

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C03B 18/02

C03B 32/02 C03C 3/097

C03C 10/10 C03C 1/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01124314.7

[43]公开日 2001 年 12 月 19 日

[11]公开号 CN 1326903A

[22]申请日 2001.4.7 [21]申请号 01124314.7

[30]优先权

[32]2000.4.8 [33]DE [31]10017701.8

[71]申请人 肖特玻璃制造厂

地址 联邦德国美因茨

[72]发明人 F·西贝尔斯 P·纳斯

G·劳藤施莱格

O·贝克尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 周慧敏

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 浮法平板玻璃

[57]摘要

本发明涉及浮法平板玻璃,这种玻璃可施加预应力或转变成具有高石英混晶或热液石英混晶的玻璃陶瓷。为了在浮法制备中避免出现有影响的表面缺陷以及获得优异的玻璃特性或玻璃陶瓷特性,尤其是低的热膨胀系数和高的透光性,玻璃中的 Pt 含量低于 300ppb, Rh 含量低于 30ppb, ZnO 低于 1.5% (重量) 和 SnO<sub>2</sub> 低于 1% (重量),并且在熔制期间未使用常规的氧化砷和/或氧化铋澄清剂进行澄清。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1. 一种浮法平板玻璃,这种玻璃可施加预应力或转变成具有高石英混晶或热液石英混晶的玻璃陶瓷,为了在浮法制备中避免出现有影响的  
5 表面缺陷,其 Pt 含量低于 300ppb, Rh 含量低于 30ppb, ZnO 低于 1.5 重量%和 SnO<sub>2</sub> 低于 1 重量%,并且在熔制期间未使用常规的氧化砷和/或氧化铋澄清剂进行澄清。

2. 根据权利要求 1 的浮法玻璃,其特征在于:玻璃组成(按氧化物%重量计)为:

10	Li <sub>2</sub> O	3.2-5.0
	Na <sub>2</sub> O	0-1.5
	K <sub>2</sub> O	0-1.5
	Σ Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	0.2-2.0
	MgO	0.1-2.2
15	CaO	0-1.5
	SrO	0-1.5
	BaO	0-2.5
	ZnO	0-<1.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19-25
20	SiO <sub>2</sub>	55-69
	TiO <sub>2</sub>	1.0-5.0
	ZrO <sub>2</sub>	1.0-2.5
	SnO <sub>2</sub>	0-<1.0
	Σ TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub>	2.5-5.0
25	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3.0

必要时,添加着色组分,例如钒、铬、锰、铁、钴、铜、镍、硒、氯的化合物。

3. 根据权利要求 2 的浮法玻璃,其特征在于:玻璃组成(按氧化物%重量计)为:

30	Li <sub>2</sub> O	3.5-4.5
----	-------------------	---------

	$\text{Na}_2\text{O}$	0.2-1.0
	$\text{K}_2\text{O}$	0-0.8
	$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0.4-1.5
	$\text{MgO}$	0.3-2.0
5	$\text{CaO}$	0-1.0
	$\text{SrO}$	0-1.0
	$\text{BaO}$	0-2.5
	$\text{ZnO}$	0-1.0
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	19-24
10	$\text{SiO}_2$	60-68
	$\text{TiO}_2$	1.0-2.0
	$\text{ZrO}_2$	1.2-2.2
	$\text{SnO}_2$	0-0.6
	$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	3.0-4.5
15	$\text{P}_2\text{O}_5$	0-2.0

必要时，添加着色组分，例如钒、铬、锰、铁、钴、铜、镍、硒、氯的化合物。

4. 根据权利要求 1—3 任一项的浮法玻璃，其特征在于： $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  的总量  $> 3.5$  重量%，可用化学法对玻璃施加预应力。

20 5. 根据权利要求 1—4 任一项的浮法玻璃，其特征在于：为了避免在表面处产生有害的结晶带，在浮法加热时满足关系式（%重量）： $3.2 \times \text{ZnO} + \text{TiO}_2 \leq 4.3$ 。

25 6. 根据权利要求 1—5 任一项的浮法玻璃，其特征在于： $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量低于 200ppm， $\text{TiO}_2$  的含量低于 2.5 重量%，以便抑制玻璃化状态下有影响的着色作用，并使 4 毫米厚度的透光性  $> 89\%$ ，优选达到  $> 90\%$ 。

7. 根据权利要求 1—6 任一项的浮法玻璃，其特征在于：工艺上玻璃不含  $\text{ZnO}$  和  $\text{BaO}$ 。

30 8. 根据权利要求 1—7 任一项的浮法玻璃，其特征在于：热膨胀系数  $\alpha_{20/300}$  在  $3.5 - 5.0 \times 10^{-6}/\text{K}$  之间，转变温度  $T_g$  在  $600 - 750^\circ\text{C}$  之间以及处理温度  $V_A$  低于  $1350^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 1—8 任一项的浮法玻璃，其特征在于：转变后制备的玻璃陶瓷呈透明、半透明或不透明的外观，在添加着色组分时呈添加色。

10. 根据权利要求 1—9 任一项的浮法玻璃，其特征在于：在转变成具有热液石英混晶为主晶相的玻璃陶瓷后的热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$  低于  $1.5 \times 10^{-6}/K$ 。

