



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103449718 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201310348520. 7

(22) 申请日 2013. 08. 12

(71) 申请人 河北省沙河玻璃技术研究院  
地址 054100 河北省邢台市沙河市北环路  
66 号

(72) 发明人 程金树 郭振强 章宇 于长军  
潘清涛

(74) 专利代理机构 石家庄新世纪专利商标事务  
所有限公司 13100  
代理人 董金国 徐瑞丰

(51) Int. Cl.

C03C 3/087(2006. 01)

C03C 3/095(2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种玻璃组合物及其制成的高强度平板玻璃、制法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种玻璃的组合物, 该组成为 (wt%):  $\text{SiO}_2$  60~70、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5~13、 $\text{Na}_2\text{O}$  6~12、 $\text{K}_2\text{O}$  1~3、 $\text{Li}_2\text{O}$  0~1、 $\text{MgO}$  2~6、 $\text{CaO}$  3~7. 5、 $\text{ZrO}_2$  0~2。该玻璃材料不经过物理钢化、化学钢化、酸蚀、火抛等任何后期处理的前提下, 就具备出色的机械强度和光学性能, 适合应用于建筑窗玻璃、汽车、高速列车及飞机等交通工具的风挡玻璃, 可以有效节约能源, 降低生产成本。

1. 本发明一方面提供了一种玻璃组合物,其特征在于:其包括以下质量百分比的组成:

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 60~70 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5~13  |
| Na <sub>2</sub> O              | 6~12  |
| K <sub>2</sub> O               | 1~3   |
| Li <sub>2</sub> O              | 0~1   |
| MgO                            | 2~6   |
| CaO                            | 3~7.5 |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0~2。  |

2. 根据权利要求1所述的一种玻璃组合物,其特征在于:其包括以下质量百分比的组成:

|                                |          |
|--------------------------------|----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 64~68    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7~12     |
| Na <sub>2</sub> O              | 8~11     |
| K <sub>2</sub> O               | 1.5~2    |
| Li <sub>2</sub> O              | 0.2~0.5  |
| MgO                            | 3~5      |
| CaO                            | 5~7      |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.5~1.5。 |

3. 根据权利要求1所述的一种玻璃组合物,其特征在于所述 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的总质量百分比含量为 70-80。

4. 一种高强度平板玻璃,其特征在于包含如权利要求1-3任一项所述的玻璃组合物。

5. 根据权利要求4所述的一种高强度平板玻璃,其特征在于其可见光透过率大于 90%,线膨胀系数为  $(70\sim 100) \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,折射率为 1.50~1.53。

6. 根据权利要求4所述的一种高强度平板玻璃,其特征在于其抗折射强度 > 140Mpa,抗压强度大于 1000 MPa,韦氏硬度大于 700 Mpa。

7. 如权利要求4所述的高强度平板玻璃的制备方法,其特征在于具体包括如下步骤:

(1) 称取本发明所提供的玻璃组合物,称取适量澄清剂,混匀;

(2) 将步骤(1)所得到的玻璃组合物在窑炉中进行熔制得到玻璃液,熔制方式可选择全电熔、电助熔+全氧燃烧、电助熔+富氧燃烧、火焰+电助熔;

(3) 将步骤(2)所得到的玻璃液采用浮法、窄缝下拉法、溢流熔融法、压延法和或平拉法制的平板玻璃;

(4) 将步骤(3)所得到的平板玻璃进行退火处理;

(5) 切割,磨抛既得。

8. 根据权利要求7所述的一种高强度平板玻璃的制备方法,其特征在于所述适量澄清剂为至少一种选自 CeO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 的成分,其含量范围如下:

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| CeO <sub>2</sub>                | 0.1~0.6 |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.5~3.2 |

SnO<sub>2</sub> 0.2~0.6。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的一种高强度平板玻璃的制备方法,其特征在于具体包括如下步骤:

- (1) 称取本发明所提供的玻璃组合物,称取适量澄清剂,混匀;
- (2) 将步骤(1)所得到的玻璃组合物在 1600℃以上的条件下进行熔制,时间为 4-10h;
- (3) 将步骤(2)所得到的熔液采用浮法成型;
- (4) 将步骤(3)所得到的成型物置于 500-700℃的退火炉中进行退火,退火时间为 1-3h;
- (5) 切割,磨抛既得。

