



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101980983 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 200980111940. 5

(22) 申请日 2009. 02. 18

(30) 优先权数据

61/067, 130 2008. 02. 26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 09. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/001063 2009. 02. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/108285 EN 2009. 09. 03

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·J·德内卡 S·戈麦斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞 周承泽

(51) Int. Cl.

C03C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2001-76336 A, 2001. 03. 23, 权利要求 1
说明书第 8-20、34、35、55、88 段。

JP 2001-76336 A, 2001. 03. 23,

JP 10-72238 A, 1998. 03. 17, 说明书第 16
段, 实施例 L8.

审查员 李莲莲

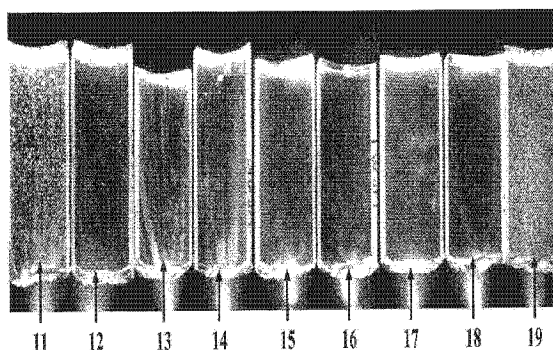
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

用于硅酸盐玻璃的澄清剂

(57) 摘要

一种用来减少硅酸盐玻璃中的气籽浓度的澄清剂。所述澄清剂包含至少一种无机化合物, 例如作为水的来源的水合物或氢氧化物。在一个实施方式中, 所述澄清剂还包含至少一种多价金属氧化物, 和任选的氧化剂。还提供了可熔化成形的可离子交换的硅酸盐玻璃, 所述玻璃的气籽浓度约小于 1 个气籽 / 厘米³。本发明还描述了减小硅酸盐玻璃的气籽浓度的方法, 以及气籽浓度约小于 1 个气籽 / 厘米³的硅酸盐玻璃的制备方法。



1. 一种硅酸盐玻璃,所述硅酸盐玻璃的气籽浓度小于 1 个气籽 / 厘米³,

其中所述硅酸盐玻璃包括 60-70 摩尔 %SiO₂;6-14 摩尔 %Al₂O₃;0-15 摩尔 %B₂O₃;0-20 摩尔 %Na₂O;0-10 摩尔 %K₂O;0-8 摩尔 %MgO;0-10 摩尔 %CaO;0-5 摩尔 %ZrO₂;0-1 摩尔 %SnO₂;0-1 摩尔 %CeO₂; 小于 50ppm 的 As₂O₃; 以及小于 50ppm 的 Sb₂O₃; 其中 12 摩尔 % $\leq$ Li₂O+Na₂O+K₂O $\leq$ 20 摩尔 % 且 0 摩尔 % $\leq$ MgO+CaO $\leq$ 10 摩尔 %;

所述硅酸盐玻璃基本上不含锂;且

所述硅酸盐玻璃由包含至少一种澄清剂的批料或原料形成,所述澄清剂包含至少一种在低于形成熔体的温度时作为水的来源的无机化合物,所述硅酸盐玻璃和所述至少一种澄清剂基本不含锑和砷。

2. 如权利要求 1 所述的硅酸盐玻璃,其特征在于,所述澄清剂包括以下组分中的至少一种:水合物、金属氢氧化物,及其组合。

3. 如权利要求 2 所述的硅酸盐玻璃,其特征在于,所述水合物是以下物质中的一种:黏土、沸石、云母、及其组合。

4. 如权利要求 2 所述的硅酸盐玻璃,其特征在于,所述金属氢氧化物是以下物质中的一种:氢氧化铝,碱金属氢氧化物,碱土金属氢氧化物,氢氧化锆,及其组合。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的硅酸盐玻璃,其特征在于,所述澄清剂还包含作为熔体的氧来源的至少一种多价金属氧化物,以及任选的至少一种氧化剂。

6. 如权利要求 1 所述的硅酸盐玻璃,其特征在于,所述硅酸盐玻璃是可以下拉且可以离子交换的。

7. 如权利要求 1 所述的硅酸盐玻璃,其特征在于,所述硅酸盐玻璃在离子交换的情况下,具有至少 200MPa 的表面压缩应力并且表面压缩层的深度至少为 30 μ m。

8. 如权利要求 1-4 中任一项所述的硅酸盐玻璃,其特征在于,所述硅酸盐玻璃形成用于移动式电子装置的覆盖板。

9. 如权利要求 1-4 中任一项所述的硅酸盐玻璃,其中所述澄清剂包含作为熔体的氧来源的至少一种多价金属氧化物,以及至少一种氧化剂,所述至少一种氧化剂是以下物质中的一种:硝酸铝,碱土金属硝酸盐,硝酸锆,硝酸铵,及其组合。

用于硅酸盐玻璃的澄清剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2008 年 2 月 26 日提交的美国临时专利申请第 61/067, 130 号的优先权。

背景技术

[0003] 本发明涉及硅酸盐玻璃。更具体来说, 本发明涉及用于硅酸盐玻璃的澄清剂。更具体来说, 本发明涉及用于所述玻璃的无毒的澄清剂。

[0004] 在由熔体形成玻璃的过程中, 熔体内的污染物会形成气泡, 在本领域中也称作“气籽”。所述气籽会影响玻璃的性能和质量, 人们努力将气籽从玻璃中除去, 或者“澄清化”。

[0005] 气籽的形成对于硅酸盐玻璃来说是一个问题。具体来说, 铝硅酸盐玻璃和其它的在高温下熔融的硅酸盐玻璃的澄清化要比其它的玻璃困难得多。这些玻璃的高粘度减缓了通过斯托克斯澄清化 (Stokes fining) 除去气泡的速率; 所述斯托克斯澄清化通过浮力的作用使得气泡上升到熔体的表面。

[0006] 人们使用 As_2O_3 , Sb_2O_3 和卤素之类的澄清剂从铝硅酸盐玻璃中除去气泡。这些化学澄清剂包装通过以下方式起作用: 向已有的气泡中释放气体, 使得气泡尺寸增大, 更快地上升到熔体的顶部。不幸的是, 这些组分是有毒的, 操作时有害, 价格昂贵, 并且不利于环保绿色产品和工艺。人们已经将硫酸盐澄清剂用于软玻璃。但是, 这些软玻璃会释放出硫, 实际上加剧了铝硅酸盐玻璃中的气籽形成。

发明内容

[0007] 本发明提供了环保型的澄清剂, 用来减小硅酸盐玻璃中的气籽浓度。所述澄清剂包含至少一种无机化合物, 例如作为水的来源的水合物或氢氧化物。在一个实施方式中, 所述澄清剂还包含至少一种多价金属氧化物, 和任选的氧化剂。还提供了可熔化成形的可离子交换的硅酸盐玻璃, 所述玻璃的气籽浓度约小于 1 个气籽 / 厘米³。本发明还描述了减小硅酸盐玻璃的气籽浓度的方法, 以及气籽浓度约小于 1 个气籽 / 厘米³ 的硅酸盐玻璃的制备方法。

[0008] 因此, 本发明一个方面提供一种硅酸盐玻璃。所述硅酸盐玻璃的气籽浓度约小于 1 个气籽 / 厘米³, 形成所述硅酸盐玻璃的批料或原料包括至少一种澄清剂。所述澄清剂包含至少一种在形成熔体的温度下作为水的来源的无机化合物, 所述硅酸盐玻璃和所述至少一种澄清剂基本不含锑和砷。

