



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107667076 B

(45) 授权公告日 2022.01.18

(21) 申请号 201680031408.2

(73) 专利权人 欧罗克拉公司

(22) 申请日 2016.05.27

地址 法国茹阿耳

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 E·莫利埃 M·孔德

申请公布号 CN 107667076 A

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(43) 申请公布日 2018.02.06

代理人 徐鑫 项丹

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

1554891 2015.05.29 FR

C03C 10/14 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C03C 3/087 (2006.01)

2017.11.29

审查员 唐洁吟

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/062071 2016.05.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/193171 EN 2016.12.08

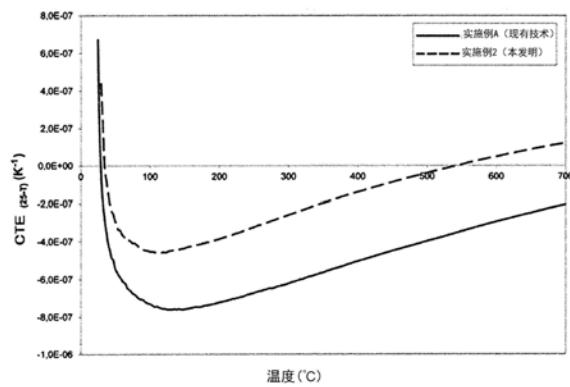
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

具有改善的微结构和热膨胀性质的透明、基本无色的锡澄清LAS玻璃陶瓷

(57) 摘要

本申请的目标是 β -石英玻璃陶瓷(具有非常令人感兴趣的光学、热膨胀和可行性性质),包含所述玻璃陶瓷的制品;所述玻璃陶瓷的玻璃前体,以及制造所述玻璃陶瓷和所述制品的方法。除了不可避免的痕量之外,所述玻璃陶瓷的组成不含氧化砷、氧化锑和稀土氧化物,以氧化物的重量%计,其含有:64-70% SiO_2 、18-24% Al_2O_3 、4-5% Li_2O 、0-0.6% SnO_2 、>1.9-4% TiO_2 、1-2.5% ZrO_2 、0-1.5% MgO 、0-3% ZnO 、>0.3-1% CaO 、0-3% BaO 、0-3% SrO 、 $\text{BaO}+\text{SrO} \leq 3\%$ 、0-1.5% Na_2O 、0-2% K_2O , $0.2 \leq (\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Li}_2\text{O} \leq 1$,0-3% P_2O_5 ,小于250ppm Fe_2O_3 ;以及存在于所述 β -石英固溶体中的它们的微晶的平均尺寸小于40nm,有利地小于35nm,非常有利地小于30nm。



1. 一种铝硅酸锂型玻璃陶瓷,其含有 β -石英固溶体作为主晶相,其特征在于:除了不可避免的痕量之外,其组成不含氧化砷、氧化锑和稀土氧化物,以氧化物的重量%计,其组成含有:

64至70% SiO_2 ,
18至24% Al_2O_3 ,
4至5% Li_2O ,
0至0.6% SnO_2 ,
 >1.9 至4% TiO_2 ,
1至2.5% ZrO_2 ,
0.1至0.5% MgO ,
0至0.5% ZnO ,
 >0.3 至1% CaO ,
0.5至1.5% BaO ,
 $\text{BaO}+\text{SrO} \leq 3\%$,
0至1.5% Na_2O ,
0至2% K_2O ,使得 $0.2 \leq (\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Li}_2\text{O} \leq 1$,
0至3% P_2O_5 ,
小于1000ppm SrO ,
小于250ppm Fe_2O_3 ;以及

所述 β -石英固溶体中存在的微晶的平均尺寸小于40nm。

2. 如权利要求1所述的玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷的组成含有0.1-0.6%的 SnO_2 。

3. 如权利要求1或2所述的玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷的组成含有超过4%的 Li_2O 和2-3%的 TiO_2 。

4. 如权利要求1或2所述的玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷的组成含有至少0.1%的 ZnO 以及小于1%的 P_2O_5 。

5. 如权利要求1或2所述的玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷的组成除了不可避免的痕量之外,不含氧化砷、氧化锑、稀土氧化物、氧化锶和氧化磷,以氧化物的重量%计,所述玻璃陶瓷的组成含有:

64至68% SiO_2 ,
20至24% Al_2O_3 ,
 >4 至5% Li_2O ,
0.1至0.4% SnO_2 ,
2至3% TiO_2 ,
1.5至2% ZrO_2 ,
0.1至0.5% MgO ,
0.1至0.5% ZnO ,
 >0.3 至1% CaO ,
0.5至1.5% BaO ,
0至1.5% Na_2O ,

0至2%K₂O,使得0.2≤(MgO+Na₂O+K₂O)/Li₂O≤1,以及
小于200ppm Fe₂O₃。

6. 如权利要求1或2所述的玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷具有如下性质:
对于5mm的厚度,总光透射比大于81%;对于5mm的厚度,黄色指数小于14;以及对于5mm的厚度,雾度百分比小于2.5%;以及

