



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143126 B

(45)授权公告日 2019.07.09

(21)申请号 201480023928.X

(22)申请日 2014.02.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105143126 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据

61/770,499 2013.02.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/000228 2014.02.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/132122 EN 2014.09.04

(73)专利权人 欧罗克拉公司

地址 法国茹阿耳

(72)发明人 M·J·M·孔德 P·勒于得

C·吉奥少姆 K·普利瓦克瓦

(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 3/085(2006.01)

C03C 3/087(2006.01)

C03C 3/095(2006.01)

C03C 4/02(2006.01)

C03C 10/00(2006.01)

F24C 15/10(2006.01)

F24C 15/36(2006.01)

(56)对比文件

GB 1246694 ,1971.09.15,

GB 1246694 ,1971.09.15,

US 4526872 ,1985.07.02,

US 4526872 ,1985.07.02,

CN 1699230 A,2005.11.23,

DE 102010032112 A1,2012.01.26,

US 4461839 ,1984.07.24,

CN 102245526 A,2011.11.16,

CN 101269911 A,2008.09.24,

CN 101437769 A,2009.05.20,

US 4211820 ,1980.07.08,

EP 1170264 B1,2003.09.03,

审查员 张月

权利要求书2页 说明书7页 附图6页

## (54)发明名称

展现出棕色-灰色显色的非不透明、无砷β-  
锂辉石玻璃陶瓷

## (57)摘要

提供具有特定热机械、光学和显色特性的LAS型玻璃-陶瓷的方法、组合物和制品,以产生大致棕-灰色产品。玻璃-陶瓷材料可包含氧化铁、氧化钒、氧化铬、氧化钴、氧化镍和/或氧化铈作为着色剂。

氧化物 (重量%)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
SiO <sub>2</sub>	64.81	64.82	64.82	64.85	64.81	65.57	65.57	65.62	67.16	67.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	19.2	19.2
Li <sub>2</sub> O	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.5	3.5
MgO	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	1.3	1.3
ZnO	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.7	1.7
BaO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.8	1.8
TiO <sub>2</sub>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ZrO <sub>2</sub>	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
SnO <sub>2</sub>	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.1	0.1
K <sub>2</sub> O	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.2	0.2
Na <sub>2</sub> O	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.2	0.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.005	0.015
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.002	0.002	0.002	0.005	0.015
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.160	0.250	0.300	0.350	0.350	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.021	0.0173	0.022	0.022	0.02	0.02
NiO										
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										

1. 一种铝硅酸锂型玻璃-陶瓷,其包含,以重量%计:  
60-72%的 $\text{SiO}_2$ ,18-23%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,以及2.5-4.5%的 $\text{Li}_2\text{O}$ ,  
0.1-0.6%的 $\text{SnO}_2$ ,  
 $\beta$ -锂辉石作为主要晶相且展现出大致棕-灰色的颜色;以及  
0-0.3%的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、0.12-0.4%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、0.01-0.04%的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、0-0.05%的 $\text{CoO}$ 、0-0.3%的 $\text{NiO}$ 以及0-0.2%的 $\text{CeO}_2$ 。
2. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷,其特征在于,该玻璃-陶瓷的明度 $L^*$ 为20-40,其采用光源D65,10°观察测试反射测得。
3. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷,其特征在于,其具有以下至少一种性质:  
所述玻璃-陶瓷的绿-红色调 $a^*$ 是0至+4;  
所述玻璃-陶瓷的蓝-黄色调 $b^*$ 是-2至+4;以及  
所述色调采用光源D65,10°观察测试测得。
4. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷,其特征在于,其热膨胀系数是小于 $15 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。
5. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷,其特征在于,其整体可见光透射 $T_1$ 是0.3-6%;采用光源D65,2°观察测试在4mm厚的玻璃-陶瓷上测量所述整体可见光透射 $T_1$ 。
6. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷,其特征在于,在625nm处测得的透光率是高于1%;采用光源D65,2°观察测试在4mm厚的玻璃-陶瓷上测量所述透光率。
7. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷,其特征在于,在950nm处测得的透光率是35-75%;采用光源D65,2°观察测试在4mm厚的玻璃-陶瓷上测量所述透光率。
8. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷,其特征在于,在1600nm处测得的红外透光率是45-80%;采用光源D65,2°观察测试在4mm厚的玻璃-陶瓷上测量所述透光率。
9. 如权利要求7所述的玻璃-陶瓷,该玻璃陶瓷还包含:0-2.5%的 $\text{ZrO}_2$ 以及1.5-4%的 $\text{TiO}_2$ ,以重量%计。
10. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷,该玻璃陶瓷还包含:0-3%的 $\text{MgO}$ 、0-3%的 $\text{ZnO}$ 、0-5%的 $\text{BaO}$ 、0-2%的 $\text{CaO}$ 、0-1.5%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0-1.5%的 $\text{Na}_2\text{O}$ ,以重量%计。
11. 如权利要求10所述的玻璃-陶瓷,其特征在于, $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 的总量小于1.5%。
12. 一种玻璃前体组合物,当经受陶瓷化时,该玻璃前体组合物展现出铝硅酸锂特性且含有 $\beta$ -锂辉石作为主要晶相,所述玻璃前体组合物包含如下组分,以重量计:  
60-72%的 $\text{SiO}_2$ 、18-23%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及2.5-4.4%的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;  
0.1-0.6%的 $\text{SnO}_2$ ;以及  
0-0.3%的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、0.12-0.4%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、0.01-0.04%的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、0-0.05%的 $\text{CoO}$ 、0-0.3%的 $\text{NiO}$ 以及0-0.2%的 $\text{CeO}_2$ 。
13. 如权利要求12所述的玻璃前体组合物,该玻璃前体组合物还包含:0-2.5%的 $\text{ZrO}_2$ 以及1.5-4%的 $\text{TiO}_2$ ,以重量%计。
14. 如权利要求12所述的玻璃前体组合物,该玻璃前体组合物还包含:0-3%的 $\text{MgO}$ 、0-3%的 $\text{ZnO}$ 、0-5%的 $\text{BaO}$ 、0-2%的 $\text{CaO}$ 、0-1.5%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0-1.5%的 $\text{Na}_2\text{O}$ ,以重量%计。
15. 一种制备如权利要求1所述的玻璃-陶瓷的方法,该方法包括:  
熔化可玻璃化原材料的装料;  
澄清所述装料以获得熔融玻璃;

