



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101657390 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200780044192. 4

C03C 10/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 11. 29

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0655231 2006. 11. 30 FR

JP 特开平 11-228181 A, 1999. 08. 24, 说明书第 [0006]、[0027] 段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 05. 31

JP 特开平 11-228180 A, 1999. 08. 24, 摘要.

CN 1181359 A, 1998. 05. 13, 说明书全文.

CN 1576254 A, 2005. 02. 09, 说明书全文.

US 5173453 A, 1992. 12. 22, 表 II 例 5A.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/063001 2007. 11. 29

审查员 姜旭峰

(87) PCT申请的公布数据

W02008/065166 EN 2008. 06. 05

(73) 专利权人 欧罗克拉公司

地址 法国茹阿耳

(72) 发明人 M·孔德 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 陈哲锋

(51) Int. Cl.

C03C 3/085 (2006. 01)

C03C 3/083 (2006. 01)

C03C 3/078 (2006. 01)

C03C 3/076 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

(54) 发明名称

透明、无色、低二氧化钛的 β -石英玻璃陶瓷材料

(57) 摘要

本发明主要涉及透明、基本上无色的 β -石英玻璃陶瓷材料,其组成不含有 As_2O_3 和 Sb_2O_3 ,所述组成含有三种成核剂 TiO_2 、 ZrO_2 和 SnO_2 非常具体的组合, TiO_2 以低含量存在。

1. 一种透明、基本上无色的玻璃陶瓷材料,所述玻璃陶瓷材料包括 β -石英固溶体作为主要结晶相,所述玻璃陶瓷材料具有基于氧化物以重量百分比表示的基本上由以下组分构成的组成:

SiO_2 :67-70

Al_2O_3 :19.5- < 22

Li_2O :3.2-3.8

B_2O_3 :0-1

TiO_2 :0.6-0.8

SnO_2 :0.3-0.8

$\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$:< 1

CeO_2 :0-0.2

WO_3+MoO_3 :0- < 1

$\text{CeO}_2+\text{WO}_3+\text{MoO}_3$:0- < 1

Nb_2O_5 :0-0.2

ZrO_2 :2.2-3.3

$\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$:> 3.0- < 4.4

MgO :0-1.5

ZnO :1.3-2.4

SrO :0-1.2

BaO :0-1.5

P_2O_5 :0-3

$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$:0-1.5

K_2O :0-1.3

$\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3$:0-2

$\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3$:0-0.06

Fe_2O_3 :< 0.02 ;

所述玻璃陶瓷材料不含氧化砷和氧化铋,除其不可避免的痕量外。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃陶瓷材料,其中所述组成还不含有卤化物,除其不可避免的痕量外。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的玻璃陶瓷材料,其中所述组成还不含有磷酸盐,除其不可避免的痕量外。

4. 一种制备权利要求 1-3 中任一项所述的玻璃陶瓷材料的方法,所述方法包括在确保其陶瓷化的条件下对作为所述玻璃陶瓷材料的前体的锂铝硅酸盐玻璃或本身为这种锂铝硅酸盐玻璃的前体的矿物填料进行热处理,特征在于所述玻璃或所述矿物填料具有对应于权利要求 1-3 中任一项所述玻璃陶瓷材料的组成。

透明、无色、低二氧化钛的 β -石英玻璃陶瓷材料

技术领域

[0001] 本发明主要涉及玻璃陶瓷材料、其前体玻璃、包括玻璃陶瓷材料的制品,以及制造玻璃陶瓷材料的方法。特别的,本发明涉及包括 β -石英作为主要结晶相在可见光谱基本上透明和无色的玻璃陶瓷材料,及其前体玻璃材料、包括其的制品和其制造方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在许多出版物特别在 W.Hoeland 和 G.Beall,“玻璃陶瓷技术 (Glass-ceramic technology)”,美国陶瓷协会 (Am.Ceram.Soc.),韦斯特维尔市 (Westerville) (2002),88-96 页中已经描述了含有固溶体 β -石英作为主要结晶相、具有低热膨胀系数 (CTE) 的透明玻璃陶瓷材料。通常通过热处理前体玻璃 (更通常所述玻璃组分的混合物;矿物填料,这种玻璃的前体) 获得所述玻璃陶瓷材料,其组成为 $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) 类型。所述热处理包括成核阶段,之后是晶体生长阶段。

[0004] 制造由 β -石英玻璃陶瓷制得的制品通常包括三个主要连续步骤:第一步骤熔融批料,例如原料和 / 或碎玻璃的混合物,通常在 1550°C - 1750°C 进行;第二步骤冷却所获得的熔融玻璃并将获得的熔融玻璃成型为所需形状;第三步骤通过适合的热处理 (包括上述成核和晶体生长阶段) 对成型的冷却玻璃进行结晶或陶瓷化。

[0005] 包括 β -石英固溶体作为主要结晶相、并具有不同透明度和基本上无色的玻璃陶瓷材料是已知的。例如,美国专利 4,438,210 ;5,591,682 ;6,677,046 ;美国专利申请公开 2004/0198579 ;GB2159154 ;EP0437228 ;JP2001-348250 ;DE19939787 和 W00216279 ;DE10110225 ;和 DE19907038 均涉及这种透明玻璃陶瓷材料。

[0006] 尽管如此,目前基本上透明、基本上无色的玻璃-陶瓷商用产品趋于在可见光谱具有不希望的颜色色调。仍然需要包括 β -石英固溶体作为主要结晶相的透明、无色玻璃陶瓷。

发明内容

[0007] 本发明第一方面涉及透明、基本上无色的玻璃陶瓷材料,其包括 β -石英固溶体作为主要结晶相,基于氧化物计,所述玻璃陶瓷材料具有以重量百分比表示的基本上由以下组分构成的组成:

