



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102448903 A

(43) 申请公布日 2012.05.09

(21) 申请号 201080023833.X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.05.28

G03C 10/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

0953560 2009.05.29 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.11.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2010/052388 2010.05.28

(87) PCT申请的公布数据

W02010/137000 EN 2010.12.02

(71) 申请人 欧罗克拉公司

地址 法国茹阿耳

(72) 发明人 M·孔德 P·勒于得

I·梅尔斯科特-查威尔

D·日科尔特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

权利要求书 3 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

着色玻璃陶瓷材料以及由这种玻璃陶瓷材料制备的着色制品

(57) 摘要

包含氧化钒的透明 β 石英玻璃陶瓷。厚度为 3 毫米时,这种玻璃陶瓷具有较佳的光学性质,包括在红外范围内的良好透光性,在可见光范围内的较低透光性,以及在蓝光范围内的明显透光性。它们可用作烹调器用顶板材料。

1. 一种透明玻璃陶瓷,它包含氧化钒并包含 β 石英固溶体作为主晶相,它具有以下特征:

- 厚度为 3 毫米时,在 1000-2500 纳米之间任何波长处的透光率大于 50% ;
- 厚度为 3 毫米时,在 380-780 纳米之间的可见光范围内,利用 C 光源测得的积分透光率 Y 为 1.5% -5% ;以及
- 厚度为 3 毫米时,在 450-480 纳米之间任何波长处的透光率大于 0.5%。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃陶瓷,其特征在于,其组成包括氧化钒、氧化钴和小于 0.02 重量%的氧化镍。

3. 如权利要求 2 所述的玻璃陶瓷,其特征在于,用氧化物的重量百分数表示时,其组成包含:

- 0.01% -0.2%氧化钒 ;以及
- 0.01% -0.12%氧化钴。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的玻璃陶瓷,其特征在于,其组成包含作为澄清剂的 As_2O_3 和 / 或 Sb_2O_3 ,以及 0.1 重量% -0.2 重量%的氧化钒。

5. 如权利要求 2 或 3 所述的玻璃陶瓷,其特征在于,其组成包含作为澄清剂的 SnO_2 ,以及 0.01 重量% -0.04 重量%的氧化钒。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的玻璃陶瓷,其特征在于,其组成包含不超过 0.1 重量%的 Fe_2O_3 。

7. 如权利要求 2-6 中任一项所述的玻璃陶瓷,其特征在于,用氧化物的重量百分数表示时,其组成主要由以下成分组成:

SiO_2	60-72
Al_2O_3	18-23
LiO_2	2.5-4.2
MgO	0-3
ZnO	1-3

TiO ₂	1.5-4
ZrO ₂	0-2.5
BaO	0-3
SrO	0-3
CaO	0-2
Na ₂ O	0-1.5
K ₂ O	0-1.5
P ₂ O ₅	0-5
As ₂ O ₃	0-1
Sb ₂ O ₃	0-1
SnO ₂	0-0.5
V ₂ O ₅	0.01-0.2
CoO	0.01-0.12
Fe ₂ O ₃	0.005-0.1。

8. 如权利要求 2-7 中任一项所述的玻璃陶瓷,其特征在于,用氧化物的重量百分数表示时,其组成主要由以下成分组成:

SiO ₂	60-72
Al ₂ O ₃	18-23
LiO ₂	2.5-4.2
MgO	0-3
ZnO	1-3
TiO ₂	1.5-4
ZrO ₂	0-2.5
BaO	0-3
SrO	0-3
CaO	0-2
Na ₂ O	0-1.5
K ₂ O	0-1.5
P ₂ O ₅	0-5

As_2O_3	0
Sb_2O_3	0
SnO_2	0.2-0.4
V_2O_5	0.01-0.04
CoO	0.01-0.12
Fe_2O_3	0.005-0.1。

9. 一种至少部分利用如权利要求 1-8 中任一项所述的玻璃陶瓷制成的制品。

10. 如权利要求 9 所述的制品,其特征在於,它由烹调器用顶板组成。

11. 一种制备如权利要求 9 或 10 所述制品的方法,它包括以下连续步骤:

熔化硅铝酸锂玻璃或硅铝酸锂玻璃前体的无机原料混合物,所述玻璃或所述混合物包含至少一种澄清剂,然后对所得熔融玻璃进行澄清处理;

冷却所得经过澄清的熔融玻璃,同时按目标制品所需形式对其成形;以及

对所述成形玻璃进行陶瓷化处理,其中所述玻璃或所述前体原料混合物较佳的是具有对应於如权利要求 2-8 中任一项所述的玻璃陶瓷的组成。

12. 一种硅铝酸锂玻璃,它是如权利要求 1-8 中任一项所述玻璃陶瓷的前体,其组成较佳的是对应於如权利要求 2-8 中任一项所述的玻璃陶瓷的组成。

13. 如权利要求 12 所述的玻璃,其特征在於,在厚度为 3 毫米时,它在 1000-2500 纳米范围内的任何波长处具有大于 60%的透光率。

14. 一种制备如权利要求 1-8 中任一项所述玻璃陶瓷的方法,它包括对硅铝酸锂玻璃前体或硅铝酸锂玻璃前体的无机原料混合物进行热处理,处理条件相继确保熔化、澄清及随后陶瓷化,所述玻璃或所述前体原料混合物较佳的是具有对应於如权利要求 2-8 中任一项所述的玻璃陶瓷的组成。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在於,在厚度为 3 毫米时,所述硅铝酸锂玻璃在 1000-2500 纳米范围内的任何波长处具有大于 60%的透光率。

着色玻璃陶瓷材料以及由这种玻璃陶瓷材料制备的着色制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 5 月 29 日提交的法国专利申请第 0953560 号的优先权,其完整内容通过援引加入本文。

[0003] 背景和概述

[0004] 本发明涉及玻璃陶瓷领域,更具体地涉及包含 β 石英固溶体作为主晶相的深色透明玻璃陶瓷领域。这种玻璃陶瓷可用作烹调器用顶板,其覆盖加热元件,如卤素或辐射炉膛型加热元件。这种顶板一般厚 3-5 毫米。

[0005] 由 β 石英玻璃陶瓷制成的制品的制造包括三个主要的连续步骤。第一步包括熔化无机玻璃或者无机原料混合物,所述无机原料混合物是这种玻璃的前体,一般在 1550-1750 $^{\circ}$ C 之间预成形,然后对所得熔融玻璃进行澄清处理。第二步涉及冷却所得的熔融玻璃并成形。第三步涉及对所述冷却成形的玻璃进行晶化或陶瓷化,这通常包括合适的热处理(包括晶体的成核和生长步骤)。

[0006] 对于第一步,使玻璃的红外透射性适应于熔化方式可能是有利的。因此,在利用燃烧炉(供电或不供电)的情况下,优选使玻璃(在红外范围内)具有高透射性,以提高熔化效率。对于澄清操作,合适的澄清剂包括 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 和硫酸盐或含氟化合物,包括它们的混合物。 As_2O_3 和 Sb_2O_3 ,特别是 As_2O_3 ,已得到广泛使用。最近有人提出用其他毒性较小的澄清剂代替 As_2O_3 和 Sb_2O_3 。

[0007] 玻璃陶瓷烹调器用顶板的规范可能特别严格,因此制造它们的玻璃陶瓷的规范可能也特别严格。除与其用途相适应的机械性质(断裂强度、热冲击耐受性等)和对酸碱的化学耐受性外,这种顶板可具有特殊的光学性质。这种光学性质可包括:(i) 可见光透过能力低,使得使用者不能或不容易看清下面非使用中的加热元件;(ii) 能让使用者首先看见使用中的所述加热元件,但不会造成使用者炫目(降低因接触热顶板而烫伤的危险),其次能让使用者看清显示板;(iii) 能量透过性良好,特别是加热元件产生的红外辐射(从而使食物在尽可能短的时间内受热)。

[0008] 当前的深色烹调器用顶板是用氧化钒(V_2O_5)着色的。氧化钒可在进行熔化操作之前加入作为玻璃陶瓷前体的玻璃原料。随着钒被还原(从 +5 价钒到 +3 和 / 或 +4 价钒),它为陶瓷化之后得到的玻璃陶瓷提供了非常深的棕红颜色。

