



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528620 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200780039863. 8

C03C 4/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 10. 25

C03C 10/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0654585 2006. 10. 27 FR

(56) 对比文件

US 4084974 A, 1978. 04. 18, 说明书第 2 栏第 60 行至第 4 栏第 15 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 04. 27

US 5064460 A, 1991. 11. 12,

CN 1180672 A, 1998. 05. 06, 权利要求 1-2.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2007/061452 2007. 10. 25

US 5064461 A, 1991. 11. 12,

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/049873 EN 2008. 05. 02

审查员 万红波

(73) 专利权人 欧罗克拉公司

地址 法国茹阿耳

(72) 发明人 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 顾敏

(51) Int. Cl.

C03C 1/10 (2006. 01)

C03C 3/085 (2006. 01)

C03C 3/095 (2006. 01)

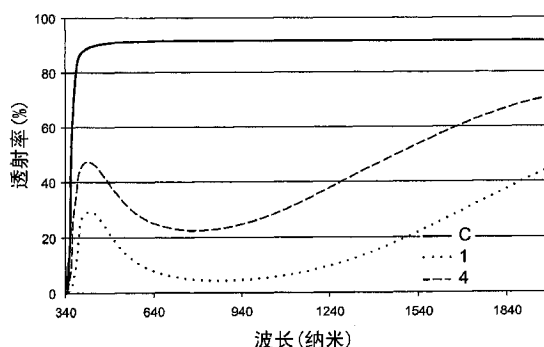
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

蓝色 β -石英玻璃-陶瓷材料和制品及其制备方法

(57) 摘要

本发明揭示了一种含 β -石英固溶体作为主晶相的蓝色透明玻璃-陶瓷材料及其制备方法。该玻璃-陶瓷包含作为成核剂的 TiO_2 、硫和至少一种金属氧化物,所述金属氧化物优选 MgO 和 / 或 ZnO 。制备该玻璃-陶瓷材料的方法包括在玻璃-陶瓷材料的前体玻璃熔化中引入金属硫化物如 ZnS 和 / 或 MgS 作为还原剂。



1. 一种含 β -石英固溶体作为主晶相的透明蓝色玻璃-陶瓷制品的生产方法,其包括:

- 提供铝硅酸锂前体玻璃制品,其包含作为成核剂的 TiO_2 ,以及至少一种玻璃还原剂;
和

- 在确保陶瓷化的条件下加热所述前体玻璃;

其特征在于,所述前体玻璃包含至少一种金属硫化物作为玻璃还原剂,其中所述金属硫化物选自 MgS 、 ZnS 、 Na_2S 或 MgS 和 ZnS 的混合物。

2. 一种蓝色透明 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 型玻璃-陶瓷材料,其包含 β -石英固溶体作为主晶相,通过如权利要求 1 所述的方法制得,并且具有以下组成:

包含 TiO_2 、硫、 MgO 和 / 或 ZnO ;和

基本上不含卤化物和磷酸盐。

3. 如权利要求 2 所述的玻璃-陶瓷材料,其特征在于,所述玻璃-陶瓷材料具有以基于氧化物的重量百分数表示的以下组成:

SiO_2	65 - 72
Al_2O_3	18 - 23
Li_2O	3 - 5
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	0 - 2
MgO	0 - 3
SrO	0 - 2
BaO	0 - 2
ZnO	0.5 - 4
ZrO_2	1 - 3.3
TiO_2	0.4 - 5; 和

0.25 $\geq$ 硫 $\geq$ 0.01,其中硫的含量以 SO_3 计。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的玻璃-陶瓷材料,其特征在于,所述组成还包含氧化剂,所述氧化剂选自 SnO_2 、 CeO_2 、 WO_3 和它们的混合物。

5. 如权利要求 4 所述的玻璃-陶瓷材料,其包含:

- 最多 0.6 重量%的 SnO_2 ;和 / 或

- 最多 1 重量%的 CeO_2 ;和 / 或

- 最多 1 重量%的 WO_3 。

蓝色 β -石英玻璃-陶瓷材料和制品及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及 β -石英玻璃-陶瓷材料、包含该材料的制品以及它们的制备方法。本发明具体涉及蓝色的 β -石英玻璃-陶瓷材料、包含该材料的制品以及它们的制备方法。例如,本发明可用于制造炉灶面板。

[0002] 背景

[0003] 含 β -石英固溶体作为主晶相的具有低热膨胀系数的透明玻璃-陶瓷在许多公开出版物中已有描述,特别是 W. Hoeland 和 G. Beall 的《玻璃-陶瓷技术》(Glass-Ceramic Technology), Am. Ceram. Soc., Westville (2002), 第 88-96 页。所述玻璃-陶瓷通常由组成为 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 型 (LAS) 的前体玻璃制得,更通常由所述玻璃的组分混合物制得。所述组成可含有几种次要组分,例如:

