



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102659314 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201210127291. 1

(22) 申请日 2012. 04. 27

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

(72) 发明人 卢安贤 刘学峰 罗辉林 罗志伟

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

C03C 3/089 (2006. 01)

C03C 4/02 (2006. 01)

C03C 3/095 (2006. 01)

C03C 1/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种氧化钡基晶质无铅玻璃及其制备方法

(57) 摘要

一种氧化钡基晶质无铅玻璃及其制备方法, 玻璃组成包括下述各组分: SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 BaO 、 ZnO 、 B_2O_3 及少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 MnO_2 或 CeO_2 。其制备方法是: 取各组分原料进行球磨、过 80 目筛、混合均匀后加热熔化, 得到均匀的玻璃熔融液; 将玻璃熔融液经吹制成型或浇注到模具中成型, 成型后退火, 得到透明、均匀、无气泡的块状玻璃或制品。本发明采用无铅玻璃配方和传统玻璃熔制工艺, 制备方法简单, 生产成本低, 无环境污染, 对人体无毒无害, 可替代装饰材料产品市场常用的铅晶质玻璃, 满足市场对高档晶质玻璃制品的需求。适合于工业化生产。

1. 一种氧化钡基晶质无铅玻璃,包括下述组分,其摩尔百分比组成:

SiO_2 :43%~67%,

Na_2O :6%~14%,

K_2O :4%~12%,

BaO :10%~18%,

ZnO :1~5%,

B_2O_3 :4%~20%,各组分摩尔百分比之和为100%。

2. 根据权利要求1所述的一种氧化钡基晶质无铅玻璃,包括下述组分按摩尔百分比组成:

SiO_2 :43%~67%,

Na_2O :6%~14%,

K_2O :4%~12%,

BaO :10%~18%,

ZnO :1~5%,

B_2O_3 :4%~20%,

着色剂:0.06~0.10%,各组分摩尔百分比之和为100%。

3. 根据权利要求1所述的一种氧化钡基晶质无铅玻璃,其特征在于:所述着色剂选自 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 MnO_2 、 CeO_2 中的一种。

4. 制备如权利要求1-3任意一项所述的一种氧化钡基晶质无铅玻璃的方法,包括下述步骤:

第一步:配料

根据各组分的摩尔百分比,计算得到相应原料的质量;称取各原料、球磨、过80目筛后混合均匀,制成配合料。

第二步:熔化

将第一步所得混合料以5~10℃/min的升温速率升温至1400~1500℃,保温时间1~2h,得到均匀的玻璃熔融液。

第三步:成型与退火

将第二步所得玻璃熔融液经吹制成型或倒入已预热到520℃±10℃的模具中成型;将成型后的玻璃或制品移至已加热到510℃~530℃的退火炉中退火,保温2~3h,之后随炉冷却至室温,得到氧化钡基晶质玻璃或制品。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述第二步中的熔化在坩埚或池炉中进行。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述第三步中的模具为铸铁模具。

一种氧化钡基晶质无铅玻璃及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明公开了一种氧化钡基晶质无铅玻璃及其制备方法,是一种可替代铅晶质玻璃的无铅晶质玻璃材料及其制备方法。属于装饰玻璃新材料及其制备技术领域。

技术背景

[0002] 铅晶质玻璃又称人造水晶,具有很高的透明度,光洁晶莹,如天然水晶。铅晶质玻璃以其晶莹剔透、璀璨夺目、音质纯净而受到人们的喜爱,被广泛用作人们日常生活、公共场所、社交环境等方面的装饰品。

[0003] 传统铅晶质玻璃以氧化铅作为主要成分。 Pb^{2+} 可以形成四方锥体的 $[PbO_4]$,从而形成螺旋形的链状结构,且与玻璃中的 $[SiO_4]$ 相连形成特殊的网络结构,因此,含铅硅酸盐玻璃的形成范围很宽,而且玻璃具有高折射率、低热膨胀系数、低软化温度和高的光泽度等特点。然而,以氧化铅为主要组成的玻璃存在一个致命的问题,那就是在玻璃制备或使用过程中,容易引起铅污染和铅中毒。当人体中铅含量较高时,会导致心悸、易激动及血象红细胞增多;特别是当铅进入人体的神经系统后,人类容易出现失眠、多梦、记忆减退、疲乏等现象,进而发展为狂躁、失明、神志模糊、昏迷,最后因脑血管缺氧而死亡。因此,有必要采用其它氧化物取代氧化铅制备无铅晶质玻璃,以满足市场对晶质玻璃装饰品的需求,又可以避免铅污染和铅中毒。

