



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102498072 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201080041650. 0

洛伦茨·施特恩格 罗兰德·杜德克

(22) 申请日 2010. 07. 13

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

(30) 优先权数据

代理人 车文 樊卫民

102009034152. 8 2009. 07. 20 DE

102010006232. 4 2010. 01. 28 DE

61/316, 557 2010. 03. 23 US

(51) Int. Cl.

C03C 10/06(2006. 01)

C03C 10/14(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 19

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/004250 2010. 07. 13

US 6515263 B2, 2003. 02. 04, 说明书第 7 栏第 40-50 行, 权利要求 1-21.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/009544 DE 2011. 01. 27

CN 1702049 A, 2005. 11. 30, 权利要求 1-19, 具体实施方式, 图 5a-5b.

(73) 专利权人 肖特公开股份有限公司

地址 德国美因兹

US 3809543 A, 1974. 05. 07, 说明书第 1 栏第 16-19 行, 第 11 栏第 65-73 行, 第 16 行第 28-39 行.

(72) 发明人 法尔克·加贝尔

审查员 刘浩英

伊夫琳·鲁迪吉尔-沃伊特

克里斯蒂安·亨 罗兰德·勒鲁

权利要求书3页 说明书14页 附图5页

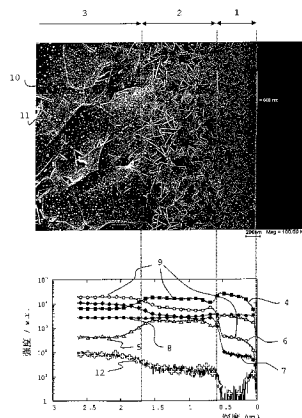
(54) 发明名称

高性能玻璃陶瓷和用于制备高性能玻璃陶瓷的方法

(57) 摘要

本发明涉及高性能玻璃陶瓷及用于制备所述玻璃陶瓷的方法。作为初始材料使用可为锂-铝-硅酸盐(LAS)的玻璃或玻璃陶瓷, 所述玻璃或玻璃陶瓷具有如下以重量%计的极限值范围内的组成: $60-73\text{SiO}_2$ 、 $15-25\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2.2-5\text{Li}_2\text{O}$ 、 $0-5\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 、 $0-5\text{TiO}_2$ 、 $0-5\text{ZrO}_2$ 、 $> 0-4\text{ZnO}$ 、 $0-3\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $> 0-3\text{MgO}$ 、 $0-3\text{SnO}_2$ 、 $0-9\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $0-1.5\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $> 0-1\text{Na}_2\text{O}$ 、 $> 0-0.5\text{K}_2\text{O}$ 、 $0-1.2\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 和 $0-1$ 着色氧化物。坯体经历如下热处理以陶瓷化: - 以 $> 15\text{K/min}$ 的加热速率从室温至 660°C (例如以 58K/min 在 11 分钟之内进行); - 直到约 20 分钟的处理时间, 将加热速率缓慢降低至 0; - 在 790°C 30 分钟恒定; - 以 $> 10\text{K/min}$ (例如 30K/min) 加热至最大温度 ($1080-1300^\circ\text{C}$); - 在最大温度下无保持时间; - 以 $15-350\text{K/min}$ 的冷却速率冷却至 400°C ; - 冷却至室温。在调温过程中, 优选具有

小于 10 秒反应时间的传感器记录工件处的温度。因此, 炉以至多 10 秒的反应时间调节温度。如此制备的 LAS-玻璃陶瓷在特别是未进行后处理状态或深加工状态下, 长处在于: 在落球试验中的大于 15cm (例如 $56\pm 13\text{cm}$) 的高抗冲击性、根据 DIN 12116 的 1 级或 2 级 (例如 1 级) 的耐酸性以及 700°C 以上的抗温差性 (TUF)。这种玻璃陶瓷特别适用于炉衬、炉窗、灶板、耐化学性实验室容器、白色家电、防紫外线的半透明制品等。



1. 包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,所述一体式的、未经后处理或深加工的包含玻璃陶瓷的制品包含至少三种不同类型的微观结构 (1、2、3),其中,

所述微观结构 (1、2、3) 在每单位体积包含晶粒的数量和 / 或尺寸上和 / 或晶粒组成上和 / 或剩余玻璃相的组成上有所不同,并且其中,不同的所述微观结构 (1、2、3) 在垂直于过渡区域的横截面中的特征在于不同的相对离子含量变化曲线,并且,至少三种不同类型的所述微观结构 (1、2、3) 各自具有各个离子的不同的强度平稳区段 (9),在所述强度平稳区段 (9) 中,各个离子是主晶相的组分。

2. 根据权利要求 1 所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,结合借助次级离子质谱分析法确定的强度来确定所述相对离子含量变化曲线。

3. 根据权利要求 1 所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,不同微观结构 (1、2、3) 的区域之间的过渡部表现为包含玻璃陶瓷的制品的朝向环境的界面的形态,即,包含玻璃陶瓷的制品的轮廓,并且不同的所述微观结构 (1、2、3) 的区域从包含玻璃陶瓷的制品的边缘至内部彼此跟随。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,包含玻璃陶瓷的制品的包括朝向环境的界面的外部区域具有很大程度上无定形的第一微观结构 (1),其中,所述区域的晶粒含量为至多 10 体积%。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,与所述第一微观结构邻接的第二微观结构 (2) 具有 10 体积%与 80 体积%之间的晶粒含量。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,与所述第二微观结构邻接的第三微观结构 (3) 具有高于 80 体积%的晶粒含量。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,所述包含玻璃陶瓷的制品在落球试验中具有大于 15cm 的破裂跌落高度的抗冲击性,其中,给出的数值对应于威布尔分布的 5%分位数,并且涉及的是其上跌落 535 克重钢珠的 200×200×4mm 的样品尺寸。

8. 根据权利要求 7 所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,所述破裂跌落高度为大于 20cm。

9. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,所述包含玻璃陶瓷的制品具有根据 DIN 12 116 的 1 级或 2 级耐酸性。

10. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,所述包含玻璃陶瓷的制品在以 370℃ 的温度在浓硫酸腐蚀 30 分钟之后并且在随后进行的落球试验具有大于 15cm 的破裂跌落高度。

11. 根据权利要求 10 所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,所述破裂跌落高度为大于 20cm。

12. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的包含玻璃陶瓷的制品,其特征在于,所述包含玻璃陶瓷的制品具有如下范围内的组成:

60 - 73.0 重量%	SiO ₂ ,
15 - 25.0 重量%	Al ₂ O ₃ ,

2.2 - 5.0 重量%	Li_2O ,
0 - 5.0 重量%	$\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$,
0 - 5.0 重量%	TiO_2 ,
0 - 5.0 重量%	ZrO_2 ,
0 - 4.0 重量%	ZnO ,
0 - 3.0 重量%	Sb_2O_3 ,
0 - 3.0 重量%	MgO ,
0 - 3.0 重量%	SnO_2 ,
0 - 2.0 重量%	P_2O_5 ,
0 - 1.5 重量%	As_2O_3 ,
0 - 1.2 重量%	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 其中, 各个含量在如下给出的 范围内:
0 - 1.0 重量%	Na_2O ,
0 - 0.5 重量%	K_2O 以及
0 - 1.0 重量%	着色氧化物。

13. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的包含玻璃陶瓷的制品, 其特征在于, 玻璃态的所述第一微观结构 (1) 相对于所述第二微观结构和所述第三微观结构 (2、3) 贫含 Li 离子 (6) 和 Mg 离子 (7) 而富含 Na 离子 (4) 和 K 离子 (5)。

14. 根据权利要求 12 所述的包含玻璃陶瓷的制品, 其特征在于, 所述第二微观结构 (2) 相对于所述第一微观结构 (1) 富含 Li 离子 (6) 和 Mg 离子 (7), 而相对于所述第一微观结构 (1) 贫含 Na 离子 (4) 和 K 离子 (5)。

15. 根据权利要求 12 所述的包含玻璃陶瓷的制品, 其特征在于, 所述第三微观结构 (3) 相对于另外两个微观结构 (1、2) 富含 Li 离子 (6) 和 Mg 离子 (7), 而相对于另外两个微观结构 (1、2) 贫含 Na 离子 (4) 和 K 离子 (5)。

16. 根据权利要求 12 所述的包含玻璃陶瓷的制品, 其特征在于, 很大程度上无定形的第一微观结构区域的边缘区域富含锌尖晶石混晶, 和 / 或很大程度上无定形的第一微观结构区域的非边缘区域贫含锌尖晶石混晶。

17. 根据权利要求 12 所述的包含玻璃陶瓷的制品, 其特征在于, 以离子含量变化曲线为特征的所述第一微观结构 (1) 和所述第二微观结构 (2) 具有至多 $10\ \mu\text{m}$ 的厚度。

18. 根据权利要求 17 所述的包含玻璃陶瓷的制品, 其特征在于, 所述厚度为至多 $5\ \mu\text{m}$ 。

19. 根据权利要求 12 所述的包含玻璃陶瓷的制品, 其特征在于, 至少包含玻璃陶瓷的制品的所述第三微观结构 (3) 具有热液石英混晶的主晶相 (14) 和高温石英混晶的第二晶相 (13), 其中, 高温石英混晶相 (13) 和热液石英混晶相 (14) 之间的比例朝向包含玻璃陶瓷的制品的边缘方向连续地或逐级地升高。

