



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113015709 A

(43) 申请公布日 2021.06.22

(21) 申请号 201980073427.5

(22) 申请日 2019.11.06

(30) 优先权数据

1860378 2018.11.09 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.05.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/080433 2019.11.06

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/094734 EN 2020.05.14

(71) 申请人 欧罗克拉公司

地址 法国茹阿耳

(72) 发明人 T·费夫尔 M·孔德 P·勒于得

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 徐鑫 项丹

(51) Int.Cl.

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 3/097 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

具有低锂含量的透明β-石英玻璃陶瓷

(57) 摘要

本申请提供了β-石英的铝硅酸锂盐类型的透明玻璃陶瓷,其组成含有低含量的锂,提供了至少部分由所述玻璃陶瓷构成的制品、所述玻璃陶瓷的玻璃前体,还提供了所述制品的制备方法。以氧化物的重量%计,所述玻璃陶瓷具有如下组成;其含有:63%至67.5%SiO<sub>2</sub>;18%至21%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;2%至2.9%Li<sub>2</sub>O;0至1.5%MgO;1%至3.2%ZnO;0至4%BaO;0至4%SrO;0至2%CaO;2%至5%TiO<sub>2</sub>;0至3%ZrO<sub>2</sub>;0至1%Na<sub>2</sub>O;0至1%K<sub>2</sub>O;0至5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (0.74MgO+0.19BaO+0.29SrO+0.53CaO+0.48Na<sub>2</sub>O+0.32K<sub>2</sub>O)/Li<sub>2</sub>O<0.9;任选地,最高至2%的至少一种澄清剂;以及任选地,最高至2%的至少一种着色剂。

1. 一种铝硅酸锂盐类型的透明的玻璃陶瓷,其含有 $\beta$ -石英固溶体作为其主晶相,以氧化物的重量%计,其组成包含:

63%至67.5% $\text{SiO}_2$ ;

18%至21% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

2%至2.9% $\text{Li}_2\text{O}$ ;

0至1.5% $\text{MgO}$ ;

1%至3.2% $\text{ZnO}$ ;

0至4% $\text{BaO}$ ;

0至4% $\text{SrO}$ ;

0至2% $\text{CaO}$ ;

2%至5% $\text{TiO}_2$ ;

0至3% $\text{ZrO}_2$ ;

0至1% $\text{Na}_2\text{O}$ ;

0至1% $\text{K}_2\text{O}$ ;

0至5% $\text{P}_2\text{O}_5$ ;

具有:  $(0.74\text{MgO}+0.19\text{BaO}+0.29\text{SrO}+0.53\text{CaO}+0.48\text{Na}_2\text{O}+0.32\text{K}_2\text{O})/\text{Li}_2\text{O}<0.9$ ;

任选地,最高至2%的至少一种澄清剂;以及

任选地,最高至2%的至少一种着色剂。

2. 如权利要求1所述的玻璃陶瓷,其中,所述组成包含小于或等于2.85%,或者大于或等于2.20%,最有利的是2.20%至2.85%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 含量。

3. 如权利要求1或2所述的玻璃陶瓷,其中,所述组成包含1%至3% $\text{ZnO}$ 。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的玻璃陶瓷,其中,所述组成包含至少0.5% $\text{P}_2\text{O}_5$ ,有利的是1%至3% $\text{P}_2\text{O}_5$ 。

5. 如权利要求1至3中任一项所述的玻璃陶瓷,其中,除了不可避免的痕量之外,所述组成不含有任何 $\text{P}_2\text{O}_5$ 以及包含1%至2.5% $\text{ZnO}$ 。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的玻璃陶瓷,其中,除了不可避免的痕量之外,所述组成不包含任何 $\text{B}_2\text{O}_3$ 。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的玻璃陶瓷,其中,所述组成除了不可避免的痕量之外不含 $\text{As}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,其包含 $\text{SnO}_2$ 作为澄清剂,有利的是0.05%至0.6% $\text{SnO}_2$ ,最有利的是0.15%至0.4% $\text{SnO}_2$ 。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的玻璃陶瓷,其中,所述组成含有 $\text{V}_2\text{O}_5$ 作为着色剂,其是单独使用或者与选自下组的至少一种其他着色剂混合使用: $\text{CoO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的玻璃陶瓷,其具有如下热膨胀系数: $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 的范围内的 $\text{CTE}_{(25-450^\circ\text{C})}$ ;以及此外,有利的是 $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 的范围内的热膨胀系数 $\text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})}$ 。

10. 一种至少部分由权利要求1至9中任一项所述的玻璃陶瓷构成的制品,其具体来说,构成了灶台面。

11. 一种铝硅酸锂盐玻璃,它是如权利要求1至9中任一项所述的玻璃陶瓷的前体,其组成能够获得如权利要求1至9中任一项所述的玻璃陶瓷。

12. 如权利要求11所述的玻璃,其液相线温度小于 $1400^\circ\text{C}$ ,液相线时的粘度大于

400Pa.s;和/或有利的是,在最高1640°C的温度时粘度为30Pa.s ( $T_{30\text{Pa.s}} \leq 1640^\circ\text{C}$ )。

13. 一种制备如权利要求10所述的制品的方法,其依次包括:

使得能够玻璃化的原材料加料熔化,之后对得到的熔融玻璃进行澄清;

冷却所得到的经澄清的熔融玻璃,同时将其成形为目标制品所需的形状;以及

对所述经过成形的玻璃应用陶瓷化热处理;

该方法的特征在于,所述加料的组成使得获得的玻璃陶瓷具有权利要求1至8中任一项所述的组成,以重量计。

14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,所述能够玻璃化的原材料加料除了不可避免的痕量之外不含 $\text{As}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,其含有 $\text{SnO}_2$ 作为澄清剂,有利的是0.05%至0.6% $\text{SnO}_2$ 。

## 具有低锂含量的透明 $\beta$ -石英玻璃陶瓷

[0001] 本申请的内容是含有 $\beta$ -石英固溶体作为主晶相的铝硅酸锂盐(LAS)类型的透明低膨胀玻璃陶瓷。更具体来说,本申请涉及:

[0002] 含有 $\beta$ -石英固溶体作为主晶相且具有低锂含量的铝硅酸锂盐(LAS)类型透明玻璃陶瓷;所述玻璃陶瓷是完全适合制造与感应加热相关的灶台面的材料;

[0003] 至少部分由这些玻璃陶瓷构成的制品;

[0004] 这些玻璃陶瓷的铝硅酸锂盐玻璃、前体;以及

[0005] 这些制品的制备方法。

[0006] 含有 $\beta$ -石英固溶体作为主晶相的铝硅酸锂盐(LAS)类型的透明玻璃陶瓷已经存在超过20年。许多专利文献,具体来说,US 5 070 045和专利申请WO 2012/156444对它们进行了描述。更具体来说,它们用于构成灶台面、灶具、微波炉底板、壁炉窗、壁炉插入物、炉窗、烤箱门(具体来说,热解和催化烤箱)和防火窗的材料。

[0007] 为了获得此类玻璃陶瓷(更精确来说,为了消除熔融前体玻璃物质中的气体内含物),长时间以来,使用常规澄清剂: $As_2O_3$ 和/或 $Sb_2O_3$ 。鉴于这两种化合物的毒性以及越来越严格的执行法规,希望在前体玻璃的制造中不再使用这些(有毒)澄清剂。出于环境考虑,希望也不再使用可以至少部分取代所述常规澄清剂( $As_2O_3$ 和/或 $Sb_2O_3$ )的卤素(例如,F和Br)。已经提议 $SnO_2$ 作为替代澄清剂(具体来说,参见专利文献US 6 846 760、US 8 053 381、WO 2012/156444、US 9 051 209和US 9 051 210的教导)。对其的使用已经越来越多。但是,发现在相似澄清温度下,其没有 $As_2O_3$ 那么有效。总体来说,因而最具体来说,在使用 $SnO_2$ 作为澄清剂的情况下,为了有助于澄清,有利的是使得在高温下具有低粘度的(前体)玻璃。

[0008] 取决于与此类灶台面相关的加热器装置(辐射加热器装置或者感应加热器装置),对于构成所述灶台面的材料的(线性)热膨胀系数(CTE)的数值要求或多或少具有约束性。

