



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101563298 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200780041458. X

(22) 申请日 2007. 11. 05

(30) 优先权数据

0654760 2006. 11. 07 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 05. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2007/052299 2007. 11. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02008/056080 FR 2008. 05. 15

(73) 专利权人 欧凯公司

地址 法国朱阿尔

(72) 发明人 C·古拉 R·雅克 G·凯雷尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

C03B 18/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1326903 A, 2001. 12. 19, 全文.

CN 1367149 A, 2002. 09. 04, 权利要求 1.

DE 102005033908 B3, 2006. 05. 18, 权利要求 1, 实施例 1.

DE 102005033908 B3, 2006. 05. 18, 权利要求 1, 实施例 1.

张战营 等. 气氛制度. 《浮法玻璃生产技术与设备》. 2005, 93、103.

审查员 尹会燕

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

用于玻璃陶瓷的浮法工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种制造用于玻璃陶瓷的前体玻璃的平板带的方法, 其包括在浮室中的熔融金属熔池上连续漂浮熔融玻璃, 所述玻璃在高于其去玻璃化起始温度的温度下以熔融状态被注入到该室上游的熔融金属上, 所述玻璃逐渐地形成沿所述金属熔池流动的带, 玻璃的冷却速率在以下时刻之间为至少 18°C /min, 一方面, 该时刻是玻璃处于去玻璃化速度为最高时的理论温度下的时刻, 另一方面, 较后的时刻是玻璃处于去玻璃化晶体生长速度变成小于 1 微米 / 分钟时的理论温度下的时刻。这样漂浮的玻璃不会经历任何去玻璃化。

1. 一种制造用于玻璃陶瓷的前体玻璃的平板带的方法,其包括在浮室中的金属熔池上连续漂浮熔融玻璃,所述玻璃在高于其去玻璃化起始温度的温度下以熔融状态被注入到所述室上游的熔融金属上,所述玻璃逐渐地形成沿所述金属熔池流动的带,而玻璃的冷却速率在时刻 t_1 和 t_2 之间为至少 $18^{\circ}\text{C}/\text{min}$,一方面,时刻 t_1 是玻璃处于去玻璃化速度为最高时的理论温度下的时刻,另一方面,较后的时刻 t_2 是玻璃处于去玻璃化的晶体生长速度变成小于 1 微米/分钟时的理论温度下的时刻,其中,玻璃的冷却速率在 t_1 和 t_2 之间为小于 $48^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于,玻璃的冷却速率在 t_1 和 t_2 之间为小于 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

3. 权利要求 2 的方法,其特征在于,玻璃的冷却速率在 t_1 和 t_2 之间为小于 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

4. 权利要求 3 的方法,其特征在于,玻璃的冷却速率在 t_1 和 t_2 之间为小于 $28^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

5. 权利要求 1-4 之一的方法,其特征在于,玻璃被加热到至少 1380°C ,以便被注入到熔融金属上。

6. 权利要求 5 的方法,其特征在于,玻璃被加热到至少 1400°C ,以便被注入到熔融金属上。

7. 权利要求 1-4 之一的方法,其特征在于,在浮室中保持包含以标准体积计含 $1 \sim 12\%$ 氢气的 N_2/H_2 混合物的气氛。

8. 权利要求 1-4 之一的方法,其特征在于,金属熔池在玻璃浇铸点处表面上高于 1150°C 。

9. 权利要求 8 的方法,其特征在于,金属熔池在玻璃浇铸点处表面上高于 1250°C 。

10. 权利要求 1-4 之一的方法,其特征在于,在玻璃与金属分离的下游的点,玻璃的温度是 $730 \sim 850^{\circ}\text{C}$ 。

11. 权利要求 1-4 之一的方法,其特征在于,玻璃浇铸的温度能够使其以泊表示的粘度的以 10 为底的对数为 $3.4 \sim 3.9$ 。

12. 权利要求 1-4 之一的方法,其特征在于,在玻璃与金属分离的点,玻璃的温度能够使其以泊表示的粘度的以 10 为底的对数为 $11 \sim 12$ 。

13. 权利要求 1-4 之一的方法,其特征在于,玻璃的 SnO_2 含量为 $0.1 \sim 0.5$ 重量%。

14. 一种含 SnO_2 的玻璃陶瓷前体的玻璃板, SnO_2 的浓度在离主面表面 150nm 的厚度内局部达到至少 5 重量%的浓度,其中所述玻璃陶瓷是根据权利要求 1 的方法所制得的。