25℃与300和700℃之间的任意温度之间的热膨胀系数是+3.5x10⁻⁷K⁻¹与-3.5x10⁻⁷K⁻¹之间。

7. 一种制品,其至少部分由权利要求1或2所述的玻璃陶瓷构成,其构成灯罩窗、壁炉插入物、炉、烘箱窗、灶台、屏蔽物或者防火玻璃窗。

8. 一种铝硅酸锂玻璃,其是如权利要求1或2所述的玻璃陶瓷的前体,所述铝硅酸锂玻璃的组成能够获得权利要求1或2所述的玻璃陶瓷。

9. 如权利要求8所述的铝硅酸锂玻璃,所述铝硅酸锂玻璃的组成含有至少0.1%的ZnO和小于1%的P₂O₅。

10. 如权利要求8所述的玻璃,所述玻璃在小于1640℃的粘度为30Pa.s,液相线温度小于1400℃,以及液相线粘度大于300Pa.s。

具有改善的微结构和热膨胀性质的透明、基本无色的锡澄清 LAS玻璃陶瓷

- [0001] 本申请的内容是一种 β -石英玻璃陶瓷。更具体来说，本申请涉及：
- [0002] -铝硅酸锂型(LAS)玻璃陶瓷，其含有 β -石英的固溶体作为主晶相；所述玻璃陶瓷在其组成中既不含有 As_2O_3 也不含有 Sb_2O_3 ，并且具有如下非常令人感兴趣的属性：非常令人感兴趣的光学性质(透明，没有颜色和不散射性质)，非常令人感兴趣的热膨胀性质，以及非常令人感兴趣的制造特性(熔融、成形)；
- [0003] -所述玻璃陶瓷中的制品；
- [0004] -铝硅酸锂玻璃、此类玻璃陶瓷的前体；以及
- [0005] 用于制造所述玻璃陶瓷和所述玻璃陶瓷中的所述制品的方法。
- [0006] 含有 β -石英的固溶体作为主晶相的低热膨胀玻璃陶瓷(常称作 β -玻璃陶瓷)是有用的，例如，用作灶台、烹饪用具、微波炉底盘、灯罩窗、壁炉插入物、炉子和烤箱窗，特别是热解或催化炉、屏蔽物、防火窗玻璃，特别是集成在门或窗中或者用作隔墙。此类玻璃陶瓷可以是有颜色的(例如，黑色灶台)，或者可以是透明且无色的(例如，防火玻璃窗、用于感应加热的烹饪滚刀(下层有颜色，希望所述下层是完美可见的)、炉子和烤箱窗以及屏蔽物)。
- [0007] 为了获得此类玻璃陶瓷(更具体来说，为了从前体熔融玻璃的块体中去除气态内含物)，已经在常规玻璃陶瓷组合物中使用了常规澄清剂： As_2O_3 和/或 Sb_2O_3 。这些常规澄清剂的使用特别地如专利文件：US 4,438,210、US 5,070,045和WO 2005/058766所示。考虑到 As_2O_3 的毒性以及日趋严格的法律实践，在前体玻璃的制造中不再希望使用这种有毒澄清化合物。出于环境考虑，使用 Sb_2O_3 和使用卤素，例如F和Br(其会能够至少部分)用来取代所述常规澄清剂 As_2O_3 也不再合乎希望。
- [0008] SnO_2 可用作(As_2O_3 和 Sb_2O_3)的替代澄清剂。专利申请US 2011/0071011以及专利US 6,846,760和US 8,053,381描述了含有 SnO_2 作为澄清剂的玻璃陶瓷组合物。
- [0009] 但是，使用 SnO_2 作为澄清剂存在缺陷。例如，该化合物没有 As_2O_3 那么有效(因此，以绝对值而言，其用量应该较大以弥补这种有效性较差的情况，但是这也是有问题的，更具体来说，失透问题)，并且其对于陶瓷化过程中发生的不合乎希望的发黄变色负责。当目的是获得透明且基本无色的玻璃陶瓷时，这种发黄变色是特别不合乎希望的(本申请涉及获得透明且基本无色的玻璃陶瓷，而专利申请EP 2088130和WO 2010/136731涉及有色玻璃陶瓷)。 Ti - Fe 相互作用(电子转移)导致这种发黄变色，并且观察到在锡存在的情况下，增加了这些相互作用。玻璃陶瓷的前体玻璃组合物通常含有 TiO_2 (作为成核剂)并且还含有(例如，原材料和碎玻璃)所带来的作为杂质的铁。因此，存在对于避免了这种不合乎希望的发黄变色现象的透明且基本无色的玻璃陶瓷组合物的需求。
- [0010] 专利US 8,053,381(上文已经提到过)和US 8,685,873描述了使用昂贵的(多种)颜色补偿试剂，这对于玻璃陶瓷的透光是有害的。
- [0011] 专利US 8,759,239和US 8,143,179描述了限制或者甚至避免在前体玻璃的组合物中存在 TiO_2 。
- [0012] WO 2013/171288申请描述了透明、基本无色且无散射的 β -石英玻璃陶瓷。它们的

组成含有 SnO_2 作为澄清剂,并且不含 MgO 或者仅含有低含量的 MgO 。

[0013] 专利申请WO 2012/020678和WO 2012/066948描述了玻璃陶瓷用作例如烘箱窗,其前体玻璃用 SnO_2 进行澄清。

[0014] 在本文中,申请人提出了一种新的 β -石英玻璃陶瓷,因此其组成既不含有 As_2O_3 也不含有 Sb_2O_3 (所述组合物也不含有任何卤素)。这些新型的玻璃陶瓷的光学性质(最特别来说,透光性质、不发生光散射的性质和低残留颜色的性质)是极为感兴趣。这些新型的玻璃陶瓷是透明的、基本无色的且不发生散射的。容易获得这些新的玻璃陶瓷(甚至是以工业规模而言),因为它们的前体玻璃具有高温下的低粘度、低液相线温度和高液相线粘度,与它们的成形方法相容并且能够在短持续时间的陶瓷化循环中结晶(在它们的组成中,存在有效量的成核剂,特别是 TiO_2 ,是适当的)。所获得的良好结果(关于光学性质和容易获得它们的条件)是与采用WO 2013/171288申请所述的玻璃陶瓷所获得的那些同样的水平。但是,所述良好结果的获得是基于完全不同的方法(参见下文),这显然是有必要考虑一个额外的规定(与CTE有关)。本申请的玻璃陶瓷,除了它们高度令人感兴趣的光学性质和它们容易获得之外,还具有高度令人感兴趣的热膨胀性质。因此,本申请的新玻璃陶瓷符合包含众多规定的规范,更具体来说:

[0015] - 从低成本原材料(它们的组成不含任何昂贵的有毒元素,更具体来说,不含稀土氧化物,例如 Nd_2O_3)来获得它们,

[0016] - 组成不含任何As、Sb、卤素,

[0017] - 高度令人感兴趣的光学性质:高透明性(对于5mm的厚度,总光透射比(TL)大于81%、或者甚至大于84%),非常低的黄色指数(YI)(=基本无色特性)(对于5mm的厚度,小于14、或者甚至小于12),以及低散射水平(对于5mm的厚度,雾度百分比小于2.5%、或者甚至小于1.5%),

[0018] - 它们容易获得:它们的前体玻璃在高温下的低粘度($T@30\text{Pa}\cdot\text{s} < 1640^\circ\text{C}$),(所述前体玻璃的)低液相线温度($< 1400^\circ\text{C}$),(所述前体玻璃的)高液相线粘度(通常 $> 300\text{Pa}\cdot\text{s}$),和(所述前体玻璃的)短持续时间(小于3h)的陶瓷化循环的可能性,以及

[0019] - 低 $\text{CTE}_{25}^\circ\text{C}$ - $[300-700^\circ\text{C}]$ (在 $+3.5 \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$ 与 $-3.5 \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$ 之间)。应注意的是,该涉及热膨胀系数(CTE)的规定比通常情况更严格。其要求 25°C 与从300至700 $^\circ\text{C}$ 的任意温度之间。对此,可以考虑附图1。对于要求在不同温度范围内具有耐热冲击的(玻璃陶瓷的)特定应用,特别需要该规定。

[0020] 因此,根据其第一个目的,本申请涉及如下玻璃陶瓷:

[0021] - 铝硅酸锂型(LAS):其含有 Li_2O 、 Al_2O_3 和 SiO_2 作为 β -石英固溶体的基本构成(参见上文);

[0022] - 含有 β -石英固溶体作为主晶相: β -石英固溶体占了总结晶分数超过80重量%。其通常甚至占所述总结晶分数的大于90重量%;以及

[0023] - 以特别令人满意的方式满足上文所述要求(更具体来说,所述要求的规定涉及光学性质和CTE)。

[0024] 在特性方面:

[0025] - 除了不可避免的痕量之外,本申请的玻璃陶瓷的组合物不含氧化砷、氧化锑和稀土氧化物,以氧化物的重量%计,该组合物含有:

- [0026] 64至70% SiO_2 ，
[0027] 18至24% Al_2O_3 ，
[0028] 4至5% Li_2O ，
[0029] 0至0.6% SnO_2 ，
[0030] >1.9至4% TiO_2 ，
[0031] 1至2.5% ZrO_2 ，
[0032] 0至1.5% MgO ，
[0033] 0至3% ZnO ，
[0034] >0.3至1% CaO ，
[0035] 0至3% BaO ，
[0036] 0至3% SrO ，使得 $\text{BaO}+\text{SrO} \leq 3\%$ ，
[0037] 0至1.5% Na_2O ，
[0038] 0至2% K_2O ，使得 $0.2 \leq (\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Li}_2\text{O} \leq 1$ ，
[0039] 0至3% P_2O_5 ，
[0040] 小于250ppm Fe_2O_3 ，以及
[0041] $\text{-}\beta$ -石英固溶体中存在的微晶(大部分在结晶相中)的平均尺寸小于40nm，有利地小于35nm，非常有利地小于30nm。
[0042] 平均微晶尺寸的概念是本技术领域所公知的。通常使用X射线衍射图谱的里特维德(Rietveld)精修方法来测量。
[0043] 本申请的玻璃陶瓷(LAS类型)的组成含有：
[0044] -64至70% SiO_2 ，
[0045] -18至24% Al_2O_3 ，以及
[0046] 4至5% Li_2O 。
[0047] SiO_2 含量($\geq 64\%$)应该是适合获得足够粘性的前体玻璃，从而限制失透问题。 SiO_2 含量限定在70%，对于更高的 SiO_2 含量，更难以使得组合物熔化。所述含量有利地是64至68%(包括端值)。
[0048] 对于 Al_2O_3 :过量(>24%)使得更可能发生失透(多铝红柱石或其他晶相)，这是不希望的。相反地，太少量(<18%)对于小的 β -石英微晶的成核和形成是不利的。20至24%的含量(包括端值)是有利的；
[0049] Li_2O :过量(>5%)促进了失透，而太少量(<4%)明显增加了高温粘度。超过4%的含量是有利的。因此，以特性来说，特别是对于其高温下的低粘度而言，本申请的玻璃陶瓷含有显著量的 Li_2O (4-5%，有利地,>4-5%)。
[0050] 本申请的玻璃陶瓷的组合物既不含有 As_2O_3 也不含有 Sb_2O_3 ，或者仅含有痕量的这些有毒化合物中的至少一种；通常存在 SnO_2 来取代和替代这些常规澄清剂(参见下文)。如果存在痕量的这些化合物中的至少一种，这是作为杂质存在的。这是由于，例如，再循环材料原材料(=批料混合物)(例如，用这些化合物澄清的老旧玻璃陶瓷)的可玻璃化的电荷。在任何情况下，仅可存在痕量的这些有毒化合物： $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3 < 1000\text{ppm}$ 。类似的说法适用于卤素。没有使用卤素作为原材料；仅可存在痕量的卤素(小于1000ppm)。
[0051] 本申请的玻璃陶瓷的组合物不含有任何稀土氧化物，即着色剂(氧化物)，例如

Nd_2O_3 ，所述稀土氧化物能够确保在存在 SnO_2 作为澄清剂的情况下，变色剂或补偿着色剂的作用。会存在的不可避免的痕量不对应对于变色而言的有效量。

[0052] 在存在所述 SnO_2 ((化学)澄清剂)的情况下，为了获得所寻求的结果：最具体来说，高度令人感兴趣的透光性、无散射和低残留着色性能，发明人提出了原创方法：

[0053] -其不同于专利US 8,053,381和US 8,685,873的方法(不存在稀土氧化物，参见上文所述)，

[0054] -不同于专利8,759,239和US 8,143,179的方法，本申请的玻璃陶瓷组合物含有显著量的 TiO_2 ，以及还

[0055] -不同于WO 2013/171288、WO 2012/020678和WO 2012/066948那些申请。

[0056] 本申请的玻璃陶瓷的组成含有：

[0057] -通常来说，有效量的澄清剂：0.1-0.6% SnO_2 (顺便提及的是，在此注意本申请包括在其组成中不含 SnO_2 或者仅含少量 SnO_2 (<0.1%) 的玻璃陶瓷)。所述玻璃陶瓷的前体玻璃可经过彻底热澄清或者经过基本上的热澄清。但是，本领域技术人员能意识到的是，热澄清(或者基本上热澄清)特别是在工业规模而言，比用热和化学澄清(用 SnO_2)要脆弱的多，因此，本申请的玻璃陶瓷通常包含有效量的 SnO_2 作为澄清剂，具有(上文所述)存在所述 SnO_2 暗示的问题，以及

[0058] -有效量的成核剂：超过1.9至4% TiO_2 ，以及1-2.5% ZrO_2 (参见下文)。

[0059] 发明人的原创方法(最具体参见上文所列出的无数规格规定)基本上是基于如下：1)以显著量存在 Li_2O 和 CaO 的组合，对于 $(\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Li}_2\text{O}$ 比例具有所列出的条件，2)存在低含量 Fe_2O_3 (小于250ppm)，以及3)存在小的 β -石英微晶。

[0060] 1)发明人已经显示了与具有所示量的 Li_2O 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 相关的益处。

[0061] 2) Fe_2O_3 含量<250ppm给予了限制 Ti - Fe 相互作用的可能性，从而使得颜色最小化且使得透光最大化。

[0062] 3)还观察到小的平均尺寸的 β -石英微晶(<40nm，有利地<35nm，以及非常有利地<30nm)有助于获得高透光、低着色和低散射水平。这种小的微晶平均尺寸与成核质量相关，因此，与成核剂的存在相关： TiO_2 的量大于1.9至4重量%(有利地，2-3重量%)和 ZrO_2 的量是1-2.5重量%(有利地，1.5-2重量%)，以及与陶瓷化热处理相关。除此之外，已知的是，澄清剂(参见上文，通常存在的 SnO_2)也参与了成核过程。

[0063] 对于本申请的玻璃陶瓷所展现的低散射水平(雾度百分比)，这也与微晶尺寸以及它们的数量相关。这还取决于成核的质量，因此取决于成核剂的存在和陶瓷化热处理。

[0064] 对于特性而言，本申请的玻璃陶瓷展现出如下特性：

[0065] -(β -石英固溶体中存在的，大部分是在晶相中的)微晶，其平均尺寸小于40nm，有利地小于35nm，非常有利地小于30nm(这些值可与专利US6,846,760的玻璃陶瓷的示例性微晶的40-61nm值进行比较)，以及

[0066] -组成不含 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、卤素和稀土氧化物，如上文所述，以重量%计，该组成除了 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Li_2O 之外，还含有：

[0067] +含有 SnO_2 作为澄清剂，它的量有利地是0.1-0.6重量%(非常有利地是0.1-0.4重量%)；(在不存在常规澄清剂的情况下)存在 SnO_2 对于应用澄清是有利的(参见上文所述)。所述 SnO_2 ((化学)澄清剂)也有助于成核。但是，考虑玻璃陶瓷的(“发黄”)变色技术问题(参

