



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119095808 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 06

(21) 申请号 202380036815.2

(22) 申请日 2023.06.07

(30) 优先权数据

2022-094804 2022.06.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/021123 2023.06.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/243505 JA 2023.12.21

(71) 申请人 日本电气硝子株式会社

地址 日本

(72) 发明人 冈田悠佑 横田裕基

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 吕秀平

(51) Int. Cl.

C03C 10/12 (2006.01)

C03C 10/02 (2006.01)

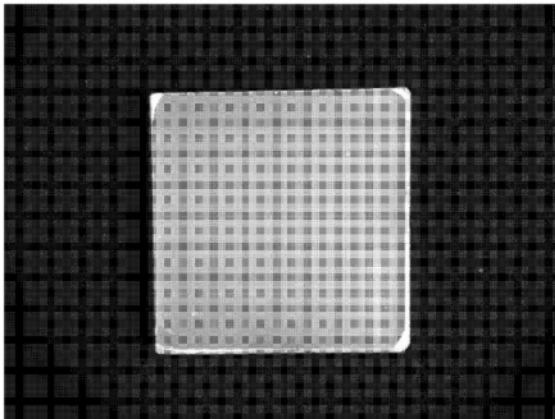
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

结晶玻璃及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种具有所期望的半透明性且能够根据需要容易实现透明化的结晶玻璃。该结晶玻璃以壁厚4mm换算时,波长380~780nm时的平均雾度大于0且为30%以下,并且,主结晶的平均粒径为1~100nm。



1. 一种结晶玻璃,其特征在于:

以壁厚4mm换算时,波长380~780nm时的平均雾度大于0且为30%以下,并且,主结晶的平均粒径为1~100nm。

2. 如权利要求1所述的结晶玻璃,其特征在于:

以质量%计含有下述的成分,

SiO₂ 45~75%、

Al₂O₃ 15~35%、

Li₂O 0~4%、

Na₂O 0~6%、

K₂O 0~10%、

TiO₂ 0~1.4%、

SnO₂ 0~3%、

P₂O₅ 0~2%、

ZrO₂ 0.5%以上、

$P_2O_5/(ZrO_2+TiO_2) \leq 0.4$ 。

3. 如权利要求1或2所述的结晶玻璃,其特征在于:

β -OH的值以及以质量%计的ZrO₂和TiO₂的合计量满足 $\beta\text{-OH}/(ZrO_2+TiO_2) \leq 0.14$,其中, β -OH的单位是mm⁻¹。

4. 如权利要求1或2所述的结晶玻璃,其特征在于:

Pt+Rh小于7ppm。

5. 如权利要求1或2所述的结晶玻璃,其特征在于:

MoO₃大于0%。

6. 如权利要求1或2所述的结晶玻璃,其特征在于:

实质上不含As成分和Pb成分。

7. 如权利要求1或2所述的结晶玻璃,其特征在于:

结晶度为1~99%。

8. 如权利要求1或2所述的结晶玻璃,其特征在于:

所述结晶玻璃析出有选自 β -石英固溶体、 β -锂辉石固溶体和氧化锆中的至少一种。

9. 一种制造结晶玻璃的方法,所述结晶玻璃为权利要求1或2所述的结晶玻璃,所述方法的特征在于,包括:

准备前体玻璃的工序;和

在所述前体玻璃的玻璃化转变温度+200℃以下的温度下对该前体玻璃进行热处理从而进行结晶化的工序。

结晶玻璃及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有半透明外观的结晶玻璃。

背景技术

[0002] 以往,半透明玻璃和玻璃陶瓷制品被用于以兼顾保护隐私和采光性能为目的的窗、门等中。毛玻璃是半透明玻璃的一种,其通过向玻璃表面喷砂等使表面粗糙化而得到,主要用作窗玻璃。然而,毛玻璃虽然在保护隐私方面有效,但因表面粗糙度明显大,因此存在机械强度容易降低、容易因来自外部的冲击等发生破损的问题。

[0003] 因此,作为半透明玻璃,迄今为止提案了在玻璃中析出粗大结晶而成的结晶玻璃。例如,在专利文献1中,在高温下对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃进行热处理而使其结晶化,由此使平均粒径为150nm以上的 β -锂辉石固溶体析出至玻璃基质中,从而实现半透明化。

[0004] 同样地,在专利文献2中也表明了因析出的结晶尺寸和晶种而使光学透明性发生变化。该专利文献记载了通过使平均粒径大于100nm的 β -锂辉石固溶体(热液石英)析出,能够制造半透明或不透明的着色结晶玻璃。具体而言,通过减少成核成分的含量来增大结晶尺寸,能够制备半透明的玻璃陶瓷。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2003-300752号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2005-325018号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 如专利文献1在高温条件下使结晶过度生长的方法从能耗观点考虑不优选,并且还存在高温烧制导致对烧制炉的受损增大的问题。而且,如上所述的结晶生长工序不可逆地进行,因此一旦结晶化,成为半透明的结晶玻璃基本上不能恢复透明。

[0011] 如专利文献2所述,即使通过变更组成也能够制造半透明的结晶玻璃,但由成核成分明显少的玻璃难以生成致密的结晶相,因此由相同的组成通过改变烧制条件,难以得到透明的结晶玻璃。

[0012] 本发明的目的在于:提供一种具有所期望的半透明性且能够根据需要容易实现透明化的结晶玻璃。

[0013] 用于解决技术问题的技术方案

[0014] 本发明的结晶玻璃的特征在于:以壁厚4mm换算时,波长380~780nm时的平均雾度大于0且为30%以下,并且,主结晶的平均粒径为1~100nm。

[0015] 结晶玻璃内的结晶具有其尺寸越大、光散射强度越强的倾向。而且,具有结晶与其周围的玻璃相的折射率差越大、光散射强度越强的倾向。例如,如上所述,现有的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 结晶玻璃的半透明品通过使结晶尺寸增大且使与玻璃相的折射率不一致的 β -锂