10. 权利要求 4-6 任一项所述的平板玻璃用于建筑、汽车、高速列车或飞机用玻璃的用途。

## 一种玻璃组合物及其制成的高强度平板玻璃、制法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种玻璃组合物及其制成的高强度平板玻璃、制法和应用,具体的说,本发明涉及一种玻璃组合物,其不经过物理钢化、化学钢化、酸蚀等后期处理,就可制成较高强度的平板玻璃及其制备平板玻璃的方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着中国经济的快速发展,高层建筑以及运输业等都得到了长足的发展,对平板玻璃在各行各业的需求进一步增加。目前应用于窗体主要有中空玻璃、热反射玻璃、吸热玻璃压花玻璃等,应用于汽车、高速列车及飞机前挡玻璃的主要是夹层玻璃。这些玻璃都是以普通钠钙硅平板玻璃为基础,而钠钙硅平板硬度和机械强度不高,抗冲击性能不是很好。如果通过物理或化学钢化来提高玻璃的强度,势必造成成本的增加。对于汽车、高速列车及飞机前挡玻璃来说,物理及化学钢化会导致光畸变现象的产生。因此,为了提高强度,只能增加玻璃的厚度。如门窗用的玻璃厚度多为 4~5 mm,车窗挡风玻璃厚度要在 5 mm 以上。对建筑行业来说,过厚的玻璃会导致建筑负重的加大及能源的浪费。对于汽车、火车及飞机等运输工具来说,过厚的玻璃会导致速度的降低、生产成本的增加。

[0003] 现有技术中, US 20080286548A1、CN102531364 A、CN102351421 A、CN102690057 A、CN102417301 A、CN101337770 A、CN102092940 A、CN102173580 A 等专利申请公开了增加玻璃强度的技术方案,但是上述技术方案均是采用了更大可能地促进离子交换,从而得到增加玻璃强度的技术手段,而玻璃原片相对于钠钙硅玻璃原片强度并未有较大提高。

[0004] 鉴于此,需要发明一种新的玻璃组合物,其不经过任何后期处理便可得到高强度的平板玻璃。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的问题在于提供一种玻璃组合物,其所制备得到的平板玻璃不经过物理或化学钢化,就具有很高的机械强度,包括抗压强度,抗折强度,抗冲击强度。

[0006] 本发明一方面提供了一种玻璃组合物,其包括以下质量百分比的组成:

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 60~70 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5~13  |
| Na <sub>2</sub> O              | 6~12  |
| K <sub>2</sub> O               | 1~3   |
| Li <sub>2</sub> O              | 0~1   |
| MgO                            | 2~6   |
| CaO                            | 3~7.5 |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0~2。  |

[0007] 作为本发明进一步的改进,一种玻璃组合物,其包括以下质量百分比的组成:

|                                |          |
|--------------------------------|----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 64~68    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7~12     |
| Na <sub>2</sub> O              | 8~11     |
| K <sub>2</sub> O               | 1.5~2    |
| Li <sub>2</sub> O              | 0.2~0.5  |
| MgO                            | 3~5      |
| CaO                            | 5~7      |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.5~1.5。 |

[0008] 作为本发明进一步的改进,所述平板玻璃的可见光透过率大于 90%,线膨胀系数为  $(70\sim 100)\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,折射率为 1.50~1.53。

[0009] 作为本发明进一步的改进,所述平板玻璃的抗折射强度 > 140Mpa,抗压强度大于 1000 MPa,韦氏硬度大于 700 Mpa。

[0010] 本发明的又一方面提供了上述平板玻璃的制备方法,具体包括如下步骤:

(1) 称取本发明所提供的玻璃组合物,称取适量澄清剂,混匀;

(2) 将步骤(1)所得到的玻璃组合物在窑炉中进行熔制得到玻璃液,熔制方式可选择全电熔、电助熔+全氧燃烧、电助熔+富氧燃烧、火焰+电助熔;

(3) 将步骤(2)所得到的玻璃液采用浮法、窄缝下拉法、溢流熔融法、压延法和或平拉法制的平板玻璃;

