



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104529169 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201410648448. 4

(22) 申请日 2007. 11. 29

(30) 优先权数据

0655232 2006. 11. 30 FR

(62) 分案原申请数据

200780044191. X 2007. 11. 29

(71) 申请人 欧罗克拉公司

地址 法国茹阿耳

(72) 发明人 B·艾特肯 M·孔德

L·冯德拉切克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

C03C 10/14(2006. 01)

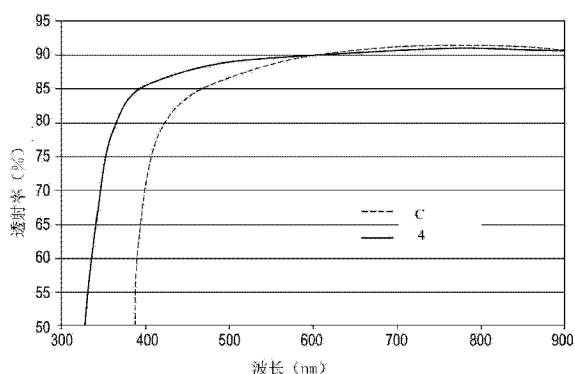
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

透明、无色、不含二氧化钛的 β 石英玻璃陶瓷材料

(57) 摘要

本发明涉及透明、基本上无色的 β 石英玻璃陶瓷材料, 不含 TiO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 和磷酸盐; 由所述玻璃陶瓷材料制得的制品; 锂铝硅酸盐玻璃, 所述玻璃陶瓷材料的前体; 和生产所述玻璃陶瓷材料和由所述玻璃陶瓷材料制备的所述制品的方法。



1. 一种基本上无色、透明的玻璃陶瓷材料,所述玻璃陶瓷材料含有 β 石英固溶体作为主要结晶相,基于氧化物计,所述玻璃陶瓷材料具有以重量百分比表示的基本上由以下组分构成的组成:

SiO_2 :66-72

Al_2O_3 :18.3-24

Li_2O :2.2-5

ZrO_2 :2-5

SnO_2 :>0.4-3

CeO_2 :0- < 1

WO_3+MoO_3 :0-<1

$\text{CeO}_2+\text{WO}_3+\text{MoO}_3$:0-<1

Nb_2O_5 :0-3

$\text{CeO}_2+\text{WO}_3+\text{MoO}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$:0-3

MgO :0-3

ZnO :0-4

SrO :0-2.5

BaO :0-2.5

$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$:0-<1

$\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3$:0-4

$\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3$:0-0.1 和

Fe_2O_3 :<0.04 ;

其中所述组成基本上不含二氧化钛、砷氧化物、铋氧化物和磷酸盐,除其不可避免的痕量外,

组成中 MgO 、 ZnO 、 SrO 和 BaO 重量百分比是 (i) $\text{MgO}+\text{ZnO}$:2.2-4.6 ; 和 / 或 (ii) $\text{ZnO}+\text{BaO}+\text{SrO}$:1-4,

所述玻璃陶瓷材料基本不含 BaO 。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃陶瓷材料,基于氧化物计,所述玻璃陶瓷材料具有重量百分比表示的基本上有以下组分构成的组成:

SiO_2 :67.7-70.7

Al_2O_3 :18.7-21

Li_2O :2.5-3.6

ZrO_2 :2.4-3.8

SnO_2 :0.6-1.8

$\text{CeO}_2+\text{WO}_3+\text{MoO}_3$:0-<0.6

Nb_2O_5 :0-1

MgO :0-3

ZnO :0-4

SrO :0-<1

BaO :0-<1

$K_2O: 0-0.8$

$Gd_2O_3+La_2O_3+Ta_2O_5+Y_2O_3: 0-2$

$Nd_2O_3+Er_2O_3: 0-0.06$ 和

$Fe_2O_3<0.02$ 。

3. 如权利要求 1-2 中任一项所述的玻璃陶瓷材料,其组成还不含有硼酸盐,除其不可避免的痕量外。

4. 由权利要求 1-3 中任一项所述的玻璃陶瓷材料制得的制品,所述制品主要由烹饪板、炊具、微波炉板、壁炉窗、防火门或窗、热解或催化炉的观察窗、透镜、餐具或建筑部件组成。

透明、无色、不含二氧化钛的 β 石英玻璃陶瓷材料

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为 PCT/EP2007/063003, 国际申请日为 2007 年 11 月 29 日, 进入中国国家阶段的申请号为 200780044191. X, 名称为“透明、无色、不含二氧化钛的 β 石英玻璃陶瓷材料”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明通常涉及玻璃陶瓷材料、其前体玻璃、包含玻璃陶瓷材料的制品和制造玻璃陶瓷材料的方法。特别是, 本发明涉及包含 β 石英作为主要结晶相的、在可见光谱上基本透明、无色的玻璃陶瓷材料、及其前体玻璃材料, 包含其的制品和其制造方法。

[0003] 发明背景

[0004] 在许多出版物特别在 W. Hoeland 和 G. Beall, “玻璃陶瓷技术 (Glass-ceramic technology)”, 美国陶瓷协会 (Am. Ceram. Soc), 韦斯特维尔市 (Westerville) (2002), 88-96. 页中已经描述了含有 β 石英固溶体作为主要结晶相、具有低热膨胀系数 (CTE) 的透明玻璃陶瓷材料。通常通过热处理前体玻璃 (更通常所述玻璃组分的混合物: 矿物原料, 这种玻璃的前体) 获得所述玻璃陶瓷材料, 其组成为 $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) 类型。所述热处理包括成核阶段, 之后是晶体生长阶段。

[0005] 制造由 β 石英玻璃陶瓷制得的制品通常包括三个主要连续步骤: 第一步骤熔融批料, 例如原料和 / 或碎玻璃的混合物, 通常在 1550°C - 1750°C 进行; 第二步骤冷却所获得的熔融玻璃并将所获得的熔融玻璃成型为所需形状; 第三步骤通过适合的热处理 (包括上述成核和晶体生长阶段) 对成型的冷却玻璃进行结晶或陶瓷化。

