



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107285624 A

(43)申请公布日 2017. 10. 24

(21)申请号 201710691512.0

(22)申请日 2010.07.23

(30)优先权数据

61/228,290 2009.07.24 US

61/263,930 2009.11.24 US

61/347,589 2010.05.24 US

12/840,754 2010.07.21 US

(62)分案原申请数据

201080038266.5 2010.07.23

(71)申请人 考斯曼技术有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 B·G·艾特肯 J·E·小迪金森

T·J·基克辛斯基

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

(51)Int.Cl.

C03C 3/091(2006.01)

C03C 3/085(2006.01)

C03C 3/087(2006.01)

C03C 3/093(2006.01)

C03C 17/09(2006.01)

C03C 17/36(2006.01)

H01L 31/0216(2014.01)

H01L 31/0288(2006.01)

H01L 31/0296(2006.01)

H01L 31/0352(2006.01)

H01L 31/0392(2006.01)

H01L 31/04(2014.01)

H01L 31/042(2014.01)

H01L 31/06(2012.01)

H01L 31/073(2012.01)

H01L 31/0749(2012.01)

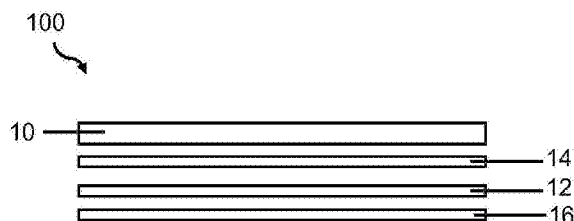
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

包含氧化硅和钠的可熔合成形玻璃

(57)摘要

本文描述了含钠的铝硅酸盐和硼铝硅酸盐玻璃。所述玻璃可用作光伏器件的基板或覆板,例如薄膜光伏器件,如CIGS光伏器件的基板或覆板。这些玻璃的特征是其应变点 $\geq 535^{\circ}\text{C}$,例如 $\geq 570^{\circ}\text{C}$,热膨胀系数为8-9ppm/ $^{\circ}\text{C}$,液相线粘度超过50000泊。因此,它们理想地适合通过熔合法成形为板材。



1. 一种玻璃,以重量百分数表示,它基本上由以下组分构成:

50-72%的 SiO_2 ;

大于15至25%的 Al_2O_3 ;

0-10%的 B_2O_3 ;

共计10-25%的 M_2O ;

2-25%的 RO ;以及

0-3%的 SnO_2 ,

其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O 和小于或等于5重量%的 K_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属, MgO 小于2.5%,

其中所述玻璃的应变点为 535°C 或更高,热膨胀系数为 50×10^{-7} 或更大,液相线粘度为150000泊或更大。

2. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包含0-3重量%的 K_2O 。

3. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃基本上不含 K_2O 。

4. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包含2至小于14重量%的 RO 。

5. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包含55-72%的 SiO_2 。

6. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包含9-17%的 Na_2O 。

7. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃不含 ZrO_2 。

8. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 M_2O 、 RO 和0-3重量%的 SnO_2 组成。

9. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 M_2O 、 B_2O_3 、 RO 和0-3重量%的 SnO_2 组成。

10. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃基本上不含 BaO 。

11. 如权利要求1所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的应变点为 560°C 或更高。

12. 如权利要求3所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包含2至小于14重量%的 RO 。

13. 如权利要求3所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包含55-72%的 SiO_2 。

14. 如权利要求3所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包含9-17%的 Na_2O 。

15. 如权利要求3所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃不含 ZrO_2 。

16. 如权利要求3所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃基本上不含 BaO 。

17. 如权利要求3所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的应变点为 560°C 或更高。

18. 一种光伏器件,它包含:基板或覆板;以及与基板或覆板相邻的活性光伏介质,其中所述基板或覆板呈包含权利要求1的玻璃组合物的板材的形式。

19. 如权利要求18所述的光伏器件,其特征在于,所述活性光伏介质包含二硒化铜铜镓。

20. 如权利要求18所述的光伏器件,其特征在于,所述活性光伏介质包含碲化镉。

包含氧化硅和钠的可熔合成形玻璃

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为PCT/US2010/043027,国际申请日为2010年7月23日,进入中国国家阶段的申请号为201080038266.5,发明名称为“包含氧化硅和钠的可熔合成形玻璃”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 背景

[0003] 本申请要求2009年7月24日提交的美国临时专利申请第61/228290号、2009年11月24日提交的美国临时专利申请第61/263930号、2010年5月24日提交的美国临时专利申请第61/347589号以及2010年7月21提交的美国临时专利申请第12/840754号的优先权。

技术领域

[0004] 本发明的实施方式一般涉及含钠玻璃,更具体地涉及包含氧化硅和钠的可熔合成形玻璃,所述玻璃可用于光致变色、电致变色、有机发光二极管(OLED)照明或光伏应用,例如薄膜光伏器件。

背景技术

[0005] 近来,人们对薄膜光伏器件提供的更高效率十分关注,受此驱动,人们大力开发适合此新兴市场需求的新型玻璃基板和覆板(superstrate)。薄膜光伏器件的制造工艺通常要求基板能够在升高的温度下处理很长的时间而不发生翘曲,这使玻璃特别适合这些应用。另外,一些薄膜光伏器件的工艺(如CIGS)需要钠从玻璃扩散到沉积层,使得含钠玻璃更加适合特定的应用。

[0006] 现有的玻璃(如钠钙玻璃或显示器玻璃组合物)过去在本领域常常显示出极高的效率,但使用为其它应用设计的任何玻璃时,就会遇到问题。例如,钠钙玻璃可提供廉价、易得的含钠基板,但其低应变点严重妨碍它在温度更高的工艺中的应用,无法使薄膜光伏器件工艺达到其最高效率。

[0007] 使用为显示应用设计的玻璃满足了高应变点的要求,但这些玻璃的热膨胀系数(CTE)往往太低,因其CTE与光伏薄膜不匹配而无法可靠地制造大光伏面板。另外,为显示应用设计的许多玻璃特意不含碱金属,使它们更不适合用于那些需要钠从玻璃扩散的薄膜光伏应用。

[0008] 在一些薄膜光伏应用中,如果能够获得具有高应变点和高CTE的含钠玻璃板,那将是有利的。此外,如果含钠玻璃不仅具有高应变点和高CTE,而且可熔合形成,以便加工成具有最佳表面特性的平板,那将是非常有利的。

发明内容

[0009] 本文描述了可熔合成形、应变点高、含钠的铝硅酸盐和硼铝硅酸盐玻璃的组成范围,所述玻璃可用于薄膜光伏应用。更具体地,这些玻璃是用于二硒化铜铟镓(CIGS)光伏模块的优选材料,在所述模块中,优化电池效率所需的钠来自基板玻璃。目前,CIGS模块基板通常用通过浮法制造的钠钙玻璃板制成。不过,使用应变点更高的玻璃基板可使CIGS能在

更高的温度下接受处理,这有望给电池效率带来有利的改进。此外,若熔合成形的玻璃板的表面更加光滑,则可能产生额外的好处,如增强膜的粘合性等。

[0010] 因此,本文所述含钠玻璃的特征在于,其应变点 $\geq 540^{\circ}\text{C}$,例如 $\geq 570^{\circ}\text{C}$,从而提供相对于钠钙玻璃的优点,且/或其液相线粘度 $\geq 50,000$ 泊,使其可通过熔合法制造,例如液相线粘度为130000泊或更大。为避免基板与CIGS层之间的热膨胀不匹配,根据一些实施方式,本发明的玻璃的另一个特征在于,其热膨胀系数为8-9ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 。