[0009] 这些用氧化钒着色的玻璃陶瓷具有前文所述的光学性质,特别是它们允许红外波长范围内(大于 600 纳米)的光通过,因此,透过用这些玻璃陶瓷制成的烹调器用顶板,能看到调成高温的加热元件和利用发射红外光的电致发光二极管制成的显示装置。这种顶板在对应于蓝光的 450-480 纳米波长范围内具有高吸光性。因此,它们透过很少或不透过蓝色电致发光二极管发射的色光。

[0010] 最近发现,有必要透过这样的玻璃陶瓷顶板同样看到蓝色显示装置。为满足这种需求,人们提出了一些顶板,它们除具有前文所述性质,特别是光学性质外,不能完全没有能力透过可见光波长范围内对应于蓝光的 450-480 纳米(包括上下限)的光。

[0011] 美国专利 5212122 描述了着色透明玻璃陶瓷,其红外范围内的透光性可通过一种或多种染料的作用调节,所述染料选自 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 及其混合物。所述玻璃陶瓷中不一定要存在氧化钒。染料 CoO 、 NiO 和 V_2O_5 在红外范围内对透光性的影响未加区分。有关蓝光范围内透光性的技术问题也未解决。

[0012] 欧洲专利申请 EP 1313675 描述了包含 β 石英固溶体作为主晶相的透明玻璃陶瓷。所述玻璃陶瓷不含 As 或 Sb。相反,前体玻璃的化学澄清是用选自 SnO_2 、 CeO_2 和硫酸盐或含氟化合物的替代澄清剂进行的。化学澄清在高温下进行(温度高于 $1700^\circ C$,尤其是高于 $1975^\circ C$),以得到高质量结果,它们用 V_2O_5 结合至少一种还原剂着色。所述玻璃陶瓷在厚度为 4 毫米时,在 1600 纳米波长处的透光率大于 65%。所述文件未解决蓝光范围内的透射技术问题。

[0013] 欧洲专利申请 EP 1465460 提到了玻璃陶瓷烹调器用顶板,它们在厚度为 3 毫米时,透光率 Y 为 2.5-15,所述透光率用 C 光源测量,在整个可见光谱范围内积分。这种高透光性使得加热元件在不用时,不可避免地会透过烹调器用顶板看得见。此外,为了得到所需结果,所述专利申请建议使用经过氧化的前体玻璃,这种前体玻璃颜色很淡,因为钒主要以氧化态 (V^{5+}) 存在。在所述玻璃的陶瓷化过程中,所述钒被还原,特别是被砷和 / 或铁还原,使最终的玻璃陶瓷显深色。然而,在陶瓷化过程中,所述钒更有可能未完全被还原,而是在使用烹调器用顶板的过程中,由于所述烹调器用顶板处于高温之下,所述钒继续被还原。这导致烹调器用顶板产生老化现象。其颜色随时间推移而逐渐变深。无论如何,就透射蓝、绿、黄、红,确切地说是透射所有颜色(参见所示高 Y 值)的技术问题而言,EP1465460 开发的是一种基本上基于减少钒的方法。

[0014] 对于选择性透射蓝光的具体问题,另一种方法包括通过多种染料的组合作用着色。

[0015] 发明详述

[0016] 基于上述情况,申请人提出了包含氧化钒(即具有深色)的新颖的透明玻璃陶瓷,它含有 β 石英固溶体作为主晶相。构成本发明的一个实施方式的这种新型玻璃陶瓷同时具有以下特征:

[0017] a) 厚度为 3 毫米时,在 1000-2500 纳米(红外)之间任何波长处的透光率大于 50%,优选大于 60%;

[0018] b) 厚度为 3 毫米时,在 380-780 纳米之间的可见光范围内,利用 C 光源测得的积分透光率 Y 为 1.5% -5% (包括上下限);以及

[0019] c) 厚度为 3 毫米时,在 450-480 纳米(蓝光)之间任何波长处的透光率大于 0.5%,优选大于 0.8%。

[0020] 所述玻璃陶瓷具有良好的红外辐射透射性(上面 a 点)。由于本发明人发现过高的红外透光率未必有利于优化加热时间,他们根据一种有利的变化形式,建议上述大于 50%、优选大于 60% 的红外透光率在 1300 纳米处应保持小于或等于 80%。