11. 根据权利要求 1—10 任一项的浮法玻璃，其特征在于：在转变成具有高石英混晶为主晶相的玻璃陶瓷后的热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$  为 $(0 \pm 0.5)1.5 \times 10^{-6}/K$ ，优选 $(0 \pm 0.15) \times 10^{-6}/K$ 。

12. 根据权利要求 11 的浮法玻璃，其特征在于：为了获得 4 毫米厚度透光性 $>80\%$ 的透明玻璃陶瓷， $TiO_2$  含量低于 2%（重量）， $SnO_2$  含量低于 0.5%（重量）和  $Fe_2O_3$  含量低于 200ppm。

13. 根据权利要求 11 的浮法玻璃，其特征在于：用钒、铬、锰、铁、钴、镍的化合物着色玻璃陶瓷，其 4 毫米厚度下的透光性 $<5\%$ 。

14. 根据权利要求 1—13 任一项的玻璃陶瓷，其特征在于：为了获得低的气泡数，添加至少一种其它类的化学澄清剂例如  $SnO_2$ 、 $CeO_2$ 、硫酸盐化合物、氯化物，优选添加占玻璃熔体量为 0.2—0.6 重量%的  $SnO_2$ 。

15. 根据权利要求 1—14 任一项的玻璃陶瓷，其特征在于：为了获得低的气泡数，例如借助于负压或高于  $1750^\circ C$  的高温进行物理方式澄清。

## 说明书

## 浮法平板玻璃

5 本发明涉及一种浮法平板玻璃，这种玻璃是可预应力化的或被转变成具有高石英混晶或热液石英混晶的玻璃陶瓷。

在玻璃材料的众多应用中，需要一种诸如用作窥视窗玻璃和显示器的玻璃板状的平板玻璃。这种平板玻璃是按照熟悉的方法（例如辊压、拉制、浇注和浮法）采用玻璃熔体生产的。

10 因浮法玻璃的表面质量优异，而成为人们迫切需求的，已经发现浮法是玻璃工业中的主要生产方法。在采用浮法玻璃方法生产玻璃板时，从玻璃熔炉中拉出玻璃带，为了使玻璃表面平滑，使仍可变形的玻璃通过金属槽（例如，由熔融的锡形成的金属槽）。在这种情况下，玻璃“飘浮”在液态金属上。在玻璃带离开金属槽后被冷却，然后切割成单个的  
15 板。形成一块表面质量优异、平行的具有火焰抛光表面的平板玻璃。

借助于浮法玻璃生产方法，可用不同的玻璃原料生产平板玻璃。已知的浮法玻璃既包括普通的钠钙玻璃，也包括特种玻璃，例如硼硅酸盐玻璃或铝硅酸盐玻璃。

这里使用的术语“钠钙玻璃”是指主要由二氧化硅（ $\text{SiO}_2$ ）、石灰  
20 石（ $\text{CaCO}_3$ ）和苏打（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）原料生产的玻璃。浮法钠钙玻璃也是可热预应力化的，并且满足了安全玻璃提出的要求。显而易见，为了实现这种热预应力化，将切割的浮法玻璃板加热到约  $600-700^\circ\text{C}$ ，接着通过冷空气极快速地冷却。经过这种加热和快速的冷却过程，在玻璃的表面上产生增强的压应力，而在玻璃的内部产生张应力。这大大提高了玻璃  
25 的抗弯强度，具有抗快速的温度波动性 and 高的弹性能力。在经受高负荷时，这种预应力玻璃破碎成许多几乎无锐边的碎块。浮法钠钙玻璃的应用领域很广，例如安装在建筑物上或用作安装在汽车上的弯曲玻璃。

钠钙玻璃也可通过化学方式施加预应力。

在采用化学方式施加预应力时，通过离子交换在玻璃的表面上产生  
30 了压预应力。为此，从外部渗透到玻璃中的离子半径较大的离子代替离

子半径较小的离子。由于渗透离子所需的空空间较大，因此在表面上产生了较大的压预应力，使其强度提高到 5—8 倍。

大多数情况下，离子交换是通过碱金属原子进行的，既可以在盐熔体中进行，也可以借助于涂覆的浆料进行。通常是用钾原子进行处理的，即用钾原子交换玻璃中的钠原子。重要的是，处理应在低于玻璃的转变温度下进行，否则压预应力因受热而降低。这种化学钢化玻璃在宇宙航行、飞机工业、离心机玻璃和照明领域中是迫切需求的。

硼硅酸盐玻璃是一种氧化硼含量在 7—15% 之间的硅酸盐玻璃。根据硼硅酸盐玻璃的组成，这种玻璃具有优异的抗热冲击性以及极高的水解性和耐酸性。它与钠钙玻璃一样，可用浮法生产，可热预应力化，并且例如在生产时用 NaCl 精制。因此，浮法硼硅酸盐玻璃应用于需高耐化学性和耐热的场合。

铝硅酸盐玻璃是一种除了其它的氧化物之外，以氧化铝作为主要组分的硅酸盐玻璃。对此，可特别提及的玻璃是  $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系玻璃。这种玻璃也可用浮法生产，可热预应力化，并且例如用  $\text{SnO}_2$  澄清。浮法铝硅酸盐玻璃同样具有改进的耐化学性和高耐热性，此外，部分地表现出不含碱金属组分的优点，这适用于作为显示器工业中的基板玻璃。