[0006] 包括 β 石英固溶体作为主要结晶相、并具有不同透光度和基本上无色的玻璃陶瓷材料是已知的。例如, 美国专利 3, 252, 811、3, 977, 886、4, 093, 468、5, 017, 519 和 6750167 及 DE1, 496, 497、JP06-96460 和 JP2001-348250 均涉及这种玻璃陶瓷材料。特别的, 目前要求的本发明可被认为是对 JP06-96460 中所述材料的改进。所述文献中给出的范围大, 即 SiO_2 范围, 也没有关于 $\text{MgO}+\text{ZnO}$ 含量的具体教导。所有举例的组成包括 As_2O_3 , 一些包括 P_2O_5 。与 JP06-96460 教导的相反, 本发明的发明人发现一种组成范围, 其中明确不需要 As_2O_3 进行澄清, 除其它措施外, 使用特别规定量的 MgO 和 ZnO 促进熔融过程, 改善光学性能。

[0007] 目前基本上透明、基本上无色的玻璃 - 陶瓷商用产品趋于在可见光谱具有不希望的颜色色调。故而需要包含 β 石英固溶体作为主要结晶相的透明、无色玻璃 - 陶瓷。

发明内容

[0008] 根据本发明的第一方面, 提供一种含有 β 石英固溶体作为主要结晶相、基本上无色、透明玻璃陶瓷材料, 基于全部组成的氧化物, 其基本上由以重量百分比表示的以下组分组成:

[0009] SiO_2 : 66-72

[0010] Al_2O_3 : 18.3-24

[0011] Li_2O : 2.2-5

- [0012] ZrO_2 :2-5
- [0013] SnO_2 :>0.4-3
- [0014] CeO_2 :0-1
- [0015] WO_3+MoO_3 :0-<1
- [0016] $\text{CeO}_2+\text{WO}_3+\text{MoO}_3$:0-<1
- [0017] Nb_2O_5 :0-3
- [0018] $\text{CeO}_2+\text{WO}_3+\text{MoO}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$:0-3
- [0019] MgO :0-3
- [0020] ZnO :0-4, $\text{MgO}+\text{ZnO}$:2.2-4.6
- [0021] SrO :0-2.5
- [0022] BaO :0-2.5
- [0023] $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$:0-<1
- [0024] $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3$:0-4
- [0025] $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3$:0-0.1 和
- [0026] Fe_2O_3 :<0.04 ;
- [0027] 所述组合物基本上不含二氧化钛、砷氧化物、铋氧化物和磷酸盐,除其不可避免的痕量外。
- [0028] 根据本发明玻璃陶瓷材料的某些实施方案,基于全部组成的氧化物,材料基本上由以重量百分比表示的以下组分组成 ;
- [0029] SiO_2 :67.7-70.7
- [0030] Al_2O_3 :18.7-21
- [0031] Li_2O :2.5-3.6
- [0032] ZrO_2 :2.4-3.8
- [0033] SnO_2 :0.6-1.8
- [0034] $\text{CeO}_2+\text{WO}_3+\text{MoO}_3$:0-<0.6
- [0035] Nb_2O_5 :0-1
- [0036] MgO :0-3
- [0037] ZnO :0-4, $\text{MgO}+\text{ZnO}$:2.2-4.6
- [0038] SrO :0-<1
- [0039] BaO :0-<1
- [0040] K_2O :0-<0.8
- [0041] $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3$:0-2
- [0042] $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3$:0-0.06 和
- [0043] Fe_2O_3 :<0.02。
- [0044] 根据本发明玻璃陶瓷材料的某些实施方案,可能是或可能不是上述具体实施方案,组合物中 MgO 、 ZnO 、 SrO 和 BaO 重量百分比是 (i) $\text{MgO}+\text{ZnO}$:2.7-4.4 ;和 / 或 (ii) $\text{ZnO}+\text{BaO}+\text{SrO}$:1-4, 优选 1-3.5。
- [0045] 根据本发明玻璃陶瓷材料的某些实施方案,可能是或可能不是上述具体实施方案,所述组合物还不含卤化物,其不可避免的痕量除外。

[0046] 根据本发明玻璃陶瓷材料的某些实施方案,可能或可能不是上述具体实施方案,所述组合物还不含硼酸盐,其不可避免的痕量除外。

[0047] 本发明的第二方面是由本发明第一方面的玻璃陶瓷材料(包括但不限于上述玻璃陶瓷材料的具体实施方案)制得的制品,例如烹饪板、炊具、微波炉板、壁炉窗、防火门或窗、热解或催化炉的观察窗、透镜、餐具或建筑部件。

[0048] 本发明的第三方面是本发明第一方面玻璃陶瓷材料(例如根据上述本发明第一方面具体实施方案的玻璃陶瓷材料)的前体玻璃材料。玻璃材料具有相应于上述玻璃陶瓷的化学组成。

[0049] 本发明的第四方面是生产上述本发明第一方面玻璃陶瓷材料(包括但不限于上述具体实施方案)的方法,包括在确保其陶瓷化条件下热处理作为所述玻璃陶瓷材料前体的锂铝硅酸盐玻璃、或本身为这种锂铝硅酸盐玻璃前体的矿物料,特征在于所述玻璃或所述矿物料的组成相应于上述本发明第一方面玻璃陶瓷材料的组成。

[0050] 在本发明第四方面方法的某些实施方案中,方法包括以下连续步骤:(a) 熔融锂铝硅酸盐玻璃或作为这种玻璃前体的矿物料,所述玻璃或料包括有效量但不过量的至少一种澄清剂;之后澄清获得的熔融玻璃;(b) 冷却获得的澄清、熔融玻璃,同时成型为制品所需形状;和(c) 陶瓷化所述成型玻璃;特征在于熔融的所述玻璃或所述矿物料具有相应于上述本发明第一个方面玻璃陶瓷材料(包括但不限于上述玻璃陶瓷材料的那些具体的实施方案)的组成。

[0051] 在本发明第四方面方法的某些实施方案中,在低于 1000℃、优选低于 950℃ 进行陶瓷化 300 分钟或更短。

[0052] 本发明多个方面的一个或多个实施方案具有以下一个或更多优点:能制备 β 石英固溶体作为主要结晶相的高度透明和高度无色的玻璃陶瓷材料。

[0053] 在某种程度上,在详细描述中提出本发明的另外的实施方案,之后,在某种程度上,由详细描述获得任何权利要求,或能通过实施本发明获得。应理解的是,上述概述及其后详细描述仅是事理性的和说明性的,不对在此公开的发明进行限制。