[0011] 一个实施方式是一种玻璃,以重量百分数表示,它包含:

[0012] 50-72%的 SiO_2 ;

[0013] 大于15%至25%的 Al_2O_3 ;

[0014] 0-10%的 B_2O_3 ;

[0015] 共计10-25%的 M_2O ;以及

[0016] 共计大于0%至25%的 R_2O ;

[0017] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0018] 另一个实施方式是一种玻璃,以重量百分数表示,它包含:

[0019] 50-72%的 SiO_2 ;

[0020] 10-25%的 Al_2O_3 ;

[0021] 0-10%的 B_2O_3 ;

[0022] 共计10-25%的 M_2O ;以及

[0023] 0.5%至小于14%的 R_2O ;

[0024] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0025] 另一个实施方式是一种包含玻璃的光伏器件,以重量百分数表示,所述玻璃包含:

[0026] 50-72%的 SiO_2 ;

[0027] 10-25%的 Al_2O_3 ;

[0028] 0-10%的 B_2O_3 ;

[0029] 共计10-25%的 M_2O ;以及

[0030] 共计大于0%至25%的 R_2O ;

[0031] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0032] 在以下的详细描述中列出了本发明的附加特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言由所述内容而容易理解,或按文字描述和其权利要求书以及附图中所述实施本发明而被认识。

[0033] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述都只是对本发明的示例,用来提供理解要求保护的本发明的性质和特性的总体评述或框架。

[0034] 包括的附图提供了对本发明的进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图呈现了本发明的一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释本发明的原理和操作。

附图说明

[0035] 可单独通过以下详述或通过以下详述并结合附图理解本发明。

[0036] 图1是根据一个实施方式的光伏器件的特征的示意图。

具体实施方式

[0037] 下面详细说明本发明的各实施方式。

[0038] 在本文中,根据光伏电池的结构,术语“基板”可以用来描述基板或者覆板。例如,若所述基板在装入光伏电池时位于光伏电池的光入射侧,则所述基板是覆板。所述覆板可以为光伏材料提供保护,使其免受冲击和环境降解,同时允许太阳光谱中合适的波长透过。另外,可以将多个光伏电池组装成光伏模块。光伏器件可以表示电池、模块或同时包括此二者。

[0039] 在本文中,术语“相邻的”可以定义为紧邻。相邻的结构可以互相发生物理接触,也可以不发生物理接触。相邻的结构可以包括设置在它们之间的其它的层和/或结构。

[0040] 一个实施方式是一种玻璃,以重量百分数表示,它包含:

[0041] 50-72%的 SiO_2 ;

[0042] 大于15%至25%的 Al_2O_3 ;

[0043] 0-10%的 B_2O_3 ;

[0044] 共计10-25%的 M_2O ;以及

[0045] 共计大于0%至25%的 R_2O ;

[0046] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0047] 另一个实施方式是一种玻璃,以重量百分数表示,它包含:

[0048] 50-72%的 SiO_2 ;

[0049] 10-25%的 Al_2O_3 ;

[0050] 0-10%的 B_2O_3 ;

[0051] 共计10-25%的 M_2O ;以及

[0052] 0.5%至小于14%的 R_2O ;

[0053] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0054] 另一个实施方式是一种包含玻璃的光伏器件,以重量百分数表示,所述玻璃包含:

[0055] 50-72%的 SiO_2 ;

[0056] 10-25%的 Al_2O_3 ;

[0057] 0-10%的 B_2O_3 ;

[0058] 共计10-25%的 M_2O ;以及

[0059] 共计大于0%至25%的 R_2O ;

[0060] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0061] 在另一个实施方式中,所述光伏器件包含玻璃,以重量百分数表示,所述玻璃主要

由以下组分组成：

[0062] 50-72%的 SiO_2 ；

[0063] 10-25%的 Al_2O_3 ；

[0064] 0-10%的 B_2O_3 ；

[0065] 共计10-25%的 M_2O ；以及

[0066] 共计大于0%至25%的 R_2O ；

[0067] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属，所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ；R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0068] 所述光伏器件可包含所述玻璃的上述任何实施方式。玻璃可以是玻璃板的形式，可以是光伏器件的基板或覆板或同时为二者。

[0069] 在另一个实施方式中，以重量百分数表示，所述玻璃包含：

[0070] 50-72%的 SiO_2 ；

[0071] 10-25%的 Al_2O_3 ；

[0072] 0-10%的 B_2O_3 ；

[0073] 共计10-25%的 M_2O ；以及

[0074] 共计大于0%至25%的 R_2O ；

[0075] 其中M是选自Na、Li、Rb和Cs的碱金属，玻璃基本上不含 K_2O ，且玻璃包含9-17重量%的 Na_2O ；R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0076] 在另一个实施方式中，以重量百分数表示，所述玻璃主要由以下组分组成：

[0077] 50-72%的 SiO_2 ；

[0078] 10-25%的 Al_2O_3 ；

[0079] 0-10%的 B_2O_3 ；

[0080] 共计10-25%的 M_2O ；以及

[0081] 共计大于0%至25%的 R_2O ；

[0082] 其中M是选自Na、Li、Rb和Cs的碱金属，玻璃基本上不含 K_2O ，且玻璃包含9-17重量%的 Na_2O ；R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0083] 在另一个实施方式中，以重量百分数表示，所述玻璃包含：

[0084] 50-59%的 SiO_2 ；

[0085] 10-25%的 Al_2O_3 ；

[0086] 0-10%的 B_2O_3 ；

[0087] 共计10-25%的 M_2O ；以及

[0088] 共计2-25%的 R_2O ；

[0089] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属，所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ；R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。

[0090] 在另一个实施方式中，以重量百分数表示，所述玻璃包含：

[0091] 54-59%的 SiO_2 ；

[0092] 10-21%的 Al_2O_3 ；

[0093] 0-10%的 B_2O_3 ；

[0094] 共计10-25%的 M_2O ；以及

- [0095] 共计2-25%的R0;
- [0096] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的Na₂O;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。
- [0097] 根据另一个实施方式,以重量百分数表示,所述玻璃包含:
- [0098] 54-59%的SiO₂;
- [0099] 17-21%的Al₂O₃;
- [0100] 0-10%的B₂O₃;
- [0101] 共计10-25%的M₂O;以及
- [0102] 共计2-25%的R0;
- [0103] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的Na₂O;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。
- [0104] 根据另一个实施方式,以重量百分数表示,所述玻璃包含:
- [0105] 52-59%的SiO₂;
- [0106] 20-25%的Al₂O₃;
- [0107] 0-10%的B₂O₃;
- [0108] 共计10-25%的M₂O;以及
- [0109] 共计2-25%的R0;
- [0110] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的Na₂O;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。
- [0111] 在另一个实施方式中,以重量百分数表示,所述玻璃主要由以下组分组成:
- [0112] 54-59%的SiO₂;
- [0113] 17-21%的Al₂O₃;
- [0114] 0-10%的B₂O₃;
- [0115] 共计10-25%的M₂O;以及
- [0116] 共计2-25%的R0;
- [0117] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的Na₂O;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。
- [0118] 在另一个实施方式中,以重量百分数表示,所述玻璃包含:
- [0119] 56-58%的SiO₂;
- [0120] 17-21%的Al₂O₃;
- [0121] 0-10%的B₂O₃;
- [0122] 共计10-25%的M₂O;以及
- [0123] 共计2-25%的R0;
- [0124] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的Na₂O;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。
- [0125] 在另一个实施方式中,以重量百分数表示,所述玻璃主要由以下组分组成:
- [0126] 50-59%的SiO₂;
- [0127] 10-25%的Al₂O₃;
- [0128] 0-10%的B₂O₃;

