

(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
2015 年 9 月 11 日 (11.09.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/131684 A2

- (51) 国际专利分类号: 无分类
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/071153
- (22) 国际申请日: 2015 年 1 月 20 日 (20.01.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (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 号巨石科技大楼周红娅, Zhejiang 314500 (CN)。
- (72) 发明人: 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)。 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)。 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)。 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))。

(54) Title: GLASS FIBER COMPOSITION AND GLASS FIBER AND COMPOSITE MATERIAL THEREOF

(54) 发明名称: 一种玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料

(57) Abstract: A glass fiber composition, and glass fiber and composite material thereof are provided in the present invention. The content, given in weight percentage, of each component contained in the glass fiber composition is as follows: 58-64% SiO₂, 14-19% Al₂O₃, at least 8.8% but less than 11.8% CaO, 7.5-11% MgO, 0.2-2.7% SrO, 0.1-2% Na₂O+K₂O, 0.05-0.9% Li₂O, 0.05-1% Fe₂O₃, 0.05-1.1% TiO₂, less than 0.5% F₂; the weight percentage of the ratio C1 of (MgO+SrO)/CaO is 0.75%-1.1%; and the weight percentage of the ratio C2 of CaO/MgO is less than 1.4%. The composition effectively controls the crystallization tendency of the glass, greatly reducing the liquidus temperature and the degree of crystallization thereof. The invention also has an outstanding glass refractive index and modulus.

(57) 摘要: 本公开提供一种玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料。其中, 玻璃纤维组合物含有的各组分的含量以重量百分比表示如下: SiO₂ 为 58-64%, Al₂O₃ 为 14-19%, CaO 为 ≥8.8% 且 <11.8%, MgO 为 7.5-11%, SrO 为 0.2-2.7%, Na₂O+K₂O 为 0.1-2%, Li₂O 为 0.05-0.9%, Fe₂O₃ 为 0.05-1%, TiO₂ 为 0.05-1.1%, F₂ 为 小于 0.5%, 重量百分比的比值 C1=(MgO+SrO)/CaO 的范围为 0.75-1.1, 重量百分比的比值 C2=CaO/MgO 的范围为 小于 1.4。该组合物能有效抑制玻璃的析晶倾向, 大幅降低玻璃的液相线温度和析晶程度。同时, 具有出色的玻璃折射率和模量。

WO 2015/131684 A2

一种玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料

技术领域

本发明涉及一种玻璃纤维组合物，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，高性能玻璃纤维在民用、工业领域如电机、风力叶片、压力容器、海上石油管道、体育器材、汽车行业得到了广泛应用。

自从美国开发出 S-2 玻璃纤维后，各国竞相开发生产各种成分的高性能玻璃纤维，如法国开发的 R 玻璃纤维、美国开发的 HiPer-tex 玻璃纤维、中国开发的高强 2#玻璃纤维等。最初的高性能玻璃成分以 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统为主体，典型方案如美国的 S-2 玻璃，不过它的生产难度过大，成型温度高达 1571°C 左右，液相线温度达到 1470°C ，难于实现大规模工业化生产。

随后，为了降低玻璃的熔化温度及成型温度使其能更好地满足规模化池窑生产的要求，国外各大公司陆续开发了以 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统为主体的高性能玻璃，典型方案如法国的 R 玻璃和美国的 HiPer-tex 玻璃，这是一种以牺牲部分玻璃性能换取生产规模的折衷策略，不过由于设计方案过于保守，尤其是将 Al_2O_3 含量保持在 20% 以上，优选 25%，造成生产难度依然很高，虽然实现了小规模池窑化生产，但生产效率低下、产品性价比不高。传统的 R 玻璃成型困难，成型温度达到 1410°C 左右，液相线温度达到 1330°C ，这也造成玻璃纤维拉制上的困难，同样难于实现大规模工业化生产。

此外，还有另一种 R 玻璃纤维，这种玻璃纤维的机械性能略低于传统 R 玻璃纤维，熔化和成型性能明显优于传统 R 玻璃纤维，但由于钙镁比例较高，该玻璃的析晶风险较大，同时引入了过多的 Li_2O ，不仅影响玻璃的化学稳定性，而且提高了原料成本，也不利于大规模工业化生产。