附图说明

[0054] 引入和构成说明书的一部分的附图,连同说明书一起说明发明的某些实施方案,用以解释但不限制本发明的原理。

[0055] 附图(图 1)显示(i)根据本发明的一个实施方案的玻璃陶瓷材料(下面实施例 4)(ii)比较例(Keralite[®],下述包括 TiO₂的玻璃陶瓷材料)的透射曲线。

具体实施方式

[0056] 以其目前已知的最好的实施方案提供以下发明的描述,作为本发明的教导。为此,本领域技术人员认可并理解能对在此描述的本发明的各种实施方案进行许多变化,仍然能获得本发明的有益结果。同样显而易见的是,能通过选择本发明的一些特征、而不应用其它特征即可获得本发明的一些所希望的优点。因此,本领域技术人员认可,能够对发明进行许多改变和调整,在某些情况下甚至是希望的,作为本发明的一部分。因此,所提供的以下描述仅是说明本发明原理,而并非对其进行限制。

[0057] 除非另有陈述,用于说明书和权利要求的,例如表示组分重量百分比、尺寸和某些物理性能值例如热膨胀系数(CTE)的所有数值被理解为在所有情况下由术语“约”加以修饰。还应理解的是,用于说明书和权利要求中的准确数值构成本发明的另外实施方案。已经进行尝试以确保在实施例中公开数值的精确度。然而,任何测量数值,本身能含有某些由在其各自测试技术中标准偏差引起的误差。

[0058] 如在此使用的单数形式“a”、“an”和“the”包括复数指示,除非上下文明确另有所指。因此,例如“玻璃陶瓷材料”包括具有两种或多种这种玻璃陶瓷材料的实施方案,除非上下文明确另有所指。

[0059] 在此能以“约”一个具体值,和/或到“约”另一具体值表示范围。当表示这种范围时,另一实施方案包括从一个具体值和/或到另一个具体值。同样的,当使用前缀“约”近似表示值时,应理解的是,具体值构成另一实施方案。此外应理解的是,每一范围的端点明显相应于另一个端点,又不同于另一个端点。

[0060] 如在此使用的,组分的“wt%”或“重量百分比”或“百分比重量”,除非有相反的具体说明,基于包括该组分的组合物或制品的总重量。

[0061] 本发明涉及透明、基本上无色的 β 石英玻璃陶瓷材料领域。更具体的,其提供:新的不含有 TiO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 和磷酸盐的、透明、基本上无色的 β 石英玻璃陶瓷材料;由所述新的玻璃陶瓷材料制得的制品;锂铝硅酸盐玻璃,所述新的玻璃陶瓷材料的前体;和生产所述新的玻璃陶瓷材料和所述的由所述新的玻璃陶瓷材料制得的制品的方法。

[0062] 为了获得所需微观结构(在玻璃质基质包括 β 石英和 β 锂霞石固溶体(在本文中其余部分中简单表示为“ β 石英”)),并优化所述微观结构(优化微晶尺寸和分布,以获得具有低热膨胀系数(CTE)的半透明或透明玻璃陶瓷材料),通常使用有效的成核剂。通常使用 TiO_2 和/或 ZrO_2 作为成核剂。 TiO_2 是迄今最为广泛使用的成核剂,因为 ZrO_2 单独使用时必须以溶解度极限量进行使用(导致熔融玻璃前体的较高温度、非均匀成核、在处理过程中失透和/或在玻璃陶瓷中富集剩余 ZrO_2 的区域)。在任何情况下,与 TiO_2 相比,通常认为 ZrO_2 不是有效的成核剂,因为需要更长的陶瓷化时间。

[0063] 此外,为了获得“基本上无色的”透明玻璃陶瓷材料,应在所述玻璃陶瓷材料中避免存在呈色位置,即避免存在当暴露于可见光时能进行电子跃迁的离子或离子对。然而,应注意的是,术语“基本上无色”指的是“本身基本上无色”(因为没有上述离子或离子对)和通过材料中补偿着色而导致的“由于补偿着色基本上无色”(参见上述美国专利4,093,468公开的)。

[0064] 尽管通过在原料中避免或最小化引入所述化合物或其前体能避免在玻璃陶瓷中存在呈色化合物,但当在玻璃陶瓷材料某些必需组分能与赋予颜色的源进行反应时情况更为复杂。例如,已知在玻璃陶瓷仅具有含量至多300ppm的 Fe_2O_3 (没有 TiO_2)通常不导致呈色。然而,共同存在 Fe_2O_3 和 TiO_2 产生浅黄色特征色。许多已知的高透明性的商用产品、特别是由申请人以商标**KERALTTE®**销售的(在欧洲专利申请EP0437228中描述的),由斯科特公司(Schott AG)以商标**ROBAX®**销售的和由日本电子玻璃公司(Nippon Electric Glass)以商标**NEOCERAM®N-0**销售的产品保持这种浅黄色,因为在它们的组成中共同存在 TiO_2 和 Fe_2O_3 。处理原料降低 Fe_2O_3 含量低于150ppm是特别昂贵的操作(在日本专利

申请 JP2001-348250 提及的选择), 并且由上可知 TiO_2 是最有效的成核剂, 允许在合适的时间内发生陶瓷化。为了克服上述技术问题, 获得没有浅黄色呈色的透明 β 石英玻璃陶瓷材料, 在制造过程中不使用 TiO_2 似乎是可行的方法。

[0065] 也值得注意的是, 生产由上述 β 石英玻璃陶瓷制得的制品的第一熔融步骤结束时, 从玻璃熔体中尽可能有效地消除夹附气体是适合的。为此, 使用至少一种澄清剂。目前, 最广泛使用的澄清剂是 As_2O_3 和 / 或 Sb_2O_3 (参见上文)。也已经描述了使用 CeO_2 、 SnO_2 、及例如卤化物的其它化合物。因为有利地应避免使用 As_2O_3 、卤化物和 Sb_2O_3 , 因为它们具有毒性, 所述卤化物和 Sb_2O_3 也是易挥发的, 技术人员主要使用 SnO_2 。此外已知 CeO_2 在具有 TiO_2 时产生强烈黄色呈色, 发明人也已经观察到由于 SnO_2 (Nb_2O_5) 与 TiO_2 相互作用也导致相同的问题。

