

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016年10月20日 (20.10.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/165531 A2

- (51) 国际专利分类号: 无分类
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/076885
- (22) 国际申请日: 2016年3月21日 (21.03.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610146263.2 2016年3月15日 (15.03.2016) CN
- (71) 申请人: 巨石集团有限公司 (JUSHI GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省桐乡市经济开发区文华南路 669 号巨石科技大楼, Zhejiang 314500 (CN)。
- (72) 发明人: 章林 (ZHANG, Lin); 中国浙江省桐乡市经济开发区文华南路 669 号巨石科技大楼, Zhejiang 314500 (CN)。 曹国荣 (CAO, Guorong); 中国浙江省桐乡市经济开发区文华南路 669 号巨石科技大楼, Zhejiang 314500 (CN)。 张毓强 (ZHANG, Yuqiang); 中国浙江省桐乡市经济开发区文华南路 669 号巨石科技大楼, Zhejiang 314500 (CN)。 邢文忠 (XING, Wenzhong); 中国浙江省桐乡市经济开发区文华南路 669 号巨石科技大楼, Zhejiang 314500 (CN)。 顾桂江 (GU, Guijiang); 中国浙江省桐乡市经济开发区文华南路 669 号巨石科技大楼, Zhejiang 314500 (CN)。
- (74) 代理人: 北京名华博信知识产权代理有限公司 (BOXIN CHINA INTELLECTUAL PROPERTY); 中

国北京市海淀区清河强佑新城翠微 A 座 1536, Beijing 100085 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 根据申请人的请求, 在条约第 21 条(2)(a)所规定的期限届满之前进行。
- 不包括国际检索报告, 在收到该报告后将重新公布(细则 48.2(g))。



WO 2016/165531 A2

(54) Title: HIGH PERFORMANCE GLASS FIBRE COMPOSITION, AND GLASS FIBRE AND COMPOSITE MATERIAL THEREOF

(54) 发明名称: 一种高性能玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料

(57) Abstract: Provided are a high performance glass fibre composition, and a glass fibre and a composite material thereof. The content, given in weight percentage, of each component of the glass fibre composition is as follows: 52-67% of SiO₂, 12-24% of Al₂O₃, 0.05-4.5% of Sm₂O₃ + Gd₂O₃, less than 2% of Li₂O + Na₂O + K₂O, 10-24% of CaO + MgO + SrO, less than 16% of CaO, less than 13% of MgO, less than 3% of TiO₂, and less than 1.5% of Fe₂O₃. The composition significantly improves the mechanical properties and the thermal stability of glass, significantly reduces the liquidus temperature and the forming temperature of glass, and under equal conditions, significantly reduces the crystallisation rate of glass. The composition is particularly suitable for the tank furnace production of a high performance glass fibre having excellent thermal stability.

(57) 摘要: 本发明提供一种高性能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 52-67%, Al₂O₃为 12-24%, Sm₂O₃+Gd₂O₃为 0.05-4.5%, Li₂O+Na₂O+K₂O 为小于 2%, CaO+MgO+SrO 为 10-24%, CaO 为小于 16%, MgO 为小于 13%, TiO₂为小于 3%, Fe₂O₃为小于 1.5%。该组合物能大幅提高玻璃的机械性能和热稳定性, 还能显著降低玻璃的液相线温度和成型温度, 同等条件下大幅降低玻璃的析晶速率, 特别适合用于池窑化生产热稳定性优异的高性能玻璃纤维。

一种高性能玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料

本申请要求在2016年3月15日提交中国专利局、申请号为201610146263.2、发明名称为“一种高性能玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

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

背景技术

玻璃纤维属于无机纤维材料，用它增强树脂可制得性能优良的复合材料。高性能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、兵器等国防军工领域。随着科技的进步及经济的发展，高性能玻璃纤维在风力叶片、高压容器、海洋管道、汽车制造等民用工业领域得到了广泛应用。

最早的高性能玻璃成分以 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统为主体，典型方案如美国 OC 公司开发的 S-2 玻璃，模量在 89-90GPa，但是它的生产难度过大，其玻纤成型温度高达 1571°C ，液相线温度高达 1470°C ，难于实现大规模池窑化生产。因此，OC 公司主动放弃了生产 S-2 玻璃纤维，将其专利权转让给了美国 AGY 公司。

随后，OC 公司还开发了 HiPer-tex 玻璃，模量在 87-89GPa，这是一种以牺牲部分玻璃性能以降低生产难度的折衷策略，不过由于设计方案只是对 S-2 玻璃的简单改进，造成玻纤成型温度和液相线温度依然很高，生产难度还是很大，难于实现大规模池窑化生产。因此，OC 公司也放弃了生产 HiPer-tex 玻璃纤维，将其专利权转让给了欧洲 3B 公司。