- 将所述熔融玻璃冷却至足以使其成形为所需形状的温度;以及
- 在为960-1060℃的温度使得所述成形的玻璃陶瓷化,以产生铝硅酸锂型玻璃-陶瓷材料,其含有 $\beta$ -锂辉石作为主要晶相,
- 所述玻璃-陶瓷展现出大致棕-灰色的颜色。
16. 如权利要求15所述的方法,其特征在于以下至少一种性质:
- 所述玻璃-陶瓷的绿-红色调 $a^*$ 是0至+4;
- 所述玻璃-陶瓷的蓝-黄色调 $b^*$ 是-2至+4;以及
- 所述色调采用光源D65,10°观察测试反射测得。
17. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述玻璃-陶瓷的明度 $L^*$ 为20-40,其采用光源D65,10°观察测试反射测得。
18. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述玻璃-陶瓷的整体可见光透射T1是0.3-6%;采用光源D65,2°观察测试在4mm厚的玻璃-陶瓷上测量所述整体可见光透射T1。
19. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述玻璃-陶瓷在625nm处测得的透光率是高于1%;采用光源D65,2°观察测试在4mm厚的玻璃-陶瓷上测量所述透光率。
20. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述玻璃-陶瓷在950nm处测得的透光率是35-75%;采用光源D65,2°观察测试在4mm厚的玻璃-陶瓷上测量所述透光率。
21. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述玻璃-陶瓷在1600nm处测得的红外透光率是45-80%;采用光源D65,2°观察测试在4mm厚的玻璃-陶瓷上测量所述透光率。
22. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述玻璃包含:0-2.5%的 $ZrO_2$ 以及1.5-4%的 $TiO_2$ ,以重量%计。
23. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述玻璃包含:0-3%的 $MgO$ 、0-3%的 $ZnO$ 、0-5%的 $BaO$ 、0-2%的 $CaO$ 、0-1.5%的 $K_2O$ 、0-1.5%的 $Na_2O$ ,以重量%计。

## 展现出棕色-灰色显色的非不透明、无砷 $\beta$ -锂辉石玻璃陶瓷

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据35U.S.C. §119, 要求2013年2月28日提交的美国专利申请系列第61/770,499号的优先权, 本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

### 背景技术

[0003] 本发明涉及铝硅酸锂 (LAS) 类型的玻璃-陶瓷, 其具有大致棕色-灰色颜色并且含有 $\beta$ -锂辉石的固溶体作为主要晶相。本发明还涉及由此类玻璃-陶瓷制造的制品, 用于此类玻璃-陶瓷的前体玻璃, 以及用于获得此类玻璃-陶瓷和相关制品的方法。

### 发明内容

[0004] 玻璃-陶瓷材料的一个合乎希望的性质是它们耐受重复且快速温度变化至非常高温(其可以高至600-800°C)的热-机械能力。虽然最初开发用于其他目的, 但是LAS型玻璃-陶瓷已经成为家用市场中某些产品(例如, 玻璃-陶瓷炉灶面)所选择的材料。LAS型玻璃陶瓷的热-机械性质与该材料在炉灶面应用中的使用完美吻合。

[0005] 许多此类炉灶面在玻璃-陶瓷顶表面的下方采用辐射元件或者其他加热元件。因此, 为了有效性, 玻璃-陶瓷材料应该展现出如下额外性质: 可见光谱和红外光谱的良好透射效率, 非常低的热膨胀系数 (CTE), 以及任选的反射中的特定显色性 (由参数 $L^*$ 、 $a^*$ 和 $b^*$ 所限定)。

[0006] 因此, 可用于家用市场(例如炉灶面)的可见玻璃-陶瓷材料的性质涉及美观考虑。虽然有些人通常忽略美观, 但是就市场情况而言, 此类考虑与性能特性一样重要。例如, 在家用市场中, 玻璃-陶瓷材料的颜色可能是产品是否商业可持续性的决定性因素。

[0007] 出于美观考虑, 特别是颜色考虑, 炉灶面领域的现有状态提供3个选择: 透明的黑色玻璃-陶瓷 (明度 $L^*$ 低于25)、白色玻璃-陶瓷 (明度 $L^*$ 高于60) 以及非有色透明玻璃-陶瓷 (在其背面具有不透明装饰性层, 以提供所需的颜色和/或使得炉灶面下方的内部组件, 如电子组件变得模糊)。但是, 应注意的是, 目前为止, 没有这样的商业产品, 其展现出大致棕色-灰色的颜色, 明度 $L^*$ 约为25-45, 在可见光和红外光谱具有良好的透射效率以及非常低的热膨胀系数 (CTE)。

[0008] 应注意的是, 虽然炉灶面是本文所揭示的一个或多个玻璃-陶瓷实施方式的一种用途, 但是预期应用可延伸至其他领域, 包括炊具、罐、锅盘等, 以及例如用于消费品电子产品的包装。

