

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A47J 27/00

A47J 36/04 F24C 15/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03158934.0

[43] 公开日 2004 年 4 月 21 日

[11] 公开号 CN 1489965A

[22] 申请日 2003.9.12 [21] 申请号 03158934.0

[30] 优先权

[32] 2002.9.13 [33] DE [31] 10242481.0

[71] 申请人 舱壁玻璃公司

地址 联邦德国美因茨

[72] 发明人 乌尔里克·希夫纳

弗里德里克·西伯斯

卡斯滕·沃姆布特

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 陶瓷加热设备及其制造方法

[57] 摘要

本发明是关于一种具有大平面的，单片的陶瓷加热设备，全部蒸煮槽覆盖具有单独规定加热区的加热面板。按本发明的规定，加热面板由低膨胀的烧结玻璃陶瓷构成，它至少含有 90%，优选至少 92% 的主结晶相堇青石，这样加热板可用简单的方法制成，它具有低的热膨胀和同时具有小的热导性而且满足所有提出的要求。由于烧结玻璃陶瓷还有高的电绝缘性因此加热面板也可直接加热，其中，在加热面板和热导体之间可不用另外的绝缘层。

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

1. 具有一个大平面的, 单片的陶瓷加热设备, 蒸煮槽至少部分覆盖具有至少规定加热区的加热面板, 其特征为, 加热面板由低膨胀的烧结玻璃陶瓷
5 构成, 其至少含有 90 %, 优选至少 92 % 的主结晶相的堇青石。

2. 按权利要求 1 的陶瓷加热设备, 其特征为, 烧结玻璃陶瓷含有 TiO_2 和/或 ZrO_2 和/或 ZrSiO_4 作为结晶的次要成份。

3. 按权利要求 1 或 2 的陶瓷加热设备, 其特征为, 烧结玻璃陶瓷在温度为 20 至 500 °C 的范围内具有的热膨胀小于 $1.5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$, 优选小于 $1 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

10 4. 按权利要求 1 至 3 中之一的陶瓷加热设备, 其特征为, 烧结玻璃陶瓷在室温下具有 4 至 4.5W/m 的热导性以及 450 °C 的温度下 2 至 3W/mK 的热导性。

5. 按权利要求 1 至 4 中之一的陶瓷加热设备, 其特征为, 烧结玻璃陶瓷的 E-模量大于 120GPa, 优选大于 140GPa。

15 6. 按权利要求 1 至 5 中之一的陶瓷加热设备, 其特征为, 烧结玻璃陶瓷具有高于 650 °C, 优选为高于 800 °C 的 t_{k100} -值, 有高的电绝缘性。

7. 按权利要求 1 至 6 中之一的陶瓷加热设备, 其特征为, 烧结玻璃陶瓷以重量 % 计, 含有 14-16 的 MgO , 32-35 的 Al_2O_3 , 48-57 的 SiO_2 , 0-2 的 K_2O , 0-2 的 B_2O_3 以及 0-8 的 TiO_2 和/或 ZrO_2 。

20 8. 按权利要求 1 至 7 中之一的陶瓷加热设备, 其特征为, 加热面板的加热区通过直接在加热面板的下面涂敷的导热体道线进行直接加热。

9. 按权利要求 1 至 8 中之一的陶瓷加热设备, 其特征为, 在加热区的上表面以 420 °C 的工作温度下加热区范围的翘曲小于 0.1mm。

10. 按权利要求 1 至 9 中之一的陶瓷加热设备制造方法, 其特征为, 烧
25 结玻璃陶瓷由粉末制成, 该粉末由结晶化的原料玻璃以及至少一种另外的氧化物成分粉末的混合物构成。

11. 按权利要求 10 的方法, 其特征为, 另外的氧化物组份量占粉末混合物为 2 至 8 重量 %。

12. 按权利要求 10 或 11 的方法, 其特征为, 作为氧化物的组份使用 TiO_2
30 和/或 ZrO_2 和/或 ZrSiO_4 。

13. 按权利要求 10 至 12 中之一的方法, 其特征为, 使用一种以重量 %

计具有 14-16 的 MgO ， 32-35 的 Al_2O_3 ， 48-57 的 SiO_2 和 0-2 的 B_2O_3 和 0-2 的 K_2O 的结晶化玻璃粉末。

14. 按权利要求 10 至 13 中之一的方法，其特征为，由玻璃粉末在温度高于 $980\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下以主结晶相堇青石构成。