20. 用于制备包含玻璃陶瓷的制品的方法, 其中, 将至少一个前体制品至少部分转变为

包含玻璃陶瓷的制品，

其中，要么将玻璃制成的第一前体制品陶瓷化为包含玻璃陶瓷的制品，要么将第二前体制品的至少一个第一晶相进一步陶瓷化为包含玻璃陶瓷的制品的第二晶相，并且其中，将所述前体制品加热至最大温度，其中，至少在相变的放热阶段期间，所述前体制品的上侧与底侧之间的温度分布与转变的所述前体制品中的平均温度偏差至多 $\pm 1\text{K}$ ，并且所述最大温度最高维持 2 分钟。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其特征在于，或者紧接在达到所述最大温度之后进行冷却，而不遵守在所述最大温度的保持时间。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法，其特征在于，采用大于 10K/min 的加热速率以达到所述最大温度。

23. 根据权利要求 22 所述的方法，其特征在于，所述加热速率在 14K/min 与 36K/min 之间。

24. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法，其中，将至少一个前体制品陶瓷化为包含玻璃陶瓷的制品，其中，要么将玻璃制成的前体制品陶瓷化为包含玻璃陶瓷的制品，要么将前体制品的至少一个第一晶相进一步陶瓷化为包含玻璃陶瓷的制品的第二晶相，其中，将所述前体制品加热至最大温度，且其中，在陶瓷化成包含玻璃陶瓷的制品的第一晶相或第二晶相的过程中，前体制品所经历的至少 80% 的体积变化在包含 1 至 6 分钟的时窗之内结束，并且其中，采用大于 10K/min 的加热速率以达到所述最大温度。

25. 根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，所述时窗包含 1 至 4 分钟。

26. 根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，所述时窗包含 1 至 2 分钟。

27. 根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，所述加热速率在 14K/min 与 36K/min 之间。

28. 包含玻璃陶瓷的制品，利用根据权利要求 20 至 27 所述的方法能制备。

29. 根据权利要求 1 至 19 任一项所述的包含玻璃陶瓷的制品的用途，所述包含玻璃陶瓷的制品被应用作为陶瓷工业、太阳能工业或制药工业或医药工业中的载体板或炉衬，作为在其中执行化学或物理涂层法的炉的衬，或作为耐化学性实验室仪器，作为用于高温或极低温应用的玻璃陶瓷制品，作为燃烧炉用的炉窗，作为用于遮蔽热环境的挡热罩，作为用于反射器、泛光灯、投影机、放映机、影印机的遮盖部，用于具有热机械应力的应用，或作为加热元件的遮盖部，作为白色家电，作为加热器遮盖部，作为晶片衬底，作为防紫外线的半透明制品或作为外墙板。

30. 根据权利要求 29 所述的用途，其特征在于，所述包含玻璃陶瓷的制品用于高纯条件下的生产过程。

31. 根据权利要求 29 所述的用途，其特征在于，所述加热元件的遮盖部是煎炸炉灶面或烹煮炉灶面。

32. 根据权利要求 29 所述的用途，其特征在于，用于夜视装置中具有热机械应力的应用。

高性能玻璃陶瓷和用于制备高性能玻璃陶瓷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃陶瓷、及其制备和用途,并且特别涉及具有明显改善的物理和化学特性的高性能玻璃陶瓷。

背景技术

[0002] 由现有技术公知用于制备玻璃陶瓷的不同方法,所述方法特别是对玻璃陶瓷制品的机械产品特性或产品特性加以优化。所述优化方案的基本出发点在于:改变初始玻璃的组成或改变可更快或更慢进行的加热速率。

[0003] 当改变坯料玻璃的组成时,优化方案的难点通常在于玻璃陶瓷的可加工性,其中,例如寻求低加工温度。但是,组成也对玻璃陶瓷的特性产生影响,因为组成也影响系统的转变焓,并因此影响转变速度。

[0004] 在制备玻璃陶瓷时,一个挑战是生产大尺寸或极薄壁的玻璃陶瓷制品。在转变为玻璃陶瓷时产生新晶相。这种转变也通常伴随陶瓷制品的体积变化。由于在制品的不同区域内的转变进而还有体积变化在不同时间而且以不同速度发生进行,在制品的不同区域之间引起应力。特别是在大尺寸制品(其中,必须转变很大的玻璃体积)或极薄壁制品(其机械耐受性已由于其薄壁而变差)的情况下,所述应力可呈现出几乎不可控制的程度。因此其生产极为困难而且通常不经济。

[0005] 在上述产品的情况下,产品相对差的抗冲击性通常是不利的。特别是在不透明玻璃陶瓷的情况下,所述抗冲击性通常不足以满足产品特定需求。当例如应当制备具有高白度(在实验室系统中 $L^* > 90$)的玻璃陶瓷时,需要大于 1000°C ,通常甚至大于 1080°C 的陶瓷化温度。然而,许多在大于 1080°C 的温度下所转变的白色不透明玻璃陶瓷在转变后立即具有极为严重的裂缝网,并因此仅具有极小的抗冲击性或几乎不具有抗冲击性。

[0006] EP 1170264B1 教导了具有相对高抗冲击性的半透明玻璃陶瓷的制备方案,所述高抗冲击性归因于表面中所产生的压应力。所述压应力通过玻璃陶瓷表面的高温石英混晶相和玻璃陶瓷内部的热液石英混晶相产生。由于高温石英混晶相具有比热液石英混晶相更低的热膨胀率,在冷却时在表面区域内的相变之后引发压应力。

[0007] 然而,高温石英混晶相一方面在其耐酸性方面成问题,并且另一方面仅能通过极精确的过程进展中获得。在此必须例如保证表面附近区域内获得的高温石英在冷却时不变为低温石英结构。过高的 SiO_2 含量也会导致转变为低温石英结构。

[0008] DE 102005019247B4 介绍了能够制备具有很高的抗温差性(TUF)的玻璃陶瓷的陶瓷化方法。所述高TUF通过特定的陶瓷化方法达到,该方法的特征在于高的加热速率。然而未给出制备的玻璃陶瓷的抗冲击性数据。也未公开耐酸性。

[0009] 此外,如DE 102005019247B4中介绍地,已证明非常难的是,玻璃陶瓷严格保持其形状地转变。所述文献教导了:在高的加热速率相结合的相对高的温度下,将高温石英混晶相转变为热液石英混晶相的方案。这种方法可例如在使平坦片状制品的陶瓷化时,快速导致变形和平坦度偏差。为了保持尽可能少量的形变或扭曲,通常需要最大温度下一定的保

持时间,所述保持时间减少衬底的平坦度偏差。

[0010] 然而,当需要板的少量翘曲或高平坦度时,通常的做法是通过机械后处理或甚至是通过从更大的板上剪出平坦区域来补偿或修正所述板。

[0011] 从更大的板上剪出平坦区域不仅出于成本原因是不利的。

[0012] 在玻璃陶瓷制品内形成一定的微观结构次序,所述微观结构次序有助于玻璃陶瓷良好的机械特性。当所述次序通过后处理例如通过剪切或打磨而被中断或改变时,该区域内可存在薄弱部位。因此例如经处理的玻璃陶瓷的机械和化学耐受性比未处理的玻璃陶瓷明显更差。然后,内部玻璃陶瓷微观结构敞开,并且在暴露的表面上部分地显露出微裂纹,并且不再通过较具抵抗性的表面微观结构而受到保护免于裂纹增长或耐腐蚀性化学药品的侵蚀。

发明内容

[0013] 因此,本发明所基于的任务在于,提供具有改善的机械和化学特性的、特别是更高抗冲击性或改善的耐酸性的玻璃陶瓷。此外研发出凭借其能制备根据本发明的产品的方法。

[0014] 通过独立权利要求的主题解决所述任务。从属权利要求中实施了优选的实施方案和改进方案。

[0015] 根据本发明的一体式非后处理或深加工的包含玻璃陶瓷的制品可凭借如下方法制备,其中,将至少一个前体制品至少部分地转变为包含玻璃陶瓷的制品。所述包含玻璃陶瓷的制品可为半透明或优选为不透明的。

[0016] 包含玻璃陶瓷的制品为一体式非后处理或深加工的特征基本上使得根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品的特性区别于现有技术。在此应特别阐明的是,所介绍的特性不通过任一类型的后续处理步骤(例如通过打磨或涂覆涂层等)而产生,而是对于所述制品而言,所介绍的特性在通过陶瓷化制备的状态下是内在固有的。

[0017] 在此,要么使玻璃前体制品转变或陶瓷化成包含至少一个第一晶相的包含玻璃陶瓷的制品,要么使包含至少一个第一晶相的前体制品的所述第一晶相转变为包含玻璃陶瓷的制品的第二晶相。

[0018] 换言之,在本发明的范围内,前体制品应理解为晶相含量低于 10 体积%的坯料玻璃,或被理解为如下的玻璃陶瓷制品,所述玻璃陶瓷制品通过根据本发明的方法转变或进一步陶瓷化成具有(不同类型)玻璃陶瓷微观结构的制品,其中,发生至少一个相变。

[0019] 所述相变可包含坯料玻璃中的成核和随后的结晶以及晶粒的生长。然而,所述相变也意味着对前体制品的预陶瓷化中已存在的第一晶相转变为不同类型的晶相或第二晶相。在此,转变成不同类型的晶相或第二晶相被理解为特别是结构和组成的变化,例如在高温石英混晶的转变中产生热液石英混晶相。

[0020] 当由已陶瓷化的前体制品制备包含玻璃陶瓷的制品时,不排除将根据本发明的方法也用于制备前体制品。前体制品和包含玻璃陶瓷的制品均可通过根据本发明的方法来制备。

[0021] 当使用玻璃陶瓷前体制品时,所述前体制品可独立于根据本发明的转变,特别是时间上独立于根据本发明的转变地陶瓷化。所述前体制品在此期间可被冷却至室温。

[0022] 然而,本发明也包含如下情况:玻璃陶瓷前体制品紧跟在根据本发明的转变之前得到制备,并且同时不冷却至室温。前体制品和包含玻璃陶瓷的制品也可在连续过程中生成。