[0009] 因此, 本领域需要新的方法和设备来提供具有所需的美观和性能特性的玻璃-陶瓷。

### 附图说明

[0010] 出于示意性目的, 在附图中示出优选形式, 但是, 应理解, 本文所揭示和所述的实施方式不限于所示的精确配置和手段。

[0011] 图1是根据本文所述和/或所揭示的一个或多个实施方式,适合用作玻璃前体和/或玻璃-陶瓷材料的组合物的表格;

[0012] 图2是根据本文所述和/或所揭示的一个或多个实施方式,采用表1的前体玻璃组合物的玻璃陶瓷化工艺生产的玻璃-陶瓷材料的特性的表格;

[0013] 表3所示是根据本文所述和/或所揭示的一个或多个实施方式,生产的玻璃陶瓷材料的明度 $L^*$ 与用于形成其的具体最大陶瓷化温度之间的关系;

[0014] 图4所示是根据本文所述和/或所揭示的一个或多个实施方式,玻璃陶瓷材料中的蓝-黄色调和绿-红色调与氧化铁( $Fe_2O_3$ )和氧化铬( $Cr_2O_3$ )的量之间的关系;

[0015] 图5是出于比较本文的一个或多个实施方式的目的的组成表;以及

[0016] 图6是采用图5的组合物,在前体玻璃的陶瓷化工艺之后所生产的玻璃-陶瓷材料的特性表。

## 具体实施方式

[0017] 一般考虑

[0018] 虽然玻璃陶瓷的生产已经进行了许多年,但是用于生产具有特定明度( $L^*$ )、透射性和热膨胀系数(CTE)的大致棕色-灰色玻璃陶瓷的加工参数对于本领域而言至今为止仍然是难以捉摸的。为此,本文提供了对于所需工艺、组成和/或用于生产前述玻璃-陶瓷的其他参数的讨论。

[0019] 玻璃-陶瓷是通过前体玻璃的陶瓷化工艺(即,受控结晶而非自发结晶)生产的多晶材料。用于生产玻璃-陶瓷材料的大致过程涉及3个基本步骤:(i)通过合适的熔融(和澄清)工艺形成前体玻璃;(ii)将前体玻璃冷却并成形为所需的形式;以及(iii)陶瓷化(热处理),其中,前体玻璃部分结晶并形成玻璃-陶瓷。

[0020] 玻璃-陶瓷体系

[0021] 存在各种玻璃-陶瓷体系,例如, $Li_2O-xAl_2O_3-xnSiO_2$ -体系(LAS体系), $MgO-xAl_2O_3-xnSiO_2$ -体系(MAS体系),以及 $ZnO-xAl_2O_3-xnSiO_2$ -体系(ZAS体系),这仅仅是举例。

[0022] 结合本文所揭示的实施方式,所需的体系是 $Li_2O-xAl_2O_3-xnSiO_2$ -体系(LAS体系)。LAS体系主要涉及氧化锂、氧化铝和氧化硅以及其他组分(例如,玻璃相形成剂,如 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $P_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ 、 $CeO_2$ 和/或 $SnO_2$ )的混合物。

[0023] 在大多数情况下,向前体玻璃组合物中加入成核剂和澄清剂。成核剂帮助并控制结晶过程,澄清剂用于从玻璃熔体去除气泡。举例来说,本文的一个或多个实施方式可在前体玻璃工艺中采用 $ZrO_2$ 和/或 $TiO_2$ 作为成核剂。

[0024] 许多常规前体玻璃组合物可能在将可玻璃化的原材料装料熔化成前体玻璃的步骤过程中采用氧化砷( $As_2O_3$ )和/或氧化锑( $Sb_2O_3$ )作为澄清剂。出于保护环境,希望避免使用高度有毒化合物 $As_2O_3$ 和 $Sb_2O_3$ 。对于生产组成中不含砷和/或锑的玻璃-陶瓷,一些现有技术工作涉及合适的加工温度、时间、气氛等,以实现所需的透射、明度、CTE等。但是,本领域技术人员从本文所揭示的内容可以认识到,无法不受限制地替换澄清剂并预期所得到的玻璃-陶瓷的显色不会受到影响。事实上,对于加工参数和组成必须非常小心从而实现所需的棕色-灰色着色。

[0025] 举例来说,本文的一个或多个实施方式可在前体玻璃工艺中采用氧化锡(SnO<sub>2</sub>)作为澄清剂。氧化锡是功能比替代物(例如三氧化砷和三氧化锑)更为强大的还原剂,因此其对于玻璃-陶瓷的着色和光学透射性的影响不同于其他化合物的影响。事实上,虽然SnO<sub>2</sub>可能最初具有作为澄清剂的功能,但是该化合物的存在可能通过还原陶瓷化过程中存在着色剂(例如氧化钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)和氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)),来间接影响玻璃-陶瓷的显色和光透射。下面将更详细地讨论V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对于显色的影响。

[0026] 在结晶化之后,LAS型玻璃-陶瓷中的主晶相是高-石英固溶体,当玻璃-陶瓷经受更为剧烈的热处理时,高-石英固溶体转变成为热液石英-固溶体(有时称作β-锂辉石)。该转变是不可逆和改造的,这意味着晶体-晶格的结合被打破并且排列成新的结合。

[0027] 在LAS型玻璃-陶瓷中,可以通过调节初始玻璃组成、晶相的特性和量以及残留玻璃的量和组成,从而在宽范围内调节CTE。出于本文一个或多个实施方式的目的,低CTE或者甚至零CTE是合乎希望的,这可以通过控制陶瓷化热处理工艺来平衡LAS玻璃-陶瓷的主晶相和残留玻璃相的负CTE贡献和正CTE贡献来获得。但是,同样地,无法不受限制地调节陶瓷化温度来得到所需的CTE,而不考虑这可能会对所得到的玻璃-陶瓷的显色所造成的影响。事实上,已经发现陶瓷化温度对于所得到的玻璃-陶瓷的明度(L\*)和颜色具有显著影响。