高强 2#玻璃纤维的主要成分也包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO ，同时还引入了部分 Li_2O 、 B_2O_3 、 CeO_2 和 Fe_2O_3 ，它也具有较高的强度及模量，且其成型温度只有 1245°C 左右，液相线温度为 1320°C ，两者的温度均比 S 玻璃纤维低得多，但其成型温度比液相线温度低却不利于玻璃纤

维的良好拉制，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，也难以实现大规模工业化生产。

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一个普遍的问题，即玻璃的液相线温度偏高、析晶风险较大。目前，主流 E 玻璃的液相线温度一般低于 1200℃，而上述高性能玻璃的液相线温度普遍高于 1300℃，这造成在生产过程中极易发生玻璃析晶现象，从而大大降低玻璃纤维的生产效率以及耐火材料、铂金漏板的使用寿命。

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，该玻璃纤维组合物在拥有高力学性能、低成型温度的基础上，克服了传统高性能玻璃液相线温度偏高、析晶速率偏快，易于发生玻璃析晶现象，难于进行大规模高效率生产的问题，显著降低了高性能玻璃的液相线温度，提高了玻璃的析晶峰温度，同等条件下降低了玻璃的析晶程度，同时具有出色的玻璃折射率，大大提高了玻纤制品的通透性。

根据本发明的一个方面，提供一种玻璃纤维组合物，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	58-64%
Al ₂ O ₃	14-19%
CaO	≥8.8%且<11.8%
MgO	7.5-11%
SrO	0.2-2.7%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-2%
Li ₂ O	0.05-0.9%
Fe ₂ O ₃	0.05-1%
TiO ₂	0.05-1.1%
F ₂	<0.5%

并且，限定重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.75-1.1，重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为小于 1.4。

其中，重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为大于 1 且小于 1.3。

其中，重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.8-1。

其中，CaO 的含量以重量百分比表示为大于 10.5% 且小于 11.8%。

其中，各组分的含量以重量百分比表示如下：

SiO ₂	59-62%
Al ₂ O ₃	14.5-18%
CaO	>10.5%且<11.8%
MgO	8-10.5%
SrO	0.5-2%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-2%
Li ₂ O	0.05-0.9%
Fe ₂ O ₃	0.05-1%
TiO ₂	0.05-1.1%
F ₂	<0.5%

并且,重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.75-1.1,重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为小于 1.4。

其中,各组分的含量以重量百分比表示如下:

SiO ₂	59-62%
Al ₂ O ₃	14.5-18%
CaO	>10.5%且<11.8%
MgO	8-10.5%
SrO	0.5-2%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-2%
Li ₂ O	0.05-0.9%
Fe ₂ O ₃	0.05-1%
TiO ₂	0.05-1.1%
F ₂	<0.5%

并且,重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.8-1,重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为大于 1 且小于 1.3。

其中,各组分的含量以重量百分比表示如下:

SiO ₂	59-61.5%
Al ₂ O ₃	14.5-16.5%
CaO	10.6-11.7%
MgO	8-10%
SrO	0.5-2%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-1%
Li ₂ O	0.05-0.7%
Fe ₂ O ₃	0.05-0.7%

TiO ₂	0.05-0.8%
F ₂	<0.5%

并且, 重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.8-1, 重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为大于 1 且小于 1.3。

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。

根据本发明的另一个方面, 提供一种复合材料, 所述复合材料包括上述的玻璃纤维。

根据本发明的玻璃纤维组合物, 通过引入适量 SrO 和 Li₂O, 合理配置 CaO、MgO 和 SrO 的含量范围, $(MgO + SrO) / CaO$ 和 CaO / MgO 的比值范围, 以及利用 CaO、MgO 和 SrO 三元混合碱土效应, 在保证玻璃纤维拥有高力学性能、低成型温度的基础上, 克服了传统高性能玻璃液相线温度偏高、析晶速率偏快, 易于发生玻璃析晶现象, 难于进行大规模高效率生产的问题, 显著降低了高性能玻璃的液相线温度, 提高了玻璃的析晶峰温度, 同等条件下降低了玻璃的析晶程度, 同时具有出色的玻璃折射率, 大大提高了玻纤制品的通透性。