[0021] 所述玻璃陶瓷透射可见光的能力较低(上面 b 点)。所述积分透光率值(Y)对应于用 C 光源测得的值。

[0022] 所述玻璃陶瓷不是完全没有能力透射可见光波长范围内对应于蓝光的 450-480 纳米(包含上下限)之间的光(上面 c 点)。厚度为 3 毫米时,它们在所述波长处的透光

率大于 0.5% (优选大于 0.8%)。应当注意,厚度为 3 毫米时在所述波长处的透光率大于 0.5% 相当于厚度为 1 毫米时在所述波长处的透光率大于约 12%。

[0023] 因此,这种玻璃陶瓷出人意料地将可见光范围内的低总体透光性 ($1.5\% \leq Y \leq 5\%$) 一方面与红光范围和红外范围内的良好透光性 ($T_{IR} > 50\%$) 结合起来,另一方面与蓝光范围内的显著透光性结合起来 ($T_{蓝} > 0.5\%$)。可以看出,所给出的这些透光率值是厚 3 毫米的玻璃陶瓷的透光率值。

[0024] 在优选的实施方式中,本发明的玻璃陶瓷在其组成中结合了氧化钒、氧化钴,但没有显著量的(或者更优选没有)氧化镍。

[0025] 考虑到所需玻璃陶瓷的性质(本文引言部分指出的规范),发明人发现氧化钴是氧化钒的优选相伴组分。这两种组合使用的氧化物能够在所考虑的材料中起互补作用,同时提供:

[0026] • 在对应于蓝光波长处的明显透光性,

[0027] • 在可见光范围内的低总体透光性,以及

[0028] • 在红外范围内的良好透光性。

[0029] 不仅如此,钴的优点是在生产玻璃陶瓷的过程中保持二价形式,在玻璃陶瓷内也保持二价形式。因此,它的光吸收对氧化还原现象不敏感。

[0030] 在本文所揭示的玻璃陶瓷中,据认为氧化镍在一定波长范围内(可见光)引起的吸收较接近氧化钴的吸收。然而,这种吸收一般认为不强。因此,为了达到所需的效果(在蓝光范围内有透射性但 Y 透光率低),可以加入大量氧化镍,但这不可避免地会破坏红外范围内的透光性。因此,在一个实施方式中,本发明所揭示的玻璃陶瓷不含显著量的氧化镍。若存在氧化镍,其含量在任何情况下都小于 0.02 重量%(基于按氧化物的重量百分数表达的玻璃陶瓷的组成)。

[0031] 根据一个实施方式的玻璃陶瓷包含:

[0032] 氧化钒;

[0033] 氧化钴;以及

[0034] 少量或没有氧化镍 ($NiO \leq 0.02$ 重量%)。

[0035] 较佳的是,它们不含氧化镍。

[0036] 氧化钒的含量小于它在现有技术的玻璃陶瓷中的含量,在现有技术的玻璃陶瓷中,它是提供深色的唯一染料。它的含量一般小于或等于 0.2 重量%。它的含量一般在 0.01 重量% -0.2 重量%之间。

[0037] 氧化钴以有效含量存在,一般是 0.01 重量% -0.12 重量%。

[0038] 所述玻璃陶瓷组合物(用氧化物的重量百分数表示)可包含:

[0039] 0.01% -0.2% 氧化钒;

[0040] 0.01% -0.12% 氧化钴;以及

[0041] 小于 0.02% 氧化镍(较佳的是,它们不含氧化镍)。

[0042] 就氧化钒的含量而言,还可指出以下方面。

[0043] 从上文可以看出,引起光吸收的是还原形态的钒。因此,在所述玻璃陶瓷中需要的钒的含量可在相当宽的范围内变化(参见上面建议的范围:0.01 重量% -0.2 重量%),它与熔化前体玻璃的确切条件(更强或更弱的氧化条件)以及组合物中存在的其他多价元

