



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110078369 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201910419256.9 *C03C 3/087*(2006.01)
(22)申请日 2014.02.26 *C03C 3/097*(2006.01)
(30)优先权数据 *C03C 3/095*(2006.01)
61/770,376 2013.02.28 US *C03C 10/12*(2006.01)
C03B 17/06(2006.01)
(62)分案原申请数据
201480011255.6 2014.02.26
(71)申请人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州
(72)发明人 G·H·比尔 H·D·博克
A·M·马约利 M·O·维勒
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 乐洪咏 项丹
(51)Int.Cl.
C03C 3/083(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

可熔合成形的铝硅酸锂玻璃陶瓷

(57)摘要

一种可下拉的玻璃陶瓷。所述玻璃陶瓷具有产生能够通过下拉技术(例如熔合拉制法和狭缝拉制法)实现基础玻璃成形的液相线粘度的组成。所得到的玻璃陶瓷是外观上是白色或半透明的,其具有通过熔合成形的玻璃的热处理实现的高强度。

1. 一种玻璃,所述玻璃能够被陶瓷化,并且其包含:72-85重量%的 SiO_2 、7-11重量%的 Al_2O_3 、4.3-6.5重量%的 Li_2O 以及4-9重量%的 K_2O ,其中所述玻璃具有位于如下区域内的组成,该区域由 SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O 体系中的 β -锂辉石-二硅酸锂-磷石英的三元共晶和 SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O 体系中的正长石-磷石英的二元共晶限定,所述三元共晶和二元共晶出现在小于 1000°C 的温度,其中所述玻璃的液相线粘度至少为100kP,其中所述玻璃包含0重量%的 TiO_2 和/或 ZrO_2 。

2. 一种玻璃,所述玻璃能够被陶瓷化,并且其包含:72-85重量%的 SiO_2 、7-11重量%的 Al_2O_3 、4.3-6.5重量%的 Li_2O 、4-9重量%的 K_2O 以及0.0001重量%至0.1重量%的至少一种贵金属,所述至少一种贵金属包括Ag、Au、Pt、Pd或Rh,其中所述玻璃具有位于如下区域内的组成,该区域由 SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O 体系中的 β -锂辉石-二硅酸锂-磷石英的三元共晶和 SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O 体系中的正长石-磷石英的二元共晶限定,所述三元共晶和二元共晶出现在小于 1000°C 的温度,其中所述玻璃的液相线粘度至少为100kP。

3. 如权利要求1或2所述的玻璃,该玻璃还包含高至2.6重量%的 Na_2O 。

4. 如权利要求1或2所述的玻璃,该玻璃还包含高至5重量%的 BaO 。

5. 如权利要求1或2所述的玻璃,该玻璃还包含高至3.0重量%的 ZnO 。

6. 如权利要求1或2所述的玻璃,该玻璃还包含0.1-5.0重量%的 P_2O_5 。

7. 如权利要求1或2所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的液相粘度至少为100kp。

8. 如权利要求1或2所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的液相粘度至少为150kp。

9. 一种玻璃,所述玻璃能够被陶瓷化,并且其包含:72-85重量%的 SiO_2 、7-11重量%的 Al_2O_3 、4.3-6.5重量%的 Li_2O 以及4-9重量%的 K_2O ,其中所述玻璃具有位于如下区域内的组成,该区域由 SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O 体系中的 β -锂辉石-二硅酸锂-磷石英的三元共晶和 SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O 体系中的正长石-磷石英的二元共晶限定,所述三元共晶和二元共晶出现在小于 1000°C 的温度,其中所述玻璃的液相线粘度至少为100kP,其中所述玻璃还包含替换至少一部分 K_2O 的 Na_2O 。

10. 如权利要求2或9所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃还包含以下至少一种:0.005重量%至0.5重量%的 CeO_2 、0.005重量%至0.5重量%的 SnO_2 以及0.005重量%至0.5重量%的 Sb_2O_3 。

可熔合成形的铝硅酸锂玻璃陶瓷

[0001] 分案申请说明

[0002] 本申请系申请日为2014年02月26日、国际申请号为PCT/US2014/018504、进入中国国家阶段后的国家申请号为201480011255.6、题为“可熔合成形的铝硅酸锂玻璃陶瓷”的发明专利申请的分案申请。

[0003] 本申请根据35U.S.C.§119,要求2013年2月28日提交的美国临时申请第61/770376号的优先权,本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