(4) 将步骤(3)所得到的平板玻璃进行退火处理;

(5) 切割,磨抛既得。

[0011] 作为本发明进一步的改进,所述适量澄清剂为至少一种选自 CeO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 的成分,其含量范围如下:

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| CeO <sub>2</sub>                | 0.1~0.6  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.5~3.2  |
| SnO <sub>2</sub>                | 0.2~0.6。 |

[0012] 更进一步的为:

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| CeO <sub>2</sub>                | 0.3~0.4    |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1.5~2.0    |
| SnO <sub>2</sub>                | 0.35~0.45。 |

[0013] 作为本发明进一步的改进,所述制备方法,具体包括如下步骤:

(1) 称取本发明所提供的玻璃组合物,称取适量澄清剂,混匀;

(2) 将步骤(1)所得到的玻璃组合物在 1600℃ 以上的条件下进行熔制,时间为 4-10h;

(3) 将步骤(2)所得到的熔液采用浮法成型;

(4) 将步骤(3)所得到的成型物置于 500-700℃ 的退火炉中进行退火,退火时间为 1-3h;

(5) 切割,磨抛既得。

[0014] 本发明的最后一方面提供了所述平板玻璃用于建筑、汽车、高速列车或飞机用玻璃的用途。

[0015] 本发明是基于以下原理实现的,本发明玻璃组合物的设计是根据玻璃结构紧密堆

积原理及提高玻璃弹性模量能够增大玻璃强度的原理进行设计。

[0016] 本发明设计的玻璃成分,其各个成分的限定理由如下:

二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )是硅酸盐玻璃的骨架,是重要的玻璃形成氧化物。 $\text{SiO}_2$ 含量的多少对玻璃的机械性能、化学稳定性能、热稳定性能都具有重要的影响。但 $\text{SiO}_2$ 含量过高时,需要较高的熔融温度,同时可能导致析晶,所以其含量是60%以上,70%以下,优选是64%以上,68%以下。

[0017] 三氧化二铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )能够降低玻璃的析晶倾向,提高玻璃的化学稳定性、热稳定性、机械强度、硬度,减轻对耐火材料的侵蚀。但过多的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 会导致玻璃粘度的增加,增加玻璃液熔融及澄清的难度,玻璃带中易出现波筋等缺陷。其含量为5%以上,13%以下,优选7%以上,优选12%以下。

[0018] 碱金属氧化物能够降低玻璃的粘度,使玻璃易于熔融,是良好的助溶剂。同时,碱金属氧化物在玻璃全电熔溶解时起重要的作用,其含量7%以上,优选10%以上。碱金属氧化物降低玻璃的热膨胀系数,降低玻璃的热稳定性、化学稳定性和机械强度,对于高强平板玻璃来说,碱金属含量不能引入过多,一般不超过17%以下,优选14%以下。

[0019] 玻璃成分中引入的碱金属氧化物包括氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )、氧化锂( $\text{Li}_2\text{O}$ )和氧化钾( $\text{K}_2\text{O}$ )。 $\text{Na}_2\text{O}$ 作为主要碱金属氧化物,其含量为6~12%,优选8~11%。 $\text{K}_2\text{O}$ 能够降低玻璃的析晶倾向,增加玻璃的透明度和光泽,其含量为1~3%,优选1.5~2%。 $\text{Li}_2\text{O}$ 是强助溶剂,能够大幅降低玻璃的熔制温度,但 $\text{Li}_2\text{O}$ 价格昂贵,其含量为0~1%,优选0.2~0.5%。碱金属氧化物中 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 采用二者混用或三者混用,通过缓和碱效果,可以明显降低玻璃液的高温粘度,降低生产成本。

[0020] 碱土金属氧化物作为网络外体在玻璃中主要起稳定剂的作用,增加玻璃的化学稳定性及机械强度。本发明引入的碱土金属氧化物包括氧化钙( $\text{CaO}$ )和氧化镁( $\text{MgO}$ ),其含量是8~14%,优选9~13%。