[0066] 因此, 对于发明人显而易见的是在基本上无色的透明玻璃陶瓷组成中优选应避免存在 TiO_2 , 不仅因为 TiO_2 与 Fe_2O_3 相互作用, 还因为 TiO_2 与无毒澄清剂例如 SnO_2 、 CeO_2 和 Nb_2O_5 间的相互作用。

[0067] 因此, 发明人所解决的技术问题是由不含 TiO_2 和不希望的澄清剂 (As_2O_3 和 Sb_2O_3) 的前体玻璃获得透明、基本上无色的 β 石英玻璃陶瓷材料和玻璃陶瓷制品 (具有低热膨胀系数 (CTE)); 在熔融和 / 或成型过程何中和在适当的陶瓷化期间 (令人惊讶的, 证实可能少于 6 小时) 没有发生失透问题。

[0068] 针对所述技术问题, 发明人已经确定一系列特别感兴趣的玻璃陶瓷材料, 其组成包括 ZrO_2 和 SnO_2 , 任选的 CeO_2 和 / 或 WO_3 和 / 或 MoO_3 和 / 或 Nb_2O_5 。

[0069] 因此在第一方面, 本发明提供基本上无色、透明的玻璃陶瓷材料, 含有 β 石英固溶体作为主要结晶相, 基于氧化物, 所述组合物基本上由以重量百分比表示下述组分组成:

- [0070] SiO_2 : 66-72
- [0071] Al_2O_3 : 18.3-24
- [0072] Li_2O : 2.2-5
- [0073] ZrO_2 : 2-5
- [0074] SnO_2 : >0.4-3
- [0075] CeO_2 : 0-1
- [0076] $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$: 0- <1
- [0077] $\text{CeO}_2 + \text{WO}_3 + \text{MoO}_3$: 0- <1
- [0078] Nb_2O_5 : 0-3
- [0079] $\text{CeO}_2 + \text{WO}_3 + \text{MoO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$: 0-3
- [0080] MgO : 0-3
- [0081] ZnO : 0-4, $\text{MgO} + \text{ZnO}$: 2.2-4.6
- [0082] SrO : 0-2.5
- [0083] BaO : 0-2.5
- [0084] $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$: 0- <1
- [0085] $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Y}_2\text{O}_3$: 0-4
- [0086] $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3$: 0-0.1

[0087] Fe_2O_3 : <0.04 ; 并且

[0088] 所述组合物不含二氧化钛、氧化砷、氧化锑和磷酸盐, 其不可避免的痕量除外。

[0089] 技术人员熟知“透明”和“基本上无色”概念。下面对它们进行定量。然而给出的值仍然是数量级, 不应严格解释。

[0090] 本发明 3mm 厚的玻璃陶瓷材料试样通常具有下面给出的使用标准光源 C 测量的在“CIE 1976Lab”色空间 (国际照明委员会, 1976) 的 L^* (亮度)、 a^* 和 b^* (色座标) 参数值: $L^* > 90$; $-2 < a^* < 2$; 和 $-2 < b^* < 12$ 。

[0091] 技术人员通常认为对于高透明性 L^* 值高于 90 是必需的, 对于轻微浅黄色呈色 a^* 值低于 2 是必需的。已经观察到 b^* 值高于 12 通常导致乳白色外观。

[0092] 此外, 本发明玻璃陶瓷材料的热膨胀系数 (CTE) (25 °C - 700 °C 测量的) 通常为 $-10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 至 $+15 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。

[0093] 已经表明, 主要结晶相是 β 石英固溶体。在本发明的玻璃陶瓷材料中, 剩余玻璃质相通常少于 35 重量%, β 石英固溶体至少为结晶部分的 65%。对于本发明玻璃陶瓷材料的结晶相 (透明 β 石英玻璃陶瓷材料, 尽管不含有 TiO_2), 下面能以非限制方式进行说明。所述结晶相通常主要由下述材料构成: (a) 至少 80 重量% β 石英或 β 锂霞石固溶体; (b) 2-14 重量% 立方 ZrO_2 ; 和 (c) 至多 2 重量% β 锂辉石。

[0094] 微晶尺寸通常小于 70nm (纳米)。

[0095] 已经表明, 所述组合物“基本上由上述化合物 (氧化物) 构成”。这指的是在本发明的玻璃陶瓷材料中, 上述化合物 (氧化物) 总量占至少 95%、通常至少 98 重量%。然而, 并不完全排除在所述玻璃陶瓷材料中存在少量其它化合物。

[0096] 对于本发明玻璃陶瓷材料的重量组成, 可提及以下非限制性点:

[0097] (1) 所述玻璃陶瓷材料是 LAS 类型。它们含有 Li_2O 、 Al_2O_3 和 SiO_2 作为 β 石英固溶体的主要组分, 赋予其透明性和低热膨胀系数 (CTE)。所述主要组分给出的范围窄。已经测定: (A) 针对最终产物性能 (高透明性和低热膨胀系数 (CTE)) 和实施获得所述最终产物的方法 (熔融过程和陶瓷化时间), 限制 SiO_2 量为 66wt% - 72wt% 以获得有利结果, SiO_2 含量优选在 67.7wt% - 70.7wt% 的范围内; (B) 限制 Al_2O_3 含量为 18.3wt% - 24wt%, 优选为 18.7wt% - 21wt%。如果所述 Al_2O_3 含量过低 (<18.3wt%), 最终产物的透明性降低并且陶瓷化过慢。如果所述 Al_2O_3 含量过量 (>24wt%), 难以进行熔融和陶瓷化, 在所述玻璃的成型过程中观察到失透现象; 和 (C) 限制 Li_2O 含量为 2.2wt% - 5wt%, 优选为 2.5wt% - 3.6wt%。最低量 2.2wt% 的 Li_2O 是必需的以获得具有低热膨胀系数 (CTE) 的透明玻璃陶瓷, 使陶瓷化时间最小化。如果 Li_2O 含量过量, 可观察到失透现象。