[0028] 如上所述,发现了各种实施方式用于提供玻璃-陶瓷,其不含砷和/或锑,具有非常合乎希望的整体可见透射、光学透射、红外透射、热膨胀系数、明度和显色。

[0029] 实验

[0030] 根据本文的实施方式的建立,对许多材料样品进行多种实验。具体来说,在不同温度下对许多不同组成的玻璃样品进行陶瓷化,从而评估前述特性。

[0031] 玻璃组合物

[0032] 用于生产本文实施例的前体玻璃和/或玻璃-陶瓷材料的具体玻璃组合物如图1中的表格所列。组合物都属于LAS体系,具有如下的优选组成范围(重量%):60-72%的SiO<sub>2</sub>,18-23%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,2.5-4.5%的Li<sub>2</sub>O,0-2.5%的ZrO<sub>2</sub>,1.5-4%的TiO<sub>2</sub>,0-3%的MgO,0-3%的ZnO,0-5%的BaO,0-5%的SrO(0≤BaO+SrO≤5),0-2%的CaO,0-1.5%的K<sub>2</sub>O,0-1.5%的Na<sub>2</sub>O(任选地,0≤CaO+K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O≤1.5或1.25或1.0),0-5%的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,0-2%的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0-0.3%的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,0.1-0.4%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.01-0.04%的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0-0.05%的CoO,0-0.3%的NiO,0-0.2%的CeO<sub>2</sub>,和/或0-0.6%的SnO<sub>2</sub>。

[0033] ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>组分用于成核,SnO<sub>2</sub>用作澄清组分。

[0034] V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO和/或CeO<sub>2</sub>用于着色。对Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>进行具体选择以在陶瓷化之后建立棕-灰显色。

[0035] 注意的是,图1的组成含有SnO<sub>2</sub>作为澄清剂。SnO<sub>2</sub>存在的量可能是明显的,从而实现所需的澄清功能;但是,应该最小化或者甚至避免任意失透,并且SnO<sub>2</sub>对于整体光学透射的影响应该得到控制。事实上,SnO<sub>2</sub>能够还原陶瓷化过程中存在的氧化钒和氧化铁,但是由于SnO<sub>2</sub>的高原材料成本,其使用优选尽可能的少。可以使用高至约0.6重量%(例如,约0.1-0.4重量%)的SnO<sub>2</sub>含量。优选地,本文的实施方式含有以下一种:(i)约0.1-0.3重量%的SnO<sub>2</sub>; (ii)约0.2-0.3重量%的SnO<sub>2</sub>;以及(iii)约0.2-0.4重量%。

[0036] 因此,所揭示的玻璃-陶瓷不含任意显著量的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(即,它们仅可以含有痕量的一种和/或其他这些有毒化合物)。如果存在痕量的一种或者其他这些的话,则这可

定量化为As2O3+Sb2O3小于约1000ppm,优选小于500ppm。

#### [0037] 加工条件

[0038] 每个样品经受如下基础过程。首先,通过如下方式使得原材料熔化:在1550℃的炉中预加热,之后在1550℃加热30分钟,从1550℃加热至1650℃持续60分钟,在1650℃加热360分钟。接着,将玻璃辗轧至约为4-6mm的厚度,然后在650℃退火约1小时。

[0039] 最后根据如下循环使得样品在静态炉中陶瓷化:(i)从室温快速加热至约655℃,持续约20-40分钟;(ii)从约650℃成核至约820℃,持续约15-30分钟;(iii)从约820℃加热至最大陶瓷化温度,持续约10-20分钟(注意的是,最大陶瓷化温度可以从约950℃变化至约1060℃);(iv)在最大陶瓷化温度结晶,持续约5-15分钟;以及(v)快速冷却至室温,持续约20-40分钟。

[0040] 进一步举例来说,热循环可以是:(i)从室温快速加热至约655℃,持续约25分钟;(ii)从约650℃加热至约820℃,持续约24分钟;(iii)从约820℃加热至最大陶瓷化温度,持续约12-15分钟;(iv)在最大陶瓷化温度结晶,持续约8分钟;(v)快速冷却至约900℃,持续约5分钟;以及(vi)快速冷却至室温(约20-40分钟)。

#### [0041] 实验结果

[0042] 图2的表格显示各个玻璃-陶瓷样品的某些特性以及相关的最大陶瓷化温度。注意的是,最大陶瓷化温度在1025至1040℃之间变化。给定上文所述的玻璃组合物体系,以及采用高于950℃的热循环的陶瓷化处理,所有样品得到的材料都存在结晶结构,其主要由β-锂辉石玻璃-陶瓷构成。

#### [0043] 热膨胀系数

[0044] 如上文所注意到的,玻璃-陶瓷的一个所需性质是热膨胀系数(CTE)低于约 $15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (在约20-700℃之间测量)。如图2所示,所实现的CTE确实小于约 $15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。但是,该CTE高于β-石英玻璃陶瓷材料(其通常采用较低的陶瓷化温度获得)。通常,β-石英玻璃陶瓷材料展现出接近零的CTE。已经发现,为了在β-锂辉石玻璃-陶瓷中获得小于约 $15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 或者小于约 $11 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的CTE,优选限制Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O和/或CaO的含量,证据如比较实施例2和6所示。