见上文所述)以及还考虑高温下的失透技术问题,其介入(intervene)的量有限($\leq 0.6\%$)。我们在此再次指出,本申请也包括在其组成中不含 SnO_2 或者仅含少量 SnO_2 ($< 0.1\%$)的玻璃陶瓷。所述玻璃陶瓷经过热澄清或者基本上热澄清。它们获得令人满意的光学性质没有任何难度。非常令人感兴趣的是,它们符合上文的规定要求。

[0068] $+\text{TiO}_2$ 和 ZrO_2 作为成核剂,它们的量是:对于 TiO_2 大于1.9至4重量%(有利地是2-3重量%),以及对于 ZrO_2 是1至2.5重量%(有利地是1.5-2重量%)。 ZrO_2 的存在实现了对于 TiO_2 存在的限制。存在的所述 TiO_2 的量足以获得关于(在合理时间内)成核所寻求的效果,但关于着色的技术问题(如上所述)是有限的量。所述 ZrO_2 完成所述 TiO_2 对成核的作用,但所介入的量不会大于到它随后产生失透问题。在本申请的玻璃陶瓷组合物内,对于微晶的尺寸和陶瓷化的持续时间,成核剂($\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$)的总量大于3.8重量%($> 3.8\%$)是适当的,大于或等于4重量%($\geq 4\%$)是有利的,大于或等于4.2重量%($\geq 4.2\%$)是非常有利的,事实上,其大于或等于4.5重量%($\geq 4.5\%$)。

[0069] $+\text{MgO}$:它的量是0至1.5重量%(有利地,至少0.1重量%,非常有利地,0.1-0.5重量%)。 MgO 有利地介入 CaO 还有 Na_2O 和 K_2O (参见所列出的条件),用于获得所寻求的令人感兴趣的热膨胀系数。存在超过1.5重量%时,其对过高的所述热膨胀系数值和发黄变色负责;

[0070] $+\text{ZnO}$:它的量是0至3重量%(有利地,至少0.1重量%,非常有利地,0.1-0.5重量%)。 ZnO 有利地强化了 Li_2O 的作用,用于获得高温下的低粘度。基于光学性质和所寻求的热膨胀系数值,所使用的 ZnO 不应该超过3重量%。

[0071] 从上文可以看出, MgO 和 ZnO 分别独立地介入,有利地是至少0.1重量%。高度推荐的是,在任何情况下, $\text{MgO}+\text{ZnO}$ 最少占了至少0.1重量%;

[0072] $+\text{CaO}$:该成分以显著量存在(超过0.3重量%),这最具体来说是对于寻求令人感兴趣的热膨胀系数值而言,并且存在不过量(最多1重量%),这最具体来说是对于寻求光学性质而言。其还介入 Na_2O 用于获得前体玻璃的低液相线温度,介入 Na_2O 和 K_2O 用于获得前体玻璃在高温下的低粘度。有利地是,其存在0.4-0.7重量%;

[0073] $+\text{BaO}$ 和 SrO :它们的量分别是0-3重量%(有利地它们分别存在0.5-1.5重量%)。通常不存在 SrO 作为附加的原材料,因为其是昂贵产品。对此而言(SrO 不作为附加的原材料存在),如果存在 SrO 的话,其仅以不可避免的痕量($< 1000\text{ppm}$)作为使用过的原材料或者使用过的碎玻璃中的至少一种所含的杂质添加。过量的 BaO 和/或 SrO (超过3重量%)可能产生具有高残留玻璃含量的玻璃陶瓷,具有发黄变色;

[0074] $+\text{Na}_2\text{O}$ 和 K_2O :各自的量对于 Na_2O 是0-1.5重量%和对于 K_2O 是0-2重量%。当超过所示的这些最大量时,热膨胀系数过高,寻求的光学性质受损(存在颜色和散射)。这些元素中的任意一种或两种的存在不是强制性的,但是,再次指出,对于与所述热膨胀系数相关的规定要求而言,应该观察到 $0.2 \leq (\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Li}_2\text{O} \leq 1$ 的条件。可注意到的是,对于本申请的玻璃陶瓷的低液相线温度, Na_2O 还有利地介入 CaO 。

[0075] $+\text{P}_2\text{O}_5$:它的量是0-3重量%。 P_2O_5 有益地介入作为制造辅助产品,用于促进 ZrO_2 的分解和用于限制失透。但是,它能够破坏光学性质,通常来说,其可能存在小于1重量%,在任意情况下限于3重量%。根据一个有利的替代方式,根据本申请的玻璃陶瓷的组合物不含 P_2O_5 (除了明显是不可避免的痕量情况($< 1000\text{ppm}$),其会是来自使用过的原材料或者使用过的碎玻璃中的至少一种所含的杂质)。

[0076] + Fe_2O_3 : 小于250ppm(有利地小于200ppm,非常有利地小于180ppm;通常难以低于100ppm,因为在所使用的原材料中存在铁)。事实上,本申请的玻璃陶瓷的组合物通常含有100ppm至小于200ppm的 Fe_2O_3 。这里的一种理解在于,要限制Ti-Fe电子转移(其对于寻求所要最小化甚至是避免的着色负责)。坚持的事实在于,本申请的玻璃陶瓷在没有要求其组合物中具有非常低的 Fe_2O_3 水平的情况下,具有非常令人感兴趣的光学性质。

[0077] 对于热膨胀系数的具体规定(低 $\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-[300-700^\circ\text{C}]}$ ($+3.5 \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$ 和 $-3.5 \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$ 之间)),理解的是:存在 CaO 且 Li_2O 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 符合 $0.2 \leq (\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} \leq 1$ 的条件。对于该比例,低于0.2的值,玻璃陶瓷具有太过负的热膨胀系数($< -3.5 \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$);对于该比例,超过1的值,玻璃陶瓷具有太高的热膨胀系数($> +3.5 \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$)。

[0078] 根据一个特别有利的替代方式,本申请的玻璃陶瓷的组合物不含氧化砷、氧化锑、稀土氧化物、氧化锶和氧化磷(除了不可避免的痕量之外),以氧化物的重量%计,所述组合物含有:

[0079] 64至68% SiO_2 ,

[0080] 20至24% Al_2O_3 ,

[0081] >4至5% Li_2O ,

[0082] 0.1至0.4% SnO_2 ,

[0083] 2至3% TiO_2 ,

[0084] 1.5至2% ZrO_2 ,

[0085] 0.1至0.5% MgO ,

[0086] 0.1至1.5% ZnO ,

[0087] >0.3至1% CaO ,

[0088] 0.5至1.5% BaO ,

[0089] 0至1.5% Na_2O ,

[0090] 0至2% K_2O ,使得 $0.2 \leq (\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} \leq 1$,以及