[0004] 目前国内外在这方面也有一些研究,如美国专利(专利号 US005725919A)公开了一种不含铅的玻璃,玻璃组成 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 及氟化物等,成分过于复杂,包括了几种主要碱金属氧化物、碱土金属氧化物、几种常见稀土氧化物和氟化物,制得的玻璃主要用作玻璃饮料容器的釉质层。中国专利(公开号 101215084A)报道了一种无铅玻璃的组成及制备技术,发明的主要目的是解决现有晶质玻璃因含铅和砷而对环境引起的污染及对人身体的侵害问题,其玻璃成分为: SiO_2 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 ZnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Sb_2O_3 及氟化物,实施例中给出了密度、折射率、可见光透过率及耐酸性能,但未给出耐水、耐碱、热膨胀系、转变温度和软化温度等性能,且制得玻璃的密度相对晶质玻璃而言是较小的;同时,组成中引入较高含量的 TiO_2 和 ZrO_2 ,容易引起析晶;引入氟化物,容易侵蚀耐火材料而使制品混入杂质。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术之不足而提供一种组分配比合理、制备方法简单,生产成本低,无环境污染,对人体无毒无害,可替代装饰材料产品市场常用的铅晶质玻璃的氧化钡基晶质无铅玻璃及其制备方法。

[0006] 本发明涉及一种氧化钡基晶质无铅玻璃,包括下述组分,按摩尔百分比组成:

[0007] SiO_2 :43%~67%,

[0008] Na_2O :6%~14%,

[0009] K_2O :4%~12%,

[0010] BaO :10% ~ 18%,

[0011] ZnO :1 ~ 5%,

[0012] B₂O₃ :4% ~ 20%, 各组分摩尔百分之和为 100%。

[0013] 本发明一种氧化钡基晶质无铅玻璃,包括下述组分,按摩尔百分比组成:

[0014] SiO₂ :43% ~ 67%,

[0015] Na₂O :6% ~ 14%,

[0016] K₂O :4% ~ 12%,

[0017] BaO :10% ~ 18%,

[0018] ZnO :1 ~ 5%,

[0019] B₂O₃ :4% ~ 20%,

[0020] 着色剂 :0.06 ~ 0.10%, 各组分摩尔百分之和为 100%。

[0021] 本发明涉及一种氧化钡基晶质无铅玻璃,所述着色剂选自 K₂Cr₂O₇、MnO₂、CeO₂ 中的一种。

[0022] 按照上述组分制备玻璃、可以得到晶莹剔透、高折射率、高化学稳定性、低热膨胀系数的无铅晶质玻璃。为了获得多彩的颜色,提高观赏性,可掺入 K₂Cr₂O₇、MnO₂ 或 CeO₂ 中的一种作为着色剂,使玻璃呈现绿色、紫色、橙色。着色剂的加入量控制在 0.06 ~ 0.10%。

[0023] 本发明涉及一种氧化钡基晶质无铅玻璃的制备方法,包括下述步骤:

[0024] 第一步:配料

[0025] 根据各组分的摩尔百分比,计算得到相应原料的质量;称取各原料、球磨、过 80 目筛后混合均匀,制成配合料。

[0026] 第二步:熔化

[0027] 将第一步所得混合料以 5 ~ 10°C /min 的升温速率升温至 1400 ~ 1500°C,保温时间 1 ~ 2h,得到均匀的玻璃熔融液。

[0028] 第三步:成型与退火

[0029] 将第二步所得玻璃融液经吹制成型或倒入已预热到 520°C ± 10°C 的模具中成型;将成型后的玻璃或制品移至已加热到 510°C ~ 530°C 的退火炉中退火,保温 2 ~ 3h,之后随炉冷却至室温,得到氧化钡基晶质玻璃或制品。

[0030] 本发明涉及一种氧化钡基晶质无铅玻璃的制备方法,所述第二步中的熔化在坩埚或池炉中进行。

[0031] 本发明一种氧化钡基晶质无铅玻璃的制备方法,所述第三步中的模具为铸铁模具。

[0032] 本发明由于采用上述组分配比及加工工艺,制备的氧化钡基晶质无铅玻璃具有折射率高、热稳定性好、热膨胀系数低。与已有技术相比,本发明的特点在于:

[0033] 1) 通过使用 BaO 和 ZnO 来取代氧化铅,从而获得高折射率的无铅晶质玻璃,从根本上解决含铅玻璃制品在生产和使用过程中的铅污染问题。引入一定量 ZnO,以提高玻璃的折射率。ZnO 也可以降低熔融温度、增强玻璃形成能力,但加入量不宜太多,否则会导致析晶,ZnO 的含量控制在 5mol% 以内。

[0034] 2) 通过引入一定量 B₂O₃,以降低玻璃的熔融温度与热膨胀系数,并提高玻璃的热稳定性和耐热温度。B₂O₃ 是玻璃网络形成体,B³⁺ 以 [BO₄] 四面体形式参与玻璃结构,使玻璃

网络更紧凑,从而降低玻璃的热膨胀系数。 B_2O_3 加入量为 4 ~ 20mol%, 加入量过多, 因硼反常而导致玻璃的热膨胀系数增加。

[0035] 3) 通过加入 $K_2Cr_2O_7$ 、 MnO_2 、 CeO_2 等着色离子, 可使无铅晶质玻璃呈现各种不同的颜色, 从而增加晶质玻璃的观赏性和装饰效果。

[0036] 综上所述, 本发明组分配比合理、制备方法简单, 生产成本低, 无环境污染, 对人体无毒无害, 可替代装饰材料产品市场常用的铅晶质玻璃, 可满足市场对高档晶质玻璃制品的需求。推广使用后, 有显著的社会效益和经济价值。适于工业化生产。

具体实施方式

[0037] 为进一步详细说明本发明的技术方案, 提供 17 个具体实施例及 2 个对比例, 各实施例及对比例的玻璃配方见表 1, 虽然玻璃的配方不同, 但是具体的制备工艺和测试方法都是相同的。

[0038] 1、玻璃组成

[0039] 实施例和对比例的玻璃配方见表 1。

[0040] 2、制备工艺流程

[0041] (1) 玻璃的熔制: 按照具体实施例 1 ~ 17 和对比例 1、2 列出的玻璃化学组成, 换算成相应原料的重量, 准确称取各组成相应的原料, 并将粉末状原料球磨、过 80 目筛、混匀, 得到配合料;

[0042] (2) 将第一步所得混合料放入坩埚或池炉等容器中以 5 ~ 10°C /min 的升温速率升温至 1400 ~ 1500°C, 保温时间 1 ~ 2h, 得到均匀的玻璃熔融液。

[0043] (3) 将所得玻璃熔体经吹制成型或倒入已预热到 520°C \pm 10°C 的铸铁模具中成型; 将成型后的玻璃或制品移至已加热到 510°C ~ 530°C 的退火炉中退火, 保温 2 ~ 3h, 之后随炉冷却至室温, 得到氧化钡基晶质玻璃或制品。

[0044] 3、玻璃性能

[0045] 实施例和对比例的玻璃性能见表 2。从表 2 可以看出, 实施例 1-17 所制备的玻璃的密度、折射率、热膨胀系数与对比例 (含铅玻璃) 相近, 但玻璃的转变温度有些高于对比例, 其中, 实施例 13 ~ 17 有较低的热膨胀系数。所制得的无铅晶质玻璃的密度为 2.949 ~ 3.379g/cm³; 折射率为 1.552 ~ 1.572; 在 100°C 水中浸泡 6h 后的平均腐蚀速率为 0.672 ~ 1.285 $\times 10^{-8}$ g/mm² · min; 在 0.1mol/L 的酸、碱中浸泡 6h 后的腐蚀速率分别为 0.874 ~ 3.882 $\times 10^{-7}$ g/mm² · min 和 4.82 ~ 13.4 $\times 10^{-7}$ g/mm² · min; 在 30 ~ 400°C 的热膨胀系数为 7.042 ~ 10.339 $\times 10^{-6}$ °C⁻¹; 玻璃转变温度为 529.32 ~ 571.28°C, 玻璃软化温度为 586.32 ~ 641.61°C。这些性能与含铅玻璃相当。

