |
| | Li ₂ O | 0-0.9% |
| | SrO | 0-4% |
| | La ₂ O ₃ +CeO ₂ | 0-5% |

[0121] 并且,重量百分比的比值C1=MgO/CaO的范围为大于等于1.7,重量百分比的比值C2=Y₂O₃/MgO的范围为大于等于0.8,重量百分比的比值C4=Al₂O₃/Y₂O₃的范围为1-2。

具体实施方式

[0122] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互任意组合。

[0123] 本发明的基本思想是,玻璃纤维组合物的各组分含量以重量百分比表示为:SiO₂为43-58%,Al₂O₃为15.5-23%,MgO为8-18%,Al₂O₃+MgO≥25%,CaO为0.1-7.5%,Y₂O₃为7.1-22%,MgO+Y₂O₃≥16.5%,TiO₂为0.01-5%,Fe₂O₃为0.01-1.5%,Na₂O为0.01-2%,K₂O为0-1.5%,Li₂O为0-0.9%,SrO为0-4%,La₂O₃+CeO₂为0-5%。该组合物能显著提高玻璃纤维的模量,显著降低玻璃澄清温度、改善澄清效果,优化玻璃料性、改善玻璃纤维的冷却效果,降低玻璃析晶速率,适合用于规模化生产高模量玻璃纤维。

[0124] 选取本发明的玻璃纤维组合物中SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、Y₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃、Na₂O、K₂O、Li₂O、SrO、La₂O₃、CeO₂、ZrO₂等具体含量值作为实施例,与B1-专利W02016165506A2的改良R玻璃、B2-传统R玻璃和B3-S玻璃的性能参数进行对比。对比时,选用八个性能参数:

[0125] (1) 成型温度,对应于玻璃熔体在粘度为10³泊时的温度,可以表征典型的玻纤拉丝温度。

[0126] (2) 液相线温度,对应于玻璃熔体冷却时晶核开始形成的温度,即玻璃析晶的上限

温度。

[0127] (3) 澄清温度, 对应于玻璃熔体在粘度为 10^2 泊时的温度, 可以表征玻璃液澄清排泡的相对难度。一般来说, 若澄清温度较小, 相同温度下玻璃液的澄清、排泡效率更高。

[0128] (4) ΔT 值, 成型温度与液相线温度之差, 表示拉丝成型的温度范围。

[0129] (5) ΔL 值, 澄清温度与成型温度之差, 反映玻璃液的料性长短, 可以表征玻纤拉丝过程中玻璃液冷却的难易程度。一般来说, 若 ΔL 值较小, 相同拉丝条件下玻璃液更易冷却, 有利于实现玻纤的高效拉制。

[0130] (6) 弹性模量, 表征玻璃抵抗弹性变形的能力, 按ASTM E1876标准测试玻璃块的弹性模量, 可以表征玻璃纤维的模量。

[0131] (7) 析晶面积率, 其中测定析晶面积率的大致方法为: 将玻璃块按瓷舟槽尺寸进行适当切割, 切割后的玻璃条样品放入瓷舟, 预处理后置于梯度炉中进行晶化, 保温5小时后, 将装有玻璃样品的瓷舟从梯度炉拿出, 空气冷却至常温。然后, 在1050-1150°C温度区域内, 通过光学显微镜从微观角度观测各个玻璃样品表面的析晶数量及大小, 以S玻璃为基准计算相对析晶面积率。析晶面积率越大, 表明玻璃析晶倾向越大、析晶速率越快。

[0132] (8) 气泡含率, 其中测定气泡含率的大致方法为: 利用专用的模具将每个实施例配合料压制成一样形状样品, 放置于高温显微镜的样品平台, 然后按程序升温至设定温度1500°C, 不保温, 玻璃样品随炉冷却至常温; 然后, 通过光学显微镜从微观角度观测各个玻璃样品的气泡数量, 以S玻璃为基准计算相对气泡含率。气泡含率越大, 表明玻璃的澄清难度越大, 不利于保证玻璃液质量。其中, 气泡数量按显微镜成像范围为准。