众所周知， $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系的铝硅酸盐玻璃可转变成具有高石英混晶或热液石英混晶作为主晶相的玻璃陶瓷。因此，玻璃陶瓷是由晶体和剩余的玻璃相组成的。先用常规的玻璃制造方法制备起始玻璃。在熔融和澄清后，一般通过辊压、浇注或压制进行热成型。然后，对玻璃进行热处理，由此使部分玻璃可控地转变成细颗粒的结晶相。这种玻璃陶瓷的主要特性是采用这种玻璃陶瓷制备材料，所述的材料在室温至约 700 °C 的温度范围内具有极低的热膨胀系数  $\alpha_{20/700} < 1.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。因此，可以透明的玻璃陶瓷例如用作防火玻璃、烟囱窥视板或烹饪用具，以及用作晶片级的基质材料或望远镜的反射镜支架。通过添加着色氧化物，使透明的玻璃陶瓷变成深色。例如可将这种深色的玻璃陶瓷用作烹饪面，以隐蔽烹饪面下面的工业构件。

在大规模熔制玻璃陶瓷期间，通常采用氧化砷和/或氧化铋澄清剂。这种澄清剂与所要求的玻璃陶瓷的特性相适应并使熔体具有良好的气泡

质量或气泡数低。即使这些物质在玻璃中是固定在晶格中的，但是，在安全和环保方面还是存在着不足，因为在获取原料和进行处理时，由于熔体的蒸发、以及在后处理过程、循环过程和处置期间必需提供特殊的预防措施便于防毒。

- 5 众所周知，玻璃陶瓷产品是按多步法制备的。在熔融和热成型后，一般要将其冷却到玻璃的转变温度以下的温度。接着，通过控制结晶使起始玻璃转变成玻璃陶瓷制品。这种陶瓷化是两步升温过程中进行的，在第一阶段，在  $600-800^{\circ}\text{C}$  的成核条件下形成核，一般是由  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  混晶形成的。在接着升高温度的第二阶段，在约  $800-900^{\circ}\text{C}$  的晶化温度
- 10 下，在晶核上生长高石英的混晶。向热液石英混晶的转变是在约  $900-1200^{\circ}\text{C}$  的温度下进行的。一般来说，主相是热液石英混晶的玻璃陶瓷是半透明的或不透明的，呈白色的色调，其热膨胀系数比主相是高石英混晶的玻璃陶瓷的热膨胀系数高一点点。

- 为了简化工业步骤，以浮法制备起始玻璃时生产玻璃陶瓷，人们根据诸如 US3804608 的专利进行了研究，以在金属液槽中进行陶瓷化，旨在以此直接获得玻璃陶瓷。但是，在浮法生产中，通过加热金属液槽和冷却玻璃上表面在玻璃带的厚度上产生温度梯度，由此形成与表面垂直的非球形生长的晶体。由于是在浮法过程中进行晶化的，因此，某些干扰造成了机械特性和磁特性的各向异性。

- 20 此外，GB1383201 公开了一种  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃陶瓷的浮法生产方法，它以  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$  作为成核剂，这些成核剂飘浮在液态的非润湿的金属（锡）上时通过温度控制而晶化。该文献描述了浮法带中所要求的温度控制，即先快速地冷却，接着升高温度，使其先成核，后晶化。在浮法装置中，为了获得较高的加热速度和冷却速度，金属液槽的覆盖物距玻璃上方的垂直距离仅差一点点，以使各室具有不同的温度区域。不同的区域是在锡槽中和玻璃带上方加热的。因为在该文献中只提到了浮法制玻璃陶瓷，而未提及处于前端飘浮在金属液槽上未陶瓷化的玻璃，所以，上述文献未提示在浮法制备时可能存在的对玻璃表面缺陷的影响。由于该文献只局限浮法带内的玻璃的晶化，未提出玻璃中有害
- 25 结晶的问题。但是，正如还要说明的，在生产  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系浮法玻
- 30

璃时，在玻璃的表面上产生了缺陷，它影响了玻璃的表面质量。此外，因为要求经济上占有优势，所以也需采用  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系玻璃组分生产热预应力的玻璃，以实现基于此的应用。但是，按照上述的英国专利文献是不可能生产玻璃陶瓷产品的。

5 本发明的目的是提供一种可预应力化或可转变成具有高石英混晶或热液石英混晶为主晶相的玻璃陶瓷的浮法平板玻璃，这种玻璃表现出以下优点：

- 不存在影响玻璃应用的表面缺陷，而这种缺陷是在浮法制备时因玻璃熔体和液态金属之间的相互作用引起的；
- 10 --可以制备透明度高且无干扰颜色的玻璃；
- 在经热预应力后具有高的耐热能力；
- 无需采用常规的化学澄清剂，例如氧化砷和/或氧化锑就能达到要求的气泡质量；和
- 在转变成玻璃陶瓷晶相时，该浮法产品具有优异的表面质量和极低的热
- 15 膨胀系数；
- 在各种实施方式中，可生产透光性较好的透明玻璃陶瓷、半透明、不透明玻璃陶瓷以及通过添加着色组分生产彩色玻璃陶瓷。

