**专利申请技术交底书**

|  |
| --- |
| **一.背景技术**中性硼硅酸盐药用容器玻璃，具有优异的化学稳定性和热稳定性，被广泛应用在药品包装领域。中硼硅玻管制瓶的核心壁垒是玻管拉管技术，玻管属于无模成型工艺，在实际工业化生产（拉管成型）过程中，中硼硅玻管的成型开始温度与析晶温度温差不够大，容易产生玻璃析晶缺陷，造成产品良率降低。现有公开技术，没有提出较好的解决办法。中硼硅玻管的成型开始温度通常用工作点温度（Tw，玻璃粘度为10 4 dpa·s 时的温度）表征。在实际生产中，必须控制玻璃的析晶性能，保证玻璃的析晶上限温度（Tx）与生产成型开始温度（Tw）有足够的温差（△Tw-x），以避免因玻璃析晶而引起的产品品质不良问题。根据实际生产经验，当温差△Tw-x＜120℃时，中硼硅玻管存在着一定的析晶风险（温差越小，析晶风险越大）；温差△Tw-x＞120℃时，中硼硅玻管玻璃化稳定，不容易产生析晶。二.本发明的目的及技术方案本发明为了解决上述技术问题，在大量研究中发现，在棕色中性硼硅酸盐玻璃中，控制成分中的硅含量与铝锆合量比例、硼含量与钙钡合量比例、澄清剂种类，可以有效提高中硼硅玻管的成型开始温度与析晶温度的温差，从而降低玻璃析晶的可能性，提高产品良率。本发明采用的技术方案：棕色硼硅酸盐玻璃组分满足下面关系，SiO2的含量为69.6～71.4wt%，Al2O3的含量为5.3～6.4wt%，B2O3的含量为8～10.4wt%，Na2O的含量为5.6～7.9wt%，K2O的含量为0.6～3.4wt%，CaO的含量为0.6～0.9wt%，BaO的含量为1.1～1.9wt%，ZrO2的含量为0～0.1wt%，Fe2O3的含量为0.6～1.4wt%，TiO2的含量为2.5～4.8wt%，75.1< SiO2+ Al2O3<76.5，8<Na2O+K2O<8.4， 6.1<Na2O/K2O<6.9；澄清剂为F，含量0.05～0.12wt%。其中，10.85<SiO2/（Al2O3+ ZrO2）<13.11，2.76<B2O3/（CaO+BaO）<6.52，且优选澄清剂F含量0.06～0.09wt%。 其中，所述玻璃膨胀系数在4.87×10-6/ K-1~5.47×10-6/ K-1。其中，所述玻璃的化学稳定性测试结果，98℃颗粒耐水性一级、121℃颗粒耐水性一级、耐酸性一级、耐碱性二级。其中，所述玻璃粘度10 4 dpa·s 时的工作点温度（Tw）低于1169℃；其中，所述玻璃析晶上限温度（Tx）与生产成型开始温度（Tw）的温差△Tw-x＞120℃。本发明的玻璃组成和限定的范围理由为如下所述。SiO2是构成玻璃网络的核心物质。如果SiO2的含量过少，则化学稳定性、机械强度降低。如果SiO2的含量过多，则熔化温度过高。SiO2的优选含量为69.6～71.4 wt %。Al2O3可以有效抑制玻璃产生分相，提高化学稳定性、机械强度。如果Al2O3的含量过少，则无法得到上述效果。如果Al2O3的含量过多，则熔化温度过高。Al2O3的优选含量为5.3～6.4wt%。B2O3可以降低热膨胀系数、熔化温度，提高机械强度、化学稳定性。如果B2O3的含量过少，则无法得到上述效果。如果B2O3的含量过多，则化学稳定性下降。B2O3的优选含量为8～10.4wt%。Na2O可以使玻璃的高温粘度下降，线性热膨胀系数上升。如果Na2O的含量过少，玻璃熔化温度降低不明显。如果Na2O的含量过多，则化学稳定性下降，特别是耐水解性下降。Na2O的优选含量为5.6～7.9 wt %。K2O同样可以使玻璃的高温粘度下降，线性热膨胀系数上升。如果K2O的含量过少，玻璃熔化温度降低不明显。如果K2O的含量过多，则化学稳定性下降，特别是耐水解性下降。K2O的优选含量为0.6～3.4 wt %。CaO可以使玻璃的高温粘度下降。如果CaO含量过少，则高温粘度下降不明显。如果CaO含量过多，则使玻璃的料性变短、脆性增加。CaO的优选含量为0.6～0.9 wt %。BaO，由于Ba2+的离子半径大，极性强，对压抑玻璃分相起很大作用，从而使玻璃的化学稳定性提高。如果BaO的含量过少，则无法得到上述效果。如果BaO含量过多，容易产生二次气泡，同时BaO对耐火材料的侵蚀比较大。BaO的优选含量为1.1～1.9wt %。ZrO2可以提高玻璃的稳定性，但ZrO2熔点较高，含量过高会导致玻璃熔化温度显著提高。ZrO2的优选含量为0～0.1wt% Fe2O3可以使玻璃着色，降低玻璃在紫外、可见光波段的透过率。如果Fe2O3的含量过少，则无法得到上述效果。如果Fe2O3的含量过多，则玻璃容易失透，且存在铁渗出药用容器玻璃容器的风险。Fe2O3含量优选为0.6～1.4 wt %。TiO2可以使玻璃着色，降低玻璃在紫外、可见光波段的透过率。如果TiO2的含量过少，则无法得到上述效果。如果TiO2的含量过多，则玻璃容易失透。TiO2含量优选为2.5 ～4.8wt %。为提高玻璃的化学稳定性，同时具有合适的熔化温度，优选的75.1＜SiO2+ Al2O3＜76.5。如果硅铝合量小于75.1 wt %，则玻璃的化学稳定性达不到中性药用容器玻璃的要求。