#### [0045] 明度L\*

[0046] 作为补充和/或替代,玻璃-陶瓷另一个所需的特性是约为20-40的明度L\*。举例来说,可采用白背景,用D65光源,在10°观察条件,反射测量明度L\*。如图3所示,发现由图1的玻璃组合物形成的玻璃-陶瓷材料会展现出随着陶瓷化温度而变化的明度L\*。实际上,如图3所示,实施例1(标签“1”)显示,如果陶瓷化温度在约950℃至约1600℃之间变化,则明度L\*值会从约20变化至约45。图3的实施例2和3也展现了明度L\*与陶瓷化温度之间的关系。明度L\*值增加是陶瓷化温度的增加所导致的材料发出的光的扩散背散射的增加的结果。因此,采用小于约950℃的陶瓷化温度产生具有小于20的明度L\*的玻璃-陶瓷材料,使用大于1060℃的陶瓷化温度产生的玻璃-陶瓷过于不透明,具有大于45的明度。

#### [0047] 透光特性

[0048] 作为补充和/或替代,玻璃-陶瓷的其他特性与某些透光特性相关,其可以在例如4-5.5mm厚的样品上,采用例如已知的光源D65、2°观察测试,进行量化。此类透射特性包括整体可见光透射(T<sub>1</sub>),其可以在约380-780nm之间测量;在约625nm测量的光学透射;在约

950nm测量的光学透射;和/或红外光学透射,其可以在约1600nm测量。

[0049] 举例来说,整体可见光透射(T1)可以是以下一种:(i)约为0.3-6%;(ii)约为0.4-5%;(iii)约为0.5-5%;(iv)约为0.6-4%;(v)约为0.7-3%;以及(vi)约为0.8-2%。注意的是,例如,当希望允许观察者看到部分水平的透明时(例如,加热元件在辐射炉灶面下方发光,但是不被它们分散注意力或者被它们淹没),优选0.8至约2%的范围。事实上,在一些实施方式中,可能希望通过玻璃-陶瓷看到部分水平的光透射,但是没有过多的光透射,例如为玻璃-陶瓷后面的物体提供有限的视觉透明。

[0050] 已经发现V2O5、Fe2O3、CoO、Cr2O3、NiO和CeO2可用于调节玻璃-陶瓷材料的整体可见光透射(T1)特性。希望采用这些氧化物中的至少一种,以实现所需的整体可见光透射值。注意的是,考虑整体可见光透射(T1)时,Fe2O3含量和V2O5含量(虽然他们都主要用于着色)相互之间具有关系。事实上,发现随着V2O5的增加,组合物中Fe2O3的量应该增加,从而获得具有大于约0.5%的整体可见光透射的材料。

[0051] 已经发现,玻璃-陶瓷材料为了实现所需的整体可见光透射(T1),除了Fe2O3和Cr2O3之外,以下至少一种氧化物是高度优选的:V2O5、CoO、和CeO2。因此,从图1可以看出,每个样品包括至少一种前述氧化物。

[0052] 作为补充和/或替代,(约625nm处测得的)光学透射可以是以下一种:(i)高于约1%;(ii)高于约2%;以及高于约3.5%。例如,对于辐射炉灶面应用,大于约2%(优选大于约3.5%)的(约625nm处的)光学透射是合乎希望的。此外,该特性会允许透过应用中的陶瓷材料看到材料后面的红色LED。

[0053] 在一些实施方式中,例如当某些类型的电子控制器用于产品中(例如,IR触摸控制器)的时候,可能希望控制(约950nm处测得的)光学透射。例如,(约950nm处测得的)光学透射可以是以下一种:(i)约35-75%;(ii)约50-70%;以及(iii)约45-55%。除了为炉灶面应用提供大致良好的性能之外,约为50-70%的优选范围会允许在产品(例如,炉灶面电器)上使用红外(IR)触摸控制器。

[0054] 作为补充和/或替代,(约1600nm处测得的)红外光学透射可以是以下一种:(i)约45-80%;(ii)约50-75%;以及(iii)约45-60%。约50-75%的优选范围为炉灶面应用提供良好的加热性能。在炉灶面应用中,发现小于约50%的红外光学透射开始显示出对其上放置的物品进行加热的能力下降的迹象,大于约75%的红外光学透射会开始显示出对于放置在靠近所需加热区但是在其外面的材料发生过度加热的迹象。

[0055] 颜色特性

[0056] 如上文所述,本文的实施方式的一个重要方面是它们的颜色特性。事实上,出于商业目的,希望实现具有前述功能特性以及某些颜色(具体地,灰色类型,例如棕色-灰色)的玻璃-陶瓷。

[0057] 为此,现参见图4,其是笛卡尔坐标系,显示本文的实施方式的玻璃组合物内的某些着色剂的影响。y轴(纵轴)表示色调(b\*),颜色的蓝-黄组分;而x轴(横轴)表示色调(a\*),颜色的绿-红组分。可以采用例如已知的光源D65,10°观察测试,对图上的颜色值进行量化,该测试可用于测量本文的4mm厚和5.2mm厚的样品的颜色。通常与L\*值同时测量a\*和b\*坐标。

[0058] 所得到的玻璃-陶瓷的颜色的变化的主要贡献是氧化钒(V2O5)、氧化铬(Cr2O3)和



氧化铁 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。该着色剂组合允许大量的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而不引起明显的成本,因为铁和铬是低成本易得的。

[0059] 在存在SnO<sub>2</sub>的情况下,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在陶瓷化过程中使得玻璃明显变暗,因为V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>对主要低于700nm波长的光吸收负责。此外,甚至在存在V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SnO<sub>2</sub>的情况下,可以保留650nm、950nm和红外光学透射频率(例如,1600nm)处足够高的光透射。根据本文的实施方式,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的量可以是以下一种:(i) 约为0-0.3%;(ii) 约为0.005-0.2%;以及(iii) 约为0.05-0.1%。

