



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113603359 B

(45) 授权公告日 2024.01.02

(21) 申请号 202110942225.9

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理

(22) 申请日 2017.01.26

有限公司 11006

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 徐金国 吴启超

申请公布号 CN 113603359 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2021.11.05

C03C 3/112 (2006.01)

(30) 优先权数据

C03C 10/04 (2006.01)

62/287,157 2016.01.26 US

C03C 10/12 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

C03C 4/04 (2006.01)

201780011026.8 2017.01.26

C03B 32/02 (2006.01)

(73) 专利权人 康宁公司

(56) 对比文件

地址 美国纽约

US 3663193 A, 1972.05.16

(72) 发明人 乔治·哈尔西·北奥

US 4549894 A, 1985.10.29

古拉斯·弗朗西斯·博雷利

US 2012135848 A1, 2012.05.31

约瑟夫·弗朗西斯·施罗德三世

CN 105683109 A, 2016.06.15

托马斯·飞利浦·西沃德三世

US 2011256409 A1, 2011.10.20

审查员 张会丽

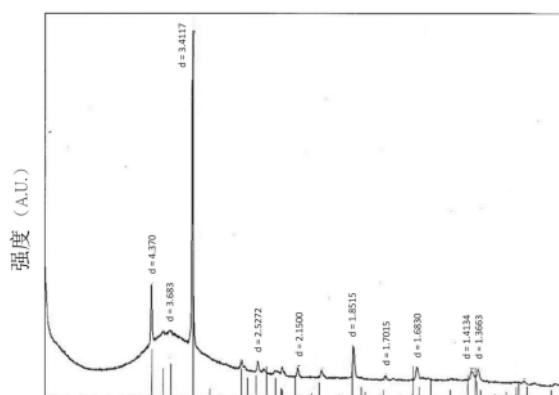
权利要求书3页 说明书17页 附图10页

(54) 发明名称

光敏玻璃和玻璃陶瓷以及由它们制成的复合玻璃材料

(57) 摘要

提供了可经选择性地辐照和陶瓷化以提供玻璃和锂基玻璃陶瓷的图案化区域的光敏铝硅酸锂锌玻璃，和由此类玻璃和玻璃陶瓷制成的复合玻璃制品。锂基玻璃陶瓷和铝硅酸锂锌玻璃的界面处的压缩和拉伸应力可以用于抵制这种复合玻璃/玻璃陶瓷制品中的裂纹传播。还提供了制造包括此类锂基玻璃陶瓷和铝硅酸锂锌玻璃的复合玻璃制品的方法。



20

1. 一种复合玻璃制品，包括第一区域和与所述第一区域在界面处接触的第二区域，所述第一区域包括锂基玻璃陶瓷，所述锂基玻璃陶瓷包括陶瓷相和残余玻璃相，其中所述陶瓷相包括铝硅酸锂相，所述铝硅酸锂相具有铝硅酸锂填塞 β -石英结构，并且所述第二区域包括铝硅酸锂锌玻璃，其中所述铝硅酸锂锌玻璃是透明的并且对紫外辐射有正光敏性，所述铝硅酸锂锌玻璃包括：

从65重量%至80重量%的SiO₂；
从5重量%至16重量%的Al₂O₃；
从2重量%至14重量%的Li₂O；
至多1重量%的K₂O；
至多5重量%的F⁻；
至多10重量%的Br⁻；
从0.01重量%至0.07重量%的CeO₂；
至多2重量%的Ag；
从5重量%至10重量%的ZnO；
至多1重量%的Na₂O；和
至多5重量%的ZrO₂。

2. 如权利要求1所述的复合玻璃制品，其中所述第一区域在空间上与所述第二区域分离。

3. 如权利要求1所述的复合玻璃制品，其中所述锂基玻璃陶瓷在所述锂基玻璃陶瓷与所述铝硅酸锂锌玻璃之间的界面处处于压缩应力下，并且所述铝硅酸锂锌玻璃在所述界面处处于拉伸应力下。

4. 如权利要求1所述的复合玻璃制品，其中所述铝硅酸锂锌玻璃进一步包括从0.01重量%至0.05重量%的Ag。

5. 如权利要求1所述的复合玻璃制品，其中所述铝硅酸锂锌玻璃进一步包括以下至少一种：

从0.5重量%至1重量%的Br⁻；或
从大于0重量%至5重量%的F⁻。

6. 如权利要求5所述的复合玻璃制品，其中所述铝硅酸锂锌玻璃进一步包括：

从0.5重量%至1重量%的Br⁻；和
从大于0重量%至5重量%的F⁻。

7. 如权利要求1-6中任一项所述的复合玻璃制品，其中所述铝硅酸锂锌玻璃进一步包含：

从68重量%至78重量%的SiO₂；
从5重量%至10重量%的ZnO；
从5重量%至14重量%的Al₂O₃；
从5重量%至10重量%的Li₂O；
从0.5重量%至1重量%的Br⁻；和
从大于0重量%至5重量%的F⁻。

8. 如权利要求1-6中任一项所述的复合玻璃制品，其中所述铝硅酸锂锌玻璃包含：

从72重量%至76重量%的SiO₂；
至多1重量%的K₂O；
从5重量%至7重量%的ZnO；
从0.5重量%至1重量%的Br⁻；
从7重量%至12重量%的Al₂O₃；
从0.03重量%至0.05重量%的Ag；
从7重量%至9重量%的Li₂O；
至多0.05重量%的Na₂O；
从0.5重量%至1重量%的K₂O；
从2重量%至3重量%的F⁻；和
从0.5重量%至5重量%的ZrO₂。

9. 如权利要求1-6中任一项所述的复合玻璃制品，其中所述铝硅酸锂锌玻璃包含：

从68重量%至77重量%的SiO₂；
从0.5重量%至1重量%的K₂O；
从6重量%至10重量%的ZnO；
从0.5重量%至1.0重量%的Br⁻；
从7重量%至10重量%的Al₂O₃；
从0.02重量%至0.05重量%的CeO₂；
从0.02重量%至0.05重量%的Ag；
从7重量%至10重量%的Li₂O；
至多0.05重量%的Na₂O；
从1重量%至3重量%的F⁻；和
至多4重量%的ZrO₂。

10. 如权利要求1-6中任一项所述的复合玻璃制品，其中所述铝硅酸锂锌玻璃进一步包含：

从70重量%至78重量%的SiO₂；
从0.5重量%至1重量%的K₂O；
从5重量%至7重量%的ZnO；
从0重量%至10重量%的Br⁻；
从6重量%至8重量%的Al₂O₃；
从6重量%至8重量%的Li₂O；
至多1重量%的Na₂O；和
从0重量%至3重量%的F⁻。

11. 如权利要求1-6中任一项所述的复合玻璃制品，其中所述玻璃陶瓷不含Na₂O、MgO、P₂O₅、TiO₂、ZrO₂、溴或它们的组合中的至少一种。

12. 如权利要求1-6中任一项所述的复合玻璃制品，其中所述铝硅酸锂相包含至少50体积%的所述锂基玻璃陶瓷。

13. 一种制造复合玻璃制品的方法，所述复合玻璃制品包括铝硅酸锂锌玻璃和锂基玻璃陶瓷，所述锂基玻璃陶瓷包括陶瓷相和残余玻璃相，所述陶瓷相包括铝硅酸锂相，所述铝

硅酸锂相具有铝硅酸锂 β 石英结构,所述方法包括以下步骤:

a. 提供铝硅酸锂锌前驱物玻璃,所述铝硅酸锂锌玻璃包括:

从65重量%至80重量%的SiO₂;

从5重量%至16重量%的Al₂O₃;

从2重量%至14重量%的Li₂O;

至多1重量%的K₂O;

至多5重量%的F⁻;

至多10重量%的Br⁻;

从0.01重量%至0.07重量%的CeO₂;

至多2重量%的Ag;

从5重量%至10重量%的ZnO;

至多1重量%的Na₂O;和

至多5重量%的ZrO₂,

其中所述铝硅酸锂锌玻璃是正光敏性的;

b. 将所述铝硅酸锂锌前驱物玻璃的第一区域暴露于具有在248nm至360nm的范围中的波长的紫外辐射,而所述铝硅酸锂锌玻璃的第二区域未暴露于所述紫外辐射;

c. 以第一温度加热所述铝硅酸锂锌前驱物玻璃达第一时段以还原银;和

d. 以第二温度加热所述铝硅酸锂锌前驱物玻璃达第二时段以在所述第一区域中形成所述锂基玻璃陶瓷,从而形成所述复合玻璃制品。

14. 如权利要求13所述的方法,其中所述第一温度在从550摄氏度至675摄氏度的范围内,并且所述第一时段在从0.5小时至4小时的范围内;并且

所述第二温度处于从550摄氏度至675摄氏度的范围内,并且所述第二时段在从0.5小时至4小时的范围内。

15. 如权利要求13或14所述的方法,其中所述铝硅酸锂锌前驱物玻璃包含:

从68重量%至78重量%的SiO₂;

至多1重量%的K₂O;

从5重量%至10重量%的ZnO;

至多10重量%的Br⁻;

从5重量%至14重量%的Al₂O₃;

从0.01重量%至0.07重量%的CeO₂;

从0.01重量%至0.05重量%的Ag;

从5重量%至10重量%的Li₂O;