背景技术

[0004] 本发明涉及玻璃陶瓷。更具体地,本发明涉及可通过下拉法成形的玻璃陶瓷。甚至更具体地,本发明涉及可熔合成形的玻璃陶瓷。

[0005] 二硅酸锂玻璃陶瓷常用于需要高强度和断裂韧度的应用。下拉技术,例如下拉法和熔合拉制法能够生产薄的玻璃片。但是,此类方法要求玻璃或玻璃陶瓷在液相线温度具有足够的粘度(液相线粘度),以通过这些工艺进行成形。

发明内容

[0006] 提供了可下拉的玻璃陶瓷。所述玻璃陶瓷具有产生能够通过下拉技术(例如熔合拉制法和狭缝拉制法)实现基础玻璃成形的液相线粘度的组成。所得到的玻璃陶瓷是外观上是白色或半透明的,其具有通过熔合成形的玻璃的热处理实现的高强度。

[0007] 因此,本发明的一个方面提供了一种玻璃陶瓷,其包含硅酸锂结晶组分和铝硅酸锂结晶组分;以及剩余玻璃组分。所述剩余玻璃组分包含碱金属铝硅酸盐玻璃,其包括钠和钾的至少一种。玻璃陶瓷具有位于如下区域内的组成,该区域由 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 体系中的 β -锂辉石-二硅酸锂-磷石英的三元共晶和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 体系中的正长石-磷石英的二元共晶限定,其中,所述三元共晶和二元共晶出现在小于约 1000°C 的温度。

[0008] 本发明的第二个方面提供一种可陶瓷化玻璃,其包含:约72-85重量%的 SiO_2 、约7.0-11重量%的 Al_2O_3 、约4.3-6.5重量%的 Li_2O 以及约4-9重量%的 K_2O ,其中所述玻璃的液相线粘度至少约为100kP。

[0009] 本发明的第三个方面是提供一种制造玻璃陶瓷的方法。所述方法包括对如下玻璃进行下拉,该玻璃包含:约72-85重量%的 SiO_2 、约7.0-11重量%的 Al_2O_3 、约4.3-6.5重量%的 Li_2O 以及约4-9重量%的 K_2O ,其中所述玻璃的液相线粘度至少约为100kP,以及对玻璃进行加热以形成玻璃陶瓷。对玻璃进行加热以形成玻璃陶瓷包括使得硅酸锂组分和铝硅酸锂组分结晶。玻璃陶瓷还包含剩余玻璃组分,所述剩余玻璃组分包含碱金属铝硅酸盐玻璃,其包括钠和钾的至少一种。

[0010] 从以下详细描述和所附权利要求书能明显地看出本发明的上述及其他方面、优点和显著特征。

具体实施方式

[0011] 在以下描述中,相同的附图标记表示附图所示的若干视图中类似或相应的部分。还应理解,除非另外指出,术语如“顶部”,“底部”,“向外”,“向内”等是方便词语,不构成对术语的限制。此外,每当将一个组描述为包含一组要素中的至少一个要素和它们的组合时,应将其理解为所述组可以单个要素或相互组合的形式包含任何数量的这些所列要素,或者主要由它们组成,或者由它们组成。类似地,每当将一个组描述为由一组要素中的至少一个要素或它们的组合组成时,应将其理解为所述组可以单个要素或相互组合的形式由任何数量的这些所列要素组成。除非另有说明,否则,列举的数值范围同时包括所述范围的上限和下限,以及所述范围之间的任意范围。除非另外说明,否则,本文所用的不定冠词“一个”或“一种”及其相应的定冠词“该”表示至少一(个/种),或者一(个/种)或多(个/种)。还应理解的是,在说明书中揭示的各种特征可以任意和所有的组合方式使用。

[0012] 本文所用术语“玻璃陶瓷”指的是通过前体玻璃的受控结晶化形成的多晶材料。玻璃陶瓷通常包括至少一个晶相和至少一个玻璃相。通常来说,用于生产此类玻璃陶瓷的方法通常包括三个基础步骤:首先,使得含选择的金属氧化物的玻璃成形批料熔化;第二,将熔体冷却到至少低于其转变范围的温度,同时形成具有所需几何形貌的玻璃体;以及第三,以受控的方式将玻璃体加热至高于玻璃的转变范围的温度,以原位产生晶体。尽管存在某些已知会发生自成核的组分,因而不需要建立核;但是,为了在玻璃中建立核,初始会将玻璃加热至转变范围内或者略高于转变范围的温度,持续一段时间。之后,会将温度提升至可以从核生长晶体的温度。所得到的晶体通常均匀分布且是细粒的。内成核允许玻璃陶瓷具有良好的质量,例如非常窄的粒度分布以及晶体在整个玻璃基质中的高度均匀分散。