具体来说, 根据本发明的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	58-64%
Al ₂ O ₃	14-19%
CaO	$\geq 8.8\%$ 且 $< 11.8\%$
MgO	7.5-11%
SrO	0.2-2.7%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-2%
Li ₂ O	0.05-0.9%
Fe ₂ O ₃	0.05-1%
TiO ₂	0.05-1.1%
F ₂	<0.5%

并且, 限定重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.75-1.1, 重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为小于 1.4。

该玻璃纤维组合物中各组分的作用及含量说明如下:

SiO₂ 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 SiO₂ 的含量范围为 58-64%, 若其含量太低会影响玻璃的机械性能; 若其含量

太高则会使玻璃的粘度过高导致熔化、澄清困难。优选地， SiO_2 的含量范围可以限定为 59-62%。更优选地， SiO_2 的含量范围可以限定为 59-61.5%。

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起到实质性的作用，并且在阻止玻璃分相和抗水性方面起着重要作用。在本发明的玻璃纤维组合物中，限定 Al_2O_3 的含量范围为 14-19%，若其含量较低会无法获得足够高的玻璃机械性能，尤其是模量；若其含量太高则会使玻璃的粘度过高导致熔化、澄清困难。优选地， Al_2O_3 的含量范围可以限定为 14.5-18%。更优选地， Al_2O_3 的含量范围可以限定为 14.5-16.5%。

在本发明中， CaO 、 MgO 和 SrO 主要起控制玻璃析晶、调节玻璃粘度和料性的作用。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 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 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($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)和钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)。为了有效抑制两种晶相的析晶趋势，降低玻璃的析晶上限温度（液相线温度）和析晶程度，本发明中可采取两种技术手段或者其组合，一方面可引入适量 SrO 并合理控制 $(\text{MgO}+\text{SrO})/\text{CaO}$ 的比值范围，通过三元混合碱土效应形成更紧密的堆积结构，能降低液相线温度并提高两种晶相的析晶峰温度，使其晶核形成和长大时需要更多的能量，从而达到同时抑制两种晶相析晶倾向的目的；另一方面可合理控制 CaO/MgO 的比值范围，通过降低 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 离子的摩尔比，造成两种晶相在析晶过程中 Ca^{2+} 离子的明显缺乏，能显著降低两种晶相的析晶速率和晶粒完整度，从而达到同时抑制两种晶相析晶倾向并降低液相线温度的目的。另外，让发明人意外的是，当同时使用两种技术手段时，产生的整体技术效果要明显大于单独使用一种技术手段的简单叠加。

首先，具体阐述第一种技术手段。经过大量实验研究表明，在合理配比的前提下， CaO 、 MgO 和 SrO 三元混合碱土效应的技术效果比 CaO 和 MgO 二元混合碱土效应有显著提升。这是因为更多不同半径的碱土金属离子参与替代，结构更容易形成紧密堆积，从而使玻璃的析晶性能、力学性能和光学性能等方面更加优秀。另外，我们研究表明，从简单替换角度来说，与 CaO 相比， SrO 更能提高玻璃的抗压强度和折射率，两者对料性的作用差异较大；与 MgO 相比， SrO 更能提高玻璃的抗拉强度、弹性模量和折射率，两者对料性的作用差异较小。并且，与 CaO 相比， MgO 更能提高玻璃的弹性模量，两者对料性的作用差异也较大。同时，考虑到离子的大小匹配性，将 SrO 和 MgO 联合与 CaO 进行比例控制是合适的。由于 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 的离子半径依次变大、离子场强依次变小，为了实现结构的紧密堆积，三种离子的数量级配就显得很重要。值得特别注意的是，在本发明的玻璃纤维组合物中引入适量 SrO ，通过合理调节 $(\text{MgO}+\text{SrO})/\text{CaO}$ 的比值能够有效控制玻璃的析晶倾向和析晶程度。