[0023] 前体制品可包含着色金属氧化物,使得由前体制品制备的包含玻璃陶瓷的制品得到体着色(volumengefärbt)。原则上添加现有技术已知的所有着色氧化物或掺质对于玻璃陶瓷来说是可行的。

[0024] 在本发明的范围内,包含“半透明”玻璃陶瓷的制品应理解为处在 400 至 1600nm 范围内的具有 0.10 至 0.95 透射率的制品。与之相对照地,包含“不透明”玻璃陶瓷的制品实际上不具有透射率;包含“不透明”玻璃陶瓷的制品具有 0 至 0.10 的透射率。由于以相同方式(即通过相同的方法参数)制备成不同壁厚的玻璃陶瓷制品在较低厚度情况下可完全是半透明的,而在较高厚度情况下可呈现为不透明,基于 4mm 的壁厚来理解:透射率和术语“半透明”和“不透明”。

[0025] 前体制品在方法过程中加热至最大温度。达到最大温度的加热速率优选大于 10K/min,并且优选在 14K/min 和 36K/min 之间。原则上加热速率并不受方法影响而被限定上限,而是依赖于技术可行性,例如所用炉的功率。

[0026] 达到最大温度之后,接着的是与现有技术相比极短的不大于 2 分钟的最大温度保持时间。优选的是,干脆无保持时间,或换言之:基本上或完全取消保持时间。这是有利的,因为节省了过程时间。然而成核范围内的保持时间是可行的,而不背离本发明的范围。

[0027] 根据本发明的方法原则上可使用所有组成的玻璃陶瓷,因为涉及的是下文详细介绍的玻璃陶瓷制备的普适性问题。

[0028] 如上所述,特别是在大尺寸或薄壁制品的情况下,玻璃陶瓷制品中内部应力的形成是成问题的,因为所述应力削弱抗冲击性并因此削弱制品的承载能力和耐久性。在本说明书的范围内,具有大于 1m³体积的尺寸的制品被称作大尺寸制品,具有小于 3mm 壁厚度的制品被称作薄壁制品。根据通常理解,所述应力的产生基本上基于两种机制。

[0029] 第一种机制包括,前体制品不同位置上的相变从不同时间开始,并且以不同速度进行。相变生成结晶热量。当所述热不能足够快速排出时,造成温度过高,温度过高使得陶瓷化速度局部提高。由于逐渐转变也导致显著的粘度升高,所以已转变的区域或结晶的区域比仍未转变的区域更不能抵消产生的应力。特别地,当粘度通过大量转变已经大大提高时,对着放热转变区域的端部产生的应力不再能够充分缓和。制备的玻璃陶瓷制品仅具有低强度,特别是低抗冲击性。

[0030] 用于应对所述问题的在导言中已较详细介绍的可行性方案是降低加温速率或加热速率,这导致最大结晶的时间段显著延长。所述减缓允许产生的应力在陶瓷化时部分得到缓和。然而加热速率的通常的减缓也导致显著延长的过程时间,并且因此导致产能降低并且成本升高。此外,达到最大温度之后,进一步使玻璃陶瓷制品陶瓷化。

[0031] 第二种可行性或者说第二种机制(其可在玻璃陶瓷微观结构中产生在强度方面临界的应力)基于玻璃陶瓷微观结构中不同晶相的热膨胀系数的梯度。公知的是,在中等转变速度下,在微观结构中,在各个相之间可发生物质转移。因此各个相可富含不同组分,从而使其结构类型变化。所述结构类型的变化与特定膨胀系数的变化相关。例如在基本上由三种主相(即,玻璃陶瓷内部作为主晶相的热液石英混晶,表面附近布置的高温石英结

构类型的混晶,和很大程度上无定形的边界层)构成的微观结构中,高温石英结构类型的混晶通过硅富集而转变为低温石英结构类型。这使得平均热膨胀系数从高温石英结构类型的约 $0.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 显著变化为低温石英结构类型的大于 $5.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。由此,在玻璃陶瓷内部产生临界的拉应力,其可导致裂缝形成并且无论如何导致强度降低。

[0032] 通过使用本文介绍的制备方法可避免所述转变,该方法由于将高的加温速率在过程的最大温度范围内几乎没有保持时间或保持时间和迅速冷却相组合,从而冻结所有相态,并且防止任何形式的进一步结晶、物质富集和结构类型变化,或至少在特性方面降低至非临界的程度。

[0033] 本发明人令人惊讶地发现,凭借相对高的加热速率和特别是极低的保持时间可制备具有新型微观结构的产品,其特征特别在于其高抗冲击性和极好的耐酸性。根据本发明的产品的优点的详细介绍随后记载。

[0034] 但准确来讲,所述缩短或取消最大温度范围内的保持时间的方法步骤在对相变过程中产生的产品扭曲的补偿性方面也很成问题的。高温石英混晶相向热液石英混晶相的转变例如伴随着 0.1 至 2.0% 的显著体积增加。

[0035] 结晶的均一性不仅依赖于待陶瓷化制品的尺寸和壁厚度,还很大程度上依赖于引入制品的热量的均一性。进行陶瓷化的前体制品应尽可能均匀地被加热,以保证在水平和优选还在旁侧上尽可能均匀地进行陶瓷化。与之相对照地,当加热不均匀时,存在包含玻璃陶瓷的制品的变形或扭曲的危险。

[0036] 至少部分避免所述高弯曲或扭曲的可行性方案是在最大温度下保持保持时间。在最大温度下的保持时间之内至少使得陶瓷化材料中粘度的略微降低,并且现存的相的相应相含量增加并且应力的消除。扭曲至少部分地再次变水平。同时陶瓷化制品成熟,产生的梯度消除,并且由于相含量的增加而促进结构转变或结构类型变化。因此所述操作方式不适合制备具有根据本发明特性的包含玻璃陶瓷的制品。

[0037] 当显著缩短或完全取消如本发明所提供的保持时间时,又缺少了使扭曲变平的可能性。当以高加热速率操作以达到最大温度时,所述问题更为尖锐。发生相变或体积结晶的范围内的加热速率越高,陶瓷化前体制品中可能产生温差的危险越大,通过相变而可能产生的产品扭曲也越大。

[0038] 为了避免所述问题,在高加热速率下仍力求对陶瓷化制品的均匀加热。这可通过不同方式达到。例如,可在仅具有很小的炉体积的间歇式操作炉中以单件生产的方式制备包含玻璃陶瓷的制品。通过小的炉体积一方面能够快速调节温度。另一方面不存在例如在滚筒炉中制造时可能导致温度不确定性的烟囱效应(Kamineffekte)。然而在滚筒炉中的制造并非是不利的。在这里,只是用以产生均匀加热的成本较高。在本文中,例如提供从不同方向对陶瓷化制品进行加热,从而能够更好的抵消例如由于炉的几何形状而产生的温差。例如,也可从陶瓷化前体制品的上侧或底侧进行加热。

[0039] 因此,本发明的一个特别优选的改进方案为,将前体制品上侧与底侧之间的温度梯度保持得尽可能小。因此,上侧与底侧之间的温度偏差与前体制品中的平均温度的偏差应优选不大于 $\pm 1\text{K}$ 。变形和平坦度偏差可显著降低或甚至完全避免。

[0040] 此外,本发明的一个有利的改进方案为,优选连续地而且特别是在体积结晶的临界时间段内(即在放热相变的范围内)测得前体制品的温度改变。可如此得知与陶瓷化前

体制品中平均温度的临界偏差并通过修正或调节炉加热从而调整相应预定的预设值。

[0041] 此外,除了陶瓷化前体制品中的竖向温度控制之外,也有利地进行水平温度控制。在此,对调节炉或腔体(在调节炉或腔体中发生相变)的加热被这样调节:至少在相变过程中,发生转变的前体制品的宽度和/或长度之上的温度分布与发生转变的前体制品中的平均温度偏差至多 $\pm 5\text{K}$ 。

[0042] 竖向或水平温度改变可以例如通过紧邻陶瓷化前体制品的温度传感器记录。在一个特别优选的改进方案中,所述温度传感器具有小于 10 秒,优选至多 1 秒的反应时间。

[0043] 加热也应优选可在 10 秒之内,特别优选在 1 秒之内得到调节。由于相变放热而且在高加热速率下也可在较少的分钟数内进行,所以快速的反应时间对于有效的温度调节来说是重要的。

[0044] 根据本发明的方法的一个特别的优点在于,前体制品和包含玻璃陶瓷的制品之间存在形状稳定性。除了通过相变产生的体积变化之外,前体制品在转变过程中几乎不改变其形状。在使成型体(例如锅壳)陶瓷化时,这是特别有利的。特别有利地,在此可使用经陶瓷化的前体制品,所述前体制品随后经历根据本发明的相变。由于所述制品已具有至少部分结晶的结构,最小粘度比坯料玻璃转变成具有高温石英混晶相的透明玻璃陶瓷情况下的粘度大出数个数量级,从而在陶瓷化时不会导致竖立的壁瘫倒或底部拱起。锅的形状基本上,即在不考虑由相变引起的体积变化的情况下,相应于锅在陶瓷化之前具有的形状。

[0045] 特别优选地,根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品通过如上所述方法制备。

[0046] 包含玻璃陶瓷的制品的特征在于,其在未经后处理或深加工的状态下,具有至少三个不同类型的微观结构。所述微观结构可在每单位体积包含晶粒的数量和/或尺寸上和/或晶粒组成上和/或剩余玻璃相的组成上有所区别。

[0047] 所述至少三种不同的微观结构例如根据横截面中不同的离子含量相互区分。在对垂直于各个微观结构之间的过渡区域的离子含量变化曲线时,产生对于各微观结构的特征差异。