[0013] 虽然本文大致描述了形成玻璃的熔合拉制法,但是应理解的是,以下描述同样适用于其他形成玻璃的下拉法,例如狭缝拉制法。

[0014] 应注意,本文可用术语“基本上”和“约”表示可由任何定量比较、数值、测量或其它表示方法造成的内在不确定性。在本文中,还使用这些术语表示数量的表示值可以与所述的参比值有一定的偏离程度,但是不会导致审议的主题的基本功能改变。

[0015] 二硅酸锂玻璃陶瓷常用于牙科和其他应用,主要是由于它们具有高的强度和断裂韧度。此类玻璃陶瓷缺乏足够高的液相线温度以使得能够通过熔合工艺直接成形,因为该工艺要求的液相线的粘度远高于玻璃陶瓷的前体玻璃中可能得到的粘度。取决于具体组成和执行的成形参数,熔合法要求液相线处的粘度至少为75000泊,在一些情况下,要求远高于100000泊,更通常地,高于500000泊。玻璃陶瓷的基础玻璃(其设计成易于结晶)通常在它们的液相线(liquidus)具有小于或等于10000泊的粘度,并且从不会高于20000泊,因而无法经受熔合成形。

[0016] 形成此类玻璃陶瓷的一种方法是熔合成形玻璃,使玻璃在含锂盐浴中进行离子交换,来用锂交换玻璃中的钠,然后使得玻璃陶瓷化以形成玻璃陶瓷。该工艺要求高温浴,并且是复杂且昂贵的。

[0017] 本文所述是一种玻璃陶瓷组合物,其在一些实施方式中,具有至少约100千泊(kp)的液相线粘度,在一些实施方式中,具有至少120kp的液相线粘度,以及其他实施方式中,具有至少约150kp的液相线粘度。高的液相线粘度使得“基础”玻璃(即,用于最终形成玻璃陶瓷的玻璃)可通过下拉法(例如,狭缝拉制法或熔合拉制法等)成形。在一些实施方式中,

通过熔合拉制法形成基础玻璃。本文所述的玻璃陶瓷是通过如下方式形成的：首先对基础玻璃进行下拉，然后通过再加热或“陶瓷化”使其转变成玻璃陶瓷。

[0018] 熔合拉制法使用控制容器，该控制容器包含用来接受熔融玻璃原料的通道。通道具有堰，所述堰沿着通道的长度，在通道两侧的顶部开放。当用熔融材料填充通道时，熔融玻璃从堰上溢流。在重力的作用下，熔融玻璃从控制容器的外表面流下。这些外表面向下和向内延伸，使得它们在控制容器下方的边缘处结合。两个流动玻璃表面在该边缘处结合，以熔合并形成单个流动片材。熔合下拉法的优点在于，由于从通道上流过的两块玻璃膜熔合在一起，因此所得到的玻璃片的任一外表面都没有与设备的任意部件相接触。因此，表面性质没有受到此类接触的影响。

[0019] 狭缝拉制法与熔合拉制法不同。在这里，向控制容器提供熔融原材料，所述控制容器在其底部具有开放的狭缝，其具有沿着狭缝的长度延伸的喷嘴。熔融玻璃流过狭缝/喷嘴，作为连续片材通过该狭缝/喷嘴下拉，并进入退火区。相较于熔合拉制法，狭缝拉制法提供了更薄的片材，这是因为通过狭缝仅仅拉制了单块片材，而不是像熔合下拉法那样形成了熔合在一起的两块片材。

[0020] 玻璃陶瓷包括结晶硅酸锂组分或相、结晶铝硅酸锂组分或相，以及硬的剩余玻璃组分。剩余玻璃组分包含碱金属铝硅酸盐玻璃，其包括钠和钾中的至少一种。在一些实施方式中，剩余玻璃组分占玻璃陶瓷的至少约20重量%，但是是足够硬的，能够防止所得到的制品（例如，片材）在结晶之后发生不合乎希望的变形。玻璃陶瓷具有白色或半透明外观以及良好的强度，这是通过熔合成形的玻璃的直接热处理实现的。