[0098] (2) 本发明的玻璃陶瓷材料包括 ZrO_2 作为成核剂。不含有 TiO_2 。 ZrO_2 含量为 2-5 重量%、优选为 2.4-3.8 重量%。

[0099] (3) SnO_2 是本发明玻璃陶瓷材料的主要组分。主要具有两种作用: 成核剂 (对于这种作用, 强调 ZrO_2 和 SnO_2 的显著复合作用) 和澄清剂 (由于本发明的玻璃陶瓷材料不含有氧化砷和氧化锑)。如果 SnO_2 含量过低 ($\leq 0.4\text{wt}\%$), 会产生成核和澄清问题; 如果 SnO_2 含量过高 (>3wt%), 难以进行熔融, 可具有失透问题。所述 SnO_2 含量优选在 0.6wt% - 1.8wt% 范围内。 SnO_2 含量高于 1.8wt%, 由浅灰色发展到浅黄色呈色。这种现象随着所述含量增加而加剧。

[0100] (4) 可单独或组合使用 CeO_2 、 WO_3 、 MoO_3 和 Nb_2O_5 作为澄清剂。 CeO_2 量 0-1wt%。优选为 0-1wt%。出于下述理由,限制以 WO_3 + MoO_3 表示的钨和 / 或钼的氧化物总量少于 1wt%:当能使用受限量的两种组分辅助澄清熔体时,如果它们总量超过 1wt%,可在 1550℃-1750℃ 温度,在玻璃熔体中形成大量较小气泡,气泡非常难以除去。因此, WO_3 和 MoO_3 过多量使用,可产生负的作用。另外,两种组分,特别是 MoO_3 ,如果过多量使用,可在最终玻璃陶瓷中产生不同的类型呈色。限制 CeO_2 + WO_3 + MoO_3 量少于 1wt%。超过该量,可观察到浅黄色呈色。优选限制 CeO_2 和 / 或 WO_3 和 / 或 MoO_3 量少于 0.6wt%。可使用至多 3wt% 的 Nb_2O_5 ,优选仅至多 1wt%。限制 CeO_2 + WO_3 + MoO_3 + Nb_2O_5 量 3wt%,同样因为超过该量产生浅黄色呈色。

[0101] (5) ZnO 和选自 MgO 、 SrO 和 BaO 的碱土氧化物是可用于优化玻璃熔融性质的原料组分。通常它们也影响玻璃陶瓷,特别其微观结构、微晶尺寸和剩余玻璃相。它们也可影响呈色和透明度。

[0102] 由较大离子构成的 BaO (0-2.5wt%) 和 SrO (0-2.5wt%),在结晶过程中通常不进入微晶相。它们倾向于完全存在于剩余玻璃相中,因此可增加其量,并相应地增加玻璃陶瓷的热膨胀系数 (CTE)。因此,它们的量每种不能超过 2.5wt%。优选的,在玻璃陶瓷中存在少于 1wt% 的每种 BaO 和 SrO 。然而,它们能以有利的方式影响玻璃相的折射率,产生较高的光学透明度。

[0103] 另一方面,至少部分 MgO (0-3wt%) 和 ZnO (0-4wt%) 进入微晶相。如果限制它们的总量,它们对于剩余玻璃相的影响显著降低。然而发明人已经观察到添加 ZnO 可产生较低的热膨胀系数,添加 MgO 会增加热膨胀系数 (CTE)。他们也已经观察到添加 MgO 通常导致微晶尺寸增加,最终降低光学透明度。根据这些原因, MgO 和 ZnO 总量不应超过 4.6wt% 的极限。另一方面,需要 MgO 和 ZnO 总量最低量 2.2wt% 出于多个原因。 ZnO 和 MgO 使得玻璃更容易熔融。特别的,它们有助于溶解相对较高量的 ZrO_2 ($\geq 2\text{wt}\%$)。没有这些,玻璃熔体的液相线温度显著提高,具有上述结果。此外,至少上述量的 MgO 和 ZnO 是必须的,以使它们对于微晶相具有作用(如所讨论的);已知在结晶过程中它们至少部分进入 β 石英相。其次,它们影响热膨胀系数 (CTE);如果它们不存在或以极低量存在,这能导致过高的热膨胀负值。最后,发明人也已经观察到不含有充分量 MgO + ZnO 的样品陶瓷化后可产生表面裂纹。因此,本发明的玻璃陶瓷材料含有下面重量百分比的 MgO 和 ZnO :

[0104] MgO 0-3

[0105] ZnO 0-4, MgO + ZnO : 2.2-4.6 优选地 MgO + ZnO : 2.7-4.4。

[0106] 另一方面已知 ZnO 通常不完全、仅部分进入微晶相 (crystallite)。不进入微晶相的部分 ZnO 保留在剩余玻璃相中,具有类似于由 SrO 和 / 或 BaO 所引起的作用。因此,优选的,由于它们的相互影响,也限制 ZnO 、 SrO 和 BaO 总量。发明人已经发现 ZnO + BaO + SrO 总量优选不超过 4wt% 可获得具有最佳透明度和低热膨胀系数 (CTE) 的玻璃陶瓷。发明人也已经发现针对于可熔性、均匀微观结构和防止表面裂纹,优选存在至少 1wt% 的 ZnO + BaO + SrO 。因此本发明的玻璃陶瓷材料含有下述百分比的 ZnO 、 BaO 和 SrO :

[0107] ZnO 0-4 (且 MgO + ZnO : 2.2-4.6)

[0108] SrO 0-2.5

[0109] BaO 0-2.5, 且优选 ZnO + BaO + SrO : 1-4, 且更优选 ZnO + BaO + SrO : 1-3.5。

[0110] 特别优选的,用量满足以下两个条件中的至少一个,最好两个:(i)