15. 权利要求 14 的板,其特征在于, SnO_2 的浓度在离主面表面 150nm 的厚度内局部达到至少 8 重量%的浓度。

16. 一种含 SnO_2 的玻璃陶瓷板, SnO_2 的浓度在离主面表面 150nm 的厚度内局部达到至少 5 重量%的浓度,其中所述玻璃陶瓷是根据权利要求 1 的方法所制得的。

17. 权利要求 16 的板,其特征在于, SnO_2 的浓度在离主面表面 150nm 的厚度内局部达到至少 8 重量%的浓度。

18. 一种含多价着色剂的玻璃陶瓷前体玻璃板,均匀地在所述板的至少一个主面上,该着色剂在表面上比核心具有更还原的状态,所述主面的面积为至少 100cm^2 ,其中所述玻璃陶瓷是根据权利要求 1 的方法所制得的。

19. 权利要求 18 的板,其特征在于,该更还原的状态从表面向下延伸至 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 的深度。

20. 一种含多价着色剂的玻璃陶瓷板,均匀地在所述板的至少一个主面上,该着色剂在表面上比核心具有更还原的状态,所述主面的面积为至少 100cm^2 ,其中所述玻璃陶瓷是根据权利要求 1 的方法所制得的。

用于玻璃陶瓷的浮法工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及通过浮法工艺制造平板玻璃,所述玻璃为玻璃陶瓷前体。

背景技术

[0002] 玻璃陶瓷是富含二氧化硅的材料,其包含至少一种晶相,并且由前体玻璃(或母玻璃)在陶瓷化热处理后得到。玻璃陶瓷具有非常低的线热膨胀系数,通常小于 $15 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。玻璃陶瓷可以包含至少 50 重量%的二氧化硅。一类重要的玻璃陶瓷包含 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Li_2O ,对于这种玻璃陶瓷,陶瓷化处理可导致产生 β 锂霞石或 β 锂辉石或 β 石英晶体。

[0003] 这些玻璃陶瓷是半透明或不透明的,尤其可用作炉灶面或耐火板,更宽泛地说适合于要求玻璃具有非常低膨胀系数的应用。然而,玻璃陶瓷在热的时候有高度去玻璃化倾向的弊病,这通常导致要对成型装置进行许多维护操作。这是因为玻璃陶瓷板或片通常通过在金属辊之间压延制备,任何去玻璃化沉积物都会损坏所述辊的表面。因此必须对其进行定期打磨(甚至每隔 2~3 天),或甚至必须更换。因此,玻璃陶瓷成型装置通常设计成能使维护操作容易进行,这意味能很容易接近滚动的辊,甚至是在生产期间。所以,对本领域技术人员来说,在操作期间在核心难以接近的巨大装置中形成玻璃陶瓷是难以想象的,而浮法玻璃的装置就是这种情况。这是因为这类装置有几十米、甚至几百米长,几米宽,其开动和停止的过渡时间会相当可观。因此这类装置必须连续操作,停车维护是灾难性的和不可接受的。此外,通过辊之间压延形成玻璃陶瓷的常规装置不能够产生非常宽的片材。宽度限定在小于 700mm。但是,目前需要有更宽的板材。此外,该压延法不能够产生厚度小于 3mm 的非常薄的片材。

[0004] 实际上已发现,在约 1050°C 时浇铸玻璃的浮法玻璃方法通常对于钠钙硅类型的普通玻璃能够实现,对于玻璃陶瓷却不行。这是因为去玻璃化从未不能发生,尤其是在玻璃被注入到金属漂浮熔池中的区域。已知的是,在生产平板玻璃片的浮法玻璃带的制造中,熔融玻璃被注入到金属熔池(molten metal bath)上,金属通常为锡或主要由锡构成的合金,并在熔池上形成连续的带,该带逐渐冷却并且用分离辊提取,分离辊则将其输送到称为退火窑的退火炉中。在玻璃带通过金属熔池的同时,覆盖玻璃带的区域塞满了加热系统和冷却系统,这些系统设计成可调节温度,以及更精确地调节玻璃的粘度,这样就能够将其拉制成所要求的厚度,然后使其能够凝固。