至多1重量%的Na₂O;

从0重量%至3重量%的F⁻;和

至多5重量%的ZrO₂。

光敏玻璃和玻璃陶瓷以及由它们制成的复合玻璃材料

[0001] 本申请是申请日为2017年1月26日申请的申请号为201780011026.8，并且发明名称为“光敏玻璃和玻璃陶瓷以及由它们制成的复合玻璃材料”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请根据35U.S.C. §119要求2016年1月26日提交的美国临时申请序列第62/287,157号的优先权的权益，本申请是依据所述申请的内容，并且所述申请的全部内容以引用的方式并入本文。

[0004] 背景

[0005] 本公开内容涉及光敏玻璃。更特别地，本公开内容涉及可经处理以形成玻璃陶瓷的光敏玻璃所述。更特别地，本公开内容涉及可包括透明和不透明或半透明(即，蛋白石化)区域两者的光敏铝硅酸锂锌玻璃和玻璃陶瓷。

[0006] 玻璃陶瓷在名义上通过热工艺制造成，在热工艺中，刚制造成的玻璃经热处理以产生受控晶相。铈和银光敏剂已经用于玻璃系统，诸如FOTOFORMTM和FOTA-LITETM，以产生光敏材料，所述光敏材料中的晶体含量远低于典型地定义玻璃陶瓷的50%水平。在此类玻璃系统中，含蛋白石(即，不透明、光稠密、白色、光散射)相的NaF形成在暴露于短波长光且随后经热处理的玻璃区域中，而玻璃的未暴露区域保持澄清。

发明内容

[0007] 提供了可经选择性地陶瓷化以提供玻璃和玻璃陶瓷的图案化区域的光敏铝硅酸锂锌玻璃，和由此类玻璃和玻璃陶瓷制成的复合玻璃制品。当这些玻璃被暴露于紫外(UV)辐射和热处理(陶瓷化)时，具有β石英晶体结构的锂基玻璃陶瓷形成在玻璃的选定区域中。在一些实施方式中，铝硅酸锂锌玻璃是“负”光敏性的；即，锂基玻璃陶瓷形成在玻璃中未暴露于或被遮挡以免受紫外辐射的部分中，而透明铝硅酸锂锌玻璃仍留在暴露于紫外辐射的彼等区域中。在其他实施方式中，铝硅酸锂锌玻璃是“正”光敏；即，锂基玻璃陶瓷形成于玻璃中暴露于紫外辐射的部分中，而透明铝硅酸锂锌玻璃仍留在未暴露于紫外辐射的那些区域中。在一些实施方式中，锂基玻璃陶瓷是“蛋白石化”的；即，不透明或半透明的，或在一些实施方式中为乳白色的。在锂基玻璃陶瓷和铝硅酸锂锌玻璃的界面处的压缩和拉伸应力可以用于抵制这种复合玻璃/玻璃陶瓷制品中的裂纹传播。还提供了制造包括此类锂基玻璃陶瓷和铝硅酸锂锌玻璃的复合玻璃制品的方法。

[0008] 因此，本公开内容的一个方面是提供包括第一区域和第二区域的复合玻璃制品。第一区域包括锂基玻璃陶瓷。锂基玻璃陶瓷包括残余玻璃相和陶瓷相，陶瓷相包括铝硅酸锂相，铝硅酸锂相具有铝硅酸锂填塞β石英结构。第二区域包括铝硅酸锂锌玻璃，铝硅酸锂锌玻璃包括至少一种敏化剂和至少一种成核剂。铝硅酸锂锌玻璃对具有在约248nm至约360nm的范围中的波长的紫外辐射有光敏性。

[0009] 本公开内容的第二方面是提供铝硅酸锂锌玻璃，铝硅酸锂锌玻璃包括至少一种敏化剂和至少一种成核剂，其中铝硅酸锂锌玻璃对具有在约248nm到约360nm的范围中的波长的辐射有光敏性。

[0010] 本公开内容的第三方面是提供制造包括铝硅酸锂锌玻璃和锂基玻璃陶瓷的复合玻璃制品的方法。锂基玻璃陶瓷包括残余玻璃相和陶瓷相，其中陶瓷相包括具有铝硅酸锂 β 石英结构的铝硅酸锂相。方法包括：提供包括至少一种敏化剂和至少一种成核剂的铝硅酸锂锌前驱物玻璃，其中铝硅酸锂锌玻璃是负光敏性的；将铝硅酸锂锌前驱物玻璃的第一区域暴露于具有在从约248nm至约360nm的范围中的波长的紫外辐射，其中铝硅酸锂锌前驱物玻璃的第二区域未暴露于紫外辐射；和加热暴露铝硅酸锂锌前驱物玻璃，以在第二区域中形成锂基玻璃陶瓷。

[0011] 本公开内容的第四方面将提供制造包括铝硅酸锂锌玻璃和锂基玻璃陶瓷的复合玻璃制品的方法。锂基玻璃陶瓷包括残余玻璃相和陶瓷相，其中陶瓷相包括具有铝硅酸锂 β 石英结构的铝硅酸锂相，并且锂基玻璃陶瓷包括残余玻璃相。方法包括：提供包括至少一种敏化剂和至少一种成核剂的铝硅酸锂锌前驱物玻璃，其中铝硅酸锂锌玻璃是负光敏性的；将铝硅酸锂锌前驱物玻璃的第一区域暴露于具有在从约248nm至约360nm的范围中的波长的紫外辐射，其中铝硅酸锂锌前驱物玻璃的第二区域未暴露于紫外辐射；以第一温度加热铝硅酸锂锌前驱物玻璃达第一时段；和以第二温度加热铝硅酸锂锌前驱物玻璃达第二时段，以在第一区域中形成锂基玻璃陶瓷。

[0012] 这些和其他方面、优点和显著特征将从以下详述、随附图式和所附的权利要求书清楚。

[0013] 附图简述

[0014] 图1是正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃/玻璃陶瓷样本的照片，其中ZrO₂添加到负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃组成物中；

[0015] 图2是针对样本的蛋白石化部分获得的X射线衍射图案，蛋白石化部分被暴露于紫外辐射，首先在575摄氏度下经热处理达两个小时，被冷却至室温，并且然后在575摄氏度下热处理达两个小时；

[0016] 图3是在暴露于紫外辐射且在第一温度和第二温度下经热处理之后的两个样本的照片；

[0017] 图4是在暴露于紫外辐射且在第一温度和第二温度下经热处理之后的两个样本的照片；

[0018] 图5A是本文所述的复合玻璃制品的锂基玻璃陶瓷随温度而变化的热膨胀图；

[0019] 图5B是本文所述的铝硅酸锂锌玻璃的随温度而变化的热膨胀图；

[0020] 图6示出了在非偏光(A)下和在偏光(B)下的复合玻璃制品的显微图像；

[0021] 图7是示出包括本文所述的正光敏铝硅酸锂锌玻璃和锂基玻璃陶瓷的图案化复合玻璃制品中产生的内部应力的照片；

[0022] 图8是本文所述的图案化复合玻璃制品的示意图；

[0023] 图9是描述用负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃制造复合玻璃制品的方法的流程图；和

[0024] 图10是描述用正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃制造复合玻璃制品的方法的流程图。

具体实施方式

[0025] 在以下中，相似的组件符号指示图式中示出的数个视图中的相似或对应部分。还

将理解,除非另作说明,否则诸如“顶部”、“底部”、“向外”、“向内”等等术语是出于方面目的的字词,并且不被视作限制性的术语。另外,每当群组被描述为包括一组要素中的至少一个要素和要素的组合,应理解,所述群组可包括以下各项、基本上由以下各项组成或由以下各项组成:那些所述要素中单独或彼此组合的任何数目的要素。类似地,每当一群组被称作由一组要素中的至少一个要素和要素组合组成,应理解,所述群组可由那些要素中单独或彼此组合的任何数目的要素组成。除非另作说明,否则值的范围在叙述时包括所述范围的上限和下限,以及所述范围之间的任何范围。如本文中所使用,不定冠词“一个”、“一种”,和对应的定冠词“所述”表示“至少一个”或“一个或多个”,除非另作说明。还应理解,本说明书和图式中公开的各种特征可以任何和全部组合使用。

[0026] 如本文所使用,术语“复合玻璃制品”和“复合玻璃陶瓷制品”以其最广泛含义使用,包括整体或部分由玻璃和玻璃陶瓷制成的任何物件。除非另作说明,否则全部的组合物以重量百分数(重量%)表示。如本文所使用,术语“陶瓷”和“陶瓷化”是指热处理或工艺,所述热处理或工艺中,前驱物玻璃转化为玻璃陶瓷。

[0027] 如本文所使用,术语“玻璃陶瓷”是指包括玻璃相和晶态陶瓷相的材料,其中陶瓷相占据或包括至少50体积%的材料。术语“玻璃陶瓷”和“晶态”是等效术语,并且在本文中可互换使用。

[0028] 如本文所使用,术语“蛋白石”是指不透明、光学稠密、白色,和/或光散射玻璃、陶瓷或玻璃陶瓷材料,所述材料可但并非必须具有乳白色特性。术语“蛋白石化”是指将玻璃、陶瓷或玻璃陶瓷材料转化为蛋白石材料的工艺。蛋白石或蛋白石化材料包括至少一个晶相或陶瓷相,所述晶相或陶瓷相中,晶态粒子具有处于可见光波长范围(400nm至750nm)内或大于可见光波长范围的平均粒径。如本文所使用,术语“半透明”是指透射和漫射光以使得肉眼无法清晰看到材料的另一侧的物体的材料。