如果硅铝合量大于76.5 wt %，则玻璃的熔化温度过高。为了进一步提高玻璃化学稳定性，尤其是耐酸性、耐水解性，优选的8＜Na2O+K2O＜8.4。如果钠钾合量小于8wt %，则玻璃的耐酸性较差。如果钠钾合量大于8.4，则玻璃的耐水解性较差。为了降低玻璃熔化温度，优选的6.1<Na2O/K2O<6.9。Na2O的化学稳定性优于K2O ，因此药用容器玻璃中一价碱金属氧化物是以Na2O为主，引人少量K2O的目的是利用K+ 充填于玻璃网络中较大空穴(由于Na+离子半径小而易于被浸出) ，使玻璃结构更加紧密。当玻璃中钠钾合量不变时，用K2O逐步取代Na2O时，玻璃的性质不是呈直线变化，而是呈现明显的极值，这一效应称作“混合碱效应”，也称“中和效应”。在大量研究结果中发现，同等条件下，当6.1<Na2O/K2O<6.9时，玻璃的熔化温度降到最低值。当钠钾比例（Na2O/K2O）低于6.1或大于7.9时，玻璃的熔化温度都大于最低值。另外，作为澄清剂，采用外加法，澄清剂的合计占配合料总量的0.05～0.12%之间。综合玻璃生产工艺及后续加工工艺，优选的使用CaF2作为本发明的澄清剂。此外，本发明的硼硅酸盐玻璃还要满足以下要求：为了使玻璃析晶上限温度（Tx）与生产成型开始温度（Tw）的温差△Tw-x＞120℃，优选的10.85<SiO2/（Al2O3+ ZrO2）<13.11，2.76<B2O3/（CaO+BaO）<6.52，且优选澄清剂F含量0.06～0.09wt%。玻璃的成分配比决定了玻璃的析晶性能，在中性硼硅玻璃中，氧化物网络连接的紧密程度对玻璃析晶有重要的作用；网络连接越紧密（非桥氧含量越少），玻璃液在降温成型固化过程中，越不容易调整为有规则的排列，即越不容易析晶；相反地，氧化物网络断裂越多( 即非桥氧含量越多) , 玻璃越容易析晶。SiO2是构成玻璃网络的核心物质，A12O3是玻璃中间体，进入网络减少非桥氧使结构紧密；Zr4+在玻璃结构中以立方体结构［ZrO8］的形式存在，因为具有较高的场强，周围的游离氧O2-须按照它的配位数进行排列，从而使玻璃中游离氧含量减少，玻璃结构更加紧密。在上述成分的中硼硅玻璃中，随着A12O3、ZrO2合量增加（即SiO2/（Al2O3+ ZrO2）比例减少），玻璃结构越来越紧密，越来越不容易析晶（即析晶上限温度越来越低）；当SiO2/（Al2O3+ ZrO2）比例＞13.11时，经过大量研究实验发现，上述成分的中硼硅玻璃，其析晶性能尚不能满足要求（下文的实施例与对比例有具体体现）；当SiO2/（Al2O3+ ZrO2）比例＜10.85时，此时（Al2O3+ ZrO2）含量提高较多，玻璃的熔化温度也会有明显提升。B2O3是玻璃形成体和中间体，在不同条件下，一般可以形成硼氧三角体（BO3）或四面体（BO4），在高温熔制条件下，一般难以形成硼氧四面体，而只能以硼氧三角体存在；但在低温时，在一定条件下B3+有夺取游离氧形成硼氧四面体的趋势，使玻璃结构趋向紧密；Ca2+对玻璃结构有“积聚作用”，含量较多时会使硼硅酸盐玻璃容易析晶；Ba2+也有极化桥氧和减弱硅氧键的作用；在上述成分的中硼硅玻璃中，随着B2O3含量增加、CaO+BaO含量减少（即B2O3/（CaO+BaO比例增加），玻璃结构越趋于紧密，越来越不容易析晶（即析晶上限温度越来越低）；当B2O3/（CaO+BaO比例＜2.76时，经过大量研究实验发现，上述成分的中硼硅玻璃，其析晶性能尚不能满足要求（下文的实施例与对比例有具体体现）；当B2O3/（CaO+BaO比例＞6.52时，玻璃当中的B2O3含量过高，玻璃的稳定性下降，特别是耐酸性性能下降明显。此外，澄清剂中CL-的极性比F-大，更容易破坏玻璃网络，经过大量研究实验证实，在同样基础成分的中硼硅玻璃中加入同等量澄清剂的情况下，含CL元素的玻璃，其析晶上限温度比含F的玻璃，高21℃；故本发明澄清剂仅使用含F化合物，优选F含量0.06～0.09wt%；F含量较少时，对玻璃的澄清效果不明显，F含量过多时，并不会对玻璃的澄清起更进一步的促进作用。本发明中的玻璃用原料可以为已知的玻璃生产的化工原料或矿物原料。将玻璃原材料混合均匀，得到玻璃配合料。将该玻璃配合料连续投入到1580～1670℃的熔融窑中，进行熔融、澄清后，在将所得到的熔融玻璃卷绕在旋转管上的同时，一边从旋转管前端部吹出空气，一边从该前端部将玻璃以管状拉出。接着，将拉出的管状玻璃切割成预定长度，得到医药容器用玻璃管。玻璃配合料的熔化、澄清、均化在熔化窑中进行，玻璃制品的成形采用丹纳法，得到成形的玻璃制品。由于涉及的熔化、澄清、均化、成型均为玻璃技术领域的常规工序，在此不再展开赘述。**三．本发明目的技术效果**与现有技术相比，本发明玻璃配方明确指出了影响中硼硅玻璃析晶性能的关键成分因素，通过控制成分中的硅含量与铝锆合量比例、硼含量与钙钡合量比例、澄清剂种类，可以有效提高中硼硅玻管的成型开始温度与析晶温度的温差，从而降低玻璃析晶的可能性，提高产品良率。 |