MgO+ZnO:2.7wt% -4.4wt% ;以及 (ii) ZnO+BaO+SrO :1.0wt% -3.5wt%。

[0111] 有利的和特别优选的条件可以优化热膨胀系数 (CTE)、结晶相和陶瓷化时间。

[0112] (6) 本发明的玻璃陶瓷材料也可包括 0 到少于 1wt% 的除了 Li_2O 外的碱金属氧化物,即 Na_2O 和 K_2O 。优选不含 Na_2O 。优选的, K_2O 的单独存在量在 0 到少于 0.8 重量% 的范围内。在陶瓷化后碱金属离子保留在玻璃相中。它们增加热膨胀系数 (CTE),因此可用于补偿过于负 (negative) 的热膨胀系数 (CTE)。它们也能降低熔融温度,增加 ZrO_2 的溶解,即简化实施方法。如果以过多量使用,热膨胀过大,成核会变得难以控制。

[0113] (7) 本发明的玻璃陶瓷材料也可包括基于氧化物至多 4 重量% 的例如 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 和 Y_2O_3 (并不穷举) 的物质。通过增加剩余玻璃相的折射率,这种氧化物可增加玻璃陶瓷材料的透明性和光学外观,而没有对所述玻璃陶瓷进行着色。如果过多量使用,热膨胀增加,折射率过高,熔融难以进行。优选地,本发明的玻璃陶瓷材料仅包括至多 2 重量% 的所述氧化物。在一个变化中,本发明的玻璃陶瓷材料不包括 Ta_2O_5 。

[0114] (8) 并不排除在本发明的玻璃陶瓷材料中存在与黄色互补的着色剂。这用于获得所需目标:抑制任何浅黄色的呈色 (通过补偿)。特别的,可使用 Nd_2O_3 和 / 或 Er_2O_3 。必须使用受限量的 Nd_2O_3 和 Er_2O_3 , 0-0.1wt%、优选 0-0.08wt%、更优选 0-0.06wt%。因此,例如,如果使用过多 Nd_2O_3 ,观察到浅蓝色呈色;如果使用过多 Er_2O_3 ,观察到粉红色呈色。

[0115] (9) 最后,已经表明本发明玻璃陶瓷材料中的 Fe_2O_3 量少于 400ppm。显然,不有意添加 Fe_2O_3 作为玻璃的构成组分。如果存在,这是因为其是使用原料中的常见杂质。在本发明的上下文, Fe_2O_3 不干扰 TiO_2 。然而,通常,优选使存在的铁最小化,但如果使用的原料不得不为此进行纯化,通常证实是过于昂贵的。此外,有时可证实存在 Fe_2O_3 有利于熔融和精炼。优选地,本发明的玻璃陶瓷材料包括少于 300ppm 的 Fe_2O_3 ;更优选地,包括少于 200ppm 的 Fe_2O_3 。

[0116] 其组成刚进行描述的本发明的玻璃陶瓷材料,特征在于不含下面组分,除不可避免的痕量外:(i) TiO_2 (因此避免其与 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 和 Nb_2O_5 的任何相互作用,避免任何浅黄色呈色外观);(ii) 氧化砷和氧化锑 (因此在最终产品避免其毒性);和 (iii) 磷酸盐 (因此确保均匀性和透明性,阻止玻璃熔体或在源自这种熔体的蒸气在处理过程中腐蚀熔融设备)。

[0117] 因此,没有有意添加这些化合物作为制造本发明的玻璃陶瓷材料的原料。

[0118] 完全令人惊讶的,能够无需所述化合物作用以生产满足本文介绍中具体规定的玻璃陶瓷材料 (基本上无色透明 β 石英玻璃陶瓷材料,其陶瓷化处理不多于 6 小时)。

[0119] 认为上述表明的有利范围彼此独立,也相互协同。

[0120] 优选地,本发明的玻璃陶瓷材料具有以下重量组成 { 即它们的组成,基于氧化物以重量百分比表示,基本上 (如上述定义的) 由下面组分构成:

[0121] SiO_2 :67.7-70.7

[0122] Al_2O_3 :18.7-21

[0123] Li_2O :2.5-3.6

[0124] ZrO_2 :2.4-3.8

[0125] SnO_2 :0.6-1.8

[0126] $\text{CeO}_2+\text{WO}_3+\text{MoO}_3$:0-0.6

[0127] Nb_2O_5 :0-1

[0128] MgO :0-3

[0129] ZnO :0-4, $\text{MgO}+\text{ZnO}$:2.2-4.6

[0130] SrO :0-<1

[0131] BaO :0-<1

[0132] K_2O :0-<0.8

[0133] $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3$:0-2

[0134] $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3$:0-0.06

[0135] Fe_2O_3 :<0.02。

[0136] 现在针对上述给出的一般组成和优选组成,优选还具有:(a) $\text{MgO}+\text{ZnO}$:2.7-4.4;和/或(b) $\text{ZnO}+\text{BaO}+\text{SrO}$:1-4(事实上,更优选:1-3.5)。

[0137] 优选地,本发明的玻璃陶瓷组合物也不含有卤化物,除不可避免的痕量外。上面已经提及与使用卤化物有关的问题(腐蚀、污染)。因此,优选不有意添加卤化物作为制造本发明玻璃陶瓷材料的原料。

[0138] 优选地,本发明的玻璃陶瓷组合物也不含有硼酸盐,除不可避免的痕量外。存在硼酸盐会出现乳白色。因此,优选不有意添加硼酸盐作为制造本发明玻璃陶瓷材料的原料。

[0139] 更优选地,本发明的玻璃陶瓷材料也不含有卤化物和硼酸盐,除不可避免的痕量外。

[0140] 在第二方面,本发明提供由上述玻璃酒杯陶瓷材料制得的制品。所述制品可为例如烹饪板、炊具、微波炉板、壁炉窗、防火门或窗、高温热解或催化炉的观察窗、透镜、餐具或建筑部件。

[0141] 在第三方面,本发明提供锂铝硅酸盐玻璃,上述本发明玻璃陶瓷材料的前体。具有本发明玻璃陶瓷材料上述组成的锂铝硅酸盐玻璃是新的。

[0142] 在第四方面,本发明提供生产上述本发明玻璃陶瓷材料的方法。通常,所述方法包括在确保陶瓷化的条件下,对所述作为玻璃陶瓷前体的锂铝硅酸盐玻璃或本身是这种锂铝硅酸盐玻璃前体的矿物料进行热处理。这种陶瓷化处理本身是已知的。