辉石固溶体析出来确保半透明性。然而,结晶尺寸大的 β -锂辉石固溶体的析出过程不可逆,因此,一旦成为半透明的制品,就难以将其恢复成透明品。

[0016] 本发明的发明人深入研究后,结果发现通过使比现有的半透明品小的结晶析出,实现了半透明性的结晶玻璃。如后所述,该结晶玻璃可以通过控制结晶化时的热处理温度来制备。详细机理虽然尚在研究中,但发明人考虑如下。

[0017] 在对非晶质的前体玻璃实施热处理使其结晶化时,从结晶化初期阶段至结晶化结束阶段,结晶与残存玻璃相的折射率之差发生变化。具体而言,在结晶化初期阶段,结晶与玻璃相的折射率差较大,随着结晶化的进行,该折射率差变小。因此,如果控制结晶化时的热处理温度,使其止于结晶化初期阶段,则成为结晶与残存玻璃相的折射率差较大的状态,基于该折射率差,能够得到半透明的外观。需要说明的是,虽然在结晶化初期阶段,结晶的平均粒径小至1~100nm的状态,但即使直接进一步进行热处理而在某种程度上推进了结晶化,结晶的平均粒径也基本上不发生变化。另一方面,由于结晶与玻璃相的折射率差逐渐减小(甚至折射率差接近于零,或者成为零),因此能够使结晶玻璃变得透明。这样,本发明的结晶玻璃能够从半透明状态通过进一步进行热处理而容易透明化。

[0018] 需要说明的是,在本说明书中,“平均雾度”是指对使用积分球得到的玻璃在特定波长下的全光线透射率和扩散透射率,采用下式求得的雾度的算术平均值。

[0019] 雾度=扩散透射率/全光线透射率

[0020] 本发明的结晶玻璃优选以质量%计含有下述成分。这样容易得到所期望的半透明结晶玻璃。

[0021] SiO_2 45~75%、

[0022] Al_2O_3 15~35%、

[0023] Li_2O 0~4%、

[0024] Na_2O 0~6%、

[0025] K_2O 0~10%、

[0026] TiO_2 0~1.4%、

[0027] SnO_2 0~3%、

[0028] P_2O_5 0~2%、

[0029] ZrO_2 0.5%以上、

[0030] $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2) \leq 0.4$ 。

[0031] 需要说明的是,在本说明书中,“ $x+y+\dots$ ”是指各成分的含量的合计。且“ x/y ”是指 x 的含量除以 y 的含量所得到的值。

[0032] 本发明的结晶玻璃优选 $\beta\text{-OH}[\text{mm}^{-1}]$ 的值以及以质量%计的 ZrO_2 和 TiO_2 的合计量满足 $\beta\text{-OH}/(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2) \leq 0.14$ 。这样容易得到致密的结晶相。其中,“ $\beta\text{-OH}/(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2)$ ”是指 $\beta\text{-OH}$ 的值除以 ZrO_2 和 TiO_2 的合计量所得到的值。需要说明的是, $\beta\text{-OH}$ 是指使用FT-IR(傅立叶变换红外分光光度计)测定玻璃的透射率,采用下式求得的值。

[0033] $\beta\text{-OH} = (1/X) \log(T_1/T_2)$

[0034] X :玻璃壁厚(mm),

[0035] T_1 :参考波长 3846cm^{-1} 时的透射率(%),

[0036] T_2 :羟基吸收波长 3600cm^{-1} 附近时的最小透射率(%)。

[0037] 本发明的结晶玻璃优选Pt+Rh小于7ppm。

[0038] 本发明的结晶玻璃优选MoO₃大于0%。

[0039] 本发明的结晶玻璃优选实质上不含As成分和Pb成分。需要说明的是,在本说明书中,“实质上不含”是指并非有意地作为原料含有,不排除不可避免的杂质。客观而言,是指含量以质量%计为0.1%以下。

[0040] 本发明的结晶玻璃优选结晶度为1~99%。

[0041] 本发明的结晶玻璃优选析出有选自β-石英固溶体、β-锂辉石固溶体和氧化锆中的至少一种。

[0042] 本发明的结晶玻璃的制造方法是制造上述的结晶玻璃的方法,其特征在于,包括:准备前体玻璃的工序;和在前体玻璃的玻璃化转变温度+200℃以下的温度下对前体玻璃进行热处理从而进行结晶化的工序。需要说明的是,玻璃化转变温度是指热膨胀曲线的斜率发生变化的点(拐点)处的温度。

[0043] 发明效果

[0044] 根据本发明,能够提供一种具有所期望的半透明性且能够根据需要容易实现透明化的结晶玻璃。

附图说明

[0045] 图1为实施例中的No.3所得到的结晶玻璃试样的照片。

具体实施方式

[0046] 本发明的结晶玻璃的特征在于:以壁厚4mm换算时,波长380~780nm时的平均雾度大于0且为30%以下,并且,主结晶的平均粒径为1~100nm。

[0047] 主结晶的平均粒径越大,结晶玻璃越容易呈现半透明的外观。因此,主结晶的平均粒径优选为1nm以上、5nm以上、10nm以上、20nm以上,特别优选为30nm以上。另一方面,在主结晶的平均粒径过大的情况下,即使通过再次的热处理工艺进行结晶化,减小了结晶相与玻璃相的折射率差,两者界面处的光散射强度也无法变得足够小,难以恢复成透明品。从这样的观点考虑,主结晶的平均粒径越小越好,具体优选为100nm以下、90nm以下、80nm以下、70nm以下、60nm以下,特别优选为50nm以下。