[0009] 本发明的另一个方面提供一种用于硅酸盐玻璃的澄清剂。所述澄清剂包括在形成熔体的温度下作为水的来源的无机化合物, 所述水在熔体中形成气泡, 将硅酸盐玻璃中的气籽浓度减小到约小于 1 个气籽 / 厘米³。

[0010] 本发明的第三个方面涉及一种减小硅酸盐玻璃中的气籽浓度的方法。该方法包括以下步骤: 提供批料, 所述批料包含用于硅酸盐玻璃的原料以及至少一种澄清剂, 所述至少一种澄清剂包含在形成熔体的温度下作为水的来源的至少一种无机化合物; 使得所述

批料熔融,形成熔体;使得水蒸发,形成水蒸气,所述水蒸气在熔体中形成大量气泡;使得所述大量气泡与熔体中的气籽结合,从而将熔体中的大量气籽的浓度减小到低于预定的浓度;从熔体中除去至少一部分结合的气泡和气籽。

[0011] 本发明的第四个方面提供了一种制造硅酸盐玻璃的方法,所述硅酸盐玻璃的气籽浓度约小于 1 个气籽 / 厘米³。该方法包括以下步骤:提供批料,所述批料包含用于硅酸盐玻璃的原料以及至少一种澄清剂,所述澄清剂的量足以产生 1 摩尔水蒸气 / 千克玻璃,所述至少一种澄清剂包含在熔体的温度下作为水的来源的至少一种无机化合物;使得所述批料熔融,形成熔体;使得水蒸发,形成水蒸气,所述水蒸气在熔体中形成大量气泡;使得所述大量气泡与熔体中的气籽结合,从而将熔体中的气籽的浓度减小到低于预定的浓度;从熔体中除去至少一部分结合的气泡和气籽;使得熔体凝固,形成硅酸盐玻璃,所述硅酸盐玻璃的气籽浓度约小于 1 个气籽 / 厘米³。

[0012] 由以下详细描述、附图和所附权利要求书能更清楚地了解本发明的这些方面以及其他方面,优点和显著特征。

[0013] 附图简要说明

[0014] 图 1 是由包含澄清剂的熔体制得的玻璃的抛光横截面的照片;

[0015] 图 2 是由熔体制得的玻璃的抛光横截面的照片,显示了不同的澄清剂对熔体中气籽浓度的影响;

[0016] 图 3 是由熔体制得的玻璃的抛光横截面的照片,比较了氢氧化物澄清剂减少气籽形成的功效。

具体实施方式

[0017] 在以下描述中,类似的附图标记表示所有附图中类似或相应的部分。还应理解,除非另外指出,否则,术语如“顶部”,“底部”,“向外”,“向内”等是方便用语,不构成对术语的限制。此外,应理解,将一个基团描述为包含一组元素中的至少一个及其组合时,该基团可包含任意数量的所列元素,或者由任意数量的所列元素组成,或者主要由任意数量的所列元素组成,所述任意数量是指单独的或相互组合的。类似地,应理解,将一个基团描述为包含一组元素中的至少一个或其组合时,该基团可包含任意数量的所列元素,所述任意数量是指单独的或相互组合的。除非另外指出,否则,列举的数值的范围包括该范围的上下限。

[0018] 参见所有附图,并具体参见图 1,应理解为描述本发明的具体实施方式进行的说明,这些说明不构成对本发明的限制。

[0019] 具有较高粘度(即在大约 1500-1675°C 的温度范围内的粘度为 200 泊)的玻璃可能需要进行熔融,以制得具有低夹杂物含量的玻璃。气态夹杂物,浮泡或气泡,在本文中也称作“气籽”,会对玻璃的光学质量和性质造成负面影响。例如,气籽的存在会影响折射率、密度以及玻璃的透光率。为了帮助消除或减小这些气态夹杂物的浓度,在一些情况下,加入化学澄清剂是有效的。这些澄清剂会用气体填充早期阶段的气泡,从而增大气泡上升穿过熔体的速度。常规的澄清剂包括但不限于:砷的氧化物、锑的氧化物、锡的氧化物和铋的氧化物;金属卤化物(氟化物,氯化物和溴化物);金属硫酸盐;等等。氧化砷是特别有效的澄清剂,因为它们会在熔融阶段中非常晚地释放氧气。但是,人们通常将砷和锑看作是有害的材料。因此,在特别的实施方式中,可以优选完全避免使用砷或锑,作为替代,使用无毒

的组分,以产生澄清化效果。

[0020] 本发明通过以下方式减少了硅酸盐玻璃中的气籽的数量:提供澄清剂,所述澄清剂包含至少一种在熔体温度下作为水的来源的无机化合物,所述熔体由用来形成所述硅酸盐玻璃的原料混合物(在本文中称作“批料”或“批料材料”)形成。所述无机化合物可以在低于熔体温度的温度下熔融或分解,从而产生水。所述水最初以蒸气的形式溶解在熔体中。随着熔体的温度升高,水蒸气离开溶液,在熔体中形成气泡。例如,用作澄清剂的氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在低于开始出现熔体的温度下发生分解,形成勃姆石 ($\text{AlO} \cdot (\text{OH})$) 和水。勃姆石会在更高的温度下分解,形成氧化铝 (Al_2O_3) 和水,该两步分解制得的水最终会在熔体中形成气泡。该澄清剂还基本上不含砷和锑。

[0021] 在一个实施方式中,所述水的来源包括以下组分的至少一种:水合物、金属氢氧化物,及其组合。水合物是包含水分子的固体无机化合物,所述水分子与金属或硅中心相结合,或者与金属络合物结晶。称所述水合物包含“结晶水”或“水合水”。除了硼酸以外,所述水合物可以包含硅酸盐玻璃的任意组分(例如氧化铝,碱金属和碱土金属,锆)形成的氧化物或盐的水合物。金属氢氧化物是包含金属和双原子氢氧根 OH^- 阴离子的化合物。

[0022] 无机或金属水合物和氢氧化物的非限制性例子包括但不限于:层状硅酸盐,例如黏土和云母;沸石;其它的水合硅酸盐;等等及其组合。可以用作澄清剂中的水的来源的黏土包括:铝硅酸盐氢氧化物,例如高岭石和叶蜡石;滑石(镁硅酸盐氢氧化物);蒙脱土-锰皂石(例如膨润土);以及它们的组合,例如斜绿泥石 ($(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)。沸石是水合的铝硅酸盐,其具有对称堆叠的氧化铝和氧化硅四面体,形成带有负电荷的开放、稳定的三维蜂窝状结构。可以用作澄清剂中的水的来源的沸石包括,但不限于:矿物沸石,例如方沸石,菱沸石,片沸石,钠沸石,钙十字沸石,辉沸石和丝光沸石。钠沸石 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的化学式是此类矿物沸石的典型。合成沸石,例如沸石 A, ZSM-5 等,也可以用于澄清剂。

[0023] 在一个实施方式中,所述澄清剂包括至少一种金属氢氧化物。所述氢氧化物可以包括由硅酸盐玻璃的任意组分形成的氢氧化物,例如氧化铝 ($\text{Al}(\text{OH})_3$), 碱金属(如 NaOH , KOH , LiOH) 和碱土金属 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$), 锆 ($\text{Zr}(\text{OH})_4$)。另外,所述澄清剂可以包括矿物羟锡矿 ($\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$), 以及锌的氢氧化物 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) 和镓的氢氧化物 ($\text{Ga}(\text{OH})_3$)。所述金属氢氧化物是以下物质中的一种:氢氧化铝,碱金属氢氧化物,碱土金属氢氧化物,氢氧化锆,及其组合。