法国圣戈班公司开发过一种以 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统为主体的 R 玻璃，模量在 86-89GPa。但是传统 R 玻璃的硅铝总含量较高，又缺乏改善玻璃析晶性能的有效方案，钙镁比例也不合理，造成玻璃成型困难、析晶风险高，同时玻璃液的表面张力大、澄清难度高，其玻纤成型温度达到 1410°C ，液相线温度达到 1350°C ，这都造成玻璃纤维高效拉制上的困难，同样难于实现大规模池窑化生产。

在国内，南京玻璃纤维研究设计院开发过一种 HS2 玻璃，模量在 84-87GPa，其主要成分

也包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO ，同时还引入部分 Li_2O 、 B_2O_3 、 CeO_2 和 Fe_2O_3 ，它的成型温度只有 1245°C ，液相线温度为 1320°C ，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，极不利于玻璃纤维的高效拉制，必须提高拉丝温度，采用特殊形式的漏嘴，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化生产。

综上所述，我们发现，现阶段的各类高性能玻璃纤维在实际生产中均存在池窑化生产难度大的普遍问题，具体表现为玻璃的液相线温度偏高、析晶速率快，成型温度偏高、澄清难度大， ΔT 值小甚至为负。为此，大部分公司往往以牺牲部分玻璃性能的方式来降低生产难度，这造成上述高性能玻璃纤维的各项性能水平无法与生产规模同步提升。

发明内容

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性能玻璃纤维组合物，该组合物能大幅提高玻璃的机械性能和热稳定性，在此基础上，克服了传统高性能玻璃析晶风险高、澄清难度大，难于进行高效率池窑化生产的问题，能显著降低高性能玻璃的液相线温度和成型温度，同等条件下大幅降低玻璃的析晶速率，特别适合用于池窑化生产热稳定性优异的高性能玻璃纤维。

根据本发明的一个方面，提供一种高性能玻璃纤维组合物，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	52-67%
Al_2O_3	12-24%
$\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.05-4.5%
$\text{R}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	<2%
$\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SrO}$	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO_2	<3%
Fe_2O_3	<1.5%

其中，进一步限定重量百分比的比值 $C1=(\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围为大于 0.01。

其中，进一步限定 Li_2O 的含量，以重量百分比表示为 0.1-1.5%。

其中，所述高性能玻璃纤维组合物还含有 Y_2O_3 ，其含量以重量百分比表示为 0.05-5%。

其中，所述高性能玻璃纤维组合物还含有 La_2O_3 ，其含量以重量百分比表示为 0.05-3%。

其中，进一步限定 $SiO_2+Al_2O_3$ 的含量，以重量百分比表示为小于 82%。

其中，进一步限定 $SiO_2+Al_2O_3$ 的含量，以重量百分比表示为 70-81%。

其中，进一步限定 MgO 的含量，以重量百分比表示为 6-12%。

其中，进一步限定 Sm_2O_3 的含量，以重量百分比表示为 0.05-3%。

其中，进一步限定 Gd_2O_3 的含量，以重量百分比表示为 0.05-2%。

其中，进一步限定 $Sm_2O_3+Gd_2O_3$ 的含量，以重量百分比表示为 0.1-4%。

其中，进一步限定重量百分比的比值 $C1=(Li_2O+Sm_2O_3+Gd_2O_3)/Al_2O_3$ 的范围为大于等于 0.02。

其中，各组分的含量以重量百分比表示如下：

SiO_2	52-67%
Al_2O_3	12-24%
$Sm_2O_3+Gd_2O_3$	0.05-4.5%
$R_2O=Li_2O+Na_2O+K_2O$	<2%
Li_2O	0.1-1.5%
$CaO+MgO+SrO$	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO_2	<3%
Fe_2O_3	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1=(Li_2O+Sm_2O_3+Gd_2O_3)/Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

其中，各组分的含量以重量百分比表示如下：

SiO_2	52-67%
Al_2O_3	12-24%
$SiO_2+Al_2O_3$	<82%
$Sm_2O_3+Gd_2O_3$	0.05-4.5%
$R_2O=Li_2O+Na_2O+K_2O$	<2%
Li_2O	0.1-1.5%

CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	6-12%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

其中，各组分的含量以重量百分比表示如下：

SiO ₂	54-64%
Al ₂ O ₃	13-23%
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	<82%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<14%
MgO	6-12%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

其中，各组分的含量以重量百分比表示如下：

SiO ₂	54-62%
Al ₂ O ₃	13-22%
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	70-81%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.1-4%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<14%
MgO	6-12%

TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于等于 0.02。

其中，各组分的含量以重量百分比表示如下：

SiO ₂	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
Y ₂ O ₃	0.05-5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

其中，各组分的含量以重量百分比表示如下：

SiO ₂	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
La ₂ O ₃	0.05-3%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

其中,进一步限定 SrO 的含量,以重量百分比表示为 0.1-2%。

其中,进一步限定重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为 0.02-0.15。

其中,进一步限定重量百分比的比值 $C2 = Y_2O_3 / (Sm_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3)$ 的范围为大于 0.4。