5 15. 按权利要求 10 至 14 中之一的方法，其特征为，将结晶化的原料玻璃和另外的氧化物组份研磨成平均粒度为 $1\text{-}3\mu\text{m}$ 的粉末。

16. 按权利要求 15 的方法，其特征为，由磨碎的粉末混合物压制成加热面板尺寸的平板且该板在温度为 1250 至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内，优选为 1320 至 $1360\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下，烧结成固体物质。

陶瓷加热设备及其制造方法

5 本发明是关于一种具有大平面的单片结构的陶瓷加热设备，其全部加热槽覆盖配置有单独规定的加热区的加热面板以及这种陶瓷加热设备的制造方法。

通常的陶瓷加热设备由一个平的加热面板构成，在其上面配置蒸煮器且在加热面板下面设置加热系统，如用辐射或卤素加热物体进行加热。因此加
10 热面板由低膨胀性材料构成，如 Ceran 型的玻璃陶瓷。

除了这种以通常加热方式的常规陶瓷加热设备外还已知有一种直接加热的陶瓷加热设备。在这种已知的加热设备中代替通常的加热物体直接在加热面板的下面涂敷一种导电的加热层，该层与加热面板牢固地粘接。直接加热的加热设备与通常的加热的加热设备相比其优点是一般具有必要的更低
15 的工作温度，良好的热功率调节且由此控制加热面板的上表面的温度，即加热区的温度。所以用这种直接加热的加热设备进行加热，加热时间短且由此在更小的设备高度的加热设备中得到更高的效率。

用于直接加热的加热设备的加热面板的材料必须具有除了低的热膨胀性能外，还必须具有高的电绝缘性和良好的热导性能。因此对于直接加热的
20 加热设备来说可使用玻璃陶瓷，如 WO 00/15005 所公开。除此之外，也可使用优选的非氧化的陶瓷，如专利 EPO 853444 A2 规定的 Si_3N_4 或专利 DE 19835378 规定的 SiC 或 AlN 的应用。

关于对用于直接加热的蒸煮设备的加热面板的材料有必要性能是已知的，这就是随着温度的增加其比电阻减少。尤其适用的如 Ceran 的 LAS-玻璃
25 陶瓷。在直接加热的加热设备的最高工作温度为 450°C 时其比电阻不大于 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 。当然这个电阻不足以保证满足 3750V(欧洲标准)或 1000V(美国标准)要求的耐压强度。为了满足这种要求，需在玻璃陶瓷的加热面板和涂敷的导热体层之间另外加一电绝缘层。这种绝缘层可由 Al_2O_3 (DE 19817194 A1)或由 Glasemaille(专利 DE 19845102 A1)构成。由专利 DE 19835378 A1 已知由 BN
30 或陶瓷粘接剂构成的层。此外已知如莫来石或堇青石也是优良的材料。根据这种材料本身的比电阻这种材料的电绝缘层的厚度可最大至几百个 μm 。

但是这种必要的绝缘层在直接加热的加热设备中使用时具有一系列新的缺点。因为用于绝缘层的材料通常仅具有按比例减小的热导能力，随着绝缘层厚度的增加将使加热设备的效率降低。另外由于玻璃陶瓷与绝缘材料之间热膨胀系数的不同而产生热应力，这就难以实现机械性稳定的粘接。同时经常不可避免的是，绝缘层所具有的不平整性或其上表面类似的多孔性，这些使得只有几个 μm 厚的薄导热体道线难以均匀涂敷。最后要求这种层的制造，也就是在玻璃陶瓷-加热面板上涂敷必要层厚度的用于绝缘的层材料的涂敷以及紧接着的对该层的煅烧需要增加不是小的额外的技术费用，尤其是制造费用。

10 玻璃陶瓷与绝缘材料的热失配问题可通过在加热面板和绝缘层之间涂敷一种有延性的，金属层来减小。由于这附加的层可松弛因热失配造成的应力(专利 DE 3105065 C2)。如果使这种金属层接地，还能因此带来其它优点，因为它在加热区上的蒸煮容器与热导体之间用作抗电压击穿的保护电极。由此可尽量减低电在绝缘层上的要求，使得可以例如减少其厚度。当然也要考虑使用这种金属中间层所存在的对该层的制造所增添的费用。