[0133] 上述八个参数及其测定方法对本领域技术人员来说属于常规知识, 因此采用上述参数能够有力地说明本发明的玻璃纤维组合物的性能。

[0134] 实验的具体过程为: 各组分可从适当的原料中获取, 按比例将各种原料进行混合, 使各组分达到最终的预期重量百分比, 混合后的配合料进行熔化并澄清, 然后玻璃液通过漏板上的漏嘴被拉出从而形成玻璃纤维, 玻璃纤维被牵引绕到拉丝机旋转机头上形成原丝饼或纱团。当然, 这些玻璃纤维可用常规方法进行深加工以符合预期要求。

[0135] 下面进一步通过列表的方式, 给出本发明玻璃纤维组合物的实施例与S玻璃、传统R玻璃和改良R玻璃的性能参数的对比。其中, 玻璃纤维组合物的含量以重量百分比表示。需要说明的是, 实施例组分总含量略微小于100%, 可以理解为残余量是微量杂质或不能分析出的少量组分。

[0136] 表1A

[0137]

| | | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 |
|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 组分 | SiO ₂ | 53.2 | 52.0 | 53.0 | 54.4 | 54.4 | 54.4 | 54.4 |
| | Al ₂ O ₃ | 18.7 | 19.3 | 18.7 | 17.5 | 18.1 | 18.7 | 18.7 |
| | CaO | 2.9 | 5.9 | 4.9 | 4.0 | 3.4 | 3.4 | 4.8 |
| | MgO | 11.5 | 9.2 | 10.4 | 13.5 | 12.6 | 12.0 | 10.6 |
| | Y ₂ O ₃ | 12.4 | 12.4 | 11.5 | 9.2 | 10.1 | 10.1 | 10.1 |
| | Na ₂ O | 0.15 | 0.05 | 0.05 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| | K ₂ O | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| | Li ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| | TiO ₂ | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 |
| | SrO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0 | 0.30 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 比值 | C1 | 3.97 | 1.56 | 2.12 | 3.38 | 3.71 | 3.53 | 2.21 |
| | C2 | 1.08 | 1.35 | 1.11 | 0.68 | 0.80 | 0.84 | 0.95 |
| | C3 | 4.28 | 2.10 | 2.35 | 2.30 | 2.97 | 2.97 | 2.10 |
| | C4 | 1.51 | 1.56 | 1.63 | 1.90 | 1.79 | 1.85 | 1.85 |
| 参数 | 成型温度 /°C | 1283 | 1274 | 1280 | 1279 | 1284 | 1286 | 1290 |
| | 液相线温 度/°C | 1236 | 1220 | 1225 | 1253 | 1248 | 1242 | 1230 |
| | 澄清温度 /°C | 1443 | 1432 | 1440 | 1439 | 1445 | 1447 | 1452 |
| | ΔT 值/°C | 47 | 54 | 55 | 26 | 36 | 44 | 60 |
| | ΔL 值/°C | 160 | 158 | 160 | 160 | 161 | 161 | 162 |
| | 弹性模量 /GPa | 105.0 | 103.0 | 104.0 | 103.2 | 103.8 | 103.0 | 102.2 |
| | 析晶面积 率/% | 9 | 4 | 5 | 15 | 12 | 10 | 5 |
| 气泡含率 /% | 6 | 4 | 3 | 5 | 7 | 8 | 9 | |