[0021] 为了使得基础玻璃具有足够高的粘度和低的液相线温度，在一些实施方式中，玻璃陶瓷组合物位于如下区域，该区域由 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 体系中的 β -锂辉石-二硅酸锂-磷石英的三元共晶和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 体系中的正长石-磷石英的二元共晶限定，其中，所述三元共晶和二元共晶出现在小于约 1000°C 的温度。在基础玻璃的热处理或“陶瓷化”之后，形成两个含锂晶相，二硅酸锂 ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3$) 和 β -石英固溶体，留下石英长石组成的粘性玻璃。

[0022] 在一些实施方式中，玻璃陶瓷组合物包含：约72-85重量%的 SiO_2 、约7-11重量%的 Al_2O_3 、约4.3-6.5重量%的 Li_2O 以及约4-9重量%的 K_2O 。在某些实施方式中，玻璃陶瓷中的至少一部分 K_2O 可以被等摩尔数的 Na_2O 替换。在一些实施方式中，以摩尔计， Na_2O 替换玻璃陶瓷中存在的高至约75%的 K_2O 。在一些实施方式中，可陶瓷化的玻璃还可包含 BaO 和 ZnO 中的至少一种。在一些实施方式中，玻璃陶瓷中的一部分 K_2O 可以被等摩尔数的 BaO 替换。在某些实施方式中，约3.2重量%的 K_2O 可以被约5重量%的 BaO 替换。在一些实施方式中，玻璃陶瓷中的 Al_2O_3 可以被等摩尔数的 ZnO 替换。在某些实施方式中，约3.8重量%的 Al_2O_3 可以被约3.0重量%的 ZnO 替换。可以加入五氧化二磷 (P_2O_5) 作为成核剂。因此，在一些实施方式中，玻璃陶瓷组合物还可包含约0.1-5.0重量%的 P_2O_5 。贵金属（即， Ag 、 Au 、 Pt 、 Pd 和 Rh ）也可作为成核剂。在其他实施方式中，氧化锆 (ZrO_2) 或氧化钛 (TiO_2) 可用作成核剂。在此类实施方式中，玻璃陶瓷组合物可包含高至约1.5重量%的 ZrO_2 和/或高于约3重量%的 TiO_2 。因此，在一些实施方式中，玻璃陶瓷组合物还可包含约0.0001-0.1重量%的至少一种贵金属。当在玻璃陶瓷中包含银时，还向组合物中加入光敏剂例如 CeO_2 等，以及 SnO_2 和 Sb_2O_3 。这些金属通常赋予所得到的玻璃陶瓷灰色或褐色色彩， CeO_2 、 SnO_2 和 Sb_2O_3 中的每一种可约为0.005-0.5重量%。在一些实施方式中，玻璃陶瓷可基本不含 TiO_2 和/或 ZrO_2 ，或者含0重量%的 TiO_2 和/或

ZrO₂。

[0023] 还提供了可陶瓷化的基础玻璃。可陶瓷化玻璃包含：约72-83重量%的SiO₂、约8-11重量%的Al₂O₃、约4.3-5.8重量%的Li₂O以及约4-9重量%的K₂O。可陶瓷化玻璃的液相线粘度至少约100kp，在一些实施方式中，玻璃的液相线粘度至少约150kp。

[0024] 在某些实施方式中，可陶瓷化玻璃中的至少一部分K₂O可以被等摩尔数的Na₂O替换。在一些实施方式中，以摩尔计，Na₂O替换可陶瓷化玻璃中存在的高至约75%的K₂O。在一些实施方式中，可陶瓷化的玻璃还可包含至少BaO和ZnO中的至少一种。在一些实施方式中，玻璃陶瓷中的一部分K₂O可以被等摩尔数的BaO替换。在某些实施方式中，约3.2重量%的K₂O可以被约5重量%的BaO替换。在一些实施方式中，玻璃陶瓷中的Al₂O₃可以被等摩尔数的ZnO替换。在某些实施方式中，约3.8重量%的Al₂O₃可以被约3.0重量%的ZnO替换。在某些实施方式中，可陶瓷化玻璃还可包含约0.1-5重量%的P₂O₅。在一些实施方式中，可陶瓷化玻璃还包含约0.0001-0.1重量%的至少一种贵金属(即，Ag、Au、Pt和/或Pt)。