使用上面提及的非氧化玻璃陶瓷，如 Si_3N_4 ， SiC 和 AlN 的最主要的优点是，与由玻璃陶瓷构成的加热面板相反这种陶瓷具有很高的比电阻。由于这种特性一般可取消前面所提到的在加热面板和导热体之间所添加的电绝缘层，同时并不降低所要求的耐压强度。

20 但相对于玻璃陶瓷，所述陶瓷的主要缺点是其明显过大的膨胀系数 $>3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ 。假设使用由这种材料制造类似于以蒸煮槽覆盖的玻璃陶瓷情况的加热面板似的大的，单片的加热面板，则将由于在单个的加热区和围绕加热区的不加热边缘区间的温度差异产生很大的机械应力。这可造成加热区的不规则的相应的翘曲变形，以至不能再保证加热区上的蒸煮器底面所放置的板的平度且由此导致加热设备的效率明显降低。另一方面还存在很大的危险，当产生的热应力超过加热面材料本身的强度时，将在加热面板内产生断裂，裂缝等。

25 这种陶瓷材料的另一个缺点是其高的热导率，对于 Si_3N_4 为 $>30\text{W/mK}$ 或对于 SiC 和 AlN 为 $>100\text{W/mK}$ ，这导致在大平面的单片的加热面板的边缘部分的过分加热，这将有可能造成设备损害和降低设备的可靠性。这种过热也造成能源损失，因为在加热区外的范围进行强加热。

由于以上这些原因不能采用这种已知的陶瓷制作大平面的单片的加热板，以不必容忍这主要缺点。单独的加热面板原则上可以是所要求的加热区的大小并且是放置蒸煮槽覆盖的板留下的相应的空隙且借助有机的密封材料使加热板与盖板之间的边缘区域进行固定。

5 与由玻璃陶瓷制成的大平面的单片的加热板相比，这种加热设备的具体结构存在许多缺点。它没有一致的，大尺寸单片加热面板的美学印像。另一方面由于在盖板中嵌入单个加热板使得加热板与包围的和容纳的盖板间的均匀高度不再保持。最后由于在单个加热板与盖板间所存在的接合区而受损并对盖板进行良好净化是十分重要。

10 本发明的任务是制备一种开始提到的形式的陶瓷加热设备，它由陶瓷材料制成的加热面板至少部分由蒸煮槽覆盖且具有低的热导率以及小的热膨胀。

这个任务按本发明得以解决，即加热面板由低膨胀的烧结玻璃陶瓷构成，它含有至少 90 %，优选至少 92 % 的主结晶相的堇青石。

15 在这种陶瓷加热设备里使用了一种烧结玻璃陶瓷，它是由堇青石构成的一种主结晶相。这种烧结玻璃陶瓷具有足够小的热膨胀性，在以 20 至 500 °C 的温度范围内为 $<1.5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ ，优选为 $<1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 。由于该材料具有的热导率为 2-4W/mK，可以用于制造一种具有单独规定加热区的大平面单片的加热面板。

20 按最优的实施方案，烧结玻璃陶瓷含有 TiO_2 和/或 ZrO_2 和/或 $ZrSiO_4$ 作为结晶的次要成分，且在室温条件下的热导率为 4 至 4.5W/mK，而在 450 °C 的温度下其热导率为 2 至 3W/mK。

烧结玻璃陶瓷的 E 模数 $>120GPa$ ，优选 $>140GPa$ 且具有高的电绝缘性能，即在 t_{k100} 超过 650 °C，优选的是超过 850 °C。

25 烧结玻璃陶瓷的基本材料，基于重量百分比为 14-16 的 MgO ，32-35 的 Al_2O_3 ，48-57 的 SiO_2 ，0-2 的 K_2O ，0-2 的 B_2O_3 以及 0-8 的 TiO_2 和/或 ZrO_2 。

这种陶瓷加热设备的机械的，电的，热比的和几何的特性均满足标准的要求。

按本发明的优选实施方案采取的是通过直接在加热面板的下面涂敷的
30 热导体道线可以直接加热加热面板的加热区。对这样的配置由于加热面板材料的良好电绝缘性能可在加热面板与热导体层之间不加绝缘层。其特别的

优点是在当加热面板以大平面，单片的，全部蒸煮槽覆盖的物体所构成。这样以简单的方法消除了一开始在第5页所描写的技术上的缺点。

这种陶瓷加热设备是一种长期稳定的产品，它不同于通常的加热设备它具有明显的改进的温度可控性和更高的效率。此外由于省略了绝缘层而减少了材料和生产制造上的费用。

尤其是基于所提及的烧结玻璃陶瓷的热膨胀性能，小的热导率和高的高模数，在以 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加热区的上表面的工作温度条件下其加热区的翘曲 $<0.1\text{mm}$ 。