[0005] 为了克服玻璃陶瓷用前体玻璃在浮法工艺中不合适的去玻璃化的问题,WO 2005/073138 建议除去浮法玻璃中的死点,尤其是通过向其中倾倒熔融的金属,而这需要为熔融金属安装特种管。

[0006] US 3684475 教导了压延玻璃带在金属熔池上经过的通道。所以此法不用倾倒熔融玻璃。在这些很高的温度下所述压延不能获得宽和/或厚的玻璃片。

[0007] US 2002/0023463 教导了一种可以通过浮法制备,而不会产生表面结晶的特别的玻璃陶瓷组合物。该文献尤其教导表面上 ZnO 的消耗会产生去玻璃化。将玻璃保持长时间

的漂浮 (30 ~ 40 分钟), 这样, 玻璃的冷却速率为小于 18°C / 分钟。

[0008] 至于其它的文献, 可以提及的有 US 3539320、US 4115091、US3718450 和法国专利申请 05/54052。

发明内容

[0009] 现已发现, 可以应用常规的浮法玻璃装置来漂浮玻璃陶瓷的前体玻璃, 即使其组成是常规的。根据本发明, 两个条件必须满足:

[0010] a) 玻璃在高于其去玻璃化起始温度的温度下被注入; 以及

[0011] b) 玻璃的冷却速率在时刻 t1 和 t2 之间为至少 18°C / min, 一方面, 时刻 t1 是玻璃处于去玻璃化速度为最高时的理论温度下的时刻, 另一方面, 时刻 t2 (t2 是在时刻 t1 之后, 也就是说, t2 后于 t1) 是玻璃处于去玻璃化的晶体生长速度变成小于 1 微米 / 分钟时的理论温度下的时刻。

[0012] 以上条件 a) 和 b) 涉及去玻璃化参数 (温度和晶体生长速度), 虽然由于根据本发明的方法, 事实上并没有发生去玻璃化。因此才可以谈及理论温度。事实上, 建议事先确定这些参数, 即在实施根据本发明的方法以前, 通过对具有要求组成的试样进行去玻璃化试验来确定这些参数。目前, 这些参数可以根据玻璃的组成而变化。为了确定这些参数, 将玻璃试样放置在坩埚中, 坩埚加热至足够高的温度, 以便不会发生去玻璃化 (一般 1500°C 或甚至 1400°C 已足够), 让试样冷却至能观察到保持时间的温度 T, 然后让其快速冷却。通过变化 T 和 t, 就可以确定去玻璃化起始温度及去玻璃化速度。还可以使用 DSC 确定最高去玻璃化温度及速度。试样中的晶体大小用双筒显微镜目测确定。时刻 t2 发生在时刻 t1 之后。

[0013] 为了满足条件 a), 通常将玻璃加热到至少 1380°C 已足够, 优选至少 1400°C, 甚至至少 1450°C, 以便将其浇铸在浮室上游的熔融金属上。浇铸玻璃通常从熔炉中直接出来, 没有在炉和浮室之间凝固。

[0014] 时刻 t1 和时刻 t2 之间的玻璃冷却速率为至少 18°C / min。t1 和 t2 之间的所述速率通常小于 48°C / min, 并且可以小于 40°C / min, 或甚至小于 30°C / min, 或甚至小于 28°C / min。

[0015] 对于普通的钠钙硅玻璃的情况, 浮室中保持弱还原气氛, 例如含有 1 ~ 12% 氢气的 N₂/H₂ 混合物 (标准体积或 NI)。在浮室中的气氛通常以 3 ~ 250 倍 / 小时的速度补充。