[0048] 需要说明的是,结晶玻璃内的结晶的含量越多,结晶相与玻璃相的界面越大,越容易发生光散射,因此越容易变成半透明。因此,为了得到所期望的半透明性,结晶度优选为1%以上、5%以上、10%以上、20%以上、30%以上,特别优选为40%以上。另一方面,具有结晶度过高时,结晶相与玻璃相的折射率差变小的倾向,因此,在该情况下,也有时无法得到所期望的半透明性。从这样的观点考虑,结晶度优选为低值,具体优选为99%以下、95%以下、90%以下、85%以下、80%以下、75%以下、70%以下,特别优选为60%以下。

[0049] 作为主结晶的种类,在为Li₂O-Al₂O₃-SiO₂结晶玻璃的情况下,可以举出β-石英固溶体或β-锂辉石固溶体等Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系结晶、氧化锆。结晶可以仅析出一种,也可以析出两种以上。由于β-石英固溶体和β-锂辉石固溶体与玻璃相的折射率差较小,因此根据上述机理,通过进行结晶化,能够使半透明品转变成透明品。其中,β-锂辉石固溶体由于结晶本身的稳定性而使粒径容易增大。因此,含有β-锂辉石固溶体的结晶玻璃容易转变成半透

明品。然而,基于上述理由,在 β -锂辉石固溶体过量析出时,难以通过后续的热处理恢复成透明品,因此,在为 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 结晶玻璃的情况下,主结晶优选为 β -石英固溶体。需要说明的是,氧化锆具有容易使其他结晶致密地析出的效果,因此容易得到具有均质的外观的结晶玻璃。

[0050] 在结晶玻璃的雾度过低时,透明性变高,难以得到所期望的半透明性的外观。因此,以壁厚4mm换算时,本发明的结晶玻璃的波长380~780nm时的平均雾度优选为超过0%、0.1%以上、0.2%以上、0.3%以上、0.4%以上、0.5%以上、超过0.5%、0.6%以上、0.7%以上、0.8%以上、0.9%以上、1%以上、2%以上、3%以上、5%以上、10%以上,特别优选为15%以上。另一方面,在结晶玻璃的雾度过高时,透射率会变得过低,在例如用于窗玻璃的情况下,具有失去采光性的倾向。因此,平均雾度优选为30%以下、28%以下,特别优选为25%以下。

[0051] 接着,对本发明的结晶玻璃的组成的优选例进行说明。本发明的结晶玻璃优选以质量%计含有下述成分。以下,对如下所述限定组成的理由进行说明。需要说明的是,在下述说明中,只要没有特别说明,“%”和“ppm”是“质量%”基准。

[0052] SiO_2 45~75%、

[0053] Al_2O_3 15~35%、

[0054] Li_2O 0~4%、

[0055] Na_2O 0~6%、

[0056] K_2O 0~10%、

[0057] TiO_2 0~1.4%、

[0058] SnO_2 0~3%、

[0059] P_2O_5 0~2%、

[0060] ZrO_2 0.5%以上、

[0061] $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2) \leq 0.4$ 。

[0062] SiO_2 是形成玻璃骨架的成分。 SiO_2 的含量优选为45~75%、50~75%、55~70%、60~70%,特别优选为65~70%。在 SiO_2 的含量过少时,具有热膨胀系数变高的倾向,难以得到耐热冲击性优异的结晶玻璃。而且,具有化学耐久性降低的倾向。另一方面,在 SiO_2 的含量过多时,玻璃的熔融性降低,或者玻璃熔融液的粘度变高而难以变得澄清,或者玻璃难以成型而生产率容易降低。而且,结晶化所需的时间变长,生产率容易降低。

[0063] Al_2O_3 是形成玻璃骨架的成分。而且, Al_2O_3 还是配位于结晶核的周围,形成核-壳结构的成分。在形成核-壳结构时,不易从壳外部供给结晶核成分,因此结晶核不易变大,容易形成许多微小的结晶核。由此,能够在玻璃基质中均匀析出微细结晶。而且, Al_2O_3 还是提高结晶玻璃的折射率的成分。 Al_2O_3 的含量优选为15~35%、20~30%,特别优选为20~25%。在 Al_2O_3 的含量过少时,具有热膨胀系数变高的倾向,难以得到耐热冲击性优异的结晶玻璃。并且,具有化学耐久性降低的倾向。而且,结晶核变大,与之相应地,容易析出粗大结晶。另一方面,在 Al_2O_3 的含量过多时,玻璃的熔融性降低,或者玻璃熔融液的粘度变高而难以变得澄清,或者玻璃难以成型而生产率容易降低。而且,具有析出莫来石结晶而导致玻璃失透的倾向,其结果,容易使结晶玻璃破损。

[0064] Li_2O 是对结晶性产生较大影响的成分。通过含有 Li_2O ,容易析出 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系

结晶等所期望的结晶,而且能够抑制莫来石结晶等不期望的结晶的析出。 Li_2O 是降低玻璃的粘度、提高玻璃的熔融性和成型性的成分。而且还是容易降低结晶玻璃的折射率的成分。 Li_2O 的含量优选为0~4%、1~4%、2~4%、3~4%,特别优选为3.5~4%。在 Li_2O 的含量过多时,结晶性变得过强,具有玻璃容易失透的倾向,结晶玻璃变得容易破损。