素,特别是澄清剂有关。

[0044] 玻璃陶瓷可包含至少一种澄清剂,所述澄清剂一般选自 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 和硫酸盐或含氟化合物,以及它们的混合物,优选 SnO_2 、 CeO_2 和硫酸盐或含氟化合物,以及它们的混合物(根据此优选变化形式,既不使用 As_2O_3 ,也不使用 Sb_2O_3)。所述玻璃陶瓷优选包含有效量的 SnO_2 作为澄清剂。

[0045] 这样得到的玻璃陶瓷包含这样的澄清剂,它或多或少能够影响所含钒的价态水平。在 SnO_2 的存在下(不含 As_2O_3 和 Sb_2O_3),由于 SnO_2 还原钒的倾向很强,氧化钒的含量可从 0.01 重量%变化到 0.04 重量%(此含量足够),而在砷和/或锑(例如 As_2O_3 和/或 Sb_2O_3)的存在下,可含有 0.1 重量% -0.2 重量%的更高含量。

[0046] 对于 0.01 重量% -0.04 重量%的低含量 V_2O_5 (此含量远低于现有技术的着色玻璃陶瓷中的常规含量),可补充说明的是,由此引起的红外范围内的“弱”吸收受到所述玻璃陶瓷产品中存在的氧化钴补偿。

[0047] 根据一种变化形式,所述玻璃陶瓷产品组合物包含:

[0048] 0.1 重量% -0.2 重量%氧化钒;

[0049] 0.01 重量% -0.12 重量%氧化钴;

[0050] 小于 0.02 重量%氧化镍(优选不含氧化镍);以及

[0051] 有效量的 As_2O_3 和/或 Sb_2O_3 (所述有效量一般为 0.1-1 重量%),作为前体玻璃的澄清剂。

[0052] 根据另一种优选变化形式,所述玻璃陶瓷组合物不含 As_2O_3 和 Sb_2O_3 ,而包含:

[0053] 0.01 重量% -0.04 重量%氧化钒;

[0054] 0.01 重量% -0.12 重量%,优选 0.001 重量% -0.07 重量%氧化钴;

[0055] 小于 0.02 重量%氧化镍(优选不含氧化镍);以及

[0056] 有效量的 SnO_2 (所述有效量一般是 0.05-0.5 重量%,更一般地是 0.1-0.5 重量%,较佳的是 0.2-0.5 重量%),作为前体玻璃的澄清剂。

[0057] 若存在 As 和/或 Sb,它们也仅以痕量存在,即其含量一般小于 200ppm(就前体玻璃的澄清而言是非有效量)。所述痕量来源于例如原料中存在的杂质。

[0058] 所述玻璃陶瓷组合物中可存在 V_2O_5 、 CoO (以及少量 NiO)以外的其他着色元素,但含量较低,以免明显改变所述玻璃陶瓷在可见光范围和红外范围内的透光性(同时避免明显降低前体玻璃在红外范围内的透光性)。较佳的是,所述玻璃陶瓷仅含 V_2O_5 和 CoO 作为主动着色剂。

[0059] 玻璃陶瓷易含氧化铁(Fe_2O_3),它以杂质形式存在于原料中。较佳的是,氧化铁含量不超过 0.1 重量%,因此不会明显改变透光性质。

[0060] 本文所述玻璃陶瓷的概念不限于任何特定类型的 β 石英玻璃陶瓷。它可以是任何类型的 β 石英玻璃陶瓷,特别是其组成(以氧化物的重量百分数表示)基本如下的 β 石英玻璃陶瓷:

[0061]

SiO_2	60-72
Al_2O_3	18-23
LiO_2	2.5-4.2 (例如 2.5-4)

[0062]

MgO	0-3
ZnO	1-3
TiO ₂	1.5-4
ZrO ₂	0-2.5
BaO	0-3
SrO	0-3
CaO	0-2
Na ₂ O	0-1.5
K ₂ O	0-1.5
P ₂ O ₅	0-5
As ₂ O ₃	0-1
Sb ₂ O ₃	0-1
SnO ₂	0-0.5
V ₂ O ₅	0.01-0.2
CoO	0.01-0.12
Fe ₂ O ₃	0.005-0.1