[0016] 在用于普通钠钙硅玻璃的浮法中, 金属熔池约为 1000°C。在本发明的说明书中, 通常要求熔融金属在浇铸点处表面上高于 1150°C, 甚至高于 1200°C, 甚至高于 1250°C。在玻璃被浇铸点的熔融金属表面以下 3cm 处测得温度为 1250°C 时, 获得了良好的结果。这意味着所述温度高于表面自身的温度。当玻璃流向浮室下游末端时, 它也具有将金属与其一起带向下游末端的倾向。在最传统的浮法玻璃工艺 (现有技术) 中, 金属通过较深的流动回到上游末端, 这种移动通常被称为循环回路。然而, 在本发明的说明书中, 由于知道玻璃穿过室的过程中必须符合玻璃的最低冷却速率, 因此建议熔融金属也从上游末端向下游末端降低温度。因此, 下游末端和上游末端之间不是只有单一的熔融金属循环回路, 而是由于熔池中间区域中的熔融金属中的潜坝 (submerged dam), 可以优选地沿玻璃路径具有至少两个连续的循环回路。该坝可以特别地用涂敷有防护层的钼制成, 例如氧化铝防护层。因此, 可

以具有朝上游末端方向较热的循环回路和朝下游末端方向较冷的循环回路。还可以以同样的方式形成至少三个连续的熔融金属循环回路。上游末端朝向下游末端的温度变化通过放置在玻璃上方、覆盖整个装置长度的加热部件来控制。目的一般来说是玻璃在玻璃与金属分离的点（最下游的玻璃 / 熔融金属接触点）的温度为 $730 \sim 850^{\circ}\text{C}$ 。优选玻璃在上游进行浇铸，浇铸温度应能使其以泊表示的粘度的以 10 为底的对数为 $3.4 \sim 3.9$ 。优选地，在玻璃与金属分离的点（最下游的玻璃 / 熔融金属接触点），玻璃的温度能够使其以泊表示的粘度的以 10 为底的对数为 $11 \sim 12$ 。

[0017] 在通过压延制造平板玻璃陶瓷的传统方法中，前体玻璃通常含有氧化形式的砷作为澄清剂。根据本发明，不推荐在要转变的前体玻璃中存在砷，因为漂浮装置的气氛会被有毒气体充满。因此，推荐使用另一种澄清剂，如 SnO_2 。出乎意外地已观察到，富含 SnO_2 的前体玻璃根据本发明转变成平板玻璃时会导致玻璃陶瓷的硬度改善。因此，前体玻璃可以含有 $0 \sim 0.5$ 重量%的 SnO_2 。前体玻璃优选含有低于 100ppm 重量的 As_2O_3 。前体玻璃可以不含锑或可以含有低于 100ppm 重量的 Sb_2O_3 。

[0018] 前体玻璃可以不含锡。尤其是，它可以是这样的一种玻璃，其组成是法国专利申请 05/54052（其内容通过引用包含在此）所要求保护的，即具有以下组成的玻璃：

[0019]	SiO_2	52-75 重量%
[0020]	Al_2O_3	18-27 重量%
[0021]	Li_2O	2.5-5.5 重量%
[0022]	K_2O	0-3 重量%
[0023]	Na_2O	0-3 重量%
[0024]	ZnO	0-3.5 重量%
[0025]	MgO	0-3 重量%
[0026]	CaO	0-2.5 重量%
[0027]	BaO	0-3.5 重量%
[0028]	SrO	0-2 重量%
[0029]	TiO_2	1.2-5.5 重量%
[0030]	ZrO	20-3 重量%
[0031]	P_2O_5	0-8 重量%

[0032] 然而，前体玻璃可以含有氧化形式的锡，尤其是起澄清剂作用的。一般 SnO_2 含量为 $0.1 \sim 0.5$ 重量%。已经观察到，与金属接触的那一面富含锡。在试验期间，尤其观察到 SnO_2 浓度在 150nm 的深度范围内升高，从厚度不到 150nm 处的 0.2 重量%升高到表面上的 10 重量%。在根据本发明的浮法工艺之后，玻璃具有表面梯度的 SnO_2 ，其含量朝玻璃核心的方向降低。据估计，在 150nm 的表面厚度内， SnO_2 浓度在局部上超过至少 5 重量%的浓度，或甚至至少 8 重量%，但是通常最多 12 重量%。玻璃陶瓷上的表面强度的增加可能是由于所述富集而引起的，该强度通过压痕法测量，其将通过后面的实施例举例说明。