[0060] 发现氧化铬 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 适用于提供可见光范围(例如,约400-600nm)内波长的变暗功能,同时保留约600-800nm波长的高透射。根据本文的实施方式,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量可以是以下一种:(i) 约为0.01-0.04%;(ii) 约为0.01-0.02%;以及(iii) 约为0.016-0.018%。由于在组成中存在Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,玻璃-陶瓷显示出蓝色范围内的低透射。

[0061] 氧化铁 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 导致主要在红外波长的吸收,但是,氧化铁也涉及可见光波长并且影响玻璃-陶瓷的显色。根据本文的实施方式,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量可以是以下一种:(i) 约为0.1-0.4%;(ii) 约为0.12-0.4%;(iii) 约为0.15-0.35%;以及(iv) 约为0.16-0.25%。要注意的是,可以通过改变氧化钒的含量,来调节所列出的组合物中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的作用。例如,当Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量大于约0.15%时,可见光范围的透射略微增加(可能是由于SnO<sub>2</sub>优先还原Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,作为结果,被还原的钒的量下降)。玻璃-陶瓷的这种发光可能会被较大的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量补偿(但是,仍留在上文所指出的范围内)。

[0062] 仍参见图4,随着Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加,色调(b\*)从负水平(蓝色)移动到正水平(黄色)。比较例7(标签“7”)显示用于说明。随着Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加,色调(a\*)从低的正水平(绿色)移动到较高的正水平(红色),色调(b\*)从负水平(蓝色)移动到正水平(黄色)。在图中显示多个样品。第一个样品(标签“1”且对应于图1的实施例1)是上文所述范围内的基础组合物,包含0.0173%的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和0.16%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。该组合物明显位于所示着色量表的蓝色侧。第二个样品(标签“2”且对应于图1的实施例2)也是所需范围内的基础组合物,包含0.0173%的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和0.25%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。组合物同时展现出所示着色量表的黄色和红色方向的移动(即,朝向棕色)。第三个样品(标签“5”且对应于图1的实施例5)也是所需范围内的基础组合物,包含0.021%的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和0.25%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。组合物同时展现出所示着色量表的黄色和红色方向的进一步移动。第四个样品(标签“3”且对应于图1的实施例3)也是所需范围内的基础组合物,包含0.0173%的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和0.3%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。组合物展现出甚至更接近红-棕色的显色。

[0063] 考虑上述内容以及上文所讨论的一个或多个其他特性,根据一个或多个所需的实施方式,色调(a\*)可以是以下一种:(i) -1至+4;(ii) 约0至+4;(iii) +0至+3;以及(iv) +0至+2。作为补充和/或替代,色调(b\*)可以是以下一种:(i) 约-2至+4;(ii) -1至+3;以及(iii) 0至+2。

[0064] 参见图5,制备相比于图1的样品具有不同组成的多个样品。图6是采用图5的组合物,在玻璃的陶瓷化工艺之后所生产的玻璃-陶瓷材料的特性表。发现比较例1、2、3和4的组成是不合乎希望的,因为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水平太低,产生不可接受整体光学透射值(T<sub>1</sub>)。发现比较例5的组成是不合乎希望的,因为其不含任意Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,因此不产生令人满意的着色。比较例7存在类似的问题,因为其也不含有任意Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。参见图4,显示比较例7(参见标签数字7')的数据点,其展现出明显偏向于蓝色的色调(b\*)。当加入少量Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时(参见图1的实施例5或实施例

2), 颜色朝向色调 ( $b^*$ ) 的正值偏移, 如图4的标签数字2或标签数字5所示。比较例6是不合乎希望的, 因为其不包括至少一种氧化物 ( $V_2O_5$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ 和 $CeO_2$ ), 因此不展现出令人满意的整体光学透射 ( $T_1$ )。

[0065] 在所揭示的实施方式的范围内, 预期玻璃-陶瓷的组成除了含有 $Fe_2O_3$ 和 $Cr_2O_3$ 之外, 还含有至少一种其他着色剂。但是, 重要的是要记住, 存在的一种或多种其他着色剂可能对上文所述的目标光学透射特性造成影响。因此, 应该注意可能的相互作用, 即使是较低水平的此类其他着色剂。例如, 仅可容忍非常少量的 $CoO$ , 因为 $CoO$ 严重地吸收红外波长的光, 并且以不可忽略地方式吸收约为625nm波长处的光。

[0066] 变化形式和实施方式

[0067] 虽然上述讨论主要涉及关于获得用于炉灶面的玻璃-陶瓷, 本领域技术人员应理解的是, 本文的实施方式可用于许多其他产品。

[0068] 虽然上述讨论主要涉及玻璃组成和玻璃-陶瓷性质, 本领域技术人员应理解的是, 提供了详细讨论来实现任意数量的方法和工艺来制造此类玻璃和玻璃-陶瓷材料和所得到的产物。基本上, 基本工艺步骤包括在依次确保熔融、澄清和之后的陶瓷化的条件下, 对原材料的可玻璃化装料进行热处理。装料是用于生产上文所述的玻璃-陶瓷材料的玻璃的前体, 优选具有上文的具体基础组成。

[0069] 尽管本文已结合具体实施方式对本发明进行了描述, 但是应当理解, 这些实施方式仅是用于说明本文的实施方式的原理和应用。因此, 应当理解, 在不背离本发明的精神和范围的前提下, 可以对列举的实施方式进行各种修改, 并且可以设计其他实现形式。

氧化物 (重量%)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
SiO <sub>2</sub>	64,81	64,62	64,62	64,65	64,61	65,57	65,57	65,62	67,16	67,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8	19,2	19,2
Li <sub>2</sub> O	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,5	3,5
MgO	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	1,3	1,3
ZnO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,7	1,7
BaO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,8	1,8
TiO <sub>2</sub>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ZrO <sub>2</sub>	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
SnO <sub>2</sub>	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
K <sub>2</sub> O	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,1	0,1
Na <sub>2</sub> O	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,2	0,2
CaO	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,062	0,167	0,110	0,130	0,167	0,062	0,062	0,062	0,025	0,015
CoO	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,250	0,200
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,160	0,250	0,300	0,250	0,250	0,250	0,250	0,200	0,250	0,200
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0173	0,0173	0,0173	0,0173	0,021	0,0173	0,022	0,022	0,02	0,02
NiO										
CeO <sub>2</sub>										