[0009] 用于辐射加热的板材可能被升温至最高达725°C,并且为了能够经受住热冲击和其中存在的热梯度,它们的CTE是低的,通常为 $\pm 10 \times 10^{-7}$ 每开尔文( $K^{-1}$ )的范围内,优选为 $\pm 3 \times 10^{-7} K^{-1}$ 的范围内(25°C至700°C);以及

[0010] 用于(常规)感应加热的板材经受较低的温度(非常少的情况下温度达到450°C,并且通常不超过400°C)。因此,它们经受的热冲击没有那么猛烈:此类灶台面的CTE可以较高。

[0011] 还存在与使用新一代感应加热器的感应加热相关的板材,具有旨在控制灶具温度的红外温度传感器(例如,高温计或热电堆)。通过此类传感器装置,板材的温度得到更好的控制且不超过300°C。在此类情况下,甚至更高的CTE值也可以是完全适合的。但是,应该观察到的是,此类灶台面占据的是(狭窄的)顶级细分市场。

[0012] 本申请提出的板材适用于常规感应加热;它们经受住400°C的温度以及450°C时的极端热冲击。

[0013] 出于外观考虑,还希望板材即使是透明时仍然掩盖住位于其下面的元件(例如,感应线圈、电线以及对灶具电器进行控制和监测的电路)。可以在此类板材的底面上沉积遮光剂或者构成此类板材的材料可以具有强烈的颜色。但是,如果是有颜色的话,必须保留一部分最小透射水平,从而可以看到显示器,例如,作为放置在板下面的发光二极管(LED)发出

的光的结果。

[0014] 锂是(透明且含有 $\beta$ -石英固溶体作为主晶相的铝硅酸锂盐(LAS)类型)玻璃陶瓷的主要成分之一。目前来说,所述玻璃陶瓷组合物中存在的锂含量通常位于2.5%至4.5%的范围内(参见例如专利US 9 051 209和US 9 051 210的教导),更通常来说含量是3.6%至4.0%,以重量计(以 $\text{Li}_2\text{O}$ 计)。它基本上被用作 $\beta$ -石英固溶体的成分。这使得能够在玻璃陶瓷内获得低的或者甚至为零的CTE值。它构成对于前体玻璃而言特别高性能的熔化剂(特别是在高温粘度观察到它的影响作用)。目前来说,锂的供给不如以前那么可靠。在任何情况下,这种元素正变得越来越昂贵。近期这种锂供应和价格上的压力的原因在于,生产锂电池所需的锂越来越多。

[0015] 现有技术已经描述了用于(透明且含有 $\beta$ -石英固溶体作为主晶相的铝硅酸锂盐(LAS)类型)玻璃陶瓷的前体玻璃以及相关的玻璃陶瓷,提出了具有较高或较低锂含量的组合物。因此:

[0016] 专利US 9 446 982描述了含有 $\beta$ -石英固溶体作为主晶相并且含有2重量%至小于3重量%(至少2重量%)的锂含量(以 $\text{Li}_2\text{O}$ 计)(参考值是为了控制结晶)以及1.56重量%至3重量%的镁含量(以 $\text{MgO}$ 计)(参考值是为了所需的CTE值)的铝硅酸锂盐(LAS)类型的有色透明玻璃陶瓷。对于其所描述的玻璃陶瓷,目标是 $10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 至 $25 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 的 $\text{CTE}_{\text{环境温度}-700^\circ\text{C}}$ 值,参见所述玻璃陶瓷与它们的装饰性的相容性技术问题;

[0017] 专利申请US 2015/0197444描述了含有 $\beta$ -石英固溶体作为主晶相并且呈现出受控的透射曲线的铝硅酸锂盐(LAS)类型的透明玻璃陶瓷。描述的组合物不含 $\text{As}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,并且它们含有氧化锡( $\text{SnO}_2$ )作为澄清剂。它们通常含有2.5重量%至4.5重量%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 。示例性组合物含有高含量的 $\text{Li}_2\text{O}$ ,范围是3.55重量%至3.80重量%;

[0018] 专利US 9 018 113描述了有色透明玻璃陶瓷,其呈现出的透射曲线在可见光和红外范围中是经过优化的,并且它们适合用作与感应加热相关的灶台面。它们的组成含有1.5重量%至4.2重量%的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;具体来说,实施例组合物全都含有超过2.9重量%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 含量;以及

[0019] 专利申请DE 10 2018 110 855描述了CTE为 $\pm 10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ( $20^\circ\text{C}$ 至 $700^\circ\text{C}$ )的透明玻璃陶瓷,组成含有3.0重量%至3.6重量%的 $\text{Li}_2\text{O}$ (优选是3.2重量%至3.6重量%的 $\text{Li}_2\text{O}$ )以及含有 $\text{V}_2\text{O}_5$ 或 $\text{MoO}_3$ 作为着色剂。

[0020] 在此情况下,发明人发现寻求低锂含量(最大含量为2.9重量%的 $\text{Li}_2\text{O}$ )的玻璃陶瓷组合物是合适的;所讨论的玻璃陶瓷(透明的铝硅酸锂盐(LAS)类型且含有 $\beta$ -石英固溶体作为主晶相)完全适合用作用来制造可用于感应加热的灶台面的材料(常规感应加热;所述灶台面经受了极端情况下达到 $450^\circ\text{C}$ 且通常不超过 $400^\circ\text{C}$ 的温度)。此外,最希望的是:

[0021] 所述玻璃陶瓷的前体玻璃呈现出与目前制造的玻璃陶瓷的前体玻璃相似的那些性质,从而可以容易地对工业工艺进行转置;以及

[0022] 所述前体玻璃能够是有颜色的并且最特别来说在它们进行陶瓷化的时候建立起黑色颜色,而没有阻碍了布置在灶台面上方的发光二极管(LED)发出的红光的良好可见性的模糊外观水平。

[0023] 如下所述是所讨论的玻璃陶瓷的规格:

[0024] 呈现出 $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 的范围内( $14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-450^\circ\text{C})} \leq +14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ )的

CTE<sub>(25-450°C)</sub>, 有利地是  $\pm 10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  ( $-10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-450^\circ\text{C})} \leq +10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ) 的范围内, 因而对于用于常规感应加热器装置是可接受的 (可以理解的是, 所述 CTE<sub>(25-450°C)</sub> 小于或等于  $14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , 有利地是小于或等于  $10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ), 此外在适当的情况下, CTE<sub>(25-700°C)</sub> 的范围是  $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  ( $-14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})} \leq +14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ), 其

[0025] 因而在如下情况下是透明的 (即使它们通常具有强烈的颜色): 在目标使用厚度 (灶台面通常具有 1 毫米 (mm) 至 8mm 的厚度, 更通常来说 2mm 至 5mm, 并且常常是 4mm 厚度), 所述玻璃陶瓷需要呈现出大于或等于 1% 的积分透射率 (TL 或 Y (%)) 和小于 2% 的漫射百分比 (扩散或雾度 (%))。举例来说, 可以采用具有积分球的分光光度计来进行这些测量。基于这些测量, 采用标准 ASTM D 1003-13 (在 2° 观察者, D65 光源下), 计算可见光范围 (380 纳米 (nm) 至 780nm) 的积分透射率 (TL 或 Y (%)) 和漫射百分比 (扩散或雾度 (%)); 以及

[0026] 具有有利性质的前体玻璃, 事实上是相比于含有较高 Li<sub>2</sub>O 含量的那些玻璃 (现有技术玻璃陶瓷前体) 同样有利的性质; 即:

[0027] - 所述前体玻璃必须呈现出低的液相线粘度 (<1400°C) 和液相线时的高粘度 (大于 400 帕斯卡秒 (Pa·s), 优选大于 >700 Pa·s), 从而有助于成形; 和/或有利的是:

[0028] - 所述前体玻璃在高温时必须具有低粘度 ( $T_{30\text{Pa}\cdot\text{s}} \leq 1640^\circ\text{C}$ , 有利地是  $\leq 1630^\circ\text{C}$ ), 从而有助于澄清。

