

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C03C 3/085
C03C 1/00 C03C 1/06
C03C 10/04 C03C 10/14
C03C 10/12 C03B 32/02
F24C 15/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03159376.3

[43] 公开日 2004 年 5 月 12 日

[11] 公开号 CN 1495138A

[22] 申请日 2003.9.11 [21] 申请号 03159376.3
[30] 优先权
[32] 2002. 9. 11 [33] FR [31] 0211221
[71] 申请人 欧罗克拉公司
地址 法国茹阿耳
[72] 发明人 M·孔德 E·帕频

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 周承泽

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 可陶瓷化的无机玻璃，玻璃—陶瓷制件的制备，所述制件

[57] 摘要

本发明涉及：—新型无机玻璃，所述无机玻璃是可陶瓷化的，且具有基本上由以下物质组成的组合物，由氧化物的重量百分数表示：如右图—使用所述玻璃或矿物填料来制备玻璃——陶瓷制件，所述玻璃和矿物填料是这种玻璃的前体；—由这种玻璃或矿物填料制备玻璃——陶瓷制件，所述玻璃和矿物填料是这种玻璃的前体；—所述玻璃——陶瓷制件。

SiO ₂	65-70	Na ₂ O	0-1
Al ₂ O ₃	18-20.5	K ₂ O	0-1
Li ₂ O	2.5-3.8	其中 Na ₂ O+K ₂ O	0-1
MgO	0.55-1.5	其中 (2.8Li ₂ O+1.2ZnO)/5.2MgO	>1.8
ZnO	1.2-2.8	TiO ₂	1.8-3.5
BaO	0-1.4	ZrO ₂	0.8-2.5
SrO	0-1.4	其中 2.2(TiO ₂ /ZrO ₂)<4.5	
其中 BaO+SrO	0.4-1.4	较好是 2.3(TiO ₂ /ZrO ₂)<4.5	
其中 MgO+BaO+SrO	1.1-2.3	任选的至少一种不过量的有效量澄清剂	

1. 一种无机玻璃, 所述无机玻璃含有一种组合物, 以氧化物的重量百分数计, 所述组合物基本上由以下物质组成:

5	SiO ₂	65-70
	Al ₂ O ₃	18-20.5
	Li ₂ O	2.5-3.8
	MgO	0.55-1.5
	ZnO	1.2-2.8
10	BaO	0-1.4
	SrO	0-1.4
	其中 BaO+SrO	0.4-1.4
	其中 MgO+BaO+SrO	1.1-2.3
	Na ₂ O	0-<1
15	K ₂ O	0-<1
	其中 Na ₂ O+K ₂ O	0-<1
	其中 (2.8Li ₂ O+1.2ZnO)/5.2MgO	>1.8
	TiO ₂	1.8-3.5
	ZrO ₂	0.8-2.5
20	其中 2.2<TiO ₂ /ZrO ₂ <4.5, 宜为 2.3<TiO ₂ /ZrO ₂ <4.5, 以及 任选的至少一种不过量的有效量澄清剂。	

2. 权利要求 1 所述的无机玻璃, 其特征在于, 所述组合物还包含至少一种有效量的着色剂, 所述着色剂选自 CoO、Cr₂O₃、Fe₂O₃、MnO₂、NiO、V₂O₅、CeO₂。

3. 权利要求 1 或 2 所述的无机玻璃, 其特征在于, 所述组合物还包含 0.03-
25 1 重量%V₂O₅, 且 3.8%≤TiO₂+ZrO₂+5V₂O₅≤6%。

4. 权利要求 1 所述的无机玻璃, 其特征在于, 所述组合物不再包含任何着色剂, 其中 Al₂O₃ 含量为 19.8-20.5%, ZrO₂ 含量为 1.2-2.5%。

5. 使用以上权利要求中任一项所述的无机玻璃、或这种无机玻璃的前体填料在制备玻璃-陶瓷制件中的应用。

30 6. 一种制备包含作为主要结晶相的β-石英固溶体的玻璃-陶瓷制件的方法, 其特征在于, 它主要包括以下连续步骤:

- a) 熔化权利要求 1-4 任一项所述的玻璃, 或者熔化填料, 所述填料是这种玻璃的前体;
- b) 将所得熔化的玻璃冷却至低于其转化区间的温度下, 同时将其定型形成所述最终制件所需的形状;
- 5 c) 以 50-80℃/min 的速度升温至 670-800℃ 的温度范围内, 来升高所得玻璃形状的温度;
- d) 将所述玻璃制件保持在 670-800℃ 的温度范围内 15-25 分钟, 使颗粒或核在其中长大;
- e) 以足够的速度升高当前已经成核的所述玻璃制件的温度, 在 15-30 分
10 钟内升至 900-980℃ 的温度区间内;
- f) 将所述成核玻璃制件保持在 900-980℃ 的温度区间内 10-25 分钟, 使 β -石英固溶体在这些颗粒或核中长大;
- g) 迅速将所述结晶制件冷却至室温。
7. 一种制备包含作为主要结晶相的 β -锂辉石固溶体的玻璃-陶瓷制件的方法,
15 其特征在于, 它基本上包括权利要求 6 所述方法的连续步骤 a)-g), 且对步骤 e) 和 f) 来说, 温度区间为 1050-1200℃。
8. 一种制备着色玻璃-陶瓷制件的方法, 其特征在于, 它包括进行权利要求 6 或 7 所述方法的步骤 a)-g), 所述在步骤 a) 中加入的玻璃或者玻璃填料还包含至少一种有效量的着色剂, 所述着色剂选自 CoO、Cr₂O₃、Fe₂O₃、MnO₂、NiO、V₂O₅、CeO₂。
- 20 9. 权利要求 8 所述的方法, 其特征在于, 所述玻璃或者所述玻璃填料还包含 0.03-1 重量%V₂O₅, 且 $3.8\% \leq \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + 5\text{V}_2\text{O}_5 \leq 6\%$ 。
10. 权利要求 6-9 任一项所述的方法, 其特征在于, 所述进行步骤 b)-f) 所需的总持续时间不超过约 2 小时, 宜约为 1 小时。
11. 一种玻璃-陶瓷制件, 所述制件根据权利要求 6-10 任一项所述方法制得,
25 所述玻璃-陶瓷具有一种组合物, 由氧化物重量百分数计, 所述组合物基本上由以下物质组成:

	SiO ₂	65-70
	Al ₂ O ₃	18-20.5
	Li ₂ O	2.5-3.8
30	MgO	0.55-1.5
	ZnO	1.2-2.8

	BaO	0-1.4
	SrO	0-1.4
	其中 BaO+SrO	0.4-1.4
	其中 MgO+BaO+SrO	1.1-2.3
5	Na ₂ O	0-<1
	K ₂ O	0-<1
	其中 Na ₂ O+K ₂ O	0-<1
	其中 (2.8Li ₂ O+1.2ZnO)/5.2MgO	>1.8
	TiO ₂	1.8-3.5
10	ZrO ₂	0.8-2.5
	其中 $2.2 < \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 < 4.5$, 宜为 $2.3 < \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 < 4.5$, 以及 任选的至少一种不过量的有效量澄清剂。	

12. 权利要求 11 所述的制件, 所述制件包括炉灶面上的盘子、炊具、微波炉底盘、木炭炉口、防火门或者防火窗。

可陶瓷化的无机玻璃，
玻璃-陶瓷制件的制备，所述制件

5

技术领域

本发明涉及：

- 新型无机玻璃，所述无机玻璃是可陶瓷化的，
 - 使用所述玻璃或矿物填料来制备玻璃-陶瓷制件，所述玻璃和矿物填料是这
- 10 种玻璃的前体。其中，所述可陶瓷化的无机玻璃尤其引人注目，通过它们可在有效操作条件下获得优质玻璃-陶瓷；
- 从这种玻璃或矿物填料制备玻璃-陶瓷制件，所述玻璃和矿物填料是这种玻璃的前体；
 - 所述玻璃-陶瓷制件。