[0021]  $\text{CaO}$ 除了上述作用外,其主要作用是高温时降低玻璃液的粘度,促进玻璃液的熔化和澄清;在低温下增加玻璃液的粘度,改善玻璃的料性,使玻璃液能够更快的成型,适合快速成型的需求。但 $\text{CaO}$ 不能引入过高,否则玻璃发脆,退火过程中易发生炸裂。其含量是3~7.5%,优选5~7%。

[0022]  $\text{MgO}$ 除了能够改善玻璃液料性的作用,还能够增加玻璃的弹性模量,但 $\text{MgO}$ 含量不能够引入过高,一般控制在6%以下,否则易析出镁系晶体,其含量是2~6%,优选3~5%。

[0023] 氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )能够提高玻璃的增韧效果,改善玻璃的化学稳定性。但 $\text{ZrO}_2$ 显著增加玻璃的粘度,增加玻璃液的熔制难度。其含量是0~2%,优选0.5~1.5%。

[0024] 二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )作为澄清剂是有效的,但过多的 $\text{CeO}_2$ 能够导致玻璃着色。其含量是0.1~0.6%,优选0.2~0.5%,更优选0.3~0.4%。

[0025] 硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )作为澄清剂是有效的,其含量是0.5~3.2%,优选1.0~2.5%,更优选1.5~2.0%。

[0026] 氧化锡( $\text{SnO}_2$ )作为澄清剂是有效的,其含量是0.2~0.6%,优选0.3~0.5%,更优选0.35~0.45%。

[0027] 与现有技术相比,本发明取得的有益效果为:

本发明设计出了一种新型的高强度平板玻璃配方,其可以通过浮法、窄缝下拉法、溢流

熔融法、压延法和平拉法等技术进行生产,直接生产出来的产品其强度能够达到普通钠钙硅玻璃的 2 倍,未来应用到建筑窗体玻璃、汽车、高速列车及飞机玻璃,将有效减薄玻璃的厚度,节约能源,增加经济效益。

### 具体实施方式

[0028] 下面将结合具体实施例对本发明进行进一步详细的说明。

#### [0029] 实施例 1

一种玻璃组合物,其包括以下质量百分比的组成:

SiO<sub>2</sub> 70

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5

Na<sub>2</sub>O 7

K<sub>2</sub>O 3

MgO 6

CaO 7.5

ZrO<sub>2</sub> 1.5

制备的过程中加入下列澄清剂:

CeO<sub>2</sub> 0.4。

#### [0030] 制备方法如下:

按照上述组合物成分选择原料,具体为二氧化硅、氧化铝、碳酸钠、碳酸钾、氧化镁、碳酸钙、二氧化锆和氧化铈。然后经过配料,混匀,放入到铂铑合金坩埚中在 1620 ° C 的条件下进行熔制,时间为 6 h,熔制结束后倒入预热好的铜板上成型,然后放入 580 ° C 的退火炉中进行退火,退火时间为 2 h。退火结束后对玻璃试样进行切割、磨抛成 120×20×4 mm 的玻璃样品。

#### [0031] 实施例 2

一种玻璃组合物,其包括以下质量百分比的组成:

SiO<sub>2</sub> 65

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12

Na<sub>2</sub>O 11

K<sub>2</sub>O 1.5

Li<sub>2</sub>O 0.5

MgO 4

CaO 6

制备过程中加入以下含量的澄清剂:

CeO<sub>2</sub> 0.2

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.8

SnO<sub>2</sub> 0.3。

#### [0032] 制备方法如实施例 1。

#### [0033] 实施例 3

一种玻璃组合物,其包括以下质量百分比的组成:

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| SiO <sub>2</sub>               | 60  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8.5 |
| Na <sub>2</sub> O              | 12  |
| K <sub>2</sub> O               | 3   |
| Li <sub>2</sub> O              | 1   |
| MgO                            | 6   |
| CaO                            | 7.5 |
| ZrO <sub>2</sub>               | 2   |

制备的过程加入下列含量的澄清剂：

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| CeO <sub>2</sub>                | 0.2 |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.8 |
| SnO <sub>2</sub>                | 0.3 |