[0138] 表1B

| | | A8 | A9 | A10 | A11 | A12 | A13 | A14 |
|------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 组分 | SiO ₂ | 54.0 | 49.8 | 51.0 | 52.5 | 55.9 | 52.5 | 56.8 |
| | Al ₂ O ₃ | 19.0 | 21.0 | 20.4 | 19.8 | 18.6 | 18.6 | 16.5 |
| | CaO | 3.8 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 3.3 |
| | MgO | 11.0 | 9.4 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.4 |
| | Y ₂ O ₃ | 10.5 | 14.4 | 13.2 | 12.3 | 10.1 | 13.5 | 11.6 |
| | Na ₂ O | 0.10 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.20 |
| | K ₂ O | 0.40 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.30 |
| | Li ₂ O | 0.30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.20 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.40 |
| | TiO ₂ | 0.60 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.40 |
| | SrO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 比值 | C1 | 2.89 | 2.35 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 3.15 |
| | C2 | 0.95 | 1.53 | 1.32 | 1.23 | 1.01 | 1.35 | 1.12 |
| | C3 | 2.76 | 3.60 | 3.30 | 3.08 | 2.53 | 3.38 | 3.52 |
| | C4 | 1.81 | 1.46 | 1.55 | 1.61 | 1.84 | 1.38 | 1.42 |
| 参数 | 成型温度 /°C | 1281 | 1276 | 1278 | 1284 | 1295 | 1280 | 1294 |
| | 液相线温 度/°C | 1235 | 1245 | 1238 | 1235 | 1230 | 1220 | 1232 |
| | 澄清温度 /°C | 1443 | 1433 | 1437 | 1445 | 1460 | 1440 | 1460 |
| | ΔT 值/°C | 46 | 31 | 40 | 49 | 65 | 60 | 62 |
| | ΔL 值/°C | 162 | 157 | 159 | 161 | 165 | 160 | 166 |
| | 弹性模量 /GPa | 103.5 | 106.0 | 105.3 | 103.8 | 102.6 | 105.0 | 102.0 |
| | 析晶面积 率/% | 7 | 16 | 7 | 6 | 6 | 4 | 6 |
| 气泡含率 /% | 6 | 5 | 4 | 6 | 11 | 5 | 10 | |

[0140] 表1C

[0141]

| | | A15 | A16 | A17 | A18 | A19 | A20 | A21 |
|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 组分 | SiO ₂ | 53.5 | 52.0 | 54.0 | 56.5 | 55.0 | 53.5 | 52.2 |
| | Al ₂ O ₃ | 18.9 | 18.9 | 18.9 | 18.5 | 18.5 | 18.7 | 18.7 |
| | CaO | 2.4 | 1.0 | 3.3 | 3.7 | 3.7 | 3.0 | 3.5 |
| | MgO | 10.7 | 10.7 | 10.2 | 10.4 | 10.8 | 11.0 | 10.0 |
| | Y ₂ O ₃ | 13.1 | 16.0 | 12.0 | 8.5 | 8.1 | 11.4 | 13.5 |
| | Na ₂ O | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| | K ₂ O | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| | Li ₂ O | 0 | 0 | 0.50 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.40 | 0.40 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.40 | 0.30 |
| | TiO ₂ | 0.40 | 0.40 | 0.30 | 1.50 | 0.90 | 0.40 | 0.30 |
| | SrO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.00 | 0 |
| | La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.00 | 0 | 0 |
| | CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.10 | 0 | 0 |
| ZrO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.90 | |
| 比值 | C1 | 4.46 | 10.70 | 3.09 | 2.81 | 2.92 | 3.67 | 2.86 |
| | C2 | 1.22 | 1.50 | 1.18 | 0.82 | 0.75 | 1.04 | 1.35 |
| | C3 | 5.46 | 16.00 | 3.64 | 2.30 | 2.19 | 3.80 | 3.86 |
| | C4 | 1.44 | 1.18 | 1.58 | 2.18 | 2.28 | 1.64 | 1.39 |
| 参数 | 成型温度 /°C | 1291 | 1287 | 1269 | 1290 | 1285 | 1288 | 1286 |
| | 液相线温 度/°C | 1238 | 1255 | 1231 | 1238 | 1225 | 1230 | 1224 |
| | 澄清温度 /°C | 1452 | 1445 | 1429 | 1455 | 1449 | 1450 | 1446 |
| | ΔT 值/°C | 53 | 32 | 38 | 52 | 60 | 58 | 62 |
| | ΔL 值/°C | 161 | 158 | 160 | 165 | 164 | 162 | 160 |
| | 弹性模量 /GPa | 104.5 | 106.3 | 105.2 | 101.5 | 100.5 | 103.5 | 105.5 |
| | 析晶面积 率/% | 10 | 14 | 8 | 12 | 3 | 5 | 5 |
| 气泡含率 /% | 8 | 7 | 3 | 6 | 7 | 8 | 7 | |