| **四.实施例及测试数据**以下将通过实施例和对比例对本发明进行详细描述。以下实施例和对比例中，如无特别说明，所用的各材料均可通过商购获得，如无特别说明，所用的方法为本领域的常规方法。在本发明中，所述玻璃的热膨胀系数根据ASTM E228-1985《用透明石英膨胀仪测定固体材料线性热膨胀的试验方法》测定得到。在本发明中，所述玻璃的98℃耐水性根据YBB00362004-2015 《玻璃颗粒在98℃耐水性测定法和分级》测定得到。根据该标准，当测试结果≤0.10g/ml时，测试玻璃的98℃耐水性为一级。在本发明中，所述玻璃的121℃耐水性根据YBB00252003-2015 《玻璃颗粒在121℃耐水性测定法和分级》测定得到。根据该标准，当测试结果≤0.10g/ml时，测试玻璃的121℃耐水性为一级。在本发明中，所述玻璃的耐酸性根据YBB00342004-2015 《玻璃耐沸腾盐酸浸蚀性测定法》测定得到。根据该标准，当测试结果≤0.70 mg/dm2时，测试玻璃的耐酸性为一级。在本发明中，所述玻璃的耐碱性根据YBB00352004-2015 《玻璃耐沸腾混合碱水溶液浸蚀性测定法》测定得到。根据该标准，当测试结果＞75～≤175 mg/dm2时，测试玻璃的耐碱性为二级。在本发明中，根据ASTM C-965使用Orton RSV 1600型旋转高温粘度计测试玻璃高温粘度曲线，其中粘度为10 4 dpa·s 对应的温度为工作点温度（Tw）。在本发明中，根据ASTM C‑829使用Orton GTF-1612SLW-G梯度炉测试玻璃的析晶上限温度。根据设计玻璃组分，计算所需玻璃原材料，澄清剂采用CaF2，添加量为配合料总量的0.06-0.09%。将玻璃原材料混合均匀后倒入铂铑坩埚中，在1610℃熔化温度下，保温熔融6小时，得到玻璃液。将玻璃液浇注到不锈钢模具中成型，再在610℃下保温退火0.5小时，然后随炉冷却。随后对玻璃样品进行切割，抛光，按照上述要求对玻璃性能进行测试，结果如表1、2、3、4、（对比例在表4，实施例在表1～4）。表1

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量（%） | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 |
| SiO2 | 70.71 | 70.59 | 70.49 | 70.42 | 70.35 | 70.23 | 70.12 | 70.01 | 69.88 |
| Al2O3 | 5.3 | 5.41 | 5.5 | 5.62 | 5.75 | 5.89 | 6.03 | 6.11 | 6.2 |
| Fe2O3 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| CaO | 0.60  | 0.60  | 0.60  | 0.60  | 0.60  | 0.60  | 0.60  | 0.60  | 0.60  |
| MgO | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Na2O | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  |
| K2O | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  |
| BaO | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| ZrO2 | 0.10  | 0.08  | 0.06  | 0.04  | 0.03  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.00  |
| B2O3 | 10.40  | 10.40  | 10.40  | 10.40  | 10.40  | 10.40  | 10.40  | 10.40  | 10.40  |
| TiO2 | 2.70  | 2.73  | 2.76  | 2.73  | 2.68  | 2.67  | 2.64  | 2.67  | 2.73  |
| F | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SiO2/(Al2O3+ZrO2) | 13.09  | 12.86  | 12.68  | 12.44  | 12.17  | 11.88  | 11.59  | 11.42  | 11.27  |
| B2O3/(CaO+BaO) | 6.50  | 6.50  | 6.50  | 6.50  | 6.50  | 6.50  | 6.50  | 6.50  | 6.50  |
| SiO2+ Al2O3 | 76.01  | 76.00  | 75.99  | 76.04  | 76.10  | 76.12  | 76.15  | 76.12  | 76.08  |