从玻璃析晶的原理来看, 玻璃的析晶过程其实是晶核形成并不断长大的过程, 也就是玻璃中各类原子移动重组的过程。本发明中所设计的三元碱土体系更易实现玻璃结构的紧密堆积, 同时由于 Sr^{2+} 的离子半径大, 不仅自身很难移动, 而且同等条件下还可以有效阻碍 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子的移动重组, 从而达到抑制析晶倾向和降低析晶速率的目的。因此, 本发明的玻璃纤维组合物可以获得更加优秀的玻璃析晶性能。

在本发明中, 综合考虑 CaO 、 MgO 和 SrO 的三元混合碱土效应以及选择合适的 SrO 含量, 以能够实现更低的析晶上限温度和析晶程度、更高的力学性能和玻璃折射率。不过由于氧化锶的分子量较大, 引入过多会造成玻璃的密度提高, 对玻璃纤维的比强度和比模量有一定的负面影响。因此, 本发明限定 SrO 的含量范围为 0.2-2.7%, CaO 的含量范围为 $\geq 8.8\%$ 且 $< 11.8\%$, MgO 的含量范围为 7.5-11%, 并且重量百分比的比值 $C1 = (\text{MgO} + \text{SrO}) / \text{CaO}$ 范围为 0.75-1.1。优选地, SrO 的含量范围为 0.5-2%, CaO 的含量范围为 $> 10.5\%$ 且 $< 11.8\%$, MgO 的含量范围为 8-10.5%, 并且重量百分比的比值 $C1 = (\text{MgO} + \text{SrO}) / \text{CaO}$ 范围为 0.8-1。更优选地, CaO 的含量范围为 10.6-11.7%, MgO 的含量范围为 8-10%。

接着, 具体阐述一下第二种技术手段。以 MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 系统为主体的高性能玻璃析晶后所包含的晶相主要包括透辉石($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)和钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)。其中, 透辉石的分子式 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比为 1, 要保证透辉石结晶完整的快速生长需要同时拥有足量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ; 同理, 钙长石也需要富 Ca^{2+} 的环境才能快速生长。本发明中引入重量百分比的比值 $C2 = \text{CaO}/\text{MgO}$ 来衡量和控制 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比, 以达到同时抑制两种晶相生长的目的。发明人研究中发现, 传统高性能玻璃中 CaO/MgO 比值往往较高, 一般大于 1.6, 甚至大于 2, 近似折合成 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比 (小数点后保留 2 位) 分别为大于 1.14 和 1.42, 这种情况下由于保证两种晶相完整快速生长的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子是足够的, 因此虽然最终析晶产物中两种晶相的比例发生了变化, 但并不能达到同时抑制两种晶相成长的效果。

进一步研究中, 发明人意外发现, 在本发明的玻璃纤维组合物中, 当控制 CaO/MgO 比值小于 1.4, 尤其是小于 1.3 时, 近似折合成 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比分别为小于 1 和 0.92, 与传统高性能玻璃中 CaO/MgO 比值大于 1.6 和 2 的情况相比, 它的玻璃液相线温度和析晶程度均有显著的降低。其中, 晶相析晶程度的显著降低表现为 X 射线衍射峰的强度明显减弱, 同时晶相的 SEM 扫描图中透辉石的晶粒形态由柱、棒状向细长针状转变, 晶粒尺寸变小且完整度下降。发明人认为, 这种情况主要是因为随着 CaO/MgO 比值的下降, 当玻璃提供的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比低于透辉石形成的理论 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比 1, 由于缺乏完整结晶所需的足量 Ca^{2+} , 透辉石和钙长石的析晶过程都会受到显著影响, 从而达到了同时抑制两种晶相析晶倾向的效果。

同时,随着 CaO/MgO 比值的下降,由于 MgO 的分子量小于 CaO,用相同质量的 MgO 替代 CaO 时,MgO 能提供的氧远远多于 CaO,这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,可进一步降低玻璃的析晶倾向。但是,CaO/MgO 比值也不宜过低,否则镁离子会大量过剩,这一定程度上会增强新晶相镁橄榄石 ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) 的析晶倾向,因此优选地 CaO/MgO 比值宜大于 1 且小于 1.3。