[0008] SiO_2 : > 65-71

[0009] Al_2O_3 : 19-23

[0010] Li_2O : 3-4

[0011] B_2O_3 : 0-1

[0012] TiO_2 : $0.3 - < 1.6$

[0013] SnO_2 : 0.25-1.2

[0014] $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$: < 2

[0015] CeO_2 : 0-0.4

[0016] $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$: $0 - < 1$

[0017] $\text{CeO}_2+\text{WO}_3+\text{MoO}_3:0- < 1$

[0018] $\text{Nb}_2\text{O}_5:0-0.6$

[0019] $\text{ZrO}_2:> 2-3.8$

[0020] $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2:> 3.0- < 4.8$

[0021] $\text{MgO}:0-2$

[0022] $\text{ZnO}:1-4$

[0023] $\text{SrO}:0-2$

[0024] $\text{BaO}:0-1.8$

[0025] $\text{P}_2\text{O}_5:0-3$

[0026] $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}:0-2.1$

[0027] $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3:0-4$

[0028] $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3:0-0.08$

[0029] $\text{Fe}_2\text{O}_3:< 0.03$;

[0030] 不含氧化砷和氧化铋,除其不可避免的痕量外。

[0031] 在本发明第一方面玻璃陶瓷材料的某些实施方案中,玻璃陶瓷材料具有基于氧化物以重量百分比表示的基本上由以下组分构成的组成:

[0032] $\text{SiO}_2:67-70$

[0033] $\text{Al}_2\text{O}_3:19.5- < 22$

[0034] $\text{Li}_2\text{O}:3.2-3.8$

[0035] $\text{B}_2\text{O}_3:0-1$

[0036] $\text{TiO}_2:0.3-1.2$

[0037] $\text{SnO}_2:0.3-0.8$

[0038] $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2:< 1$

[0039] $\text{CeO}_2:0-0.2$

[0040] $\text{Nb}_2\text{O}_5:0-0.2$

[0041] $\text{ZrO}_2:2.2-3.3$

[0042] $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2:> 3.0- < 4.4$

[0043] $\text{MgO}:0-1.5$

[0044] $\text{ZnO}:1.3-2.4$

[0045] $\text{SrO}:0-1.2$

[0046] $\text{BaO}:0-1.5$

[0047] $\text{K}_2\text{O}:0-1.3$

[0048] $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3:0-2$

[0049] $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3:0-0.06$

[0050] $\text{Fe}_2\text{O}_3:< 0.02$ 。

[0051] 在本发明第一方面玻璃陶瓷材料的某些实施方案中,可能是或可能不是上述具体的实施方案,玻璃陶瓷材料的组成还不含有卤化物,除其不可避免的痕量外。

[0052] 在本发明第一方面玻璃陶瓷材料的某些实施方案中,可能是或可能不是上述具体的实施方案,玻璃陶瓷材料的组成还不含有磷酸盐,除其不可避免的痕量外。

[0053] 本发明的第二方面涉及由根据本发明第一个方面的玻璃陶瓷材料（包括但不限于上述本发明第一方面那些具体实施方案）制得的制品，例如烹饪板、炊具、微波炉板、壁炉窗、防火门或窗、高温热解或催化炉的观察窗、透镜、餐具、建筑部件或射击保护零件。

[0054] 本发明的第三方面涉及锂铝硅酸盐玻璃，其是上述根据本发明第一个方面 玻璃陶瓷材料（包括但不限于上述本发明第一个方面那些具体实施方案）的前体玻璃。本发明第三方面的玻璃材料的组成相应于本发明第一个方面玻璃陶瓷材料的组成。

[0055] 本发明的第四方面涉及制备本发明第一个方面玻璃陶瓷材料的方法，包括在确保其陶瓷化的条件下对作为所述玻璃陶瓷材料的前体的锂铝硅酸盐玻璃或本身为这种锂铝硅酸盐玻璃的前体的矿物填料进行热处理，特征在于所述玻璃或所述矿物填料具有相应于本发明第一个方面玻璃陶瓷材料的组成。

[0056] 在本发明第四方面的方法的某些实施方案中，所述方法包括以下连续步骤：(i) 熔融锂铝硅酸盐玻璃或作为这种玻璃前体的矿物填料，所述玻璃或所述填料包括有效量但不过量的至少一种澄清剂；之后澄清获得的熔融玻璃；(ii) 冷却获得的澄清、熔融玻璃，同时成型为所需制品的所需形状；和 (iii) 陶瓷化所述成型玻璃；特征在于所述玻璃或所述矿物填料具有相应于本发明第一个方面的玻璃陶瓷材料（包括但不限于上述本发明第一方面的具体的实施方案）的组成。

[0057] 在本发明第四方面方法的某些实施方案中，在低于 1000℃、优选低于 950℃ 进行陶瓷化 150 分钟或更短。

[0058] 本发明多个方面的一个或多个实施方案，具有以下一个或多个优点：能制备含 β -石英固溶体作为主要结晶相的基本上无色、高度透明的玻璃陶瓷材料。

[0059] 在某种程度上，在详细描述中提出本发明的另外实施方案，之后，在某种程度上，由详细描述获得任何权利要求，或能通过实施本发明获得。应理解的是，上述概述及其后详细描述仅是典型的和说明性的，不对在此公开的发明进行限制。

附图说明

[0060] 并入和构成说明书一部分的附图，连同说明书一起说明发明的某些实施方案，用于解释，但不限制本发明的原理。

[0061] 附图（图 1）显示 (i) 根据本发明的一个实施方案的玻璃陶瓷材料（下面实施例 4）(ii) 比较例（Keralite[®]，下述包括 TiO₂ 的玻璃陶瓷材料）的透射曲线。

具体实施方式

[0062] 以其目前已知的最好的实施方案提供以下发明的描述，作为本发明的教导。为此，有关领域技术人员认可并理解能对此描述的本发明的各种实施方案进行许多变化，仍然能获得本发明的有益结果。也显然的，能通过选择本发明的一些特征、而不应用其它特征即可获得本发明的一些所希望的优点。因此，本领域技术人员认可，对发明进行许多改变和调整是可能的，在某些情况下甚至是希望的，作为本发明的一部分。因此，提供以下描述仅是说明本发明原理，而并非对其进行限制。

[0063] 除非另有陈述，用于说明书和权利要求的所有数值例如那些表示组分重量百分比、尺寸和某些物理性能值例如热膨胀系数（CTE）的数值被理解为在所有情况下由术语