| Na2O+K2O | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 |
| Na2O/K2O | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  |
| 线性膨胀系数（30-380℃）（×10-6 K-1） | 5.19 | 5.21 | 5.16 | 5.11 | 5.08 | 5.05 | 5.01 | 4.99  | 4.97 |
| 98℃耐水性（g/ml） | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| 121℃耐水性（g/ml） | 0.029 | 0.034 | 0.039 | 0.042 | 0.049 | 0.051 | 0.048 | 0.042 | 0.042 |
| 耐酸性（mg/dm2） | 0.62 | 0.61 | 0.59 | 0.58 | 0.57 | 0.58 | 0.53 | 0.52 | 0.54 |
| 耐碱性（mg/dm2） | 89 | 96 | 103 | 111 | 115 | 118 | 116 | 117 | 115 |
| 工作点（10 4 dpa·s ）（℃） | 1167 | 1168 | 1166 | 1162 | 1161 | 1161 | 1164 | 1167 | 1166 |
| 析晶上限温度（℃） | 1045 | 1041 | 1033 | 1023 | 1016 | 1011 | 1008 | 1005 | 997 |
| 温差△Tw-x（℃） | 122 | 127 | 133 | 139 | 145 | 150 | 156 | 162 | 169 |

表2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量（%） | 实施例10 | 实施例11 | 实施例12 | 实施例13 | 实施例14 | 实施例15 | 实施例16 | 实施例17 | 实施例18 |
| SiO2 | 69.88  | 69.63  | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.37  |
| Al2O3 | 6.31  | 6.40  | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.70  |
| Fe2O3 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| CaO | 0.60  | 0.60  | 0.60  | 0.60  | 0.65  | 0.65  | 0.70  | 0.70  | 0.80  |
| MgO | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Na2O | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  |
| K2O | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  |
| BaO | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.05  | 1.20  | 1.25  | 1.30  | 1.35  | 1.40  |
| ZrO2 | 0.00  | 0.00  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  |
| B2O3 | 10.40  | 10.40  | 10.20  | 10.10  | 9.95  | 9.80  | 9.60  | 9.40  | 9.20  |
| TiO2 | 2.62  | 2.78  | 2.93  | 2.98  | 2.93  | 3.03  | 3.13  | 3.28  | 3.33  |
| F | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SiO2/(Al2O3+ZrO2) | 11.07  | 10.88  | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 12.32  |
| B2O3/(CaO+BaO) | 6.50  | 6.50  | 6.38  | 6.12  | 5.38  | 5.16  | 4.80  | 4.59  | 4.18  |
| SiO2+ Al2O3 | 76.19  | 76.03  | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 76.07  |
| Na2O+K2O | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 |
