

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03C 3/097 (2006.01)

C03B 5/235 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810014768.9

[43] 公开日 2008年8月20日

[11] 公开号 CN 101244889A

[22] 申请日 2008.3.19

[21] 申请号 200810014768.9

[71] 申请人 山东轻工业学院

地址 250353 山东省济南市西部新城大学科技园大学路

[72] 发明人 刘树江 高彬 姚金水 陈玉清
刘建安 张梅梅

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

一种无氟环保乳浊玻璃材料及其制造方法

[57] 摘要

一种无氟环保乳浊玻璃材料及其制造方法，属于玻璃新材料领域。玻璃材料组成为 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ 。制备方法包括原料混和制成均匀的配合料，将配合料放入刚玉坩埚内，在 $1500 \sim 1520^\circ\text{C}$ 熔融保温3小时后，浇注成型，在 $550 \sim 560^\circ\text{C}$ 保温退火1小时。本发明的制造方法，用少量磷酸盐取代氟化物来产生乳浊效果，在乳浊玻璃的工业生产中既不会造成环境污染，又可避免由氟引起的玻璃窑炉寿命短及安全问题，采用致密网络结构重建技术，调整 SiO_2 和 P_2O_5 的相对含量，同时引入碱金属或碱土金属氧化物，玻璃在冷却过程中自发分相产生显著的乳浊效果，引入少量 B_2O_3 增强了玻璃的乳浊效果，同时引入一定量 Al_2O_3 ，赋予玻璃优异的化学稳定性。

1. 一种无氟环保乳白玻璃材料及其制造方法，其特征在于：玻璃材料组成为 SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 - MgO - CaO - SrO - BaO - Li_2O - Na_2O - K_2O 。具体组成质量百分比为： SiO_2 (58.5~61)， Al_2O_3 (4.0-5.2)， B_2O_3 (3.3-4.5)， P_2O_5 (6.7-7.5)， MgO (0-3.6)， CaO (0-2.2) SrO (0-6)， BaO (5.6-12.2)， Li_2O (0-1.5)， Na_2O (10.2-12.5)， K_2O (0-4.6)。

2. 一种无氟环保乳白玻璃材料及其制造方法，其特征在于：按权利要求1所述配比称取二氧化硅、三氧化二铝、硼酸、磷酸氢二氨、氧化镁、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等原料，混合制成均匀的配合料，将配合料放入刚玉坩埚内，在 1500~1520℃ 熔融保温 3 小时后，浇注成型，在 550~560℃ 保温退火 1 小时。

一种无氟环保乳浊玻璃材料及其制造方法

技术领域

本发明是关于一种无氟环保乳浊玻璃材料及其制造方法，属于玻璃新材料领域。

背景技术

与普通透明玻璃相比，乳浊玻璃具有色泽柔和、高洁雅致等特点。近年来，乳浊玻璃的应用日益广泛，除了用于日用器皿、建筑照明以及化妆品包装等方面外，还用于各种酒瓶、建筑装饰材料和齿科材料等，生产规模也在逐步扩大，显示出良好的市场发展前景。

玻璃乳浊机理主要有晶粒乳浊、分相乳浊、未熔颗粒乳浊和微小气泡乳浊四种，目前国内国外厂家几乎都采用第一种乳浊方法，其中氟石和氟硅酸钠是最常见的乳浊剂，在玻璃液冷却时析出大量的 CaF_2 和 NaF 晶粒，由于这两种晶粒与基质玻璃的折射率差别较大，使光线产生散射，造成乳浊效果。近年来以氟化物为乳浊剂的报道较多，王宁等（参见文献：王宁，陶瑛，陈敏. 大连轻工业学院学报, 1999, 18(3): 16-19）介绍了 Al_2O_3 含量对氟化物乳浊玻璃微观形貌的影响，田芳（参见文献：田芳，张志霞，谢志强. 玻璃与搪瓷, 2003, 31(6): 30-32）和潘玲（参见文献：潘玲，李海英. 玻璃, 2004, 2: 47-48）分别报道了含氟乳浊玻璃瓶生产过程中各种缺陷的解决方法。这种乳浊玻璃中氟化物的含量通常在 1~10wt% 之间，具有乳浊效果好、乳浊速度快等优点，因此国内外乳浊玻璃生产仍主要采用这类乳浊方式。但这种氟化物乳浊玻璃的缺点也十分突出，一方面氟化物在熔制过程中会发生如下反应： $4\text{RF}+\text{SiO}_2\rightarrow 2\text{R}_2\text{O}+\text{SiF}_4\uparrow$ ，这对耐火材料的侵蚀非常严重，缩短玻璃窑炉的使用寿命；另一方面氟化物在熔制过程中容易挥发，不利于玻璃乳浊程度的控制，更严重的是氟的挥发对周围环境的危害比较大，若要彻底解决废气排放造成的环境污染问题，势必会增加产品的成本；再次，氟化物作为一种有毒物质使得这种含氟玻璃不易制成各种餐具等，限制了它的应用范围。开发无氟乳浊玻璃已成为各国学者和生产技术人员共同关心的课题，Höland W 等（参见文献：Höland W, Frank M and Rheinberger V. *Thermochimica Acta*, 1996, 280-281: 491-499.）报道了添加 P_2O_5 、 TiO_2 和 ZrO_2 的硅酸盐系统乳浊玻璃，这种玻璃在 1020℃ 进行一定热处理后出现分相可造成乳浊效果，Shepilov M P 等（参见文献：Shepilov M P, Kalmykov A E, Sycheva G A. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353: 2415-2430.）报道的 $13.9\text{Na}_2\text{O}-36.0\text{B}_2\text{O}_3-50.1\text{SiO}_2$ (mol%) 系统玻璃在 1250℃ 即可熔融，在 610℃ 左右进行热处理也会出现分相乳浊现象，王晓峰等（参见文献：王晓峰，汤华娟，王承遇，陶瑛. 玻璃与搪瓷, 2007, 35(5): 36-42）从理论上阐述了无氟乳浊玻璃生产工艺的优缺点，指出分相乳浊、微晶乳浊和磷酸盐乳浊玻璃通常需要热处理才能产生理想的乳浊效果。但是利用热处理产生乳浊不利于玻璃的连续生产，同时也会增加玻璃的生产成本。到目前为止，国际上还未见利用玻璃分相原理来开发研究低磷、无氟且不需热处理的乳浊玻璃的报道。