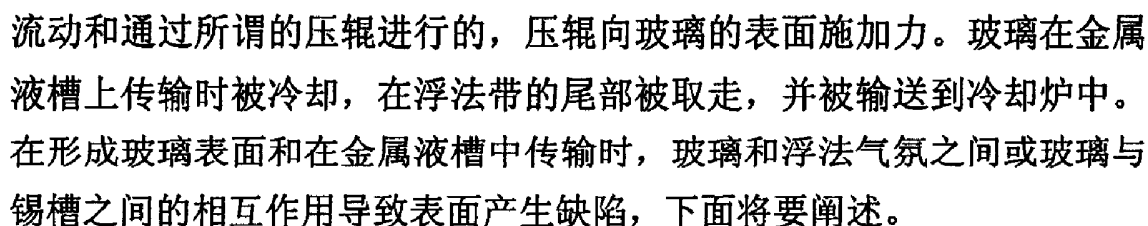
本发明的目的是通过权利要求 1 的浮法平板玻璃实现的。

在本发明浮法可预应力化或可转变成具有高石英混晶或热液石英混晶为主晶相的玻璃陶瓷的平板玻璃中，通过限制 Pt 的含量至 <300ppb，  
20 Rh<30ppb 和  $\text{ZnO}$ <1.5%（重量），以及  $\text{SnO}_2$ <1%（重量），就可防止在浮法生产中产生有影响的表面缺陷。

在熔制玻璃时，未使用常规的澄清剂氧化砷或氧化锑进行澄清，并且平板玻璃的成型是在还原性气氛中通过浇注在液态金属上进行的，即  
25 根据常规的浮法进行的。

玻璃的特点在于其允许使用的组成，从而防止浮法生产时在玻璃表面上产生缺陷。浮法装置一般由熔槽和界面构成，在槽内熔融玻璃并澄清，而界面保证了使熔槽内的氧化气氛过渡到后接装置（即浮法带）中的还原气氛，其中在成型气体的还原气氛下将玻璃浇注在液态金属（大  
30 多数情况下是锡）上实现玻璃的成型。玻璃的成型是通过锡槽上平滑的





将 ZnO 的数量限制到 1.5% (重量)。试验表明: 在浮法制备的还原条件下, 在玻璃的表面上没有锌存在。在这种情况下, 人们认为: 玻璃表面上的锌部分地被还原, 由于在浮法气氛中, 与  $\text{Zn}^{2+}$  相比, Zn 的蒸汽压较高, 所以锌被蒸发掉。除了浮法装置操作中不希望有的蒸发和在冷却位置出现锌沉淀外, 玻璃中锌的不均匀分布导致了结晶表面附近形成结晶带。这种结晶带是在表面附近由大量的高石英混晶形成的, 在那里, 玻璃中的锌含量又几乎与原始数值接近。结合浮法气氛对多价玻璃组分的还原影响, 例如将部分  $\text{Ti}^{4+}$  还原成  $\text{Ti}^{3+}$ , 产生了结晶带。因此, 较合适的方式是将玻璃中的 ZnO 的起始值从开始就保持低值。

本发明的玻璃未采用  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系玻璃中通常使用的澄清剂氧化砷和/或氧化锑进行澄清。在浮法工艺中，在还原条件的影响下，就玻璃表面上的所谓澄清剂被还原，形成有干扰的、可见的沉降金属层。从经济的角度考虑，通过研磨和抛光以除去对应用有影响和有毒性的金属层是不有利的。根据本发明优选的实施方案，玻璃是按以下方式形成的：

为了降低气泡数，至少使用一种其它的化学澄清剂，例如  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、硫酸盐化合物、氯化物，最好使用量占玻璃熔体量的 0.2—0.6%（重量）的  $\text{SnO}_2$ 。另外，也可以这样形成玻璃，即为了降低气泡数，例如借助于负压或高于 1750℃ 的高温以物理方法澄清玻璃熔体。通过其它的澄清剂  
5 和/或其它的澄清方法也能确保所要求的气泡质量。

在对气泡质量的要求特别高时，可将化学澄清和物理澄清方法结合起来使用。

在将玻璃转变成玻璃陶瓷时，以权利要求中优选的限定的氧化物  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  量是高石英混晶相和热液石英混晶相中的必要组  
10 分。可掺入其它的组分  $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。 $\text{Li}_2\text{O}$  含量超过 5%（重量）时，会提高晶体生长速度，导致生产过程中非刻意的析晶。因为  $\text{ZnO}$  存在蒸发和形成晶带的所述难题，因此， $\text{ZnO}$  的含量应控制在 1.5%（重量）以下，优选 1%（重量）以下， $\text{MgO}$  的含量至少为 0.1%（重量），优选至少为 0.3%（重量）是需要的，这除了  $\text{Li}_2\text{O}$  外，还有其它的组分充当，  
15 为代替晶体中硅掺入的铝的装料组分。 $\text{MgO}$  的含量越高，玻璃陶瓷的膨胀系数越大，因此  $\text{MgO}$  的含量不应高于 2.2%（重量）。为了避免玻璃的粘度太高和存在不希望有的结晶倾向，应将莫来石中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量限制在 25%（重量）。 $\text{SiO}_2$  的最高含量限制在 69%（重量），因为该组分会明显提高玻璃的粘度，考虑到玻璃的熔融和浮法带承受的热负荷， $\text{SiO}_2$   
20 的含量不应超过该数值。尽管添加碱金属氧化物  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  以及碱土金属氧化物  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  可改善浮法工艺中玻璃的熔融性和脱玻作用，但是，应限制这些组分的含量，因为这些组分主要是保留在玻璃陶瓷的残存玻璃相中，以不允许的方式增大了热膨胀。较高含量对结晶行为有较大的负面影响。碱金属氧化物  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的总量应至少为 0.2%（重  
25 量），优选至少为 0.4%（重量）。 $\text{P}_2\text{O}_5$  的添加量可高达 3%（重量），它对抑制有干扰的莫来石结晶是有益的。 $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量应低于 3.0%（重量），优选低于 2%（重量），因为这种物质对耐酸性是不利的。成核剂组分  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  的含量应控制在较窄的范围内。在这方面，要求最低含量为 2.5%（重量），优选 3.0%（重量），以使成核期间达到较  
30 高的核密度，从而在高石英混晶体生长后，能得到透明的玻璃陶瓷。通