[0029] 此外, 高度有利的是: 所述前体玻璃能够在短时长内 (<3 小时 (h), 优选非常短的时长内 (<1h)) 内转化为玻璃陶瓷, 和/或有利的是, 所述前体玻璃在 30 Pa·s 粘度呈现出小于 50 欧姆-厘米 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) (且优选小于 20  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) 的电阻率。(基于本申请下文所述的玻璃陶瓷的组成) 本领域技术人员会理解的是, 获得对于前体玻璃有利的所要求的这最后两项性质没有任何特别的难度。

[0030] 发明人建立起的 (含有  $\beta$ -石英固溶体作为主晶相的铝硅酸锂盐 (LAS) 类型) 玻璃陶瓷所存在的组成含有低锂含量 (最多 2.9 重量 % 的 Li<sub>2</sub>O) 并且满足上述规格。所述玻璃陶瓷构成了本申请的第一个方面。以特性而言, 以氧化物的重量 % 计, 这些玻璃陶瓷呈现出如下组成:

[0031] 63% 至 67.5% SiO<sub>2</sub>;

[0032] 18% 至 21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

[0033] 2% 至 2.9% Li<sub>2</sub>O;

[0034] 0 至 1.5% MgO;

[0035] 1% 至 3.2% ZnO;

[0036] 0 至 4% BaO;

[0037] 0 至 4% SrO;

[0038] 0 至 2% CaO;

[0039] 2% 至 5% TiO<sub>2</sub>;

[0040] 0 至 3% ZrO<sub>2</sub>;

[0041] 0 至 1% Na<sub>2</sub>O;

[0042] 0 至 1% K<sub>2</sub>O;

[0043] 0 至 5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;

[0044] 具有:  $(0.74\text{MgO} + 0.19\text{BaO} + 0.29\text{SrO} + 0.53\text{CaO} + 0.48\text{Na}_2\text{O} + 0.32\text{K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0.9$ ;

[0045] 任选地,最高至2%的至少一种澄清剂;以及

[0046] 任选地,最高至2%的至少一种着色剂。

[0047] 可以就上文所述的组合物中的具体含量涉及(或可能涉及)的每种成分规定以下内容(在所述范围中包括了每个所示范围(同时包括主要范围,并且还优选包括有利的“子范围”:参见上文和下文)的极值)。应该再次注意的是,百分比是重量%。

[0048]  $\text{SiO}_2$  (63%-67.5%): $\text{SiO}_2$ 的含量( $\geq 63\%$ )必须适合获得足够粘性的(用于玻璃陶瓷的)前体玻璃,以确保液相线粘度的最小值。 $\text{SiO}_2$ 的含量限制到67.5%,因为 $\text{SiO}_2$ 的含量越大,玻璃的高温粘度越大,由此玻璃越难以熔化。比较例A显示了这个限制。在优选方式中, $\text{SiO}_2$ 含量范围是65%至67%(包含了边界值)。

[0049]  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0-5%):这个化合物可以任选存在。当存在时,为了是有效果的,其通常以至少0.5%存在。作为 $\text{SiO}_2$ 的替代品, $\text{P}_2\text{O}_5$ 起到了降低液相线温度的作用,特别是当具有大的ZnO含量时(即, $>2.5\%$ )。这点通过对比实施例4(具有2.11% $\text{P}_2\text{O}_5$ )和实施例11(没有 $\text{P}_2\text{O}_5$ (0.05%))得以呈现。有利的是,为了获得对于液相线温度的明显影响作用,在存在的情况下, $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量范围是1%至5%(包含了边界值)。非常有利的是,在存在的情况下, $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量范围是1%至3%(包含了边界值)。此外,可能观察到的是,在没有添加任何 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的情况下,可能在玻璃的组成中观察到部分(作为所使用的原材料或者用于玻璃和/或玻璃陶瓷所用的碎玻璃中的至少一种的杂质)以痕量存在,通常最大含量为1000份每百万份(ppm)(0.1%)。

[0050]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18%-21%):以(相当大的)特定量存在ZnO使得控制 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量从而限制失透现象是关键。过量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $>21\%$ )使得组合物更可能发生失透(成为多铝红柱石晶体或者其他晶体),这是不希望的。相反地, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量太小( $<18\%$ )不利于成核和形成小的 $\beta$ -石英晶体。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量在18%至20%(包含了边界值)的范围内是有利的。

[0051]  $\text{Li}_2\text{O}$  (2%-2.9%):发明人发现,可以在将 $\text{Li}_2\text{O}$ 的含量限制到2.9%(并且由此显著限制所述含量)的同时获得满足上文所规定要求的玻璃陶瓷。有利的是,所述含量不超过2.85%;非常有利的是,所述含量不超过2.80%。但是,必须具有2%的最小含量从而能够保留令人满意的失透和CTE特性。这也是为了需要满足如下条件的原因:

[0052]  $(0.74\text{MgO}+0.19\text{BaO}+0.29\text{SrO}+0.53\text{CaO}+0.48\text{Na}_2\text{O}+0.32\text{K}_2\text{O})/\text{Li}_2\text{O}<0.9$ 。这一条件示于比较例E。

[0053] 有利的是,最小含量是2.2%。因此,优选2.2%至2.85%的 $\text{Li}_2\text{O}$ (包含了边界值),最特别优选的是2.2%至2.80%的 $\text{Li}_2\text{O}$ (包含了边界值)。

[0054]  $\text{MgO}$  (0-1.5%) 和  $\text{ZnO}$  (1%-3.2%):发明人通过如下方式获得了所寻求的结果:以特定量使用 $\text{ZnO}$ 和进一步任选的使用 $\text{MgO}$ 作为(以2%至2.9%存在的) $\text{Li}_2\text{O}$ 的部分替代品。

[0055]  $\text{MgO}$  (0-1.5%):这个化合物是任选存在的。当存在时,为了是有效果的,其通常以至少0.1%存在。这个化合物降低了前体玻璃的高温粘度。其形成一部分的 $\beta$ -石英固溶体。其对于失透的影响小于 $\text{ZnO}$ (参见下文),但是其极大地增加了玻璃陶瓷的CTE(如比较例C所示)。这是为何当存在时,其含量限制到1.5%的原因。当存在时,其有利地以0.1%至1.4%,具体是0.1%至1.37%,更具体是0.1%至1.35%,再具体是0.1%至1.3%存在。在任何情况下,都需要满足如下条件:

[0056]  $(0.74\text{MgO}+0.19\text{BaO}+0.29\text{SrO}+0.53\text{CaO}+0.48\text{Na}_2\text{O}+0.32\text{K}_2\text{O})/\text{Li}_2\text{O}<0.9$

[0057] ZnO (1% -3.2%) :这个化合物也起到降低前体玻璃的高温粘度的作用,并且也形成一部分的 $\beta$ -石英固溶体。相比于 $\text{Li}_2\text{O}$ ,其增加了玻璃陶瓷的CTE,但是以适度的方式进行,这使得可以获得在25-450°C之间具有小于 $14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 的CTE的玻璃陶瓷。当以大量存在时,其导致不可接受的失透(如比较例D所示)。有利的是,其以1%至3%的范围存在。在不含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的情况下,其含量优选是在1%至2.5%的范围内(参见上文)。

[0058]  $\text{TiO}_2$  (2% -5%) 和 $\text{ZrO}_2$  (0-3%) : $\text{ZrO}_2$ 的存在是有利的(但不是必须的)。对于有效性来说,通常应该以至少0.1%存在。这些化合物( $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ )使得前体玻璃能够成核以及使得能够形成透明玻璃陶瓷。这两种化合物的组合存在实现了成核的优化。过高的 $\text{TiO}_2$ 含量使得难以获得透明的玻璃陶瓷。有利的是, $\text{TiO}_2$ 以2%至4%的含量范围存在(包含了边界值),非常有利的是,其以2%至3%的含量范围存在(包含了边界值)。过高的 $\text{ZrO}_2$ 含量导致不可接受的失透。有利的是, $\text{ZrO}_2$ 以0%至1.5%的含量范围存在(包含了边界值),非常有利的是,其以1%至1.5%的含量范围存在(包含了边界值)。