发明内容

本发明的目的在于克服乳浊玻璃的上述不足，制备具有优良力学、热学性能及化学稳

定性的低磷、无氟且不需热处理的乳浊玻璃。

一种无氟环保乳浊玻璃，其玻璃材料组成为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO-CaO-SrO-BaO-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 。具体组成质量百分数为： SiO_2 (58.5~61)， Al_2O_3 (4.0-5.2)， B_2O_3 (3.3-4.5)， P_2O_5 (6.7-7.5)， MgO (0-3.6)， CaO (0-2.2) SrO (0-6)， BaO (5.6-12.2)， Li_2O (0-1.5)， Na_2O (10.2-12.5)， K_2O (0-4.6)。玻璃熔化温度为 1500~1520℃，保温 3 个小时，退火温度为 550~560℃，保温 1 个小时。

本发明的制造方法，用少量磷酸盐取代氟化物来产生乳浊效果，在乳浊玻璃的工业生产中，磷酸盐以磷矿石的形式引入既不会造成环境污染，又可避免由氟引起的玻璃窑炉寿命短及安全问题。采用致密网络结构重建技术，调整 SiO_2 和 P_2O_5 两种网络形成体的组成，同时引入碱金属或碱土金属氧化物，玻璃液在冷却过程中形成尺寸为 0.15~0.30 μm 的富磷酸盐相液滴，赋予玻璃显著的乳浊效果。不含常见的价格昂贵的 TiO_2 和 ZrO_2 等晶核剂，可以降低产品的成本，另外玻璃的乳浊是自发分相产生的，不需要进行热处理，可以节约能源。适量 B_2O_3 的引入，可降低玻璃的熔制温度，也有利于增强玻璃的乳浊效果；另外引入少量 Al_2O_3 使玻璃网络结构趋于致密，有利于提高玻璃的化学稳定性。

由本发明提供的方法制备的无氟环保乳浊玻璃材料的密度为 2.51~2.82 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，25~300℃之间的热膨胀系数为 56.5~68.2 $\times 10^{-7}\text{C}^{-1}$ 之间，抗弯强度为 79.3~96.2MPa，白度为 78~86%，由标准 DIN 方法测得的耐水性为 I~II 级，耐酸性为 II~III 级，耐碱性为 II~III 级，该玻璃具有较好的光泽度，是一类具有广泛应用前景的实用玻璃新材料。

由本发明所制得玻璃的主要性能如表 1 所示：

表 1 本发明所提供的玻璃性能

性能	单位	本发明制品
密度	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.51~2.82
热膨胀系数	$\times 10^{-7}\text{C}^{-1}$	56.5~68.2
抗弯强度	MPa	79.3~96.2
白度	%	78~86
耐水性	级	I~II
耐酸性	级	II~III
耐碱性	级	II~III

附图说明

图 1 是实施例 1 中乳浊玻璃的显微结构照片。

具体实施方式

实施例 1:

玻璃组成(wt%)为:

SiO_2 Al_2O_3 B_2O_3 P_2O_5 MgO CaO BaO Na_2O

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O
61	4	4.2	7	2.1	1.2	8	12.5

以二氧化硅、三氧化二铝、硼酸、磷酸氢二氨、氧化镁、碳酸钙、碳酸钡、碳酸钠为原料，按上述组分称量、混和均匀，然后在 1520℃的电炉中保温 3 小时，将熔制好的玻璃液在模具中快速冷却形成块状玻璃，送入 560℃的退火炉中退火，保温 1 个小时，然后冷却至室温即成无氟硅酸盐乳浊玻璃材料。其热膨胀系数为 $56.5 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ ，抗弯强度为 96.2MPa，白度为 84%，其它性能如表 1 所示。

实施例 2:

玻璃组成(wt%)为:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SrO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
60.5	4.2	3.3	7.2	6	5.6	11.2	2

以二氧化硅、三氧化二铝、硼酸、磷酸氢二氨、碳酸锶、碳酸钡、碳酸钠、碳酸钾为原料，按上述组分称量、混和均匀，然后在 1520℃的电炉中保温 3 小时，将熔制好的玻璃液在模具中快速冷却形成块状玻璃，送入 560℃的退火炉中退火，保温 1 个小时，然后冷却至室温即成无氟硅酸盐乳浊玻璃材料。其热膨胀系数为 $58.7 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ ，抗弯强度为 90.3MPa，白度为 86%，其它性能如表 1 所示。

实施例 3:

玻璃组成(wt%)为:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	CaO	BaO	Li ₂ O	Na ₂ O
60	4.2	4	7.2	2.1	2.2	7.8	1.5	11

以二氧化硅、三氧化二铝、硼酸、磷酸氢二氨、氧化镁、碳酸钙、碳酸钡、碳酸锂、碳酸钠为原料，按上述组分称量、混和均匀，然后在 1510℃的电炉中保温 3 小时，将熔制好的玻璃液在模具中快速冷却形成块状玻璃，送入 560℃的退火炉中退火，保温 1 个小时，然后冷却至室温即成无氟硅酸盐乳浊玻璃材料。其热膨胀系数为 $61.3 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ ，抗弯强度为 87.3MPa，白度为 84%，其它性能如表 1 所示。

实施例 4:

玻璃组成(wt%)为:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
59.5	4.3	4.5	7	1.7	1.5	8	12.5	1

以二氧化硅、三氧化二铝、硼酸、磷酸氢二氨、氧化镁、碳酸钙、碳酸钡、碳酸钠、碳酸钾为原料，按上述组分称量、混和均匀，然后在 1510℃的电炉中保温 3 小时，将熔制好的玻璃液在模具中快速冷却形成块状玻璃，送入 560℃的退火炉中退火，保温 1 个小时，然后冷却至室温即成无氟硅酸盐乳浊玻璃材料。其热膨胀系数为 $65.1 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ ，抗

弯强度为 84.6MPa，白度为 81%，其它性能如表 1 所示。

实施例 5:

玻璃组成(wt%)为:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	BaO	Na ₂ O
59	4.5	3.8	6.7	3.6	12.2	10.2

以二氧化硅、三氧化二铝、硼酸、磷酸氢二氨、氧化镁、碳酸钡、碳酸钠为原料，按上述组分称量、混和均匀，然后在 1500℃的电炉中保温 3 小时，将熔制好的玻璃液在模具中快速冷却形成块状玻璃，送入 550℃的退火炉中退火，保温 1 个小时，然后冷却至室温即成无氟硅酸盐乳浊玻璃材料。其热膨胀系数为 $67.2 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ ，抗弯强度为 80.2MPa，白度为 78%，其它性能如表 1 所示。

实施例 6:

玻璃组成(wt%)为:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
58.5	5.2	3.6	7.5	1.8	7.5	11.3	4.6

以二氧化硅、三氧化二铝、硼酸、磷酸氢二氨、氧化镁、碳酸钡、碳酸钠、碳酸钾为原料，按上述组分称量、混和均匀，然后在 1500℃的电炉中保温 3 小时，将熔制好的玻璃液在模具中快速冷却形成块状玻璃，送入 550℃的退火炉中退火，保温 1 个小时，然后冷却至室温即成无氟硅酸盐乳浊玻璃材料。其热膨胀系数为 $68.2 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ ，抗弯强度为 79.3MPa，白度为 80%，其它性能如表 1 所示。

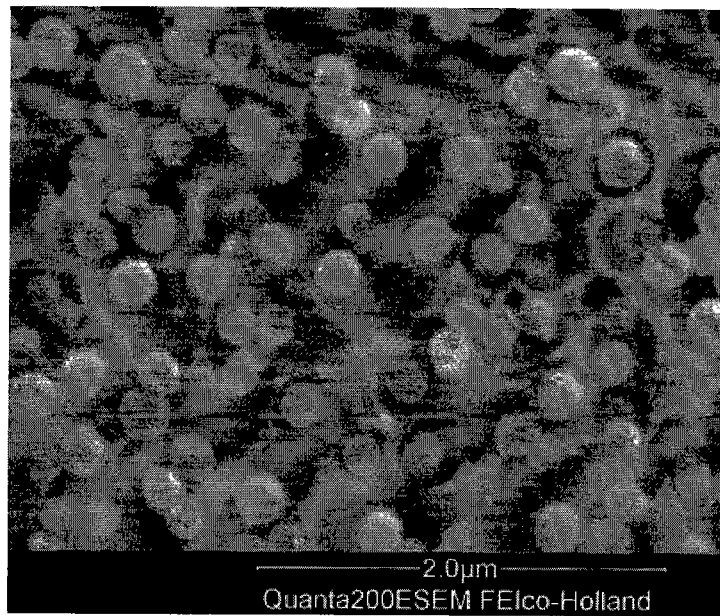


图 1