[0143] 根据本发明,在具有相应于本文中上面限定的本发明玻璃陶瓷的重量组成的玻璃或矿物料上进行所述方法。

[0144] 在第五方面,本发明提供生产由本发明的玻璃陶瓷制得的制品的方法。所述方法通常包括以下三个连续步骤:(i) 熔融锂铝硅酸盐玻璃或作为该玻璃前体的矿物料,所述玻璃或所述料包括有效但不过量的至少一种澄清剂;之后澄清获得的熔融玻璃;(ii) 冷却获得的澄清玻璃,同时成型为所希望的形状;和(iii) 对所述成型的玻璃进行陶瓷化。

[0145] 特征在于,根据本发明,所述玻璃或矿物料具有相应于在文本中上面限定的本发明玻璃陶瓷的重量组成。

[0146] 优选地,上述形成(成型)为在辊间轧制以获得片材。

[0147] 所述的玻璃可进行陶瓷化少于6小时,通常5小时或更少。

[0148] 优选地,在低于1000℃、较好低于950℃温度下对所述已经成型的玻璃进行陶瓷化300分[分钟]或更少。令人惊讶的是,已经证实能够通过如此短时间的陶瓷化获得本发明的玻璃陶瓷材料。

[0149] 上述陶瓷化时间相应于在 650℃温度和最高陶瓷化温度（低于 1000℃）间、优选 650℃-950℃间的时间；所述陶瓷化时间相应于成核和晶体成长阶段。

[0150] 所述陶瓷化时间排除达到 650℃的时间和从最高温度进行冷却的时间。

[0151] 上文指出，所述陶瓷化时间可为 300 分钟或更短。其甚至可以为 240 分钟或更少、甚至 200 分钟或更少。令人惊讶的，已经显示，能够在这种短的陶瓷化时间内获得本发明的玻璃陶瓷材料。

[0152] 在本发明方法的有利变化中，在少于一个小时内达到 650℃温度（从成型产品温度），更优选少于 30 分钟；和 / 或在少于 10 分钟内从最高陶瓷化温度冷却至少 40℃获得玻璃陶瓷。

[0153] 技术人员完全理解本发明的优点。现在通过下面实施例和附图说明本发明。

[0154] 实施例

[0155] 为了生产 1kg（公斤）前体玻璃料，仔细混合下表 1 第一部分所示比例（以氧化物表示）的原料。

[0156] 为了熔融，混合物置于铂坩埚中。装满的坩埚引入预先加热到 1400℃的炉中。进行以下熔融过程：以加热速率 2℃ / 分钟升温直到 1650℃；然后在 1650℃温度保持 12 小时。

[0157] 然后从炉中取出坩埚，熔融玻璃倒在预先加热的钢板上。轧制成 4mm 厚度。获得约 20cm×30cm（厘米）玻璃板。在 650℃退火 1 小时，然后缓慢冷却。

[0158] 获得的玻璃板通常非常透明。

[0159] 然后进行陶瓷化处理（结晶 = 成核 + 晶体成长），如下表 1 第二部分所示。更确切的说，玻璃板快速加热到 650℃，以速率 20℃ / 分钟从 650℃加热到 780℃，在 780℃该温度保持 2 小时；以速率 10℃ / 分钟从 780℃加热到 880℃（或 900℃），最终在 880℃该温度（或 900℃）保持 1 小时。

[0160] 获得的玻璃陶瓷材料具有表 1 第三部分表明的性能。

[0161] 定性和定量测定颜色和透射率。术语“没有着色”指的是下面 CIE 实验室色座标：

[0162] $L^* > 90$ ；

[0163] $-2 < a^* < 2$

[0164] $2 < b^* < 12$

[0165] （在 3mm 厚样品上在标准光源 C 下透射进行测量）。术语“透明”相应于在 550nm-800nm 波长对于 3mm 厚样品透射至少 80%。术语“高度透明”相应于在 380nm-800nm 波长对于 3mm 厚样品透射至少 80%。对于所有“没有着色”样品，在表 1 显示色点。

[0166] 通过水平膨胀测量法（25℃-700℃）测量热膨胀系数（CTE）。

[0167] 使用抛光玻璃陶瓷样品（ $\Phi = 32\text{mm}$ ； $e = 3\text{mm}$ ）、使用常规 X 射线衍射技术测定晶体尺寸（通过陶瓷化产生的）。通过技术人员熟知的 Rietveld 分析由衍射图（X 射线）计算所述尺寸。显示的值进行四舍五入（例如 34 相应于 30，57 相应于 60）。

[0168] 通过所述表 1 所列数据证实本发明的优点。

[0169] 实施例 C1 和 C2（通过比较）分别相应于 US6750167 的实施例 3 和实施例 6。所述实施例的组合物不相应于本发明的组合物，特别是由于它们包括磷酸盐（ P_2O_5 ）而不包括 MgO 和 ZnO 。获得的玻璃陶瓷材料为乳白色，具有极低热膨胀系数（CTE），这不是所希望的。

乳白色主要是由于存在大的 β 石英晶体,但也由于在热处理后存在不希望的 β 锂辉石晶体。

[0170] 也通过比较方式给出实施例 C3。因为受限的 SnO_2 含量,观察到乳白色。

[0171] 实施例 4、6 和 7 的玻璃陶瓷材料是优选的。

[0172] 实施例 3 说明添加 1 重量% CeO_2 。获得的玻璃陶瓷具有较高的热膨胀系数 (CTE),但保持透明没有显著着色。

[0173] 实施例 2 说明添加 2.9% Nb_2O_5 。因此,观察到琥珀色着色。

[0174] 实施例 1 说明使用相对大量 SnO_2 。影响着色和热膨胀系数 (CTE)。这证实了本发明的玻璃陶瓷材料优选包括至多 1.8 重量% SnO_2 。