[0048] 相对离子含量变化曲线可以借助由次级离子质谱分析法确定的强度来确定。所述强度不反映绝对离子含量,然而其可被解读为相对含量变化。下文简化地也仅提及“离子含量变化曲线”来代替“相对离子含量变化曲线”。

[0049] 特别优选地,所述至少三种不同类型的微观结构各自具有对于各个离子的不同的强度平稳区段。“单个离子”优选为参与形成根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品的最重要相或主相的阳离子。当例如在 LAS- 玻璃陶瓷的情况下,示出强度平稳区段的如下离子,例如 Na⁺ 阳离子、K⁺ 阳离子、Li⁺ 阳离子和 Mg⁺ 阳离子。不同微观结构区域中各个离子的所述强度平稳区段在现有技术中不是已知的。

[0050] 具有不同微观结构的区域之间的过渡部以通常方式表现为界面形态,即其朝向环境的轮廓或边缘,其中,不同微观结构的区域从包含玻璃陶瓷的制品的边缘至内部彼此跟随。不同的微观结构以俄罗斯套娃形式相互套嵌。

[0051] 根据一个特别优选的实施方案,所述微观结构也根据晶粒与剩余玻璃相彼此的比例得到限定。包含玻璃陶瓷的制品的包含朝向环境界面的外部区域具有很大程度上无定形的第一微观结构。很大程度上无定形的边界层或很大程度上无定形的第一微观结构应被理解为可具有 30nm 至 6000nm 厚度并包含小于 10 体积%晶粒的表面附近结构区域。特别地,

所述微观结构区域优选不具有玻璃陶瓷制品主晶相的晶粒。然而,在任何情况下,至多 10 体积%的包含在无定形边界区域中的晶粒属于一个或多个主晶相。

[0052] 与第一区域邻接的第二区域包含第二微观结构,所述第二微观结构具有 10 和 80 体积%之间的晶粒含量。

[0053] 与第二区域邻接的第三区域包含第三微观结构,所述第三微观结构具有 80 体积%以上的晶粒含量。所述微观结构形成包含玻璃陶瓷的制品的内部。

[0054] 包含玻璃陶瓷的制品的一特别优选的实施方案具有根据 DIN 12116 的 1 或 2 级耐酸性。因此所述玻璃陶瓷制品可有利地用于使用腐蚀性物质的生产过程,例如作为实验室仪器或炉的内衬等。

[0055] 包含玻璃陶瓷的制品的高抗冲击性是特别有利的。在落球试验中表明,尺寸为 $200 \times 200 \times 4\text{mm}$ 的包含玻璃陶瓷的制品具有大于 15cm 的、优选大于 20cm 的以及特别优选大于 25cm(威布尔分布的 5%分位数)的破裂跌落高度。在该试验中,使 535g 重的钢珠从一定高度以自由落体方式落在样品中间。逐级升高跌落高度直至发生破裂。抗冲击性为统计数值,并且表现为在大约 30 个样品上实施的破裂跌落高度的平均值。所述试验基于根据 DIN 52306 的落球试验。

[0056] 耐化学性也通过 S- 试验证实,方式为:根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品在 370°C 的温度下经历浓硫酸腐蚀 30 分钟。在随后的如上所述的落球试验之后,所述制品仍然具有大于 15cm,优选甚至大于 20cm(5%分位数)的破裂跌落高度。

[0057] 此外,根据本发明的包含玻璃陶瓷的不透明制品有利地具有大于 700°C 的抗温差性。所述抗温差性对于包含高温石英混晶作为主晶相的玻璃陶瓷来说是不常见的情况。

[0058] 与之相对照,根据目前的常识,主晶相由热液石英混晶制成,并且其白度超过 $L^* = 95$ 的玻璃陶瓷仅可通过 1070 和 1090°C 之间,优选 1080°C 温度下的陶瓷化来制备,其中,最大温度下的停留时间在 10 和 40 分钟之间。特别地,所述具有高白度和高抗温差性的热液石英混晶玻璃陶瓷的抗冲击性制备是至关重要,因为根据现有技术制备的玻璃陶瓷在陶瓷化之后的 48 小时之内在无外部诱因的情况下通常已具有严重的裂缝网。所述裂缝网归因于强内部应力的存在以及玻璃陶瓷表面最小的交联。

[0059] 令人惊讶地,根据本发明的方法(即高加热速率(大于 10K/min ,优选 14K/min 至 36K/min) 在 900°C 至 1300°C 的最大温度相结合下的极短的保持时间(0-2min,优选无保持时间)) 允许玻璃陶瓷制品的工业上可用的制备方案,所述玻璃陶瓷制品在一定组成的情况下具有热液石英混晶的主晶相,并且白度 L^* 大于 95,优选甚至大于 97。据信,通过上述参数实现所介绍的新型微观结构构型。

[0060] 用根据本发明的方法达到的高抗冲击性和抗温差性等很可能基于:表面附近区域中几乎不存在具有低温石英结构的混晶的事实。研究表明,根据现有技术制备的玻璃陶瓷通常在根据本发明产品中也存在的边缘或很大程度上无定形区域下方具有额外的区域,在所述额外的区域中存在具有低温石英结构的混晶。所述区域根据本发明被去除。

[0061] 所述具有低温石英结构混晶的区域具有大于 $13 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数,所述热膨胀系数显著高于玻璃陶瓷制品内部的约 $1.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数,也高于很大程度上无定形边缘区域的约 $4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数。在陶瓷化过程结尾处进行冷却时,在具有低温石英结构的区域中产生比邻接区域显著更高的体积收缩。据信,不同区域中的膨胀特性

的差异引发可导致表面裂纹的应力。

[0062] 可用所述方法制备的根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品可例如具有如下机械或化学特性：

[0063] - 最大温度梯度 :400-800K

[0064] -TUF :> 700℃

[0065] - 热膨胀系数 :参见图 4

[0066] - 根据 ASTM C-1259 的弹性模量 E :84-95×10³MPa

[0067] - 根据 ISO 9385 的努氏硬度 HK_{01/20}:570-680

[0068] - 根据 DIN EN 1288, 第 5 部分, 第 45 条的抗弯强度 σ_{bb} :100-160MPa

[0069] 高抗冲击性和抗温差性使得能够在短距离内存在剧烈温差的领域内使用根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品。可例如涉及炉灶面、炉盘和白色家电或玻璃陶瓷烹饪容器。例如通过根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品的抗冲击性, 作为烹饪容器的用途是合适的。在此, 还特别有利的是, 根据本发明的在可见光波长范围内不透明的制品在红外光波长范围内可具有> 70%的透明度。

[0070] 高机械稳定性和高热稳定性也导致根据本发明制备的制品几乎不释放颗粒和物质 / 组分。因此, 根据本发明制备的制品可在制药工业中用作容器或装置部件, 在热装置中例如用作退火炉的炉衬和太阳能工业中的化学或物理涂覆装置以及用作高性能陶瓷。高性能陶瓷最为优选, 因为容易制备出所需的几何形状并且具有光滑表面。

[0071] 优选的应用领域为：

[0072] - 一般作为窑具 (Brennhilfsmittel) 和 / 或载体板和例如用于陶瓷工业或太阳能工业；

[0073] - 作为额外设有功能性表面, 例如可吸附一氧化氮的外墙板 (Fassadenplatte)；

[0074] - 作为用于高温和及极低温应用的陶瓷制品, 例如用于化学工业；

[0075] - 作为炉衬, 其相对于陶瓷材料的优点在于其不释放颗粒 / 微粒并因此可用于高纯度应用；

[0076] - 作为载体板, 其由于其高纯度、耐化学性和不存在或几乎不存在物质释放而可用于制药工业和医药技术中的生产过程；

[0077] - 作为耐化学性实验室仪器；

[0078] - 作为必须为高耐化学性和高耐热性的化学装置 (例如在涂布工业中的 CVD 设备和 PVD 设备中) 的平坦而且经成型的衬；

[0079] - 作为晶片衬底；

[0080] - 作为遮蔽热环境的挡热罩；

[0081] - 作为加热元件的遮盖部, 特别是作为煎炸炉灶面或烹煮炉灶面以及作为白色家电；

[0082] - 作为燃烧炉的窗；

[0083] - 作为加热器遮盖部；

[0084] - 作为用于反射器、泛光灯、投影机、放映机 (Beamer)、影印机的遮盖部；

[0085] - 用于如夜视装置中伴随有热机械应力的应用；

[0086] - 作为防紫外线的半透明制品；

[0087] - 作为墙盖板 (Fassadenabdeckung)。

[0088] 根据本发明的一个特别优选的实施方案, 包含玻璃陶瓷的制品具有如下组成:

[0089] 60-73.0 重量% SiO_2 ,

[0090] 15-25.0 重量% Al_2O_3 ,

[0091] 2.2-5.0 重量% Li_2O ,

[0092] 0-5.0 重量% $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$,

[0093] 0-5.0 重量% TiO_2 ,

[0094] 0-5.0 重量% ZrO_2 ,

[0095] 0-4.0 重量% ZnO ,

[0096] 0-3.0 重量% Sb_2O_3 ,

[0097] 0-3.0 重量% MgO ,

[0098] 0-3.0 重量% SnO_2 ,

[0099] 0-9.0 重量% P_2O_5 ,

[0100] 0-1.5 重量% As_2O_3 ,

[0101] 0-1.2 重量% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, 其中, 各个含量在如下给出的范围内:

[0102] 0-1.0 重量% Na_2O ,

[0103] 0-0.5 重量% K_2O 以及

[0104] 0-1.0 重量% 着色氧化物。

[0105] 相应于上述组成之一的包含玻璃陶瓷的制品可具有很大程度上无定形的第一微观结构, 其相对于第二微观结构和第三微观结构而贫含 Li 离子和 Mg 离子并富含 Na 离子和 K 离子。同样地, 在接下来的两个微观结构中, 不同微观结构中所表现出的离子含量变化曲线示出不同的强度平稳区段。在此, 所介绍的相对富含或贫含是关于不同微观结构中强度平稳区段的水平而言的。

[0106] 接着很大程度上无定形的第一微观结构的第二微观结构可优选相对于第一微观结构富含 Li 离子和 Mg 离子。可相对于第一微观结构贫含阳离子 Na 和 K。

[0107] 在第三微观结构中相对于前两个微观结构富含 Li 离子和 Mg 离子。与之相对照, 相对于另外两个微观结构贫含 Na 离子和 K 离子。

[0108] 前两个微观结构区域优选具有至多 $10\text{ }\mu\text{m}$, 优选至多 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的垂直于微观结构的过渡区域的厚度或层厚, 其中, 所述微观结构就离子含量变化曲线而言有所区别。

[0109] 根据本发明的一个特别优选的改进方案, 包含玻璃陶瓷的制品的至少第三微观结构包含热液石英混晶的主晶相和高温石英混晶的第二晶相, 其中, 高温石英混晶相与热液石英混晶相之间的比例朝向包含玻璃陶瓷的制品的边缘方向连续地或逐级地升高。由于高温石英混晶相具有比热液石英混晶相低的热膨胀系数, 产生从内部向外部相对连续升高的应力。所述从内部向外部相对连续的升高特别与现有技术的情况 (其中, 表面附近存在富含高温石英混晶的区域或层) 相对照。然而, 在所述富含高温石英混晶的层与热液石英混晶内部之间存在热膨胀系数的突变, 这可能不利地影响玻璃陶瓷制品内的应力分布。

[0110] 此外, 根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品中可包含少数晶相, 例如锌尖晶石混晶或钛酸锆混晶。特别地, 很大程度上无定形的第一微观结构区域和必要时所有其他微观结构构造区域中少量的锌尖晶石混晶表现为特别优选的实施方案。本发明人的出发点是, 特

别是第一微观结构区域中的锌尖晶石混晶含量（其可等同于锌尖晶石掺质）有利地升高包含玻璃陶瓷的制品的耐酸性。本发明人相信，所述锌尖晶石混晶含量，特别是在与相对厚的无定形边缘区域相组合下，导致包含玻璃陶瓷的制品与现有技术相比极好的耐酸性。

[0111] 据此，特别优选的包含玻璃陶瓷的制品包含很大程度上无定形的第一微观结构的边缘区域，其富含锌尖晶石混晶。根据本发明另一改进方案，很大程度上无定形的第一微观结构的边缘区域中存在至少一种锌尖晶石掺质。

附图说明

[0112] 下文通过实施例详细介绍本发明。附图中用相同标记表示相同或相似特征。在此：

[0113] 图 1 示出根据本发明的用于制备不透明热液石英混晶陶瓷的方法的温度 - 时间 - 图线；

[0114] 图 2a 示出根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品在上侧剖面图中的不同微观结构区域和相关的离子含量变化曲线；

[0115] 图 2b 示出根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品在底侧剖面图中的不同微观结构区域和相关的离子含量变化曲线；

[0116] 图 3 示出根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品的不同深度范围（图 3a-3c）的薄层 X 射线衍射测量（DS-XRD）情况；

[0117] 图 4 示出不同组成的包含玻璃陶瓷的制品对于 0°C 与约 950°C 之间的温度范围的相对长度变化。

具体实施方式

[0118] 在图 1 中介绍了根据本发明的方法的温度 - 时间 - 图线，通过所述方法可由坯料玻璃前体制品制备包含玻璃陶瓷的不透明制品。x 轴表示时间，y 轴表示温度。

[0119] 原则上，所述方法也可利用预陶瓷化的前体制品进行，所述前体制品在时间和选择任选空间上独立于包含玻璃陶瓷的制品的制备地得到制备。

[0120] 具有锂 - 铝 - 硅酸盐（LAS）制成的坯料玻璃前体制品首先转变为具有高温石英混晶相的前体制品，并且转变为包含至少一种热液石英混晶相的包含玻璃陶瓷的制品。

[0121] 所述坯料玻璃可具有如下范围内的组成：

[0122]	60-73.0 重量%	SiO ₂ ,
[0123]	15-25.0 重量%	Al ₂ O ₃ ,
[0124]	2.2-5.0 重量%	Li ₂ O,
[0125]	0-5.0 重量%	CaO+SrO+BaO,
[0126]	0-5.0 重量%	TiO ₂ ,
[0127]	0-5.0 重量%	ZrO ₂ ,
[0128]	0-4.0 重量%	ZnO,
[0129]	0-3.0 重量%	Sb ₂ O ₃ ,
[0130]	0-3.0 重量%	MgO,
[0131]	0-3.0 重量%	SnO ₂ ,

- [0132] 0-9.0 重量% P_2O_5 ,
[0133] 0-1.5 重量% As_2O_3 ,
[0134] 0-1.2 重量% Na_2O+K_2O , 其中, 各个含量在如下给出的范围内:
[0135]
[0136] 0-1.0 重量% Na_2O ,
[0137] 0-0.5 重量% K_2O .

[0138] 选择性地, 可包含 1.0 重量% 的着色氧化物。

[0139] 首先在 11 分钟之内以 58K/min 或甚至至多 150K/min 的加热速率将前体制品从室温加热至约 660°C。在所述加热的第一范围内, 加热速率通常可选择尽可能高, 因为此时前体制品的粘度非常低, 使得几乎不产生内部应力。然而出于方法经济性原因, 加热速率应大于 15K/min, 优选大于 30K/min。

[0140] 直到达到约 20 分钟的处理时间时, 随后将加热速率缓慢降低至 0, 使得要么例如在恒定 790°C 下进行高温石英混晶相的体积结晶, 要么使待陶瓷化制品的温度均一化。但是所述均化阶段仅为选择性的, 即, 其并非强制为过程专用的, 因此并非强制性必要。所述过程步骤中的保持时间为约 30 分钟。

[0141] 原则上, 具有高温石英混晶相的前体制品可利用产生所述混晶相的任一方法来制备。所述体积结晶完成之前的进程范围并不挑剔。然而优选上述方法步骤, 因为这涉及相对快速的方法进程。原则上可在该处中断所述方法并将包含高温石英混晶的制品冷却至室温。因此, 时间上单独向热液石英混晶相的转变是可行的。

[0142] 接着, 以约 30K/min 的加热速率将进行陶瓷化的前体制品加热至 1080°C -1300°C, 优选 1100-1150°C, 特别优选 (如实施例中介绍) 为 1120°C 的最大温度。所述处理时间段内的加热速率通常应大于 10K/min 和特别优选在 14K/min 与 36K/min 之间, 其中, 加热速率的上限依赖于技术可能性。所述处理时间段内相对高的加热速率导致高温石英混晶相向热液石英混晶相的转变朝更高的温度推移。相对高的加热速率同时产生了极快速的转变, 这种转变通常在 1 至 6 分钟, 优选在 1 与 4 分钟之间且特别优选 1 与 2 分钟之间进行。

[0143] 换言之, 这意味着将前体制品加热至最大温度, 其中, 在高温石英混晶相向包含玻璃陶瓷的制品的热液石英混晶相转变的过程中, 前体制品所经历的至少 80% 的体积变化在包含 1 至 6 分钟, 优选 1 至 4 分钟和特别优选 1 至 2 分钟的时窗之内完成, 并且在此采用大于 10K/min, 优选在 14K/min 与 36K/min 之间的加热速率以达到最大温度。

[0144] 在不遵守最大温度下的保持时间的情况下, 随后以约 350K/min 至 15K/min, 优选 50K/min 至 20K/min 的平均冷却速率将前体制品冷却至约 400°C, 并随后冷却至室温。

[0145] 据信, 相对高的加热速率和由此导致的转变向更高温度移动在与取消最大温度下的保持时间和随后的快速冷却相组合下产生良好的特性, 特别是高抗冲击性, 以及高 TUF 和极好的耐化学性。至少可证明, 具有依赖于方法的微观结构的玻璃陶瓷也示出所述特性。

[0146] 为了实现尽可能小地生成内部应力, 应当至少在相变的放热范围内尽可能均匀地充分加热前体制品。优选地, 板厚度上的温度梯度与进行转变的前体制品内的平均温度应至多偏差 +/-1K。

[0147] 优选通过感应器监控进行陶瓷化的前体制品的希望的均匀加热, 并根据测量值调

节炉温。然而,由于数分钟的极短的转变时间,炉温的有效调节的前提在于在短时间内进行调节。因此,温度传感器或感测器优选具有小于 10 秒,特别优选至多 1 秒的反应时间。加热的调节优选在 10 秒之内和特别优选在 1 秒之内进行。

[0148] 图 2a 和 2b 示出根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品的反射式电镜照片以及通过次级离子质谱法 (SIMS)– 测量值确定的相关离子含量变化曲线。SIMS– 测量值在坐标系中介绍,其中, x 轴表示从包含玻璃陶瓷的制品的边缘向中间的深度,而 y 轴表示以对数计的强度。

[0149] 可以看到:在包含玻璃陶瓷的制品的上侧(图 2a)和底侧(图 2b)的剖面图中的三个不同的微观结构区域 1、2、3 以及相关离子含量变化曲线。下面,通过图 2a 阐释一般的微观结构,而图 2b 用于证明包含玻璃陶瓷的制品的上侧和底侧微观结构构造的相似性。