“约”加以修饰。也应理解的是,用于说明书和权利要求中的准确数值构成本发明的另外实施方案。已经进行尝试以确保在实施例中公开数值的精确度。然而,任何测量数值,本身能含有某些由在其各自测试技术中标准偏差引起的误差。

[0064] 如在此使用的,单数形式“a”“an”和“the”包括复数指示,除非上下文明显进行不同限定。因此,例如“玻璃陶瓷材料”包括具有两种或多种这种玻璃陶瓷材料的实施方案,除非上下文明显另外指出。

[0065] 在此能以“约”一个具体值,和/或到“约”另一具体值表示范围。当表示这种范围时,另一实施方案包括从一个具体值和/或到另一个具体值。同样的,当使用前缀“约”近似表示值时,应理解的是,具体值构成另一实施方案。此外应理解的是,每一范围的端点明显相对于另一个端点,又不同于另一个端点。

[0066] 如在此使用的,组分的“wt%”或“重量百分比”或“百分比重量”,除非相反具体说明,基于组成或包括组分的制品的总重量。

[0067] 本发明涉及透明、基本上无色的 β -石英玻璃陶瓷材料领域。更特别的,本发明的主题是:(i) 新的透明、基本上无色的 β -石英玻璃陶瓷材料,组成不含有 As_2O_3 和 Sb_2O_3 ,所述组成含有三种成核剂 TiO_2 、 ZrO_2 和 SnO_2 的非常特定(specific)的组合; TiO_2 含量低;(ii) 由所述新的玻璃陶瓷材料制得的制品;(iii) 作为所述新的玻璃陶瓷材料的前体的锂铝硅酸盐玻璃,允许制备所述新的透明、基本上无色的玻璃陶瓷材料,具有短的陶瓷化时间,从经济的观点看是非常有利的;和(iv) 制备所述新的玻璃陶瓷材料和由所述新的玻璃陶瓷材料制得的所述制品的方法。

[0068] 为了获得所需微观结构(在玻璃质基质包括 β -石英和 β -锂霞石固溶体(在本文中其余部分中简单称作“ β -石英”)),并优化所述微观结构(优化微晶尺寸和分布,以获得具有低热膨胀系数(CTE)的半透明,甚至透明玻璃陶瓷材料),通常使用有效的成核剂。通常使用 TiO_2 和/或 ZrO_2 作为成核剂。 TiO_2 是迄今最为广泛使用的成核剂,因为 ZrO_2 单独使用时必须以溶解度极限量进行使用(导致熔融玻璃前体的较高温度和非均匀成核、在处理过程中失透和/或在玻璃陶瓷材料中剩余富集 ZrO_2 的区域的风险)。此外,与 TiO_2 相比, ZrO_2 不是有效的成核剂。因为它需要更长的陶瓷化时间。

[0069] 为了获得“基本上无色的”透明玻璃陶瓷材料,应在所述玻璃陶瓷材料中避免存在呈色位置,即避免存在当暴露于可见光时能进行电子跃迁的离子或离子对。然而,应值得注意的是,术语“基本上无色”理解为“本身基本上无色”(因为没有上述离子或离子对)和通过材料中补偿着色而显影(development)的“由于补偿着色基本上无色”(例如见上述专利US4,093,468教导的)。这些概念是本领域技术人员熟知的。

[0070] 尽管通过在原料中避免引入呈色化合物或其前体或使其最小化能避免在玻璃陶瓷中存在呈色化合物,但当在玻璃陶瓷材料中某些必需组分能与赋予颜色的物种进行反应时情况变得更为复杂了。例如,已知,在玻璃陶瓷中仅存在含量至多300ppm量级的 Fe_2O_3 (没有 TiO_2)通常不导致呈色。然而,共同存在 Fe_2O_3 和 TiO_2 产生浅黄色特征色。许多已知的高透明性的商用产品、特别是由申请人以商标KERALITE®销售的(在欧洲专利申请EP0437228中描述的),由斯科特公司(Schott AG)以商标ROBAX®销售的和由日本电子玻璃公司(Nippon Electric Glass)以商标NEOCERAM®N-0销售的产品保持这种浅黄色,因为在它们的组成中共同存在 TiO_2 和 Fe_2O_3 。处理使用的原料以降低 Fe_2O_3 含量特别是低于150ppm

是昂贵的操作（在日本专利申请 JP2001-348250 中可选地提及）和由上可知 TiO_2 是最有效的成核剂，允许在适合的时间内发生陶瓷化。为了解决上述技术问题，获得没有浅黄色呈色的透明 β -石英玻璃陶瓷材料，当制备这些玻璃陶瓷时不使用 TiO_2 或至少使其含量最小化似乎是可行的方法。

[0071] 也值得注意的是，制备由上述 β -石英玻璃陶瓷材料制得的制品的方法的第一熔融步骤结束后，从玻璃熔体中尽可能有效的消除夹附气体是有利的。为此，使用至少一种澄清剂。目前，最广泛使用的澄清剂是 As_2O_3 和 / 或 Sb_2O_3 （参见上面）。也已经描述了使用 CeO_2 、 SnO_2 、及其它化合物例如卤化物。由于考虑到其毒性，优选排除使用 As_2O_3 、卤化物和 Sb_2O_3 ，所述卤化物和 Sb_2O_3 也是易挥发的，本领域的技术人员主要推荐使用 SnO_2 。另一方面，已知 CeO_2 在具有 TiO_2 时产生强烈黄色呈色，发明人也已经证明由于 $\text{SnO}_2(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ 与 TiO_2 相互作用也导致相同的问题。

[0072] 因此，对于发明人来显而易见的是，在基本上无色的透明玻璃陶瓷材料组成中应优选使 TiO_2 的存在最小化，甚至避免存在 TiO_2 ，不仅因为 TiO_2 与 Fe_2O_3 相互作用，而且因为 TiO_2 与无毒澄清剂例如 SnO_2 、 CeO_2 和 Nb_2O_5 间相互作用。

[0073] 已经描述了组成不含有 TiO_2 的玻璃陶瓷材料（美国专利 3, 252, 811 ; 3, 977, 886 ; 和 5, 017, 519）。然而，本领域技术人员已知，不含 TiO_2 导致长的陶瓷化时间，因此较高生产成本并存在较大量 ZrO_2 ，从而具有上述提及的缺点。