[0059]  $\text{BaO}$  (0% -4%)、 $\text{SrO}$  (0-4%)、 $\text{CaO}$  (0-2%)、 $\text{Na}_2\text{O}$  (0-1%) 和 $\text{K}_2\text{O}$  (0-1%) :这些化合物是任选存在的。为了是有效的,当存在时,它们中的每一个通常以至少1000ppm (0.1%) %存在。这些化合物留在玻璃陶瓷的玻璃质相中。它们降低了前体玻璃的高温粘度,它们有助于 $\text{ZrO}_2$ 的溶解(如果存在的话),并且它们对于失透成多铝红柱石具有限制,但是它们增加了玻璃陶瓷的CTE。这是为何需要满足如下条件的原因:

[0060]  $(0.74\text{MgO}+0.19\text{BaO}+0.29\text{SrO}+0.53\text{CaO}+0.48\text{Na}_2\text{O}+0.32\text{K}_2\text{O})/\text{Li}_2\text{O}<0.9$

[0061] 可以观察到的是, $\text{SrO}$ 通常不以添加原材料的形式存在。对此而言( $\text{SrO}$ 不作为添加原材料存在),如果存在 $\text{SrO}$ 的话,其仅以不可避免的痕量( $<100\text{ppm}$ )存在,作为所用的原材料或者所用的玻璃和/或玻璃陶瓷的碎玻璃中的至少一种的杂质被带入。

[0062] 澄清剂:本申请的玻璃陶瓷的组成有利地包含至少一种澄清剂,例如: $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、氯化物、氟化物,或其混合物。所述至少一种澄清剂以(对于进行化学澄清)是有效的量存在,其通常不超过2重量%。因此,其通常以0.05重量%至2重量%的范围存在。

[0063] 在优选方式中,出于环境原因,通过使用 $\text{SnO}_2$ (通常是0.05重量%至0.6重量%  $\text{SnO}_2$ ,并且更具体来说是0.15重量%至0.4重量%  $\text{SnO}_2$ )进行澄清。在此类情况下,本申请的玻璃陶瓷的组成既不含有 $\text{As}_2\text{O}_3$ 也不含有 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,或者它们仅含有痕量的这些有毒混合物中的至少一种( $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3<1000\text{ppm}$ )。如果存在痕量的这些化合物中的至少一种的话,则它们是作为污染物存在;例如这可能是由于在加料能够玻璃化的原材料中存在碎玻璃类型的再循环材料(其源自用这些化合物进行澄清的旧玻璃或者旧玻璃陶瓷)导致的。在此类情况下,没有排除至少一种其他澄清剂(例如, $\text{CeO}_2$ 、氯化物和/或氟化物)存在的情况,但是优选使用 $\text{SnO}_2$ 作为唯一澄清剂。

[0064] 应该观察到的是,不存在有效量的化学澄清剂(或者事实上不存在任何化学澄清剂)是没有被完全排除的;然后可以进行热澄清。但是,无论如何这种非排除性变化形式都不是优选的。

[0065] 着色剂:玻璃陶瓷的组成有利地包含至少一种着色剂。对于灶台面而言,对布置在所述灶台面上方的元件进行遮挡是合适的。所述至少一种着色剂以有效量存在(通常至少0.01重量%);通常存在最多2重量%,或者实际上最多1重量%。所述至少一种着色剂通常

选自过渡元素的氧化物 ( $V_2O_5$ 、 $CoO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  (参见下文)、 $NiO$ 等) 以及稀土元素的氧化物 ( $Nd_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 等)。作为优选方式,使用氧化钒 ( $V_2O_5$ ) 是因为所述氧化钒导致前体玻璃中的低吸收 (特别是对于红外范围而言),这对于熔化是有利的。在陶瓷化处理过程中,产生其所实现的吸收 (在该过程中,其部分还原)。将  $V_2O_5$  与其他着色剂 (例如,  $Cr_2O_3$ 、 $CoO$  或  $Fe_2O_3$  (参见下文)) 结合是特别有利的,因为这实现了对透射率的调节。参见如下要求 (配置用于使用厚度,通常是1mm至8mm,更通常是2mm至5mm,以及常常是4mm):

[0066] 积分透射率 (TL) 小于10%,有利地小于4%,非常有利地小于2.1%;

[0067] 同时维持如下透射率:

[0068] -在625nm ( $T_{625nm}$ ) 大于1%,从而可以使得来自灶台面下方的发红光LED的出于显示目的的光通过;

[0069] -在950nm ( $T_{950nm}$ ) 在50%至75%范围内,从而能够使用红外电子控制按钮,其在这个波长进行发射和接收;

[0070] 发现着色剂的以下组合是有利的 (以总组成的重量%计):

[0071]  $V_2O_5$  0.025%-0.200%

[0072]  $Fe_2O_3$  0.0095%-0.3200%

[0073]  $Cr_2O_3$  0.01%-0.04%

[0074] 对于着色剂,  $Fe_2O_3$  具有特殊地位。其对于颜色具有影响,并且其实际上通常以或多或少量作为杂质存在 (例如,来自原材料)。但是,也可以添加其来调节颜色。其在本申请的玻璃陶瓷的组合物中以可准许的“大量”存在使得可以使用没有那么纯并且由此通常较为廉价的原材料。

[0075] 考虑到主要涉及玻璃陶瓷的CTE从而要满足的条件 ( $0.74MgO+0.19BaO+0.29SrO+0.53CaO+0.48Na_2O+0.32K_2O$ )/ $Li_2O < 0.9$ ,会理解的是,分数的分子中的化合物之和 (以重量计) 是相对于减去1摩尔  $Li_2O$  的分数的分母中的它们的摩尔质量的函数。实际上,比例 ( $0.74MgO+0.19BaO+0.29SrO+0.53CaO+0.48Na_2O+0.32K_2O$ )/ $Li_2O < 0.7$  (( $0.74MgO+0.19BaO+0.29SrO+0.53CaO+0.48Na_2O+0.32K_2O$ )/ $Li_2O < 0.7$ ) 是有利的。

[0076] 上文所述的涉及或者潜在涉及本申请的玻璃陶瓷的组合物成分 ( $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Li_2O$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、澄清剂和着色剂) 事实上可以表示100重量%的本申请的玻璃陶瓷的组合物,但是先验条件是,没有完全排除存在至少一种其他化合物,前提是其以少量存在 (通常小于或等于3重量%) 并且没有对玻璃陶瓷的性质造成明显影响。具体来说,可能存在以下化合物 (它们的总含量小于或等于3重量%,它们中的每一种存在的总含量小于或等于2重量%):  $B_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $WO_3$  和  $MoO_3$ 。因此对于  $B_2O_3$ , 其是潜在存在的 (0-2%)。当存在时,为了具有效果,更具体来说,为了改善前体玻璃的熔性,其通常以至少0.5%存在。更通常来说,其以0.5%至1.5%的范围存在。但是,在实践中,  $B_2O_3$  很少以添加的原材料存在,以通常仅以痕量状态存在 (含量小于0.1%)。具体来说,  $B_2O_3$  促进了陶瓷化成为  $\beta$ -锂辉石以及扩散幻影 (或雾度)。因此,除了不可避免的痕量,本申请的玻璃陶瓷的组成有利地排除了  $B_2O_3$ 。

[0077] 因此,上文所述的涉及或者潜在涉及本申请的玻璃陶瓷的组合物成分 ( $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Li_2O$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、澄清剂和着色剂) 占据了本申请的玻璃陶瓷的组合物至少97重量%或者事实上98重量%或者至少99重量%或者甚至100重

量% (参见上文)。

[0078] 因此,本申请的玻璃陶瓷含有 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{MgO}$ 作为 $\beta$ -石英固溶体的必要成分(参见下文)。这种 $\beta$ -石英固溶体代表了主晶相。这种 $\beta$ -石英固溶体通常占据了总结晶比例的超过80重量%。其通常占据了所述总结晶比例的超过90重量%。晶体是小尺寸的(通常小于70nm),这使得玻璃陶瓷是透明的(积分透射率 $\geq 1\%$ 且漫射 $< 2\%$ )。

[0079] 本申请的玻璃陶瓷含有约10重量%至约40重量%的残留玻璃。

[0080] 因此,本申请的玻璃陶瓷具有如下热膨胀系数: $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 的范围内的 $\text{CTE}_{(25-450^\circ\text{C})}$ ,有利的是 $\pm 10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 的范围内的热膨胀系数 $\text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})}$ ,以及还有利的是 $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 的范围内的 $\text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})}$ 。