15

技术背景

本发明明显按照专利 US-A-5, 070, 045 所述的线路延续下来，所述专利的内容结合于本文中。

本发明提供上述发明的改进。

- 20 本发明明显涉及玻璃-陶瓷制件的制备。众所周知，所述制备方法以三个主要工艺步骤为基础：

- 熔化无机玻璃或者熔化矿物填料，它们是这种玻璃的前体，包含有效量的成核剂。第一步通常为熔化包含所述成核剂的可玻璃化原料；
 - 将所各的熔化的玻璃冷却并定型，将温度冷却至低于所述玻璃的转化域
- 25 (区间)；

- 适当加热处理，使所述定型的玻璃结晶或者陶瓷化。通常，此第三和最后一步工艺分两个阶段进行。首先，将所述定型的玻璃(在第二步之后制得的玻璃制件)置于比所述玻璃的转化域稍高的温度下，在其中形成成核颗粒。然后，将所述温度升至足够高的值，使所述结晶在所述颗粒上长大。

- 30 在第二步(冷却并定型所述熔化的玻璃)中，必须防止任何的析晶作用、任何结晶作用，这些会导致所制得的玻璃出现外观缺陷。

相反，在第三步中(陶瓷化)，要求所述玻璃以受控的方式进行结晶，转化成玻璃-陶瓷。

在第二步中，所述玻璃析晶作用的特性，尤其是液相线粘度是关键。已知只要在定型过程中所述玻璃的粘度高于其液相线粘度，就会形成次品—在其本体(mass)和/或表面上具有析晶缺陷的玻璃。各定型工艺要求将所述玻璃调节到给定的粘度范围内。具有更高液相线粘度的玻璃更容易定型。冻点(cold point)存在的公差更大。若所述玻璃的体积更大，这一点将更加突出。

对于所述玻璃-陶瓷，所形成的物件(炉灶面、盘子、防火窗...)通常尺寸很大，且不论用于将所述前体玻璃定型的定型技术是层压、挤压或者定型玻璃坯(如专利申请 FR-A-2,735,562 所述...)，就降低损失百分数(即由于析晶形成的次品)以及定型的操作弹性而言，所述玻璃的液相线粘度增大是明显有利的。

如上所述，本发明提供专利 UA-A-5,070,045 中论述(即，从指定类型的简单玻璃，迅速制得玻璃-陶瓷，其主要的结晶相是 β -石英或者 β -锂辉石的固溶体，且其线性热膨胀系数很低，甚至为零)的改进、用于使上述次品最少的改进。所述改进以结合新型无机玻璃(或新型矿物填料)为基础，这可以提供最大的液相线粘度。其中，在所述第二步(共同冷却和定型)中，产生的缺陷更少。令人惊奇的是，相比已有技术，本发明能更大程度地控制所述第二步，同时不会打乱陶瓷化的第三步。

本发明所述新型玻璃可以在短时间(小于两小时)内转化成玻璃-陶瓷，仅出现很小的变形，如专利 US-A-5,070,045 所述。对于所述美国专利的玻璃，它们具有明显增大的液相线粘度。

以下可以参考已有技术进行说明。

多年来，对于且仅对于陶瓷化的第三步来说，已知结合、混合所述成核剂 TiO_2 和 ZrO_2 是很重要的。对于这一主题，可以参考由 D.R. Stewart 所著名为“在氧化锂-硅铝酸盐玻璃-陶瓷中作为成核剂的 TiO_2 和 ZrO_2 ”的文献(由 L.L.Hench 和 S.W.Freiman 编著的《玻璃中成核和结晶的优势》的第 83-90 页，American Ceramic Society, Columbus, OH, 1971)。所述文献解释了以摩尔比 $R' = (\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2) = 2$ 结合所述成核剂 TiO_2 和 ZrO_2 的好处。即，对于所述比率的值，所述玻璃转化成玻璃-陶瓷的速度最快，且结晶的平均尺寸最小，即制得透明度最佳的玻璃-陶瓷。这些结论最近在 J. Am. Ceram. Soc., 82[1], 5-16(1999)中发表的由 D.H.Beall 和 L.R.Pinckney 所著的名为“纳米相玻璃-陶