- [0129] 共计10-25%的 M_2O ;以及
- [0130] 共计2-25%的 RO ;
- [0131] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。
- [0132] 在另一个实施方式中,以重量百分数表示,所述玻璃主要由以下组分组成:
- [0133] 52-59%的 SiO_2 ;
- [0134] 20-25%的 Al_2O_3 ;
- [0135] 0-10%的 B_2O_3 ;
- [0136] 共计10-25%的 M_2O ;以及
- [0137] 共计2-25%的 RO ;
- [0138] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。
- [0139] 在又一个实施方式中,以重量百分数表示,所述玻璃主要由以下组分组成:
- [0140] 56-58%的 SiO_2 ;
- [0141] 17-21%的 Al_2O_3 ;
- [0142] 0-10%的 B_2O_3 ;
- [0143] 共计10-25%的 M_2O ;以及
- [0144] 共计2-25%的 RO ;
- [0145] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。
- [0146] 在一个实施方式中,以重量百分数表示,所述玻璃主要由以下组分组成:
- [0147] 54-59%的 SiO_2 ;
- [0148] 10-21%的 Al_2O_3 ;
- [0149] 0-10%的 B_2O_3 ;
- [0150] 共计10-25%的 M_2O ;以及
- [0151] 共计2-25%的 RO ;
- [0152] 其中M是选自Na、K、Li、Rb和Cs的碱金属,所述玻璃包含至少9重量%的 Na_2O ;R是选自Mg、Ca、Ba和Sr的碱土金属。
- [0153] 根据一个实施方式,所述玻璃包含55-72重量%的 SiO_2 ,例如51-72重量%的 SiO_2 ,例如52-72重量%的 SiO_2 ,例如53-72重量%的 SiO_2 ,例如54-72重量%的 SiO_2 ,例如55-72重量%的 SiO_2 ,例如56-72重量%的 SiO_2 ,例如57-72重量%的 SiO_2 ,例如58-72重量%的 SiO_2 ,例如59-72重量%的 SiO_2 ,例如60-72重量%的 SiO_2 。在一个实施方式中,所述玻璃包含55-72重量%的 SiO_2 ,且包含大于15重量%至25重量%的 Al_2O_3 。
- [0154] 在一个实施方式中,所述玻璃是可卷起的。在一个实施方式中,所述玻璃是可下拉的。例如,所述玻璃可以狭缝拉制或熔合拉制。根据另一个实施方式,所述玻璃可以通过浮法成形。
- [0155] 根据一个实施方式,所述玻璃包含小于8重量%的 K_2O ,例如小于7重量%的 K_2O ,例如小于6重量%的 K_2O ,小于5重量%的 K_2O ,小于4重量%的 K_2O ,例如小于3重量%的 K_2O 。根据一些实施方式,所述玻璃基本上不含 K_2O ,例如基本上没有 K_2O 。

[0156] 根据一个实施方式,所述玻璃包含小于4重量%的 K_2O ,且所述玻璃的应变点为535℃或更高,热膨胀系数为 50×10^{-7} 或更大,液相线粘度为130000泊或更大,例如150000泊或更大。在一个实施方式中,具有这些性质的玻璃是可熔合成形的。

[0157] 根据一个实施方式,所述玻璃包含小于4重量%的 K_2O 和小于2.5重量%的 MgO 。在一个实施方式中,所述玻璃包含小于4重量%的 K_2O 和小于2.5重量%的 MgO ,其应变点为535℃或更高,热膨胀系数为 50×10^{-7} 或更大,液相线粘度为130000泊或更大,例如150000泊或更大。在一个实施方式中,具有这些性质的玻璃是可熔合成形的。

[0158] 所述玻璃的一些实施方式具有 Na_2O 含量高的优点,使其在制造光伏电池的过程中能够向沉积的CIGS层传递更多的Na——这又可预期产生更高的CIGS电池效率。最后,由于另一种碱金属的存在可能阻碍Na在CIGS沉积/晶化期间向外扩散,一些例子不含K或 K_2O 含量显著降低可能又提供了一种优点。

[0159] 所述玻璃可进一步包含等于或小于3重量%,例如0-3重量%,例如大于0重量%至3重量%,例如1-3重量%的 TiO_2 、 MnO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 HfO_2 、 CdO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、Cl、Br,或其组合。在一个实施方式中,所述玻璃包含等于或小于3重量%,例如0-3重量%,例如大于0重量%至3重量%,例如1-3重量%的 TiO_2 或 ZrO_2 。

[0160] 如上所述,根据一些实施方式,所述玻璃包含0-10重量%,例如1-8重量%,或者例如大于0重量%至10重量%的 B_2O_3 ,例如0.5-10重量%的 B_2O_3 ,例如1-10重量%的 B_2O_3 。相对于不含 B_2O_3 的玻璃,向玻璃中加入 B_2O_3 可以降低熔融温度,降低液相线温度,增大液相线粘度,改进机械耐久性。在一个实施方式中,所述玻璃基本上不含 B_2O_3 。

[0161] 根据一个实施方式,所述玻璃包含大于0%至25%的 RO ,例如0.5-25%的 RO ,例如1-25%的 RO ,其中R是碱土金属。根据一个实施方式,所述玻璃包含小于14%的 RO ,例如13%或更少,例如12%或更少,例如11%或更少,例如10%或更少,例如9%或更少,例如8%或更少。在一个实施方式中,所述玻璃包含0.5%至小于14%的 RO ,例如0.5-13%的 RO 。根据一个实施方式,所述玻璃包含例如大于2%至25%的 RO ,其中R是碱土金属。

[0162] 根据一个实施方式,所述玻璃包含0.5%至小于14%的 RO ,且所述玻璃的应变点为535℃或更高,热膨胀系数为 50×10^{-7} 或更大,液相线粘度为130000泊或更大,例如150000泊或更大。在一个实施方式中,具有这些性质的玻璃是可熔合成形的。

[0163] 根据一些实施方式,所述玻璃包含小于4.0重量%的 MgO ,例如小于3.0重量%的 MgO ,例如小于2.5重量%的 MgO ,小于2.0重量%的 MgO 。所述玻璃可包含例如0-4重量%的 MgO ,例如大于0重量%至4重量%的 MgO ,例如大于0重量%至3重量%的 MgO ,例如大于0重量%至2.5重量%的 MgO ,例如0.2-4重量%的 MgO ,例如0.2-3重量%的 MgO ,例如0.2-2.5重量%的 MgO 。根据另一个实施方式,所述玻璃包含例如1-3重量%的 MgO 。可以将 MgO 加入玻璃中,以降低熔融温度和增大应变点。相对于其它的碱土金属(例如 CaO 、 SrO 、 BaO),加入 MgO 会不利地降低CTE,因此,可以采取其它的调节措施将CTE保持在所需的范围内。合适的调节措施的例子包括减少 CaO 的同时增加 SrO ,增大碱金属氧化物的浓度,用较大的碱金属氧化物(例如 K_2O)替换部分较小的碱金属氧化物(例如 Na_2O)。