[0081] 在第二个方面中,本申请提供的制品至少部分地由上文所述的本申请的玻璃陶瓷构成。任选地,所述制品完全由本申请的玻璃陶瓷构成。有利的是,所述制品包括先验块体有色的灶台面(参见上文)。但是,这不是其唯一可用的应用。具体来说,它们可以构成组成灶具、微波炉底板、烘箱门的材料(无论是否有颜色)。自然会理解的是,本申请的玻璃陶瓷在逻辑上用于与它们的CTE相容的情况。因此,根据本发明的灶台面强烈地(适用于且)推荐用于常规感应加热元件。

[0082] 在第三个方面中,本申请提供了作为本申请的玻璃陶瓷的前体的铝硅酸锂盐玻璃,如上文所述。以特性而言,所述玻璃所具有的组成使得其能够获得所述玻璃陶瓷。所述玻璃的组成通常对应于所述玻璃陶瓷的组成,但是不需要完全对应,只要本领域技术人员全然意识到用于获得玻璃陶瓷而对此类玻璃所进行的热处理可能略微影响材料的组成。通过常规方式获得本申请的玻璃,使得能够玻璃化的原材料加料熔化(构成它们的原材料以适当比例存在)。但是会理解的是(并且本领域技术人员不会惊讶的是),所讨论的加料可能含有玻璃和/或玻璃陶瓷的碎玻璃。出于以下原因,所述玻璃是特别有利的:

[0083] 它们具有有利的失透性质,特别是与使用涉及辊制、浮法和压制的成形方法相容。所述玻璃具有低液相线粘度( $< 1400^\circ\text{C}$ )和液相线时的高粘度( $> 400 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ,优选 $> 700 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ),和/或有利的是:

[0084] 它们呈现出低的高温粘度( $T_{30\text{Pa}\cdot\text{s}} < 1640^\circ\text{C}$ ,有利的是 $< 1630^\circ\text{C}$ )。

[0085] 还应观察到的是,可以通过进行短持续时间、优选非常短持续时间( $< 1\text{h}$ )的陶瓷化(结晶)热循环( $< 3\text{h}$ ),来从所述前体玻璃获得本申请的玻璃陶瓷,并且所述前体玻璃的电阻率是低的(在 $30 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度,电阻率小于 $50 \Omega\cdot\text{cm}$ ,优选小于 $20 \Omega\cdot\text{cm}$ )。

[0086] 特别强调的是,液相线温度是低的,液相线时的粘度是高的,以及高温时的粘度是低的(参见下文)。

[0087] 在其最后的方面中,本申请提供了至少部分由本申请的玻璃陶瓷构成的制品的制备方法,如上文所述。

[0088] 所述方法是类推的方法。

[0089] 以常规方式而言,所述方法包括:对能够玻璃化的原材料的加料进行热处理(要理解的是,此类能够玻璃化的加料可能含有玻璃和/或玻璃陶瓷的碎玻璃(参见上文)),热处理的条件确保了连续地熔化和澄清,之后对经过澄清的熔融前体玻璃进行成形(所述成形可以通过辊制、压制或者浮法进行的),之后对经过成形经过澄清的熔融前体玻璃进行陶瓷化(或者结晶)热处理。

[0090] 下表I指出了用于可玻璃化的原材料加料通常使用的原材料,使得每一种所需的氧化物存在于前体玻璃和对应的玻璃陶瓷的组成中。这个列表不构成任何限制。

[0091] 表I

氧化物	所使用的原材料
SiO <sub>2</sub>	石英砂或二氧化硅砂、锂辉石、透锂长石
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水和氧化铝、经煅烧的氧化铝、锂辉石、透锂长石、偏磷酸铝
Li <sub>2</sub> O	锂辉石、透锂长石、碳酸锂盐、锂长石
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	偏磷酸铝、磷酸铝、磷酸钡、磷酸钙
CaO	白云石、碳酸钙、磷酸钙
MgO	白云石、氧化镁
[0092] BaO	碳酸钡、硝酸钡、磷酸钡
SrO	碳酸锶
ZnO	氧化锌
TiO <sub>2</sub>	金红石、氧化钛
ZrO <sub>2</sub>	硅酸锆、氧化锆
Na <sub>2</sub> O	长石、硝酸钠、磷酸钠、碳酸钠
K <sub>2</sub> O	长石、硝酸钾、碳酸钾
SnO <sub>2</sub>	氧化锡
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	氧化钒
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	铁氧化物
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	铬铁矿、氧化铬

[0093] 每一种所使用的原材料能够带来杂质,在计算构成可玻璃化混合物(加料)的不同原材料的量时,考虑所述杂质。例如,取决于其来源,锂辉石含有不同含量的Li<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,以及诸如Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>之类的杂质。通常以如下至少一种原材料带来Li<sub>2</sub>O:锂辉石、透锂长石、碳酸锂、锂长石,或其混合物。在优选的方式中,仅通过锂辉石带来Li<sub>2</sub>O(这是下文实施例和比较例的情况(参见表III和IV))。

[0094] 通常在超过1600°C的温度进行澄清。

[0095] 陶瓷化热处理通常包括两个步骤:成核步骤,以及使得β-石英固溶体的晶体生长的另一个步骤。成核通常在650°C至830°C的温度范围进行,而晶体生长是在850°C至950°C

的温度范围。对于这些步骤中的每一个的持续时间,可能以完全非限制性的方式提到对于成核是约5分钟(min)至60min,而对于晶体生长是约5min至30min。本领域技术人员知道如何根据前体玻璃的组成(更具体来说,参照所需要的透明度)来优化这两个步骤的温度和持续时间。

[0096] 因此,至少部分由本申请的玻璃陶瓷构成的制品的所述制备方法依次包括:

[0097] 使得能够玻璃化的原材料加料熔化,之后对得到的熔融玻璃进行澄清;

[0098] 冷却所得到的经澄清的熔融玻璃,同时将其成形为目标制品所需的形状;以及

[0099] 对所述经过成形的玻璃应用陶瓷化热处理。

[0100] 获得经过成形经过澄清的玻璃(玻璃陶瓷的前体)和对所述经过成形经过澄清的玻璃进行陶瓷化的这两个依次步骤可以一个紧接另一个之后进行,或者它们可以在时间上间隔开(在相同位点或者不同位点)。

[0101] 以特性而言,能够玻璃化的原材料的加料的组成使得可以获得本申请的玻璃陶瓷,从而具有上文规定的组成(以重量计)(有利地包含 $\text{SnO}_2$ 作为澄清剂,非常有利地包含 $\text{SnO}_2$ 作为唯一的澄清剂(在不含 $\text{As}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的情况下(参见上文),非常有利地包含 $\text{SnO}_2$ 作为唯一的澄清剂(通常是0.05重量%至0.6重量% $\text{SnO}_2$ ,更具体来说,0.15重量%至0.4重量% $\text{SnO}_2$ )).对由此类加料获得的玻璃进行陶瓷化是完全常规的。如上文所提及的那样,可以在较短时间长度内获得所述陶瓷化(<3h),或者事实上是在非常短的时间长度内(<1h)。

[0102] 在制品(例如,灶台面)的制备内容中,当前体玻璃通过辊制或浮法得到时,其通常在经受陶瓷化处理(陶瓷化循环)之前进行切割。其通常还经过成形和装饰。可以在陶瓷化热处理之前或之后进行此类成形和装饰步骤。举例来说,可以通过丝网印刷进行装饰。

[0103] 下文将通过实施例和比较例说明本申请。虽然下文实施例仅描述了实验室实验,但是给出的玻璃和玻璃陶瓷的特性显示这些材料能够以工业规模进行生产。

## 实施例

[0104] 为了生产1千克(kg)的前体玻璃批料,小心地以下表(表III和表IV,所述表III-IV分成数页)的第一部分所规定的比例(比例以氧化物的重量%表示)将原材料混合在一起。

[0105] 在下文表III中给出了用于获得1kg的实施例2、13和13(所示)的前体玻璃中的每一种所使用的原材料(所述玻璃具有所述表III中的组成(以重量%计))。每种材料的重量以克(g)计。