[0029] 如本文所使用,术语“逆光敏”、“负光敏(negative photosensitive)”和“负光敏(negatively photosensitive)”是指一材料和工艺,所述工艺使所述材料的暴露于电磁辐射的区域保持澄清,而当所述材料随后在高于室温的温度下加热时,材料的未暴露剩余部分变得蛋白石化或半透明的。相反,术语“正光敏(positive photosensitive)”和“正光敏(positively photosensitive)”是指一材料和工艺,所述工艺使所述材料中暴露于电磁辐射的区域变得蛋白石化或半透明的,而所述材料的未暴露剩余部分保持澄清。

[0030] 应注意,术语“实质上”和“约”在本文中可用于表示固有的不确定性程度,所述不确定性归因于任何定量比较、值、量测值,或其他表示。此类术语在本文中亦用于表示定量表示可不同于所述基准的程度,而不导致所考虑的主题的基本功能的变化。因此,例如被视作“实质上不含TiO₂”或“不含TiO₂”的玻璃是此种玻璃:未将TiO₂主动添加或分批加入玻璃,但TiO₂可能作为污染物而以极少量(例如≤100ppm,或在一些实施方式中≤50ppm)存在。

[0031] 大体上参看图式,将理解,图示仅出于描述特定实施方式的目的,而非意欲限制本公开内容或所附的权利要求书的范围。图式不一定按比例,并且为了明晰和简洁起见,图式中某些特征和某些视图可能按比例放大或示意性地图示。

[0032] 在一个方面中,提供光敏铝硅酸锂锌玻璃。玻璃包括至少一种敏化剂和至少一种成核剂。铝硅酸锂锌玻璃对具有在约248nm至约360nm的范围中的波长的紫外(UV)辐射有光敏性。在一些实施方式中,至少一种敏化剂可包括但不限于银和铈中的至少一者。至少一种

成核剂可包括但不限于银和/或至少一种卤素或卤化物。在一些实施方式中,至少一种成核剂包括氟、氯和溴中的至少一者。在特定实施方式中,至少一种成核剂包括氟和/或溴。

[0033] 在一些实施方式中,光敏铝硅酸锂锌玻璃是负光敏性的;即,材料的暴露于紫外辐射和随后经热处理或陶瓷化的区域保持透明,而材料的未暴露于或被遮挡以免受这种辐射且随后在至少约500摄氏度的温度下经热处理的剩余部分变得蛋白石化或半透明的。在此类实施方式中,光敏玻璃包括成核剂和敏化剂,诸如但不限于氟。在玻璃的暴露部分中充当成核剂的银具有面心晶体(*face-centered crystal; FCC*)结构,晶格常数为0.408nm,而LiF具有面心晶体结构,晶格常数为0.407nm。因为银的晶格常数近似匹配LiF的晶格常数,因此银充当LiF的高度有效成核剂。这些成核位点的多重性极大,并且成核量极大,使得LiF晶体不生长至可显著散射光的大小,因此使得暴露区域透明。在一些实施方式中,形成于此暴露区域中的微晶小于可见光波长(400nm至750nm)。在一些实施方式中,形成于暴露区域中的微晶大小小于100nm。

[0034] 在负光敏铝硅酸锂锌玻璃的未暴露(本文中也被称作“未暴露”)于这种辐射的那些区域中,银金属未成核。因此,具有多种陶瓷相的晶体可在未暴露于UV辐射的那些玻璃区域中生长至更大大小,在一些实施方式中致使此类区域呈现乳白色,即,不透明或至少半透明。在一些实施方式中,形成于此未暴露区域中的微晶至少与可见光波长(400nm至750nm)一样大。在一些实施方式中,形成于未暴露区域中的微晶大小大于1μm。当在至少约500摄氏度的温度下加热时,包括晶态陶瓷相和残余玻璃的锂基玻璃陶瓷形成于玻璃的未暴露于这种辐射的那些区域中。

[0035] 根据热处理温度,前驱物玻璃的未暴露于UV辐射的区域中的晶态陶瓷相包括铝硅酸锂(LAS,或硅锂石)和氟化锂(LiF,或方氟锂石),铝硅酸锂具有 β 石英晶体结构。铝硅酸锂相可描述为“填塞 β 石英”相,在此相中,LiAl₂O₃占据晶体结构内的SiO₂位点。在一些实施方式中,铝硅酸锂是主要晶相;即,铝硅酸锂包括陶瓷中存在的大部分晶相。陶瓷相可进一步包括LiF。在一些实施方式中,铝硅酸锂相包括玻璃陶瓷的至少约50体积%。铝硅酸锂锌玻璃制造而成时是清晰透明的,但在一些实施方式中,当铝硅酸锂锌玻璃未暴露于248-360nm的范围中的UV辐射和经热处理(陶瓷化)时,便在再次加热至至少约540摄氏度的温度下蛋白石化。

[0036] 在低于约540摄氏度的温度下,LiF是仅有的结晶相,而LiF和铝硅酸锂相在更高的温度下结晶。银金属使LiF成核,并且银金属或LiF使铝硅酸锂相成核。然而,未暴露区域缺乏银沉淀物,并且LiF据推测是此类区域内用于LAS的成核相。

[0037] 上文所述的负光敏玻璃和玻璃陶瓷也包含氟。氟不仅提供光敏性,也确保前驱物玻璃的未暴露区域中的大范围晶相成核。在无氟情况下,未暴露区域似乎以不受控的方式结晶,从而导致材料在550摄氏度或更高的温度下破裂和粉碎。

[0038] 在暴露于具有在约248nm至约360nm的范围中的波长的电磁辐射时,并且随后在500摄氏度或以上(或在一些实施方式中在550摄氏度或以上)加热达范围为从约0.5小时至约8小时、约1小时至约8小时、约1小时至约7小时、约1小时至约6小时、约0.5小时至约7小时、约0.5小时至约6小时、约2小时至约6小时,或约1小时至约5小时的时段,那么负光敏铝硅酸锂锌玻璃实质上不含尺寸足够(小于10nm)的晶态材料,此类材料可通过X射线粉末衍射技术而检测,这些技术在本领域中是已知的,并且惯常用于确定晶体大小。

[0039] 在一些实施方式中,负光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约60重量%至约80重量%的SiO₂(即,60重量%≤SiO₂≤80重量%);从约3重量%至约12重量%的Al₂O₃(即,3重量%≤Al₂O₃≤12重量%);从约2重量%至约10重量%的Li₂O(即,2重量%≤Li₂O≤10重量%);从0重量%至约5重量%的K₂O(即,0重量%≤K₂O≤5重量%);从大于0重量%至约10重量%的F⁻(即,0重量%<F⁻≤10重量%);从大于0重量%至约2重量%的CeO₂(即,0重量%<CeO₂≤2重量%);从大于0重量%至约2重量%的Ag(即,0重量%<Ag≤2重量%);和从大于0重量%至约10重量%的ZnO(即,0重量%<ZnO≤10重量%)。

[0040] 在一些实施方式中,负光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约66重量%至约76重量%的SiO₂(即,66重量%≤SiO₂≤76重量%);从约5重量%至约9重量%的Al₂O₃(即,5重量%≤Al₂O₃≤9重量%);从约5重量%至约8重量%的Li₂O(即,5重量%≤Li₂O≤8重量%);从大于0重量%至约1重量%的K₂O(即,0重量%<K₂O≤1重量%);从大于0重量%至约6重量%的F⁻(即,0重量%<F⁻≤6重量%);从大于0重量%至约0.1重量%的CeO₂(即,0重量%<CeO₂≤0.1重量%);从大于0重量%至约0.05重量%的Ag(即,0重量%<Ag≤0.05重量%);和从约6重量%至约8重量%的ZnO(即,6重量%≤ZnO≤8重量%)。

[0041] 在一些实施方式中,负光敏铝硅酸锂锌玻璃可包含从约6重量%至约8重量%的Li₂O(即,6重量%≤Li₂O≤8重量%)。在一些实施方式中,光敏铝硅酸锂锌玻璃可包含从约0.5重量%至约1重量%的K₂O(即,0.5重量%≤K₂O≤1重量%)。在一些实施方式中,光敏铝硅酸锂锌玻璃可包含从约0.03重量%至约0.09重量%的CeO₂(即,0.03重量%≤CeO₂≤0.09重量%)。在一些实施方式中,光敏铝硅酸锂锌玻璃可包含从大于0重量%至约0.03重量%的Ag(即,0重量%<Ag≤0.03重量%)。在一些实施方式中,光敏铝硅酸锂锌玻璃可包含从约2重量%至约4重量%的F⁻(即,2重量%≤F⁻≤4重量%)或从约2重量%至约3.5重量%的F⁻(即,2重量%≤F⁻≤3.5重量%)。在一些实施方式中,光敏铝硅酸锂锌玻璃可包含至多约1.5重量%的Br⁻(即,0重量%≤Br⁻≤4重量%),或从约0.3重量%至约1.5重量%的Br⁻(即,0.3重量%≤Br⁻≤1.5重量%),或从约0.3重量%至约1.3重量%的Br⁻(即,0.3重量%≤Br⁻≤1.3重量%)。在一些实施方式中,玻璃不含溴。