[0065] Na_2O 是能够固溶于结晶玻璃中的结晶中的成分,是对结晶性产生较大影响,并且降低玻璃的粘度,提高玻璃的熔融性和成型性的成分。而且,还是用于调节结晶玻璃的热膨胀系数和折射率的成分。需要说明的是, Na_2O 的含量越多,结晶玻璃的折射率越容易变低。 Na_2O 的含量优选为0~6%、0~5%、0~4%、0~3%、0~2%,特别优选为0~1%。在 Na_2O 的含量过多时,结晶性变得过强,玻璃容易失透,结晶玻璃变得容易破损。而且, Na 阳离子的离子半径较大,相对难以进入结晶中,因此 Na 阳离子在结晶化后也容易残留于玻璃相(玻璃基质)中。因此,在 Na_2O 的含量过多时,具有容易产生结晶相与残存玻璃相的折射率差,结晶玻璃容易变得过度白浊的倾向。但是,由于 Na_2O 容易以杂质形态混入玻璃中,因此,在想要完全除去 Na_2O 时,具有原料批料变得昂贵并且制造成本增大的倾向。因此,从抑制制造成本的增大的观点考虑, Na_2O 的含量的下限优选为0.0003%以上、0.0005%以上,特别优选为0.001%以上。

[0066] K_2O 是能够固溶于结晶玻璃中的结晶中的成分,是对结晶性产生较大影响,并且降低玻璃的粘度,提高玻璃的熔融性和成型性的成分。而且,还是用于调节结晶玻璃的热膨胀系数和折射率的成分。需要说明的是, K_2O 的含量越多,结晶玻璃的折射率越容易变低。 K_2O 的含量优选为0~10%、0~8%、0~6%、0~5%、0~4%、0~3%、0~2%,特别优选为0~1%。在 K_2O 的含量过多时,结晶性变得过强,玻璃容易失透,结晶玻璃变得容易破损。而且, K 阳离子的离子半径较大,相对难以进入结晶中,因此 K 阳离子在结晶化后也容易残留于残存玻璃相中。因此,在 K_2O 的含量过多时,具有容易产生结晶相与残存玻璃相的折射率差,结晶玻璃容易变得过度白浊的倾向。但是,由于 K_2O 容易以杂质形态混入玻璃中,因此,在想要完全除去 K_2O 时,具有原料批料变得昂贵并且制造成本增大的倾向。因此,从抑制制造成本的增大的观点考虑, K_2O 的含量的下限优选为0.0003%以上、0.0005%以上,特别优选为0.001%以上。

[0067] TiO_2 是用于在结晶化工序中使结晶析出的成核成分。另一方面,在大量含有时,显著增强玻璃的着色。特别是包含 ZrO_2 和 TiO_2 的钛酸锆系结晶作为结晶核发挥作用,但电子从作为配位基的氧的价电子带向作为中心金属的氧化锆和钛的传导带跃迁(LMCT跃迁),参与结晶玻璃的着色。而且,在结晶化后的残存玻璃相中残留有钛的情况下,可能发生从 SiO_2 骨架的价电子带向残存玻璃相中的四价钛的传导带的LMCT跃迁。而且,残存玻璃相中的三价钛会发生d-d跃迁,参与结晶玻璃的着色。而且,在钛与铁共存的情况下,表现出类似钛铁矿(FeTiO_3)的着色。而且,已知在钛与锡共存的情况下,黄色会增强。因此, TiO_2 的含量优选为1.4%以下、1%以下、0.5%以下、0.2%以下,特别优选为0.1%以下。需要说明的是, TiO_2 的含量的下限没有特别限定,可以为0%,但如上所述, TiO_2 有可能成为结晶核,因此在添加到玻璃中时,具有在结晶化工序中容易析出结晶核的倾向。而且, TiO_2 容易以杂质形态混入玻璃中,因此,在想要完全除去 TiO_2 时,具有原料批料变得昂贵并且制造成本增大的倾向。从这样的理由考虑, TiO_2 的含量的下限优选为超过0%、0.0003%以上、0.0005%以上、0.001%以上、0.005%以上,特别优选为0.01%以上。

[0068] SnO_2 是作为澄清剂发挥作用的成分。而且,还是用于在结晶化工序中使结晶高效析出的成分。具体而言,通过含有 SnO_2 ,能够容易形成结晶核,抑制粗大结晶析出导致的过度白浊,结果能够抑制玻璃的破损。另一方面,在 SnO_2 大量含有时,也是显著增强玻璃的着色的成分。 SnO_2 的含量优选为0%以上、0.01%以上、0.1%以上、0.2%以上、0.5%以上,特别优选为1%以上。在 SnO_2 的含量过多时,有可能使结晶玻璃的着色增强。而且,具有使熔融时的 SnO_2 蒸发量增加,环境负荷增高的倾向。因此, SnO_2 的含量优选为3%以下、2%以下,特别优选为1.5%以下。而且,在将 SnO_2 添加至玻璃中时,残存玻璃相的折射率容易变高,因此也能够用于半透明性的调节。

[0069] P_2O_5 是抑制粗大 ZrO_2 结晶的析出的成分。在粗大 ZrO_2 结晶析出时,玻璃容易失透而变得容易破损。 P_2O_5 的含量优选为0%以上、0.01%以上、0.1%以上、0.2%以上,特别优选为0.3%以上。另一方面,在 P_2O_5 的含量过多时,能够抑制结晶化,难以得到具有所期望的半透明性的结晶玻璃。因此, P_2O_5 的含量优选为2%以下、1.5%以下,特别优选为1%以下。

[0070] ZrO_2 是用于在结晶化工序中使结晶析出的成核成分。 ZrO_2 的含量优选为0.5%以上、1%以上、1.5%以上、2%以上,特别优选为2.5%。在 ZrO_2 的含量过少时,有可能无法充分形成结晶核,粗大结晶析出,使结晶玻璃过度白浊,或者发生破损。另一方面,上限虽然没有特别限定,在 ZrO_2 的含量过多时,粗大 ZrO_2 结晶析出,玻璃容易失透,结晶玻璃容易破损。因此, ZrO_2 的含量优选为10%以下、8%以下、6%以下,特别优选为4%以下。而且, ZrO_2 还是容易提高残存玻璃相的折射率的成分,因此,也能够用于半透明性的调节。