[0106] 表II

原材料 (重量 (g) )	实施例 2	实施例 13	实施例 23
石英砂	399.7	416.2	420.6
经煅烧氧化铝	90.8	94.2	94.1
锂辉石	342.6	316.7	316.6
氧化镁	11.8	8.1	4.9
[0107] 氧化锌	19.6	31.9	31.9
硝酸钡	46.9	41.7	41.6
白云石	11.2	11.6	11.8
金红石	30.6	27.5	29.3
氧化锆	12.9	17.0	14.2
长石	47.7	47.2	47.2
氧化锡	3.0	3.0	3.0
[0108] 铁氧化物	0.3	0.3	0.3
氧化钒	0.1	0.2	0.2
铬铁矿	0.6	0.6	0.6

[0109] 将混合物放在铂制造的坩锅中熔化。然后,将含有所述混合物的坩锅引入预热到1550°C的炉中。以MoSi电极加热炉。其中的坩锅经受如下类型的熔融循环:

[0110] 在1550°保持30分钟(min);

[0111] 在1h内,温度从1550°C提升到1650°C;以及

[0112] 在1650°C保持5小时30分钟。

[0113] 然后从炉中取出坩锅,并将熔融玻璃倒在预热过的钢板上。将其辊压到厚度为6mm。由此获得玻璃板。在650°C下对它们进行退火1h,然后缓慢冷却。

[0114] 获得的玻璃的性质参见下表的第二部分。

[0115] 用旋转粘度计(Gero)测量粘度。

[0116]  $T_{300\text{Pa}\cdot\text{s}}$  (°C) 对应于玻璃粘度为30Pa·s的温度。

[0117]  $T_{\text{液相线}}$  (°C) 是液相线温度。给出的液相线温度是如下的温度和相关粘度范围:最高温度对应没有观察到晶体的最小温度,最低温度对应观察到晶体的最大温度。以约0.5立方厘米( $\text{cm}^3$ )的前体玻璃体积进行实验,其在测试温度保持17h,并且通过光学显微镜进行观察。观察到的晶体的相在下表中给出。

[0118] 在测量粘度的同时测量玻璃的电阻率。表格给出粘度为30Pa·s时的温度下测得的电阻率。

[0119] 如下所示,在静态炉(环境空气气氛)中进行陶瓷化循环:

- [0120] 将温度快速升温至最高500℃；
- [0121] 以23℃/分钟的速率将温度从500℃升温到650℃；
- [0122] 以6.7℃/分钟的速率将温度从650℃升温到820℃；
- [0123] 以15℃/分钟的速率将温度从820℃升温到920℃；
- [0124] 在这个温度 $T_{\text{最大值}}$ (=920℃)维持7分钟；
- [0125] 以35℃/分钟冷却到850℃；
- [0126] 根据炉惯性冷却到环境温度。
- [0127] 获得的玻璃陶瓷的性质参见下表的最后部分。
- [0128] 这些玻璃陶瓷含有β-石英固溶体作为主晶相(由X射线衍射鉴定)。
- [0129] 采用高温膨胀计(DIL 420C, Netzsch), 以3℃/分钟的速率加热, 对于棒状玻璃陶瓷样品, 测量从25℃到450℃的热膨胀系数(CTE) ( $\text{CTE}_{(25-450\text{℃})}$ ) 以及还有从25℃到700℃的热膨胀系数( $\text{CTE}_{(25-700\text{℃})}$ )。
- [0130] 对于厚度4mm的抛光样品, 使用装配了积分球的Varian分光光度计(Cary500扫描模式), 来进行总透射率和漫射透射的测量。基于这些测量, 采用标准ASTM D 1003-13(在2°观察者, D65光源下), 计算可见光范围(380nm至780nm)的积分透射率(Y(%))和模糊水平(漫射(%))。推荐10%的Y值从而隐藏布置在灶台面下方的感应加热器和其他技术组件。推荐小于2%的模糊水平从而确保通常布置在灶台面下方的LED所发射的红光的良好可见性。表格中还规定了透射值(625nm( $T_{625\text{nm}}$ )和950nm( $T_{950\text{nm}}$ ))。
- [0131] (表III: IIIA至IIIG中的) 实施例1至26阐述了本申请。
- [0132] 由于前体玻璃的特别有利的性质, 实施例1至4是优选的, 参见给出的高温粘度值( $T_{30\text{Pa}\cdot\text{s}} < 1630\text{℃}$ )和液相线粘度(>700Pa·s)。
- [0133] 实施例4至11显示在前体玻璃组成中存在 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的好处。这种存在性导致液相线温度的下降(约-15℃)并且因此导致液相线温度时的粘度增加(+200Pa·s)。
- [0134] 实施例5至15的前体玻璃呈现出对于高温时(<1630℃)的粘度的优选值。
- [0135] 实施例16至20的前体玻璃呈现出对于液相线时的粘度(>700Pa·s)的优选值。
- [0136] 实施例24至26显示使用SrO作为BaO的补充。
- [0137] (表IVA和IVB)中的实施例A至E是比较例。
- [0138] 在比较例A中, 具有高含量 $\text{SiO}_2$ (67.88%)。高温粘度太高。这会特别难以对所述前体玻璃的熔化和澄清进行管理。
- [0139] 在比较例B中,  $\text{SiO}_2$ 和BaO是高含量(分别是67.74%和4.25%)。高温粘度太高。这会难以对所述前体玻璃的熔化和澄清进行管理。
- [0140] 在比较例C中, MgO的含量太高(1.74%), 以及比值( $0.74\text{MgO}+0.19\text{BaO}+0.29\text{SrO}+0.53\text{CaO}+0.48\text{Na}_2\text{O}+0.32\text{K}_2\text{O}$ )/ $\text{Li}_2\text{O}$ 大于0.90。因此, 玻璃陶瓷的CTE过高。因此, 所述玻璃陶瓷不适合作为制造用于(常规)感应加热元件的灶台面的材料。
- [0141] 在比较例D中, ZnO含量过高。因此, 前体玻璃在液相线时的粘度太低。
- [0142] 在比较例E中, 比值( $0.74\text{MgO}+0.19\text{BaO}+0.29\text{SrO}+0.53\text{CaO}+0.48\text{Na}_2\text{O}+0.32\text{K}_2\text{O}$ )/ $\text{Li}_2\text{O}$ 大于0.9。因此, 玻璃陶瓷的CTE太高。
- [0143] 表IIIA

[0144]

实施例 (重量%)	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	66.98	66.98	65.75	65.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.04	1.14	2.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.92	18.86	19.64	18.81
Li <sub>2</sub> O	2.53	2.48	2.82	2.66
MgO	1.34	1.34	0.30	0.33
ZnO	1.85	1.80	2.27	2.96
BaO	2.48	2.76	2.09	2.42
CaO	0.45	0.46	0.33	0.47
TiO <sub>2</sub>	2.73	2.89	2.93	2.79
ZrO <sub>2</sub>	1.44	1.18	1.19	1.12
Na <sub>2</sub> O	0.61	0.60	0.88	0.66
K <sub>2</sub> O	0.17	0.17	0.17	0.15
SnO <sub>2</sub>	0.28	0.29	0.30	0.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.10	0.12	0.12
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.03	0.04	0.04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.03	0.02
(0.74 MgO + 0.19 BaO + 0.29 SrO + 0.53 CaO + 0.48 Na <sub>2</sub> O + 0.32 K <sub>2</sub> O) / Li <sub>2</sub> O	0.81	0.85	0.45	0.50
前体玻璃性质				
T <sub>(30Pa.s)</sub> (°C)	1623	1627	1628	1624
30 Pa.s 时的电阻率 (Ω.cm)	5.2	5.2	3.5	4.1
T <sub>液相线</sub> (°C)	1309-1334	1311-1328	1326-1339	1322-1339
T <sub>液相线</sub> 时的粘度 (Pa.s)	810-1170	900-1170	740-900	750-970