其中,进一步限定 $Gd_2O_3 + La_2O_3$ 的含量,以重量百分比表示为 0.5-1.5%。

其中,进一步限定 $Gd_2O_3 + La_2O_3 + TiO_2$ 的含量,以重量百分比表示为 1-3.5%。

其中,所述高性能玻璃纤维组合物还含有 CeO_2 ,其含量以重量百分比表示为 0-1%。

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。

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。

根据本发明的高性能玻璃纤维组合物,主要创新点是引入稀土氧化物 Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 ,两种稀土离子的半径小、场强大,具有强烈的积聚效应和良好的协同效应,并控制 $(Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的比值,合理配置 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 和 $CaO + MgO + SrO$ 的含量范围,以及利用 CaO 、 MgO 、 SrO 的混合碱土效应,此外还可以选择性引入适量 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 CeO_2 等。

具体来说,根据本发明的高性能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	52-67%
Al_2O_3	12-24%
$Sm_2O_3 + Gd_2O_3$	0.05-4.5%
$R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O$	<2%
$CaO + MgO + SrO$	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO_2	<3%
Fe_2O_3	<1.5%

该玻璃纤维组合物中各组分的作用及含量说明如下:

SiO_2 是形成玻璃骨架的主要氧化物,并且起稳定各组分的作用。在本发明的玻璃纤维组合物中,限定 SiO_2 的重量百分比含量范围为 52-67%。优选地,可以限定 SiO_2 的重量百分比含量范围为 54-64%。更优选地,可以限定 SiO_2 的重量百分比含量范围为 54-62%。

Al_2O_3 也是形成玻璃骨架的氧化物, 与 SiO_2 结合时可对玻璃的机械性能和热稳定性起到实质性的作用。若其含量太低, 玻璃无法获得足够高的机械性能和热稳定性; 若其含量太高, 则会使玻璃粘度过高导致澄清困难, 还会使玻璃析晶风险大幅提升。在本发明的玻璃纤维组合物中, 限定 Al_2O_3 的重量百分比含量范围为 12-24%。优选地, 可以限定 Al_2O_3 的重量百分比含量范围为 13-23%。更优选地, 可以限定 Al_2O_3 的重量百分比含量范围为 13-22%。

在玻璃结构中, Al_2O_3 一般存在四配位 $[\text{AlO}_4]$ 和六配位 $[\text{AlO}_6]$ 两种结构形式。在本发明的玻璃纤维组合物中, 可以引入稀土氧化物 Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 中的一种或两种, 根据镧系收缩效应, 一方面, 这两种稀土氧化物具有很强的碱性, 能提供较多的非桥氧, 可以使结构中铝氧四配位的数量明显增多, 促进 Al^{3+} 进入玻璃网络, 有利于提高玻璃骨架的紧密度; 另一方面, Sm^{3+} 和 Gd^{3+} 离子半径小、电荷高、场强大, 一般处于网络空隙间作为网络外离子, 对阴离子具有强烈的积聚效应, 能进一步增强玻璃结构的稳定性, 提高玻璃的机械性能和热稳定性。同时, 强烈的积聚效应还能有效阻止其他离子的移动排列, 从而达到显著提高玻璃的热稳定性和降低玻璃析晶倾向的目的。而且, Sm^{3+} 和 Gd^{3+} 离子半径相近, 配位状态相似, 两者存在良好的协同效应, 若同时使用具有更优异的效果。因此, 在本发明的玻璃纤维组合物中, 限定 $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的重量百分比含量范围为 0.05-4.5%。优选地, 可以限定 $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的重量百分比含量范围为 0.1-4%。进一步地, 可以限定 Sm_2O_3 的重量百分比含量范围为 0.05-3%。进一步地, 可以限定 Gd_2O_3 的重量百分比含量范围为 0.05-2%。此外, 进一步地, 可以限定 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 的重量百分比含量范围为小于 82%。优选地, 可以限定 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 的重量百分比含量范围为 70-81%。

K_2O 和 Na_2O 均能降低玻璃粘度, 是良好的助熔剂。同 Na_2O 和 K_2O 相比, Li_2O 不仅能显著地降低玻璃粘度, 从而改善玻璃熔制性能, 并且对提高玻璃的力学性能有明显帮助。同时, 少量 Li_2O 就能提供可观的游离氧, 有利于更多的铝离子形成四面体配位, 增强玻璃体系的网络结构。但由于碱金属离子过多会显著降低玻璃的热稳定性和化学稳定性, 故引入量不宜多。因此, 在本发明的玻璃纤维组合物中, 限定 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 的重量百分比含量范围为小于 2%。进一步地, 可以限定 Li_2O 的重量百分比含量范围为 0.1-1.5%。

此外, 为了促使更多的铝离子形成四面体配位进入玻璃网络, 在本发明的玻璃纤维组合物中, 进一步地, 可以限定重量百分比的比值 $C1 = (\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围为大于 0.01。优选地, 可以限定重量百分比的比值 $C1 = (\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围为大于等于 0.02。更优选地, 可以限定重量百分比的比值 $C1 = (\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围为 0.02-0.15。