[0071] 如上所述,作为成核成分的 ZrO_2 、 TiO_2 和作为结晶析出抑制成分的 P_2O_5 之比对从成核至主结晶生长的过程产生较大影响。为了得到致密的结晶相(使微细结晶均质析出),以质量比计, $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2)$ 的值优选为0.4以下、0.38以下、0.36以下、0.34以下、0.32以下,特别优选为0.3以下。下限没有特别限定,但在该比率过小时,容易发生 ZrO_2 所造成的失透和粗大 ZrO_2 结晶的产生,因此优选为0.01以上、0.02以上、0.05以上,特别优选为0.1以上。

[0072] 本发明的结晶玻璃除了上述成分以外,还可以含有以下成分。

[0073] Pt是能够以离子或胶体、金属等的状态混入玻璃中的成分,表现出黄色至茶褐色的着色。而且,这一倾向在结晶化后趋于显著。因此,Pt的含量优选为7ppm以下、6ppm以下、5ppm以下、4ppm以下、3ppm以下、2ppm以下、1ppm以下、0.9ppm以下、0.8ppm以下、0.7ppm以下、0.6ppm以下、0.5ppm以下、0.4ppm以下,特别优选为0.3ppm以下。虽然应尽量避免Pt的混入,但在使用普通的熔融设备的情况下,为了得到均质的玻璃,有时需要使用Pt构件。因此,在想要完全除去Pt时,具有制造成本增大的倾向。在不对玻璃的着色产生不良影响的情况下,为了抑制制造成本的增大,Pt的含量的下限优选为0.0001ppm以上、0.001ppm以上、0.01ppm以上、0.02ppm以上、0.03ppm以上、0.04ppm以上、0.05ppm以上、0.06ppm以上,特别优选为0.07ppm以上。而且,在允许着色的情况下,也可以将Pt与 ZrO_2 、 TiO_2 等同样用作促进主结晶析出的成核剂。在该情况下,Pt既可以单独用作成核剂,也可以与其他成分复合形成成核剂。而且,在以Pt为成核剂的情况下,对形态不作特别要求(胶体、金属结晶等)。

[0074] Rh是能够以离子或胶体、金属等的状态混入玻璃中的成分,与Pt同样,具有表现出黄色至茶褐色的着色的倾向。因此,Rh的含量优选为7ppm以下、6ppm以下、5ppm以下、4ppm以下、3ppm以下、2ppm以下、1ppm以下、0.9ppm以下、0.8ppm以下、0.7ppm以下、0.6ppm以下、

0.5ppm以下、0.4ppm以下,特别优选为0.3ppm以下。虽然应尽量避免Rh的混入,但在使用普通的熔融设备的情况下,为了得到均质的玻璃,有时需要使用Rh构件。因此,在想要完全除去Rh时,具有制造成本增大的倾向。在不对着色产生不良影响的情况下,为了抑制制造成本的增大,Rh的含量的下限优选为0.0001ppm以上、0.001ppm以上、0.01ppm以上、0.02ppm以上、0.03ppm以上、0.04ppm以上、0.05ppm以上、0.06ppm以上,特别优选为0.07ppm以上。而且,在允许着色的情况下,也可以将Rh与 ZrO_2 、 TiO_2 等同样用作成核剂。此时,Rh既可以单独用作成核剂,也可以与其他成分复合形成成核剂。而且,在以Rh为促进主结晶析出的成核剂的情况下,对形态不作特别要求(胶体、金属结晶等)。

[0075] 而且,基于上述理由,Pt+Rh优选为7ppm以下、6ppm以下、5ppm以下、4ppm以下、3ppm以下、2ppm以下、1ppm以下、0.9ppm以下、0.8ppm以下、0.7ppm以下、0.6ppm以下、0.5ppm以下、0.4ppm以下,特别优选为0.3ppm以下。需要说明的是,虽然应尽量避免Pt和Rh的混入,但在使用普通的熔融设备的情况下,为了得到均质的玻璃,有时需要使用Pt和Rh构件。因此,在想要完全除去Pt和Rh时,存在制造成本增大的倾向。在不对着色产生不良影响的情况下,为了抑制制造成本的增大,Pt+Rh的下限优选为0.0001ppm以上、0.001ppm以上、0.01ppm以上、0.02ppm以上、0.03ppm以上、0.04ppm以上、0.05ppm以上、0.06ppm以上,特别优选为0.07ppm以上。

[0076] MoO_3 是微量就会对结晶化或结晶玻璃的颜色产生影响的元素。发明人认为,在 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 结晶化玻璃的情况下,具有抑制容易形成粗大结晶的 β -锂辉石固溶体析出的效果。因此,为了使半透明品容易恢复成透明品,可以添加微量 MoO_3 。 MoO_3 的含量优选为0%以上、超过0%、超过0.1ppm、超过0.2ppm,特别优选为0.3ppm以上。另一方面,在过量添加时,存在结晶玻璃着色、设计性受损的情况。因此, MoO_3 的含量优选为100ppm以下、80ppm以下、60ppm以下、40ppm以下,特别优选为20ppm以下。

[0077] As成分(As_2O_3 等)和Pb成分(PbO等)是作为澄清剂或成核剂发挥作用的成分,但毒性较强,在玻璃制造工序或废玻璃处理时等存在污染环境的可能性。因此, As_2O_3 和PbO均优选为2%以下、1%以下、0.7%以下、低于0.7%、0.6%以下、0.5%以下、0.4%以下、0.3%以下、0.2%以下、0.1%以下,特别优选实质上不含。