T <sub>液相线</sub> 时失透的晶相	尖晶石 + 锆石	尖晶石	尖晶石	尖晶石
玻璃陶瓷性质				
CTE <sub>(25-700°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	12.0	13.1	5.6	3.3
CTE <sub>(25-450°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	11.7	12.9	4.9	3.1
Y (%)	5.6	2.4	1.5	-
漫射 (%)	0.5	0.4	0.6	-
T <sub>625nm</sub> (%)	14.0	6.6	4.7	-
T <sub>950nm</sub> (%)	67	66	65	-

[0146] 表IIIB

实施例 (重量%)	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	66.60	66.92	65.07	66.67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.05	2.12	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.95	18.83	18.69	18.53
Li <sub>2</sub> O	2.89	2.59	2.61	2.75
MgO	0.95	0.45	0.45	0.44
ZnO	2.23	3.05	2.95	2.11
BaO	1.83	2.42	2.38	3.89
CaO	0.49	0.47	0.47	0.48
TiO <sub>2</sub>	2.70	2.67	2.66	2.61
ZrO <sub>2</sub>	1.46	1.26	1.29	1.25
Na <sub>2</sub> O	0.23	0.65	0.66	0.60
K <sub>2</sub> O	0.14	0.15	0.17	0.17
SnO <sub>2</sub>	0.29	0.28	0.29	0.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.15	0.13	0.10
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.02	0.02	0.02

	(0.74 MgO + 0.19 BaO + 0.29 SrO + 0.53 CaO + 0.48 Na <sub>2</sub> O + 0.32 K <sub>2</sub> O) / Li <sub>2</sub> O	0.51	0.54	0.54	0.60
前体玻璃性质					
	T <sub>(30Pa.s)</sub> (°C)	1621	1629	1625	1620
	30 Pa.s 时的电阻率 (Ω.cm)	4.1	5	4.7	4.2
	T <sub>液相线</sub> (°C)	1328-1353	1347-1363	1345-1361	1330-1346
	T <sub>液相线</sub> 时的粘度 (Pa.s)	590-860	540-690	520-660	630-800
[0148]	T <sub>液相线</sub> 时失透的晶相	多铝红柱石 + 尖晶石	尖晶石	尖晶石	锆石
玻璃陶瓷性质					
	CTE <sub>(25-700°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	4.9	4.7	3.7	7.2
	CTE <sub>(25-450°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	3.2	4.0	3.4	6.2
	Y (%)	-	5.3	-	-
	漫射 (%)	-	0.3	-	-
	T <sub>625nm</sub> (%)	-	13.8	-	-
	T <sub>950nm</sub> (%)	-	64	-	-

[0149] 表IIIC

	实施例 (重量%)	9	10	11	12
[0150]	SiO <sub>2</sub>	66.77	66.92	66.88	65.67
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.04	0.05	1.12
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.43	18.44	18.93	19.62
	Li <sub>2</sub> O	2.77	2.30	2.62	2.83

	MgO	0.53	1.15	0.34	0.33
	ZnO	2.03	2.95	2.99	2.17
	BaO	3.84	2.45	2.45	2.47
	CaO	0.47	0.47	0.49	0.49
	TiO <sub>2</sub>	2.62	2.80	2.84	2.89
	ZrO <sub>2</sub>	1.26	1.21	1.13	1.16
	Na <sub>2</sub> O	0.61	0.66	0.66	0.61
	K <sub>2</sub> O	0.17	0.17	0.16	0.16
	SnO <sub>2</sub>	0.29	0.28	0.29	0.29
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.11	0.11	0.12
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.03	0.04	0.04
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.02	0.03
[0151]	(0.74 MgO + 0.19 BaO + 0.29 SrO + 0.53 CaO + 0.48 Na <sub>2</sub> O + 0.32 K <sub>2</sub> O) / Li <sub>2</sub> O	0.62	0.84	0.51	0.47
前体玻璃性质					
	T <sub>(30Pa.s)</sub> (°C)	1627	1620	1626	1621
	30 Pa.s 时的电阻率 (Ω.cm)	4.4	4.7	4.2	3.6
	T <sub>液相线</sub> (°C)	1330-1346	1346-1365	1339-1353	1325-1342
	T <sub>液相线</sub> 时的粘度 (Pa.s)	640-820	470-620	590-720	680-880
	T <sub>液相线</sub> 时失透的晶相	锆石	尖晶石	尖晶石	尖晶石
玻璃陶瓷性质					
	CTE <sub>(25-700°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	7.3	10.3	4.3	4.5
	CTE <sub>(25-450°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	6.4	10.1	3.5	3.5
	Y (%)	-	-	-	1.7
	漫射 (%)	-	-	-	0.4
	T <sub>625nm</sub> (%)	-	-	-	5.2
	T <sub>950nm</sub> (%)	-	-	-	64

[0152] 表IIID

[0153]

实施例 (重量%)	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	67.04	66.72	65.40	67.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.04	1.12	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.48	19.54	20.54	19.15
Li <sub>2</sub> O	2.33	2.46	2.88	2.44
MgO	0.98	1.21	0.39	1.19
ZnO	2.99	1.79	2.59	1.78
BaO	2.42	2.45	0.01	2.49
CaO	0.46	0.47	1.49	0.47
TiO <sub>2</sub>	2.57	2.91	2.93	2.95
ZrO <sub>2</sub>	1.42	1.20	1.34	1.19
Na <sub>2</sub> O	0.65	0.60	0.63	0.59
K <sub>2</sub> O	0.16	0.17	0.16	0.18
SnO <sub>2</sub>	0.29	0.28	0.30	0.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.11	0.15	0.11
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.03	0.04	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.03	0.02
(0.74 MgO + 0.19 BaO + 0.29 SrO + 0.53 CaO + 0.48 Na <sub>2</sub> O + 0.32 K <sub>2</sub> O) / Li <sub>2</sub> O	0.77	0.79	0.50	0.80
前体玻璃性质				
T <sub>(30Pa.s)</sub> (°C)	1620	1622	1612	1640

[0154]

30 Pa.s 时的 电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	5.6	4.7	3.6	4.3
T <sub>液相线</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	1339-1353	1334-1346	1326-1342	1330-1352
T <sub>液相线</sub> 时的 粘度 (Pa.s)	570-670	670-790	600-760	730-1010
T <sub>液相线</sub> 时失 透的晶相	尖晶石 + 锆石	多铝红柱石	尖晶石	尖晶石 + 多铝红柱石
玻璃陶瓷性质				
CTE <sub>(25-700<math>^{\circ}\text{C}</math>)</sub> ( $\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ )	9.2	13.2	2.9	12.6
CTE <sub>(25-450<math>^{\circ}\text{C}</math>)</sub> ( $\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ )	8.8	12.9	2.4	12.6
Y (%)	5.5	4.6	1.2	3.8
漫射 (%)	0.4	0.6	1.2	0.6
T <sub>625nm</sub> (%)	14.4	11.2	3.8	9.7
T <sub>950nm</sub> (%)	65	68	62	67

[0155] 表IIIE

[0156]

实施例 (重量%)	17	18	19	20
SiO <sub>2</sub>	67.29	65.22	65.04	64.87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	2.13	2.17	2.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.98	19.52	19.36	19.45
Li <sub>2</sub> O	2.45	2.80	2.78	2.80
MgO	1.20	0.32	0.32	0.33
ZnO	1.79	1.79	2.11	2.16
BaO	2.45	2.46	2.44	2.46
CaO	0.47	0.48	0.50	0.50
TiO <sub>2</sub>	2.92	2.87	2.88	2.89

	ZrO <sub>2</sub>	1.20	1.18	1.15	1.15
	Na <sub>2</sub> O	0.60	0.60	0.61	0.62
	K <sub>2</sub> O	0.17	0.17	0.16	0.17
	SnO <sub>2</sub>	0.28	0.29	0.29	0.30
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.11	0.13	0.11
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.04	0.04	0.04
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02
	(0.74 MgO + 0.19 BaO + 0.29 SrO + 0.53 CaO + 0.48 Na <sub>2</sub> O + 0.32 K <sub>2</sub> O) / Li <sub>2</sub> O	0.79	0.46	0.47	0.47
	前体玻璃性质				
[0157]	T <sub>(30Pa.s)</sub> (°C)	1638	1640	1635	1631
	30 Pa.s 时的电阻率 (Ω.cm)	-	3.9	4.2	4.2
	T <sub>液相线</sub> (°C)	1330-1350	1294-1320	1309-1335	1311-1327
	T <sub>液相线</sub> 时的粘度 (Pa.s)	740-1000	1170-1770	860-1270	920-1180
	T <sub>液相线</sub> 时失透的晶相	尖晶石	尖晶石	尖晶石	尖晶石
	玻璃陶瓷性质				
	CTE <sub>(25-700°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	12.3	4.8	4.2	4.1
	CTE <sub>(25-450°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	12.3	4.3	3.7	3.6
	Y (%)	3.2	1.3	1.0	
	漫射 (%)	0.6	0.8	0.7	
	T <sub>625nm</sub> (%)	8.4	4.0	3.2	-
	T <sub>950nm</sub> (%)	64	64	61	-