进一步地，还可以选择性地引入稀土氧化物 Y_2O_3 和 La_2O_3 ， Y^{3+} 和 La^{3+} 的配位状态、离子半径、离子场强与 Sm^{3+} 和 Gd^{3+} 有所不同，相互结合使用时，第一方面，能提供更丰富的网络外离子配位结构，有利于提高玻璃结构的稳定性；第二方面，钇离子的六配位结构结合其他离子的八配位结构，能进一步增强玻璃结构的完整性，提高玻璃性能；第三方面，当温度降低时，各离子产生规则排列的机率也会减少，有利于降低晶体的生长速率，从而进一步提高玻璃的抗析晶能力。但是，相对于 Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 ， Y_2O_3 和 La_2O_3 的碱性较弱，而且用量较大时需要碱金属氧化物提供一定量的游离氧来填补空位才能发挥更好的效果。因此，在本发明的玻璃纤维组合物中，可以限定 Y_2O_3 的重量百分比含量范围为 0.05-5%，可以限定 La_2O_3 的重量百分比含量范围为 0.05-3%。为了提高玻璃的机械性能，进一步地，可以限定重量百分比的比值 $C2=Y_2O_3/(Sm_2O_3+Gd_2O_3+Y_2O_3)$ 的范围为大于 0.4。发明人还发现，当氧化钇与氧化镧结合使用时，会对玻璃的热稳定性起到显著的提升作用。进一步地，可以限定 $Gd_2O_3+La_2O_3$ 的重量百分比含量范围为 0.5-1.5%。

CaO 、 MgO 和 SrO 主要起控制玻璃析晶、调节玻璃粘度的作用。尤其是在控制玻璃析晶方面，发明人通过控制它们的引入量和比例关系获得了意想不到的效果。一般来说，以 $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统为主体的高性能玻璃，其玻璃析晶后所包含的晶相主要包括透辉石 ($CaMgSi_2O_6$) 和钙长石 ($CaAl_2Si_2O_8$)。为了有效抑制两种晶相的析晶倾向，降低玻璃的液相线温度和析晶速率，本发明中通过合理控制 $CaO+MgO+SrO$ 的含量范围及各组份间的比例关系，利用混合碱土效应形成更紧密的堆积结构，使其晶核形成和长大时需要更多的能量，从而达到抑制玻璃析晶倾向的目的。而且，引入适量氧化锶所形成的玻璃结构更加稳定，有利于玻璃性能的进一步提升。在本发明的玻璃纤维组合物中，限定 $CaO+MgO+SrO$ 的重量百分比含量范围为 10-24%。 CaO 作为重要的网络外体氧化物，其含量过高会增大玻璃的析晶倾向，造成从玻璃中析出钙长石、硅灰石等晶体的危险。在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小于 16%。优选地，可以限定 CaO 的含量范围为小于 14%。 MgO 在玻璃中的作用与 CaO 大体类似，但 Mg^{2+} 的场强更大，对提高玻璃模量起重要的作用。在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小于 13%。优选地，可以限定 MgO 的含量范围为 6-12%。进一步地，可以限定 SrO 的重量百分比含量范围为小于 3%。优选地，可以限定 SrO 的重量百分比含量范围为 0.1-2%。

TiO_2 具有助熔作用，还能显著提高玻璃的热稳定性和化学稳定性。发明人发现，当氧化钛与氧化钇、氧化镧结合使用时，会对玻璃的热稳定性起到极大的提升作用。但由于 Ti^{4+} 过多会使玻璃产生一定的着色，故引入量也不宜过多。因此，在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小于 3%。进一步地，可以限定 $Gd_2O_3+La_2O_3+TiO_2$ 的重量

百分比含量范围为 1-3.5%。

Fe_2O_3 有利于玻璃的熔制，也能改善玻璃的析晶性能。但由于铁离子和亚铁离子具有着色作用，故引入量不宜多。因此，在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小于 1.5%。

在本发明的玻璃纤维组合物中，还可以选择性地引入适量 CeO_2 ，以进一步改善玻璃的析晶倾向和澄清效果。在本发明的玻璃纤维组合物中，可以限定 CeO_2 的重量百分比含量范围为 0-1%。

此外，本发明的玻璃纤维组合物中还允许含有少量其他组分，重量百分比总含量一般不超过 2%。

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在后面会通过实施例给出具体实验数据来说明。

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。根据下述优选示例，由该组合物形成的玻璃纤维的弹性模量为大于 90GPa。

优选示例一

根据本发明的高性能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	52-67%
Al_2O_3	12-24%
$\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.05-4.5%
$\text{R}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	<2%
Li_2O	0.1-1.5%
$\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SrO}$	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO_2	<3%
Fe_2O_3	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1=(\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围为大于 0.01。

优选示例二

根据本发明的高性能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	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	<82%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	6-12%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且, 重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

优选示例三

根据本发明的高性能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	54-64%
Al ₂ O ₃	13-23%
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	<82%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<14%
MgO	6-12%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且, 重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