[0042] 在一些实施方式中,负光敏铝硅酸锂锌玻璃可包含至多约0.5、0.4、0.3、0.2或0.1重量%的Na₂O(即,0重量%≤Na₂O≤0.5重量%),并且在一些实施方式中,不含Na₂O。在一些实施方式中,光敏铝硅酸锂锌玻璃不含MgO、P₂O₅、TiO₂和ZrO₂中的至少一者。此类负光敏铝硅酸锂锌玻璃的非限制性示例列于表1中。暴露于紫外辐射、接着在500摄氏度或以上(或在一些实施方式中,550摄氏度或以上)的温度下经热处理,使得暴露区域澄清,并且周围未暴露区域在一些实施方式中温度下模糊或甚至蛋白石化。

[0043] 表1、负光敏铝硅酸锂锌玻璃示例的组合物。

[0044]

示例	1	2	3	4	5	6
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
SiO ₂	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9
Na ₂ O	0	0	0	0	0	0
K ₂ O	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
ZnO	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Br ⁻	1.26	0.63	0.32	1.26	0.63	0.32
Al ₂ O ₃	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
CeO ₂	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.074
Ag	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Li ₂ O	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
MgO	0	0	0	0	0	0
F ⁻	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0

示例	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	
[0045]	SiO ₂	74.17	75.05	75.93	74.44	75.01	75.68	73.35	74.21	75.08
	Na ₂ O	0.76	0.77	0.78	0.76	0.77	0.78	0.75	0.76	0.77
	K ₂ O	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	7.14	7.23	7.31
	ZnO	0.70	0.70	0.71	0.70	0.70	0.71	0.69	0.70	0.71
	Br ⁻	74.17	75.05	75.93	74.44	75.01	75.68	8.63	7.08	5.50
	Al ₂ O ₃	8.72	7.16	5.56	7.09	7.16	7.22	0.04	0.04	0.04
	CeO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.08	0.04	0.03	0.03	0.03
	Ag	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	6.06	6.61	7.18
	Li ₂ O	6.12	6.68	7.26	6.14	6.68	7.23	0.03	0.03	0.02
	Na ₂ O	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	2.21	3.31	3.35
	F ⁻	2.21	2.23	2.26	2.21	2.23	2.25	73.35	74.21	75.08

[0046] 在其他实施方式中,铝硅酸锂锌玻璃是正光敏性的;即,材料的暴露于具有在约248nm至约360nm的范围中的波长的紫外辐射且之后分别在第一温度和第二温度下经热处理的区域发生蛋白石化或变得半透明的,而材料的未暴露的剩余部分在经历这样的热处理之后保持澄清。在一些实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌玻璃可通过改变负光敏玻璃陶瓷或前驱物玻璃的组成(如上文中所述)且使前驱物玻璃经受另外的热处理而获得。

[0047] 在一些实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约65重量%至约80重量%的SiO₂(65重量%≤SiO₂≤80重量%);至多约1重量%的K₂O(0重量%≤K₂O≤1重量%);从约3重量%至约12重量%的ZnO(3重量%≤ZnO≤12重量%);至多约10重量%的Br⁻(0重量%≤Br⁻≤10重量%);从约5重量%至约16重量%的Al₂O₃(5重量%≤Al₂O₃≤16重量%);从大于0重量%至约2重量%的CeO₂(0重量%<CeO₂≤2重量%);从大于0重量%至约2重量%的Ag(0重量%<Ag≤2重量%);从约2重量%至约14重量%的Li₂O(2重量%≤Li₂O≤14重量%);至多约1重量%的Na₂O(0重量%≤Na₂O≤1重量%);从约0重量%至约5重量%F⁻(0重量%≤F⁻≤5重量%);和至多约8重量%的ZrO₂(0重量%≤ZrO₂≤8重量%)。

[0048] 在一些实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约68重量%至约78重量%的SiO₂(68重量%≤SiO₂≤78重量%);至多约1重量%的K₂O(0重量%≤K₂O≤1重量%);从约5重量%至约10重量%的ZnO(5重量%≤ZnO≤10重量%);至多约10重量%的Br⁻(0重量%≤Br⁻≤10重量%);从约5重量%至约14重量%的Al₂O₃(5重量%≤Al₂O₃≤14重量%);从约

0.01重量%至约0.07重量%的CeO₂(0.01重量%≤CeO₂≤0.07重量%);从约0.01重量%至约0.05重量%的Ag(0.01重量%≤Ag≤0.05重量%);从约5重量%至约10重量%的Li₂O(5重量%≤Li₂O≤10重量%);至多约1重量%的Na₂O(0重量%≤Na₂O≤1重量%);从约0重量%至约3重量%的F⁻(0重量%≤F⁻≤3重量%);和至多约5重量%的ZrO₂(0重量%≤ZrO₂≤5重量%)。

[0049] 在一些实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃可通过向负光敏铝硅酸锂锌组合物中添加ZrO₂而产生。这些玻璃的非限制性示例列于以下表2中。表2中的示例16是负光电玻璃陶瓷和玻璃的示例性组合物。在这些实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约72重量%至约76重量%的SiO₂(72重量%≤SiO₂≤76重量%);从约0.5重量%至约1重量%的K₂O(0.5重量%≤K₂O≤1重量%);从约5重量%至约7重量%的ZnO(5重量%≤ZnO≤7重量%);从约0.5重量%至约0.8重量%的Br⁻(0.5重量%≤Br⁻≤0.8重量%);从约6重量%至约8重量%的Al₂O₃(6重量%≤Al₂O₃≤8重量%);从约0.01重量%至约0.04重量%的CeO₂(0.01重量%≤CeO₂≤0.04重量%);从约0.03重量%至约0.05重量%的Ag(0.03重量%≤Ag≤0.05重量%);从约6重量%至约8重量%Li₂O(6重量%≤Li₂O≤8重量%);至多约0.05重量%的Na₂O(0重量%≤Na₂O≤0.05重量%);从约2重量%至约3重量%的F⁻(2重量%≤F⁻≤3重量%);和从约0.5重量%至约5重量%的ZrO₂(0.5重量%≤ZrO₂≤5重量%)。

[0050] 图1是样本的照片,其中ZrO₂添加到负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃组合物中。所得玻璃是正光敏性的,样本的暴露于紫外辐射的那些部分中存在蛋白石化陶瓷相,并且样本的未暴露于紫外辐射的那些部分中存在铝硅酸锂锌玻璃相。样本A和B各自具有组合物19(含有2.92重量%的ZrO₂)且样本C、D,和E各自具有组合物20(含有3.85重量%的ZrO₂),上述各者列于表2中。用于形成示例19和20中的锂基玻璃陶瓷的热处理时间和温度列于表2A中。图1中,样本A-E的暴露部分110蛋白石化,而未暴露部分120保持澄清。蛋白石化材料的X射线衍射(X-Ray diffraction; XRD)分析指示硅锂石铝硅酸锂相的存在。图2是针对具有组合物18的样本的蛋白石化部分获得的X射线衍射图案,蛋白石化部分被暴露于紫外辐射,随后在575摄氏度下经热处理达两个小时,被冷却至室温,并且随后在575摄氏度下再次经热处理达两个小时。X射线衍射图案显示主要相具有填塞β石英铝硅酸锂(硅锂石Li_xAl_xSi_{3-x}O₈)晶体结构。

[0051] 表2、正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃的组合物,其中向负光敏铝硅酸锂锌玻璃组合物中添加ZrO₂。

示例	16	17	18	19	20
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
[0052] SiO ₂	75.68	75.04	74.19	73.46	72.76
K ₂ O	0.77	0.77	0.76	0.76	0.76
ZnO	6.04	5.99	5.91	5.85	5.80
Br ⁻	0.71	0.57	0.69	0.69	0.68
Al ₂ O ₃	7.22	7.15	7.09	7.01	6.94
CeO ₂	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Ag	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Li ₂ O	7.23	7.17	7.09	7.02	6.95
Na ₂ O	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
[0053] F ⁻	2.25	2.23	2.21	2.18	2.16
ZrO ₂	0.00	0.99	1.96	2.92	3.85

[0054] 表2A、图1中所示的玻璃陶瓷样本的热处理时间和温度。

图1	示例/组合物	第一热处理	第二热处理
A	20	550摄氏度下2小时	650摄氏度下2小时
B	20	550摄氏度下2小时	600摄氏度下2小时
C	19	675摄氏度下2小时	675摄氏度下2小时
D	19	675摄氏度下2小时	675摄氏度下2小时
E	19	650摄氏度下2小时	650摄氏度下2小时