在这种陶瓷加热设备的制造中使用烧结玻璃陶瓷的粉末，它是由结晶化的原料玻璃和至少一种另外的氧化物组份的粉末的混合物构成。其中，这里加入的另外的氧化物组份的量为粉末混合物的 2-8 重量%，且作为另外的氧化物组份使用 TiO_2 和/或 ZrO_2 和/或 ZrSiO_4 。所用的结晶化玻璃粉末的基本物质基于重量%为由 14-16 的 MgO ，32-35 的 Al_2O_3 ，48-57 的 SiO_2 ，0-2 的 B_2O_3 ，0-2 的 K_2O 组成。这种结晶化原料玻璃粉末是通过使具有上述组份的熔化原料玻璃在 $>900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度的处理温度下进行处理而得到的，其中，作为主结晶相是由堇青石构成。

然后将结晶化的原料玻璃与 2-8 重量%的由 TiO_2 和/或 ZrO_2 和/或 ZrSiO_4 构成的粉末混合物的其它的氧化物组份一起研磨成为粒度为 $1\text{-}3\mu\text{m}$ 的粉末。

将磨碎的上述粒度的粉末混合物压制成加热板大小的平板，在温度为 $1250\text{ 至 }1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选在 $1320\text{ 至 }1360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下烧结成固体物质。

这样制得的加热板可用作加热器中的蒸煮平面和烧烤平面以及作为保温设备中的保温板应用。

基于 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三物系的堇青石材料由于其 $1\text{ 至 }3\cdot 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ 的低的热膨胀性和同时具备明显高于 $10^{14}\ \Omega\ \text{cm}$ 的高比电阻，尤其是在电子设备中作为多次使用的工件。

特别是其低的热膨胀系数 $<1.5\cdot 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ (在 $20\text{ 至 }500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围)可通过一方面保持材料的杂质的含量小，另一方面要求材料中具有高含量的堇青石-晶相而达到。这两种条件都很好地满足，因为这种材料不是由部分天然原材料通过大多数工业使用的陶瓷生产路线制造而是由烧结玻璃陶瓷制造的。在这种条件下原则上相对来说纯的原材料通过熔炼而转化为玻璃粒料，然后紧接着进行粉碎处理。由这种粉末经常规的陶瓷制造方法制造成型件，并经烧

结而成。在烧结过程发生堇青石晶相的结晶化。除了具有低的热膨胀和高的电阻率外，堇青石材料相对来说还具有高的强度(E-模数>120GPa)以及在 2 至 5W/mK 的热导率。堇青石材料所有这些提及的特性，尤其是其以烧结玻璃陶瓷的形式出现，对作为加热面板的应用是适宜的和有意义的。

- 5 长期以来已知将堇青石 - 烧结玻璃陶瓷用作如填充物、基质以及铸模的材料。堇青石 - 烧结玻璃陶瓷的组份一般以重量百分比表示为 13-18 的 MgO， 30-38 的 Al_2O_3 和 48-54 的 SiO_2 ，在原则上与由化学方法计算得到的纯的堇青石 - 晶相合成物相差不多。常常将另外一些氧化物组分如 B_2O_3 或 K_2O 作为烧结助剂以少量重量 % 添加。这通过压制或泥浆似的浇铸方法制造
- 10 的成型体紧接着进行烧结以进行硬化尤为有利。

如前所述，在烧结玻璃陶瓷中有高含量堇青石 - 晶相是能使材料具有足够小的热膨胀系数的先决条件。为了达到这个目标将原料玻璃进行多次结晶化处理是很有利的。当原料为玻璃颗粒或磨细的粉末的条件下可只经一次结晶化过程而达到要求。如果进行烧结成型体将在烧晶过程中再进行一次结晶化。

- 15 表 1 是一些在本发明范围内的堇青石 - 烧结玻璃陶瓷进行试验成份的示例。

混合物经熔炼(1550 °C， 2 小时)后进行淬火而成玻璃颗粒。这种颗粒再研磨成为玻璃粉末(平均粒度约为 6 μ m)且在 1020 至 1080 °C 的温度下晶化处理 4 至 8 小时。