[0091] 小于200ppm Fe_2O_3 。

[0092] 进入或者能够进入本申请的玻璃陶瓷的组成的成分,如上文所述(SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 和 Fe_2O_3)可完全占据了本申请的玻璃陶瓷的组合物的100重量%,但是以少量存在的至少一种其他化合物(小于3重量%)不明显影响玻璃陶瓷的性质(既不是它们令人感兴趣的光学性质也不是它们的低 CTE)不会被先验完全排除掉。以下化合物可值得注意地以小于或等于3重量%的总含量存在,它们的总含量分别小于或等于2重量%: Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 和 MoO_3 。对于所需求的没有变色(需求非常低的黄色指数),明显没有使用着色剂(例如, V_2O_5)作为本申请的玻璃陶瓷的原材料。但是,对于所述的禁止使用着色剂,一个例外(唯一的例外)是 CoO 。可以存在(添加) CoO 来优化光学性质。 CoO 是廉价的着色氧化物(它不是稀土氧化物),以非常少量($\leq 30 \text{ppm}$ 、通常 $\leq 10 \text{ppm}$)存在时,它可进一步改善已经非常低的黄色指数。存在大于30ppm的 CoO 赋予玻璃陶瓷粉色颜色并降低了透光。

[0093] 因此,进入或者可以进入本申请的玻璃陶瓷的组合物的成分,如上文所述(SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 和 Fe_2O_3)占据了本申请的玻璃陶瓷的组合物的至少97重量%、或者甚至至少98重量%、或者甚至至少99重量%、或者

甚至100重量% (参见上文)。

[0094] 出于实践目的,再次指出本申请的玻璃陶瓷是铝硅酸锂(LAS)型,以及它们含有 β -石英固溶体作为主晶相;所述 β -石英固溶体占据了总晶体分数的超过80重量%。实际上,所述 β -石英固溶体通常占所述总结晶分数的大于90重量%。除了不可避免的痕量 As_2O_3 、 Sb_2O_3 和稀土氧化物(以及还有卤素)之外,所述玻璃陶瓷的组合物基本不含它们。

[0095] 因此,本申请的玻璃陶瓷令人满意地满足上文所列出的不同规格要求。本申请的所述玻璃陶瓷(其前体玻璃已经有利地用有效量的 SnO_2 进行了澄清)是透明的,基本无色且不散射,因此具有下文再次指出的光学性质:

[0096] -对于5mm的厚度,总光透射比大于81%、有利地大于94%;该参数(TL,以%计)量化了透明度。这是本领域技术人员已知的。其通过ASTM D1003-13标准定义。标准总光透射比测量覆盖了从380到780nm的光谱范围。

[0097] -对于5mm的厚度,黄色指数小于14、有利地小于12(以及非常有利地小于10)。如本领域技术人员已知的那样,该参数(TI)量化了残留黄色着色的强度。该指数值小于14表征了玻璃陶瓷具有非常低的残留着色。如本领域技术人员已知,用于计算该指数的方程式如下: $YI_{ASTM D1925} = [100x(1.28X-1.06Z)]/Y$,其中,X、Y和Z表示对于CIE发光体C和2°观察情况下的样品的三色坐标,以及

[0098] -对于5mm的厚度,雾度百分比(测量了散射水平)小于2.5%、有利地小于1.5%。理解的是,散射越低,材料的外观越好(因此光学质量越好)。以如下方式计算雾度:雾度(%) = (T漫射/T总) x 100, T漫射是漫射透射率(%),以及T总是总透射率(%)。根据ASTM D1003-13标准(使用积分球)来进行雾度测量。这是本领域技术人员已知的。所述本领域技术人员,或者甚至是 λ 目击者(lambda witness)在任何情况下都能意识到如何用裸眼鉴别材料的漫射或非漫射特性。

[0099] 本申请所述的玻璃陶瓷还具有低的热膨胀系数(CTE),更具体来说,25°C与300和700°C之间的任意温度之间的热膨胀系数(CTE) ($CTE_{25°C-[300-700°C]}$)是 $+3.5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ 和 $-3.5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ 之间。

[0100] 对此,本申请的玻璃陶瓷是特别令人感兴趣的。此外,在考虑了它们的前体玻璃的性质(参见上文和下文)的情况下,再次指出它们是易于获得的(参见上文)。

[0101] 根据其第二个目的,本申请涉及如下制品,其至少部分地由上文所述的本申请的玻璃陶瓷构成(有利地,完全由上文所述的本申请的玻璃陶瓷构成)。有利地,所述制品完全由本申请的玻璃陶瓷构成。注意的是,所述制品可构成灯罩窗、灯罩插入物、炉或烘箱窗、特别是热解烘箱或催化烘箱,构成灶台(用于感应加热,具有有色下层,希望该有色下层是完美可见的),构成屏蔽物或防火玻璃窗(特别是整合到门或窗内,或用作隔板)。当然,完全应理解的是,本申请的玻璃陶瓷逻辑上先验用于它们的光学性质和它们有利的光学性质是可取的情况。

[0102] 根据第三个目的,本申请涉及铝硅酸锂(LAS)玻璃,本申请的玻璃陶瓷的前体,如上文所述。所述玻璃具有如下特性,其组成给予了获得所述玻璃陶瓷的可能性。所述玻璃的组成通常对应于所述玻璃陶瓷的组成,但是不需要完全匹配,本领域技术人员全然意识到用于获得玻璃陶瓷使得玻璃所进行的热处理可能略微影响材料的组成。根据有利的变化形式:

[0103] -所述玻璃的组成含有至少0.1%ZnO,有利地是0.1-1.5%ZnO;和/或

[0104] -所述玻璃的组成含有小于1%P₂O₅,有利的是,所述玻璃的组成除了不可避免的痕量之外不含P₂O₅。

[0105] 所述玻璃是特别令人感兴趣的,因为它们具有有利的高温粘度(低粘度)以及令人感兴趣的失透性质,与通过辊制和浮法的形成方法应用兼容。从上文看出,所述玻璃具有低的高温粘度($T_{30Pa.s} < 1640^{\circ}C$)、低的液相线温度(<1400°C)、高的液相线粘度(>300Pa.s)。此外,可以通过应用短的陶瓷化循环持续时间(小于3h),从本申请的所述前体玻璃获得本申请的玻璃陶瓷。常规来说,通过将(以充分比例)进入其组成的原材料熔化来获得本申请的玻璃。

[0106] 根据其第四和第五个目的,本申请分别涉及用于制造本申请的玻璃陶瓷的方法,以及制造至少部分由本申请的玻璃陶瓷构成的制品的方法,如上文所述。

[0107] 所述方法是类推的方法。

[0108] 常规来说,所述用于制造玻璃陶瓷的方法包括:对可玻璃化的原材料的批料混合物(其有利地含有SnO₂作为澄清剂)进行热处理,所处的条件确保依次进行熔化、澄清(热澄清(SnO₂=0)(或者基本热澄清(SnO₂<0.1%)),有利的是热和化学澄清(SnO₂≥0.1%))和通过第一成核步骤进行陶瓷化以及第二步骤使得晶体生长。用于获得经过澄清的玻璃(玻璃陶瓷的前体)和用于对所述经过澄清的玻璃进行陶瓷化的两种依次步骤都可相继应用或者可以在时间上存在变换(在相同位点或者不同位点)。