优选示例四

根据本发明的高性能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	54-62%
Al ₂ O ₃	13-22%
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	70-81%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.1-4%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<14%
MgO	6-12%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于等于 0.02。

优选示例五

根据本发明的高性能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	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
Y ₂ O ₃	0.05-5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%
CeO ₂	0-1%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

优选示例六

根据本发明的高性能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	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
La ₂ O ₃	0.05-3%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

优选示例七

根据本发明的高性能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	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
Y ₂ O ₃	0.05-5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
SrO	0.1-2%

TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

优选示例八

根据本发明的高性能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	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
Y ₂ O ₃	0.05-5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为 0.02-0.15。

优选示例九

根据本发明的高性能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	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
Y ₂ O ₃	0.05-5%
Sm ₂ O ₃	0.05-3%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%

CaO	<16%
MgO	<13%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01，重量百分比的比值 $C2 = Y_2O_3 / (Sm_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3)$ 的范围为大于 0.4。

根据优选示例九，由该组合物形成的玻璃纤维的弹性模量为大于 95GPa。

优选示例十

根据本发明的高性能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	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
La ₂ O ₃	0.05-3%
Gd ₂ O ₃ +La ₂ O ₃	0.5-1.5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

优选示例十一

根据本发明的高性能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	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%

La ₂ O ₃	0.05-3%
Gd ₂ O ₃ +La ₂ O ₃ +TiO ₂	1-3.5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%
Gd ₂ O ₃	0.05-2%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

具体实施方式

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。

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 52-67%，Al₂O₃ 为 12-24%，Sm₂O₃+Gd₂O₃ 为 0.05-4.5%，Li₂O+Na₂O+K₂O 为小于 2%，CaO+MgO+SrO 为 10-24%，CaO 为小于 16%，MgO 为小于 13%，TiO₂ 为小于 3%，Fe₂O₃ 为小于 1.5%。该组合物能大幅提高玻璃的机械性能和热稳定性，还能显著降低玻璃的液相线温度和成型温度，同等条件下大幅降低玻璃的析晶速率，特别适合用于池窑化生产热稳定性优异的高性能玻璃纤维。

选取本发明的玻璃纤维组合物中 SiO₂、Al₂O₃、Sm₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、CaO、MgO、Li₂O、Na₂O、K₂O、Fe₂O₃、TiO₂ 和 SrO 的具体含量值作为实施例，与 S 玻璃、传统 R 玻璃和改良 R 玻璃的性能参数进行对比。在性能对比时，选用六个性能参数：

(1) 成型温度，对应于玻璃熔体在粘度为 10³ 泊时的温度。

(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。

(3) 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。

(4) 析晶峰温度，DTA 测试过程中对应于玻璃析晶最强峰的温度。一般情况下，该温度越高，表明晶核长大所需能量越多，玻璃的析晶倾向越小。

(5) 弹性模量，是沿纵向的弹性模量，表征玻璃抵抗弹性变形的能力，按 ASTM2343 测试。

(6) 软化点温度，将标准规定的样品放入标准规定的炉内以 $5\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行加热，当样品每分钟伸长 1mm 时所对应的温度，即玻璃的软化点温度。

上述六个参数及其测定方法是本领域技术人员所熟知的，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。

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。

下面给出根据本发明的玻璃纤维组合物的具体实施例。

实施例一

SiO ₂	60.2%
Al ₂ O ₃	16.6%
CaO	9.7%
MgO	9.2%
Sm ₂ O ₃	0.9%
Na ₂ O	0.21%
K ₂ O	0.43%
Li ₂ O	0.60%
Fe ₂ O ₃	0.44%
TiO ₂	0.48%
SrO	1.0%

并且，重量百分比的比值 $C1=(\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 0.09。

在实施例一中测定的六个参数的数值分别是：

成型温度 1298 °C

液相线温度	1203℃
△T 值	95℃
析晶峰温度	1032℃
弹性模量	93.6GPa
软化点温度	934℃

实施例二

SiO ₂	58.0%
Al ₂ O ₃	19.0%
CaO	9.9%
MgO	9.2%
Sm ₂ O ₃	0.4%
Na ₂ O	0.23%
K ₂ O	0.43%
Li ₂ O	0.60%
Fe ₂ O ₃	0.44%
TiO ₂	0.56%
SrO	1.0%

并且，重量百分比的比值 $C1=(Li_2O+Sm_2O_3+Gd_2O_3)/Al_2O_3$ 为 0.053。

在实施例二中测定的六个参数的数值分别是：

成型温度	1294℃
液相线温度	1209℃
△T 值	85℃
析晶峰温度	1027℃
弹性模量	92.8GPa
软化点温度	932℃

实施例三

SiO ₂	59.3%
Al ₂ O ₃	17.4%
CaO	8.2%

MgO	10.6%
Gd ₂ O ₃	0.3%
Sm ₂ O ₃	1.5%
Na ₂ O	0.23%
K ₂ O	0.38%
Li ₂ O	0.65%
Fe ₂ O ₃	0.44%
TiO ₂	0.53%