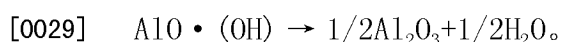
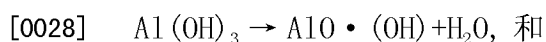
[0024] 在另一个实施方式中,所述澄清剂还包括至少一种作为熔体的氧来源的多价金属氧化物以及任选的氧化剂。这些多价金属氧化物在这些玻璃熔体中还原,释放氧气,也会形成气泡。这些氧化物的非限制性例子包括但不限于氧化锡(IV) (SnO_2), 铈土或氧化铈 (CeO_2), 等。在一个实施方式中,所述澄清剂包含最高 0.5 摩尔 % 的 SnO_2 , 最高 0.5 摩尔 % 的 CeO_2 , 以及任选的 0-4 摩尔 % 的氧化剂。

[0025] 氧化剂,例如但不限于硝酸铝、碱金属硝酸盐、碱土金属硝酸盐、硝酸锆、硝酸铵等会将熔体中的多价金属氧化物重新氧化,从而提高澄清剂的功效。多价金属氧化物(例如氧化锡(IV)和氧化铈)还原产生的氧气没有被不定分散的污染物和有机化合物消耗掉,而是被氧化剂吸收,重新用于澄清化工艺。

[0026] 本文所述的澄清剂与用来配制硅酸盐玻璃的剩余的原料一起“配入批料”。作为水

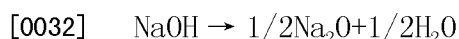
的来源加入的无机化合物,例如水合物和氢氧化物,在释放水的时候,形成氧化物,所述氧化物形成玻璃组合物的一部分。

[0027] 所述水的来源分解而释放水,所述水首先溶解在初始的熔体中,然后离开溶液,蒸发进入熔体,形成气泡,所述气泡与熔体中已有的气泡结合。所述结合增大了熔体内的杂质产生的已有的气泡的尺寸,使其更快地上升到熔体的顶部并逃逸。例如,根据以下反应,每 1 摩尔的氢氧化铝在熔体中首先分解形成勃姆石,然后勃姆石分解形成氧化铝,最终释放 1.5 摩尔水



[0030] 以作为氢氧化铝的形式初始加入玻璃(配入批料的)的氧化铝的量表示,每 1 摩尔配入批料的 Al_2O_3 为熔体提供 3 摩尔的水蒸气。假定在标准温度和压力(1 千帕(1 巴)压力, 273K, 即 STP) 下, 1 摩尔任意的任意气体占据 22.4 升的体积, 则每 1 摩尔以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式(分子量 156 克)配入批料的 Al_2O_3 会释放出 67 升气体。当气体在熔体温度下释放的时候,每 1 摩尔以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式配入批料的氧化铝释放的气体的实际体积远远大于 67 升。例如,在 1000°C (1273K), 每 1 摩尔以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式配入批料的氧化铝会释放出体积约为 312 升的气态的水。

[0031] 类似地, 根据以下反应, 1 摩尔氢氧化钠会分解形成氧化钠和水蒸气:



[0033] 以氢氧化钠的形式配入批料的 Na_2O 为熔体提供 1 摩尔的水蒸气。在 STP 条件下, 1 摩尔气体的体积为 22.3 升。如前文所述,当气态的水在熔体温度下释放的时候,每 1 摩尔以 NaOH 形式配入批料的氧化钠释放的气体的实际体积远远大于 22.3 升。

[0034] 在一个实施方式中,每千克玻璃需要至少 1 摩尔的水以有效地对玻璃进行“澄清化”,即减少玻璃中的气籽或气泡的数量。在另一个实施方式中,使用 5-50 摩尔 H_2O / 千克玻璃,以便对玻璃进行澄清化。对玻璃进行澄清化所需的水的量部分取决于玻璃的密度,以及其它的因素,例如粘度、熔体温度、以及玻璃的组成。根据具体的玻璃的参数,在一些情况下有可能使用少于 1 摩尔 H_2O / 千克玻璃以有效地对玻璃进行澄清化。

[0035] 本发明所述的澄清剂能够提供至少 0.25 摩尔气体/摩尔加入熔体的澄清剂,在一个实施方式中,为 0.5 摩尔气体(水蒸气、氧气等)/摩尔加入熔体的澄清剂。所述澄清剂能够使得硅酸盐玻璃具有以下的气籽浓度:约小于 1 个气籽/厘米³ 硅酸盐玻璃,或者约小于 5 个气籽/磅(454 克)硅酸盐玻璃。在一个实施方式中,本发明所述的澄清剂能够制得基本不含气籽的硅酸盐玻璃。

[0036] 本发明所述的澄清剂还可以作为“短效”助熔剂,其减小熔体的粘度,使得气泡更快地上升到熔体的顶部。

[0037] 还提供了气籽浓度约小于 1 个气籽/厘米³ 硅酸盐玻璃、或者约小于 5 个气籽/磅(454 克)硅酸盐玻璃的硅酸盐玻璃。在一个实施方式中,所述硅酸盐玻璃基本不含气籽。将上述澄清剂中的至少一种加入包含用于硅酸盐玻璃的原料的批料中。用来制备本文所述的硅酸盐玻璃的原料是本领域已知的。在将所述至少一种澄清剂加入批料之后,使得批料熔融。所述澄清剂包含至少一种在熔体的温度下作为水的来源的无机化合物。所述硅酸盐玻璃可以是以下玻璃中的一种:硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、及其组合,例如铝硼硅酸盐

玻璃。

[0038] 在一个实施方式中,所述硅酸盐玻璃包含:60-70 摩尔 % SiO_2 ;6-14 摩尔 % Al_2O_3 ;0-15 摩尔 % B_2O_3 ;0-15 摩尔 % Li_2O ;0-20 摩尔 % Na_2O ;0-10 摩尔 % K_2O ;0-8 摩尔 % MgO ;0-10 摩尔 % CaO ;0-5 摩尔 % ZrO_2 ;0-1 摩尔 % SnO_2 ;0-1 摩尔 % CeO_2 ; 小于 50ppm 的 As_2O_3 ; 以及小于 50ppm 的 Sb_2O_3 ; 其中 $12 \text{ 摩尔 \%} \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 摩尔 \%}$ 且 $0 \text{ 摩尔 \%} \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 摩尔 \%}$ 。在另一个实施方式中,所述硅酸盐玻璃包含:63.5-66.5 摩尔 % SiO_2 ;8-12 摩尔 % Al_2O_3 ;0-3 摩尔 % B_2O_3 ;0-5 摩尔 % Li_2O ;8-18 摩尔 % Na_2O ;0-5 摩尔 % K_2O ;1-7 摩尔 % MgO ;0-2.5 摩尔 % CaO ;0-3 摩尔 % ZrO_2 ;0.05-0.25 摩尔 % SnO_2 ;0.05-0.5 摩尔 % CeO_2 ; 小于 50ppm 的 As_2O_3 ; 以及小于 50ppm 的 Sb_2O_3 ; 其中 $14 \text{ 摩尔 \%} \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 18 \text{ 摩尔 \%}$, 且 $2 \text{ 摩尔 \%} \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 7 \text{ 摩尔 \%}$ 。