| Na2O/K2O | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  |
| 线性膨胀系数（30-380℃）（×10-6 K-1） | 4.92 | 4.87 | 5.08 | 5.12 | 5.15 | 5.19 | 5.21 | 5.25 | 5.29 |
| 98℃耐水性（g/ml） | 0.05 | 0.05 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.07 | 0.08 |
| 121℃耐水性（g/ml） | 0.039 | 0.036 | 0.062 | 0.061 | 0.062 | 0.061 | 0.063 | 0.062 | 0.064 |
| 耐酸性（mg/dm2） | 0.52 | 0.51 | 0.56 | 0.57 | 0.56 | 0.058 | 0.57 | 0.58 | 0.57 |
| 耐碱性（mg/dm2） | 114 | 114 | 119 | 119 | 124 | 122 | 123 | 120 | 126 |
| 工作点（10 4 dpa·s ）（℃） | 1168 | 1168 | 1161 | 1161 | 1162 | 1161 | 1163 | 1162 | 1164 |
| 析晶上限温度（℃） | 987 | 977 | 1005 | 1007 | 1009 | 1012 | 1017 | 1018 | 1025 |
| 温差△Tw-x（℃） | 181 | 191 | 156 | 154 | 153 | 149 | 146 | 144 | 139 |

表3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量（%） | 实施例19 | 实施例20 | 实施例21 | 实施例22 | 实施例23 | 实施例24 | 实施例25 | 实施例26 | 实施例27 |
| SiO2 | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.30  | 71.08  | 69.80  |
| Al2O3 | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.50  | 5.40  | 5.30  |
| Fe2O3 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 0.60  | 1.40  | 1.00  |
| CaO | 0.85  | 0.90  | 0.95  | 0.98  | 0.98  | 0.98  | 0.86  | 0.69  | 0.93  |
| MgO | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Na2O | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.30  | 7.06  | 6.90  |
| K2O | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.10  | 1.05  | 1.10  |
| BaO | 1.45  | 1.65  | 1.80  | 1.90  | 1.90  | 1.90  | 1.60  | 1.06  | 1.85  |
| ZrO2 | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.06  | 0.08  | 0.10  |
| B2O3 | 8.90  | 8.70  | 8.55  | 8.35  | 8.15  | 8.00  | 8.00  | 9.60  | 10.00  |
| TiO2 | 3.53  | 3.48  | 3.43  | 3.50  | 3.70  | 3.85  | 4.60  | 2.50  | 2.94  |
| F | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SiO2/(Al2O3+ZrO2) | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 12.64  | 12.97  | 12.93  |
| B2O3/(CaO+BaO) | 3.87  | 3.41  | 3.11  | 2.90  | 2.83  | 2.78  | 3.25  | 5.49  | 3.60  |
| SiO2+ Al2O3 | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 75.80  | 76.48  | 75.10  |
| Na2O+K2O | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.4 | 8.11 | 8 |