[0164] 根据一个实施方式,所述玻璃包含小于2.5重量%的 MgO ,且所述玻璃的应变点为535℃或更高,热膨胀系数为 50×10^{-7} 或更大,液相线粘度为130000泊或更大,例如150000泊

或更大。在一个实施方式中,具有这些性质的玻璃是可熔合成形的。

[0165] 根据另一个实施方式,所述玻璃基本不含BaO。例如,BaO的含量可以等于或小于0.05重量%,例如为0重量%。

[0166] 在一些实施方式中,所述玻璃基本不含Sb₂O₃、As₂O₃或其组合,例如,所述玻璃包含等于或小于0.05重量%的Sb₂O₃或As₂O₃或其组合。例如,所述玻璃可以包含0重量%的Sb₂O₃或As₂O₃或其组合。

[0167] 在一些实施方式中,所述玻璃包含2-4重量%的CaO。相对于碱金属氧化物或者SrO,CaO有助于提高应变点、减小密度和降低熔融温度。它是某些可能的失透相的主要组分,特别是钙长石(CaAl₂Si₂O₈),该相包含带有类似的钠相钠长石(NaAlSi₃O₈)的完全固溶体。单单是Na含量和Ca含量高会导致无法接受的高液相线温度。但是,CaO的化学来源包括石灰石,这是一种非常廉价的材料,因此在高体积和低成本主导的情况下,通常可以使CaO的含量相对于其他碱土金属氧化物的含量在合理的情况下尽可能高。

[0168] 在一些实施方式中,所述玻璃可包含0.2-4重量%的SrO,例如0.5-4重量%的SrO,例如1-4重量%的SrO,例如2-4重量%的SrO。在某些实施方式中,所述玻璃不含有意配入的SrO,当然,SrO也可以作为其它批料中的污染组分包含在其中。SrO有助于提高热膨胀系数,可以通过控制SrO和CaO的相对比例来改进液相线温度,由此改进液相线粘度。SrO不能像CaO或MgO那样有效地改进应变点,用SrO代替此二者中的任一种都会使熔融温度升高。

[0169] 同样如上所述,根据一些实施方式,所述玻璃包含10-25%的M₂O,其中M是碱金属阳离子Li、Na、K、Rb和Cs之一。碱金属阳离子会使CTE急剧升高,但是也会降低应变点,并且根据其加入形式,会使得熔融温度升高。对CTE影响最小的碱金属氧化物是Li₂O,影响最大的碱金属氧化物是Cs₂O。如上文所述,钠可以参与到本发明玻璃的一种可能的失透相中,尽管可以通过对其它组分进行调节来抵消此种现象,例如改变CaO/(CaO+SrO)比值,但是此种趋势使得优选使用其它的碱金属代替钠,或者使用碱金属的组合而不是单独使用钠。如果高体积和低成本是重要的,那么优选尽可能将所述碱金属氧化物限定为Na₂O和K₂O,或其组合。

[0170] 根据一些实施方式,所述玻璃包含9-17%的Na₂O,例如10-16%的Na₂O。在一个实施方式中,所述玻璃包含9重量%或更多的Na₂O,例如9-12重量%的Na₂O。

[0171] 根据一些实施方式,所述玻璃可以进行下拉操作;也就是说,能够采用下拉法使玻璃成形为板材,所述下拉法包括例如但不限于熔合拉制法和狭缝拉制法,这些方法是玻璃制造领域的技术人员已知的。这些下拉工艺被用于可离子交换的平板玻璃的大规模制造。

[0172] 根据一个实施方式,所述玻璃包含10-30重量%的Al₂O₃+B₂O₃。

[0173] 根据一个实施方式,所述玻璃包含20-30重量%的Al₂O₃+B₂O₃。

[0174] 根据一个实施方式,所述玻璃包含21-25重量%的Al₂O₃。

[0175] 根据一个实施方式,所述玻璃包含10-21重量%的Al₂O₃+B₂O₃。

[0176] 根据一个实施方式,所述玻璃包含17-21重量%的Al₂O₃+B₂O₃。

[0177] 根据一个实施方式,所述玻璃包含大于15重量%至25重量%的Al₂O₃,例如等于或大于16重量%至25重量%,例如16-24重量%的Al₂O₃,或者例如17-25重量%的Al₂O₃,例如17-21重量%Al₂O₃。

[0178] 根据一个实施方式,所述玻璃包含大于15重量%至25重量%的Al₂O₃,且所述玻璃的应变点为535℃或更高,热膨胀系数为50x 10⁻⁷或更大,液相线粘度为130000泊或更大,例

如150000泊或更大。在一个实施方式中,具有这些性质的玻璃是可熔合成形的。

[0179] 根据一个实施方式,所述玻璃包含大于15%至25%的 Al_2O_3 ,包含0.5%至小于14%的R0。在一个实施方式中,所述玻璃包含大于15%至25%的 Al_2O_3 ,0.5%至小于14%的R0,其应变点为535℃或更高,热膨胀系数为 50×10^{-7} 或更大,液相线粘度为130000泊或更大,例如150000泊或更大。在一个实施方式中,具有这些性质的玻璃是可熔合成形的。

[0180] 根据一个实施方式,所述玻璃包含:

[0181] 9-12%的 Na_2O ;

[0182] 2-8%的 K_2O ;

[0183] 2-8%的 CaO ;

[0184] 2-4%的 SrO ;以及

[0185] 1-3%的 MgO 。

[0186] 所述熔合拉制法使用拉制容器,该拉制容器包含沟槽,用来接受熔融的玻璃原料。这些沟槽沿着沟槽的长度,在沟槽两侧具有顶部开放的堰。当在沟槽内装入熔融材料的时候,熔融的玻璃从堰上溢流。在重力的作用下,熔融玻璃从拉制容器的外表面流下。这些外表面向下和向内延伸,使得它们在拉制容器下方的边缘处结合。两个流动玻璃表面在此边缘处结合并熔合起来,形成单独的流动板材。所述熔合下拉法的优点在于,由于从沟槽溢流的两块玻璃膜会熔合在一起,因此制得的玻璃板的任一外表面都没有与设备的任意部件相接触。因此,表面性质不会受所述接触的影响。

[0187] 狭缝拉制法与熔合拉制法不同。在此方法中,将熔融的原料玻璃提供给拉制容器。所述拉制容器的底部具有开放的狭缝,所述开放狭缝具有沿着狭缝的长度延伸的喷嘴。熔融的玻璃流过所述狭缝/喷嘴,以连续的板材的形式通过该狭缝/喷嘴下拉,并进入退火区。相较于熔合拉制法,所述狭缝拉制法提供了更薄的板材,这是因为通过狭缝仅仅拉制了单块板材,而不是像熔合下拉法那样形成了熔合在一起的两块板材。

[0188] 为了能够适应下拉工艺,本发明所述的硼铝硅酸盐玻璃具有高液相线粘度。在一个实施方式中,所述玻璃的液相线粘度为50000泊或更大,例如150000泊或更大,例如200000泊或更大,例如250000泊或更大,例如300000泊或更大,例如350000泊或更大,例如400000泊或更大,例如500000泊或更大。一些示例性玻璃的液相线粘度与液相线温度和软化点之间的差异密切相关。