[0004] • TiO_2 和 ZrO_2 , 作为成核剂;

[0005] • 碱土氧化物和磷酸盐或氟化物,以优化熔化性能,特别是优化微结构;

[0006] • 影响颜色的多价离子氧化物的混合物,例如:

[0007] - $[\text{Co}_3\text{O}_4-\text{NiO}-\text{Fe}_2\text{O}_3]$ (US 5 179 045), 用于深酒红色 (burgundy colour),

[0008] - $[\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-(\text{MnO}_2, \text{V}_2\text{O}_5)]$ (US 4 526 872), 用于浅褐色,

[0009] - $[\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3]$ (US 5 422 318), 用于香槟黄色 (amber champagne colour),

[0010] - $[\text{V}_2\text{O}_5-(\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3)]$ (US 5 070 045), 用于黑色到深红褐色,

[0011] - $[\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3-\text{NiO}]$ (US 5 010 041), 用于灰色到青铜色;

[0012] - 按照给定的情况所需的特定颜色而采用的多种其它混合物;和

[0013] • 至少一种澄清剂,通常是 As_2O_3 和 / 或 Sb_2O_3 , 以去除熔融玻璃物质中的气态内含物。

[0014] 所述玻璃-陶瓷通过对前体玻璃或所述玻璃的组分混合物进行热处理而制得(可以使用术语“矿物填料”,矿物填料本身是所述玻璃的前体)。 β -石英玻璃陶瓷制品的制造通常包括以下三个主要的连续步骤:

[0015] - 第一熔化步骤,使矿物玻璃或填料熔化,它是这种玻璃的前体,通常在 $1550-1700^\circ\text{C}$ 进行熔化,

[0016] - 使得到的熔融玻璃冷却和成形的第二步骤,和

[0017] - 对冷却成形的玻璃进行合适的热处理而使其结晶或陶瓷化的第三步骤。

[0018] 所述玻璃-陶瓷可用于许多领域,特别是用作壁炉、炉灶面、保护透镜、安全玻璃的玻璃基材。

[0019] 人们的兴趣在于开发呈现蓝色的 β -石英玻璃-陶瓷材料。

[0020] 发明概述

[0021] 本发明的第一方面涉及包含 β -石英固熔体作为主晶相的透明蓝色玻璃-陶瓷材料的生产方法,该方法包括:

[0022] 提供铝硅酸锂前体玻璃,其包含作为成核剂的 TiO_2 和至少一种玻璃还原剂;和

[0023] 在确保陶瓷化的条件下加热所述前体玻璃;

- [0024] 其特征在于,所述前体玻璃包含至少一种金属硫化物作为玻璃还原剂。
- [0025] 在本发明方法的某些实施方式中,提供铝硅酸锂前体玻璃制品的步骤包括:
- [0026] - 使包含 TiO_2 前体的前体玻璃的批料混合物熔化,形成前体玻璃;
- [0027] - 使所述前体玻璃成形为所需的形状,
- [0028] 其特征在于,在所述前体玻璃的批料混合物中包含至少一种金属硫化物。
- [0029] 在本发明方法的某些实施方式中,所述至少一种金属硫化物选自 MgS 、 ZnS 和它们的混合物。
- [0030] 在本发明方法的某些实施方式中,以批料混合物的总重量为基准计,前体玻璃包含至少 0.02 重量%的硫(以 ZnS 表示),或在该批料混合物中包含 0.5-3 重量%、优选 1-2 重量%的 ZnS 。
- [0031] 在本发明方法的某些实施方式中,所述玻璃或所述批料混合物包含至少一种氧化剂。
- [0032] 在本发明方法的某些实施方式中,所述玻璃或所述批料混合物包含:
- [0033] - 最多 0.6 重量%的 SnO_2 ;和 / 或
- [0034] - 最多 1 重量%的 CeO_2 ;和 / 或
- [0035] - 最多 1 重量%的 WO_3 。
- [0036] 在本发明方法的某些实施方式中,所述玻璃或所述批料混合物基本上不含砷氧化物和铈氧化物。
- [0037] 本发明的第二方面涉及一种蓝色透明 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 型玻璃-陶瓷材料,其包含 β -石英固溶体作为主晶相,可依据以上概述的方法制得,并且具有以下组成:
- [0038] 包含 TiO_2 、硫、至少一种金属氧化物,所述金属氧化物优选 MgO 和 / 或 ZnO ;和
- [0039] 基本上不含卤化物和磷酸盐。
- [0040] 在本发明的玻璃-陶瓷材料的某些实施方式中,玻璃-陶瓷材料具有以基于氧化物的重量百分数表示的以下组成:
- | | | |
|--------|--|---------------|
| [0041] | SiO_2 | 65-72 |
| [0042] | Al_2O_3 | 18-23 |
| [0043] | Li_2O | 3-5 |
| [0044] | $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ | 0-2 |
| [0045] | MgO | 0-3 |
| [0046] | SrO | 0-2 |
| [0047] | BaO | 0-2 |
| [0048] | ZnO | 0.5-4 |
| [0049] | ZrO_2 | 1-3.3 |
| [0050] | TiO_2 | 0.4-5;和 |
| [0051] | 硫(以 SO_3 计) | ≥ 0.01 . |
- [0052] 在本发明的玻璃-陶瓷材料的某些实施方式中,玻璃-陶瓷材料的组合物还包含氧化剂。
- [0053] 在本发明的玻璃-陶瓷材料的某些实施方式中,玻璃-陶瓷材料的组成包含:
- [0054] - 最多 0.6 重量%的 SnO_2 ;和 / 或