瓷”的文献中被再次提到。

在所述专利 US-A-5,070,045 中,说明了在有利条件下(特别是就速度而言),玻璃-陶瓷制件的制备。所述作为原料的可陶瓷化玻璃具有如下组成,由重量(%)表示:

5	SiO ₂	65-70
	Al ₂ O ₃	18-19.8
	Li ₂ O	2.5-3.8
	MgO	0.55-1.5
	ZnO	1.2-2.8
10	BaO	0-1.4
	SrO	0-1.4
	其中 BaO+SrO	0.4-1.4
	其中 MgO+BaO+SrO	1.1-2.3
	As ₂ O ₃	0-1.5
15	Sb ₂ O ₃	0-1.5
	其中 As ₂ O ₃ +Sb ₂ O ₃	0.5-1.5
	Na ₂ O	0-<1
	K ₂ O	0-<1
	其中 Na ₂ O+K ₂ O	0-<1
20	其中 (2.8Li ₂ O+1.2ZnO)/5.2MgO	>1.8
	TiO ₂	1.8-3.2
	ZrO ₂	1-2.5

所述玻璃的液相线粘度大于 700Pa.s(当然大于或等于 600Pa.s),且可以热结晶形成玻璃-陶瓷,所述主要结晶相为β-石英或者β-锂辉石的固溶体,且
25 线性热膨胀系数为 $0 \pm 3 \times 10^{-7} \text{K}^{-1} (20-700^\circ\text{C})$ 。

所述玻璃包含上述量的作为成核剂的 TiO₂ 和 ZrO₂,它们在上述第三步陶瓷化中活泼(如所述美国专利所述)。参考所述美国专利的表 1 和表 2,注意到重量比 $R = (\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2)$ (摩尔比 $R' = (\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2)$) 最大为 1.9(2.97)(实施例 4)。

在这一美国专利中,没有提供在进行上述(也在美国专利提到)冷却和定型的
30 的第二步中所述重量比(摩尔比)的任何说明。

发明内容

在本文中, 本发明人意识到, 所述重量比 $R = (\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2)$ 在 2.2-4.5 之间时, 所述冷却和定型的第二步的产率显著提高, 而不会显著影响所述陶瓷化的第三步。

第一方面, 本发明因此涉及具有如下重量组成(以氧化物的百分数表示)的无机玻璃, 所述组成包括:

	SiO_2	65-70
	Al_2O_3	18-20.5
10	Li_2O	2.5-3.8
	MgO	0.55-1.5
	ZnO	1.2-2.8
	BaO	0-1.4
	SrO	0-1.4
15	其中 $\text{BaO} + \text{SrO}$	0.4-1.4
	其中 $\text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO}$	1.1-2.3
	Na_2O	0-<1
	K_2O	0-<1
	其中 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0-<1
20	其中 $(2.8\text{Li}_2\text{O} + 1.2\text{ZnO})/5.2\text{MgO}$	>1.8
	TiO_2	1.8-3.5
	ZrO_2	0.8-2.5

其中 $2.2 < \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 < 4.5$, 以及

任选的至少一种不过量的有效量澄清剂。

本发明的无机玻璃差不多就是专利 US-A-5,070,045 中的玻璃。如上所述, 可以参考这一美国专利的论述, 用于精确上述(所述玻璃)各构成成分的各自加入量。

至于 Al_2O_3 的加入量, 注意到在本发明的玻璃中, 已经证实它可以大于 19.8%, 这甚至是有利的。所述 19.8% 的值是专利 US-A-5,070,045 中给出的高临界值。在将更多的 Al_2O_3 加入本发明的玻璃中时, 从所述玻璃制得玻璃-陶瓷, 它具有更好的透明度。

其特征是, 在上述本发明玻璃的组成(以重量计)中, 存在:

TiO_2 1.8-3.5

ZrO_2 0.8-2.5

且 $2.2 < R = (\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2) < 4.5$ 。

如上所述，对于制得在制备玻璃-陶瓷中定型的玻璃的第二步，本发明人
5 意识到所述重量比 $R = (\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2) > 2.2$ 的重要性。