并且，重量百分比的比值 $C1=(Li_2O+Sm_2O_3+Gd_2O_3)/Al_2O_3$ 为 0.141。

在实施例三中测定的六个参数的数值分别是：

成型温度	1295℃
液相线温度	1207℃
△T 值	88℃
析晶峰温度	1029℃
弹性模量	94.4GPa
软化点温度	936℃

实施例四

SiO ₂	59.6%
Al ₂ O ₃	16.9%
CaO	7.6%
MgO	9.6%
Sm ₂ O ₃	0.5%
Y ₂ O ₃	3.5%
Na ₂ O	0.21%
K ₂ O	0.41%
Li ₂ O	0.50%
Fe ₂ O ₃	0.44%
TiO ₂	0.50%

并且，重量百分比的比值 $C1=(Li_2O+Sm_2O_3+Gd_2O_3)/Al_2O_3$ 为 0.059，重量百分比的比值

$C2=Y_2O_3/(Sm_2O_3+Gd_2O_3+Y_2O_3)$ 为 0.88。

在实施例四中测定的六个参数的数值分别是：

成型温度	1296℃
液相线温度	1197℃
△T 值	99℃
析晶峰温度	1034℃
弹性模量	97.3GPa
软化点温度	943℃

实施例五

SiO ₂	59.1%
Al ₂ O ₃	17.5%
CaO	8.5%
MgO	10.5%
Gd ₂ O ₃	0.5%
La ₂ O ₃	1.0%
Na ₂ O	0.21%
K ₂ O	0.38%
Li ₂ O	0.75%
Fe ₂ O ₃	0.44%
TiO ₂	0.88%

并且，重量百分比的比值 $C1=(Li_2O+Sm_2O_3+Gd_2O_3)/Al_2O_3$ 为 0.071。

在实施例五中测定的六个参数的数值分别是：

成型温度	1295℃
液相线温度	1208℃
△T 值	87℃
析晶峰温度	1027℃
弹性模量	94.0GPa
软化点温度	940℃

实施例六

SiO ₂	58.0%
Al ₂ O ₃	19.0%
CaO	9.9%
MgO	9.2%
Gd ₂ O ₃	0.4%
Na ₂ O	0.23%
K ₂ O	0.43%
Li ₂ O	0.60%
Fe ₂ O ₃	0.44%
TiO ₂	0.56%
SrO	1.0%

并且，重量百分比的比值 $C1=(Li_2O+Sm_2O_3+Gd_2O_3)/Al_2O_3$ 为 0.053。

在实施例六中测定的六个参数的数值分别是：

成型温度	1292℃
液相线温度	1206℃
△T 值	86℃
析晶峰温度	1029℃
弹性模量	93.0GPa
软化点温度	933℃

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上述实施例以及其他实施例与 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。

表 1A

		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
组分	SiO ₂	59.6	60.0	60.3	59.6	59.0	59.4	59.3
	Al ₂ O ₃	16.1	16.1	15.8	16.8	15.6	16.6	17.4
	CaO	11.2	9.9	9.5	6.5	14.1	11.5	8.2
	MgO	8.9	9.8	10.0	11.0	8.0	9.1	10.6
	Gd ₂ O ₃	-	-	1.0		-	-	0.3
	Sm ₂ O ₃	0.8	0.8	-	1.0	0.6	0.4	1.5
	Y ₂ O ₃	-	-	-	2.4	-	0.6	
	La ₂ O ₃	-	-	-	0.4	0.4	-	
	Na ₂ O	0.24	0.24	0.24	0.19	0.23	0.23	0.23
	K ₂ O	0.61	0.61	0.61	0.28	0.38	0.38	0.38
	Li ₂ O	0.50	0.50	0.50	0.60	0.60	0.60	0.65
	Fe ₂ O ₃	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
	TiO ₂	0.48	0.48	0.48	0.53	0.41	0.41	0.53
SrO	0.9	0.9	0.9	-	-	-	-	
比值	C1	0.081	0.081	0.095	0.096	0.077	0.06	0.141
	C2	-	-	-	0.71	-	-	-
参数	成型温度/°C	1286	1293	1291	1296	1286	1293	1295
	液相线温度/°C	1196	1203	1200	1209	1206	1203	1207
	△T 值/°C	90	90	91	87	80	90	88
	析晶峰温度/°C	1034	1030	1032	1030	1028	1030	1029
	弹性模量/GPa	93.0	93.6	94.2	97.1	92.0	92.8	94.4
	软化点温度/°C	931	933	935	940	926	932	936