[0055] - 最多 1 重量%的 CeO_2 ;和 / 或

[0056] - 最多 1 重量%的 WO_3 。

[0057] 本发明的一个或多个实施方式具有以下优点中的一个或多个 :玻璃 - 陶瓷具有低的热膨胀系数 ;其次,玻璃 - 陶瓷具有各种强度的蓝色。

[0058] 附图简要说明

[0059] 附图显示了依据本发明的一系列玻璃 - 陶瓷制品和对比例的透射曲线。

[0060] 发明详述

[0061] 本发明涉及的领域是具有较高或较低深度蓝色的 β - 石英玻璃 - 陶瓷。本发明的主题更具体地是 :

[0062] - 含 β - 石英固溶体作为主晶相的透明蓝色玻璃 - 陶瓷的生产方法 ;

[0063] - 生产所述玻璃 - 陶瓷制品的方法 ;

[0064] - 含 β - 石英固溶体作为主晶相的新颖的透明蓝色玻璃 - 陶瓷 ;

[0065] - 所述新颖的玻璃陶瓷的制品 ;和

[0066] - 用于所述新颖的玻璃 - 陶瓷的前体玻璃。

[0067] 本发明是基于所述玻璃 - 陶瓷组成中的独创性化合物赋予蓝色的作用。

[0068] 关于蓝色,本领域技术人员知道虽然 Ti^{4+} 离子基本上是无色的,也就是不能赋予含该离子的基材(液体,玻璃)色彩,但是 Ti^{3+} 离子由于 $d \rightarrow d$ 电子跃迁能够使所述基材具有蓝色(Phys. Chem. Glass. 42 (2001) 231-239)。因此,已知的一种在含钛的玻璃或玻璃陶瓷中产生蓝色的方法是使 Ti^{4+} 离子还原。

[0069] 相反,氧化将消除原先含 Ti^{3+} 离子的基材的颜色。

[0070] 因此,美国专利 4 084 974、5 064 460 和 5 064 461 中描述了通过使一部分 Ti^{4+} 离子还原为 Ti^{3+} 离子而使组成为 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) 型的含 TiO_2 的低热膨胀系数玻璃 - 陶瓷呈现蓝色。

[0071] 依据美国专利 4 084 974 的陈述,所述还原通过选自碳、糖和淀粉的碳质还原剂的作用而进行。在工业规模上,所述作用引起一些麻烦,特别是在澄清和玻璃均一性方面。

[0072] 依据美国专利 5 064 460 的陈述,所述还原通过选自含氢磷酸盐、 Ti_2O_3 和 / 或氯化物的还原剂的作用而进行。所述氯化物作用引起一些麻烦 :

[0073] • 增加了陶瓷化后残余玻璃相的量,

[0074] • 导致形成 ZnCl_2 ,它是一种挥发性氯化气体,该气体的释放必须加以控制,因此需降低前体玻璃的 ZnO 含量,从而导致热膨胀增加,

[0075] • 此外,考虑氯化物的消耗(由于 ZnCl_2 的挥发性),起始用量必须充足(含量 6 重量%);这多少引起了腐蚀、澄清等方面的问题。

[0076] 依据美国专利 5 064 461 的陈述,所述还原在特定条件下使用氯化物进行,以最大程度地减少上述问题。因此,尤其考虑 ZnCl_2 挥发性有关的问题时,初始填料的组成受到限制。因此,其不含锌。仍然需要使用 2-6 重量%的氯化物以获得所需颜色。这增加了气体处理、腐蚀、澄清方面的问题,并且如上所述对陶瓷化造成影响。