发明人认为,在本发明的玻璃纤维组合物中,结合使用上述两种技术手段,特别是控制 SrO 的含量范围为 0.5-2%,CaO 的含量范围为 $>10.5\%$ 且 $<11.8\%$,MgO 的含量范围为 8-10.5%,并且重量百分比的比值 $C1 = (\text{MgO} + \text{SrO})/\text{CaO}$ 范围为 0.8-1,重量百分比的比值 $C2 = \text{CaO}/\text{MgO}$ 范围为大于 1 且小于 1.3 时,使三元碱土氧化物间的离子堆积效果异常紧密,玻璃结构特别稳定,同时 Sr^{2+} 离子的阻碍和 Ca^{2+} 离子的缺乏会进一步抑制两种晶相的析晶倾向,从而使该玻璃具有显著降低的液相线温度和析晶程度。相对于传统高性能玻璃,这种技术效果是意想不到的。

K_2O 和 Na_2O 均能降低玻璃粘度,是良好的助熔剂。在碱金属氧化物总量不变的情况下,用 K_2O 替代 Na_2O ,能降低玻璃的析晶倾向,改善纤维成型性能;还能降低玻璃液的表面张力,改善玻璃熔制性能。在本发明的玻璃纤维组合物中,限定 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 的含量范围为 0.1-2%。优选地, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 的含量范围为 0.1-1%。

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 的含量范围为 0.05-1%。优选地, Fe_2O_3 的含量范围为 0.05-0.7%

TiO_2 不仅可以降低高温时的玻璃粘度,还具有一定的助熔作用。但由于钛离子具有一定的着色作用,尤其是当 TiO_2 含量超过 1.1% 后,这种着色作用变得特别显著,一定程度上会影响玻纤制品的外观。因此,本发明的玻璃纤维组合物中,限定 TiO_2 的含量范围为 0.05-1.1%。优选地, TiO_2 的含量范围为 0.05-0.8%。

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,可进一步降低玻璃的析晶能力。考虑到 Li_2O 的成本较高,不宜引入过多。因此,在本发明的玻璃纤维组合物中,限定 Li_2O 的含量范围为 0.05-0.9%。优选地, Li_2O 的含量范围为 0.05-0.7%。

此外,本发明的玻璃纤维组合物中还允许含有少量氟 (F_2),限定 F_2 的含量范围为小于 0.5%,不过鉴于氟对环境的负面影响较大,一般不主动添加。

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。

优选示例一

根据本发明的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	59-62%
Al ₂ O ₃	14.5-18%
CaO	>10.5%且<11.8%
MgO	8-10.5%
SrO	0.5-2%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-2%
Li ₂ O	0.05-0.9%
Fe ₂ O ₃	0.05-1%
TiO ₂	0.05-1.1%
F ₂	<0.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.75-1.1，重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为小于 1.4。

优选示例二

根据本发明的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	59-62%
Al ₂ O ₃	14.5-18%
CaO	>10.5%且<11.8%
MgO	8-10.5%
SrO	0.5-2%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-2%
Li ₂ O	0.05-0.9%
Fe ₂ O ₃	0.05-1%
TiO ₂	0.05-1.1%
F ₂	<0.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.8-1，重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为大于 1 且小于 1.3。

优选示例三

根据本发明的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	59-61.5%
Al ₂ O ₃	14.5-16.5%
CaO	10.6-11.7%
MgO	8-10%
SrO	0.5-2%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-1%
Li ₂ O	0.05-0.7%
Fe ₂ O ₃	0.05-0.7%
TiO ₂	0.05-0.8%
F ₂	<0.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.8-1，重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为大于 1 且小于 1.3。

同时，根据优选示例三的组合物所获得的玻璃具有出色的机械性能，一般情况下，其杨氏模量大于 84GPa 且小于 91.5GPa。若按玻璃密度进行估算，一般情况下，其比杨氏模量大于 32MPa/(kg/m³) 且小于 35.5MPa/(kg/m³)。