[0055] 在其他实施方式中，正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃通过在负光敏铝硅酸锂组合物中相对于SiO₂含量而增大氧化铝含量产生。在这些实施方式中，正光敏前驱物玻璃包含：从约68重量%至约76重量%的SiO₂(68重量%≤SiO₂≤76重量%)；从约0.5重量%至约1重量%的K₂O(0.5重量%≤K₂O≤1重量%)；从约5重量%至约8重量%的ZnO(5重量%≤ZnO≤8重量%)；从约0.5重量%至约1.0重量%的Br⁻(0.5重量%≤Br⁻≤1.0重量%)；从约7重量%至约14重量%的Al₂O₃(7重量%≤Al₂O₃≤12重量%)；从约0.01重量%至约0.07重量%的CeO₂(0.01重量%≤CeO₂≤0.07重量%)；从约0.03重量%至约0.05重量%的Ag(0.03重量%≤Ag≤0.05重量%)；从约7重量%至约9重量%的Li₂O(7重量%≤Li₂O≤9重量%)；至多约0.05重量%的Na₂O(0重量%≤Na₂O≤0.05重量%)；和从约2重量%至约3重量%的F⁻(2重

量% $\leq F^- \leq 3$ 重量%)。这些玻璃和玻璃陶瓷的非限制性示例列于以下表3中。示例21和22中的氧化铝含量分别相对于列于表1中的参考示例16的组合物而增加2重量%和4重量%。示例21首先在575摄氏度下经热处理达两个小时,并且然后被冷却至室温(约摄氏25度),并且之后在575摄氏度下再次经热处理达两个小时,而示例22首先在550摄氏度下经热处理达两个小时,并且然后被冷却至室温,并且之后在575摄氏度下再次经热处理达两个小时。图3是示例21(图3中的F)和22(图3中的G)的样本在辐照和热处理之后的照片。两个样本在暴露于紫外辐射处具有蛋白石化区域110,并且在样本G中为112和114。针对示例22/样本G获得的X射线衍射图案指示蛋白石化区域中的主要相具有“填塞β石英”铝硅酸锂(硅锂石) $Li_xAl_xSi_{3-x}O_8$ 晶体结构。

[0057] 表3、正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃组合物,其中氧化铝含量相对于 SiO_2 含量而增大。

[0058]

示例	21	22	23	24	25	26
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
SiO_2	73.89	72.14	73.80	71.98	70.11	68.31
K_2O	0.77	0.76	0.78	0.81	0.87	0.92
ZnO	5.99	5.94	6.56	7.02	7.46	7.93
Br^-	0.71	0.70	0.72	0.76	0.82	0.87
Al_2O_3	9.14	11.04	7.85	8.41	9.02	9.51
CeO_2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06	0.06
Ag	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Li_2O	7.17	7.11	7.77	8.32	8.84	9.39
Na_2O	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
F^-	2.23	2.21	2.42	2.59	2.75	2.93
ZrO_2	0.00	0.00				

[0059] 虽然 ZnO 是负光敏玻璃陶瓷和前驱物玻璃中的成分,但是正光敏玻璃陶瓷和前驱物玻璃可通过相对于负光敏铝硅酸锂组成中的氧化铝和氧化硅含量而增大 ZnO 浓度来获得。在此类实施方式中,正光敏玻璃前驱物玻璃包含:从约68重量%至约77重量%的 SiO_2 (68重量% $\leq SiO_2 \leq 77$ 重量%);从约0.5重量%至约1重量%的 K_2O (0.5重量% $\leq K_2O \leq 1$ 重量%);从约6重量%至约10重量%的 ZnO (6重量% $\leq ZnO \leq 10$ 重量%);从约0.5重量%至约1.0重量%的 Br^- (0.5重量% $\leq Br^- \leq 1$ 重量%);从约7重量%至约10重量%的 Al_2O_3 (7重量% $\leq Al_2O_3 \leq 10$ 重量%);从约0.02重量%至约0.05重量%的 CeO_2 (0.02重量% $\leq CeO_2 \leq 0.05$ 重量%);从约0.02重量%至约0.05重量%的Ag(0.03重量% $\leq Ag \leq 0.05$ 重量%);从约7重量%至约10重量%的 Li_2O (7重量% $\leq Li_2O \leq 10$ 重量%);至多约0.05重量%的 Na_2O (0重量% $\leq Na_2O \leq 0.05$ 重量%);从约1重量%至约3重量%的 F^- (1重量% $\leq F^- \leq 3$ 重量%),和至多约4重量%的 ZrO_2 (0重量% $\leq ZrO_2 \leq 4$ 重量%)。这些正光敏铝硅酸锂锌玻璃的非限制性示例的组合物列于以下表4中。在一些实施方式中,玻璃陶瓷可通过以下方式来获得:首先将正光敏前驱物玻璃暴露于紫外线光,随后在约575摄氏度下经第一热处理达两个小时,接着将前驱物玻璃冷却至室温(约摄氏25度)并且随后在约575摄氏度下加热前驱物玻璃达两个小时,以形成玻璃陶瓷。图4是示例28(图4中的H)和30(图4中的I)的样本在辐照和热处理之后

的照片。样本在材料暴露于紫外辐射处具有蛋白石化区域110,而在样本H中为114,并且在样本I中为112。针对示例30/样本I(图4)获得的X射线衍射图案指示蛋白石化区域中的主要相具有“填塞 β 石英”铝硅酸锂(硅锂石) $\text{Li}_{x}\text{Al}_{x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$ 晶体结构。

[0060] 表4、正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃组合物,其中 ZnO 浓度相对于氧化铝和 SiO_2 含量而增大。

示例	TVY	TVZ	TWA	TWB	TWC
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
[0061]	SiO_2	73.84	73.19	72.89	76.20
	K_2O	0.77	0.78	0.79	0.79
	ZnO	6.56	9.05	7.45	6.16
	Br^-	0.72	0.71	0.70	0.69
	Al_2O_3	7.86	7.02	8.96	7.36
[0062]	CeO_2	0.04	0.04	0.04	0.04
	Ag	0.03	0.03	0.03	0.03
	Li_2O	7.77	7.77	8.32	8.84
	Na_2O	0.03	0.03	0.03	0.03
	F^-	2.25	2.18	2.17	1.84
	ZrO_2	0	0	0	3.84

[0063] 在其他实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃可通过用溴替代氟而获得。在此类实施方式中,前驱物玻璃可包含至多约10重量%或在一些实施方式中至多约1重量%的 Br 。在此类实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃可包含:从约70重量%至约78重量%的 SiO_2 (70重量% $\leqslant \text{SiO}_2 \leqslant$ 78重量%);从约0.5重量%至约1重量%的 K_2O (0.5重量% $\leqslant \text{K}_2\text{O} \leqslant$ 1重量%);从约5重量%至约7重量%的 ZnO (5重量% $\leqslant \text{ZnO} \leqslant$ 7重量%);从约0重量%至约10重量%的 Br^- (0.5重量% $\leqslant \text{Br}^- \leqslant$ 10重量%);从约6重量%至约8重量%的 Al_2O_3 (6重量% $\leqslant \text{Al}_2\text{O}_3 \leqslant$ 8重量%);从约0.02重量%至约0.05重量%的 CeO_2 (0.02重量% $\leqslant \text{CeO}_2 \leqslant$ 0.05重量%);从约0.02重量%至约0.05重量%的 Ag (0.02重量% $\leqslant \text{Ag} \leqslant$ 0.05重量%);从约6重量%至约8重量%的 Li_2O (6重量% $\leqslant \text{Li}_2\text{O} \leqslant$ 8重量%);至多约1重量%的 Na_2O (0重量% $\leqslant \text{Na}_2\text{O} \leqslant$ 1重量%);和从0重量%至约3重量%的 F^- (0重量% $\leqslant \text{F}^- \leqslant$ 3重量%)。这些玻璃和玻璃陶瓷的非限制性示例列于以下表5中。具有针对示例34所列的组合物的样本获得的X射线衍

射图案指示蛋白石化区域中的主要相具有“填塞 β 石英”铝硅酸锂(硅锂石) $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$ 晶体结构。虽然这些样本在不同温度下经热处理,但是未观察到X射线衍射数据的可辨别的差异。

[0064] 表5、正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃组合物,其中用溴替代氟。

示例	32	33	34	35	36	37	38	
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	
[0065]	SiO_2	77.98	77.36	76.75	73.00	72.45	71.91	70.58
	K_2O	0.80	0.79	0.79	0.75	0.74	0.74	0.72
	ZnO	6.21	6.16	6.11	5.82	5.77	5.73	5.62
	Br^-	0	0	0	6.40	6.35	6.30	9.50
	Al_2O_3	7.44	7.38	7.32	6.96	6.91	6.86	6.73
[0066]	CeO_2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	Ag	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	Li_2O	7.45	7.39	7.33	6.98	6.92	6.87	6.74
	Na_2O	0.80	0.79	0.79	0.75	0.74	0.03	0.03
	F^-	0	0.78	1.59	0	0.75	1.49	0

[0067] 在另一方面中,提供包括锂基玻璃陶瓷和光敏铝硅酸锂锌玻璃的复合玻璃制品。复合玻璃制品包括第一区域和第二区域。第一区域包括锂基玻璃陶瓷,锂基玻璃陶瓷包括陶瓷相和残余玻璃相。陶瓷相包括具有铝硅酸锂填塞 β 石英结构的铝硅酸锂(LAS)相,诸如上文中所述。在一些实施方式中,锂基玻璃陶瓷不含 Na_2O 、 MgO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 或溴中的至少一种。在一些实施方式中,铝硅酸锂相包括至少约50体积%的玻璃陶瓷区域。