[0077] 在所述文本中,发明人提出一种特别有意义的独创途径以获得具有低热膨胀系数的透明蓝色玻璃陶瓷。

[0078] 1 毫米厚度的所述玻璃陶瓷样品通常在“CIE 1976 Lab”(国际照明协会

(International Commission on Illumination)) 设定的色空间中具有以下参数 L^* (亮度)、 a^* 和 b^* (色坐标) 值:

[0079] $10 < L^* < 90$

[0080] $-128 < a^* < +60$, 和

[0081] $-128 < b^* < 0$ 。

[0082] 本发明的玻璃-陶瓷通常还具有在 $-15 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 和 $+20 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 之间的热膨胀系数 (在 $25-700^\circ\text{C}$ 测得)。

[0083] 本发明的第一主题涉及生产含 β -石英固溶体作为主晶相 (所述 β -石英固溶体占晶相的至少三分之二) 的透明蓝色玻璃-陶瓷的独创方法。所述方法通常包括在确保陶瓷化的条件下, 对铝硅酸锂玻璃 (LAS 玻璃) 或本身是这种玻璃前体的填料进行热处理; 所述玻璃或所述填料包含作为成核剂的 TiO_2 或 TiO_2 源, 以及至少一种玻璃还原剂。

[0084] 该方法的特征是, 对于该方法的实施, 至少一种金属硫化物用作玻璃还原剂; 优选使用单独一种金属硫化物作为唯一的玻璃还原剂。

[0085] 本发明的第二主题涉及生产含 β -石英固溶体作为主晶相 (所述 β -石英固溶体占晶相的至少三分之二) 的透明蓝色玻璃-陶瓷制品的方法。所述方法通常包括以下步骤:

[0086] - 使铝硅酸锂玻璃 (LAS 玻璃) 或本身是这种玻璃前体的无机填料熔化,

[0087] - 冷却得到的熔融玻璃, 同时使其成形为目标终制品所需的形状, 和

[0088] - 将所述成形玻璃陶瓷化;

[0089] 所述玻璃或所述填料包含作为成核剂的 TiO_2 或 TiO_2 源, 以及至少一种玻璃还原剂。

[0090] 该方法的特征是, 对于该方法的实施, 使用至少一种金属硫化物作为玻璃还原剂; 优选使用单独一种金属硫化物作为唯一的玻璃还原剂。

[0091] 为了实施上述两种方法 (本身已知的方法: 对含 TiO_2 和还原剂的组合物进行陶瓷化处理, 现有技术能够使至少一部分 Ti^{4+} 离子还原为 Ti^{3+} 离子), 以独创性、特征性的方式使用至少一种金属硫化物作为玻璃还原剂。

[0092] 所述金属硫化物可以单独使用, 或者与另一种金属硫化物和 / 或至少一种其它类型的玻璃还原剂 (参见上文) 组合使用。

[0093] 对于实施本发明方法有利的是, 不使用其它类型的还原剂。更佳地, 只使用单独一种金属硫化物作为唯一的玻璃还原剂。

[0094] 为了实施本发明的方法, 所述至少一种金属硫化物通常选自 MgS 、 ZnS 和它们的混合物。也可以使用 Na_2S 。优选使用 ZnS , 更优选使用 ZnS 作为唯一的玻璃还原剂。

[0095] 依据本发明, 通过将至少一种金属硫化物加入待陶瓷化的组合物中获得蓝色的特征。作为上述加入 ZnS 的优选的另一方式, 基于以现有技术已知的反应获得所述蓝色:

[0096] $\text{ZnS} + 6\text{TiO}_2 \rightarrow 3\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{SO}_x$ (SO_2 和 / 或 SO_3)

[0097] 可以根据以下所述调节、甚至优化所述至少一种金属硫化物的用量:

[0098] - 所述至少一种金属硫化物是否为唯一的玻璃还原剂;

[0099] - 该金属硫化物是加入填料中, 还是已经存在于事先形成的前体玻璃中;

[0100] - 需要得到较高还是较低深度的蓝色。

[0101] 考虑这些因素进行调节和优化是本领域技术人员力所能及的。

[0102] 如果使用 ZnS 作为本发明意义上唯一的玻璃还原剂,则为了实施本发明方法,通常使用以下材料:

[0103] - 含至少 0.02 重量%硫(以 ZnS 表示)的玻璃;或

[0104] - 含 0.5-3 重量%、优选 1-2 重量% ZnS 的填料。

[0105] 除了所述至少一种金属硫化物外,所述前体玻璃或前体填料还可包含至少一种氧化剂。所述氧化剂适用于削弱所述至少一种金属硫化物的还原作用,因此能够“控制”最终蓝色的深度。所述氧化剂可具体选自 SnO_2 、 CeO_2 、 WO_3 和它们的混合物。

[0106] 所述玻璃或所述前体填料可具体包含:

[0107] - 最多 0.6 重量%的 SnO_2 ;和 / 或

[0108] - 最多 1 重量%的 CeO_2 ;和 / 或

[0109] - 最多 1 重量%的 WO_3 。

[0110] 通过说明可以指出,在 TiO_2 存在条件下联合使用 ZnS 和 SnO_2 的情况中,存在以下两种反应的相互竞争:

[0111] $\text{ZnS} + 6\text{TiO}_2 \rightarrow 3\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{SO}_x$

[0112] $\text{ZnS} + 3\text{SnO}_2 \rightarrow 3\text{SnO} + \text{ZnO} + \text{SO}_x$ 。

[0113] 按照本身已知的方式进行的本发明陶瓷化方法使用可能使至少一部分 Ti^{4+} 离子还原为 Ti^{3+} 离子的独创性还原剂,该陶瓷化方法通常包括在实际陶瓷化步骤之前对熔融玻璃进行澄清化处理。本发明人已经发现,本发明中任选地与至少一种氧化剂组合使用的至少一种金属硫化物通过形成 SO_x (SO_2 和 / 或 SO_3) 而用作澄清剂。因此,在进行本发明方法时,可以最大程度地减少、甚至省略 As_2O_3 、 Sb_2O_3 和卤化物之类的常规澄清剂。从产物毒性(As, Sb) 和 / 或促进方法的进行(控制卤化物的挥发性产物和腐蚀方面的问题)方面考虑,这一点是非常有利的。因此,依据一个特别有利的实施本发明陶瓷化方法的另一方式,玻璃或前体填料、玻璃-陶瓷前体或所涉及的玻璃-陶瓷制品都不含任何砷氧化物(As_2O_3)或锑氧化物(Sb_2O_3),除了无法避免的痕量物质以外。

[0114] 本领域技术人员已经理解本发明的优点以及所提出的能赋予所述玻璃-陶瓷“可控”蓝色的新颖方法(存在至少一种金属硫化物,例如 ZnS、MgS、 Na_2S ,以及任选存在至少一种氧化剂)。该新颖方法不需要特别地使用碳、磷酸盐或卤化物。该方法不需要排除锌的存在。该方法对于进行澄清处理(见上文)是有利的。采用该方法,在不使用常含有 Co、Cr、Ni 之类的重金属的氧化物混合物时,可以得到具有较高或较低深度的蓝色。该新颖方法对玻璃-陶瓷的透明度和 / 或热膨胀性质无不良影响。

[0115] 本发明的第三主题涉及使用上述方法(本发明的第一主题)得到的透明蓝色玻璃-陶瓷。

[0116] 本发明的第四主题涉及使用上述方法(本发明的第二主题)得到的透明蓝色玻璃-陶瓷制品。

[0117] 所述玻璃-陶瓷和玻璃-陶瓷制品带有其制备方法的特征:

[0118] - 它们的组成包括用作硫化物的至少一种金属的氧化物,即至少一种金属氧化物;因此通常包括镁和 / 或锌的氧化物,优选是氧化锌。氧化锌的含量通常在 0.5-4 重量%之间;

[0119] - 它们的组成包括硫。由于 SO_2 和 / 或 SO_3 的挥发性, 硫的含量是微不足道的, 但是由于所述至少一种金属硫化物的作用而并非零含量。硫的含量通常为 0.01 重量%或以上, 以 SO_3 表示 (通常保持在 0.25 重量%或以下, 以 SO_3 表示)。

[0120] - 它们的组成中不含卤化物和磷酸盐, 除了不可避免的痕量物质以外。因此, 它们与背景中提及的三篇美国专利中的组合物不同。鉴于所述背景, 可以理解不含卤化物所带来的益处。关于磷酸盐, 已经知道它们的存在会增加玻璃-陶瓷的异质性和乳光现象。

[0121] 较佳地, 它们的组成中也不含砷氧化物和铋氧化物, 除了不可避免的痕量物质以外。可以使用其它澄清剂, 但是更优选的是用于赋予蓝色的至少一种金属硫化物本身能够起到澄清剂的作用。就澄清作用而言, 并不排除所述至少一种金属硫化物与至少一种不同于砷氧化物或铋氧化物的其它类型的澄清剂的联合使用。