[0039] 硅酸盐玻璃中最多的单独组分是 SiO_2 , 其构成玻璃的基质,在本发明的玻璃中, SiO_2 的浓度约为 60 摩尔 % 至最高达约 70 摩尔 %, 包括 70 摩尔 %。 SiO_2 作为粘度提高剂, 辅助其成形性质, 使得玻璃具有化学耐久性。当浓度高于上述范围的时候, SiO_2 会使得熔融温度升高, 这是不能允许的。当 SiO_2 浓度低于 60-70 摩尔 % 的时候, 玻璃的耐久性会下降。另外, 较低的 SiO_2 浓度会使得包含高的碱金属或碱土金属氧化物浓度的玻璃的液相线温度显著上升。

[0040] 硅酸盐玻璃中较大的碱金属氧化物含量会促进熔化, 使得玻璃软化, 使得可以进行离子交换, 降低耐熔化性, 破坏玻璃的网络, 会增加热膨胀, 降低耐久性。碱金属氧化物的混合物有助于抑制液相线温度, 同时可以促进离子交换。尽管 Li_2O 能够提供快速的离子交换、低密度和高模量, 但是也是相当昂贵的。对于离子交换来说, Na_2O 是非常需要的, K^+ 离子可以提供化学强化, 使得玻璃稳定不易失透。实际上, 相对于 Na_2O , 少量的 K_2O 有助于加快 K^+ 交换 Na^+ 的离子交换速率, 降低液相线温度, 但是也会增大玻璃的热膨胀性。

[0041] 氧化铝 (Al_2O_3) 和氧化锆 (ZrO_2) 对碱金属氧化物具有负面影响, 其中氧化锆的影响程度较小。另外, Al_2O_3 会捕获非桥联氧 (NBO) 形成 AlO_4 四面体, 同时使得玻璃在热学上更硬。氧化铝和氧化锆还会提供较低的膨胀和较大的耐久性, 但是当其浓度较高的时候, 会使得玻璃更难熔化。在大部分可离子交换的玻璃中, $\text{R}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$ (其中 R_2O 表示至少一种碱金属氧化物, 例如 Li_2O , Na_2O , K_2O), 这是因为其中满足 $\text{R}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3$ 的玻璃极难熔融, 除非存在 B_2O_3 。

[0042] 碱土金属氧化物有助于使得玻璃形成更为陡峭的粘度曲线。用碱土金属氧化物代替碱金属氧化物通常会升高玻璃的退火点和应变点, 同时降低制造高质量玻璃所需的熔融温度。 MgO 和 CaO 比 SrO 和 BaO 廉价, 不会像更重的氧化物那样多地增大密度。人们还认为 BaO 是有害的或者有毒的材料, 因此不希望存在 BaO 。因此, 在一个实施方式中, 所述玻璃基本不含钡。大量的 MgO 容易增大液相线温度, 这是因为氧化物容易在钠铝硅酸盐玻璃中、在低 MgO 浓度下形成镁橄榄石 (Mg_2SiO_4)。

[0043] B_2O_3 可以作为助熔剂, 使得玻璃软化, 使得它们易于熔化。 B_2O_3 也有助于俘获非桥联氧原子 (NBO), 通过形成 BO_4 四面体将 NBO 转化为桥联氧原子, 由此尽可能减少了弱的 NBO 的数量, 从而增大了玻璃的韧度。 B_2O_3 还降低了玻璃的硬度, 降低的硬度与较高的韧度相结合, 减小了脆度, 由此制得机械耐久性的玻璃。

[0044] 砷和锑普遍被看作有害的或有毒的材料, 因此不希望包含这些材料。因此, 在另一

个实施方式中,所述硅酸盐玻璃基本不含砷、铋和钡中的至少一种。

[0045] 在一个实施方式中,所述硅酸盐玻璃的液相线粘度至少为 100 千泊。在另一个实施方式中,液相线粘度至少为 160 千泊,在第三个实施方式中,液相线粘度至少为 220 千泊。在本文中,术语“液相线粘度”表示在液相线温度下熔融玻璃的粘度,而液相线温度表示,当温度从室温升高的时候,最后一点晶体熔化时的温度。这些性质使得这些硅酸盐玻璃可以进行下拉操作;也即是说,能够采用下拉法将玻璃成形制成片材,所述下拉法包括例如但不限于熔融拉制法和狭缝拉制法,这些方法是本领域普通技术人员已知的。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。

[0046] 所述熔融拉制法使用拉制容器,该拉制容器包括沟槽,用来接受熔融的玻璃原料。这些沟槽具有堰,这些堰沿着沟槽的长度,在沟槽的两侧在顶部开放。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。两个流动玻璃的表面在此边缘处结合并熔合起来,形成单独的流动片材。所述熔融拉制法的优点在于,由于从沟槽溢流的两个玻璃膜会熔合在一起,因此制得的玻璃片的任一外表面都没有与设备的任意部件相接触。因此,玻璃片的表面性质不会受到这些接触的影响。

[0047] 狭缝拉制法与熔融拉制法不同。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,以连续的片材的形式通过该狭缝/喷嘴下拉,并进入退火区。相较于熔融拉制法,所述狭缝拉制法提供了更薄的片材,这是因为通过狭缝仅仅控制了单个片材,而不是像熔融下拉法那样形成了熔合在一起的两个片材。

[0048] 下拉法制得的表面相对来说未受破坏。因为玻璃表面的强度受到表面瑕疵的量和尺寸的控制,因此接触程度最小的原始表面具有较高的初始强度。当随后对所述高强度玻璃进行化学强化的时候,制得的玻璃的强度高于已经进行过磨光和抛光的玻璃。通过离子交换进行化学强化或者回火处理,也会增强玻璃对加工时形成缺陷的抵抗能力。可以将下拉法制造的玻璃拉至厚度约小于 2 毫米。另外,因为下拉法玻璃具有非常平坦光滑的表面,可以不经高成本的研磨和抛光就用于最终应用。

[0049] 在一个实施方式中,本发明所述的硅酸盐玻璃是基本不含锂的。如本文所用,“基本不含锂”表示在形成碱金属铝硅酸盐玻璃的任何加工步骤中,不在玻璃或玻璃原料中有目的地加入锂。应当理解,基本不含锂的硅酸盐玻璃或硅酸盐玻璃制品可以由于污染而无意地包含少量的锂。由于不存在锂,减少了离子交换浴的中毒,由此减少了补充盐供应以使玻璃化学强化的需要。另外,由于不存在锂,玻璃能够与连续单元(CU)熔融技术(例如上文所述的下拉法)以及其中所用的材料相容,所述材料包括熔融的氧化锆和氧化铝耐火材料,以及氧化锆和氧化铝溢流槽。

[0050] 在一个实施方式中,所述硅酸盐玻璃包含至少一种碱金属氧化物,而且是可以进行离子交换的。在本文中,术语“可离子交换的”表示能够通过本领域普通技术人员已知的离子交换法使得玻璃强化。该离子交换法包括但不限于用包含离子的加热溶液处理所述加热的碱金属铝硅酸盐玻璃,所述加热的溶液中包含的离子的离子半径大于玻璃表面中存在的离子的离子半径,从而用较大的离子代替较小的离子。例如,钾离子可以代替玻璃中的钠离子。或者,具有较大原子半径其它的碱金属离子,例如铷或铯可以代替玻璃中的较小的碱