图1

性质	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
陶瓷化温度 (°C)	1040°C	1035°C	1025°C	1035°C	1035°C	1030°C	1040°C	1030°C	1025°C	1030°C
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)		13				9,4				
反射的颜色, 厚度5.2 mm	L*	33,64	33,38	31,31	33,3	29,83	32	28,93	33,3	35,15
	a*	0,24	0,82	0,37	0,93	0,82	1,05	0,37	0,25	0,15
	b*	-0,22	1,17	2,3	-0,06	-0,42	0,43	-0,87	0,24	1,49
反射的颜色, 厚度4 mm	L*	35,1	32,64	34,4	31,46	30,36				
	a*	0,05	1,03	2,08	0,8	3,4				
	b*	-1,63	0,18	1,46	-0,96	0,62				
透射率 (%)	Tl	0,49	0,98	3,84	1,06	4,87				
	625nm	2,09	4,18	12,67	6,66	12,86				
	950nm	53,65	50,3	54,77	53,88	55,36				
	1600nm	61,49	52,64	49,61	54,19	52,19				

图2

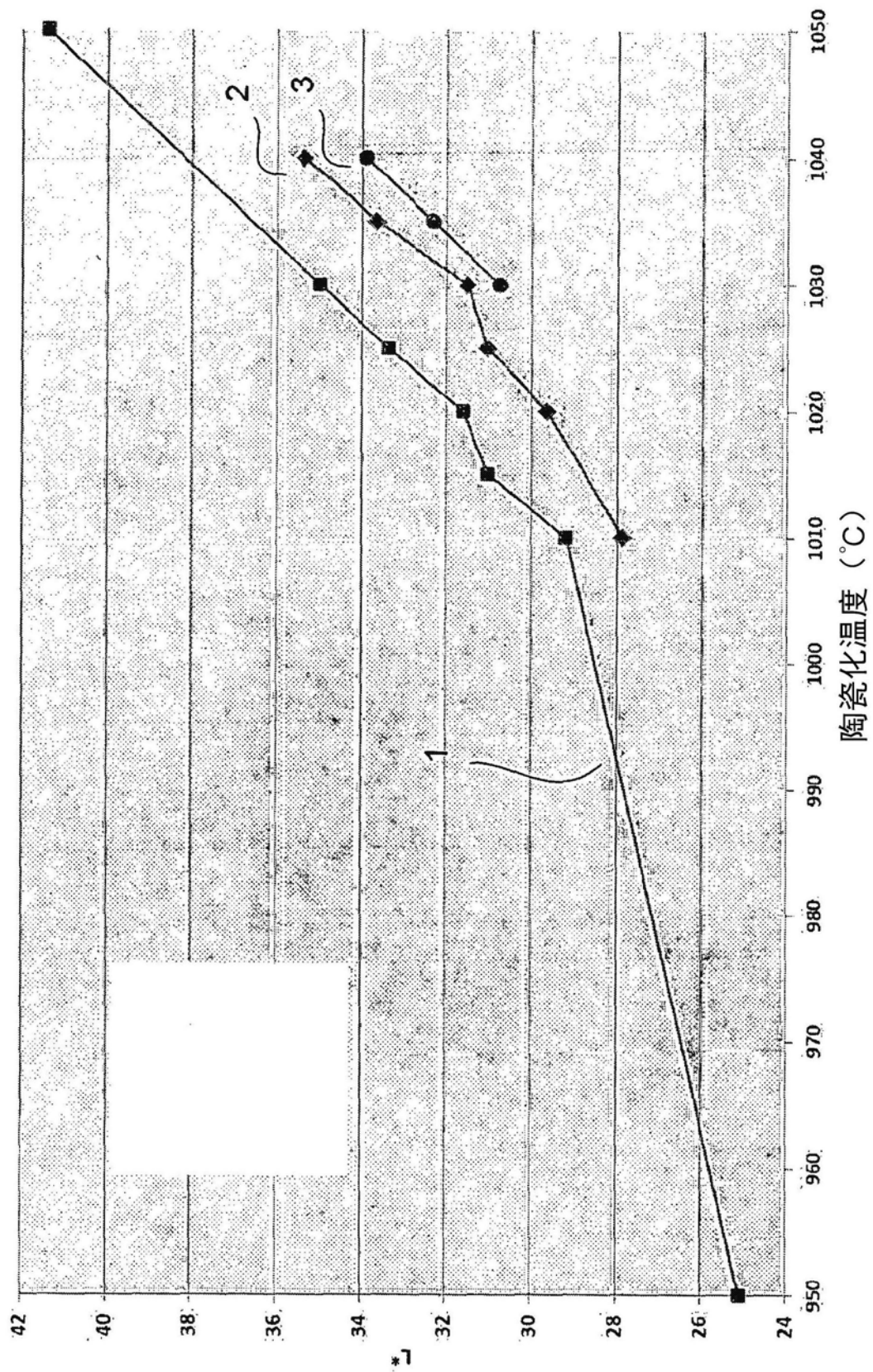


图3

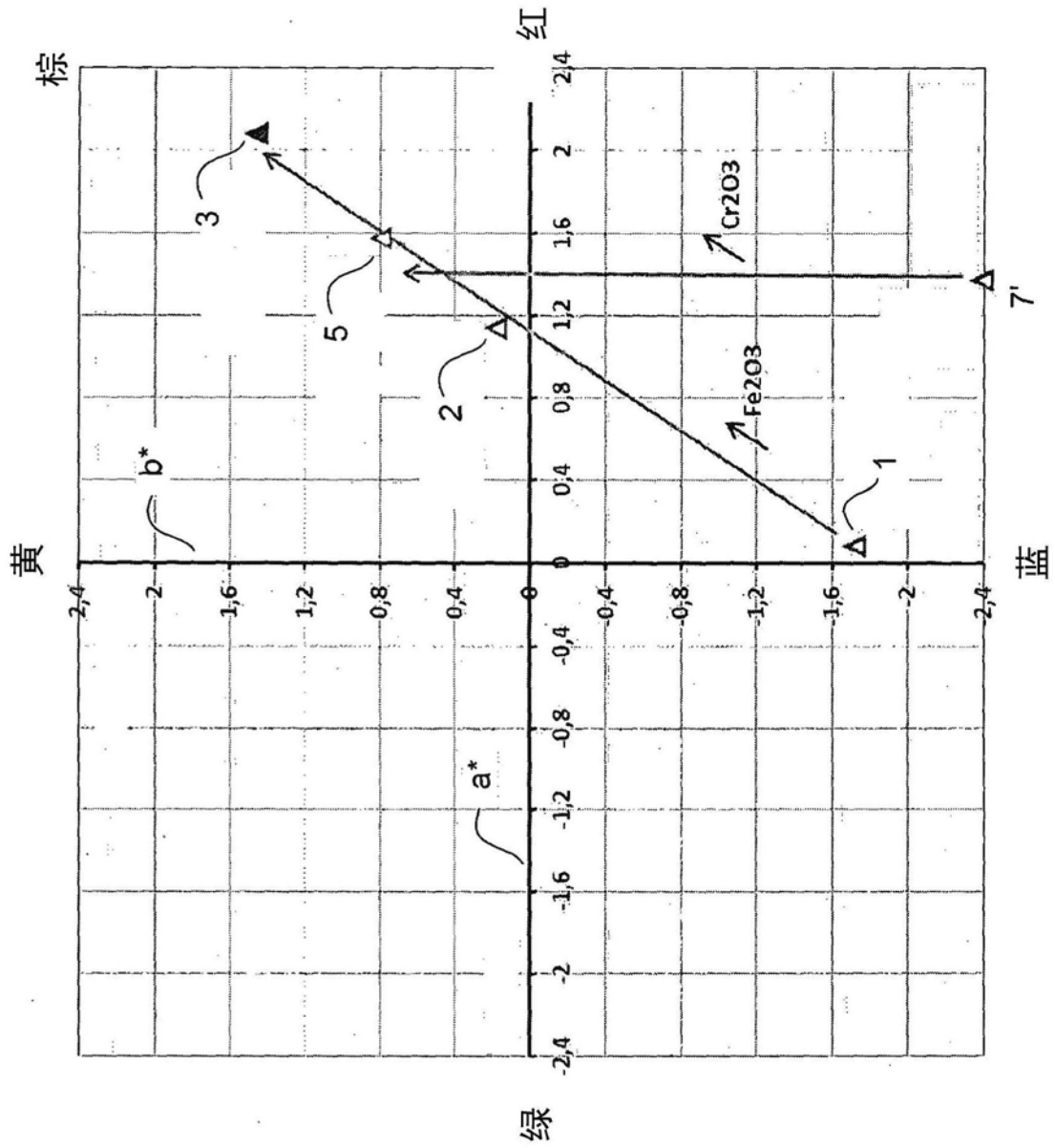


图4

氧化物 (重量%)	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
SiO <sub>2</sub>	64,9	64,6	64,7	67,4	67,2	67,2	64,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,8	20,8	20,8	19,2	19,2	19,2	20,8
Li <sub>2</sub> O	3,8	3,8	3,8	3,5	3,5	3,5	3,8
MgO	0,35	0,35	0,35	1,3	1,3	1,3	0,35
ZnO	1,5	1,5	1,5	1,7	1,7	1,7	1,5
BaO	2,5	2,5	2,5	1,8	1,8	1,8	2,5
TiO <sub>2</sub>	3	3	3	3	3	3	3