[0074] 因此本发明人解决的技术问题是由具有低 TiO_2 含量和不含不希望的澄清剂（ As_2O_3 和 Sb_2O_3 ）的前体玻璃获得透明、基本上无色的 β -石英玻璃陶瓷材料和玻璃陶瓷材料制品（具有低热膨胀系数（CTE））；在熔融和 / 或成型过程中没有发生失透问题，具有适当的陶瓷化时间（出乎意料的证实可能在 150 分钟内或甚至更少）。

[0075] 针对所述技术问题，发明人确定特别感兴趣的有限系列的玻璃陶瓷材料，其组成同时含有 TiO_2 、 ZrO_2 和 SnO_2 （任选的 CeO_2 和 / 或 WO_3 和 / 或 MoO_3 和 / 或 Nb_2O_5 ）。

[0076] 因此根据其第一方面，本发明涉及透明、基本上无色的玻璃陶瓷材料，所述玻璃陶瓷材料含有固体 β -石英固溶体作为主要结晶相，所述玻璃陶瓷材料具有基于氧化物以重量百分比表示的基本上由以下组分构成的组成：

[0077] SiO_2 : > 65-71

[0078] Al_2O_3 : 19-23

[0079] Li_2O : 3-4

[0080] B_2O_3 : 0-1

[0081] TiO_2 : 0.3- < 1.6

[0082] SnO_2 : 0.25-1.2

[0083] $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$: < 2, 优选 < 1.8

[0084] CeO_2 : 0-0.4

[0085] $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$: 0- < 1

[0086] $\text{CeO}_2 + \text{WO}_3 + \text{MoO}_3$: 0- < 1

[0087] Nb_2O_5 : 0-0.6

[0088] ZrO_2 : > 2-3.8, 优选 2.2-3.8

[0089] $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$: > 3.0- < 4.8

[0090] MgO :0-2

[0091] ZnO :1-4

[0092] SrO :0-2

[0093] BaO :0-1.8

[0094] P₂O₅ :0-3

[0095] K₂O+Na₂O :0-2.1, 优选 0-1.5

[0096] Gd₂O₃+La₂O₃+Ta₂O₅+Y₂O₃ :0-4

[0097] Nd₂O₃+Er₂O₃ :0-0.08

[0098] Fe₂O₃ :< 0.03 ;

[0099] 除不可避免痕量外,不含氧化砷和氧化铈。

[0100] 技术人员熟知“透明”和“基本上无色”概念。下面对它们进行定量(然而给出的值仍然是数值(magnitudes),不应严格解释):根据本发明的3mm厚的玻璃陶瓷材料样品,通常具有下面给出的使用标准光源C:L* > 90;-2 < a* < 2;和-2 < b* < 12值测量的“CIE 1976 Lab”构造的色空间(国际照明委员会,1976)中的L*(亮度)、a*和b*(色座标)参数。

[0101] 本领域的技术人员通常认为对于高透明性“L*”值高于90是必需的,对于轻微浅黄色呈色值“a*”低于2是必需的。已经观察到“b*”值高于12通常导致乳白色外观。

[0102] 为了定量透明性,对相同类型样品(3mm厚)进行下面测量:其透射T分别超过60和10%的最低波长,计算它们的差值评价乳白色。结果通常是:

[0103] T₁₀ ≤ 360nm

[0104] T₆₀ ≤ 435nm,

[0105] T₆₀-T₁₀ < 75nm。

[0106] 此外,根据本发明玻璃陶瓷材料的热膨胀系数(CTE)(25℃-700℃测量的)通常在-10×10⁻⁷K⁻¹至+15×10⁻⁷K⁻¹。

[0107] 已经表明,存在β-石英固溶体作为主要结晶相。在本发明的玻璃陶瓷材料中,剩余玻璃质相通常少于35重量%,β-石英固溶体至少65重量%,通常70-85重量%结晶分数。对于本发明玻璃陶瓷材料的结晶相,下面能以非限制方式进行说明。通常,所述结晶相主要由至少80重量%β-石英或β-锂霞石固溶体构成。所述结晶相也通常含有少量第二结晶相,例如在具有SnO₂的固溶体中可能具有斯里兰卡石(srilankite)、立方ZrO₂、金红石相。所述结晶相也可含第三结晶相例如β-锂辉石(少于3wt%)或其它(少于5wt%)。

[0108] 微晶尺寸通常小于70nm(纳米),优选60nm或更小。

[0109] 已经表明,组成“基本上由所列化合物(氧化物)构成”。这指的是在本发明的玻璃陶瓷材料中,所列化合物(氧化物)总量占至少95%、通常至少98重量%。然而,并不完全排除在所述玻璃陶瓷材料中发现少量其它化合物。

[0110] 针对本发明玻璃陶瓷材料的重量组成,能具体说明如下,尽管以不对其进行限制的方式。

[0111] (1) 所述玻璃陶瓷材料为LAS类型。含有Li₂O、Al₂O₃和SiO₂作为β-石英固溶体的主要组分,赋予它们透明性和低热膨胀系数(CTE)。所述主要组分的给定范围是窄的。因

此确定:(i)就最终产品性能(高透明性和低热膨胀系数(CTE))而言和就获得所述最终产物的方法(熔融过程和陶瓷化时间)而言, SiO_2 含量大于65%和不多于71%以获得所感兴趣的结果。优选 SiO_2 含量67-70%;(ii)限制 Al_2O_3 含量19-23%,优选19.5到少于22%。如果所述 Al_2O_3 含量不足够高($< 19\%$),最终产品的透明性降低和陶瓷化过慢。如果所述 Al_2O_3 含量过高($> 23\%$),熔融和陶瓷化难以进行,当成型所述玻璃时能观察到发生失透现象;(iii)限制 Li_2O 含量3-4%,优选3.2-3.8%。通常需要最小量3.2% Li_2O 以获得具有低热膨胀系数(CTE)的透明玻璃陶瓷材料和使陶瓷化时间最小化。如果 Li_2O 含量过高,能观察到发生失透现象。