[0175] 实施例 5 显示通过相对大量 SiO_2 也获得好的结果。因此,观察到较大的晶体 (60nm; 不过它们仍然小)。

[0176] 附图显示两个 3mm (毫米) 厚玻璃陶瓷样品的透射曲线 (透射,以百分比表示,作为波长函数,以纳米表示)。通过从玻璃陶瓷板上切割 32mm 直径圆盘制备样品。然后圆盘 (4mm 厚) 两面磨光到厚度 3mm。一个样品是实施例 4 的材料 (图中“4”),另一个是比较的玻璃陶瓷材料 (图中“C”, **Keralite®**,在 EP0437228 公开的含有 TiO_2 玻的璃陶瓷材料)。

[0177] 也应理解,尽管某些说明性的和具体的实施方案已经详细描述了本发明,但是不应认为其对发明进行限制,因为能够进行许多改变而不脱离由附加权利要求中限定的本发明宽的范围。

[0178]

表1											
实施例		1	2	3	4	5	6	7	C1	C2	C3
组成 (wt%)	SiO ₂	70.0	69.0	70.1	68.6	70.8	68.5	67.8	65.9	67.3	71.2
	Al ₂ O ₃	18.7	18.4	18.7	20.2	19.0	20.6	20.0	22.7	22.8	19.0
	Li ₂ O	2.4	2.3	2.4	3.5	3.5	2.8	3.5	4.8	4.8	2.4
	MgO	2.6	1.2	2.6	1.2	1.0	1.4	1.0			2.6
	ZnO	1.3	1.6	1.3	1.6	1.7	2.4	3.3			1.3
	ZrO ₂	3.0	3.0	3.0	2.8	3.0	2.8	3.6	2.4	2.4	3.1
	BaO				0.8	-	-				
	Nd ₂ O ₃			0.05		-	-				
	SnO ₂	2.0	0.8	0.8	1.2	1.0	1.5	0.8	1.3	1.3	0.4
	P ₂ O ₅								2.9	1.4	
	CeO ₂			1.0							
	K ₂ O		0.8								
	Nb ₂ O ₅		2.9								
陶瓷化 [#]		2h@T1	2h@T1	2h@T1	2h@T1	2h@T1	2h@T1	2h@T1	2h@T1	2h@T1	2h@T1
		1h@T2	1h@T2	1h@T2	1h@T2	1h@T2	1h@T2	1h@T2	1h@T3	1h@T3	1h@T3
陶瓷 化后 的性 质	透明度 ^{##}	TR	TR	TR	HT	TR	HT	HT	OP	OP	SOP
	颜色 ^{###}	SGY	SAM	NC	NC	NC	NC	NC	WH	WH	WHS
	色点	L [*]		91.5	95.8	92.3	95.6	95.6			
		a [*]		-0.8	-0.1	-1	-0.1	-0.2			
		b [*]		8.3	1.3	10	1.7	0.8			
	CTE(25-700°C)×10 ⁻⁷ K ⁻¹		9.6	8.6	12.6	-2.5	-3.0	-0.4	-4.9	-15.5	-13.5
	石英晶体尺寸(mm)		40	50	60	40	60	40	30	100	90

[0179] [#]:T1:780℃ ;T2:880℃ ;T3:900℃。^{##}:TR: 透明 ;HT: 高度透明 ;OP: 乳色 ;SOP: 轻微乳色。

[0180] ^{###}:SGY: 轻微灰黄 ;SAM: 琥珀 ;NC: 无色 ;WT: 白色 ;WTS: 稍白

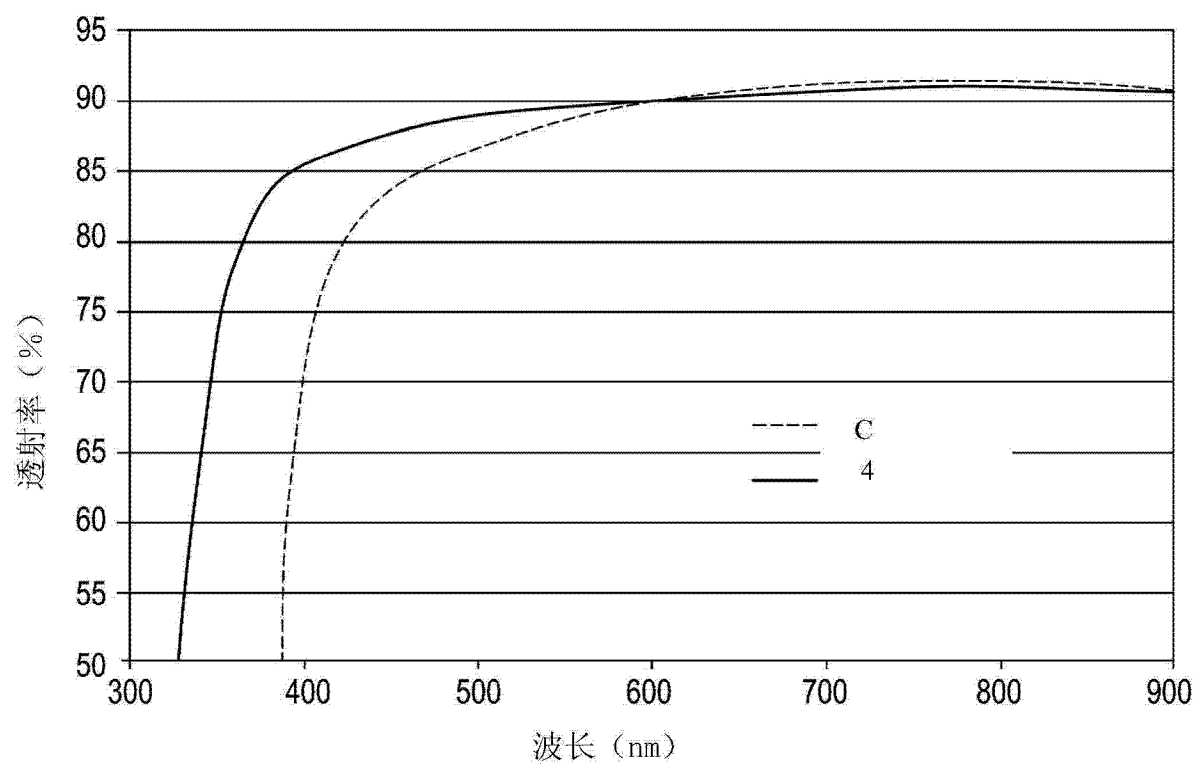


图 1