| Na2O/K2O | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.64  | 6.72  | 6.27  |
| 线性膨胀系数（30-380℃）（×10-6 K-1） | 5.31 | 5.36 | 5.38 | 5.45  | 5.46  | 5.47  | 5.44  | 5.32 | 5.26 |
| 98℃耐水性（g/ml） | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.06 |
| 121℃耐水性（g/ml） | 0.065 | 0.064 | 0.066 | 0.065 | 0.065 | 0.066 | 0.054 | 0.049 | 0.035 |
| 耐酸性（mg/dm2） | 0.56 | 0.56 | 0.54 | 0.59 | 0.58 | 0.54 | 0.48 | 0.52 | 0.59 |
| 耐碱性（mg/dm2） | 124 | 125 | 123 | 126 | 125 | 124 | 117 | 101 | 92 |
| 工作点（10 4 dpa·s ）（℃） | 1163 | 1165 | 1164 | 1166 | 1166 | 1167 | 1165 | 1167 | 1168 |
| 析晶上限温度（℃） | 1027 | 1031 | 1033 | 1037 | 1041 | 1046 | 1042 | 1043 | 1046 |
| 温差△Tw-x（℃） | 136 | 134 | 131 | 129 | 125 | 121 | 123 | 124 | 122 |

表4

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量（%） | 实施例28 | 实施例29 | 实施例30 | 实施例31 | 对比例1 | 对比例2 | 对比例3 | 对比例4 | 对比例5 |
| SiO2 | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.37  | 70.81 | 70.00  | 70.37  | 70.71 | 70.71 |
| Al2O3 | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.70  | 5.2 | 6.50  | 5.70  | 5.3 | 5.3 |
| Fe2O3 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 0.80  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| CaO | 0.70  | 0.70  | 0.70  | 0.70  | 0.60  | 0.60  | 0.98  | 0.60  | 0.60  |
| MgO | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Na2O | 7.09  | 6.96  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  | 7.06  |
| K2O | 1.02  | 1.15  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  | 1.05  |
| BaO | 1.30  | 1.30  | 1.30  | 1.30  | 1.00  | 1.00  | 1.90  | 1.00  | 1.00  |
| ZrO2 | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.00  | 0.12  | 0.01  | 0.10  | 0.10  |
| B2O3 | 9.60  | 9.60  | 9.60  | 9.60  | 10.40  | 9.70  | 7.90  | 10.80  | 10.40  |
| TiO2 | 3.13  | 3.13  | 3.12  | 3.15  | 2.80  | 3.09  | 3.95  | 2.30  | 2.70  |
| F | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.06 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.08 |
| SiO2/(Al2O3+ZrO2) | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 12.32  | 13.62  | 10.57  | 12.32  | 13.09  | 13.09  |