[0063] 这样的组合物包含有效量的至少一种澄清剂,所述澄清剂选自 As₂O₃、Sb₂O₃ 和 SnO₂。

[0064] 较佳的是,所述玻璃陶瓷包含 β 石英玻璃陶瓷,其组成(以氧化物的重量百分数表示)基本如下:

[0065]

SiO ₂	60-72
Al ₂ O ₃	18-23
LiO ₂	2.5-4.2 (例如 2.5-4)
MgO	0-3
ZnO	1-3
TiO ₂	1.5-4
ZrO ₂	0-2.5
BaO	0-3
SrO	0-3

[0066]

CaO	0-2
Na ₂ O	0-1.5
K ₂ O	0-1.5
P ₂ O ₅	0-5
As ₂ O ₃	0 (或仅痕量)
Sb ₂ O ₃	0 (或仅痕量)
SnO ₂	0.2-0.4
V ₂ O ₅	0.01-0.04
CoO	0.01-0.12 (例如 0.01-0.07)
Fe ₂ O ₃	0.005-0.1

[0067] SnO₂ 可以作为唯一的澄清剂加入。

[0068] 前面已经指出,上述组合物“基本上”由所列出的氧化物“组成”。这是指所列氧化物加起来占所述组合物的至少 95 重量%,一般占至少 98 重量%。这并未完全排除在所述组合物中会发现少量其他元素,如氧化镧或氧化钇。除 V₂O₅ 和 CoO 外,不希望存在其他染料。

[0069] 根据另一实施方式,本发明涉及一种至少部分由所述玻璃陶瓷组合物制造的制品。较佳的是,所述制品完全由本文所述玻璃陶瓷组合物制造。

[0070] 较佳的是,所述制品由烹调器用顶板组成。这种烹调器用顶板一般完全由玻璃陶瓷制成,但并不排除仅部分利用玻璃陶瓷制成(在同一顶板上,可能有例如 β 石英区和透明 β 锂辉石区)。

[0071] 但应注意,其应用领域并不限于烹调器用顶板。所述制品也可特别由烹调用具或光学过滤器组成。

[0072] 根据另一实施方式,本发明涉及一种硅铝酸锂玻璃,它是所述玻璃陶瓷的前体。较佳的是,所述玻璃具有前文所述组成,同时包含 V₂O₅ 和 CoO(最好是 V₂O₅、CoO 和 SnO₂),含有很少、优选不含 NiO。较佳的是,在厚度为 3 毫米时,所述玻璃在 1000-2500 纳米之间的任何波长处的透光率大于 60%。这使它们更容易熔化。

[0073] 根据又一实施方式,本发明揭示了一种制备上述玻璃陶瓷的方法。所述方法包括对作为这种玻璃陶瓷前体的硅铝酸锂玻璃进行热处理,或者对本身是这种硅铝酸锂玻璃的前体的无机原料混合物进行热处理,处理条件要确保连续熔化、澄清及随后陶瓷化。所述方法可用任何合适的成分实施,以得到本文所述玻璃陶瓷,它是一种深色 β 石英玻璃陶瓷,具有前文所述的新颖光学性质。较佳的是,该方法用玻璃或无机原料实施,其组成对应于根据一个实施方式的玻璃陶瓷的组成(即组成中包含 V₂O₅、CoO 和少量 NiO 或不含 NiO 的玻璃陶瓷)。

[0074] 根据另一个实施方式,本发明揭示了一种制备上述制品的方法。所述方法包括:

[0075] • 熔化硅铝酸锂玻璃或作为该玻璃前体的无机原料混合物,所述玻璃或所述混合物包含有效量而非过量的至少一种澄清剂,然后对所得熔融玻璃进行澄清处理;

[0076] • 冷却所得经过澄清的熔融玻璃,同时按目标制品所需形式对其成形;以及

[0077] • 对所述成形玻璃进行陶瓷化处理。

[0078] 所述方法用合适的成分实施,得到制品,所述制品的结构包含具有上述新颖光学性质的 β 石英玻璃陶瓷,或者甚至由具有上述新颖光学性质的 β 石英玻璃陶瓷组成。较佳的是,所述方法用玻璃或无机原料实施,其组成对应于根据一个实施方式的玻璃陶瓷的组成(即组成中包含 V_2O_5 、CoO 和少量 NiO 或不含 NiO 的玻璃陶瓷)。