金属离子。或者,可以用 Ag^+ 离子代替较小的碱金属离子。类似地,其它的碱金属盐,例如但不限于硫酸盐、卤化物等,可以用于所述离子交换过程。在一个实施方式中,通过将下拉法制得的玻璃放置在包含 KNO_3 的熔融盐浴中一段预定的时间,以进行离子交换,从而对其进行化学强化。在一个实施方式中,所述熔融盐浴的温度约为 430°C ,预定的时间约为 8 小时。

[0051] 表面压缩应力表示通过用具有较大离子半径的另一种碱金属离子代替玻璃表面层中包含的碱金属离子以进行化学强化的过程中,由于取代引起的应力。在一个实施方式中,如本文所述,钾离子代替了玻璃表面层内的钠离子。所述玻璃的表面压缩应力至少约为 200MPa 。在一个实施方式中,所述表面压缩应力至少约为 600MPa 。所述碱金属铝硅酸盐玻璃的压缩应力层深度至少约为 $30\mu\text{m}$, 在另一个实施方式中,所述压缩应力层的深度至少约为 $40\mu\text{m}$ 。

[0052] 在温度低于玻璃网络可以弛豫的温度的条件下用较大的离子代替较小的离子,会在玻璃表面上造成离子分布,形成应力曲线。进入的离子的较大的体积在表面上产生压缩应力 (CS),在玻璃中心产生张力 (中心张力,即 CT)。压缩应力与中心张力的关系如下式所示:

$$[0053] \quad \text{CS} = \text{CT} \times (t - 2\text{DOL}) / \text{DOL};$$

[0054] 其中 t 是玻璃的厚度, DOL 是交换深度,也称为层深度。

[0055] 所述硅酸盐玻璃同时具有抗碎屑能力和抗刮性,使其非常适合用于移动式电子装置的覆盖板、触摸屏、表玻璃、太阳能聚能器、窗口、屏幕、容器,以及需要具有良好抗刮性的坚固而强韧的玻璃的其它用途。

[0056] 本发明还提供了一种减小硅酸盐玻璃中的气籽的浓度的方法。首先提供了批料,所述批料包含本文所述用于硅酸盐玻璃的原料以及至少一种澄清剂。所述原料包括但不限于砂子,氧化铝,霞石-正长岩(一种矿物,包含 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 硼酸, 苏打灰, 碳酸钾, 氧化镁, 石灰石等。然后使得所述包含至少一种澄清剂的批料熔融形成硅酸盐玻璃熔体。所述澄清剂包含至少一种在熔体的温度下作为水的来源的无机化合物。在一个实施方式中,所述澄清剂包括以下组分中的至少一种:金属水合物、金属氢氧化物,及其组合。在另一个实施方式中,所述澄清剂还包括至少一种作为熔体的氧来源的多价金属氧化物以及任选的至少一种氧化剂,所有这些组分均已在本文中加以描述。

[0057] 如前文所述,在熔体温度下作为水的来源的无机化合物可以在熔体温度以下分解,产生水蒸气,所述水蒸气初始时溶解在所述固体或熔体中。随着温度升高,所述水蒸气离开溶液,最终在熔体中形成大量气泡。所述蒸发的水的气泡(或气籽)与熔体中杂质形成的其它的气泡或气籽结合形成更大的气泡,从而减少熔体中气籽的浓度。通常通过使得至少一部分结合的气泡上升到熔体的表面,从而将所述至少一部分结合的气泡从熔体除去,所述气泡中的气体逃逸到熔体上方的气氛中,制得的硅酸盐玻璃中的气籽浓度减小到低于预定的水平。在一个实施方式中,通过将熔体的温度保持在等于或高于预定的温度,使得气泡上升,使得气体逸出。例如,首先将一些铝硅酸盐玻璃在大约 1525°C 熔融,然后加热至大约 1600°C ,以使得气体从熔体逸出。

[0058] 本发明还提供了制造上述硅酸盐玻璃的方法。首先提供批料,所述批料包含本文所述用于硅酸盐玻璃的原料以及至少一种澄清剂。所述原料包括但不限于砂子,氧化铝,

霞石 - 正长岩 (一种矿物, 包含 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 硼酸, 苏打灰, 碳酸钾, 氧化镁, 石灰石等。然后将包含所述至少一种澄清剂的批料加热至一定的温度, 在此温度下, 熔体开始形成。所述澄清剂包含至少一种在熔体的温度下作为水的来源的无机化合物。在一个实施方式中, 所述澄清剂包括以下组分中的至少一种: 金属水合物、金属氢氧化物。在另一个实施方式中, 所述澄清剂还包括至少一种作为熔体的氧来源的多价金属氧化物以及任选的至少一种氧化剂, 所有这些组分均已在前文中加以描述。

[0059] 如前文所述, 在熔体温度下作为水的来源的无机化合物可以在熔体温度以下分解, 产生水蒸气, 所述水蒸气初始时溶解在所述固体或熔体中。随着温度升高, 所述水蒸气离开溶液, 最终在熔体中形成大量气泡。所述蒸发的气泡 (或气籽) 与熔体中杂质形成的其它的气泡结合形成更大的气泡, 从而减少熔体中气泡的浓度。通常通过使得至少一部分结合的气泡上升到熔体的表面, 从而将所述至少一部分结合的气泡从熔体除去, 所述气泡中的气体逃逸到熔体上方的气氛中, 制得的硅酸盐玻璃中的气籽浓度减小到低于预定的水平。在一个实施方式中, 通过将熔体的温度保持在高于预定的温度, 使得气泡上升, 使得气体逸出。然后使得气籽浓度约小于 1 个气籽 / 厘米³ 的硅酸盐玻璃凝固。

[0060] 实施例

[0061] 下面的实施例说明了本发明的特征和优点, 这些实施例不以任何方式构成对本发明的限制。

[0062] 实施例 1

[0063] 实施例 1 用来举例说明本发明的澄清剂的功效。制备了九种铝硅酸盐坩锅熔体样品。表 1a 列出了用于各种样品的批料。向样品 11-18 加入了本发明澄清剂的不同组合。样品 19 不含上文所述的任何澄清剂, 作为对照样。在样品 12, 13, 14 和 18 中, 在批料中用澄清剂氢氧化铝 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 代替 (Al_2O_3)。在样品 15 和 16 中用氢氧化钠 (NaOH) 代替苏打灰。在样品 11-18 中加入氧化铈和氧化锡 (IV), 在样品 17 和 18 中加入氧化剂硝酸钠 (NaNO_3)。

[0064] 配制的样品在 1525°C 熔融 1 小时, 然后在 1600°C 加热 1 小时, 以促进从熔体除去气泡。制得的玻璃的组成分别列于表 1b 和 1c, 用重量百分数和摩尔百分数表示。表 1b 和表 1c 还包括玻璃样品中气籽或气泡的平均浓度, 单位为气籽数 / 厘米³。

[0065] 如本文之前所述, 在水释放出来的时候, 作为水的来源加入的无机化合物澄清剂, 例如水合物和氢氧化物, 形成氧化物, 作为玻璃组成的一部分。在表 1c, 2c 和 3c 中显示了这一点。

[0066] 图 1 中显示了实施例 1 的熔体制得的玻璃的抛光横截面。不含澄清剂的样品 19 的平均气籽浓度为 930 个气籽 / 厘米³。单独加入 0.1 摩尔 % SnO_2 和 0.1 摩尔 % CeO_2 (样品 11) 显著地将玻璃中的气籽或气泡浓度减小到 79.1 个气籽 / 厘米³。将氧化剂 (NaNO_3) 与单独的 SnO_2 和 CeO_2 一起使用 (样品 17) 还可以进一步地将气泡或气籽的浓度减小到 0.061 个气籽 / 厘米³。