[0112] (2)根据本发明玻璃陶瓷材料可含有硼酸盐。特别的,可优选使用 B_2O_3 溶解 ZrO_2 ,降低熔体粘度。然而,已知 B_2O_3 促使相分离和可使乳浊,因为存在大的晶体和 β -锂辉石。因此根据本发明玻璃陶瓷材料不含有多于1重量%的 B_2O_3 。

[0113] (3)本发明玻璃陶瓷材料含有 TiO_2 (受限量)、 ZrO_2 和 SnO_2 作为成核剂:这三种组分的量典型的为:

[0114] TiO_2 :0.3- < 1.6

[0115] SnO_2 :0.25-1.2

[0116] $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$: < 2 ,优选 < 1.8

[0117] ZrO_2 : > 2 -3.8,优选2.2-3.8

[0118] $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$: > 3.0 - < 4.8 ,

[0119] 最出乎意料的是,这些组分的量能够在短的时间内(150分钟或更少:见下文)进行陶瓷化($\text{TiO}_2+\text{SnO}_2+\text{ZrO}_2 > 3\%$, SnO_2 也作为澄清剂)。也能够使浅黄色呈色最小化甚至避免(具有规定的Fe含量),由于低 TiO_2 ($< 1.6\%$)、 SnO_2 ($< 1.2\%$)、 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ (2%,优选 $< 1.8\%$)量。此外,熔融过程完全受控,失透现象最小化($\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2 < 4.8\%$)。

[0120] 在某些实施方案中,希望:

[0121] TiO_2 :0.3-1.2

[0122] SnO_2 :0.3-0.8

[0123] $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$: < 1

[0124] ZrO_2 :2.2-3.3

[0125] $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$: > 3.0 - < 4.4 。

[0126] 通常,根据本发明玻璃陶瓷材料的组成值最优选是: TiO_2 0.6%-0.8wt%和/或 $3.5\% < \text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2 < 4.4\%$ 。

[0127] (4)除作为成核剂之外, SnO_2 也作为澄清剂。根据本发明玻璃陶瓷材料的组成不含氧化砷和氧化铟。参见上面, SnO_2 含量至少0.25%(因此针对其作为成核剂和澄清剂作用),不多于1.2%, $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2 < 2$,优选 $< 1.8\%$,且 $3.0\% < \text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2 < 4.8\%$ (针对着色、成核、进行熔融过程和失透问题而言)。上面已经表明了使用 SnO_2 的优选和更优选的条件

[0128] (5)可单独或组合使用 CeO_2 、 WO_3 、 MoO_3 和 Nb_2O_5 作为澄清剂。出于下面原因限制以 WO_3+MoO_3 表示的钨和/或钼的氧化物总量少于1wt%:当能使用受限量的两种组分辅助澄清熔体时,如果它们总量超过1wt%,在1550°C-1750°C温度时会在玻璃熔体中形成大量小气泡,气泡非常难以除去。因此, WO_3 和 MoO_3 过多量使用,可产生负的作用。另外,两种组分,

特别是 MoO_3 , 如果过多量使用, 可在最终玻璃陶瓷中产生不同类型呈色。限制 $\text{CeO}_2 + \text{WO}_3 + \text{MoO}_3$ 使用少于 1%。超过该值, 可观察到浅黄色呈色。优选不存在 WO_3 和 MoO_3 , CeO_2 和 Nb_2O_5 量每种限制为 0.2%。

[0129] (6) 使用 ZnO 和选自 MgO 、 SrO 和 BaO 的碱土氧化物改善熔融性能, 以稳定玻璃相和影响玻璃陶瓷材料的微观结构。已知 SrO 和 BaO 通常保持在玻璃相中, 而 Mg 则进入固溶体。 ZnO 也能够降低热膨胀系数 (CTE), 而 MgO 、 BaO 和 SrO 提高该系数。较重元素例如 Ba 和 Sr 对玻璃相的折射率以及混浊性有影响。表明根据本发明玻璃陶瓷材料含有 0-2% MgO 、1% -4% ZnO 、0-2% SrO 和 0-1.8% BaO 。它们的优选 MgO 含量 0-1.5%; 它们的 ZnO 含量 1.3% -2.4%; 它们的 SrO 含量 0-1.2%; 它们的 BaO 含量 0-1.5%。

[0130] (7) 根据本发明玻璃陶瓷材料也可含有 0-3% P_2O_5 。优选不含有任何磷酸盐: 因此能优化均匀性和透明性。

[0131] (8) 根据本发明玻璃陶瓷材料也可含有 0-2.1%、优选 0-1.5% 除 Li_2O 之外的碱金属氧化物例如 Na_2O 和 K_2O 。优选不含有 Na_2O 。优选的, 仅存在 K_2O (含量 0-1.3%)。在陶瓷化后, 碱金属离子保持在玻璃相中。它们增加热膨胀, 因此可用于补偿过于负的热膨胀系数 (CTE) 值。它们也能用于降低熔融温度, 增加 ZrO_2 的溶解, 即简化实施方法。如果以过多量使用它们, 热膨胀过大, 成核可变得难以控制。

[0132] (9) 本发明的玻璃陶瓷材料也可含有至多 4% 的氧化物例如 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 和 Y_2O_3 (并不穷举)。通过增加剩余玻璃相的折射率, 所述氧化物可增加玻璃陶瓷材料的透明性和光学外观, 而没有对所述玻璃陶瓷着色。如果过多量使用它们, 热膨胀增加, 折射率会过高, 熔融步骤难以进行。优选地, 根据本发明的玻璃陶瓷材料不含有多于 2 重量% 这种氧化物。

[0133] (10) 并不排除在本发明的玻璃陶瓷材料中存在与黄色互补的着色剂。这用于改善所希望的目标: 消除任何浅黄色的呈色 (通过补偿)。特别的, 可使用 Nd_2O_3 和 / 或 Er_2O_3 。必须使用受限量的 Nd_2O_3 和 Er_2O_3 , 0-0.08%、优选 0-0.06%、更优选 0-0.04%。例如, 如果使用过多 Nd_2O_3 , 观察到浅蓝色呈色; 如果使用过多 Er_2O_3 , 观察到粉红色呈色。