[0025] 还提供了制造本文所述的玻璃陶瓷的方法。玻璃陶瓷包含结晶硅酸锂组分或相、结晶铝硅酸锂组分或相，以及剩余玻璃组分，所述剩余玻璃组分包含碱金属铝硅酸盐玻璃，其包括钠和钾中的至少一种。所述方法包括对基础玻璃进行下拉。在一些实施方式中，所述方法包括对基础玻璃进行熔合成形或熔合拉制，以及在其他实施方式中，所述方法包括对基础玻璃进行狭缝拉制。基础玻璃包含：约72-85重量%的SiO₂、约7-11重量%的Al₂O₃、约4.3-6.5重量%的Li₂O以及约4-9重量%的K₂O。基础玻璃的液相线粘度至少约100kp，以及在一些实施方式中，至少约150kp。然后加热熔合成形的基础玻璃以形成玻璃陶瓷。在加热步骤中，以如下形成玻璃陶瓷：硅酸锂组分和铝硅酸盐组分都发生结晶，并形成剩余碱金属铝硅酸盐玻璃组分。

[0026] 用于结晶所要求的热处理是灵活的，但是最大温度不应该超过900°C。因此，在一些实施方式中，对玻璃进行加热以形成玻璃陶瓷的步骤包括在约为600-900°C的温度范围对熔合成形或下拉的玻璃进行加热。在一些实施方式中，热处理可以包括：在600°C保持2小时，然后在800°C保持4小时，然后以炉速率(即，当关闭电源时炉的冷却速率)冷却至室温。保持之前和保持之间的炉速率通常是300°C/小时，但是较慢和较快(至少高至500°C/小时)的速率也是满足的。在800°C持续小于1小时的较短的热处理也是可行的。

[0027] 本文所述的下拉的玻璃和熔合成形的玻璃和玻璃陶瓷允许通过熔合法形成薄片和层叠，这进而提供了无法在下拉和/或熔合成形的玻璃中容易产生的性质，即不透明性、半透明性、实现浅色、抗磨损性和高的断裂韧度。此外，相比于通过本领域已知的其他方法制造的那些，通过下拉和/或熔合直接形成玻璃陶瓷较不复杂且大概较不昂贵。

[0028] 实施例

[0029] 以下实施例说明了玻璃陶瓷、可陶瓷化基础玻璃以及制造玻璃陶瓷的方法的特征和优点，它们不以任何方式构成对本发明或所附权利要求书的限制。

[0030] 实施例1

[0031] 由具有如下组成的基础玻璃制造玻璃陶瓷，所述基础玻璃的组成是：79.5重量%的SiO₂、9.2重量%的Al₂O₃、5.3重量%的Li₂O、6.0重量%的K₂O以及0.5重量%的P₂O₅。该玻璃测得的退火温度为524°C，应变点为480°C。液相线温度为950°C，在该点的粘度为410000泊或410kp。该玻璃首先在650°C进行2小时的热处理。然后将温度提升至850°C，并在该温度

保持4小时,以产生玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷包含:二硅酸锂、 β -固溶体,以及大致石英长石组成的铝硅酸钾的剩余玻璃。该剩余玻璃足够硬,能够防止制品在结晶过程中的变形。

[0032] 实施例2

[0033] 由具有如下组成的基础玻璃制造玻璃陶瓷,所述基础玻璃的组成是:72.5重量%的 SiO_2 、8.2重量%的 Al_2O_3 、4.3重量%的 Li_2O 、2.6重量%的 Na_2O 、5.2重量%的 K_2O 、6.2重量%的 BaO 、0.3重量%的 ZnO 、0.03重量%的 CeO_2 、0.5重量%的 Sb_2O_3 、0.1重量%的 Ag 以及0.00042重量%的 Au 。该玻璃测得的退火温度为 488°C ,应变点为 446°C 。液相线温度为 850°C ,在该点的粘度为446000泊(446kp)。该玻璃首先在 560°C 进行30分钟的热处理。然后将温度升高到 600°C ,玻璃在该温度保持1小时。然后将温度提升至 850°C ,并将玻璃在该温度保持2小时,以产生玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷由如下组成:二硅酸锂、 β -石英固溶体,以及大致石英长石组成的碱金属铝硅酸盐的剩余玻璃。该剩余玻璃足够硬,能够防止制品在结晶过程中的变形。

[0034] 虽然为了说明给出了典型的实施方式,但是前面的描述不应被认为是对本说明书或所附权利要求书的范围的限制。因此,在不偏离本说明书或者所附权利要求书的精神和范围的情况下,本领域的技术人员可想到各种改进、修改和替换形式。