[0109] 以特性来说,可玻璃化(=能够玻璃化)的原材料的批料混合物的组成提供了获得本申请的玻璃陶瓷的可能性,具有上文所述重量组成,以及应用所述陶瓷化:

[0110] -在650-850°C的温度间隔内,保持15分钟到4小时,用于成核步骤,以及

[0111] -在860-950°C的温度间隔内,保持10分钟到2小时,用于晶体生长步骤。

[0112] 在上文所述的条件下对具有所示组成的玻璃施加陶瓷化,导致出乎意料的结果,最具体来说,是β-石英微晶的尺寸而言。

[0113] 在本申请的范围内,可以通过加料的确切组合物的作用以及陶瓷化循环的参数,来优化玻璃陶瓷的光学性质。

[0114] 常规来说,用于制造制品的所述方法依次包括:

[0115] -使得可玻璃化(=能够玻璃化)的原材料的批料混合物熔化,所述批料混合物有利地含有SnO₂作为澄清剂;之后对得到的熔融玻璃进行澄清(热澄清(SnO₂=0)(或者基本热澄清(SnO₂<0.1%)),有利的是热和化学澄清(SnO₂≥0.1%));

[0116] -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;

[0117] -用于使所述经过成形的玻璃发生陶瓷化的热处理,所述热处理包括第一成核步骤和用于晶体生长的第二步骤。

[0118] 用于获得经过澄清的、经过成形的玻璃(玻璃陶瓷制品的前体)和用于对所述经过澄清的、经过成形的玻璃进行陶瓷化的这些依次步骤都可相继应用或者可以在时间上存在变换(在相同位点或者不同位点)。

[0119] 以特性来说,可玻璃化(=能够玻璃化)的原材料的加料的组成提供了获得本申请的玻璃陶瓷的可能性,具有上文所述重量组成,以及应用如下陶瓷化:

[0120] -在650-850°C的温度间隔内,保持15分钟到4小时,用于成核步骤,以及

- [0121] -在860-950°C的温度间隔内,保持10分钟到2小时,用于晶体生长步骤。
- [0122] 在上文所述的条件下对具有所示组成的玻璃施加陶瓷化,导致出乎意料的结果,最具体来说,是 β -石英微晶的尺寸而言。
- [0123] 在本申请的范围内,可以通过加料的组合物的作用以及陶瓷化循环的参数,来优化玻璃陶瓷的光学性质。
- [0124] 顺便提及的是,在此再次指出方法可以使用或者可以不使用有效量的 SnO_2 。有利地,使用有效量的 SnO_2 (0.1-0.6%,参见上文所述)。
- [0125] 下文中将描述涉及所述陶瓷化循环的总论。
- [0126] 陶瓷化热处理,如上表征,确保了成核(在至少650°C下应用的成核步骤)和获得含有 β -石英固溶体作为主晶相的玻璃陶瓷(在不大于950°C下应用的晶体生长步骤)。
- [0127] 如果成核温度间隔不合适(即在650-850°C范围之外)或者该间隔的时间太短(小于15分钟),则形成的晶种数量不足,然后材料倾向于发生扩散。
- [0128] 此外,如果生长温度过低(小于860°C),则所得玻璃陶瓷趋于具有大散射,以及相反地,如果所述生长温度过高(即,>950°C),则所得玻璃陶瓷趋于变得不透明。
- [0129] 在此注意的是,没有排除从用浮法形成的前体玻璃来获得本申请的玻璃陶瓷。但是,浮法玻璃方法(浮法)不是优选的,因为其通常以高生产体积进行,这会对所生产的玻璃陶瓷的透光是有害的。发明人推荐其他成形方法,例如辊制。
- [0130] 现在提出通过下文实施例来阐述本申请。
- [0131] 附图1显示对于现有技术玻璃陶瓷(比较例A玻璃陶瓷,下文=根据W02013/171288的玻璃陶瓷)以及本申请的玻璃陶瓷(下文为实施例2)在25(°C)和温度T(°C)之间的热膨胀系数(CTE)的变化与温度(T)的关系。考虑两条曲线,显示了本申请的益处:
- [0132] -实施例A的玻璃陶瓷在25至700°C之间的CTE($\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}} = -2.1 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$),这是所需求的范围,但是在25至300°C之间的CTE($\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}} = -6.2 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$),这太低了;
- [0133] -实施例2的玻璃陶瓷具有合适的CTE($\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}} = 1.2 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$,和 $\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}} = -2.6 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$)。
- [0134] 下表1-A和1-B显示本申请的玻璃陶瓷具有合适的 $\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}}$ 和 $\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}}$ 值。这是由于对它们组成的严格控制,以及它们不同构成元素(更具体来说,考虑 Li_2O 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O)的量的结合效应。

实施例

- [0135] 为了生产1kg的前体玻璃批料,小心地以下表1(1-A和1-B)和下表2(2-A和2-B)的第一部分所记录的比例(比例以氧化物计)混合原材料。
- [0136] 将混合物放在铂坩埚中熔化。然后,将含有这些混合物的坩埚引入预热到1550°C的烘箱中。它们在那里经历下述类型的熔融循环:
- [0137] -在1h内,温度从1550°C升高到1670°C;
- [0138] -将它们在1670°C维持5小时30分钟。
- [0139] 然后将坩埚从烘箱中取出,将熔融玻璃倒在预加热的钢板上。将熔融的玻璃层压其上,层压到6mm厚度。由此获得玻璃板。在650°C下对它们进行退火1小时,然后缓慢冷却。
- [0140] 所获得的玻璃的性质如下表1(1-A和1-B)和下表2(2-A和2-B)的第二部分所示。