[0068] 第二区域包括对具有在约248nm至约360nm的范围中的波长的紫外辐射(如上文中所述的那些波长)有光敏性的铝硅酸锂锌玻璃。铝硅酸锂锌玻璃包括至少一种敏化剂和至少一种成核剂。在一些实施方式中,至少一种敏化剂可包括但不限于银或铈中至少一者。至少一种成核剂可包括但不限于银和/或至少一种卤素或卤化物。在一些实施方式中,至少一种成核剂包括氟、氯或溴中的至少一者。在特定实施方式中,至少一种成核剂包括氟或溴。

[0069] 在一些实施方式中,第一区域是不透明的或半透明的。在一些实施方式中,铝硅酸锂锌玻璃是透明的。

[0070] 在一些实施方式中,铝硅酸锂锌玻璃相对于紫外辐射为负光敏性的;即,玻璃的暴露于紫外辐射和随后经热处理或陶瓷化的区域保持透明,而材料的未暴露于或被遮挡以免

受这种辐射且随后经热处理的剩余部分在经热处理时变得蛋白石化或陶瓷化的。在第二区域包括负光敏铝硅酸锂锌玻璃的那些实施方式中,包括锂基玻璃陶瓷的第一区域不暴露(即,“未暴露”)于紫外辐射。

[0071] 在一些实施方式中,负光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约66重量%至约76重量%的 SiO_2 (即,66重量% $\leq\text{SiO}_2\leq$ 76重量%);从约5重量%至约9重量%的 Al_2O_3 (即,5重量% $\leq\text{Al}_2\text{O}_3\leq$ 9重量%);从约5重量%至约8重量%的 Li_2O (即,5重量% $\leq\text{Li}_2\text{O}\leq$ 8重量%);从大于0重量%至约1重量%的 K_2O (即,0重量% $<\text{K}_2\text{O}\leq$ 1重量%);从大于0重量%至约6重量%的 F^- (即,0重量% $<\text{F}^-\leq$ 6重量%);从大于0重量%至约0.1重量%的 CeO_2 (即,0重量% $<\text{CeO}_2\leq$ 0.1重量%);从大于0重量%至约0.05重量%的 Ag (即,0重量% $<\text{Ag}\leq$ 0.05重量%);和从约6重量%至约8重量%的 ZnO (即,6重量% $\leq\text{ZnO}\leq$ 8重量%)。

[0072] 在其他实施方式中,第二区域包括正光敏铝硅酸锂锌玻璃;即,玻璃的暴露于具有在约248nm至约360nm的范围中的波长的紫外辐射的区域在随后分别在第一温度和第二温度下经热处理时变得蛋白石化或变得半透明的,而材料的未暴露的剩余部分在经历这样的热处理之后保持澄清。这些正光敏玻璃先前已经在上文中描述,并且包含:从约68重量%至约78重量%的 SiO_2 (68重量% $\leq\text{SiO}_2\leq$ 78重量%);至多约1重量%的 K_2O (0重量% $\leq\text{K}_2\text{O}\leq$ 1重量%);从约5重量%至约10重量%的 ZnO (4重量% $\leq\text{ZnO}\leq$ 8重量%);至多约10重量%的 Br^- (0重量% $\leq\text{Br}^-\leq$ 10重量%);从约5重量%至约14重量%的 Al_2O_3 (5重量% $\leq\text{Al}_2\text{O}_3\leq$ 12重量%);从约0.01重量%至约0.07重量%的 CeO_2 (0.01重量% $\leq\text{CeO}_2\leq$ 0.07重量%);从约0.01重量%至约0.05重量%的 Ag (0.01重量% $\leq\text{Ag}\leq$ 0.05重量%);从约5重量%至约10重量%的 Li_2O (5重量% $\leq\text{Li}_2\text{O}\leq$ 10重量%);至多约1重量% Na_2O (0重量% $\leq\text{Na}_2\text{O}\leq$ 1重量%);从约0重量%至约3重量%的 F^- (0重量% $\leq\text{F}^-\leq$ 3重量%);和至多约5重量%的 ZrO_2 (0重量% $\leq\text{ZrO}_2\leq$ 5重量%)。

[0073] 在一些实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约72重量%至约76重量%的 SiO_2 (72重量% $\leq\text{SiO}_2\leq$ 76重量%);从约0.5重量%至约1重量%的 K_2O (0.5重量% $\leq\text{K}_2\text{O}\leq$ 1重量%);从约5重量%至约7重量%的 ZnO (5重量% $\leq\text{ZnO}\leq$ 7重量%);从约0.5重量%至约0.8重量%的 Br^- (0.5重量% $\leq\text{Br}^-\leq$ 0.8重量%);从约6重量%至约8重量%的 Al_2O_3 (6重量% $\leq\text{Al}_2\text{O}_3\leq$ 8重量%);从约0.01重量%至约0.04重量%的 CeO_2 (0.01重量% $\leq\text{CeO}_2\leq$ 0.04重量%);从约0.03重量%至约0.05重量%的 Ag (0.03重量% $\leq\text{Ag}\leq$ 0.05重量%);从约6重量%至约8重量%的 Li_2O (6重量% $\leq\text{Li}_2\text{O}\leq$ 8重量%);至多约0.05重量%的 Na_2O (0重量% $\leq\text{Na}_2\text{O}\leq$ 0.05重量%);从约2重量%至约3重量%的 F^- (2重量% $\leq\text{F}^-\leq$ 3重量%);和从约0.5重量%至约5重量%的 ZrO_2 (0.5重量% $\leq\text{ZrO}_2\leq$ 5重量%)。

[0074] 在一些实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约68重量%至约76重量%的 SiO_2 (68重量% $\leq\text{SiO}_2\leq$ 76重量%);从约0.5重量%至约1重量%的 K_2O (0.5重量% $\leq\text{K}_2\text{O}\leq$ 1重量%);从约5重量%至约8重量%的 ZnO (5重量% $\leq\text{ZnO}\leq$ 8重量%);从约0.5重量%至约1.0重量%的 Br^- (0.5重量% $\leq\text{Br}^-\leq$ 1.0重量%);从约7重量%至约14重量%的 Al_2O_3 (7重量% $\leq\text{Al}_2\text{O}_3\leq$ 12重量%);从约0.01重量%至约0.07重量%的 CeO_2 (0.01重量% $\leq\text{CeO}_2\leq$ 0.07重量%);从约0.03重量%至约0.05重量%的 Ag (0.03重量% $\leq\text{Ag}\leq$ 0.05重量%);从约7重量%至约9重量%的 Li_2O (7重量% $\leq\text{Li}_2\text{O}\leq$ 9重量%);至多约0.05重量%的 Na_2O (0重量% $\leq\text{Na}_2\text{O}\leq$ 0.05重量%);和从约2重量%至约3重量%的 F^- (2重量% $\leq\text{F}^-\leq$ 3重量%)。

[0075] 在一些实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约68重量%至约77重量%的SiO₂(68重量%≤SiO₂≤77重量%);从约0.5重量%至约1重量%的K₂O(0.5重量%≤K₂O≤1重量%);从约6重量%至约10重量%的ZnO(6重量%≤ZnO≤10重量%);从约0.5重量%至约1.0重量%的Br⁻(0.5重量%≤Br⁻≤1重量%);从约7重量%至约10重量%的Al₂O₃(7重量%≤Al₂O₃≤10重量%);从约0.02重量%至约0.05重量%的CeO₂(0.02重量%≤CeO₂≤0.05重量%);从约0.02重量%至约0.05重量%的Ag(0.03重量%≤Ag≤0.05重量%);从约7重量%至约10重量%的Li₂O(7重量%≤Li₂O≤10重量%);至多约0.05重量%的Na₂O(0重量%≤Na₂O≤0.05重量%);从约1重量%至约3重量%的F⁻(1重量%≤F⁻≤3重量%),和至多约4重量%的ZrO₂(0重量%≤ZrO₂≤4重量%)。

[0076] 在一些实施方式中,正光敏铝硅酸锂锌玻璃包含:从约70重量%至约78重量%的SiO₂(70重量%≤SiO₂≤78重量%);从约0.5重量%至约1重量%的K₂O(0.5重量%≤K₂O≤1重量%);从约5重量%至约7重量%的ZnO(5重量%≤ZnO≤7重量%);从约0重量%至约10重量%的Br⁻(0.5重量%≤Br⁻≤10重量%);从约6重量%至约8重量%的Al₂O₃(6重量%≤Al₂O₃≤8重量%);从约0.02重量%至约0.05重量%的CeO₂(0.02重量%≤CeO₂≤0.05重量%);从约0.02重量%至约0.05重量%的Ag(0.02重量%≤Ag≤0.05重量%);从约6重量%至约8重量%的Li₂O(6重量%≤Li₂O≤8重量%);至多约1重量%的Na₂O(0重量%≤Na₂O≤1重量%);和从0重量%至约3重量%的F⁻(0重量%≤F⁻≤3重量%)。

[0077] 在一些实施方式中,本文所述的复合玻璃制品的第一区域(锂基玻璃陶瓷)和第二区域(铝硅酸锂锌玻璃)可随机地分散在整个复合玻璃制品中。在其他实施方式中,第一区域与第二区域在空间上彼此分隔。