过高的核密度，使高石英混晶的平均晶体尺寸限制在小于 100 纳米的范围内，由此避免有干扰的光散射。但是，成核剂的含量较高，例如高于 5.0%（重量）时，在浮法工艺的时间/温度条件下，在玻璃和锡槽之间的接触中已经影响了表面的结晶。若想着色玻璃或玻璃陶瓷，那么在熔制  
5 玻璃时可加入常规的着色组分例如钒、铬、锰、铁、钴、铜、镍、硒、氯化合物。

本发明玻璃的水含量将取决于配合料中的原料和熔融期间的工艺条件，一般是在 0.01—0.06 摩尔/升的范围内。

因此，根据第一方面，本发明玻璃的优选组成按氧化物（%重量）  
10 计为：

	$\text{Li}_2\text{O}$	3.2-5.0
	$\text{Na}_2\text{O}$	0-1.5
	$\text{K}_2\text{O}$	0-1.5
	$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0.2-2.0
15	$\text{MgO}$	0.1-2.2
	$\text{CaO}$	0-1.5
	$\text{SrO}$	0-1.5
	$\text{BaO}$	0-2.5
	$\text{ZnO}$	0-<1.5
20	$\text{Al}_2\text{O}_3$	19-25
	$\text{SiO}_2$	55-69
	$\text{TiO}_2$	1.0-5.0
	$\text{ZrO}_2$	1.0-2.5
	$\text{SnO}_2$	0-<1.0
25	$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2.5-5.0
	$\text{P}_2\text{O}_5$	0-3.0

根据第二方面，在一个特别优选的实施方案中，玻璃组成按氧化物（%重量）计为：

	$\text{Li}_2\text{O}$	3.5-4.5
30	$\text{Na}_2\text{O}$	0.2-1.0

	K <sub>2</sub> O	0-0.8
	Σ Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	0.4-1.5
	MgO	0.3-2.0
	CaO	0-1.0
5	SrO	0-1.0
	BaO	0-2.5
	ZnO	0-1.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19-24
	SiO <sub>2</sub>	60-68
10	TiO <sub>2</sub>	1.0-2.0
	ZrO <sub>2</sub>	1.2-2.2
	SnO <sub>2</sub>	0-0.6
	Σ TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub>	3.0-4.5
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-2.0

15 试验证明了本发明玻璃的其它优点，当 Li<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O 的总量高于 3.5 %（重量）时，本发明的玻璃组成也可通过化学方法施加预应力。由于 Li<sub>2</sub>O 的含量可较高，通过与 Na<sub>2</sub>O，最好是 K<sub>2</sub>O 进行离子交换，在玻璃的表面上产生高的压预应力。

20 因 ZnO 的存在（正如描述的）产生的结晶带还可通过其它组分 TiO<sub>2</sub> 引发。据认为：在表面附近部分钛被还原成了三价的钛（Ti<sup>3+</sup>），在锌高于某一最低量时，它与 Zn<sup>2+</sup> 相互作用以产生结晶带。根据本发明的一个实施方案，如果满足关系式（按%重量计） $3.2 \times \text{ZnO} + \text{TiO}_2 < 4.3$  时，将能避免形成有害的表面结晶带。也可通过减少 TiO<sub>2</sub> 的添加量来部分补偿 ZnO 的不利影响。在理想的无 ZnO 的组成中，有效地防止了结晶带的产生。

25 从经济上看，所述玻璃组成的一个特别优点是采用相同的组成不仅可制备热预应力和化学预应力的玻璃，而且可制备热膨胀小的玻璃陶瓷。

30 结果，避免了各种组成间昂贵的和费时的再熔化。也简化了诸如配合料储存和碎玻璃储存的生产逻辑。根据市场需求，用储存的玻璃经过

后处理生产各种产品。

至于玻璃的应用，例如作为热预应力的防火安全玻璃，对玻璃的典型要求透光性高。在玻化状态下，应防止产生受影响的颜色。用作建筑物的防火安全玻璃时，例如按照有关的 EN 标准，就要求在厚度达 4 毫米时的透光性 $>90\%$ 。已经证明，根据本发明的实施方案，玻璃中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量低于 200ppm， $\text{TiO}_2$  含量低于 2.5%（重量），所要求的透光性达 $>89\%$ ，优选 $>90\%$ 。