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 58-64%，Al₂O₃ 为 14-19%，CaO 为 $\geq 8.8\%$ 且 $< 11.8\%$ ，MgO 为 7.5-11%，SrO 为 0.2-2.7%，Na₂O+K₂O 为 0.1-2%，Li₂O 为 0.05-0.9%，Fe₂O₃ 为 0.05-1%，TiO₂ 为 0.05-1.1%，F₂ 为小于 0.5%，重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.75-1.1，重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为小于 1.4。优选地，可进一步限定重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为大于 1 且小于 1.3。根据本发明的玻璃纤维组合物能够克服传统高性能玻璃液相线温度偏高、析晶速率偏快，易于发生玻璃析晶现象，难于进行大规模高效率生产的问题，显著降低了高性能玻璃的液相线温度，提高了玻璃的析晶峰温度，同等条件下降低了玻璃的析晶程度，同时具有出色的玻璃折射率，大大提高了玻纤制品的通透性。

选取本发明的玻璃纤维组合物中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SrO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 Li_2O 、 TiO_2 的具体含量值作为实施例，与无硼 E 玻璃、传统 R 玻璃和改良 R 玻璃的性能参数进行对比，选用六个性能参数：

- (1) 成型温度，对应于玻璃熔体在粘度为 10^3 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) 折射率，光在空气中的速度与光在玻璃中的速度之比率。
- (6) 杨氏模量，是沿纵向的弹性模量，表征玻璃抵抗弹性变形的能力。

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。此外，发明人还利用 X 射线衍射仪和电子扫描电镜观测晶相的种类、形貌和析晶情况。

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	60.5%
Al_2O_3	15.5%
CaO	11.4%
MgO	9.1%
SrO	1.3%
Li_2O	0.5%
Na_2O	0.21%
K_2O	0.62%
Fe_2O_3	0.42%
TiO_2	0.35%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (\text{MgO} + \text{SrO}) / \text{CaO}$ 为 0.91，重量百分比的比值 $C2 = \text{CaO} / \text{MgO}$

为 1.25。

在实施例一中测定的六个参数的数值分别是：

成型温度	1274℃
液相线温度	1192℃
ΔT 值	82℃
析晶峰温度	1034℃
折射率	1.569
杨氏模量	89.3GPa

实施例二

SiO ₂	61.0%
Al ₂ O ₃	16.0%
CaO	11.4%
MgO	8.95%
SrO	0.5%
Li ₂ O	0.55%
Na ₂ O	0.24%
K ₂ O	0.54%
Fe ₂ O ₃	0.42%
TiO ₂	0.3%

并且,重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 为 0.82, 重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 为 1.27。

在实施例二中测定的六个参数的数值分别是：

成型温度	1276℃
液相线温度	1194℃
ΔT 值	82℃
析晶峰温度	1026℃
折射率	1.568
杨氏模量	90GPa

实施例三

SiO ₂	60.2%
Al ₂ O ₃	15.55%
CaO	11.0%

MgO	9.0%
SrO	2.0%
Li ₂ O	0.55%
Na ₂ O	0.24%
K ₂ O	0.54%
Fe ₂ O ₃	0.42%
TiO ₂	0.4%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 为 1.0，重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 为 1.22。

在实施例三中测定的六个参数的数值分别是：

成型温度	1279℃
液相线温度	1190℃
ΔT 值	89℃
析晶峰温度	1039℃
折射率	1.570
杨氏模量	89.5GPa

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无硼 E 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 1