[0078] 在一些实施方式中,本文所述的复合玻璃制品的第一区域(锂基玻璃陶瓷)和第二区域(铝硅酸锂锌玻璃)可布置成阵列。在一些实施方式中,阵列可为规则重复图案,此图案可为短程(即,具有/延伸至多约1mm或更少的尺寸)或长程(即,具有/延伸大于1mm的尺寸)。这种阵列可通过用UV光以预定图案选择性地辐照前驱物玻璃中的部分而形成,或通过遮挡前驱物玻璃的一部分以免受UV光辐照而形成。

[0079] 在一些实施方式中,锂基玻璃陶瓷具有在室温与第二温度T之间测得的热膨胀 $\Delta L_1/L_1$ 且铝硅酸锂锌玻璃具有热膨胀 $\Delta L_2/L_2$,其中25摄氏度≤T≤300摄氏度,而 ΔL_i 是锂基玻璃陶瓷和铝硅酸锂锌玻璃的尺寸L_i在所测量的温度范围中的变化。在玻璃与陶瓷相之间的边界处,此热膨胀差异使铝硅酸锂锌玻璃处于拉伸状态,而锂基玻璃陶瓷处于压缩状态,从而增大复合玻璃制品的机械强度。

[0080] 复合玻璃制品的锂基玻璃陶瓷和铝硅酸锂锌玻璃的热膨胀在图5A和图5B中分别示出随温度的变化。如图5A和图5B所示,锂基玻璃陶瓷随着从600摄氏度的热显影温度冷却而经历0.6%的体积减少,而铝硅酸锂锌玻璃在从热显影温度冷却之后经历0.3%的体积减少。因此锂基玻璃陶瓷体积相对于铝硅酸锂锌玻璃而经历50%以上的体积减小,这在锂基玻璃陶瓷中在玻璃陶瓷/玻璃界面边界处产生积聚压缩应力,并在铝硅酸锂锌玻璃中产生积聚拉伸应力。在此条件下产生的压缩应力和拉伸应力性质提供应力区域,应力区域能够偏转正在传播的裂纹。

[0081] 锂基玻璃陶瓷与铝硅酸锂锌玻璃之间的诱发应力可以在所产生的光学双折射中和显微级别上观察到。图6A和图6B分别是复合玻璃制品在非偏光下与在偏光下的显微图

像。复合玻璃制品600包括锂基玻璃陶瓷620和铝硅酸锂锌玻璃610。锂基玻璃陶瓷620与铝硅酸锂锌玻璃610之间的界面处的应力614在偏光下是可见的(图6B),此应力由光弹性效应诱发。

[0082] 图7是示出由包括本文所述的负光敏铝硅酸锂锌玻璃和锂基玻璃陶瓷的图案化复合玻璃制品产生的内部应力的照片。在交叉的偏光板之间观察样本,并且经由光弹性效应(即,应力诱发的双折射)观察应力量值。复合玻璃制品包括由锂基玻璃陶瓷720围绕的铝硅酸锂锌玻璃710。复合玻璃制品700中的负光敏铝硅酸锂锌玻璃具有示例16的组合物(表2)。当在交叉的偏光板之间观察时,应力图案715在由玻璃陶瓷区域720包围的玻璃区域710中出现。

[0083] 通过在玻璃陶瓷与铝硅酸锂锌玻璃的边界界面处引入压缩和拉伸应力,本文所述的图案化复合玻璃制品可以用于抵制从这种制品的边缘开始的裂纹传播。这种制品在图8中示意性地示出。复合玻璃制品805包括包含铝硅酸锂锌玻璃的第一区域815和包含锂基玻璃陶瓷815的第二区域。本文对铝硅酸锂锌玻璃和锂基玻璃陶瓷都有描述。如果铝硅酸锂锌玻璃是正光敏性的,那么前驱物玻璃800的中心部分810未暴露于UV辐射,而前驱物玻璃800的周围部分820暴露于UV辐射。在暴露于UV辐射(图8中的830)之后,前驱物铝硅酸锂锌玻璃被加热至第一温度并保持在第一温度达预定时段,并冷却至室温(840),随后被加热至第二温度并保持在第二温度达预定时段,并冷却至室温(850)以形成锂基玻璃陶瓷和复合玻璃制品805。玻璃陶瓷是形成于暴露的周围部分820,其中在铝硅酸锂锌玻璃与锂基玻璃陶瓷之间的界面处,压缩应力(图8中的815)存在于锂基玻璃陶瓷内,并且在铝硅酸锂锌玻璃中产生拉伸应力。此界面应力抵制裂纹从复合玻璃制品805的边缘开始的传播。

[0084] 在铝硅酸锂锌玻璃为负光敏性的那些示例中,前驱物玻璃800的中心部分810暴露于UV辐射,而前驱物玻璃800的周围部分820未暴露于UV辐射。在暴露于UV辐射(图8中的830)之后,前驱物铝硅酸锂锌玻璃被加热至第一温度并保持在第一温度达预定时段,并冷却至室温(845),以形成锂基玻璃陶瓷和复合玻璃制品805。

[0085] 在另一方面中,提供上文所述的用负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃(前驱物玻璃)制造复合玻璃制品的方法。复合玻璃制品包括铝硅酸锂锌玻璃和锂基玻璃陶瓷。锂基玻璃陶瓷包括残余玻璃相和陶瓷相,陶瓷相包括填塞 β 石英铝硅酸锂(硅锂石,或 $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$)晶体结构,并且在一些实施方式中,包括晶态LiF相。在一些实施方式中,锂基玻璃陶瓷可经蛋白石化或可为半透明的。

[0086] 图9中示出了描述所述方法的流程图。在方法900的第一步骤910中,提供负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃,负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃包括至少一种敏化剂和至少一种成核剂。前驱物玻璃可通过本领域已知的那些手段而形成,包括下拉(熔融或槽拉)、上拉、浮制方法、铸制、模制等等。

[0087] 在第二步骤920中,负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃的第一区域暴露于具有在约248nm至约360nm的范围中的波长的紫外辐射,而负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃的第二区域未暴露于紫外辐射。在一些实施方式中,用例如355nm脉冲激光等等的UV激光,或诸如310nm Hg弧光灯的连续UV光射束辐照第一区域;而不用UV辐射辐照前驱物玻璃的第二区域(即,未暴露于UV辐射)。在其他实施方式中,前驱物玻璃的第二区域可被遮挡以免受UV辐射。这种遮挡可包括不透明或反射性膜,如本领域已知的那些,其应用于第二区域表面。如先前所

述,在一些实施方式中,UV辐射可具有355nm波长、10Hz频率,和 $6.5\text{W}/\text{cm}^2$ 通量。在一些实施方式中,UV激光或射束至少在负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃的部分上扫描。例如,可用以10mm/sec速率在材料上扫描UV光辐照前驱物玻璃达5秒。在其他实施方式中,可用UV光连续辐照负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃达固定时段(例如约1分钟,或范围从约5至约10秒的时间)。

[0088] 随后将暴露于UV的负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃加热以在第二区域中形成锂基玻璃陶瓷,从而形成复合玻璃制品(步骤930)。在一些实施方式中,暴露铝硅酸锂锌前驱物玻璃在范围为从约550摄氏度至约650摄氏度的温度下受热达至少约2小时。在一些实施方式中,不暴露于UV辐射的第二区域中的晶态铝硅酸锂和LiF相(当存在时)具有至少与可见光波长(大于400nm)一样大的晶体大小,因此将光散射且被蛋白石化,使得陶瓷相不透明或半透明。然而,在一些实施方式中,第二区域中的晶体大小足够小,以使得不散射或略折射光,因此使得陶瓷相透明。

[0089] 在又一方面中,提供上文所述的用正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃(前驱物玻璃)制造复合玻璃制品的方法。复合玻璃制品包括铝硅酸锂锌玻璃和锂基玻璃陶瓷。锂基玻璃陶瓷包括残余玻璃相和陶瓷相,陶瓷相包括填塞 β 石英铝硅酸锂(硅锂石,或 $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$)晶体结构,并且在一些实施方式中,包括晶态LiF相。在一些实施方式中,锂基玻璃陶瓷可经蛋白石化或是半透明的。

[0090] 图10中示出了描述所述方法的流程图。在方法1000的第一步骤1010中,提供正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃,正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃包括至少一种敏化剂和至少一种成核剂。前驱物玻璃可通过本领域已知的那些手段而形成,包括下拉(熔融或槽拉)、上拉、浮制方法、铸制、模制等等。

[0091] 在第二步骤1020中,将正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃的第一区域暴露于具有在约248nm至约360nm的范围中的波长的紫外辐射,而铝硅酸锂锌玻璃的第二区域未暴露(即,不暴露)于紫外辐射。在一些实施方式中,用例如355nm脉冲激光等等的UV激光,或诸如310nm Hg弧光灯的连续UV光射束辐照第一区域;而不用UV辐射辐照前驱物玻璃的第二区域。在其他实施方式中,前驱物玻璃的第二区域可被遮挡以免受UV辐射。这种遮挡可包括不透明或反射性膜,如本领域已知的那些,其应用于第二区域表面。如先前所述,在一些实施方式中,UV辐射可具有355nm波长、10Hz频率,和 $6.5\text{W}/\text{cm}^2$ 能量。在一些实施方式中,UV激光或聚焦射束至少在负光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃的部分上扫描。例如,可用以10mm/秒速率在材料上扫描的UV光辐照前驱物玻璃达5秒。在其他实施方式中,可用UV光连续辐照正光敏铝硅酸锂锌前驱物玻璃达固定时段(例如约1分钟,或范围未从约5至约10秒的时间,或在一些实施方式中为至多两个小时)。