[0067] 通过加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (样品 12, 13, 14, 18) 或 NaOH (样品 15 和 16), 以氢氧化物的形式加入了水。任意的这些澄清剂将气籽的浓度减小到低于使用氧化锡 (IV) 和单独的氧化铈的组合的情况 (样品 11), 通过加入更高含量的这些氢氧化物可以在所用的熔融条件下实际上消除气籽或气泡。通过加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 将气籽浓度减小到 0.610 个气籽 / 厘米³ (样品 14, 其中向批料中加入 359 克的霞石 - 正长岩) 至 0.183 个气籽 / 厘米³ (样品 18, 其中向

批料中加入 247 克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。通过加入 NaOH 将气籽浓度减小到 0.580 个气籽 / 厘米³ (样品 15, 向批料中加入 87 克 NaOH) 至 0.677 个气籽 / 厘米³ (样品 16, 向批料中加入 173 克 NaOH)。通过将氧化剂 NaNO_3 与 SnO_2 , CeO_2 和水合物一起使用 (样品 18), 将玻璃中的气泡 / 气籽浓度减小到 0.183 个气籽 / 厘米³。

[0068] 实施例 2

[0069] 实施例 2 显示了有效地减小硅酸盐玻璃中的气泡 / 气籽浓度所需的一种或多种澄清剂的量。制备了九种铝硅酸盐坩锅熔体样品。表 2a 列出了用于各种样品的批料。在样品 21-29 中加入氧化铈和氧化锡 (IV), 这是样品 29 中仅含的澄清剂。在样品 21 和 22 中用澄清剂氢氧化铝 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 代替批料中的氧化铝 (Al_2O_3), 在样品 23 和 24 中用氢氧化钠 (NaOH) 代替苏打灰。样品 21 和 23 各自包含一定量的氢氧化物澄清剂 (样品 21 包含 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 样品 23 包含 NaOH) 以产生 3 摩尔 H_2O , 样品 22 和 24 各自包含一定量的氢氧化物澄清剂 (样品 21 包含 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 样品 23 包含 NaOH) 以产生 6 摩尔 H_2O 。向样品 27 和 28 加入硝酸钠作为氧化剂。

[0070] 向样品 25 和 26 中加入各种量的妥尔油, 这是一种有机脂肪酸。妥尔油在熔融温度下燃烧, 消耗 O_2 生成燃烧产物 CO , CO_2 和水。

[0071] 配制的样品在 1525°C 熔融 1 小时, 然后在 1600°C 加热 1 小时, 以促进从熔体除去气泡。制得的玻璃的组成分别列于表 2b 和 2c, 用重量百分数和摩尔百分数表示。

[0072] 图 2 中显示了实施例 2 的熔体制得的玻璃的抛光横截面。氢氧化铝和氢氧化钠澄清剂都能有效地对玻璃进行澄清化。对于特定量的澄清剂产生的水 (即将样品 21 与样品 23 比较, 将样品 22 与样品 24 比较), 就减少玻璃中的气泡 / 气籽数量来说, NaOH 的效果似乎优于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

[0073] 基于这些试验, 妥尔油无法用作澄清剂。相反地, 如样品 25 和图 2 的 25 所示, 在熔体中加入妥尔油会增加玻璃中气泡 / 气籽的形成。

[0074] 实施例 3

[0075] 实施例 3 比较了氢氧化物澄清剂与氢气渗透的效果。表 3a 列出了用于各种样品的批料。

[0076] 样品 31 和 32 是相同的样品, 各自包含氢氧化铝, 氧化锡 (IV) 和氧化铈。将样品 31 和 32 置于铂坩锅中。样品 32 在坩锅的两侧上与玻璃熔合, 有效地阻止了向样品中的氢气渗透。用第二耐火坩锅衬垫进一步容纳样品 32。

[0077] 样品 33 和 34 是相同的样品, 包含氧化锡 (IV), 氧化铈, 以及 52.78 克硝酸钠氧化剂。样品 33 在坩锅的两侧上与玻璃熔合, 有效地阻止了向样品中的氢气渗透。样品 35, 36 和 37 包含 SnO_2 , CeO_2 , 并且分别包含 26.39 克、105.55 克和 52.78 克 NaNO_3 。样品 38 包含 SnO_2 和 NaNO_3 , 但是不含氧化铈, 样品 9 包含氧化铈和 NaNO_3 , 但是不含氧化锡 (IV)。

[0078] 配制的样品在 1525°C 熔融 1 小时, 然后在 1600°C 加热 1 小时, 以促进从熔体除去气泡。制得的玻璃的组成分别列于表 3b 和 3c, 用重量百分数和摩尔百分数表示。

[0079] 图 3 中显示了实施例 3 的熔体制得的玻璃的抛光横截面。通过将样品 31 和 32 进行比较, 未发现气泡 / 气籽的数量有明显的差异, 说明熔体中澄清化 / 气泡减少不是基于氢气渗透机理。

[0080] 样品 33 和 34 不含混合澄清剂。在此情况中, 阻止了 H_2 渗透的玻璃 (样品 33) 包

含较少的气泡,又一次显示了本发明的澄清剂包装的有效机理不是 H_2 渗透。

[0081] 样品 35-37 证明了改变氧化剂的用量对熔体中气泡 / 气籽的数量几乎没有影响。相较于不含本文所述的澄清剂的玻璃 (例如见图 1 的样品 39), 这些样品都表现出低的气泡 / 气籽浓度。类似地, 包含氧化剂以及单独氧化锡 (IV) (样品 38) 或单独氧化铈 (样品 39) 的熔体都获得了低的气泡 / 气籽浓度, 表明通过包含这些澄清剂中的一种以及氧化剂仍然能够有效地除去气泡 / 气籽。

[0082] 虽然为说明的目的提出了典型的实施方式, 但是前面的描述不应被认为是对本发明范围的限制。因此, 在不偏离本发明的精神和范围的条件, 本领域的普通技术人员可以进行各种修改、改变和选择。

[0083] 表 1a 实施例 1 中描述的坩锅熔体的批料的组成, 单位为克。

[0084]

批料	11	12	13	14	15	16	17	18	19
砂子	616.56	616.57	616.59	396.99	616.57	616.58	616.56	616.59	619.67
氧化铝	161.71	182.33	0	0	161.71	161.71	161.71	0	162.51
氢氧化铝	0.00	121.40	247.30	120.15	0.00	0.00	0.00	247.30	0.00
霞石-正长岩	0.00	0.00	0.00	359.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
硼酸	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06
苏打灰	227.86	227.84	227.81	165.45	112.69	0	194.96	194.90	228.89
氢氧化钠	0.00	0.00	0.00	0.00	87.27	172.67	0.00	0.00	0.00
硝酸钠	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	52.78	52.78	0.00
碳酸钾	52.69	52.69	52.69	27.29	52.69	52.69	52.66	52.66	52.98
氧化镁	37.86	37.86	37.86	37.92	37.87	37.87	37.86	37.86	38.07
石灰石	8.23	8.23	8.23	6.30	8.50	8.77	8.31	8.31	8.23
氧化锡(IV)	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	0.00
氧化铈(IV)	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	0.00