		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
组分	SiO ₂	60.5	61.0	60.2	59.5	61.5	60.5	59.8
	Al ₂ O ₃	15.5	16.0	15.55	15.8	15.3	15.7	15.5
	CaO	11.4	11.4	11.0	11.5	11.7	11.6	10.6
	MgO	9.1	8.95	9.0	8.4	9.2	9.0	9.1
	SrO	1.3	0.5	2.0	2.7	0.2	1.0	2.6
	Na ₂ O	0.21	0.24	0.24	0.22	0.23	0.2	0.4
	K ₂ O	0.62	0.54	0.54	0.56	0.55	0.6	0.4
	Li ₂ O	0.5	0.55	0.55	0.5	0.5	0.48	0.48
	Fe ₂ O ₃	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	TiO ₂	0.35	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.6
比值	C1	0.91	0.82	1.0	0.96	0.80	0.86	1.1
	C2	1.25	1.27	1.22	1.36	1.27	1.28	1.16
参数	成型温度/℃	1274	1276	1279	1280	1278	1277	1278
	液相线温度/℃	1192	1194	1190	1196	1193	1194	1193
	ΔT 值/℃	82	82	89	84	85	83	85
	析晶峰温度/℃	1034	1026	1039	1023	1028	1025	1035
	折射率	1.569	1.568	1.570	1.570	1.566	1.568	1.570
	杨氏模量/GPa	89.3	90	89.5	88.7	88.9	89.1	89
析晶情况	晶相种类及衍射强度比	透辉石 钙长石 1:0.45	透辉石 钙长石 1:0.5	透辉石 钙长石 1:0.45	透辉石 钙长石 1:0.55	透辉石 钙长石 1:0.5	透辉石 钙长石 1:0.5	透辉石 钙长石 1:0.4
	主晶相 形貌	晶粒结晶度不佳， 显细针状，尺寸小， 排列不规则	晶粒结晶度不佳， 显针状，尺寸小， 排列不规则	晶粒结晶度低，显 细针状，尺寸小， 排列不规则	晶粒结晶度欠佳，显 针状，尺寸略小， 排列略不规则	晶粒结晶度不佳，显 针状，尺寸小， 排列不规则	晶粒结晶度不佳，显 针状，尺寸小， 排列不规则	晶粒结晶度不佳，显 细针状，尺寸小， 排列不规则

表 2

		A8	A9	A10	A11	无硼 E 玻璃	传统 R 玻璃	改良 R 玻璃
组分	SiO ₂	61.3	60.6	59.4	60.4	60	60	60.75
	Al ₂ O ₃	15.4	15.4	17.0	15.6	13.57	25	15.80
	CaO	11.3	11.0	11.2	11.5	22.46	9	13.90
	MgO	8.7	9.5	9.05	8.95	2.81	6	7.90
	SrO	1.0	1.3	1.05	1.25	0	0	0
	Na ₂ O	0.21	0.25	0.4	0.24	0.27	微量	0.73
	K ₂ O	0.36	0.47	0.43	0.53	0.32	微量	
	Li ₂ O	0.81	0.46	0.55	0.51	0	0	0.48
	Fe ₂ O ₃	0.42	0.42	0.42	0.42	0.29	微量	0.18
	TiO ₂	0.4	0.5	0.4	0.5	0.2	微量	0.12
比值	C1	0.85	1.0	0.9	0.88	0.12	0.66	0.57
	C2	1.29	1.15	1.23	1.28	7.99	1.5	1.75
参数	成型温度/℃	1268	1279	1280	1278	1270	1430	1278
	液相线温度/℃	1188	1191	1194	1191	1190	1350	1210
	ΔT 值/℃	80	88	86	87	80	80	68
	析晶峰温度/℃	1043	1033	1030	1036	/	1010	1016
	折射率	1.569	1.568	1.567	1.569	1.564	1.561	1.563
	杨氏模量/GPa	89.4	88.7	89.3	89.1	81	91	87.5
析晶情况	晶相种类及衍射强度比	透辉石 钙长石 1:0.5	透辉石 钙长石 1:0.4	透辉石 钙长石 1:0.45	透辉石 钙长石 1:0.5	硅灰石 钙长石 -	透辉石 钙长石 1:0.8	透辉石 钙长石 1:0.6
	主晶相形貌	晶粒结晶度不佳, 显针状, 尺寸小, 排列不规则	晶粒结晶度低, 显细长针状, 尺寸很小, 排列不规则	晶粒结晶度不佳, 显细针状, 尺寸小, 排列不规则	晶粒结晶度不佳, 显针状, 尺寸小, 排列较不规则	/	晶粒结晶完整, 显棒状, 尺寸较大, 整齐排列	晶粒结晶完整, 显柱、棒状, 尺寸较大, 整齐排列