- [0141] 用旋转粘度计 (Gero) 测量粘度。
- [0142] $T_{300\text{Pa}\cdot\text{s}}$ (°C) 对应于玻璃粘度为 $30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的温度。
- [0143] $T_{\text{液相线}}$ (°C) 是液相线温度。事实上,给出的液相线是相关温度和粘度的范围:最高温度对应没有观察到晶体的最小温度,最低温度是观察到晶体的最大温度。
- [0144] 以如下方式确定失透特性(低液相线温度和高液相线温度)。对玻璃样品 (0.5cm^3) 进行如下热处理:
- [0145] -引入至预热到 1430°C 的烘箱,
- [0146] -在该温度维持30分钟;
- [0147] -以 $10\text{°C}/\text{分钟}$ 的速率,冷却到测试温度 T ,
- [0148] -在该温度维持17小时;
- [0149] -使样品猝冷。
- [0150] 用光学显微镜观察可能存在的晶体。
- [0151] 具体如下施加陶瓷化循环:
- [0152] -以 $30\text{°C}/\text{分钟}$ 的加热速率,将温度从室温 (25°C) 升高到 650°C ;
- [0153] -在40分钟内,将温度从 650°C 升高到 820°C (升温为 $4.3\text{°C}/\text{分钟}$);
- [0154] -在17分钟内,将温度从 820°C 升高到 900°C (升温为 $4.7\text{°C}/\text{分钟}$);
- [0155] -在该 900°C 的温度维持15分钟;
- [0156] -用烘箱的热惯性降低温度。
- [0157] 所获得的玻璃陶瓷的性质如下表1 (1-A和1-B) 和下表2 (2-A和2-B) 的最后那部分所示。
- [0158] 在 5mm 情况下,通过使用装配了积分球的Varian分光光度计 (Cary 500扫描模式),来进行总光透射比和漫射光透射比测量。从这些测量,根据ASTMD 1003-13标准(发光体C,观察者为 2° 条件下) 测量光透射比 (TL%) 和散射水平(雾度%)。对于实施例3和6的玻璃陶瓷,还对 4mm 厚的样品进行了测量。所获得的结果分别如表1-A和表1-B的括号中所示。
- [0159] 根据ASTM D1925标准,在发光体C下,根据透射测量(色点)来计算黄色指数(YI)。
- [0160] 通过采用X射线衍射图谱的里特维德精修方法,获得(相对于总结晶部分)的 β -石英相百分比以及 β -石英晶体的平均尺寸。括号之间的数字表示晶体的平均尺寸,单位是纳米。
- [0161] 用高温膨胀仪 (DIL 402C,Netzsch),以 $3\text{°C}/\text{分钟}$ 的加热速率,对杆形式的玻璃陶瓷样品测量室温 (25°C) 与 300°C 之间的CTE(热膨胀系数) ($=\text{CTE}_{25\text{°C}-300\text{°C}}$) 以及室温 (25°C) 与 700°C 之间的CTE(热膨胀系数) ($=\text{CTE}_{25\text{°C}-700\text{°C}}$)。
- [0162] 实施例1-9(表1-A和1-B) 显示的是本申请。实施例3是优选的。实施例3、7、8和9涉及类似组成的玻璃和玻璃陶瓷,含有不同的铁含量(分别是 140ppm 、 100ppm 、 170ppm 和 220ppm 的 Fe_2O_3)。铁基本上作用于所考虑的玻璃陶瓷的光学性质(既不作用于陶瓷化也不作用于热膨胀系数)。实施例9的玻璃陶瓷的光学性质仍然是令人感兴趣的。
- [0163] 实施例A-E(表2-A和2-B) 是比较例。
- [0164] 比较例A对应根据W0 2013/171288申请的玻璃陶瓷。该玻璃陶瓷的组成不含任何 CaO ,其不符合本申请的玻璃陶瓷的组成所要求的 $0.2 \leq (\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} \leq 1$ 的条件。该玻璃陶瓷具有太过负数的 $\text{CTE}_{25\text{°C}-300\text{°C}}$ 值。

[0165] 比较例B的玻璃陶瓷的组成仅含有3.55% Li_2O 。玻璃(所述玻璃陶瓷的前体)对于30Pa.s粘度的温度是高的。

[0166] 比较例C的玻璃陶瓷的组成含有小于63%的 SiO_2 和4.81%的 ZnO 。玻璃(所述玻璃陶瓷的前体)对于30Pa.s粘度的温度仅为1573°C,但是玻璃陶瓷具有黄色颜色。含有4.81% ZnO 的所述组合物不含有任何 CaO 、任何 MgO 、任何 K_2O 、任何 Na_2O ,所述玻璃陶瓷的 $\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}}$ 和 $\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}}$ 值是不令人满意的。

[0167] 比较例D的玻璃陶瓷的组成与本申请的玻璃陶瓷的组成的不同仅在于其不满足所要求的 $0.2 \leq (\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} \leq 1$ 的条件。事实上,根据该组合物, $(\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} = 0.142$ 。玻璃陶瓷的 $\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}}$ 值太低。

[0168] 比较例E的玻璃陶瓷的组成含有过多 MgO 。该玻璃陶瓷不具有令人感兴趣的 CTE 值和光学性质。

[0169] 表1-A

[0170]

实施例	1	2	3	4
SiO_2	65.029	64.856	65.026	65.334
Al_2O_3	22.76	22.69	22.72	22.83
Li_2O	4.09	4.05	4.18	4.2
MgO	0.31	0.18	0.31	0.31
ZnO	0.5	0.81	0.19	0.19
BaO	0.54	0.54	1.22	0
SrO	0	0	0	0

TiO ₂	2.78	2.77	2.77	2.78
ZrO ₂	1.84	1.83	1.83	1.84
SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3
Na ₂ O	0.26	0	0.26	0.26
K ₂ O	1.06	1.44	0.75	1.51
CaO	0.52	0.52	0.43	0.43
P ₂ O ₅	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0.011	0.014	0.014	0.016
(MgO+K ₂ O+Na ₂ O)/Li ₂ O	0.399	0.4	0.316	0.495
玻璃的性质				
T _{30Pa.s} (°C)			1624	1624
T _{液相线} (°C)	1330-1350		1340-1350	1328-1347
T _{液相线} 下的粘度 (Pa.s)			816-704	956-721
玻璃陶瓷的性质				
TL (%)	84.8	84.9	85.7 (86.1)	85.3
Y.I.	9.2	9.6	8.1 (6.9)	9.9
雾度 (%)	0.02	0.23	0.37	
CTE _{25°C-300°C} (K ⁻¹)	-2.3E-07	-2.6E-07	-3.4E-07	-1.3E-07
CTE _{25°C-700°C} (K ⁻¹)	1.3E-07	1.2E-07	1.1E-08	2.2E-07
β-石英 % (nm)	94 (27)	95 (27)	94 (28)	96 (27)

[0171]

表1-B

实施例	5	6	7	8	9
SiO ₂	65.155	66.285	65.03	65.023	65.018
Al ₂ O ₃	22.77	22.19	22.72	22.72	22.72
Li ₂ O	4.14	4.18	4.18	4.18	4.18
MgO	0.31	0.94	0.31	0.31	0.31
ZnO	0.31	0	0.19	0.19	0.19

[0173]

	BaO	0.54	0	1.22	1.22	1.22
	SrO	0	0,81	0	0	0
	TiO ₂	2.78	2.73	2.77	2.77	2.77
	ZrO ₂	1.84	1.92	1.83	1.83	1.83
	SnO ₂	0.3	0.30	0.30	0.30	0.30
	Na ₂ O	0.26	0.19	0.26	0.26	0.26
	K ₂ O	1.06	0	0.75	0.75	0.75
	CaO	0.52	0.44	0.43	0.43	0.43
	P ₂ O ₅	0	0	0	0	0
	Fe ₂ O ₃	0.015	0.015	0.010	0.017	0.022
	(MgO+K ₂ O+Na ₂ O)/Li ₂ O	0.394	0.27	0.32	0.32	0.32
[0174]	玻璃的性质					
	T _{30Pa.s} (°C)	1626				
	T _{液相线} (°C)	1341-13 56				
	T _{液相线} 下的粘度 (Pa.s)	774-624				
	玻璃陶瓷的性质					
	TL (%)	85.3	84.56 (85.56)	86.0	84.9	84.3
	Y.I.	9.6	10.81 (8.63)	7.1	9.4	10.4
	雾度 (%)	0.32	0.33	0.35	0.19	0.25
	CTE _{25°C-300°C} (K ⁻¹)	-2.7E-0 7	-1.8E-07			
	CTE _{25°C-700°C} (K ⁻¹)	1.0E-07	0.8E-07			
	β-石英% (nm)	96 (28)	96 (29)	96 (28)	97 (27)	