[0085] 表 1b 实施例 1 所述的由坩锅熔体制备的玻璃的组成, 单位为重要百分数。

[0086]

组成 (重量%)	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂	61.37	61.37	61.38	61.38	61.37	61.37	61.37	61.37	61.69
Al ₂ O ₃	16.23	16.24	16.24	16.24	16.23	16.23	16.23	16.23	16.32
B ₂ O ₃	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
Na ₂ O	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.39
K ₂ O	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.59
MgO	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.68
CaO	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.00
CeO ₂	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.00
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
平均 气籽数/厘米 ³	79.11	10.48	20.38	40.61	0.58	0.67	70.06	10.18	3929.7

[0087] 表 1c. 实施例 1 所述的由坩锅熔体制备的玻璃的组成, 单位为摩尔百分数。

[0088]

组成 (摩尔%)	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89
Al ₂ O ₃ (氧化铝)	10.27	5.27	0	0	10.27	10.27	10.27	0	10.27
Al ₂ O ₃ (Al(OH) ₃)	0	5	10.27	5	0	0	0	10.27	0
Al ₂ O ₃ (霞石)	0	0	0	5.27	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
Na ₂ O (苏打灰)	13.91	13.91	13.91	13.91	6.91	0	11.91	11.91	13.91
Na ₂ O (NaOH)	0	0	0	0	7	13.91	0	0	0
Na ₂ O (NaNO ₃)	0	0	0	0	0	0	2	2	0
K ₂ O	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
MgO	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86
CaO	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0
CeO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0
平均气籽数/厘米 ³	79.11	0.482	0.384	0.610	0.580	0.677	0.061	0.183	929.7

[0089] 表 2a. 实施例 2 中描述的坩锅熔体的批料的组成, 单位为克。

[0090]

批料	21	22	23	24	25	26	27	28	29
砂子	616.56	616.56	616.56	616.56	616.56	616.56	616.56	189.49	616.56
氧化铝	145.77	129.94	161.71	161.71	161.71	161.71	161.71	0	161.71
氢氧化铝	24.22	48.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
霞石-正长岩	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	699.16	0.00
硼酸	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06
苏打灰	227.86	227.85	178.50	129.15	227.86	227.86	194.96	73.63	227.86
氢氧化钠	0.00	0.00	37.40	74.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
硝酸钠	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	52.78	52.78	0.00
碳酸钾	52.69	52.69	52.69	52.69	52.69	52.69	52.66	3.27	52.69
氧化镁	37.86	37.86	37.86	37.87	37.86	37.86	37.86	37.97	37.86
石灰石	8.23	8.23	8.35	8.46	8.23	8.23	8.31	4.56	8.23
氧化锡(IV)	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
氧化铈(IV)	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72
脂肪酸, 妥尔油					1.00	5.00			

[0091] 表 2b 实施例 2 所述的由坩锅熔体制备的玻璃的组成, 单位为重量百分数。

[0092]

组成 (重量%)	21	22	23	24	25	26	27	28	29
SiO ₂	61.38	61.37	61.37	61.37	61.37	61.37	61.37	61.38	61.37
Al ₂ O ₃	16.23	16.23	16.23	16.23	16.23	16.23	16.23	16.24	16.23
B ₂ O ₃	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
Na ₂ O	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33
K ₂ O	3.58	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57
MgO	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66
CaO	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
CeO ₂	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02

[0093] 表 2c 实施例 2 所述的由坩锅熔体制备的玻璃的组成, 单位为摩尔百分数。

[0094]

组成 (摩尔%)	21	22	23	24	25	26	27	28	29
SiO ₂	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89
Al ₂ O ₃ (氧化铝)	9.27	8.27	10.27	10.27	10.27	10.27	10.27	0	10.27
Al ₂ O ₃ (Al(OH) ₃)	1	2	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃ (霞石)	0	0	0	0	0	0	0	10.27	0
B ₂ O ₃	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
Na ₂ O (苏打灰)	13.91	13.91	10.91	7.91	13.91	13.91	11.91	11.91	13.91
Na ₂ O (NaOH)	0	0	3	6	0	0	0	0	0
Na ₂ O (NaNO ₃)	0	0	0	0	0	0	2	2	0
K ₂ O	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
MgO	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86
CaO	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
CeO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

[0095] 表 3a. 实施例 3 中描述的坩锅熔体的批料的组成, 单位为克。

[0096]

批料	31	32	33	34	35	36	37	38	39
砂子	616.59	616.59	616.56	616.56	616.56	616.56	188.45	616.76	616.36
氧化铝	0	0	161.71	161.71	161.71	161.71	0	161.71	161.61
氢氧化铝	247.30	247.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
霞石-正长岩	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	699.16	0.00	0.00
硼酸	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06
苏打灰	227.81	227.81	194.96	194.96	211.41	162.05	73.33	194.97	194.78
硝酸钠	0.00	0.00	52.78	52.78	26.39	105.55	52.78	52.78	52.78
碳酸钾	52.69	52.69	52.66	52.66	52.67	52.64	3.15	52.66	52.66
氧化镁	37.86	37.86	37.86	37.86	37.86	37.86	37.97	37.86	37.86
石灰石	8.23	8.23	8.31	8.31	8.27	8.38	4.55	8.31	8.31
氧化锡(IV)	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	4.71	0.00
氧化铈	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	0.00	5.35

[0097] 表 3b : 实施例 3 所述的由坩锅熔体制备的玻璃的组成, 单位为重量百分数。

[0098]

组成 (重量%)	31	32	33	34	35	36	37	38	39
SiO ₂	61.38	61.38	61.37	61.37	61.37	61.37	61.38	61.40	61.36
Al ₂ O ₃	16.24	16.24	16.23	16.23	16.23	16.23	16.24	16.24	16.23
B ₂ O ₃	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
Na ₂ O	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.32
K ₂ O	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57
MgO	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66
CaO	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.47	0.00
CeO ₂	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.00	0.53
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02

[0099] 表 3c. 实施例 3 所述的由坩锅熔体制备的玻璃的组成, 单位为摩尔百分数。

[0100]

组成 (摩尔%)	31	32	33	34	35	36	37	38	39
SiO ₂	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89	65.89
Al ₂ O ₃ (氧化铝)	0	0	10.27	10.27	10.27	10.27	0	10.27	10.27
Al ₂ O ₃ (Al(OH) ₃)	10.27	10.27	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃ (霞石)	0	0	0	0	0	0	10.27	0	0
B ₂ O ₃	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
Na ₂ O (苏打灰)	13.91	13.91	11.91	11.91	12.91	9.91	11.91	11.91	11.91
Na ₂ O (NaNO ₃)	0	0	2	2	1	4	2	2	2
K ₂ O	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
MgO	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86
CaO	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.2	0
CeO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0	0.2