[0150] 很大程度上无定形的第一微观结构区域 1 处在包含玻璃陶瓷的制品的边缘处。所述区域 1 可为至多 6 μm 厚。在图 2a 所示的实施例中,所述区域 1 具有约 570nm 的厚度。所述微观结构区域 1 的特征在于包含至多 10 体积%晶粒的基本无定形的玻璃态基质。

[0151] 所述很大程度上无定形的第一区域 1 中相对于另外两个区域 2、3 富含 Na 离子 4 和 K 离子 5,但贫含 Li 离子 6 和 Mg 离子 7。Zn 离子 12 特别富含于表面区域(即靠边缘的 100 至 200nm),随后剧烈下降直至过渡为微观结构区域 2。

[0152] 所述颗粒含量变化曲线在各个微观结构 1、2、3 内示出强度平稳区段 9。在本文中,强度平稳区段 9 不应被狭义地理解为恒定的离子含量变化曲线,强度平稳区段 9 应被主要强调为与例如各个微观结构之间的过渡区域中的大大提高或降低的含量之间形成对照,而且在微观结构内部各个离子含量仅缓慢或少量变化。

[0153] 在第一微观结构区域 1 中的 Li 6 和 Mg 7 的离子含量变化曲线的情况下,例如可见向包含玻璃陶瓷的制品内部的轻微的含量升高。然而,与第一微观结构区域 1 与第二微观结构区域 2 之间的过渡区域或第二微观结构区域 2 与第三微观结构区域 3 之间的过渡区域相比,所述升高极为平缓,并且因此表现为强度平稳区段 9。以强度平稳区段 9 为特征的所述微观结构构成在现有技术中不是已知的。

[0154] 在内部接着很大程度上无定形的第一微观结构区域 1 的区域 2 的特征在于 10 至 80 体积%的晶粒含量,其中,晶粒尺寸由外至内升高。正如晶粒(体积%)与剩余玻璃相(体积%)的比例朝向内部的升高那样,所述尺寸升高呈现出连续地进行。

[0155] 所述第二微观结构区域 2 的离子含量变化曲线示出相对于很大程度上无定形的第一微观结构区域 1 相对地富含 Li 离子 6、Mg 离子 7 和 Zn 离子 12。

[0156] 与 Li 离子 6 和 Mg 离子 7 对照地,Na 离子 4 和 K 离子 5 相对于很大程度上无定形的第一微观结构区域 1 更为贫乏。在所述具体情况下,所述第二微观结构区域 2 包含约 1 μm ,然而通常可在 0.03 至 5.00 μm 范围内。

[0157] 第三微观结构区域 3 的特征在于大于 80 体积%的晶粒含量。所述晶粒以 0.05–100 μm 的尺寸显著大于另外两个微观结构区域 1、2 的情况。所述第三微观结构区域 3 形成包含玻璃陶瓷的制品的内部。

[0158] 含量变化曲线示出,相对于另外两个微观结构区域 1、2 或微观结构,所述第三微观结构区域 3 相对富含 Li 离子 6、Mg 离子 7 和 Zn 离子 12,并且相对贫含 Na 离子 4 和 K 离子 5。

[0159] 不计相对含量降低的极微弱趋势,可以看出, Si 离子含量 8 基本上从第一微观结构 1 至第三微观结构 3 是保持恒定的,即, Si 离子含量 8 几乎未表现出微观结构特定性的变化。

[0160] 作为最明显的次晶相所包含的是在所有三个微观结构区域 1、2、3 中针状或棒状的锌尖晶石混晶 10 以及立方或立方形的钛酸锆混晶 11。此外,在整个微观结构中可出现作为少数组分来分布的相,如金红石混晶。锌尖晶石混晶 10 在很大程度上无定形的第一微观结构区域 1 中的晶相中呈现出占主导地位。如已所述, Zn 离子含量变化曲线 12 特别在第一微观结构区域 1 的边缘区域或表面附近区域内表现出富含性。由此,可以认为:玻璃陶瓷的 Zn 含量基本上反映锌尖晶石混晶 10 的 Zn 含量。

[0161] 本发明人认为,边缘区域内锌尖晶石混晶的相对富含可至少部分解释根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品的改善的耐化学性,因为锌尖晶石具有良好的耐酸性。特别是与相对厚的无定形边缘区域(至多 $6\text{ }\mu\text{m}$)相组合地,在此,获得具有双倍作用机制的“密封”,所述密封特别是保护玻璃陶瓷制品的内部免受酸腐蚀。

[0162] 图 3 中介绍了自表面测得的 0 至 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ (图 3a)、0 至 $5\text{ }\mu\text{m}$ (图 3b) 和 0 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ (图 3c) 深度的 DS-XRD(狭缝-X 光衍射)-测量值。所述图的 x 轴表示衍射角, y 轴表示强度。图 3a-3c 示出存在作为主晶相的富含 Si 的高温石英混晶 13 和热液石英混晶 14,以及作为副组分的钛酸锆混晶 15。约 26.2° 下的高温石英混晶主峰与约 25.8° 下的热液石英混晶主峰的强度之比从内(图 3c)至外(图 3a)升高。可视为是富含 Si 的高温石英混晶 13 的相对含量从内之外连续升高。由于第二微观结构区域 2 和很大程度上无定形的第一微观结构区域 1 的 DS-XRD-测量均不可能,在此仅出于推测。

[0163] 如果所述推测正确,至少在第三微观结构区域 3 和第二微观结构区域 2 内部发生热膨胀系数由内至外连续降低。这可至少在所述区域 2、3 内导致从内之外均匀升高的内部应力生成,并因此解释根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品的良好的机械特性。

[0164] 然而同样可能的是,富含 Si 的高温石英混晶相 13 的相对含量并不连续升高,而是不均匀地或甚至阶梯状地由内至外升高。然而对于所述推测,在可用数据中不存在其他依据。

[0165] 在 DE 102005019247B4 中,介绍了用于制备热液石英混晶或高温石英混晶以及包含热液石英混晶的玻璃陶瓷的方法。与所述专利文献中提及的现有技术相对照地,利用所述专利文献中介绍的方法制备的玻璃陶瓷无需表面附近的高温石英混晶层,从而在表面中形成压应力并因此保证高抗温差性。根据本发明所述方法保证一定的化学梯度,通过所述梯度在表面与内部之间产生不同的温度膨胀系数。所述不同的温度膨胀系数依次导致表面附近的压应力,所述压应力使得期望的抗温差性(TUF)成为可能。

[0166] 所述玻璃陶瓷具有如下的表面厚度区域,所述表面厚度区域的特征在于 K 离子、Na 离子和 Li 离子的梯度,以及可为至多 $100\text{ }\mu\text{m}$ 或甚至至多 $160\text{ }\mu\text{m}$ 厚度。与根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品相对照地,所介绍的相对离子含量变化曲线未示出强度平稳区段,而是由外至内连续降低或升高。

[0167] 此外,与现有技术对照地,用根据本发明的方法制备的具有 LAS 制成的包含玻璃陶瓷的制品具有相对于热液石英混晶相 14 由内至外升高的高温石英混晶相 13 的含量。

[0168] 在所述包含玻璃陶瓷的制品的内部,具有约 $1\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数的热液石英

混晶相 14 占主导。随着高温石英混晶相对含量 13 向外部升高,所述热膨胀系数降低至 0 与 $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 之间的值。与之相对照,所述很大程度上无定形的第一微观结构区域 1 具有约 $3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数。

[0169] 无论高温石英混晶相 13 连续升高还是阶梯状升高,均会向着表面附近区域形成均匀升高或至少是稍有跳跃式升高的压应力。这与现有技术相对照。US 4,218,512 公开了例如具有分二类的微观结构(内部为热液石英混晶区域,外部为高温石英混晶区域)的玻璃陶瓷。所述两个区域之间过渡表现为突然式的。热膨胀系数之间呈现出不存在中间过渡。

[0170] 与例如 EP 1170264B1 中所教导的现有技术相对照,根据本发明的方法的另一优点在于,存在的高温石英混晶的 SiO_2 含量并非临界的。上述现有技术中,必须精确控制所述方法进程,从而使高温石英混晶的 SiO_2 含量不超过极限值,以便在冷却时不转变为低温石英结构。根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品中可包含的高温石英混晶可以是残余类别(reliktischer Natur),即,陶瓷化可在所述高温石英混晶转变为热液石英混晶之前终止。因此所介绍的方法比现有技术中教导的方法更为可靠易用,因为方法过程进展中的不精确性仅导致或多或少的向热液石英混晶的转变。因此不存在形成高温石英混晶的危险,其中,高温石英混晶在冷却时转变为低温石英结构。

[0171] 用根据本发明的方法制备的具有 4mm 壁厚的包含玻璃陶瓷的制品具有例如如下机械和化学特性,其中, $x \pm s$ 表示平均值 x 和相应的标准偏差 s :

[0172] 抗冲击性 h_B :

[0173]

$x \pm s$	$56 \pm 13 \text{ cm}$
5%-分位数	33 cm
抗弯强度 s_{BB} :	
$x \pm s$	$118 \pm 18 \text{ MPa}$
抗温差性 (TUF)	
$x \pm s$	$> 787^\circ \text{C}$

[0174] 热膨胀率: 参见图 4

[0175] 透射率:

[0176]

400 nm	0.0 %
600 nm	0.0 %
700 nm	0.2 %
1600 nm	72.0%

[0177] 耐化学性:

[0178] 水 (DIN/ISO 719) HGB1

[0179] 酸 (DIN 12116) 1

[0180] 碱液 (ISO 695) A1

[0181] 此外,根据本发明的包含玻璃陶瓷的制品释放少量颗粒直至完全不释放颗粒。其他材料组分例如碱离子或碱土离子等的释放仅在极端条件、最高温度和在含硫气氛中极长的使用时间下才有可能。所述少量的物质释放实现了通常将所述玻璃陶瓷用在存在最高纯度规定的领域内,例如太阳能电池的制备或医药和制药工业。所述很少量的物质释放可部分地以很大程度上无定形表面上极低的孔隙密度得到解释,所述孔隙密度显著避免例如高温负荷下的离子扩散。低的孔隙密度同时也产生无需后处理的极光滑的表面。