[0078] 在本发明的结晶玻璃中,只要不对半透明性产生不良影响,本发明的结晶玻璃可以含有合计量最高10%的 SO_3 、MnO、 Cl_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 WO_3 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 Nd_2O_3 、 Nb_2O_5 、 RfO_2 等。但由于上述成分的原料较为昂贵,具有制造成本增大的倾向,因此如果无特殊情况,便可以不添加。特别是 HfO_2 的原料成本较高, Ta_2O_5 有时成为冲突矿物,因此这些成分的合计量以质量%计优选为5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、0.4%以下、0.3%以下、0.2%以下、0.1%以下、0.05%以下、低于0.05%、0.049%以下、0.048%以下、0.047%以下、0.046%以下,特别优选为0.045%以下。

[0079] 而且,只要不对半透明性产生不良影响,除了上述成分以外,本发明的结晶玻璃还可以含有均最高为0.1%的 H_2 、 CO_2 、CO、 H_2O 、He、Ne、Ar、 N_2 等微量成分。另外,在玻璃中有意地添加Ag、Au、Pd、Ir、V、Cr、Sc、Ce、Pr、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U等时,具有原料成本提高的倾向。另一方面,在对含有Ag、Au等的玻璃进行光照射或热处理时,能够形成这些成分的凝集体,以此为起点,能够促进结晶化。另外,Pd等具有各种催化作用,通过含有这些物料,能够给结晶玻璃带来特殊功能。鉴于此种情况,在以促进结晶化或赋予

其他功能为目的的情况下,上述成分分别可以含有1%以下、0.5%以下、0.3%以下、0.1%以下,如果不是那样的情况,则优选为500ppm以下、300ppm以下、100ppm以下,特别优选为10ppm以下。

[0080] 玻璃中的水分量的指标 β -OH对结晶化过程产生较大影响。在 β -OH过大时,会促进结晶的过度生长,因此,存在难以通过热处理使半透明品恢复成透明品的可能。 β -OH促进结晶生长的原因虽然尚不明确,但发明人预测其原因之一在于 β -OH会削弱玻璃骨架的结合,从而使玻璃的粘度降低。 β -OH的优选范围为 $0 \sim 2\text{mm}^{-1}$ 、 $0.1 \sim 1.5\text{mm}^{-1}$ 、 $0.15 \sim 1\text{mm}^{-1}$ 、 $0.18 \sim 0.5\text{mm}^{-1}$,特别优选为 $0.2 \sim 0.4\text{mm}^{-1}$ 。需要说明的是,和 P_2O_5 与 ZrO_2 和 TiO_2 的关系同样,通过适当控制 β -OH与 ZrO_2 和 TiO_2 的关系,能够得到致密的结晶相。具体而言, $\beta\text{-OH}/(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2)$ 之比优选为0.14以下、0.13以下、0.12以下、0.11以下,特别优选为0.105以下。下限没有特别限定,可以为0,但现实中为0.01以上。

[0081] β -OH根据所使用的原料、熔融气氛、熔融温度、熔融时间等而变化,因此可以根据需要变更这些条件来调节 β -OH。例如,通过增加原料中的氢氧化物的量,或者利用燃烧器加热进行熔融,或者提高熔融温度,能够增大 β -OH。而且,通过延长密闭条件下的熔融时间,通过缩短非密闭条件下的熔融时间,能够增大 β -OH。

[0082] 本发明的结晶玻璃可以通过准备结晶化之前的前体玻璃,对该前体玻璃进行热处理使其结晶化来制备。需要说明的是,前体玻璃可以通过将调配至能够得到所期望的玻璃组成的原料批料在例如 $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$ 的温度下熔融,将所得到的熔融玻璃成型来得到。前体玻璃的形状没有特别限定,通常为板状。前体玻璃优选为非晶质,也可以析出一部分结晶。

[0083] 在前体玻璃的结晶化工艺中,通过在较低温下进行热处理,还具有减缓结晶化的进行,不易过量地析出大结晶,且能够抑制不希望的结晶的过度析出的优点。而且,在较低温度下进行热处理也因为能够抑制能耗以及烧制炉所受到的损伤等观点而为优选。具体而言,热处理温度(结晶化工艺中的温度分布的最高温度)以前体玻璃的玻璃化转变温度 T_g 为基准,优选为 $+200^\circ\text{C}$ 以下、 $+180^\circ\text{C}$ 以下、 $+160^\circ\text{C}$ 以下、 $+155^\circ\text{C}$ 以下、 $+150^\circ\text{C}$ 以下、 $+145^\circ\text{C}$ 以下,特别优选为 $+140^\circ\text{C}$ 以下。需要说明的是,在热处理温度过低时,难以产生所期望的结晶。而且,结晶化所耗费时间过多,因此,相比于高温下进行烧制的情况,结果有可能导致能耗增大。因此,热处理温度(结晶化工艺中的温度分布的最高温度)以前体玻璃的玻璃化转变温度 T_g 为基准,优选为 $+60^\circ\text{C}$ 以上、 $+65^\circ\text{C}$ 以上、 $+70^\circ\text{C}$ 以上、 $+75^\circ\text{C}$ 以上,特别优选为 80°C 以上。

[0084] 热处理时间例如优选为0.1~100小时、0.5~60小时,特别优选为1~40小时。在热处理时间过短时,难以产生所期望的结晶。另一方面,在热处理时间过长时,有可能使结晶化过度进行而透明化,或者过度白浊,无法得到所期望的半透明品。