[0033] 对两种具有相同组成的玻璃陶瓷进行比较，一种根据本发明制备，而另一种通过传统压延法制造。这些玻璃陶瓷都具有以下的总体组成：

[0034]

成份	重量%
氧化铝 Al_2O_3	19
氧化砷 As_2O_3	0.01
氧化钡 BaO	0.8
石灰 CaO	0.1
以 Fe_2O_3 表示的总铁（包括 0.006 的还原铁 FeO ）	0.033
氧化钾 K_2O	0.2
氧化锂 Li_2O	3.5
氧化镁 MgO	1.2
氧化钠 Na_2O	0.2
计量的二氧化硅 SiO_2	68.65
氧化锡 SnO_2	0.19
氧化钛 TiO_2	2.6
氧化钒 V_2O_5	0.06
氧化锌 ZnO	1.6
氧化锆 ZrO_2	1.8

[0035] 已经发现,从微压痕结果来看(用威氏硬度计头施加各种荷载),在测定机械硬度时,浮法玻璃陶瓷(在浮法玻璃陶瓷化后,随后在 725℃下老化 1000h)锡面(与锡熔池接触的面)上的机械强度降低,其为具有相同化学组成的压延玻璃陶瓷的一半。

[0036] 所述玻璃可以含有 ZnO ,通常含量可高达 3.5 重量%。已经观察到在与气氛接触的一侧(不是与金属熔池接触的一侧),根据本发明的方法可减少 ZnO 的表面含量。举例来说,在其核心(例如在玻璃厚度的中间)平均含 2 重量% ZnO 的玻璃可发现其浓度逐渐地降低至其表面的 0%,而在深度大于 10 微米的地方 ZnO 的含量为 2 重量%。这样,该表面消耗未反映在较低的去玻璃化作用中,这与 US 2002/0023463 所教导的相反。

[0037] 前体玻璃(以及由此得到的玻璃陶瓷)可以不包含着色剂。这是因为对于透明玻璃陶瓷有需求,尤其是用于烟囱嵌件和耐火门的透明玻璃陶瓷。然而,对于许多其它应用,玻璃陶瓷必须在可见光范围内不透明,但对于红外线又尽可能透明。例如对于炉灶面,玻璃陶瓷隐蔽了放置在其下面的加热部件,但是能够让热辐射尽可能多地通过,以用于烹饪(尽管如此,当加热电阻元件烧红时仍能通过玻璃陶瓷板变得可见)。

[0038] 当目的是获得着色的玻璃陶瓷和 / 或具有更低的红外透射性的玻璃陶瓷时,可以向玻璃组合物中加入至少一种以下着色剂:

[0039] Fe_2O_3 至多 1%, 并且更通常为 0.2 ~ 0.9 重量%;

[0040] NiO 至多 1%, 并且更通常为 0.2 ~ 0.9 重量%;

[0041] Cr_2O_3 至多 1%, 并且更通常为 0.2 ~ 0.9 重量%;

[0042] CuO 至多 1%, 并且更通常为 0.2 ~ 0.9 重量%;

[0043] CoO 至多 1%, 并且更通常为 0.2 ~ 0.9 重量%;

[0044] Mn_3O_4 至多 1%, 并且更通常为 0.2 ~ 0.9 重量%;

[0045] V_2O_5 至多 1%, 并且更通常为 0.2 ~ 0.9 重量%;

[0046] 并且, 着色剂的总量一般不超过 2%。

[0047] V_2O_5 是优选的着色剂, 因为它可以产生最终玻璃陶瓷所要求的特殊性能, 特别是作为炉灶面的应用。除了从审美角度值得欣赏的反射时的黑色外表和透射时的淡红褐色色调, V_2O_5 能使玻璃陶瓷具有在可见光的低透射性和在红外 (IR) 的高透射性。可见光中的低透射性意味使用者不会因下面的加热部件眩目, 而高的红外透射性使加热部件在工作时可以进行目视检测, 比较容易控制烹饪条件。