[0122] 本发明的蓝色玻璃-陶瓷制品可以是不同类型的。它们具体是炉灶面、烹饪用具、微波炉板、壁炉窗、防火门或防火窗、热解炉或催化炉的观察窗口、透镜或餐具。该列表并没有穷尽。

[0123] 关于本发明的第三主题, 本发明尤其涉及含 β -石英固溶体作为主晶相的透明蓝色玻璃-陶瓷, 该材料以氧化物的重量百分数表示的组成基本如下:

[0124] SiO_2 65-72

[0125] Al_2O_3 18-23

[0126] Li_2O 3-5

[0127] $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 0-2

[0128] MgO 0-3

[0129] SrO 0-2

[0130] BaO 0-2

[0131] ZnO 0.5-4

[0132] ZrO_2 1-3.3

[0133] TiO_2 0.4-5 ; 和

[0134] 其组成还包括至少 0.01 重量%的以 SO_3 表示的硫, 并且不含卤化物和磷酸盐, 除了不可避免的痕量物质以外。

[0135] 已经指出, 所述组合物基本上由给定百分数的氧化物组成。这意味着在玻璃-陶瓷中, 所列出的氧化物之和占至少 95 重量%, 通常至少 98 重量%。实际上不排除在所述玻璃-陶瓷中以少量存在的其它化合物, 例如 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和色剂 (例如 Nd_2O_3 和 Er_2O_3 , 对蓝色的色调起作用)。

[0136] 关于上述组合物, 可以以非限制性方式进行如下说明:

[0137] • 考虑的玻璃-陶瓷是 LAS 型。它们含有 Li_2O 、 SiO_2 和 Al_2O_3 作为 β -石英固溶体的主要组分, 使玻璃-陶瓷具有透明度和低热膨胀系数。

[0138] • 它们特征性地含有氧化锌。所述氧化锌是 ZnS 在它们的生产方法中起作用的标志。并不排除使用氧化锌作为原料, 特别是从提高熔化性能和优化热膨胀系数的角度考虑。

[0139] • 用作成核剂的 TiO_2 的含量为 0.4-5 重量%。优选其含量为 2-3 重量%, 最优选为 2.1-2.8 重量%。如果 TiO_2 的量太低, 则结晶将是不均一的, 晶体尺寸将增大, 产生乳光。为了获得蓝色, 通常有 0.1-10% 的钛还原为 Ti^{3+} 。

[0140] •玻璃-陶瓷包含 ZrO_2 作为其它成核剂。 ZrO_2 的含量优选小于 2 重量%。 ZrO_2 在熔融玻璃中的溶解可能产生问题。

[0141] •使用碱土氧化物来提高熔化性质,稳定玻璃相,并且对玻璃-陶瓷的微结构起作用。如果它们的用量过高,则热膨胀会达到有害的数值。已经证明少量 MgO , 优选小于 1 重量%、更优选小于 0.7 重量%、进一步优选小于 0.5 重量%的 MgO 通过减小微晶尺寸能够减少色散。 BaO 和 SrO 可用于影响微结构,残余玻璃的折射率,以及热膨胀系数。

[0142] •使用除 Li_2O 以外的碱金属氧化物即 Na_2O 和 K_2O 作为流动剂以提高热膨胀。本发明的玻璃-陶瓷优选具有的 K_2O 和 Na_2O 含量为 0-1 重量%。本发明的玻璃-陶瓷优选不含 Na_2O 。

[0143] •本发明的玻璃-陶瓷含硫(由于 ZnS 和任选的至少一种其它硫化物的作用,无论在生产过程中是否用作还原剂)。它们的含量通常很低(由于 SO_2 和 SO_3 的挥发性)。以 SO_3 表示的硫含量至少为 0.01 重量%。可以以非限制性的方式指出所述硫含量通常为 0.01-0.25 重量%。

[0144] •本发明的玻璃-陶瓷不含卤化物和磷酸盐,除了不可避免的痕量物质以外。

[0145] •所述玻璃-陶瓷还可包含至少一种氧化剂。已经发现,在使用至少一种所述氧化剂的情况下,氧化剂的百分含量优选如下:

[0146] - 最多 0.6 重量%的 SnO_2 ; 和 / 或

[0147] - 最多 1 重量%的 CeO_2 ; 和 / 或

[0148] - 最多 1 重量%的 WO_3 。

[0149] •最后,根据上文的说明可以理解,组成如上的玻璃-陶瓷还具有的优点是,其组成中不含砷氧化物和铈氧化物,除了不可避免的痕量物质以外。

[0150] 关于本发明的第四主题,本发明尤其涉及含 β -石英固溶体作为主晶相的透明蓝色玻璃-陶瓷制品,其组成如上所述。所述制品具体包括:炉灶面、烹饪用具、微波炉板、壁炉窗、防火门或防火窗、热解炉或催化炉的观察窗口、透镜或餐具。该列表并没有穷尽。

[0151] 依据本发明的第五和第六主题,本发明涉及铝硅酸锂玻璃和组成如上所述的玻璃-陶瓷前体。所述玻璃具有所述的组成。

[0152] 通过以下实施例和附图说明本发明。

[0153] 更具体地,实施例 C 是对比例,实施例 1-4 说明本发明。

[0154] 附图显示了 1 毫米厚(见下文)的玻璃-陶瓷样品即实施例 C、1 和 4 的样品的透射率(以%表示)-波长(以纳米表示)关系。所述样品通过在得到的玻璃-陶瓷板上切割下 32 毫米直径的圆盘而制得。然后将所述圆盘(厚度 4 毫米;见下文)的两侧抛光至厚度为 1 毫米。

[0155] 实施例 1 和 4 的样品的曲线的特征是所述样品为蓝色。

[0156] 实施例

[0157] 将 1000 克各原料的批料[氧化物(实施例 C),氧化物+ ZnS (实施例 1-4)]混合,制成均一的混合物,各原料的量如下表 1 第一部分中所给出的量。

[0158] 将所述混合物放在铂坩锅中,准备熔化。将装好料的坩锅放在 1400°C 预热炉中。它们经历以下熔化循环:

[0159] - 以 2°C / 分钟的加热速率升温到 1630°C ;

[0160] - 在 1630℃ 保持 3 小时。

[0161] 然后从炉中取出坩锅, 将熔融玻璃倒在预热过的钢板上。将熔融玻璃辊压到厚度为 4 毫米。得到约 20 厘米 x 30 厘米的玻璃板。将该玻璃板在 650℃ 退火, 然后缓慢冷却。

[0162] 得到的玻璃板的颜色从浅黄色转变为深紫色。

[0163] 然后在 660-900℃ 的温度范围内对所述玻璃板进行陶瓷化处理 (结晶), 更精确的做法如下:

[0164] - 首先在 660℃ - 820℃ 热处理 45 分钟; 然后

[0165] - 在 900℃ 热处理 15 分钟。

[0166] 得到的玻璃-陶瓷具有下表 1 中第二部分所述的色调和性质。

[0167] 对五种批料进行热处理:

[0168] - 对应于实施例 C (对比例) 的批料不含 ZnS (无硫);

[0169] - 对应于实施例 1、2 和 4 的批料分别含有 1.6、2 和 1.8 重量% ZnS;

[0170] - 对应于实施例 3 的批料含 2 重量% ZnS 和 0.1 重量% CeO₂。

[0171] 表 1

[0172]

实施例	C	1	2	3	4
组成(重量%)					
SiO ₂	67.5	67.9	67.5	67.4	67.4
Al ₂ O ₃	20.3	20.4	20.3	20.3	20.3
Li ₂ O	3.5	3.6	3.5	3.5	3.5
MgO	-	0.7	-	-	-
ZnO	2.0	-	-	-	0.2
ZnS	-	1.6	2.0	2.0	1.8
SrO	1.0	-	1.0	1.0	1.0
TiO ₂	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
ZrO ₂	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
BaO	1.4	1.5	1.4	1.4	1.4
CeO ₂	-	-	-	0.1	-
陶瓷化后的性质					
颜色	黄色	深蓝色	极深蓝色	蓝色	蓝色
• 色数值(1)					
L*	95.6	43.5		76.2	62.9
a*	-0.7	0.6		-1.0	-0.1
b*	3.0	-25.2		-12.0	-15.9
• 热膨胀系数 (25-700°C)	-7x10 ⁻⁷ K ⁻¹	-2.5x10 ⁻⁷ K ⁻¹	-7x10 ⁻⁷ K ⁻¹	-6.6x10 ⁻⁷ K ⁻¹	-7x10 ⁻⁷ K ⁻¹

[0173] (1) 该数值是“CIE 1976 Lab”色空间中给出的数值, 其中 L* 表示亮度, a*、b* 是色坐标。所述坐标使用标准“C”照明器获得。测试样的厚度为 1 毫米。

[0174] • 实施例 C 的玻璃 - 陶瓷具有这类玻璃 - 陶瓷 (LAS 玻璃陶瓷 $[\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2]$, 含 TiO_2) 常获得的黄色。其透射光谱 (340-2000 纳米) 示于附图 1 中。