[0182] 图4示出对于0℃与约950℃之间的温度范围,包含玻璃陶瓷的制品依赖于温度的相对长度变化。明显的是,当从0加热至约950℃时,包含玻璃陶瓷的制品至多伸长0.16%。对于所述温度范围,所制备的包含玻璃陶瓷的制品的最大平均热膨胀系数为约 $1.7 \times 10^{-6}/\text{K}$,并且最小热膨胀系数为约 $1.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。

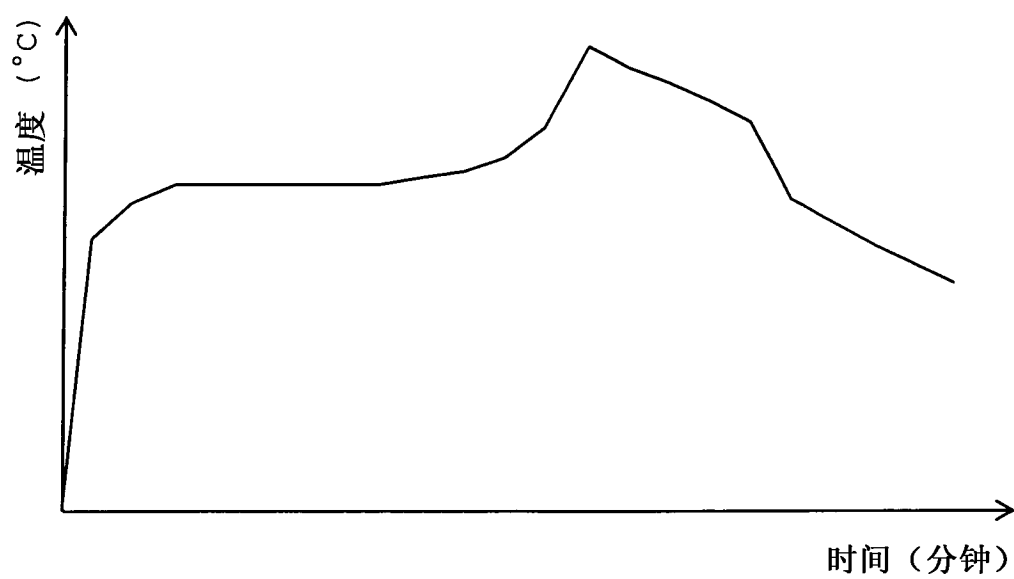


图 1