[0175] 表2-A

实施例	A	B	C
SiO ₂	63.997	64.872	62.237
Al ₂ O ₃	22.39	22.4	21.78
Li ₂ O	4.13	3.55	4.02

[0177]	MgO	0	0.75	0
	ZnO	0.8	0	4.81
	BaO	3.6	1.3	2.31
	TiO ₂	2.73	2.1	2.73
	ZrO ₂	1.8	2.5	1.8
	SnO ₂	0.29	0.29	0.3
	Na ₂ O	0.25	0.4	0
	K ₂ O	0	0.29	0
	CaO	0	0.04	0
	P ₂ O ₅	0	1.5	0
	Fe ₂ O ₃	0.013	0.008	0.013
	(MgO+K ₂ O+Na ₂ O)/Li ₂ O	0.061	0.406	0
	玻璃的性质			
	T _{30Pa.s} (°C)	1617	1653	1573
	T _{液相线} (°C)	1342-1354	1391-1410	1305-1328
	T _{液相线} 下的粘度 (Pa.s)	771-645	529-410	623-452
	玻璃陶瓷的性质			
	TL (%)	85.7	85.4	非常黄
	Y.I.	8.5	9.1	
	雾度 (%)	0.23	0.63	
	CTE _{25°C-300°C} (K ⁻¹)	-6.2E-07	-1.1E-07	-1.3E-06
	CTE _{25°C-700°C} (K ⁻¹)	-2.1E-07	1.0E-07	-8.6E-07
	β-石英% (nm)	95 (26)	95 (38)	95 (35)

[0178] 表2-B

实施例	D	E
[0179]	SiO ₂	64.667
	Al ₂ O ₃	22.59
	Li ₂ O	4.01
	MgO	0.31
	ZnO	0.83
	BaO	2.06
	TiO ₂	2.75
	ZrO ₂	1.82
	SnO ₂	0.3
	Na ₂ O	0.26
	K ₂ O	0
	CaO	0.39
	P ₂ O ₅	0
	Fe ₂ O ₃	0.013
	(MgO+K ₂ O+Na ₂ O)/Li ₂ O	0.142
	玻璃的性质	
	T _{30Pa.s} (°C)	
	T _{液相线} (°C)	

[0180]

T _{液相线} 下的粘度 (Pa.s)		
玻璃陶瓷的性质		
TL (%)	84.3	80.37
Y.I.	9.3	24.13
雾度 (%)		0.36
CTE _{25°C-300°C} (K ⁻¹)	-5.1E-07	3.9E-07
CTE _{25°C-700°C} (K ⁻¹)	-1.6E-07	6.1E-07
β-石英% (nm)		

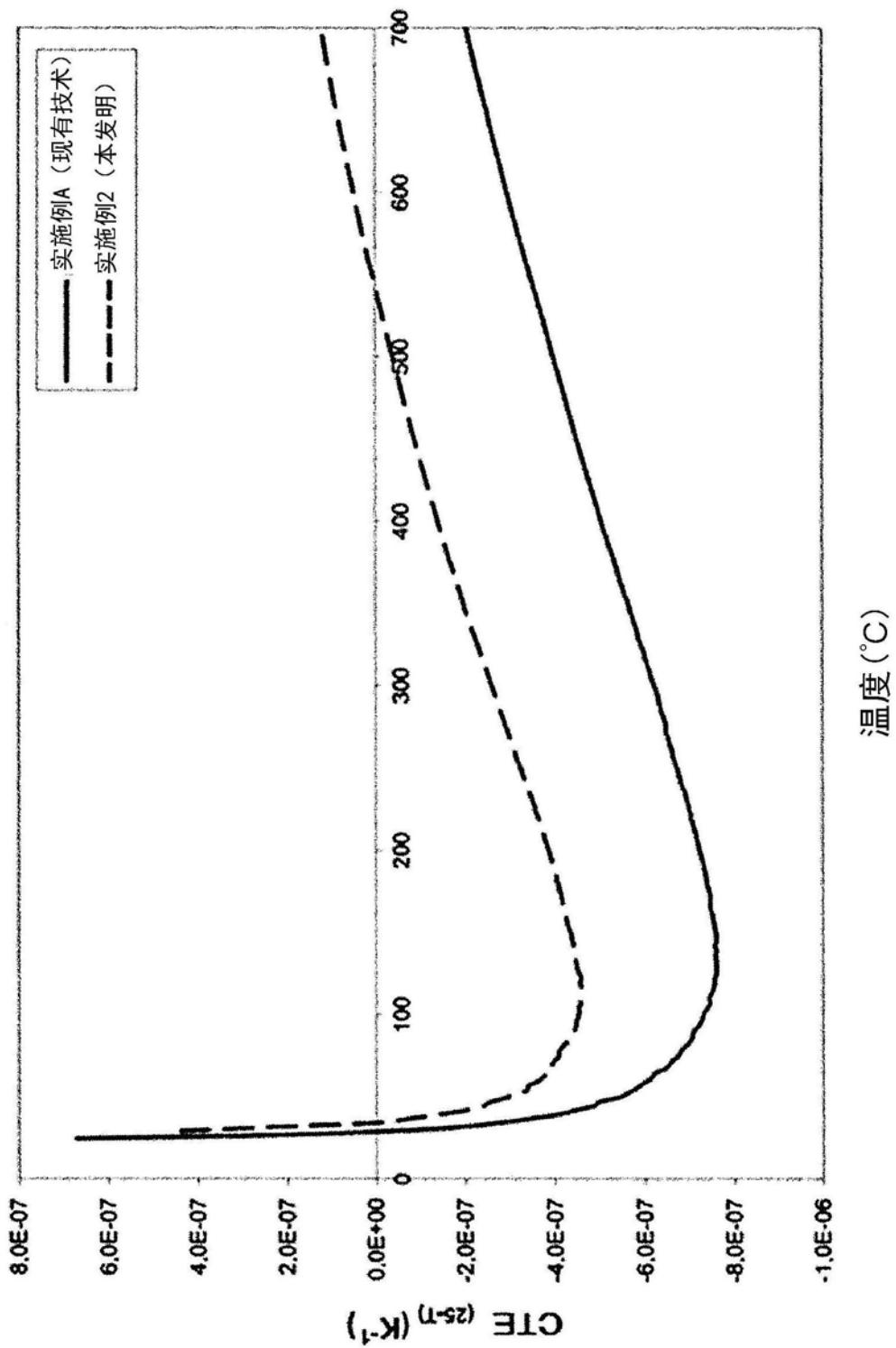


图1