[0134] (11) 最后, 限定本发明玻璃陶瓷材料中的 Fe_2O_3 量少于 300ppm。显然, 不有意添加 Fe_2O_3 作为玻璃的构成组分。如果存在, 这是因为它是使用的原料中的常见杂质。在本发明的上下文, Fe_2O_3 仅可能与受限量 TiO_2 相抵触 (interfere)。通常, 优选使存在的铁最小化, 但如果使用的原料不得不为此进行纯化, 通常证实是过于成本高。此外, 在一些情况下可证实存在 Fe_2O_3 对于熔融和澄清是有意义的。通常, 根据本发明的玻璃陶瓷材料含有 100-250ppm 的 Fe_2O_3 ; 有利的, 根据本发明的玻璃陶瓷材料含有少于 200ppm Fe_2O_3 。

[0135] 上面刚已经描述组成的根据本发明玻璃陶瓷材料, 特征还在于不含氧化砷和氧化锑, 除其不可避免的痕量外: 以这种方式避免使用这些不希望的产品。

[0136] 因此, 当制备玻璃陶瓷材料时, 不有意添加这些化合物作为原料。

[0137] 相当意想不到的, 能够不需要所述化合物的作用并能够限制 TiO_2 含量以制备满足本文介绍中具体规定的玻璃陶瓷材料 (更特别: 透明、基本上无色的 β -石英玻璃陶瓷材料, 陶瓷化处理可持续少于 150 分钟)。

[0138] 认为上述表明的有利范围彼此独立, 也相互协同。

[0139] 优选地, 本发明的玻璃陶瓷材料具有以下重量组成 [即它们的组成, 基于氧化物

以重量百分比表示,基本上由下述组分构成(如上述定义的)]:

- [0140] SiO_2 :67-70
- [0141] Al_2O_3 :19.5- < 22
- [0142] Li_2O :3.2-3.8
- [0143] B_2O_3 :0-1
- [0144] TiO_2 :0.3-1.2
- [0145] SnO_2 :0.3-0.8
- [0146] $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$:< 1
- [0147] CeO_2 :0-0.2
- [0148] Nb_2O_5 :0-0.2
- [0149] ZrO_2 :2.2-3.3
- [0150] $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$:> 3.0- < 4.4
- [0151] MgO :0-1.5
- [0152] ZnO :1.3-2.4
- [0153] SrO :0-1.2
- [0154] BaO :0-1.5
- [0155] K_2O :0-1.3
- [0156] $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3$:0-2
- [0157] $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3$:0-0.06
- [0158] Fe_2O_3 :< 0.02。

[0159] 优选地,根据本发明的玻璃陶瓷材料也不含有卤化物,除不可避免的痕量外。上面已经提及与使用卤化物有关的问题(腐蚀、污染)。因此,制造本发明玻璃陶瓷材料时优选不有意添加卤化物作为原料。

[0160] 优选地,本发明的玻璃陶瓷材料不含有磷酸盐,除不可避免的痕量外(参见上面)。存在磷酸盐特别促使乳浊。因此当制备本发明玻璃陶瓷材料时优选不有意添加磷酸盐作为原料。

[0161] 最优选地,本发明的玻璃陶瓷材料也不含有卤化物和磷酸盐,除不可避免的痕量外。

[0162] 根据其第二主题,本发明涉及由例如上述玻璃陶瓷材料制得的制品。所述制品可包括例如烹饪板、炊具、微波炉板、壁炉窗、防火门或防火窗、高温热解或催化炉观察窗、透镜、餐具、建筑部件或射击保护零件。

[0163] 根据其第三主题,本发明涉及作为例如上述本发明玻璃陶瓷材料的前体的锂铝硅酸盐玻璃。具有根据本发明玻璃陶瓷材料上述组成锂铝硅酸盐玻璃实际上是新的。

[0164] 根据其第四主题,本发明涉及制备例如上述根据本发明玻璃陶瓷材料的方法。通常,所述方法包括在确保陶瓷化的条件下,对作为所述玻璃陶瓷前体的锂铝硅酸盐玻璃或本身是这种锂铝硅酸盐玻璃前体的矿物填料进行热处理。这种陶瓷化处理本身是已知。

[0165] 特征在于,根据本发明,在具有相应于例如上面限定的本发明玻璃陶瓷的重量组成的玻璃或矿物填料上进行所述方法。

[0166] 根据其第五主题,本发明涉及制造由根据本发明玻璃陶瓷材料制得的制品的方

法。通常,所述方法包括以下三个连续步骤:(a) 熔融锂铝硅酸盐玻璃或作为这种玻璃的前体的矿物填料,所述玻璃或所述填料含有有效但不过量的至少一种澄清剂;之后澄清获得的熔融玻璃;(b) 冷却获得的澄清熔融玻璃,同时成型为所需制品所需的形状;和(c) 对所述成型的玻璃进行陶瓷化。

[0167] 特征在于,根据本发明,所述玻璃或所述矿物填料具有相应于例如上述本发明玻璃陶瓷材料的重量组成。

[0168] 上述成型(成型)优选在辊间轧制以获得片材。

[0169] 所述玻璃能进行陶瓷化 150 分钟或更少。

[0170] 所述成型的玻璃的陶瓷化优选在低于 1000°C、更优选低于 950°C 温度下进行 150 分钟或更少。非常意想不到的是,证实能够通过这么短的陶瓷化时间获得根据本发明的玻璃陶瓷材料。

[0171] 上述陶瓷化时间相应于从 650°C 的温度到最高陶瓷化温度(低于 1000°C)、优选从 650°C 到小于 950°C 的时间过程;所述陶瓷化时间相应于成核和晶体生长阶段。

[0172] 所述陶瓷化时间不包括达到 650°C 所需的时间或从最高温度进行冷却的时间。

[0173] 上面表明所述陶瓷化时间可以是 150 分钟或更少。甚至可以是 120 分钟或更少、甚至 90 分钟或更少。非常意想不到的是,证实能够通过这么短的陶瓷化时间获得根据本发明玻璃陶瓷材料。