对于化学澄清剂氧化砷和氧化锑所面临的环境问题，即便在少数情况下采用氧化钡，也是如此。含钡原料，尤其是水溶性的含钡原料例如氯化钡和硝酸钡是有毒的，在使用时应特别采取谨慎的措施。本发明玻璃成分的优点是除在技术上不可避免的痕量外，可不采用  $\text{BaO}$ 。

因此，在将本发明的起始玻璃转变成具有高石英混晶或热液混晶为主晶相的玻璃陶瓷时，与常规的辊压法相比，利用了浮法工艺的优点是生产高表面质量的玻璃陶瓷。与辊压法相比，浮法成型还具有其它的优点，形成的玻璃带较宽，可快速地并在更宽的限值内调整厚度。

本发明玻璃的典型特征是热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$  在 $(3.5-5.0) \times 10^{-6}/\text{K}$  之间。如果热膨胀系数在  $3.5 \times 10^{-6}/\text{K}$  以下，那么采用常规的空气预应力装置很难达到，根据 DIN1249 对碎屑破裂所要求的足够的压预应力。例如通过浸入油包水中产生热预应力的方式是人们熟悉的，但是，这种技术极其昂贵，并且成本要比在常规的空气预应力装置中采用空气淬火的成本高很多。为了实现高的耐热冲击性，热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$  不应超过  $5.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。浮法玻璃的转变温度  $T_g$  应在  $600-750^\circ\text{C}$  之间。这样，与常规的钠钙玻璃相比，高的转变温度对获得高的压预应力以及高的耐热冲击性具有积极的作用。转变温度不应高于  $750^\circ\text{C}$ ，否则存在危险，即在火灾情况下，会因钢框架的变形使防火安全玻璃破碎，因为玻璃还不够软到消除该热应力。此外，对于较高的转变温度而言，技术上要求采用极其昂贵的空气预应力装置。处理温度  $V_A$  在  $1350^\circ\text{C}$  以下（目的是限制金属液槽的热负荷和锡的蒸发）。

根据本发明优选的实施方案，玻璃的特征在于：在转变成高石英混晶为主晶相的透明玻璃陶瓷后，具有的热膨胀系数 $\alpha_{20/700}$  不高于  $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，

优选低于  $0.15 \times 10^{-6}/K$ ，该值与零膨胀不一致，目的是获得优异的耐热冲击稳定性。

对于透明的玻璃陶瓷，例如用作烟囱窥视板， $TiO_2$  的含量  $<2\%$ （重量）， $SnO_2$  的含量  $<0.5\%$ （重量）， $Fe_2O_3$  的含量  $<200ppm$ ，而 4 毫米厚的玻璃陶瓷的透光性  $>80\%$ 。

通过单独添加或混合添加着色的化合物可使透明、半透明或不透明的玻璃陶瓷产生所需的色调。这里，常常是采用少量的添加剂就足够了。在着色形式上，用作烹饪面时，4 毫米厚度的透光性  $<5\%$ ，这是通过以钒、铬、锰、铁、钴、铜、镍、硒、氯化物着色实现的。在用作烹饪面时，采用钒化合物着色具有优点，很显然这是因为既着了色又在红外线区域具有良好的透射性。

在转变成热液石英混晶为主晶相的玻璃陶瓷时，热膨胀系数应低于  $1.5 \times 10^{-6}/K$ 。这类玻璃陶瓷视组成而定，是以透明、白色半透明或白色不透明的形式存在的。在使用着色氧化物时，白色对应地被套色。

如果需要玻璃涂层，那么从经济的角度考虑有益的是利用了玻璃成型过程中产生的余热，并且是在浮法带和/或在冷却玻璃前涂覆的。按该方法，可涂覆一层或多层氧化硅、氧化钛、二氧化锡、氧化铝、氧化钨氧化钒或可传导的氧化铟/氧化锌涂层。

一般是在熔槽中在通常的含氧气氛下用玻璃工业中常用的原料熔制玻璃，并通过澄清工序除去气泡。通过壁上的流出口从界面处流出熔体，界面是用来避开含氧气氛的。在界面中搅拌熔体，通过流槽导入呈还原气氛的浮法区。在处理温度  $V_A$  下具有粘度的玻璃熔体流经料槽，覆盖在液态锡槽上。重要的是料槽的温度应高于熔体的脱玻温度，而不发生先前未被控制的熔体脱玻。在结构上是通过料槽内部和料槽周围加热实现的。熔体碰到液态金属上后便成型、冷却、然后在浮法带的末端，在稍高于转变温度的温度下取出玻璃，并在冷却炉中解除张力。接着进行在线质量控制、将玻璃切割成要求的形状并堆放。

本发明的浮法平板玻璃具有理想的用途，不仅可用作热预应力玻璃，而且在转变成具有高石英混晶或热液石英混晶为主晶相的玻璃陶瓷后，本发明的玻璃陶瓷具有较低的热膨胀。热预应力玻璃的理想用途是