所制得的玻璃具有有趣的液相线温度，为 $50-100^\circ\text{C}$ ，低于专利 US-A-5,070,045 所述玻璃的液相线温度。本发明所述新型玻璃的粘度和所述专利 US-A-5,070,045 所述玻璃的粘度具有可比性。

所述重量比 $R = (\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2)$ 保持在低于 4.5，因为高于此值则很难制得玻璃-陶
10 瓷，其主要结晶相是透明的 β -石英固溶体。它们会变成乳白色。

至于有利的变量，所述重量比 R 为 2.3-4.5。

有利的是，本发明的无机玻璃包含至少一种有效量但不过量的澄清剂。本领域的技术人员熟知如何将这种类型的化合物加入无机玻璃中。通常，实际是将不低于 2 重量%的这种化合物加入本发明的玻璃中。

15 从仅为说明而不对发明构成任何限制的角度讲，本发明的无机玻璃也可以包含如所述美国专利中所述量的作为澄清剂的 As_2O_3 和/或 Sb_2O_3 ，如专利 US-A-5,070,045 中所述的玻璃，即：

As_2O_3 0-1.5

Sb_2O_3 0-1.5

20 且 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 0.5-1.5 (重量%)

同样，本发明所述无机玻璃可以包含其它化合物如 SnO_2 、 CeO_2 和 Cl 作为澄清剂。

本发明的无机玻璃可以着色或者不进行着色。

为了使它们显示真实的颜色，除了上述构成成分以外，它们还包含至少一
25 种有效量的着色剂。所述着色剂通常选自 CoO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 V_2O_5 、 CeO_2 (以及它们的混合物)。

至于本发明所述的有色无机玻璃，尤其优选具有上述组成 (以重量计) 和 0.03 (宜为 0.05) 到 1 重量% V_2O_5 的那些玻璃，且条件如下：

$3.8\% \leq \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + 5\text{V}_2\text{O}_5 < 6\%$

30 由本发明的这种玻璃可以制得制件，即相当透明的黑色玻璃-陶瓷制件，其主要结晶相为 β -石英。

观察到, 在本发明所述玻璃中, 氧化钒具有着色效应, 它比在所述专利 US-A-5, 070, 045 所述玻璃中更加显著, 因此, 较少的量即足以提供同样的着色效果。

5 当不包含有效量着色剂时, 如上所述, 本发明的玻璃可以具有较浅的颜色, 这是由于在其中存在某种类型的杂质。

本发明的玻璃不包含有效量的着色剂(只是从组成考虑才加入的着色剂), 有利的是, 其氧化铝(Al_2O_3)含量为 19.8-20.5%、氧化锆(ZrO_2)含量为 1.2-2.5%。用这种玻璃, 已经制得很透明的玻璃-陶瓷, 它不存在乳白色。

10 可以由本发明未着色的玻璃制得透明、无色或者乳白色玻璃-陶瓷制件, 甚至是不透明、无色玻璃-陶瓷制件, 其主要结晶相分别为 β -石英或者 β -锂辉石。

同样地, 可以由本发明的着色玻璃制得透明、无色或者乳白色玻璃-陶瓷制件, 甚至是不透明、无色玻璃-陶瓷制件, 其主要结晶相分别为 β -石英或者 β -锂辉石。

除了上述必要的和任选的组分外, 本发明的无机玻璃可以包含其它组分。很明显, 它们包含限定量(通常低于 2 重量%)的其它组分, 其量不会危害本发明所述玻璃的特性。因此, 例如, 决没有排除本发明的玻璃包含 P_2O_5 和/或 B_2O_3 。

至于本发明第二方面, 本发明涉及使用上述无机玻璃来制备玻璃-陶瓷制件。从逻辑上说, 所述第二方面包括使用填料来制备玻璃-陶瓷制件, 所述填料是本发明无机玻璃的前体。事实上, 根据进行制备的正确方法, 可以分离或者不分离所述碱性玻璃。

20 至于本发明的第三方面, 用上述原料(以上所给的组成, 以 $\text{R}=(\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2)$ 在 2.2-4.5 之间为特征)如专利 US-A-5, 070, 045 所述制备所述玻璃-陶瓷制作。

因此, 为了制备包含作为主要结晶相的 β -石英固溶体的玻璃-陶瓷制件, 主要进行以下步骤:

- a) 如上所述, 熔化玻璃或者熔化填料, 它们是这种玻璃的前体;
- 25 b) 将所得熔化的玻璃冷却至低于其转化区间的温度下, 同时将其定型, 形成所述最终制件所需的形状;
- c) 以 50-80°C/min 的速度升高所得玻璃成形体的温度, 至 670-800°C 的温度范围内;
- d) 将所述玻璃制件保持在 670-800°C 的温度范围内 15-25 分钟, 使颗粒或
- 30 核在其中长大;
- e) 以足够的速度升高当前已经成核的所述玻璃制件的温度, 在 15-30 分

钟内升至 900-980℃ 的温度区间内(证实可以做到, 甚至可以有利地将所述温度升至 980℃);

f) 将所述成核玻璃制件保持在 900-980℃ 的温度区间内 10-25 分钟, 使 β -石英固溶体在这些颗粒或核中长大;

5 g) 迅速将所述结晶制件冷却至室温。

在没有将至少一种有效量的着色剂加入所述起始玻璃(起始填料)的组成中, 且不存在着色杂质的条件下, 由上述制备方法制得的玻璃-陶瓷制件是无色的。

10 至于制备包含作为主要结晶相的 β -锂辉石固溶体的玻璃-陶瓷制件, 以基本上相同的方式进行上述步骤 a)-g), 其中步骤 e) 和 f) 具有不同温度区间, 所述区间为 1050-1200℃ (代替 900-980℃)。

15 在更高温度下进行的陶瓷化使(主要为) β -石英固溶体的透明结晶相转化成另一结晶相, 即从二氧化硅转化成 β -锂辉石固溶体结晶相, 这使得所述材料具有乳白色、白色外观, 甚至是不透明的外观。所述材料的白色在特殊应用领域中大受欢迎, 所述材料多少是不透明的。

至于制备着色玻璃-陶瓷制件, 在步骤 a) 中加入至少一种有效量着色剂来进行上述过程, 所述制件包含作为主要结晶相的 β -石英或 β -锂辉石固溶体。它再次要求:

20 - 所加入的着色剂通常选自 CoO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 V_2O_5 、 CeO_2 (以及这些氧化物的混合物);

- 在以下条件下加入 0.03-1 重量%(宜为 0.05-1%) V_2O_5 :

$3.8\% \leq \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + 5\text{V}_2\text{O}_5 \leq 6\%$ 。

上述制得玻璃-陶瓷制件的步骤 b)-f) 宜最多在 2 小时内进行, 尤其优选在 1 小时内进行。

25 至于其最后目的, 本发明涉及所述玻璃-陶瓷制件, 它可以根据上述方法由无机玻璃(或矿物填料, 它是这种玻璃的前体)制得, 所述无机玻璃是所述发明的第一目的。所述制件的玻璃-陶瓷具有上述用于所述无机玻璃的组成。所述制件明显包括炉灶面上的盘子, 它们适用于不同类型的烹饪(电阻丝加热、感应加热、卤料加热...), 也包括不同类型的炊具, 它们也适用于不同类型的烹饪方法, 如微波炉底盘、木炭炉口、防火门、防火窗。对此没有明显的限制。

30

具体实施方式

现在, 通过以下实施例来说明本发明。更具体的是, 实施例 1-4 和 4' 说明所述发明, 实施例 A、B 和 C 体现了本发明的重要性。所述实施例 A 和 B 说明已有技术 ($R \leq 2$), 而所述实施例 C 说明其中 $R > 4.5$ 的特殊情况 (重量比 $R = \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$)。

实施例 A、B、C、1-4

下表 1 说明:

第一部分, 所述玻璃组成以重量计, 以及它们的液相线特性;

第二部分, 由所述玻璃制得的玻璃-陶瓷特性, 所述包含作为主要结晶相的 β -石英溶体的玻璃-陶瓷。

对各实施例来说, 在所述表 1 中标明了重量比 ($R = \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$) 和摩尔比 ($R' = \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$)。对于本发明的玻璃, 注意到 R^1 值显著大于 3, 虽然在上述 D. R. Stewart 所著的文献中推荐比率为 2, 而专利 US-A-5, 070, 045 中所述的比率 R' 为 2.4 数量级。