[0174] 在根据本发明方法的优选实施方案变化中,在少于一个小时内达到 650°C 温度(从成型的产品温度开始),最优选少于 30 分钟;和/或在少于 10 分钟内从最高陶瓷化温度冷却至少 40°C 获得玻璃陶瓷。

[0175] 通过下面实施例和附图说明本发明。

[0176] 实施例

[0177] 为了生产 1kg(公斤)前体玻璃料,仔细混合下表 1 第一部分给出的比例(以氧化物表示)的原料。

[0178] 混合物置于铂坩埚进行熔融。装满的坩埚引入预先被加热到 1400°C 的炉中。进行以下熔融过程:(i) 以加热速率 2°C / 分钟升温直到 1650°C;然后(ii) 在所述 1650°C 温度保持 12 小时。

[0179] 然后从炉中取出坩埚,熔融玻璃倒在预先加热的钢板上。轧制成 4mm 厚度。获得约 20cm×30cm(厘米)玻璃板。在 650°C 退火 1 小时,然后缓慢冷却。

[0180] 获得的玻璃板通常非常透明。

[0181] 然后进行陶瓷化处理(结晶=成核+晶体生长),例如下面限定的。以加热速率 30°C / 分钟将玻璃板加热到 650°C,然后在 40 分钟内加热到 820°C,在 820°C 温度保持 10 分钟;最后以速率 10°C / 分钟从所述 820°C 温度加热到 900°C,在 900°C 温度保持 15 分钟。

[0182] 获得的玻璃陶瓷材料具有所述表 1 第二部分表明的性能。

[0183] 在 3mm 厚玻璃陶瓷材料样品测量透射 T。T₁₀ 和 T₆₀ 值(以 nm 表示)相应于透射 T 分别超过 10 和 60% 的最低波长;它们的差表示乳浊。

[0184] 以 L*、a* 和 b* 表示的色点在其前言中已经提及(亮度和在“CIE/1976Lab”空间中的色座标,使用标准光源 C 测量)。在 3mm 厚样品上进行评价。

[0185] 通过水平膨胀测量法(25°C -700°C)测量热膨胀系数(CTE)。

[0186] 在抛光玻璃陶瓷样品 ($\Phi = 32\text{mm}$; $e = 3\text{mm}$) 上、使用常规 X 射线衍射技术测定晶体尺寸 (通过陶瓷化产生的)。通过本领域技术人员熟知的 Rietveld 分析由衍射图 (X 射线) 计算所述尺寸。显示的值进行四舍五入 (例如 34 相应于 30, 57 相应于 60)。

[0187] 考虑所述表 1 中含有的信息, 证实本发明的优点。

[0188] 实施例 C1-C5 是比较例。

[0189] 实施例 C1 的玻璃陶瓷材料轻微乳白色 ($T_{60}-T_{10}$ 值非常高)。其 TiO_2 含量过低。因此其亮度 L^* 太弱。其晶体尺寸并不最优。

[0190] 实施例 C2 的玻璃陶瓷材料也轻微乳白色 ($T_{60}-T_{10}$ 值仍然向)。其 SnO_2 含量过低。其晶体尺寸并不最优。

[0191] 实施例 C3 中“玻璃陶瓷材料”不进行陶瓷化, 因为 ZrO_2 含量过低, 因为, 一般的说, 成核剂含量过低 ($\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SO}_2$: 2.9wt%)。

[0192] 实施例 C4 玻璃陶瓷材料轻微黄色 (由“ a^* ”色座标和 T_{10} 值证实), 特别是由于累积的 TiO_2 (1.6%) 和 SnO_2 (0.4%) 含量: $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$: 2%

[0193] 实施例 C5 的玻璃陶瓷材料轻微不透明。其 B_2O_3 含量过高。因此晶体已经生长。它们的“有害的”存在显示所述的轻微乳油。

[0194] 实施例 1-9 说明本发明。

[0195] 实施例 1 玻璃陶瓷材料含有较高数量的 SnO_2 (0.8%)。因此, 观察到相对高的 T_{60} 、 $T_{60}-T_{10}$ 差和“ a^* ”色座标值。然而, 结果是可接受的。

[0196] 实施例 2 和 4 玻璃陶瓷材料是特别优选的。它们显示极低 T_{10} 值、低 $T_{60}-T_{10}$ 值、低热膨胀系数 (CTE) 和特别有意义的晶体尺寸。通过短的陶瓷化时间获得这些好的结果。这种短的陶瓷化时间对于所有实施例相同 (73min) (参见上面)。

[0197] 实施例 3 玻璃陶瓷材料具有低 TiO_2 含量。意想不到的, 具有这种低 TiO_2 含量, 也能进行陶瓷化, 甚至能在给定的时间内进行。然而, 具有这种 $T_{60}-T_{10}$ 和 b^* 色座标值, 值得注意的是趋于乳油。尽管如此结果仍然是可接受的。

[0198] 实施例 5 说明本发明玻璃陶瓷材料的变化, 其组成不含 MgO 。就颜色和透射而言, 结果是优异的。对于所述透射, 能由晶体尺寸 (非常小) 解释所述优异的结果。然而, 不含 MgO 对热膨胀系数 (CTE) 具有不利的影响。总的结果仍然是可接受的。

[0199] 实施例 6 说明本发明玻璃陶瓷材料的另一变化, 其组成不含 MgO 。由于存在 Ta_2O_5 , 热膨胀系数 (CTE) 较高。类似的, b^* 色座标值接近“可容忍的”极限 (12)。

[0200] 实施例 7 玻璃陶瓷材料含有少量 B_2O_3 。所述少量 B_2O_3 对透明性没有影响。认为实施例 7 类似于比较例 C5。具有所述少量 B_2O_3 , 晶体尺寸为所述优选范围。玻璃陶瓷材料非常透明、无色, 具有例如所声称的 (感兴趣的) 热膨胀系数 (CTE)。

[0201] 实施例 8 和 9 更详细的说明 BaO 和 MgO 的作用。能由不含 BaO 也不含 MgO 的前体玻璃获得满足所要求的玻璃陶瓷材料。可用 K_2O 替换一种或另一种或两种。然而, 同时或独立的, 必须限制 ZrO_2 量 (以免失透) 和通过增加 TiO_2 量加以补偿。然后, 获得高度透明的产品。然而, 它们稍为具有比本发明某些其它实施方案 (例如实施例 1-5) 较强的 (但是可接受的) 黄色呈色。