[0189] 在一个实施方式中,所述玻璃的应变点为535℃或更高,例如540℃或更高,例如560℃或更高,例如应变点为570℃或更高,例如580℃或更高。在一些实施方式中,所述玻璃的热膨胀系数等于或大于 50×10^{-7} ,例如等于或大于 60×10^{-7} ,例如等于或大于 70×10^{-7} ,例如等于或大于 80×10^{-7} 。在一个实施方式中,所述玻璃的热膨胀系数为 50×10^{-7} - 90×10^{-7} 。

[0190] 在一个实施方式中,所述玻璃的应变点等于或高于535℃,热膨胀系数等于或大于 50×10^{-7} ,液相线粘度等于或大于150000泊。在一个实施方式中,具有这些性质的玻璃是可熔合成形的。

[0191] 在一个实施方式中,所述玻璃的热膨胀系数等于或大于 50×10^{-7} ,应变点等于或高于535℃。在一个实施方式中,所述玻璃的热膨胀系数等于或大于 50×10^{-7} ,应变点等于或高于540℃。在一个实施方式中,所述玻璃的热膨胀系数等于或大于 60×10^{-7} ,应变点等于或高于560℃。在一个实施方式中,所述玻璃的热膨胀系数等于或大于 60×10^{-7} ,应变点等于或高

于580℃。在一个实施方式中,所述玻璃的热膨胀系数等于或大于 50×10^{-7} ,应变点等于或高于570℃。在一个实施方式中,所述玻璃的热膨胀系数等于或大于 70×10^{-7} ,应变点等于或高于570℃。所述玻璃的实施方式可具有所述范围内的性质的一些组合。应当理解,本文没有列出所有可能的组合。

[0192] 根据一个实施方式,所述玻璃在包含一种或多种碱金属离子盐的盐浴中进行离子交换。所述玻璃可通过离子交换改变其机械性质。例如,较小的碱金属离子如锂或钠可在包含一种或多种较大的碱金属离子如钠、钾、铷或铯的熔融盐中进行离子交换。若在充分低于应变点的温度下进行足够长的时间,则会形成扩散分布,其中较大的碱金属从盐浴移动到玻璃表面,而较小的离子从玻璃内部移动到盐浴中。将样品取出时,其表面将受到压缩,从而产生改进的抗损韧性。在玻璃要处于恶劣环境条件的情况下,如光伏网遭受冰雹的情况下,这种韧性是有利的。玻璃中已存在的大碱金属也可在盐浴中交换成较小的碱金属。若在接近应变点的温度下进行此项操作,并且取出玻璃后重新将其表面快速加热至高温,然后快速冷却,则玻璃表面将具有由热回火带来的良好压缩应力。这也能提供针对恶劣环境条件的保护。本领域的技术人员会明白,任何单价阳离子,包括铜、银、铊等,都可用来交换玻璃中已经存在的碱金属,这些处理也能为最终用途提供具有潜在价值的特性,例如在照明应用中引入颜色,或者引入具有升高的折射率的层,用于捕获光。

[0193] 根据另一个实施方式,可以通过浮法玻璃领域已知的方式,通过浮法对玻璃成形。

[0194] 在一个实施方式中,所述玻璃是板材的形式。所述板材形式的玻璃可以进行热回火。

[0195] 在一个实施方式中,有机发光二极管器件包含板材形式的玻璃。

[0196] 根据一个实施方式,所述玻璃是透明的。根据一个实施方式,所述玻璃板是透明的。

[0197] 图1是根据一个实施方式的光伏器件的特征100的示意图。在一个实施方式中,所述光伏器件包含板材形式的玻璃。所述光伏器件可以包含一块以上的玻璃板,例如作为基板和/或覆板。在一个实施方式中,所述光伏器件包含作为基板和/或覆板的玻璃板10、与基板相邻的导电材料12以及与导电材料相邻的活性光伏介质16。在一个实施方式中,所述活性光伏介质包含二硒化铜铟镓(CIGS)层。在一个实施方式中,所述活性光伏介质包含碲化镉(CdTe)层。在一个实施方式中,所述活性光伏介质是CIGS层。在一个实施方式中,所述活性光伏介质是碲化镉(CdTe)层。

[0198] 根据一个实施方式,所述光伏器件还包含位于覆板或基板与活性光伏介质之间的阻挡层14。在一个实施方式中,所述光伏器件还包含位于覆板或基板与透明导电氧化物(TCO)层之间或者与覆板或基板和透明导电氧化物(TCO)层相邻的阻挡层,其中TCO层位于活性光伏介质与阻挡层之间或者与活性光伏介质和阻挡层相邻。TCO可存在于包含CdTe功能层的光伏器件中。在一个实施方式中,阻挡层直接设置在玻璃上。阻挡层可影响碱金属离子从玻璃到该器件的其它层例如活性光伏介质的迁移,例如增加迁移、减少迁移或使迁移计量进行。

[0199] 在一个实施方式中,所述玻璃板是透明的。在一个实施方式中,所述作为基板和/或覆板的玻璃板是透明的。

[0200] 根据一些实施方式,所述玻璃板的厚度等于或小于4.0毫米,例如等于或小于3.5

毫米,例如等于或小于3.2毫米,例如等于或小于3.0毫米,例如等于或小于2.5毫米,例如等于或小于2.0毫米,例如等于或小于1.9毫米,例如等于或小于1.8毫米,例如等于或小于1.5毫米,例如等于或小于1.1毫米,例如0.5-2.0毫米,例如0.5-1.1毫米,例如0.7-1.1毫米。尽管这些是示例性的厚度,但是玻璃板的厚度可以包括0.1毫米至最高达4.0毫米(包括4.0毫米)范围内任意包含小数位的数值。

[0201] 在一个实施方式中,电致变色器件包含板材形式的玻璃。所述电致变色器件可以是例如电致变色窗。在一个实施方式中,所述电致变色窗包含一块或多块玻璃板,如单格、双格或三格窗。

[0202] 因具有较高的应变点,本发明的可熔合成形玻璃代表着用于CIGS光伏模块的占有优势的基材。当用熔合法制造时,其相对于浮法玻璃的优良表面质量同样进一步改进了光伏模块的制造工艺。本发明的优选实施方式的特征在于超过400000泊的液相线粘度,从而能够制造一些模块制造商所需要的较厚的玻璃板。

[0203] 实施例

[0204] 下面是根据本发明的一个实施方式制造本发明的示例性玻璃样品的实施例,如表1所示。该组成对应于表3所示的实施例编号1。

[0205] 表1

[0206]

氧化物	摩尔%
SiO ₂	63.64
Al ₂ O ₃	13.00
MgO	3.14
CaO	3.15
SrO	1.56
Na ₂ O	11.32
K ₂ O	4.09
SnO ₂	0.10

[0207] 在一些实施方式中,总量之和不是100%,因为会存在某些浓度无法忽略的不确定的元素。

[0208] 称取表2所示的批料,加入4升的塑料容器中:

[0209] 表2

[0210]

批料组分	批料重量
砂	1322.67

[0211]

氧化铝	473.03
氧化镁	45.22
石灰石	115.32
碳酸锶	83.32
苏打灰	425.20
碳酸钾	202.74
10%的SnO ₂ 和90%的砂	52.8