[0079] 在上述两种方法中进行陶瓷化步骤,得到 β 石英玻璃陶瓷。它包括两个连续步骤:

[0080] • 一步(第一步)是成核,在此过程中将产品带至一般为 680–820°C 的温度,时间一般为 15 分钟至 2 小时,以及

[0081] • 一步(第二步)是晶体生长,在此过程中将产品带至一般为 870–990°C 的温度,时间一般为 15 分钟至 2 小时。本领域技术人员熟知,若此晶体生长处理在太长的时间内和/或太高的温度下进行,则 β 石英固体会转变为 β 锂辉石固溶体,此转变过程伴随着产品失去透明性。

[0082] 根据上述两种方法的一种变化形式,前体玻璃(用作原料或者从无机原料熔化得到)在厚度为 3 毫米时,在 1000–2500 纳米之间的任何波长处的透光率大于 60%,此变化形式在熔化过程完成于燃烧炉(供电或不供电)时特别有利。这样就优化了熔化(和澄清)步骤。

[0083] 这里要指出,利用 V_2O_5 和 CoO 的组合作用对根据所述实施方式得到的玻璃陶瓷和玻璃陶瓷制品进行的特征着色过程,对得到所述玻璃陶瓷和玻璃陶瓷制品的方法的实际操作条件不怎么敏感(所用原料、熔化温度等)。这是非常有利的一点。

[0084] 根据另一个实施方式,本发明涉及氧化钒和氧化钴的组合应用,用于制备具有上述光学性质的玻璃陶瓷或制品,较佳的是,用于制备根据上述较佳变化形式的玻璃陶瓷或制品。在目前可以说组合应用,因为从前文所述规范(在红外范围内的透射性良好,在可见光范围内的透射性较低,而在蓝光范围内的透射性明显)而言,这两种染料在玻璃陶瓷内发挥互补作用。这两种染料是在没有显著量的氧化镍,较佳的是在不存在氧化镍,且在任何情况下氧化镍含量小于 0.2 重量%的情况下使用的。

[0085] 较佳的是,它们是在作为澄清剂的 SnO_2 存在的情况下使用的。至于各氧化物的有利加入量,可以参考上面的描述。本领域技术人员不难认识到本发明的价值。下面结合实施例阐述所述发明内容。

[0086] 实施例 A(实施方式)和比较例 1 和 2

[0087] 为了制备 1 千克前体玻璃批料,按下面表 1 的第一部分所示比例(比例用氧化物的重量百分数表示)将原料小心混合在一起。

[0088] 将混合物置于氧化硅坩埚内,在 1650°C 熔化。

[0089] 熔化之后,将玻璃轧成 6 毫米厚,在 680°C 退火 1 小时。

[0090] 在 3 毫米厚的抛光样品上测量玻璃的红外(IR)透光率 T。

[0091] 然后对玻璃样品(约 10 厘米 × 10 厘米板的形式)进行以下热处理,完成陶瓷化:

[0092] • 快速加热至 700°C,

[0093] • 以 3°C / 分钟的加热速率从 700°C 加热至 800°C,

[0094] • 以 12°C / 分钟的加热速率从 800°C 加热至 925°C,

[0095] • 在 925°C 保持 15 分钟,

[0096] • 以加热炉的冷却速率冷却。

[0097] 在 1 毫米和 3 毫米厚的抛光样品上测量所得玻璃陶瓷板的光学性质。使用 C 光源（观察角度为 2°）。

[0098] 下表 1 的第二部分列出了玻璃和玻璃陶瓷的光学性质。

[0099] 实施例 A 是一个实施方式的例子。

[0100] 实施例 1 和 2 是比较例。实施例 1 的玻璃陶瓷包含过量 CoO, 在红外范围内表现出过低的透光性。实施例 2 的玻璃陶瓷包含 NiO, 在可见光范围内具有过高的透光性, 而在红外范围内具有过低的透光性。