制备方法如实施例 1。

#### [0034] 实施例 4 性能检测

选择普通的钠钙硅平板玻璃作为对比例 1 具体成分见表 1, 对实施例 1-3 和对比例 1 所得到的平板玻璃的性能进行检测, 具体性能评价参考如下：

1、玻璃的抗折强度采用万能材料试验机进行, 参照 ASTM C 109 进行测量。

[0035] 2、玻璃的硬度采用数字显微硬度计, 荷载为 100 g, 荷载时间为 15 s。

[0036] 3、玻璃的抗冲击性能采用落球材料试验机, 落球重量为 227 g, 参照 ASTM D256 进行测量。

[0037] 4、玻璃密度采用悬浮法进行测量, 悬浮法就是利用浮力准确的测量出玻璃试样的体积, 然后用天平精确地称量玻璃试样的重量, 经过计算得出玻璃的密度。

[0038] 5、玻璃的热膨胀系数采用热膨胀仪进行测量, 参考标准为 GB/T16920-1997。

[0039] 6、玻璃的透过率采用紫外可见分光光度计进行测量, 参考标准为 GB 5433-1998。

[0040] 具体检测结果见表 1：

表 1 实施例及实施例 1 的玻璃化学组成及性能



|      | 实施序列号                          | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 比较例 1 |
|------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 玻璃成分 | SiO <sub>2</sub>               | 70    | 65    | 60    | 72    |
|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5     | 12    | 8.5   | 1.5   |
|      | Na <sub>2</sub> O              | 7     | 11    | 12    | 13.5  |
|      | K <sub>2</sub> O               | 3     | 1.5   | 3     | 0.4   |
|      | Li <sub>2</sub> O              | /     | 0.5   | 1     | /     |
|      | MgO                            | 6     | 4     | 6     | 4     |
|      | CaO                            | 7.5   | 6     | 7.5   | 8.5   |
|      | ZnO <sub>2</sub>               | 1.5   | /     | 2     | /     |
| 玻璃性能 | 抗折强度 (MPa)                     | 123   | 141   | 110   | 70    |
|      | 韦氏硬度 (MPa)                     | 750   | 820   | 673   | 550   |
|      | 抗冲击性能 (J)                      | 3.8   | 4.62  | 3.3   | 2.33  |
|      | 透过率 (%)                        | 90.5  | 91    | 90.2  | 89    |
|      | 密度 (g/cm <sup>3</sup> )        | 2.503 | 2.510 | 2.497 | 2.47  |
|      | 热膨胀系数 (10 <sup>-7</sup> /°C)   | 95    | 75    | 91    | 83    |

结论：

相对于对比例 1 所提供的钠钙硅平板玻璃的抗折强度 70 MPa, 实施例 1 达到了 123 MPa, 增长了 76%。钠钙硅玻璃韦氏硬度约为 550 MPa, 实施例 1 达到了 750 MPa, 增长了 36%。钠钙硅玻璃的抗冲击性能为 2.33 J, 实施例 1 达到了 3.8 J, 增长了 63%。

[0041] 相对于对比例 1 所提供的钠钙硅平板玻璃的抗折强度 70 MPa, 实施例 2 达到了 141 MPa, 增长了 100%。钠钙硅玻璃韦氏硬度约为 550 MPa, 实施例 2 达到了 820 MPa, 增长了 49%。钠钙硅玻璃的抗冲击性能为 2.33 J, 实施例 2 达到了 4.62 J, 增长了 98%。

[0042] 相对于对比例 1 所提供的钠钙硅平板玻璃的抗折强度 70 MPa, 实施例 3 达到了 110 MPa, 增长了 57%。钠钙硅玻璃韦氏硬度约为 550 MPa, 实施例 3 达到了 673 MPa, 增长了 22.3%。钠钙硅玻璃的抗冲击性能为 2.33 J, 实施例 3 达到了 3.3 J, 增长了 41.6%。

[0043] 综上, 本发明所提供的玻璃组合物及由其制备的平板玻璃的抗折射强度均有明显提高, 抗冲击性能均有显著的提高。

[0044] 以上所述实施方式仅为本发明的优选实施例, 而并非本发明可行实施的穷举。对于本领域一般技术人员而言, 在不背离本发明原理和精神的前提下对其所作出的任何显而易见的改动, 都应当被认为包含在本发明的权利要求保护范围之内。