[0046] 与现有无铅玻璃相比, 本发明的玻璃密度、折射率较高, 这对于晶质玻璃的外观特征有很大提高, 能增加无铅晶质玻璃的装饰性和观赏性。另外软化温度和热膨胀系数有所降低。

[0047] 同时, 本发明采用无铅玻璃配方和传统玻璃熔制工艺, 制备方法简单, 生产成本低, 无环境污染, 对人体无毒无害可, 可替代装饰材料产品市场常用的铅晶质玻璃, 满足市场对高档晶质玻璃制品的需求。

[0048] 表 3 列出了本发明实施例 1-17 中分别添加 0.06 ~ 0.10mol% 的 $K_2Cr_2O_7$ 、 MnO_2 、 CeO_2

着色剂后,可制得绿色、紫色和橙色玻璃。

[0049] 表 1 对比例与实施例玻璃的配方

编号	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	PbO
1	67	10	8	10	5	0	0
2	65	10	8	12	5	0	0
3	63	10	8	14	5	0	0
4	61	10	8	16	5	0	0
5	59	10	8	18	5	0	0
6	64	10	8	18	0	0	0
7	62	10	8	18	2	0	0
8	63	6	12	14	5	0	0
9	63	8	10	14	5	0	0
10	63	10	8	14	5	0	0
11	63	12	6	14	5	0	0
12	63	14	4	14	5	0	0
13	59	12	6	14	5	4	0
14	55	12	6	14	5	8	0
15	51	12	6	14	5	12	0
16	47	12	6	14	5	16	0
17	43	12	6	14	5	20	0
对比例 1	57	11	4	0	0	0	25
对比例 2	62	15	3	0	0	0	20

[0051] 表 2 对比例与实施例玻璃的性能

编号	ρ (g/cm ³)	n	化学稳定性 (腐蚀速率)			CTE (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Tg (°C)	Tf (°C)
			C_{water} (10 ⁻⁸ g/mm ² ·min)	C_{HCl} (10 ⁻⁷ g/mm ² ·min)	C_{NaOH} (10 ⁻⁷ g/mm ² ·min)			
1	3.034	1.552	0.67	3.88	13.4	9.761	571.28	626.35
2	3.108	1.556	1.02	2.56	8.51	9.896	557.42	609.54
3	3.211	1.560	1.24	1.55	6.13	10.012	551.57	599.29
4	3.317	1.568	1.28	0.87	5.49	10.132	537.15	586.32
5	3.379	1.572	1.32	2.85	4.82	10.339	529.32	580.63
6	3.113	1.564	1.27	2.68	4.96	10.063	514.24	556.01
7	3.141	1.566	1.28	2.70	4.87	9.292	513.62	556.89
8	3.209	1.56	1.75	5.42	4.07	9.439	514.21	557.67
9	3.206	1.562	1.13	4.35	3.21	9.800	517.00	561.85
10	3.203	1.566	0.96	2.65	2.52	9.975	525.20	570.57
11	3.198	1.566	1.26	3.24	1.99	9.726	530.81	575.49
12	3.194	1.564	1.59	3.46	3.14	9.656	538.73	594.05
13	3.128	1.560	1.42	5.32	7.65	9.142	511.81	566.45
14	3.105	1.562	0.94	4.79	11.5	8.935	542.20	599.93
15	3.075	1.565	0.75	3.93	16.03	7.813	564.31	616.45
16	2.995	1.562	0.86	2.98	14.55	7.395	560.41	641.61
17	2.949	1.559	0.94	3.62	13.29	7.042	567.41	628.41
对比例 1	3.36	1.555	—	—	—	9.623	543.26	588.89
对比例 2	3.21	1.542	—	—	—	10.024	546.35	593.62

[0053] 表 3 实施例玻璃的着色剂和颜色

[0054]

编号	基础玻璃成分 (mol%)						着色剂和玻璃颜色			
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	MnO ₂	CeO ₂	玻璃颜色
A	43~67%	6~14%	4~12%	10~18%	0~5%	4~20%				无色
B	43~67%	6~14%	4~12%	10~18%	0~5%	4~20%	0.06~0.10%			绿色
C	43~67%	6~14%	4~12%	10~18%	0~5%	4~20%		0.06~0.10%		紫色
D	43~67%	6~14%	4~12%	10~18%	0~5%	4~20%			0.06~0.10%	橙色