[0085] 需要说明的是,也可以根据结晶化工艺,在最高温度下保持一定时间之前,在更低温度下保持一定时间来促进结晶核的析出(结晶成核工序)。这样,容易得到致密的结晶相。该结晶成核工序的温度以前体玻璃的玻璃转移温度 T_g 为基准,优选为 $+10^\circ\text{C}$ 以上、 $+20^\circ\text{C}$ 以上,特别优选为 $+30^\circ\text{C}$ 以上,优选为 $+80^\circ\text{C}$ 以下、 $+70^\circ\text{C}$ 以下,特别优选为 $+60^\circ\text{C}$ 以下。另外,结晶成核工序的时间优选为0.1~30小时、0.5~15小时,特别优选为1~10小时。这样能够在玻璃中充分形成结晶核。

[0086] 实施例

[0087] 以下,基于实施例对本发明进行说明,但本发明并非限于以下的实施例。

[0088] 表1表示了实施例所制备的玻璃的组成和特性。表2~4表示了实施例(No.1~12)。

[0089] [表1]

[0090]

		单位	
玻璃组成	SiO ₂	质量%	67.9
	Al ₂ O ₃		22.2
	Li ₂ O		3.7
	Na ₂ O		0.69
	SnO ₂		1.1
	P ₂ O ₅		0.39
	MgO		1.3
	BaO		0.01
	Fe ₂ O ₃		0.01
	ZrO ₂		2.7
	MoO ₃	ppm	0.3
	P ₂ O ₅ /(ZrO ₂ +TiO ₂)	-	0.14
β-OH		mm ⁻¹	0.27
β-OH/(ZrO ₂ +TiO ₂)		-	0.1
玻璃化转变温度		°C	727

[0091] [表2]

[0092]

	单位	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
平均雾度		7.4	19.4	22.2	14.8	7.8
最大雾度	%	30.2	70.3	71.6	57.7	37.7
最小雾度		1.1	2.1	2.2	1.5	0.6
热处理条件	第一温度	°C	780	780	780	780
	第一时间	小时	3	3	3	3
	第二温度	°C	800	800	800	810
	第二时间	小时	8	12	24	16
晶种	-	ZrO ₂ , β-Q	ZrO ₂ , β-Q, β-S	ZrO ₂ , β-Q, β-S	ZrO ₂ , β-Q, β-S	ZrO ₂ , β-Q, β-S
平均晶粒尺寸	nm	38	43	42	42	40
结晶度	%	6	40	53	55	60
折射率nd	-	1.517	1.524	1.525	1.526	1.527
密度	g/cm ³	2.4331	2.4657	2.4799	2.4802	2.4838

[0093] [表3]

[0094]

	单位	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
平均雾度		4.2	2.4	1.4	1.8	0.5
最大雾度	%	18.4	9.5	5.6	6.7	1.9
最小雾度		0.7	0.4	0.2	0.4	0.2
热处理条件	第一温度	°C	780	780	780	780
	第一时间	小时	3	3	3	3
	第二温度	°C	860	815	845	860
	第二时间	小时	1	12	3	3
晶种	-	ZrO ₂ , β-Q, β-S	ZrO ₂ , β-Q, β-S	ZrO ₂ , β-Q, β-S	ZrO ₂ , β-Q, β-S	ZrO ₂ , β-Q, β-S
平均晶粒尺寸	nm	41	43	42	43	44
结晶度	%	70	75	80	80	85
折射率nd	-	1.53	1.531	1.532	1.532	1.533
密度	g/cm ³	2.4945	2.4981	2.5036	2.504	2.5096

[0095] [表4]

		单位	No.11	No.12
[0096]	平均雾度		0.7	1.6
	最大雾度	%	2.6	5.1
	最小雾度		0.2	0.6
	热处理条件	第一温度	780	780
		第一时间	3	4
		第二温度	890	920
		第二时间	1	1
	晶种	-	ZrO ₂ , β-Q, β-S	ZrO ₂ , β-Q, β-S
	平均晶粒尺寸	nm	44	50
	结晶度	%	85	90
	折射率nd	-	1.533	1.533
	密度	g/cm ³	2.5072	2.5123

[0097] (实施例1)

[0098] 按照成为具有表1所述组成的玻璃的方式,将各原料以氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐等形态进行调配,得到了玻璃批料。在1500~1700℃的温度下将所得到的玻璃批料熔融,辊压成型为4~5mm的厚度,由此得到玻璃试样(前体玻璃)。需要说明的是,表1所述的组成为利用下述方法实际制成的玻璃试样的分析值。熔融使用玻璃制造时通常所用的熔融窑进行。

[0099] 按照以下步骤对玻璃试样中的Pt和Rh的含量进行了分析。首先,将制成的玻璃试样粉碎,用纯水进行润湿后,添加高氯酸、硝酸、硫酸、氢氟酸等进行了溶解。对于所得到的溶液,使用ICP-MS(电感耦合等离子体质谱分析)装置(AGILEINT TECHNOLOGY制的Agilent8800),测定玻璃试样中的Pt、Rh含量。需要说明的是,基于使用预先准备好的浓度已知的Pt溶液和Rh溶液制成的校准曲线进行测定。测定模式设为Pt:He气/HMI(低模式)、Rh:HEHe气/HMI(中模式),质量数设为Pt:198、Rh:103。

[0100] 玻璃试样中的Li₂O含量使用原子吸光分析装置(耶拿分析(Aanalytik Jena)制的ContrAA600)进行了分析。玻璃试样的溶解方法、使用了校准曲线的方面等基本按照与Pt、Rh分析同样的方法进行分析。

[0101] 关于其他成分,与Pt、Rh和Li₂O同样,利用ICP-MS或原子吸光分析进行测定,或者以预先使用ICP-MS或原子吸光分析装置研究的浓度已知的玻璃试样作为校准曲线用试样,利用XRF(荧光X射线)分析装置(RIGAKU制的ZSX Primus IV)制作校准曲线后,基于该校准曲线,由测定试样的XRF分析值,求得各成分的含量。在XRF分析中,管电压、管电流、曝光时间等根据分析成分随时进行调节。