[0212] 应当注意,根据来源,在批料中,石灰石可以包含某些不确定的元素和/或各种量的一种或多种氧化物,例如MgO和/或BaO。优选对砂子进行精选,使得至少80质量%可以通过60目,例如80目,例如100目的筛网。在此实施例中,加入的SnO₂以10重量%的水平与砂子预先混合,以确保与其它组分均一混合。将装有批料的瓶子安装在滚筒上,对批料进行混合,由此制得均一的批料,将柔软的团块打碎。将混合的批料转移到1800立方厘米的铂坩锅中,放入高温陶瓷支架中。将位于支架中的铂坩锅放入保持在1630℃的碳硅棒加热炉内。16小时之后,取出所述坩锅和支架,将玻璃熔体倒在冷的表面上,例如倒在钢板上,形成圆片,然后转移到保持在640℃的退火器中。所述玻璃圆片在退火器温度下保持2小时,然后以1℃/分钟的速率冷却至室温。

[0213] 表3、表4、表5、表6、表7、表8、表9、表10、表11和表12显示了根据本发明实施方式的示例性的玻璃,这些玻璃根据以上实施例制备。一些示例性玻璃的性质数据也显示于表3、表4、表5、表6、表7、表8、表9、表10、表11和表12中。表中,T_{str}(℃)是应变点,它是粘度等于10^{14.7}泊时的温度,通过弯曲梁法或纤维伸长法测量。T_{ann}(℃)是退火点,它是粘度等于10^{13.18}泊时的温度,通过弯曲梁法或纤维伸长法测量。T_s(℃)是软化点,它是粘度等于10^{7.6}泊时的温度,通过弯曲梁法或纤维伸长法测量。表中α(10⁻⁷/℃)或a(10⁻⁷/℃)是热膨胀系数(CTE),它是0-300℃或25-300℃的尺寸变化量,具体是哪种情况取决于测量方法。CTE通常用膨胀法测量。ρ(克/立方厘米)是用阿基米德法(ASTM C693)测量的密度。T₂₀₀(℃)是200泊(P)温度。这是熔体粘度为200P时的温度,通过HTV(高温粘度)测量法测量,该方法使用同心柱粘度计。T_{liq}(℃)是液相线温度。这是在标准梯度舟液相线测量法(standard gradient boat liquidus measurement)(ASTM C829-81)中观察到第一粒晶体时的温度。此项测试一般进行72小时,但可通过牺牲精度、增加产出量缩短至24小时(更短时间的测试会低估液相线温度)。η_{liq}(℃)是液相线粘度。这是对应于液相线温度的熔体粘度。

[0214] 表3

[0215]

实施例	1	2	3	4	5	6
组成(摩尔%)						
Na ₂ O	11.32	10.30	12.30	11.32	11.32	11.32
K ₂ O	4.09	5.11	3.11	3.09	2.09	4.09
MgO	3.14	3.14	3.14	3.54	3.94	3.94
CaO	3.14	3.14	3.14	3.54	3.94	3.94
SrO	1.57	1.57	1.57	1.77	1.97	1.97
Al ₂ O ₃	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	12.00
SiO ₂	63.63	63.63	63.63	63.63	63.63	62.63
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
组成(重量%)						
Na ₂ O	10.40	9.43	11.40	10.50	10.50	10.50
K ₂ O	5.74	7.13	4.38	4.36	2.96	5.78
MgO	1.89	1.88	1.89	2.14	2.39	2.38
CaO	2.63	2.62	2.64	2.98	3.33	3.32
SrO	2.42	2.41	2.43	2.75	3.07	3.06
Al ₂ O ₃	19.70	19.60	19.80	19.80	19.90	18.30
SiO ₂	56.90	56.60	57.20	57.20	57.50	56.40
SnO ₂	0.22	0.22	0.23	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	595	591	583	593	603	570
T _{ann} (°C)	644	642	635	646	656	621
α (10 ⁻⁷ /°C)	87.9	90.2	88.2	83.6	80.5	89.8
ρ (克/立方厘米)	2.513	2.509	2.512	2.519	2.527	2.534
T ₂₀₀ (°C)	1630					
T _{liq} (°C)	1025	1045	1025	1055	1090	1040
η_{liq} (kp)	546					

[0216] 表4

[0217]

实施例	7	8	9	10	11
组成(摩尔%)					
Na ₂ O	11.32	11.32	11.32	11.09	10.87

[0218]

K ₂ O	4.09	4.09	4.09	4.01	3.93
MgO	3.14	3.14	3.14	3.08	3.01
CaO	3.15	3.15	3.15	3.09	3.02
SrO	1.56	1.56	1.56	1.53	1.5
Al ₂ O ₃	11.00	9.00	7.00	12.74	12.48
SiO ₂	63.63	63.63	63.63	62.36	61.09
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
B ₂ O ₃	2.00	4.00	6.00	2.00	4.00
(RO+R ₂ O)/Al ₂ O ₃	2.11	2.58	3.32	1.79	1.79
R ₂ O/RO	1.96	1.96	1.96	1.96	1.97
(RO+R ₂ O)/Al ₂ O ₃	1.79	1.79	1.79	1.55	1.35
R ₂ O/Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃	1.19	1.19	1.19	1.02	0.90
组成(重量%)					
Na ₂ O	10.51	10.61	10.72	10.19	9.98
K ₂ O	5.79	5.85	5.91	5.62	5.51
MgO	1.90	1.92	1.94	1.85	1.80
CaO	2.66	2.68	2.71	2.58	2.52
SrO	2.43	2.45	2.48	2.36	2.31
Al ₂ O ₃	16.86	13.93	10.94	19.32	18.91
SiO ₂	57.47	58.04	58.61	55.73	54.55
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22
B ₂ O ₃	2.09	4.23	6.41	2.07	4.14
T _{str} (°C)	550	539	537	566	550
T _{ann} (°C)	595	582	579	614	595
α (10 ⁻⁷ /°C)	90.4	87.7	83.6	90.2	87.5
ρ (克/立方厘米)	2.503	2.500	2.494	2.507	2.494
T ₂₀₀ (°C)	1574			1583	
T _{liq} (°C)					
η _{liq} (kp)	389			323	

[0219] 表5

[0220]

实施例	12	13	14	15	16	17	18	19
组成(摩尔%)								
Na ₂ O	10.93	11.06	11.19	11.19	11.06	10.93	10.93	10.93
K ₂ O	3.95	3.99	4.04	4.04	3.99	3.95	3.95	3.95
MgO	0	0	0	3.11	3.07	3.03	0	0
CaO	7.59	7.68	7.77	3.11	3.07	3.04	7.59	7.59
SrO	0	0	0	1.55	1.54	1.52	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	1.00	2.00

[0221]