[0142] 表1D

| | | A22 | A23 | A24 | A25 | A26 | A27 | A28 | |
|--------|----|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [0143] | 组分 | SiO ₂ | 54.9 | 54.9 | 53.0 | 51.9 | 52.4 | 52.0 | 50.0 |
| | | Al ₂ O ₃ | 18.0 | 19.2 | 19.2 | 19.2 | 18.6 | 19.6 | 18.6 |
| | | CaO | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 |
| | | MgO | 11.4 | 10.4 | 10.4 | 10.4 | 10.2 | 10.6 | 10.2 |
| | | Y ₂ O ₃ | 11.0 | 11.0 | 12.9 | 14.0 | 14.6 | 12.6 | 17.0 |
| | | Na ₂ O | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| | | K ₂ O | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| | | Li ₂ O | 0 | 0 | 0.10 | 0.10 | 0 | 0 | 0 |
| | | Fe ₂ O ₃ | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| | | TiO ₂ | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| | | SrO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | CeO ₂ | 0 | 0.10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | ZrO ₂ | 0.30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| [0143] | 比值 | C1 | 3.80 | 3.47 | 3.47 | 3.47 | 3.40 | 2.65 | 3.40 |
| | | C2 | 0.96 | 1.06 | 1.24 | 1.35 | 1.43 | 1.19 | 1.67 |
| | | C3 | 3.67 | 3.67 | 4.30 | 4.67 | 4.87 | 3.15 | 5.67 |
| | | C4 | 1.64 | 1.75 | 1.49 | 1.37 | 1.27 | 1.56 | 1.09 |
| [0144] | 参数 | 成型温度 /°C | 1288 | 1293 | 1284 | 1276 | 1278 | 1282 | 1260 |
| | | 液相线温 度/°C | 1236 | 1233 | 1230 | 1225 | 1220 | 1235 | 1217 |
| | | 澄清温度 /°C | 1451 | 1457 | 1445 | 1434 | 1437 | 1441 | 1416 |
| | | ΔT 值/°C | 52 | 60 | 54 | 51 | 58 | 47 | 43 |
| | | ΔL 值/°C | 163 | 164 | 161 | 158 | 159 | 159 | 156 |
| | | 弹性模量 /GPa | 103.5 | 103.0 | 104.5 | 105.7 | 106.5 | 104.5 | 108.0 |
| | | 析晶面积 率/% | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 7 | 3 |
| | | 气泡含率 /% | 8 | 10 | 6 | 4 | 5 | 6 | 4 |