由上述表中的数值可知，与传统 R 玻璃和改良 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；（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风险更小。（三）晶相的结晶完整度较低，晶粒尺寸较小，排列较不规则，这表明同等条件下本发明玻璃的析晶程度更弱，进一步降低了玻璃的析晶风险。并且，同时符合比值 C1 和 C2 优选范围的实施例效果提升幅度更加显著。（四）具有明显提升的玻璃折射率。同时，与改良 R 玻璃相比，本发明的玻璃纤维组合物还拥有更高的模量，这说明本发明设计的三元碱土效应获得的紧密堆积结构对玻璃的力学性能也有很大的促进作用。此外，与主流的无硼 E 玻璃相比，本发明的玻璃纤维组合物的析晶性能和成型性能与之类似，达到了进行大规模池窑高效生产的要求。

由此可见，本发明的玻璃纤维组合物在 R 级别玻璃的析晶性能改良和折射率方面取得了突破性的进展，同等条件下玻璃的析晶风险大幅下降、折射率明显提升，而且整体技术方案的析晶性能和成型性能与主流的无硼 E 玻璃类似，易于实现大规模池窑的高效生产。

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除性的包含，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

本发明的玻璃纤维组合物在保证玻璃纤维拥有高力学性能、低成型温度的基础上，克服了传统高性能玻璃液相线温度偏高、析晶速率偏快，易于发生玻璃析晶现象，难于进行大规模高效率生产的问题，显著降低了高性能玻璃的液相线温度，提高了玻璃的析晶峰温度，同等条件下降低了玻璃的析晶程度，同时具有出色的玻璃折射率，大大提高了玻纤制品的通透性。

权 利 要 求

1、一种玻璃纤维组合物，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	58-64%
Al ₂ O ₃	14-19%
CaO	≥8.8%且<11.8%
MgO	7.5-11%
SrO	0.2-2.7%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-2%
Li ₂ O	0.05-0.9%
Fe ₂ O ₃	0.05-1%
TiO ₂	0.05-1.1%
F ₂	<0.5%

并且，重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.75-1.1，重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为小于 1.4。

2、根据权利要求 1 所述的玻璃纤维组合物，其特征在于，重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为大于 1 且小于 1.3。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的玻璃纤维组合物，其特征在于，重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.8-1。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的玻璃纤维组合物，其特征在于，CaO 的含量以重量百分比表示为大于 10.5% 且小于 11.8%。

5、根据权利要求 1 所述的玻璃纤维组合物，其特征在于，各组分的含量以重量百分比表示如下：

SiO ₂	59-62%
Al ₂ O ₃	14.5-18%
CaO	>10.5%且<11.8%
MgO	8-10.5%
SrO	0.5-2%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-2%
Li ₂ O	0.05-0.9%
Fe ₂ O ₃	0.05-1%
TiO ₂	0.05-1.1%

F₂ <0.5%

并且,重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.75-1.1,重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为小于 1.4。

6、根据权利要求 1 所述的玻璃纤维组合物,其特征在于,各组分的含量以重量百分比表示如下:

SiO ₂	59-62%
Al ₂ O ₃	14.5-18%
CaO	>10.5% 且 <11.8%
MgO	8-10.5%
SrO	0.5-2%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-2%
Li ₂ O	0.05-0.9%
Fe ₂ O ₃	0.05-1%
TiO ₂	0.05-1.1%
F ₂	<0.5%

并且,重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.8-1,重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为大于 1 且小于 1.3。

7、根据权利要求 1 所述的玻璃纤维组合物,其特征在于,各组分的含量以重量百分比表示如下:

SiO ₂	59-61.5%
Al ₂ O ₃	14.5-16.5%
CaO	10.6-11.7%
MgO	8-10%
SrO	0.5-2%
Na ₂ O+K ₂ O	0.1-1%
Li ₂ O	0.05-0.7%
Fe ₂ O ₃	0.05-0.7%
TiO ₂	0.05-0.8%
F ₂	<0.5%

并且,重量百分比的比值 $C1 = (MgO + SrO) / CaO$ 的范围为 0.8-1,重量百分比的比值 $C2 = CaO / MgO$ 的范围为大于 1 且小于 1.3。

8、一种玻璃纤维,其特征在于,所述玻璃纤维由如权利要求 1-8 中任一项所述的玻璃纤维组合物制成。

9、一种复合材料,其特征在于,所述复合材料包括如权利要求 9 所述的玻璃纤维。