Al ₂ O ₃	16.00	15.00	14.00	14.00	15.00	16.00	16.00	16.00
SiO ₂	61.43	62.17	62.9	62.9	62.17	61.43	60.43	59.43
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
组成(重量%)								
Na ₂ O	9.92	10.10	10.30	10.20	10.10	9.88	9.90	9.89
K ₂ O	5.46	5.55	5.66	5.63	5.53	5.44	5.46	5.45
MgO	0	0	0	1.86	1.82	1.79	0	0
CaO	6.25	6.36	6.47	2.58	2.53	2.49	6.24	6.23
SrO	0	0	0	2.38	2.35	2.30	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	1.02	2.04
Al ₂ O ₃	23.90	22.60	21.20	21.10	22.50	23.90	23.90	23.90
SiO ₂	54.20	55.20	56.10	55.90	55.00	54.00	53.20	52.30
SnO ₂	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
T _{str} (°C)	630	618	604	602	615	628	607	588
T _{ann} (°C)	684	669	655	653	669	683	659	639
α (10 ⁻⁷ /°C)	85.9	87.9	89	86.7	85.5	85.2	86.2	86.7
ρ (克/立方厘米)	2.502	2.505	2.504	2.513	2.513	2.515	2.496	2.499
T ₂₀₀ (°C)	1622	1622		1646	1645	1659	1613	1604
T _{liq} (°C)	1055	1085		1035	1075	1120	1035	1025
h _{liq} (kP)	448	194		729	339	237	539	427

[0222] 表6

[0223]

实施例	20	21	22	23	24	25	26	27
组成(摩尔%)								
Na ₂ O	14.80	12.20	14.80	14.80	14.80	14.80	14.00	14.00
K ₂ O	0.90	2.90	0	0	0.50	0	0	0
MgO	3.60	1.30	4.50	3.60	3.60	3.60	0	0
CaO	1.90	5.70	1.90	2.80	1.90	1.90	8.00	5.00
SrO	0	0	0	0	0.40	0.90	0	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	10.80	14.20	10.80	10.80	10.80	10.80	10.00	11.00
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	67.90	63.60	67.90	67.90	67.90	67.90	67.90	69.90

[0224]

SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
组成(重量%)								
Na ₂ O	14.20	11.30	14.30	14.30	14.20	14.20	13.50	13.30
K ₂ O	1.32	4.09	0	0	0.73	0	0	0
MgO	2.25	0.78	2.83	2.26	2.25	2.25	0	0
CaO	1.65	4.78	1.67	2.45	1.65	1.65	6.98	4.33
SrO	0	0	0	0	0.64	1.44	0	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	17.10	21.70	17.20	17.20	17.10	17.10	15.90	17.30
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	63.30	57.20	63.70	63.60	63.20	63.20	63.50	64.80
SnO ₂	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	582	604	586	581	579	578	573	583
T _{ann} (°C)	632	658	639	632	629	629	622	636
T _s								
α (10 ⁻⁷ /°C)	84.6	86.6	82.3	83	80.1	83.8	81	78.9
ρ (克/立方厘米)	2.451	2.489	2.45	2.452	2.461	2.469	2.489	2.455
T ₂₀₀ (°C)	1652	1646	1633	1623	1631	1635		1656
T _{liq} (°C)	990	1025	1040	1040	985	1010	1130	1070
h _{liq} (kP)	765	771	360	261	558	552		157

[0225] 表7

[0226]

实施例	28	29	30	31	32	33	34	35
组成(摩尔%)								
Na ₂ O	14.00	14.80	14.00	14.00	11.50	12.50	14.80	14.00
K ₂ O	0	0	0	0	3.9	3.9	0	0
MgO	2.00	2.75	0	2.00	0	0	3.60	0
CaO	2.00	1.45	4.00	2.00	7.60	7.60	1.90	0
SrO	1.00	0.70	0	1.00	0	0	0.90	5.00
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	11.00	12.30	12.00	11.00	16.00	16.00	10.80	11.00
TiO ₂	0	0	0	2.00	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	1.50	0

[0227]

SiO ₂	69.90	67.90	69.90	67.90	60.90	59.90	66.40	69.90
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
组成(重量%)								
Na ₂ O	13.30	14.00	13.30	13.20	10.40	11.30	14.00	12.90
K ₂ O	0	0	0	0	5.39	5.39	0	0
MgO	1.24	1.70	0	1.23	0	0	2.22	0
CaO	1.73	1.25	3.44	1.72	6.26	6.26	1.63	0
SrO	1.59	1.11	0	1.58	0	0	1.42	7.70
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	17.30	19.20	18.70	17.20	24.00	23.90	16.80	16.70
TiO ₂	0	0	0	2.44	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	2.82	0
SiO ₂	64.60	62.50	64.30	62.40	53.70	52.80	60.90	62.40
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22
T _{str} (°C)	585	602	599	595	626	624	614	570
T _{ann} (°C)	639	656	654	641	678	669	662	618
T _s								
α (10 ⁻⁷ /°C)	77.6	79.6	77.8	78.4	88.9	91.4	79	79.1
ρ (克/立方厘米)	2.458	2.455	2.44	2.479	2.51	2.516	2.516	2.536
T ₂₀₀ (°C)	1681	1682	1725				1605	
T _{liq} (°C)	1030	1040	1040	1035	1080	1110	1010	1060
h _{liq} (kP)	536	790	848				910	

[0228] 表8

[0229]

实施例	36	37	38	39	40	41	42	43
组成(摩尔%)								
Na ₂ O	14.00	16.00	14.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	5.00	4.50	4.00	3.50	3.50	3.00	5.90
CaO	0	0	0	4.00	3.50	3.50	3.00	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnO	5.00	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	1.00	0	0	0
Al ₂ O ₃	11.00	9.00	8.20	10.00	9.00	10.00	9.00	8.08
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0

[0230]

ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	69.90	70.00	73.50	69.00	70.00	70.00	72.00	73.00
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
组成(重量%)								
Na ₂ O	13.10	15.61	13.70	12.60	12.64	12.58	12.64	12.81
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	3.18	2.87	2.53	2.22	2.21	1.9	3.81
CaO	0	0	0	3.52	3.09	3.08	2.65	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnO	6.16	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	1.11	0	0	0
Al ₂ O ₃	17.00	14.49	13.24	16.00	14.44	15.97	14.44	13.14
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	63.50	66.43	69.92	65.06	66.22	65.87	68.08	69.95
SnO ₂	0.23	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
T _{str} (°C)	617	570	580	600	572	594	578	592
T _{ann} (°C)	671	621	634	650	620	646	631	650
T _s		854	886	880	851	888	878	915
α (10 ⁻⁷ /°C)		82.9	76.6	74.3	75.8	74.1	73	71.5
ρ (克/立方厘米)	2.497	2.429	2.392	2.457	2.443	2.445	2.432	2.404
T ₂₀₀ (°C)		1641	1731	1641	1637	1664	1678	1687
T _{liq} (°C)	1010	970	985	1105	1050	1090	1050	1030
h _{liq} (kP)		1223	2127	104	177	178	338	668

[0231] 表9

实施例	44	45	46
组成(摩尔%)			
Na ₂ O	15.00	15.34	11.90
K ₂ O	0	0	0
MgO	0	0	5.00
CaO	3.40	0.59	0
SrO	0	0	0
ZnO	0	0	0
B ₂ O ₃	0	5.00	2.00
Al ₂ O ₃	11.50	16.03	9.00

[0232]

[0233]

TiO ₂	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0
SiO ₂	70.00	62.94	72.00
SnO ₂	0.10	0.10	0.10
组成(重量%)			
Na ₂ O	14.23	14.02	11.6
K ₂ O	0	0	0
MgO	0	0	3.18
CaO	2.93	0.49	0
SrO	0	0	0
ZnO	0	0	0
B ₂ O ₃	0	5.15	2.20
Al ₂ O ₃	18.00	24.17	14.48
TiO ₂	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0
SiO ₂	64.57	55.92	68.26
SnO ₂	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	589	609	591
T _{ann} (°C)	638	668	645
T _s	876	954	918
α (10 ⁻⁷ /°C)	80	80.7	68.1
ρ (克/立方厘米)	2.445	2.405	2.395
T ₂₀₀ (°C)			
T _{liq} (°C)	1010	无	1110
h _{liq} (kP)			