[0102] 玻璃化转变温度通过使用加工成20mm×Φ3.8mm的玻璃试样,测定热膨胀曲线,算出其拐点来进行评价。测定使用NETZSCH制的Dilatometer。

[0103] 在表2~4记载的条件下对所得到的玻璃试样进行了热处理。具体而言,在表2~4所述的第一温度和第一时间的条件下进行热处理而成核后,再在第二温度和第二时间的条件下进行热处理而使结晶成长,由此实现结晶化。然后以400℃/h降温至室温。这样得到了结晶玻璃试样。对所得到的试样,评价了β-OH值、雾度、析出晶种、主结晶的晶粒尺寸、结晶度、折射率(nd)、密度。需要说明的是,将No.3的结晶玻璃试样的照片示于图1中。

[0104] β-OH使用FT-IR Frontier(Perkin Elmer公司制)测定玻璃的透射率,使用上式求

得。需要说明的是,测定时,扫描速度设为 $100\mu\text{m}/\text{min}$ 、取样间距设为 1cm^{-1} 、扫描次数设为每测定1次扫描5次。

[0105] 雾度是利用下述方法测定全光线透射率和扩散透射率,由所得到的透射率数据计算得出的。各透射率是对两面光学研磨成壁厚4mm的结晶化玻璃板(30mm见方),通过使用分光光度计的测定进行评价的。测定使用了日本分光制的分光光度计V-670。需要说明的是,V-670装配有积分球单元“ISN-723”,测得的透射率相当于全光线透射率。而且,将测定波长范围设为380~780nm、扫描速度设为200nm/分钟、取样间距设为1nm、频带宽度设为5nm。在测定之前,进行基线修正(对应100%)和暗区测定(对应0%)。在暗区测定时,在已取下ISN-723所附带的硫酸钡板的状态下进行。而且,结晶玻璃的扩散透射率是通过使用与上述相同型号的设备,在已取下ISN-723所附带的硫酸钡板的状态下设置测定试样进行测定的。

[0106] 析出结晶使用X射线衍射装置(Malvern Panalytical制的台式X射线衍射装置Aeris)进行了评价。将测定范围设为 $5\sim 60^\circ$ 、测定步长设为 0.01° 、扫描速度设为 $1.5^\circ/\text{分钟}$,使用分析软件鉴定主结晶,对平均粒径进行了评价。作为鉴定为主结晶的析出晶种,将 β -石英固溶体记作“ β -Q”、 β -锂辉石固溶体记作“ β -S”示于表中。另外,主结晶的平均粒径基于德拜-谢乐(Debye-Scherrer)法,使用测得的X射线衍射峰计算得出。结晶度是基于非晶峰与结晶峰的积分强度之比求得。

[0107] 折射率是使用精密折射仪对壁厚4mm的结晶玻璃板(30mm见方)进行测定的。测定使用了岛津制作所制的K1new精密折射仪KPR-2000。测定采用V块法进行,将两面研磨成直角的上述结晶玻璃板设置在装置的棱镜上,测定d线(587.6nm)的折射率。而且,为了减少棱镜表面与试样表面之间的光散射来提高测定精度,在使折射率 n_d 为1.53的浸液存在于棱镜与试样之间的状态下进行了测定。

[0108] 密度采用阿基米德法进行了评价。

[0109] 如表2~4所示,实施例No.1~12的结晶玻璃均满足主结晶的平均粒径为100nm以下、且平均雾度为0.5~22.2%这样的所期望的特性。例如图1所示,No.3的结晶玻璃析出了平均结晶尺寸43nm这样的明显小于上述专利文献的结晶玻璃的结晶,但显示出了平均雾度为22.2%这样的半透明外观。而且确认了通过将该结晶玻璃在 860°C 的温度下进行再加热,雾度降低,波长380~780nm时的平均雾度变化为低于0.5%。

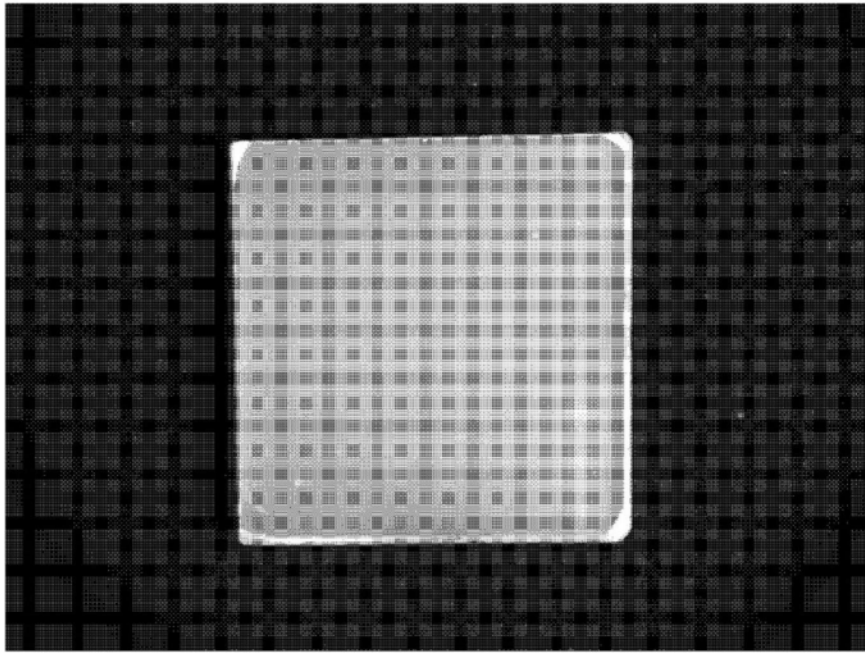


图1