ZrO <sub>2</sub>	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
SnO <sub>2</sub>	0,3	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
K <sub>2</sub> O	0,25	0,25	0,25	0,1	0,1	0,1	0,25
Na <sub>2</sub> O	0,6	0,6	0,6	0,2	0,2	0,2	0,6
CaO	0,4	0,4	0,4				0,4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,057	0,167	0,167	0,027	0,027		0,167
CoO	0,0013	0,0013	0,0013				0,0013
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,094	0,037	0,037	0,037	0,250	0,250	0,250
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,0173	0,0173			0,02	
NiO		0,25					
CeO <sub>2</sub>			0,15				

图5

性质	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
陶瓷化温度 (°C)	1035°C	1035°C	1035°C	1050°C	1050°C	1030°C	1035°C
CTE ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )						9	
反射的颜色, 厚度5.2 mm							
L*	34,74	27,63	27,71	27,35	34,42	37,04	34,04
a*	-0,51	0,49	0,43	2,19	1,02	1,63	1,07
b*	-0,92	-3,16	-1,72	-11,31	-9,08	5,18	-2,05
反射的颜色, 厚度4 mm							
L*	35,96	27,53	28,46				35,09
a*	-0,5	0,61	0,33				1,37
b*	-1,54	-2,89	-1,78				-2,39
TI	0,36	0,01	0,05				1,22
透射率 (%)							
625nm	1,54	0,02	0,24				5
950nm	58,39	20,54	45,1				52,24
1600nm	68,96	22,85	73				52,41

图6