[0048] 含有着色剂的玻璃陶瓷具有其颜色随时间经历缓慢变化的弊病, 这通常是由于着色剂氧化程度的改变。该不受欢迎的老化反映在使用期间加热最多的几处地方的色泽改变。因此, 在炉灶面的情况下, 通过电阻元件始终在同一地方反复加热, 会导致形成呈电阻元件形状的可见印记。在 V_2O_5 着色剂的情况下, 正是其向 V_3O_5 的缓慢转变引起形成了更明显的印记。通过涉及比设想使用所能涉及的温度更高温度的加速热处理, 可以对抗老化性能进行测试。标准试验包括在 725°C 时加热 1000 小时, 其后测量玻璃陶瓷透射 IR 的能力。

[0049] 出乎意料地已经发现, 对于相同的组成, 根据本发明方法制备的平板玻璃陶瓷板比通过压延的传统成型方法制备的玻璃陶瓷老化得慢得多。尽管该说明不能限制本申请的保护范围, 但看来在浮法工艺期间使用的弱还原气氛可能是该性质的起因。事实上, 已经发现所述板的两个面具有比其核心更暗的层, 而与浮室气氛接触的层则明显更厚。本发明还涉及含多价着色剂的玻璃陶瓷前体玻璃的板, 均匀地在所述板的至少一个主面上, 该着色剂在表面上比核心具有更还原的状态, 而所述主面的面积为至少 100cm², 其可以大于 200cm², 甚至可以大于 400cm²。尤其是, 该更还原的状态从表面往下延伸至 100 ~ 300 μm 的深度。本发明还涉及含多价着色剂的玻璃陶瓷板, 均匀地在所述板的至少一个主面上, 该着色剂在表面上比核心具有更还原的状态, 而所述主面的面积为至少 100cm², 其可以大于 200cm², 甚至可以大于 400cm²。

具体实施方式

[0050] 举例来说, 在使用含 0.7% V_2O_5 的玻璃陶瓷的试验中, 已经观察到在气氛面 (atmosphere face) 有 120 μm 厚的更暗的层, 在锡面有 10 μm 厚的层。看起来该层的形成均匀地在整个表面上延缓了随后的老化。下表的实施例说明该效果。此表比较了 725°C 下老化试验 1000h 的前与后在相同组成 (该组成在以下给出) 的板上测得的 IR 透射率 (% , 根据针对 3mm 厚度的 EN410 标准):

[0051]

	老化前	老化后	%降低
压延玻璃陶瓷	73	66	9.6%
浮法玻璃陶瓷（根据本发明）	72.3	71.5	1.1%

[0052] 在根据本发明的实施例中,时刻 t_1 和 t_2 之间的冷却速率为 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0053] 根据本发明进行的玻璃浮法工艺能制备一种玻璃,该玻璃虽然还不是玻璃陶瓷,但应该能够在本领域技术人员熟知的另外步骤中被转变。玻璃陶瓷的特别结构是在玻璃成型为片/板的操作后、甚至通常在浮法玻璃带已经被纵向和横向切割之后通过特殊的热处理(称为“陶瓷化”)产生。

[0054] 举例来说,对于基于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 的玻璃陶瓷,陶瓷化处理通常可以如下进行:

[0055] a) 以 $30 \sim 80^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度将温度升高至高达成核范围,通常接近于玻璃转变的范围;

[0056] b) 使温度在 15 ~ 25 分钟内穿越成核范围 ($670 \sim 800^{\circ}\text{C}$);

[0057] c) 以 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度将温度升高至高达陶瓷化的保持温度,通常为 $900 \sim 1100^{\circ}\text{C}$;

[0058] d) 维持陶瓷化保持温度 10 ~ 25 分钟的时间;并且

[0059] e) 将板快速冷却下来,至环境温度。

[0060] 在陶瓷化循环之后,所述玻璃板含有玻璃陶瓷结构的晶相特征。

[0061] 在所述带(陶瓷化或未陶瓷化)切割以后,得到的板具有两个主表面(和具有 4 个小表面的边缘),其面积大于 100cm^2 ,并且通常大于 1000cm^2 。