[0101] 表 1

实施例	A	1	2
组成			
SiO ₂	68.8	68.8	68.8
Al ₂ O ₃	19.5	19.5	19.5
Li ₂ O	3.45	3.45	3.45
MgO	0.88	0.88	0.88
ZnO	1	1	1
TiO ₂	2.6	2.6	2.6
ZrO ₂	1.8	1.8	1.8
BaO	0.75	0.75	0.75
As ₂ O ₃	0.9	0.9	0.9
V ₂ O ₅	0.15	0.15	0.15
CoO	0.1	0.15	
NiO:			0.15
Fe ₂ O ₃	0.04	0.04	0.04
[0102] 光学性质			
前体玻璃			
• IR			
1000-2500 纳米之间的 最小 T (3 毫米厚样品)	72%	60%	65%
玻璃陶瓷			
• IR			
1000-2500 纳米之间的 最小 T (3 毫米厚样品)	60%	52%	49%
• 可见光			
450-480 纳米之间的最 小 T (1 毫米厚样品)	16%		
[0103] Y (3 毫米厚样品)	3.8%	2.4%	23.3%

[0104] 实施例 B、C、D 和 E(实施方式)

[0105] 为了制备 2 千克前体玻璃批料,按下面表 2 的第一部分所示比例(比例用氧化物的重量百分数表示)将原料小心混合在一起。

[0106] 将混合物置于氧化硅坩埚内,在 1650℃ 固化。

[0107] 熔化之后,将玻璃轧成 6 毫米厚,在 650℃ 退火 1 小时。

[0108] 在 3 毫米厚的抛光样品上测量玻璃的红外(IR)透光率 T。

[0109] 然后对玻璃样品(约 10 厘米 × 10 厘米板的形式)进行以下热处理,完成陶瓷化:

[0110] 实施例 B:

[0111] • 快速加热至 650℃,

[0112] • 在 24 分钟内从 650℃ 升温至 820℃,

[0113] • 在 10 分钟内从 820℃ 升温至 880℃,

[0114] • 在 880℃ 保持 10 分钟,

[0115] • 以加热炉的冷却速率冷却。

[0116] 实施例 C 和 D:

[0117] • 快速加热至 650℃,

[0118] • 在 24 分钟内从 650℃ 升温至 820℃,

[0119] • 在 10 分钟内从 820℃ 升温至 970℃,

[0120] • 在 970℃ 保持 10 分钟,

[0121] • 以加热炉的冷却速率冷却。

[0122] 实施例 E:

[0123] • 快速加热至 650℃,

[0124] • 在 31 分钟内从 650℃ 升温至 820℃,

[0125] • 在 7 分钟内从 820℃ 升温至 920℃,

[0126] • 在 920℃ 保持 10 分钟,

[0127] • 以加热炉的冷却速率冷却。

[0128] 在 3 毫米厚的抛光样品上测量所得经过陶瓷化的玻璃板(玻璃陶瓷板)的光学性质。使用 C 光源(观察角度为 2°)。

[0129] 下表 2 的第二部分列出了玻璃和玻璃陶瓷的光学性质。

[0130] 表 2

[0131]

实施例	B	C	D	E
组成				
SiO ₂	65.13	68.85	68.8	65.665
Al ₂ O ₃	20.5	19.3	19.3	20.2
Li ₂ O	3.8	3.55	3.55	3.8
MgO	0.4	1.1	1.1	0.4
ZnO	1.5	1.6	1.6	1.5
TiO ₂	3	2.65	2.65	2.9
ZrO ₂	1.35	1.7	1.7	1.2
BaO	2.5	0.8	0.8	2.6
CaO	0.45			0.5
Na ₂ O	0.65			0.6
K ₂ O	0.3			0.2
SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3
V ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.03
CoO	0.02	0.05	0.1	0.015
Fe ₂ O ₃	0.08	0.08	0.08	0.09
光学性质*				
前体玻璃				
● IR				
1000-2500 纳米之间的 的最小 T (%)		61	62	76
玻璃陶瓷				
● IR				
1000-2500 纳米之间的 的最小 T (%)	6571	60	5558	68.60
1300 纳米处的 T 5%)		64		73.10
●可见光				
450-480 纳米之间的 的最小 T (%)	0.87	0.6	1	1.3
Y (%)	3.3	2.8	2.6	3.2

[0132] * 在 3 毫米厚的样品上测量。