表 1B

		A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14
组分	SiO ₂	59.6	59.6	59.6	59.4	59.1	58.4	59.5
	Al ₂ O ₃	16.9	16.9	16.9	16.9	17.5	19.1	16.4
	CaO	8.3	7.6	7.9	9.7	8.5	9.5	10.8
	MgO	9.6	9.6	9.6	9.3	10.5	9.8	9.2
	Gd ₂ O ₃	-	-	-	-	0.5	0.2	-
	Sm ₂ O ₃	0.5	0.5	0.9	2.0	-	-	0.2
	Y ₂ O ₃	2.8	3.5	2.8	-	-	0.3	-
	La ₂ O ₃	-	-	-	0.2	1.0	-	-
	Na ₂ O	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.28	0.21
	K ₂ O	0.41	0.41	0.41	0.38	0.38	0.51	0.51
	Li ₂ O	0.50	0.50	0.50	0.75	0.75	0.60	0.50
	Fe ₂ O ₃	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
	TiO ₂	0.50	0.50	0.50	0.48	0.88	0.63	1.1
SrO	-	-	-	-	-	-	0.9	
比值	C1	0.059	0.059	0.083	0.163	0.071	0.042	0.043
	C2	0.85	0.88	0.76	-	-	0.60	-
参数	成型温度/°C	1298	1296	1297	1300	1295	1299	1290
	液相线温度/°C	1202	1197	1199	1204	1208	1206	1198
	ΔT 值/°C	96	99	98	96	87	93	92
	析晶峰温度/°C	1031	1034	1032	1030	1027	1029	1033
	弹性模量/GPa	96.3	97.3	96.5	93.7	94.0	93.8	92.4
	软化点温度/°C	938	943	940	936	940	933	934

表 1C

		A15	A16	A17	A18	S 玻璃	传统 R 玻璃	改良 R 玻璃
组分	SiO ₂	60.2	58.0	58.0	58.0	65	60	60.75
	Al ₂ O ₃	16.6	18.8	19.0	19.0	25	25	15.80
	CaO	9.7	9.7	9.9	9.9	-	9	13.90
	MgO	9.2	9.2	9.2	9.2	10	6	7.90
	Gd ₂ O ₃	-	0.4	0.4	-	-	-	-
	Sm ₂ O ₃	0.9	0.4	-	0.4	-	-	-
	Na ₂ O	0.21	0.23	0.23	0.23	微量	微量	0.73
	K ₂ O	0.43	0.43	0.43	0.43	微量	微量	
	Li ₂ O	0.60	0.60	0.60	0.60	-	-	0.48
	Fe ₂ O ₃	0.44	0.44	0.44	0.44	微量	微量	0.18
	TiO ₂	0.48	0.56	0.56	0.56	微量	微量	0.12
SrO	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	
比值	C1	0.09	0.074	0.053	0.053	-	-	-
	C2	-	-	-	-	-	-	-
参数	成型温度/°C	1298	1290	1292	1294	1571	1430	1278
	液相线温度/°C	1203	1202	1206	1209	1470	1350	1210
	ΔT 值/°C	95	88	86	85	101	80	68
	析晶峰温度/°C	1032	1031	1029	1027	-	1010	1016
	弹性模量/GPa	93.6	94.4	93.0	92.8	89	88	87
	软化点温度/°C	934	937	933	932	-	-	920

由上述表中的具体数值可知，与 S 玻璃和传统 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）具有低得多的液相线温度，这有利于降低玻璃的析晶风险、提高纤维的拉丝效率；具有较高的析晶峰温度，这表明玻璃在析晶过程中晶核的形成和长大需要更多的能量，也就是说同等条件下本发明玻璃的析晶速率更小。

同时，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）具有较高的析晶峰温度，这表明玻璃在析晶过程中晶核的形成和长大需要更多的能量，也就是说同等条件下本发明玻璃的析晶速率更小；具有较低的液相线温度，

这有利于降低玻璃的析晶风险、提高纤维的拉丝效率；（三）具有显著提高的软化点温度，这表明玻璃的热稳定性得到了显著改善。

S 玻璃和传统 R 玻璃均无法实现池窑化生产，改良 R 玻璃通过牺牲部分性能的方式来降低液相线温度和成型温度，以降低生产难度实现池窑化生产。与之不同的是，本发明组合物不仅拥有足够低的液相线温度和更小的析晶速率，可以进行池窑化生产，同时还实现了玻璃模量的大幅提升，打破了 S 级和 R 级玻璃纤维的模量水平无法与生产规模同步提升的技术瓶颈。

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。

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。

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。

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。

工业实用性

本发明组合物不仅拥有足够低的液相线温度和更小的析晶速率，可以进行池窑化生产，同时还实现了玻璃模量的大幅提升，打破了 S 级和 R 级玻璃纤维的模量水平无法与生产规模同步提升的技术瓶颈，与目前主流的高性能玻璃相比，本发明的玻璃纤维组合物在弹性模量、析晶性能和热稳定性方面取得了突破性的进展，同等条件下玻璃的弹性模量大幅提升、析晶风险显著下降、热稳定性明显提升，整体技术方案特别适合于池窑化生产热稳定性优异的高性能玻璃纤维。

权 利 要 求

1、一种高性能玻璃纤维组合物，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	52-67%
Al ₂ O ₃	12-24%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