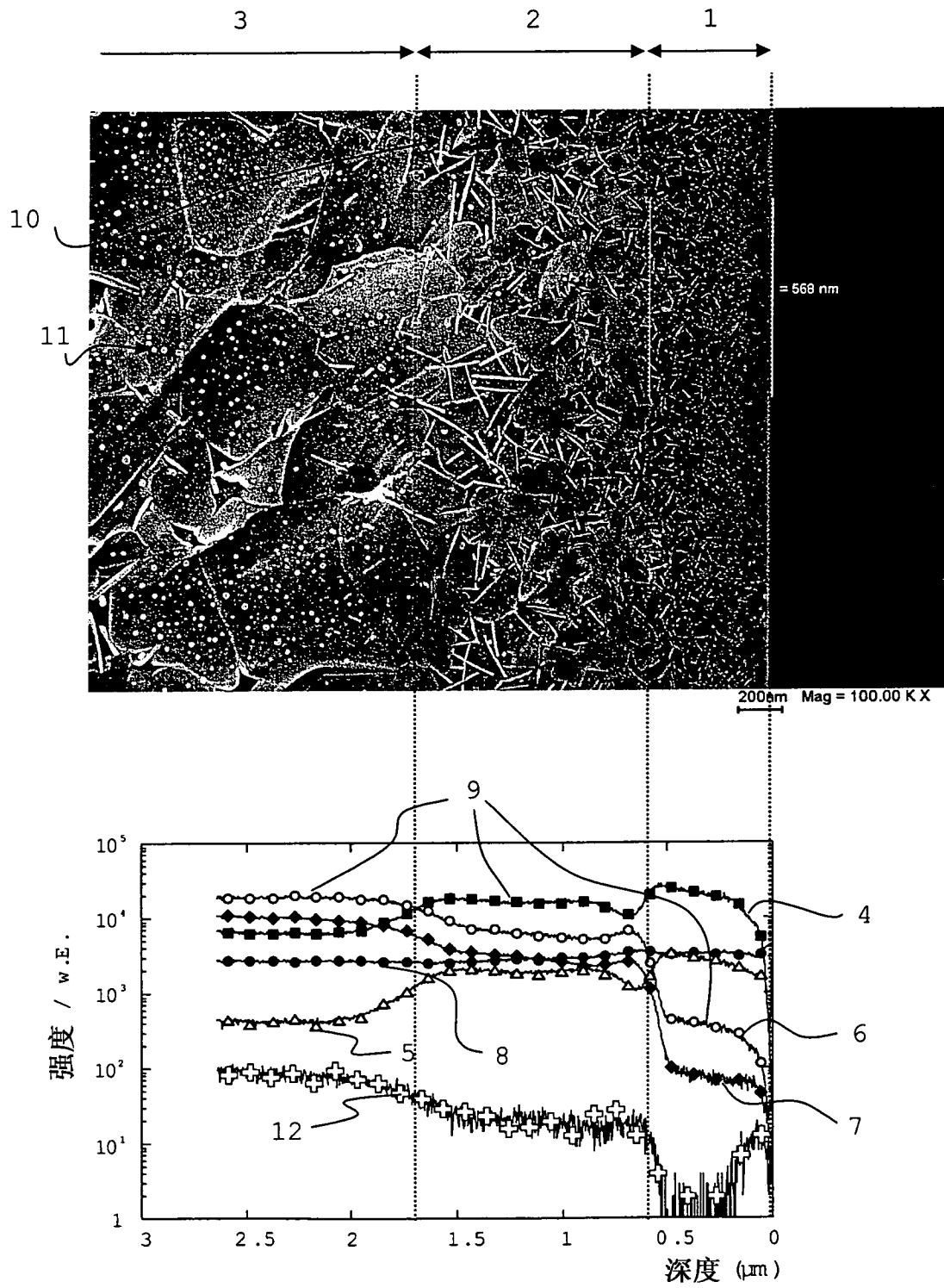


图 2a

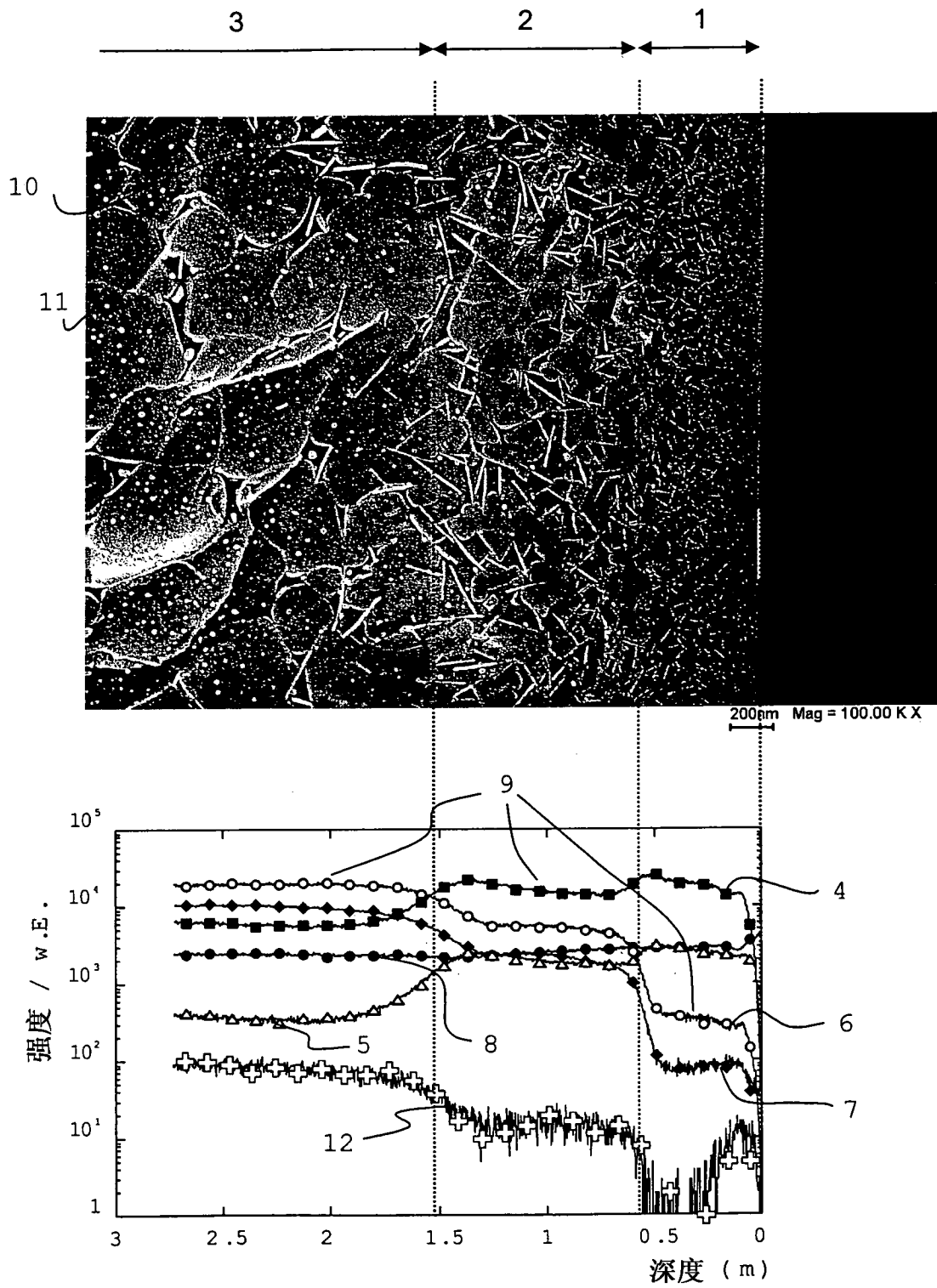


图 2b

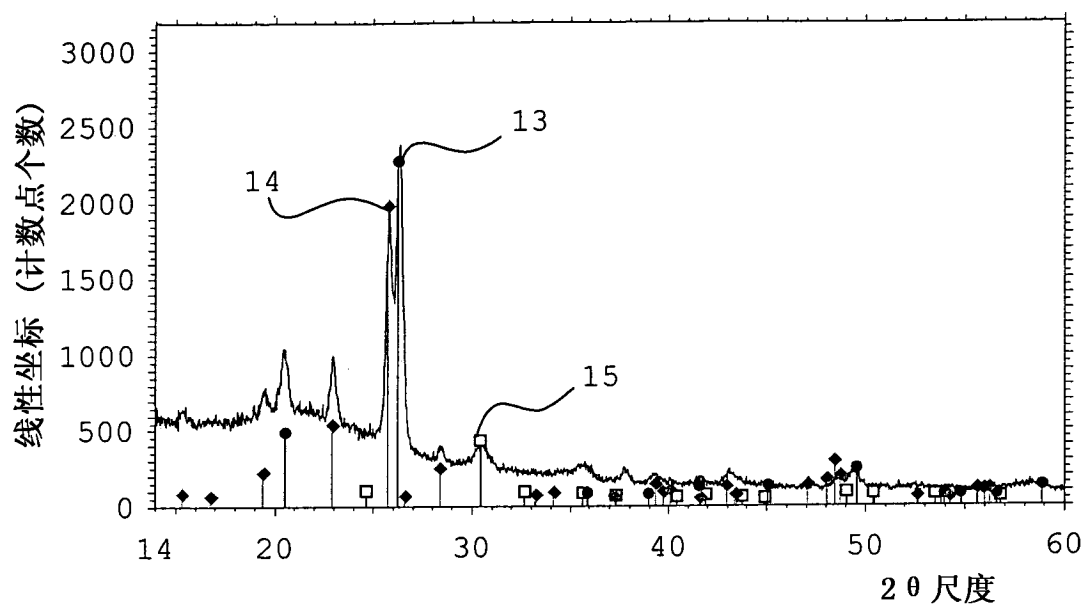


图 3a

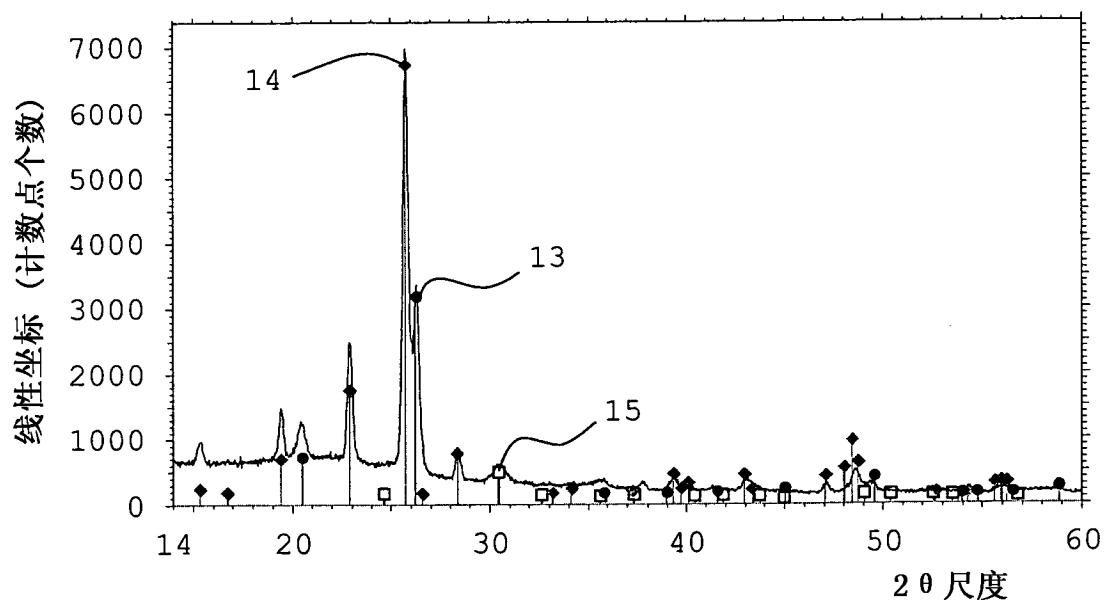


图 3b

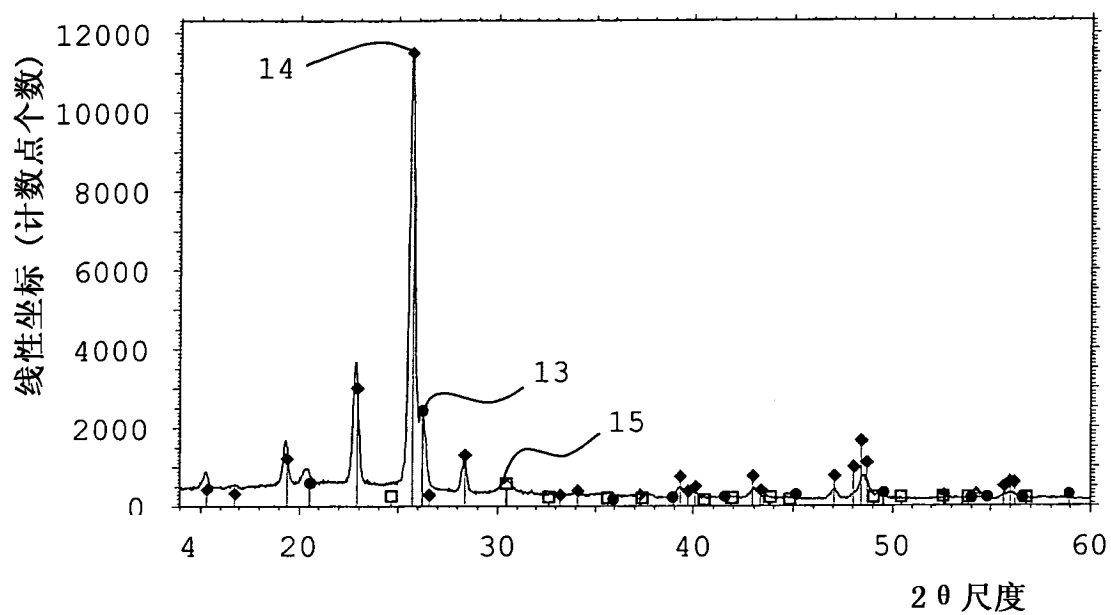


图 3c

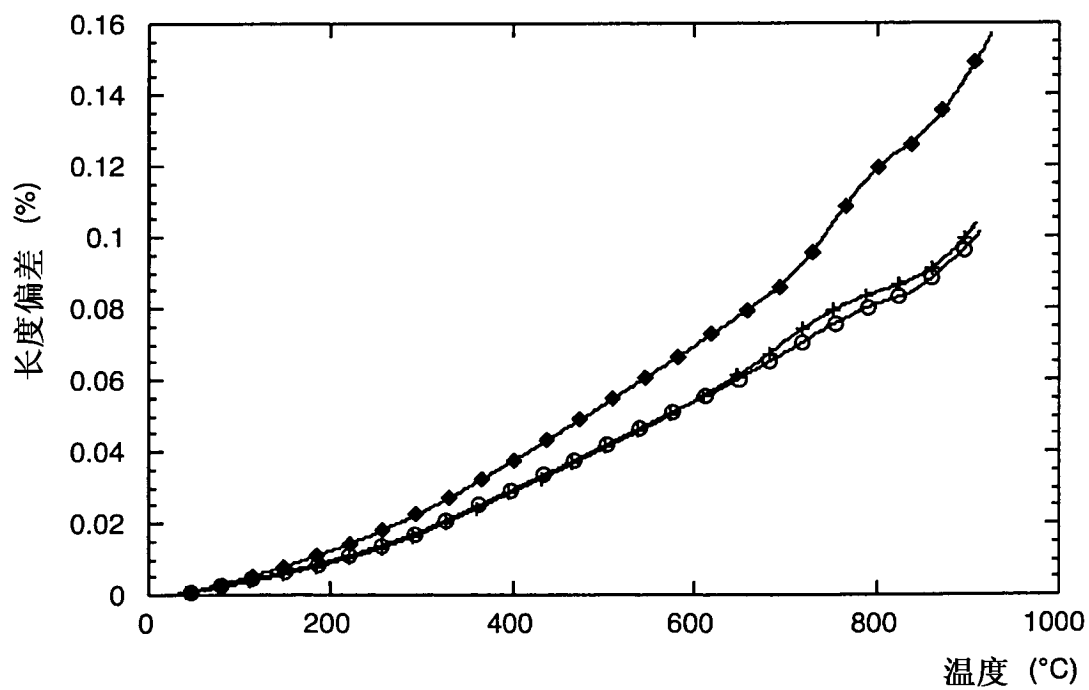


图 4