作为热预应力防火安全玻璃，根据 DIN1249（碎屑破裂），这种玻璃具有安全玻璃的特性。本发明透明玻璃陶瓷的理想用途是用作防火玻璃、烟囱窥视板、高能光源的罩以及热解炉的园盘，本发明深色的玻璃陶瓷则用作烹饪和烤箱用的可加热板。也可在透明的玻璃陶瓷上涂覆一层吸收光的底层，制备透光性符合要求的烹饪面。

浮法工艺生产的玻璃陶瓷产品的表面质量要比常规的辊压法的好，具有表面美观的优点。避免了在监视的反射和透视时的畸变。可采用透明的玻璃陶瓷作为防火玻璃，无需昂贵的表面抛光。在用作烟囱窥视板、热解炉的圆盘和高能光源的罩时，浮法生产的表面基本上不会被粘俯的污染物弄脏，并且比具有微观粗糙度的辊压表面容易清洁。

借助于下面的实施例详细描述本发明。

表 1 列出了一些实施例中浮法玻璃的组成和特性。实施例 1—14 是本发明的玻璃，实施例 15—17 是非本发明的对比例。表 2 中汇总了相关的玻璃陶瓷的特性。

表 1 的起始玻璃是采用玻璃工业中通用的原料熔制和澄清的。这种玻璃的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 160ppm。在实施例 2 中，因采用了纯  $\text{SiO}_2$  原料， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量达到 100ppm。实施例 1—16 的玻璃是在烧结的石英玻璃的坩锅中在约  $1620^\circ\text{C}$  的温度下熔制和澄清的。然后，将熔体倒入铂/铑坩锅中，其内部是由石英玻璃制成的内坩锅，以避免玻璃直接与铂/铑坩锅接触，并在约  $1580^\circ\text{C}$  的温度下均化 30 分钟。在约  $1640^\circ\text{C}$  沉积 1 小时后，浇注成形，浇注件的尺寸为约  $140 \times 100 \times 30$  毫米，并置于冷却炉中，从约  $660^\circ\text{C}$  的温度冷却至室温。测定由该浇注件制成的试验试样例如杆的转变温度  $T_g$  和热膨胀系数  $\alpha_{20/300}$ 。因为玻璃熔体未与铂/铑接触，所以铂的含量为 10—30ppb，铑的含量在检测限度以下， $<10\text{ppb}$ 。

另外，本发明的组成是在高频加热的由烧结的石英玻璃制得的 4 升坩锅中在  $1750^\circ\text{C}$  的温度下熔制。在彻底熔融配合料后，在  $1900-2000^\circ\text{C}$  下澄清 1 小时。通过高温澄清，获得了气泡数极少的浇注件。准备一些浇注件，试验在工业浮法装置中浇注的浮法特种玻璃。在这种情况下，在 2 升的铂/铑坩锅中（内部衬有石英玻璃坩锅）再次熔制浇注件。这种坩锅被固定在配有一根长棒的固定装置的前端。带有坩锅的固定装置通

- 过小口送入浮法装置。将坩锅中的熔体倒在流槽后浮法装置开始的液态锡上，并且在平缓的流动期间，覆盖在由硼硅酸盐玻璃组成的生产带上。浇注玻璃在金属液槽上的滞留时间为约 30—40 分钟。使试验熔体与硼硅酸盐玻璃生产带一起通过浮法装置和冷却炉。在冷却炉后，切割生产带
- 5 上的厚度为约 4—6 毫米的凝固试验熔体，并取走进行研究。由于极其类似的硼硅酸盐玻璃的膨胀系数和本发明的组成，试验熔体在冷却期间的粘附性特好，而不会由于不同热膨胀系数的应力使生产带上的试验熔体断开。按照 DIN5033 测量浮法制备的本发明组分的透光性。此外，检测浮法制备的试验熔体的上表面和底表面的玻璃缺陷，尤其是检测结晶。
- 10 浮法制备的试验熔体的上表面未出现结晶。只在极少数情况下，当来自金属液槽覆盖物的物质接触玻璃熔体时，才会因接触形成晶体。在浮法试验熔体的底表面上发现了个别可见的无碍大雅的晶体。这种晶体的形成是金属液槽中带入的少量空气中的氧造成的，并只限制在试验熔体和液态锡槽之间的介面处。在试验条件下带入的大气中的氧会局部氧化
- 15 Sn，从而扩散到玻璃中，起晶核的作用，产生局部高石英混晶。玻璃的热预应力性和向玻璃陶瓷的转变不会受底表面上个别晶体的不良影响。

未发现离析出的 Pt，尤其是 Rh。

在本发明玻璃的试验熔体中未出现极差的结晶带。

在浮法试验熔体的上表面上也未发现 Sn 料滴。

- 20 对比例 15 示出的组成是用  $As_2O_3$  作为澄清剂熔制的。在浮法装置中，采用描述的方法浇注该组成的浇注件，并附着在生产带上。从浮法装置上取出的浮法玻璃具有砷的金属薄层，这是因金属液槽的还原成型气氛形成的。对比例 16 的基本组成与对比例 15 相同，只是未添加  $As_2O_3$ 。在将玻璃浇注到金属液槽上后，在玻璃两侧靠近表面处出现了有害的晶
- 25 体带，是由高石英混晶形成的。这种玻璃的组成具有高 ZnO 含量，并且  $TiO_2$  含量较高。