[0202] 附图显示两个 3mm (毫米) 厚玻璃陶瓷样品的透射曲线 (透射, 以百分比表示, 作为波长函数, 以纳米表示)。通过从玻璃陶瓷板上切割 32mm 直径圆盘制备样品。然后圆盘

(4mm 厚) 两面磨光到 3mm 厚度。一个样品是实施例 4 的材料(图中“4”),另一个是比较的玻璃陶瓷材料(图中“C”,Keralite[®],在 EP0437228 公开的含有 TiO₂ 的玻璃陶瓷材料)。

[0203] 也应理解的是,尽管其某些说明性的和具体的实施方案已经详细描述了本发明,不应认为对发明进行限制,因为能够进行许多改变而不脱离由附加权利要求中限定的本发明宽的范围。

[0204]

表1

组成 (%)															
实施例	C1	C2	C3	C4	C5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
SiO ₂	68.4	68.6	69.3	68.4	67.9	68.1	68.6	68.4	68.4	67.0	66.1	67.9	67.4	67.5	
Al ₂ O ₃	20.2	20.2	20.7	20.2	19.8	20.1	20.2	20.2	20.2	20.1	19.9	19.9	20.0	19.9	
Li ₂ O	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.4	3.5	3.6	3.5	
MgO	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2			1.2			
ZnO	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	2.0	2.0	1.6	1.8	1.8	
TiO ₂	0.2	0.6	0.6	1.6	1.2	0.6	0.6	0.4	1.2	1.4	1.4	1.2	1.5	1.4	
ZrO ₂	3.7	3.3	1.9	2.3	2.7	3.3	3.1	3.5	2.7	2.5	2.4	2.7	2.2	2.1	
BaO	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.3	1.4	0.8	0.8			
SnO ₂	0.4	0.2	0.4	0.4	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	
SrO										1.0	1.0		1.6	1.4	
K ₂ O										0.8	0.8		1.5	2.0	
Ta ₂ O ₅											1.9				
B ₂ O ₃					1.2							0.8			
陶瓷化后的性质															
实施例	C1	C2	C3	C4	C5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
透射															

[0205]

T ₁₀ (nm)	324	329	302	362	350	347	331	327	344	342	350	344	349	347
T ₆₀ (nm)	447	406	332	395	420	414	372	392	383	373	418	382	389	386
T ₆₀ -T ₁₀ (nm)	123	77	30	33	70	67	41	65	39	31	68	38	40	39
外观 [#]	SOP	SOP	VTR	SYW	SOP	VTR	VTR	VTR	VTR	VTR	VTR	VTR	VTR	VTR
颜 色	L [*]	89.8	91.8	96.6	95.1	93.2	91.1	95.4	92.4	95.6	95.0	91.4	95.3	95.1
	a [*]	-0.7	-0.6	-0.2	-1.4	-1.6	-0.7	-0.5	-0.6	-0.7	-0.6	-1.3	-1.0	-0.8
	b [*]	12.6	8.8	0.5	4.6	9.0	7.8	3.2	7.1	3.0	3.1	11.6	4.0	4.2
CTE (25℃ -700 °C) (10 ⁻⁷ K ⁻¹)	1.2	-0.1	36.8	-1.1	0.8	-0.3	-1.6	-1.3	-1.3	-2.1	-3.1	-2.0	0.4	1.8
β-石英晶 体 尺 寸 (mm) ^{##}	60	60	NCR	40	70	40	50	50	30	20	40	50	30	30

#: SOP: 微微乳白色; VTR: 非常透明; SYW: 轻微黄色;

##: NCR: 不结晶

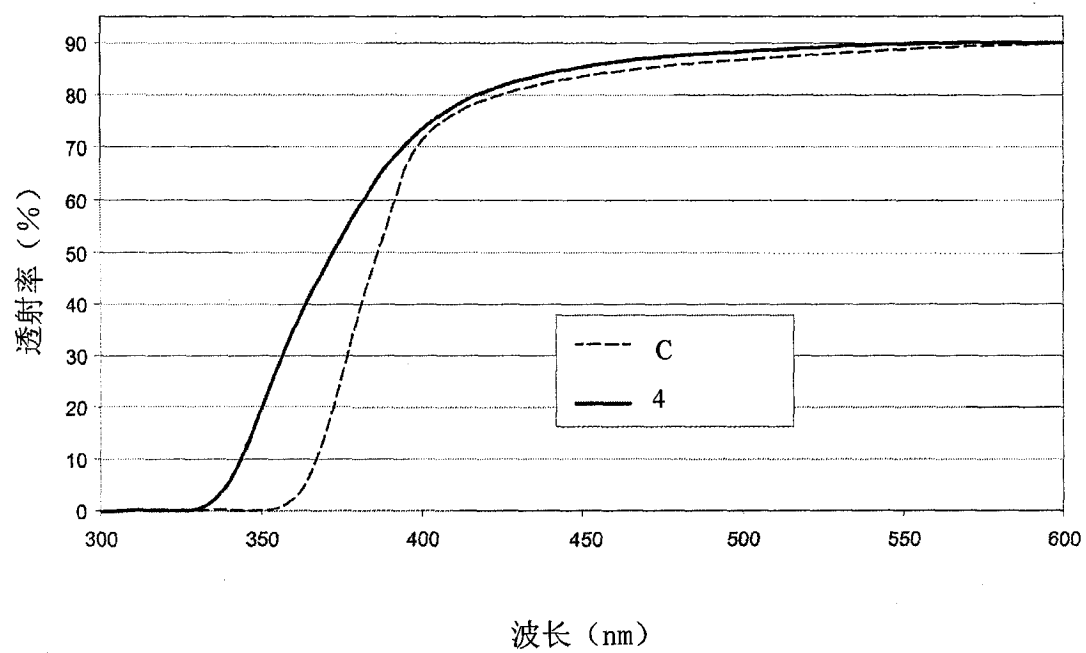


图 1