[0158] 表IIIF

	实施例 (重量%)	21	22	23
[0159]	SiO <sub>2</sub>	67.01	66.72	67.27
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.05	0.04

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.88	18.40	18.50
	Li <sub>2</sub> O	2.68	2.60	2.30
	MgO	0.31	0.46	0.71
	ZnO	2.93	2.94	3.01
	BaO	2.42	2.96	2.45
	CaO	0.48	0.71	0.48
	TiO <sub>2</sub>	2.69	2.65	2.77
	ZrO <sub>2</sub>	1.29	1.25	1.19
	Na <sub>2</sub> O	0.64	0.65	0.67
	K <sub>2</sub> O	0.15	0.15	0.17
	SnO <sub>2</sub>	0.28	0.28	0.28
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.12	0.11
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.04	0.03
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.02
[0160]	(0.74 MgO + 0.19 BaO + 0.29 SrO + 0.53 CaO + 0.48 Na <sub>2</sub> O + 0.32 K <sub>2</sub> O) / Li <sub>2</sub> O	0.48	0.63	0.70
前体玻璃性质				
	T <sub>(30Pa.s)</sub> (°C)	1637	1635	1640
	30 Pa.s 时的电阻率 (Ω.cm)	3.9	3.6	5.4
	T <sub>液相线</sub> (°C)	1347-1364	1346-1363	1339-1357
	T <sub>液相线</sub> 时的粘度 (Pa.s)	590-750	570-730	660-850
	T <sub>液相线</sub> 时失透的晶相	尖晶石	尖晶石	尖晶石
玻璃陶瓷性质				
	CTE <sub>(25-700°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	3.4	5.6	8.1
	CTE <sub>(25-450°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	2.6	4.8	7.8
	Y (%)	4.6	2.1	-
	漫射 (%)	0.7	0.7	-
	T <sub>625nm</sub> (%)	12.3	6.4	-
	T <sub>950nm</sub> (%)	66	63	-

[0161] 表IIIG

[0162]

实施例 (重量%)	24	25	26
SiO <sub>2</sub>	66.66	66.24	64.88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.04	2.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.31	19.66	19.11
Li <sub>2</sub> O	2.50	2.56	2.67
MgO	1.37	1.41	0.35
ZnO	1.88	2.04	3.06
BaO	1.40	0.004	1.25
SrO	0.89	1.89	0.73
CaO	0.45	0.46	0.47
TiO <sub>2</sub>	2.94	2.97	2.82
ZrO <sub>2</sub>	1.32	1.48	1.24
Na <sub>2</sub> O	0.61	0.62	0.67
K <sub>2</sub> O	0.17	0.17	0.17
SnO <sub>2</sub>	0.29	0.28	0.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.13	0.12
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.02	0.04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.03	0.03
(0.74 MgO + 0.19 BaO + 0.29 SrO + 0.53 CaO + 0.48 Na <sub>2</sub> O + 0.32 K <sub>2</sub> O) / Li <sub>2</sub> O	0.85	0.85	0.50
前体玻璃性质			
T <sub>(30Pa.s)</sub> (°C)	1631	1625	1635
30 Pa.s 时的电阻率 (Ω.cm)	-	4.1	3.6
T <sub>液相线</sub> (°C)	1317-1335	1313-1332	1330-1344
T <sub>液相线</sub> 时的粘度 (Pa.s)	840-1100	840-1120	780-960
T <sub>液相线</sub> 时失透的晶相	尖晶石	尖晶石	尖晶石
玻璃陶瓷性质			
CTE <sub>(25-700°C)</sub> (x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	12.7	12.3	3.5

[0163]	CTE <sub>(25-450°C)</sub> ( $\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ )	12.5	12.1	3.2
	Y (%)	2.4	2.3	0.9
	漫射 (%)	0.2	0.1	0.1
	T <sub>625nm</sub> (%)	6.7	6.4	3.0
	T <sub>950nm</sub> (%)	66	65	62

[0164] 表IVA

比较例 (重量%)	A	B	C	D
SiO <sub>2</sub>	67.88	67.74	66.74	66.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.06	0.03	0.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.00	18.46	19.08	19.40
Li <sub>2</sub> O	2.27	2.47	2.32	2.80
MgO	0.90	0.24	1.74	0.31
ZnO	1.83	1.23	1.83	3.30
BaO	2.44	4.25	2.47	2.42
CaO	0.47	0.45	0.45	0.48
TiO <sub>2</sub>	2.73	2.80	2.91	2.83
[0165] ZrO <sub>2</sub>	1.26	1.11	1.21	1.04
Na <sub>2</sub> O	0.59	0.57	0.60	0.68
K <sub>2</sub> O	0.17	0.21	0.17	0.15
SnO <sub>2</sub>	0.27	0.27	0.29	0.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.07	0.11	0.15
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.05	0.03	0.04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.02	0.03
(0.74 MgO + 0.19 BaO + 0.29 SrO+ 0.53 CaO + 0.48 Na <sub>2</sub> O + 0.32 K <sub>2</sub> O) / Li <sub>2</sub> O	0.76	0.63	1.01	0.46
前体玻璃性质				

$T_{(30\text{Pa}\cdot\text{s})}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	1656	1681	1619	1600
30 Pa.s 时的电阻率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	5.5	5.4	5.6	4.4
$T_{\text{液相线}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	1361-1372	1296-1325	1328-1346	1362-1372
$T_{\text{液相线}}$ 时的粘度 (Pa.s)	750-880	1700-2700	660-870	360-420
$T_{\text{液相线}}$ 时失透的晶相	多铝红柱石	锆石 + 多铝红柱石	尖晶石 + 多铝红柱石	尖晶石
玻璃陶瓷性质				
$\text{CTE}_{(25-700^{\circ}\text{C})}$ ( $\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ )	11.1	-	14.6	2.7
$\text{CTE}_{(25-450^{\circ}\text{C})}$ ( $\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ )	10.8	-	14.4	1.3
Y (%)	7.9	-	1.9	0.9
漫射 (%)	2.3	-	0.7	1.0
$T_{625\text{nm}}$ (%)	17.4	-	5.3	2.8
$T_{950\text{nm}}$ (%)	69	-	64	59

[0167] 表IVB

比较例 (重量%)	E
$\text{SiO}_2$	66.44
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.03
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18.73
$\text{Li}_2\text{O}$	2.19
$\text{MgO}$	1.31
$\text{ZnO}$	1.65
$\text{BaO}$	3.46
$\text{CaO}$	1.07
$\text{TiO}_2$	2.79
$\text{ZrO}_2$	1.12
$\text{Na}_2\text{O}$	0.60
$\text{K}_2\text{O}$	0.17
$\text{SnO}_2$	0.29

[0169]

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.10
$\text{V}_2\text{O}_5$	0.03
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.02
(0.74 MgO + 0.19 BaO + 0.29 SrO + 0.53 CaO + 0.48 Na <sub>2</sub> O + 0.32 K <sub>2</sub> O) / Li <sub>2</sub> O	1.16
前体玻璃性质	
$T_{(30\text{Pa.s})}$ (°C)	1615
30 Pa.s 时的电阻率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	5.7
玻璃陶瓷性质	
$\text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})}$ ( $\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ )	18.1
$\text{CTE}_{(25-450^\circ\text{C})}$ ( $\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ )	17.5
Y (%)	2.4
漫射 (%)	0.7
$T_{625\text{nm}}$ (%)	6.5
$T_{950\text{nm}}$ (%)	65