| B2O3/(CaO+BaO) | 4.80  | 4.80  | 4.80  | 4.80  | 6.50  | 6.06  | 2.74  | 6.75  | 6.50  |
| SiO2+ Al2O3 | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 76.07  | 76.01  | 76.50  | 76.07  | 76.01  | 76.01  |
| Na2O+K2O | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 | 8.11 |
| Na2O/K2O | 6.95  | 6.05  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  | 6.72  |
| 线性膨胀系数（30-380℃）（×10-6 K-1） | 5.21 | 5.22 | 5.21 | 5.21 | 5.31 | 4.72 | 5.48  | 5.25 | 5.29 |
| 98℃耐水性（g/ml） | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.08 | 0.05 | 0.08 | 0.09 | 0.08 |
| 121℃耐水性（g/ml） | 0.062 | 0.063 | 0.063 | 0.062 | 0.071 | 0.027 | 0.067 | 0.095 | 0.071 |
| 耐酸性（mg/dm2） | 0.57 | 0.56 | 0.57 | 0.57 | 0.62 | 0.46 | 0.54 | 0.74 | 0.63 |
| 耐碱性（mg/dm2） | 123 | 123 | 123 | 122 | 128 | 83 | 125 | 90 | 91 |
| 工作点（10 4 dpa·s ）（℃） | 1162 | 1163 | 1162 | 1163 | 1156 | 1181 | 1168 | 1166 | 1167 |
| 析晶上限温度（℃） | 1017 | 1017 | 1015 | 1017 | 1071 | 975 | 1050 | 1032 | 1056 |
| 温差△Tw-x（℃） | 145 | 146 | 147 | 146 | 85 | 206 | 118 | 134 | 101 |

本发明要求控制的玻璃组分，SiO2的含量为69.6～71.4wt%，Al2O3的含量为5.3～6.4wt%，B2O3的含量为8～10.4wt%，Na2O的含量为5.6～7.9wt%，K2O的含量为0.6～3.4wt%，CaO的含量为0.6～0.9wt%，BaO的含量为1.1～1.9wt%，ZrO2的含量为0～0.1wt%，Fe2O3的含量为0.6～1.4wt%，TiO2的含量为2.5～4.8wt%，75.1< SiO2+ Al2O3<76.5，8<Na2O+K2O<8.4， 6.1<Na2O/K2O<6.9；澄清剂为F，含量0.05～0.12wt%。其中，10.85<SiO2/（Al2O3+ ZrO2）<13.11，2.76<B2O3/（CaO+BaO）<6.52，且优选澄清剂F含量0.06～0.09wt%。通过表5中的对比例和表1～5中实施例相比较可知：对比例1中Al2O3=5.2＜5.3，SiO2/（Al2O3+ ZrO2）=13.62＞13.11，超出本发明要求。对比例1成型开始温度与析晶温度的温差△Tw-x=85℃＜120℃，不满足工业化生产对玻璃析晶性能的要求。对比例2中Al2O3=6.5＞6.4，ZrO2=0.12＞0.1，SiO2/（Al2O3+ ZrO2）=10.57＜10.85，超出本发明要求。对比例2的工作点温度是1181℃＞1169℃，熔化温度较高。对比例3中B2O3=7.9＜8，B2O3/（CaO+BaO）=2.74＜2.76，超出本发明要求。对比例3成型开始温度与析晶温度的温差△Tw-x=118℃＜120℃，不满足工业化生产对玻璃析晶性能的要求。对比例4中B2O3=10.8＜10.4，B2O3/（CaO+BaO）=6.75＞6.52，超出本发明要求。对比例3的耐酸性测试结果是0.74 mg/dm2，不符合耐酸性一级的要求。对比例5与实施例1的唯一区别在于加入不同的澄清剂，实施例1采用F作为澄清剂，其成型开始温度与析晶温度的温差△Tw-x=122℃＞120℃，满足工业化生产对玻璃析晶性能的要求；对比例5采用Cl作为澄清剂，其成型开始温度与析晶温度的温差△Tw-x=101℃＜120℃，不满足工业化生产对玻璃析晶性能的要求。实施例1～31，玻璃组分都在本发明要求之内，玻璃膨胀系数在4.87×10-6/ K-1~5.47×10-6/ K-1； 98℃颗粒耐水性一级、121℃颗粒耐水性一级、耐酸性一级、耐碱性二级，玻璃耐化学稳定性良好；粘度10 4 dpa·s 时的工作点温度（Tw）低于1169℃，玻璃熔解性、后续可加工性良好；玻璃析晶上限温度（Tx）与生产成型开始温度（Tw）的温差△Tw-x＞120℃，满足工业化生产对玻璃析晶性能的要求。 |