2、根据权利要求1所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

3、根据权利要求1所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，Li₂O 的含量以重量百分比表示为 0.1-1.5%。

4、根据权利要求1所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，所述高性能玻璃纤维组合物还含有 Y₂O₃，其含量以重量百分比表示为 0.05-5%。

5、根据权利要求1所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，所述高性能玻璃纤维组合物还含有 La₂O₃，其含量以重量百分比表示为 0.05-3%。

6、根据权利要求1所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，SiO₂+Al₂O₃ 的含量以重量百分比表示为小于 82%。

7、根据权利要求1所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，SiO₂+Al₂O₃ 的含量以重量百分比表示为 70-81%。

8、根据权利要求1所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，MgO 的含量以重量百分比表示为 6-12%。

9、根据权利要求1所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，Sm₂O₃ 的含量以重量百

分比表示为 0.05-3%。

10、根据权利要求 1 所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于， Gd_2O_3 的含量以重量百分比表示为 0.05-2%。

11、根据权利要求 1 所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于， $Sm_2O_3+Gd_2O_3$ 的含量以重量百分比表示为 0.1-4%。

12、根据权利要求 1 所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，重量百分比的比值 $C1=(Li_2O+Sm_2O_3+Gd_2O_3)/Al_2O_3$ 的范围为大于等于 0.02。

13、根据权利要求 1 所述的高性能玻璃纤维组合物，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	52-67%
Al_2O_3	12-24%
$Sm_2O_3+Gd_2O_3$	0.05-4.5%
$R_2O=Li_2O+Na_2O+K_2O$	<2%
Li_2O	0.1-1.5%
$CaO+MgO+SrO$	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO_2	<3%
Fe_2O_3	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1=(Li_2O+Sm_2O_3+Gd_2O_3)/Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

14、根据权利要求 1 所述的高性能玻璃纤维组合物，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	52-67%
Al_2O_3	12-24%
$SiO_2+Al_2O_3$	<82%
$Sm_2O_3+Gd_2O_3$	0.05-4.5%
$R_2O=Li_2O+Na_2O+K_2O$	<2%

Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<16%
MgO	6-12%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

15、根据权利要求 1 所述的高性能玻璃纤维组合物，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	54-64%
Al ₂ O ₃	13-23%
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	<82%
Sm ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃	0.05-4.5%
R ₂ O=Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<2%
Li ₂ O	0.1-1.5%
CaO+MgO+SrO	10-24%
CaO	<14%
MgO	6-12%
TiO ₂	<3%
Fe ₂ O ₃	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (Li_2O + Sm_2O_3 + Gd_2O_3) / Al_2O_3$ 的范围为大于 0.01。

16、根据权利要求 1 所述的高性能玻璃纤维组合物，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	54-62%
Al ₂ O ₃	13-22%
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	70-81%

$\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.1-4%
$\text{R}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	<2%
Li_2O	0.1-1.5%
$\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SrO}$	10-24%
CaO	<14%
MgO	6-12%
TiO_2	<3%
Fe_2O_3	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1=(\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围为大于等于 0.02。

17、根据权利要求 1 所述的高性能玻璃纤维组合物，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	52-67%
Al_2O_3	12-24%
$\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.05-4.5%
Y_2O_3	0.05-5%
$\text{R}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	<2%
Li_2O	0.1-1.5%
$\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SrO}$	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO_2	<3%
Fe_2O_3	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1=(\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围为大于 0.01。

18、根据权利要求 1 所述的高性能玻璃纤维组合物，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	52-67%
----------------	--------

Al_2O_3	12-24%
$\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.05-4.5%
La_2O_3	0.05-3%
$\text{R}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	<2%
Li_2O	0.1-1.5%
$\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SrO}$	10-24%
CaO	<16%
MgO	<13%
TiO_2	<3%
Fe_2O_3	<1.5%

并且，重量百分比的比值 $C1=(\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围为大于 0.01。

19、根据权利要求 1 或 17 所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，SrO 的含量以重量百分比表示为 0.1-2%。

20、根据权利要求 17 或 18 所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，重量百分比的比值 $C1=(\text{Li}_2\text{O}+\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围为 0.02-0.15。

21、根据权利要求 4 或 17 所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，重量百分比的比值 $C2=\text{Y}_2\text{O}_3/(\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ 的范围为大于 0.4。

22、根据权利要求 5 或 18 所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于， $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ 的含量以重量百分比表示为 0.5-1.5%。

23、根据权利要求 5 或 18 所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于， $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 的含量以重量百分比表示为 1-3.5%。

24、根据权利要求 1 或 17 所述的高性能玻璃纤维组合物，其特征在于，所述高性能玻璃纤维组合物还含有 CeO_2 ，其含量以重量百分比表示为 0-1%。

25、一种玻璃纤维，其特征在于，所述玻璃纤维由如权利要求 1-24 中任一项所述的玻璃纤维组合物制成。

26、一种复合材料，其特征在于，所述复合材料包括如权利要求 25 所述的玻璃纤维。