[0144] 表1E

| | | A29 | A30 | A31 | A32 | B1 | B2 | B3 |
|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 组分 | SiO ₂ | 57.0 | 53.4 | 52.0 | 52.5 | 60.1 | 60 | 65 |
| | Al ₂ O ₃ | 18.5 | 18.7 | 19.3 | 18.7 | 17.0 | 25 | 25 |
| | CaO | 4.5 | 4.5 | 5.5 | 2.5 | 10.2 | 9 | 0 |
| | MgO | 10.0 | 10.4 | 9.4 | 11.5 | 9.8 | 6 | 10 |
| | Y ₂ O ₃ | 8.1 | 11.4 | 12.6 | 13.5 | 0.5 | 0 | 0 |
| | Na ₂ O | 0.25 | 0.45 | 0.05 | 0.15 | 0.21 | 微量 | 微量 |
| | K ₂ O | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.41 | 微量 | 微量 |
| | Li ₂ O | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0.65 | 0 | 0 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.44 | 微量 | 微量 |
| | TiO ₂ | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.44 | 微量 | 微量 |
| | SrO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ZrO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 比值 | C1 | 2.22 | 2.31 | 1.71 | 4.60 | 0.96 | 0.67 | - |
| | C2 | 0.81 | 1.10 | 1.34 | 1.17 | 0.05 | 0 | 0 |
| | C3 | 1.80 | 2.53 | 2.29 | 5.40 | 0.05 | 0 | - |
| | C4 | 2.28 | 1.64 | 1.53 | 1.39 | 34.00 | - | - |
| 参数 | 成型温度 /°C | 1293 | 1286 | 1275 | 1284 | 1300 | 1430 | 1571 |
| | 液相线温度 /°C | 1235 | 1227 | 1220 | 1234 | 1208 | 1350 | 1470 |
| | 澄清温度 /°C | 1459 | 1448 | 1433 | 1444 | 1498 | 1620 | >1700 |
| | ΔT 值/°C | 58 | 59 | 55 | 50 | 92 | 80 | 101 |
| | ΔL 值/°C | 166 | 162 | 158 | 160 | 198 | 200 | - |
| | 弹性模量 /GPa | 101.9 | 103.0 | 103.5 | 106.0 | 90.9 | 89 | 90 |
| | 析晶面积 率/% | 7 | 5 | 4 | 7 | 20 | 70 | 100 |
| 气泡含率 /% | 7 | 6 | 4 | 5 | 30 | 75 | 100 | |

[0146] 由上述表中的具体数值可知,与S玻璃相比,本发明的玻璃纤维组合物拥有以下优势:(一)具有高得多的弹性模量;(二)具有小得多的澄清温度和气泡含率,本发明玻璃更易澄清,排泡效果更优;(三)具有低得多的成型温度、液相线温度和析晶面积率。

[0147] 与传统R玻璃相比,本发明的玻璃纤维组合物拥有以下优势:(一)具有高得多的弹性模量;(二)具有小得多的澄清温度和气泡含率,本发明玻璃更易澄清,排泡效果更优;

(三) 具有小得多的 ΔL 值, 玻纤更易冷却, 有利于提高纤维的拉丝效率; (四) 具有低得多的成型温度、液相线温度和析晶面积率。

[0148] 与改良R玻璃相比, 本发明的玻璃纤维组合物拥有以下优势: (一) 具有高得多的弹性模量; (二) 具有较小的澄清温度和气泡含率, 本发明玻璃更易澄清, 排泡效果更优; (三) 具有小得多的 ΔL 值, 玻纤更易冷却, 有利于提高纤维的拉丝效率; (四) 具有较低的析晶面积率, 这表明本发明玻璃的析晶速率较小, 有利于降低玻璃的析晶风险。

[0149] 由此可知, 本发明的玻璃纤维组合物在玻璃模量、玻璃澄清、玻纤冷却和析晶速率方面取得了突破性的进展, 同等条件下玻璃的模量大幅提升、澄清温度大幅下降、气泡数量较少、玻纤冷却效果好, 整体技术方案优异。

[0150] 由根据本发明的玻璃纤维组合物可制成具有上述优良性能的玻璃纤维。

[0151] 根据本发明的玻璃纤维组合物与一种或多种有机和/或无机材料结合可制备得到性能优良的复合材料, 例如, 玻纤增强基材。

[0152] 最后应说明的是: 在本文中, 术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含, 从而使得包含一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素, 而且还包括没有明确列出的其他要素, 或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下, 由语句“包括一个…”限定的要素, 并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0153] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案, 而非对其限制。尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明, 本领域的普通技术人员应当理解: 其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改, 或者对其中部分技术特征进行等同替换; 而这些修改或者替换, 并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。