[0234] 表10

[0235]

实施例	47	48	49	50	51	52
组成(摩尔%)						
Na ₂ O	14.80	14.85	14.88	14.80	14.80	14.80
MgO	3.60	1.38	0.69	3.85	3.60	3.30
CaO	1.90	3.73	4.86	2.05	1.90	1.75
SrO	0.90	0.35	0.18	1.00	0.90	0.85
Al ₂ O ₃	10.80	13.15	13.58	12.30	12.80	13.30
ZrO ₂	1.00	0	0	0	0	0
SiO ₂	66.90	66.44	65.71	65.90	65.90	65.90
SnO ₂	0.10	0.10	0	0.10	0.10	0.10

[0236]

组成(重量%)						
Na ₂ O	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00	13.90
MgO	2.23	0.85	0.42	2.38	2.22	2.03
CaO	1.63	3.19	4.14	1.76	1.63	1.49
SrO	1.43	0.55	0.28	1.59	1.43	1.34
Al ₂ O ₃	16.90	20.40	21.00	19.20	20.00	20.70
ZrO ₂	1.89	0	0	0	0	0
SiO ₂	61.60	60.80	59.90	60.70	60.50	60.30
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	607	612	616	606	621	623
T _{ann} (°C)	654	663	666	657	670	675
T _s						
α (10 ⁻⁷ /°C)	79.8	80.5	81.3	79.4	78.8	79.6
ρ (克/立方厘米)	2.501	2.474	2.479	2.482	2.476	2.474
T ₂₀₀ (°C)	1628			1641		1668
T _{liq} (°C)	1015	1050	1045	1060	1070	1080
η_{liq} (kp)	817			358		475

[0237] 表11

[0238]

实施例	53	54	55	56	57	58
组成(摩尔%)						
Na ₂ O	13.50	14.90	13.19	14.90	15.58	16.93
K ₂ O	0	0	0.98	0	0	0
MgO	0	0	5.68	0	0	0
CaO	4.50	6.00	1.17	2.00	4.92	1.60
SrO	0	0	0.38	0	0	0
ZnO	0	0	0	4.00	0	0
Al ₂ O ₃	12.00	14.00	9.50	14.00	15.34	18.57
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	70.00	65.00	67.31	65.00	64.09	58.80
SnO ₂	0.10	0	0.10	0.10	0.10	0.01
组成(重量%)						
Na ₂ O	12.77	13.93	12.87	13.73	14.42	15.25
K ₂ O	0	0	1.46	0	0	0
MgO	0	0	3.62	0	0	0
CaO	3.86	5.09	1.04	1.67	4.14	1.31
SrO	0	0	0.62	0	0	0

[0239]

ZnO	0	0	0	4.85	0	0
Al ₂ O ₃	18.72	21.60	15.29	21.28	23.44	27.6
ZrO ₂	0	0		0	0	0
SiO ₂	64.38	59.10	63.87	58.23	57.67	51.5
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	613	619	588	623	636	617
T _{ann} (°C)	666	669	637	675	686	675
T _s	911	899	872	924	919	937
α (10 ⁻⁷ /°C)	75.6	81.6	80.1	79.4	82.4	83.1
ρ (克/立方厘米)	2.449	2.484	2.549	2.519	2.482	2.442
T ₂₀₀ (°C)	1744	1641			1679	1634
T _{liq} (°C)	1040	1050	1000	1035	1040	1050
η_{liq} (kp)	985	521			1927	1279

[0240] 表12

[0241]

实施例	59	60	61	62	63	64
组成(摩尔%)						
Na ₂ O	12.57	12.27	10.77	11.07	10.82	11.58
K ₂ O	2.30	2.24	2.24	3.44	2.79	2.30
MgO	4.81	4.69	4.69	3.39	3.64	6.20
CaO	2.60	2.00	3.00	3.15	3.15	0.60
SrO	0	1.00	1.50	1.56	1.56	0
ZnO	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	8.70	10.44	10.44	12.15	11.30	7.61
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	68.82	67.16	67.16	65.13	66.63	71.51
SnO ₂	0.20	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20
组成(重量%)						
Na ₂ O	12.17	11.65	10.20	10.28	10.14	11.32
K ₂ O	3.39	3.24	3.24	4.87	3.99	3.43
MgO	3.04	2.91	2.90	2.05	2.23	3.96
CaO	2.28	1.72	2.58	2.66	2.68	0.53
SrO	0	1.59	2.38	2.43	2.45	0
ZnO	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	13.88	16.36	16.32	18.62	17.48	12.27
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	64.73	62.01	61.86	58.80	60.74	67.97
SnO ₂	0.47	0.46	0.46	0.23	0.23	0.48

[0242]

$T_{\text{str}} (^{\circ}\text{C})$	560	584	598	592	593	571
$T_{\text{ann}} (^{\circ}\text{C})$	610	634	648	642	644	622
T_s	837.6	866.1	876.6	871.8	876.8	866.8
$\alpha (10^{-7}/^{\circ}\text{C})$	86.5	85.2	81.2	88.3	84.9	82.4
ρ (克/立方厘米)	2.459	2.483	2.498	2.507	2.500	2.428
$T_{200} (^{\circ}\text{C})$	1629	1641	1650	1630	1663	1677
$T_{\text{liq}} (^{\circ}\text{C})$	1005	1040	1090	1040	1070	915
$\eta_{\text{liq}}(\text{kp})$	370	384	143	338	282	4800

[0243] 对本领域的技术人员而言显而易见的是,可以在不偏离本发明的精神或范围的情况下对本发明进行各种修改和变动。因此,本发明应涵盖对本发明的修改和变动,只要这些修改和变动在所附权利要求及其等同方案的范围之内。

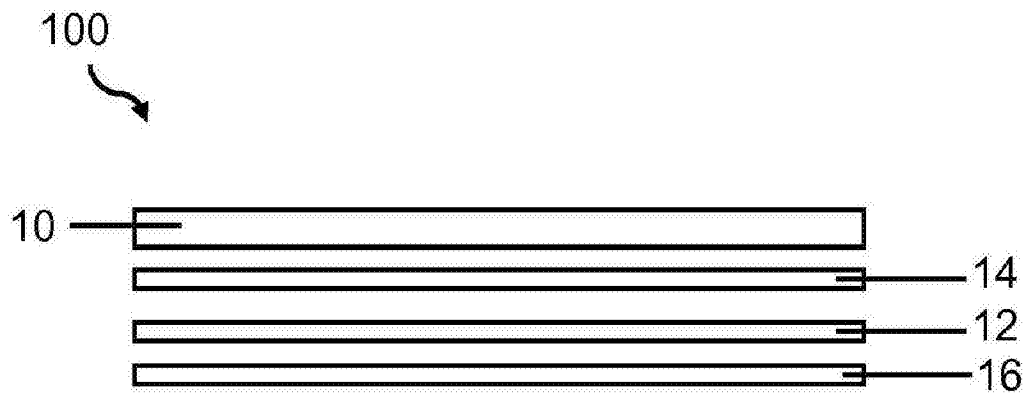


图1