- 20 列出了用于加热面板适用的重要特性的粉末物料是以单轴压制和在 1350 °C 均匀加热 5 小时的烧结的样品颗粒(由粉末 A 至 E)(表 1)。

表 1 : 用于堇青石 - 烧结玻璃陶瓷的原料玻璃的组成(以重量百分比表示)

	A	B	C	D	E
MgO	15.1	14.5	14.5	14.2	14.2
Al_2O_3	32.7	34.1	34.1	34.0	34.0
SiO_2	52.2	50.4	50.4	49.8	49.8
B_2O_3	-	1.0	-	2.0	1.0
K_2O	-	-	1.0	-	1.0
$\alpha_{20/500}(10^{-6}K^{-1})$	1.08	0.81	0.92	0.88	0.95
$\log \rho$ (在 400 °C)	10.0	9.6	9.7	9.9	9.8

以上所述的,在晶化前的且由此已经含有堇青石-晶相的粉末可直接用于制造加热面板尺寸的成形体。也已确证添加另外一些氧化物粉末,尤其是上面提到的 TiO_2 , ZrO_2 和/或 ZrSiO_4 的粉末,加入量可至多 10 重量%以改善其电子特性,尤其是提高其比电阻,以及使得烧结物料的强度得以提高,而又不改变其它重要特性,尤其是如热膨胀系数以及由粉末制造的成型体的烧结性能不会变坏。由表 2 明显显示出由含堇青石-晶相的粉末和一些的氧化物成份粉末的不同的试验的粉末混合物(成份)(以重量%表示)。

这些粉末混合物在球磨机中混合 5 小时。有关这种粉末混合物的最佳颗粒分布是,平均粒径在 1 至 $3\mu\text{m}$ 大小,这对紧接着的粉末加工处理是有利的。为了确定材料特性由混合物通过单轴压制而制成试样并紧接着进行烧结 ($1350^\circ\text{C}/5\text{h}$)。这些所检测的烧结玻璃陶瓷的材料特性示于表 3。

表 2 :由堇青石-原料玻璃与氧化物添加成份组成的粉末混合物组份(以重量百分比表示)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
粉末 A	98	94	96							
粉末 B				94	96					
粉末 C						96	94			
粉末 D								92	96	
粉末 E										92
TiO_2 -粉末	2			6						
ZrO_2 -粉末		6				4		8		
ZrSiO_4 -粉末			4		4		6		4	8

表 3 : 烧结粉末混合物的材料特性

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
δ	g/cm^3	2.63	2.67	2.65	2.67	2.65	2.64	2.68	2.69	2.65	2.68
$\alpha_{20/500}$	ppm/K	1.10	1.18	1.15	0.93	0.89	0.98	1.05	1.09	1.02	1.12
E	GPa	129	136	132	139	135	128	141	142	138	145
$\log \rho (400^\circ\text{C})$		10.2	10.6	10.5	9.9	10.8	10.5	11.2	11.4	10.6	11.8
$\lambda (400^\circ\text{C})$	W/mK	3.0	3.1	3.2	3.5	3.3	3.2	3.4	3.2	3.3	3.0

为了由上述粉末组份制造几何形状的常规加热面板的成型体用热压法是可靠的。这里在相应的模型中填满粉末材料进行单轴压缩并同时间或进行热处理以烧结。这种方法在制造大尺寸的板材时与常规的成型和烧结法比较具有明显的优势，尤其是关于成型体的尺寸精度和其上表面的质量。

- 5 紧接着将烧结的板以常规的冷处理方法制成所要求的最终几何形状或相应的上表面质量。

这种由堇青石 - 烧结玻璃陶瓷经上述方法制造的板材可直接用作通常加热的加热设备用的加热板或在保温设备中用作保温板。

- 10 对于用于直接加热的加热设备则在另一步骤中在配有用于加热区的范围的加热板的下面涂敷相应的导热体道线。这用已知的方法如印刷法或热喷射法进行。按本发明不再需要以前的电绝缘层的涂敷。在热导体道线相应的电触点接通后，必要时包括热元件的积成，可施行更好地温度可调性，这个直接加热的加热面板可用于加热设备的领域。

- 15 用由堇青石 - 烧结玻璃陶瓷的上述并制成的直接加热的加热面板在加热试验时在加热区域的范围内在加热面板上表面温度为 420 °C 时测得加热区板面(ϕ 180mm)的翘曲 $<0.1\text{mm}$ 。