- 在对比例 17 中，直接在铂/铑坩锅中熔制实施例 16 的组分，坩锅内未衬有石英玻璃坩锅。测定的熔制浇注件的铂含量为 900ppb。浮法玻璃的表面上有枝状生长的晶体，晶体最大达 100 微米，可观察到有滴状金
- 30 属析出。



- 在表 2 所列的成核和结晶条件下进行玻璃陶瓷的转变。在迅速地升温到 600℃后，加热到成核温度，并以恒定的加热速率进一步将成核温度升高到结晶温度，加热速率为 2.5K/分钟。从最高温度冷却至约 600℃，冷却速率为约 4k/分钟，接着关闭炉加热源。实施例 11 给出了一种玻璃陶瓷，它是通过在 1100℃的高温下额外加热 1 小时，转变成一种白色透明的玻璃陶瓷制成的，其中主要的晶相是热液石英混晶。根据实施例中高石英混晶为主晶相的含量，在室温和 700℃之间的温度下测定的本发明实施例的热膨胀达到了所希望有的极低值。借助于 X 射线衍射测定主晶相和平均晶粒大小。根据 DIN5033 得到透光度的数据。

表 1：浮法玻璃的组成和特性

实例序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
按氧化物计组成(%重量)																	
Li <sub>2</sub> O	4.1	4.17	3.85	3.8	3.6	4.3	3.65	4.2	4.2	4.0	4.25	4.15	3.8	4.4	3.8	3.8	3.8
Na <sub>2</sub> O	0.4	0.37	0.56	0.7	0.2	0.6	0.2	0.3	0.5	0.45	0.4	0.48	0.8	0.4	0.6	0.6	0.6
K <sub>2</sub> O	0.3	0.35	-	-	0.5	0.3	0.5	0.3	0.2	0.20	0.21	0.1	-	0.2	-	-	-
MgO	0.55	1.10	0.46	0.9	1.3	1.2	1.5	1.1	1.05	1.0	1.2	1.0	1.4	0.4	0.5	0.5	0.5
CaO	-	-	-	0.5	1.0	-	0.5	-	0.5	-	-	1.3	-	0.5	-	-	-
BaO	-	-	2.03	1.0	-	2.2	-	-	-	-	-	-	-	1.2	2.0	2.0	2.0
ZnO	-	-	1.40	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	1.7	1.7	1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.9	22.5	22.34	22.2	21.8	21.2	23.4	23.2	22.2	21.8	22.7	22.0	21.0	21.8	22.3	22.3	22.3
SiO <sub>2</sub>	66.1	65.82	65.1	65.5	66.3	65.2	64.1	64.4	65.75	67.4	65.54	65.55	66.5	64.9	65.0	65.0	65.0
TiO <sub>2</sub>	2.1	2.15	1.9	2.3	1.9	2.0	1.95	2.05	2.05	2.45	2.18	2.05	1.9	2.1	2.4	2.4	2.4
ZnO <sub>2</sub>	2.05	2.0	1.96	1.9	2.05	2.1	2.00	2.20	2.05	1.75	1.95	2.0	2.0	1.8	1.7	1.7	1.7
SnO <sub>2</sub>	0.15	0.24	0.4	0.2	0.15	0.3	0.10	0.25	0.20	0.25	0.24	0.27	0.4	0.3	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.35	1.3	-	1.0	1.2	0.6	1.7	2.0	1.3	0.7	1.33	1.1	2.2	2.0	-	-	-
其它的															0.3		900
															As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ppbPt
Σ	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.3	100.0	100.0
Tg(°C)	703	694	682	704	698	671	688	695	697	702	684	683	698	686	n.b.	679	n.b.
V <sub>A</sub> (°C)	1342	1334	1331	1331	1337	1317	1312	1310	1317	1337	1320	1310	1342	1329	n.b.	1295	n.b.
α <sub>20/200</sub> (10 <sup>-5</sup> /K)	4.0	4.1	4.1	4.2	4.0	4.6	4.0	4.2	4.3	4.0	4.2	4.4	4.0	4.4	n.b.	4.1	n.b.
4毫米厚度下的透光率(%)	90.5	91.4	89.9	87.9	90.1	89.7	90.5	90.0	90.1	90.3	90.7	90.2	89.5	90.5	n.b.	n.b.	n.b.

n.b.=未测量

表 2: 本发明玻璃陶瓷的转变条件和特性

实施例序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
转变条件:														
成核(°C)	755	755	760	750	750	740	745	755	750	755	740	735	730	730
(分钟)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
结晶(°C)	916	903	896	909	910	889	904	899	898	910	898	892	908	900
(分钟)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
转变成热液石英(°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1020	-	-	-
(分钟)											60			
陶瓷化特性:														
晶相	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	Keatit-MK	hQMK	hQMK	hQMK
晶粒大小(nm)	42	40	42	48	55	56	61	50	47	50	n.b.	51	43	44
外观	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	白色不透明的	透明	透明	透明
$\alpha_{2000}(10^5/K)$	-0.34	0.03	-0.20	0.31	0.47	0.53	0.57	0.04	0.15	0.02	1.17	0.26	0.24	-0.29
4 毫米厚度下的透光率(%)	84.7	84.8	80.6	83.0	83.9	73.4	83.5	84.9	84.3	79.1	16.8	83.5	83.3	82.3

n.b.=未测量

hQMK=高石英混晶