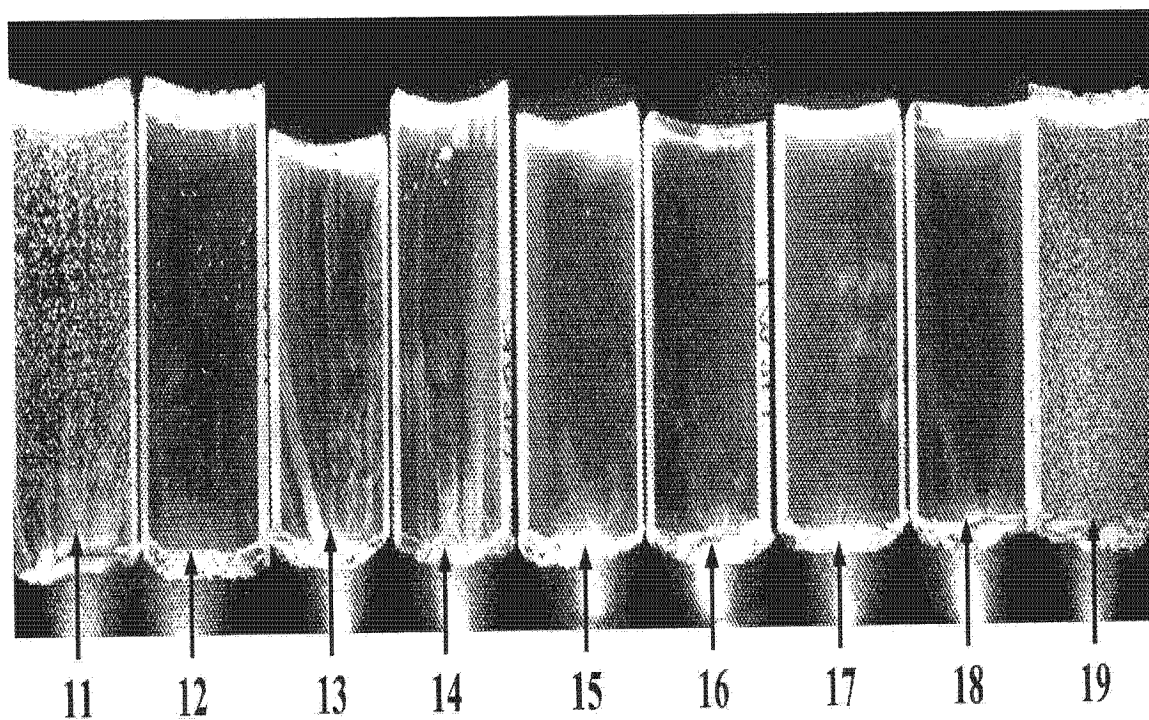


图 1

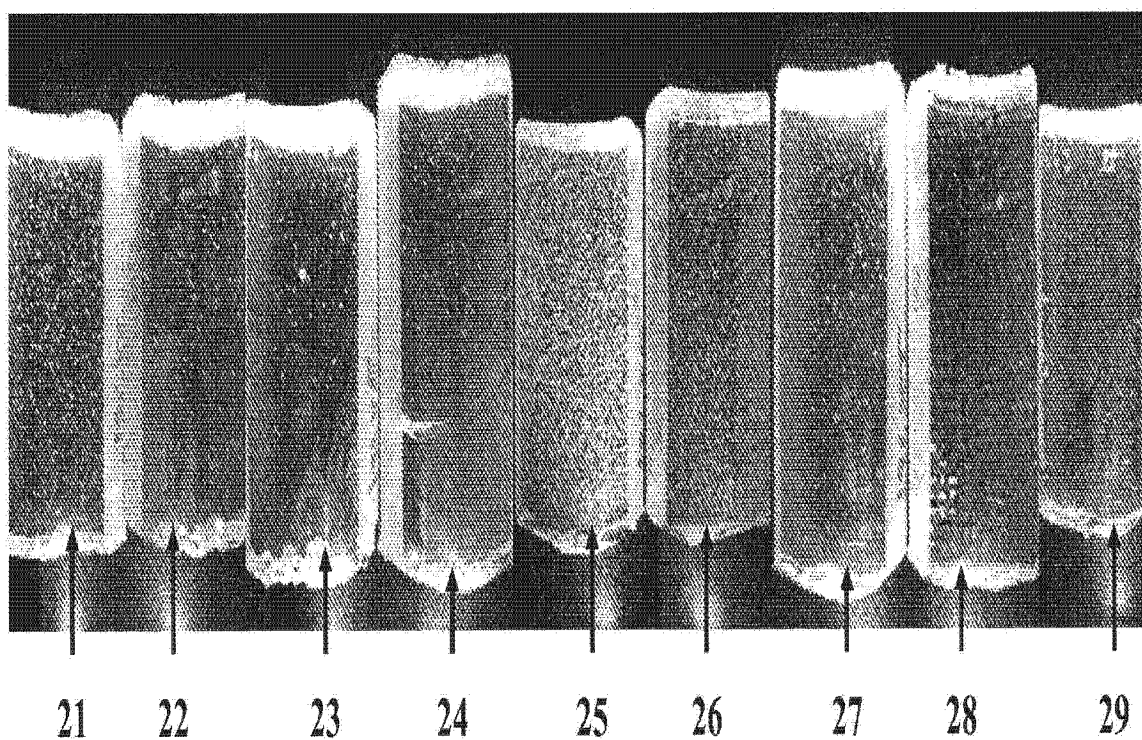


图 2

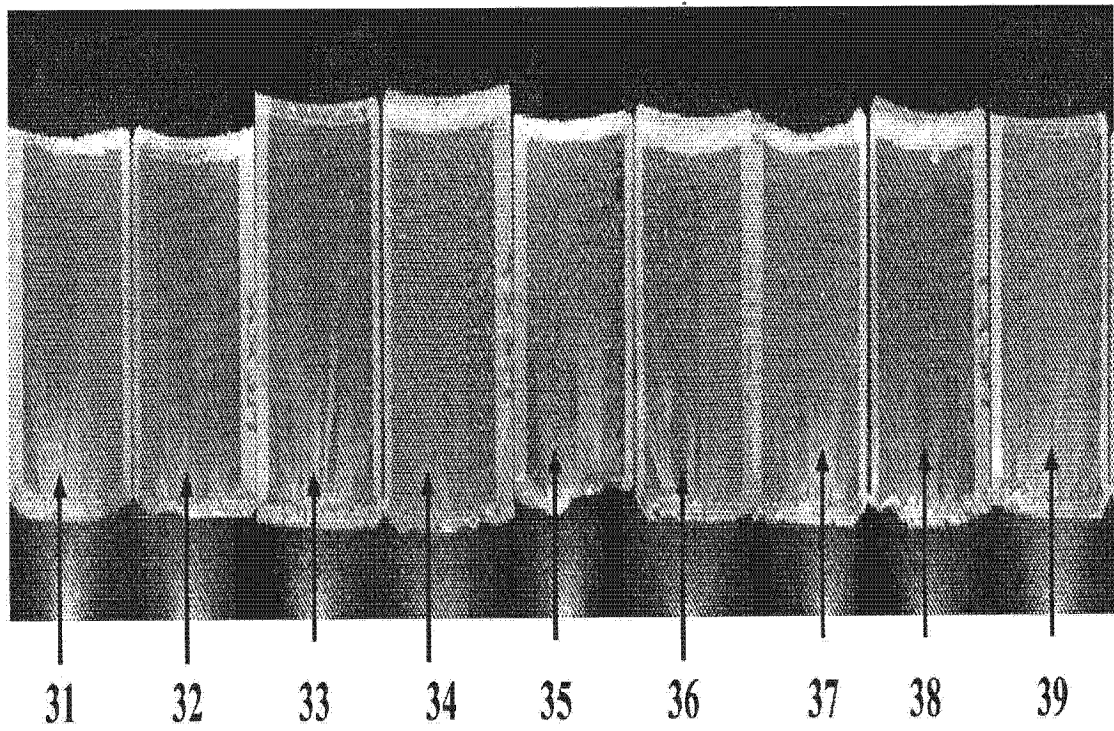


图 3