以通常的方式由容易分解的氧化物和/或化合物如硝酸盐或碳酸盐制备所述玻璃。混合所述原料, 并制得均质的混合物。将置于铂坩锅中的约 1000g 混合物在 1650°C 的电炉中熔化 10 小时。然后, 将所述熔化的玻璃倾倒在桌子上, 并辊压成厚度约 6mm。然后在 650°C 下再次加热 1 小时, 然后根据以下程序进行陶瓷化:

- 迅速升至 670°C,
- 在 24 分钟内从 670°C 升至 800°C (成核区间),
- 在 20 分钟内从 800°C 升至 900°C,
- 维持在 900-980°C 之间 (成长区间) 15 分钟,
- 迅速冷却。

由少量玻璃 (几克) 确定所述液相线温度, 在铂坩锅中再次熔化, 然后, 在空气中退火之前, 保持在所述温度下 17 小时。所述液相线温度是没有观察到结晶的最低稳定温度。

所述透射率在厚度为 3mm 的抛光样品上测量。用光源 C 以每纳米一个测量点的速度在 360-830 纳米之间测量所述可见光透射率。

表 1

组成(重量%)	A	B	C	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
SiO ₂	68.8	67.6	68.5	68.4	68.5	67.6	67.4
Al ₂ O ₃	18.95	19.85	18.95	18.95	18.95	19.75	20
Li ₂ O	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45
MgO	1.2	1.22	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ZnO	1.62	1.66	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62
BaO	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
MgO+BaO+SrO	2	2.02	2	2	2	2	2
As ₂ O ₃	0.5	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Sb ₂ O ₃							
As ₂ O ₃ +Sb ₂ O ₃	0.5	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Na ₂ O	0.15	0.17	0.15	0.15	0.15	0.15	0.17
K ₂ O	0.2	0.19	0.2	0.2	0.2	0.2	0.19
Na ₂ O+K ₂ O	0.35	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35	0.36
(2.8Li ₂ O+1.2ZnO)/5.2MgO	1.86	1.84	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86
TiO ₂	2.6	2.6	3.8	3.1	3.3	3.1	3.1
ZrO ₂	1.7	1.68	0.5	1.3	1	1.3	1.3
R=TiO ₂ /ZrO ₂ (重量比)	1.53	1.55	7.6	2.38	3.3	2.38	2.38
R'=TiO ₂ /ZrO ₂ (重量比)	2.4	2.4	11.7	3.6	5.1	3.7	3.7
V ₂ O ₅	0.22		0.02	0.1	0.09	0.1	
2. 液线	1,350°C 6,000P	1,350°C 6,000P	>30,000P	1,300°C 10,000P	1,250°C 30,000P	1,300°C 10,000P	1,300°C 10,000P
3. 陶瓷化之后的外观	透明, 黑色	透明, 基本无色	很混浊 黑色	透明, 黑色	透明, 黑色	透明, 黑色	透明, 基本无色
4. 陶瓷化之后的性质							
膨胀率(25-700°C)	-1×10 ⁻⁷ K ⁻¹	-1×10 ⁻⁷ K ⁻¹		-0.3×10 ⁻⁷ K ⁻¹	0.2×10 ⁻⁷ K ⁻¹	-0.1×10 ⁻⁷ K ⁻¹	
可见光透射率	5.65			4	2.3	4.5	
在 1,000nm 处的透射率	71.9			70.1	71.3	72.9	
在 2,000nm 处的透射率	79.8			82.5	82.9	82.5	

实施例 4'

实施例 4 的玻璃进行如下的加热处理：

- 迅速升至 670℃，
- 在 20 分钟内从 670℃升至 800℃ (成核区间)，
- 5 - 在 30 分钟内升至 1070℃，
- 在 1070℃保持 (成长区间) 30 分钟，
- 迅速冷却。

所得玻璃-陶瓷包含作为主要相的 β -锂辉石。它具有白色外观，稍透明。其膨胀系数为 $8 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ (20-700℃)。