[0175] • 依据实施例 1 的本发明玻璃 - 陶瓷具有深蓝色。其透射光谱 (340-2000 纳米) 示于附图 1 中。

[0176] (总) 硫含量 (以 SO_3 表示) 是玻璃熔化后依据腐殖方法 (humic method) 确定的含量 (该方法本身已知), 并且与实施例 C 中玻璃 - 陶瓷的含量进行比较。

[0177] 对于实施例 1 中的玻璃, 测得总硫含量 (以 SO_3 表示) 为 0.06 重量%, $\text{S}^{2-}/\text{S}_{\text{总}}$ 的比值为 0.88。

[0178] 对于玻璃以及实施例 C 中的玻璃 - 陶瓷, 使用相同方法没有检测到硫。

[0179] 显然, 应理解在本发明的方法中使用 ZnS 会在材料中留下痕量的 S。

[0180] 在结晶后进行热膨胀系数和 X 射线衍射分析, 能够估测实施例 1 的玻璃 - 陶瓷的结晶率约为 80%。该数值与按照相同方法但在原料中不使用 ZnS 制备的相同类型的玻璃陶瓷的数值相比没有明显区别。通常, 微结构分析得出, 微晶尺寸 25-35 纳米的 β -石英相所占的比例约为 75 重量%, 余下的无定形部分的比例为 18-22%。通常还观察到极少量的其它晶体相, 特别是已知的主要由 TiO_2 和 ZrO_2 组成的成核相。

[0181] • 实施例 2 的玻璃 - 陶瓷与实施例 1 的玻璃 - 陶瓷具有不同的蓝色。所述蓝色非常深。

[0182] • 实施例 3 的玻璃 - 陶瓷具有比实施例 2 的玻璃 - 陶瓷更浅的蓝色, 这是因为使用了氧化剂 (CeO_2)。

[0183] • 实施例 4 的玻璃 - 陶瓷具有比实施例 2 的玻璃 - 陶瓷更浅的蓝色, 这是因为使用的 ZnS 更少。其透射光谱 (340-2000 纳米) 示于附图 1 中。

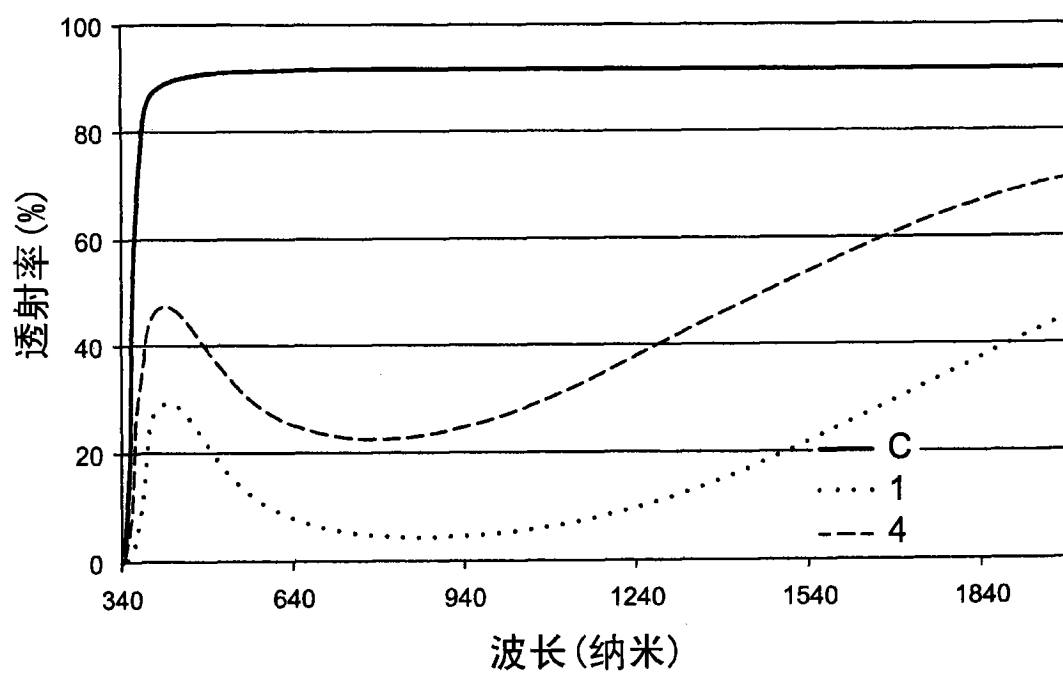


图 1