[0092] 在暴露于UV辐射之后,铝硅酸锂锌前驱物玻璃在第一温度下受热达第一预定时段,以通过使用铈作为光学媒介而还原银(步骤1030)。在一些实施方式中,第一温度在从约550摄氏度至约700摄氏度的范围内,并且第一预定时段在从约0.5小时至约4小时的范围内。随后,将前驱物玻璃冷却至室温(近似25摄氏度)(未图示)。暴露的前驱物玻璃随后在第二温度下加热达第二预定时段,以在第一区域中形成锂基玻璃陶瓷,其中玻璃陶瓷包括残余玻璃相和陶瓷相,所述玻璃相和陶瓷相包括填塞 β 石英铝硅酸锂(硅锂石,或 $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$)晶体结构,并且在一些实施方式中,包括晶态LiF相(步骤1040),并且由此形成复合玻璃

制品。在一些实施方式中，第二温度在从约500摄氏度至约700摄氏度的范围内，并且第二预定时段在从约0.5小时至约4小时的范围内。最终，复合玻璃制品被冷却至室温(近似25摄氏度)(未图示)。

[0093] 虽然已经出于说明目的而阐述了典型实施方式，但是前述描述不应视为对本公开内容或所附的权利要求书的范围的限制。因此，本领域的技术人员在不脱离本公开内容或所附的权利要求书的精神和范围的前提下，可以进行各种修改、调整和替换。

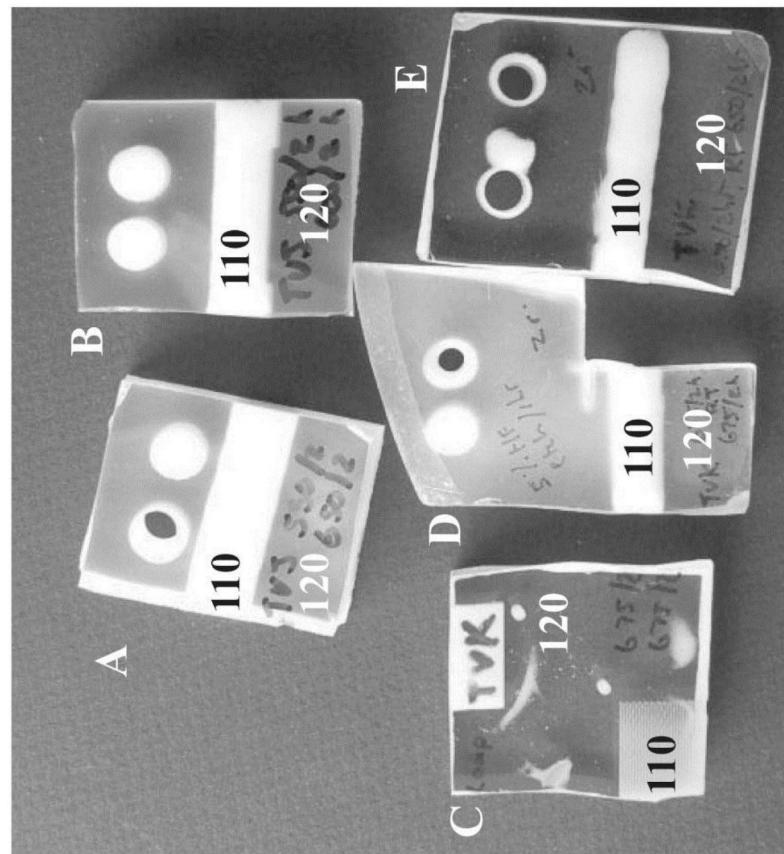
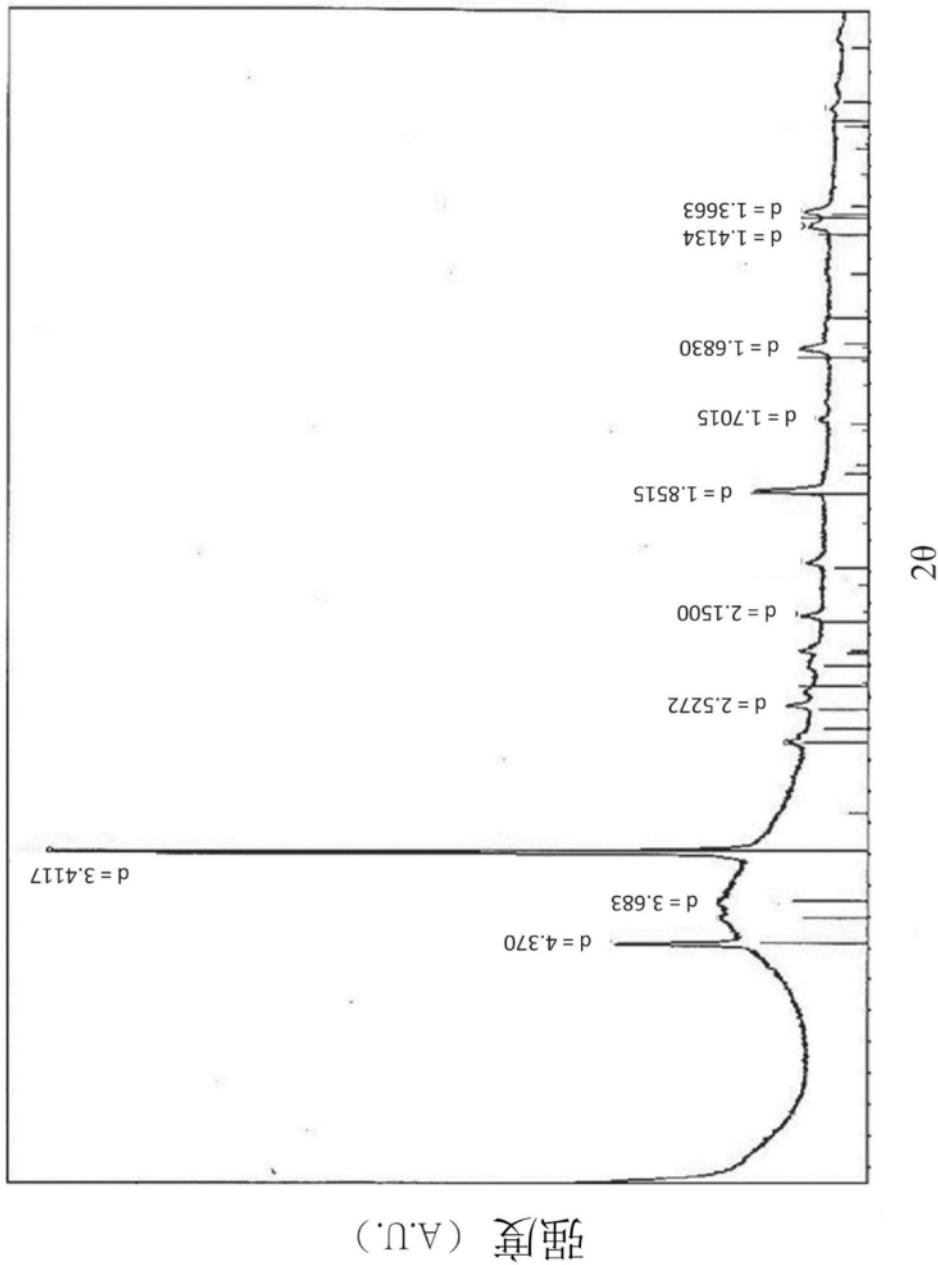


图1



强度 (A.U.)

图2

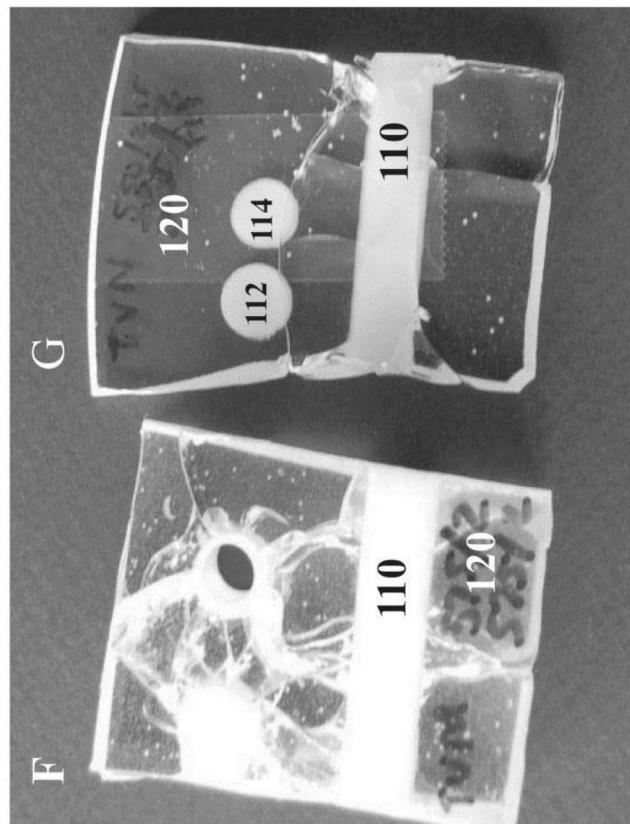


图3

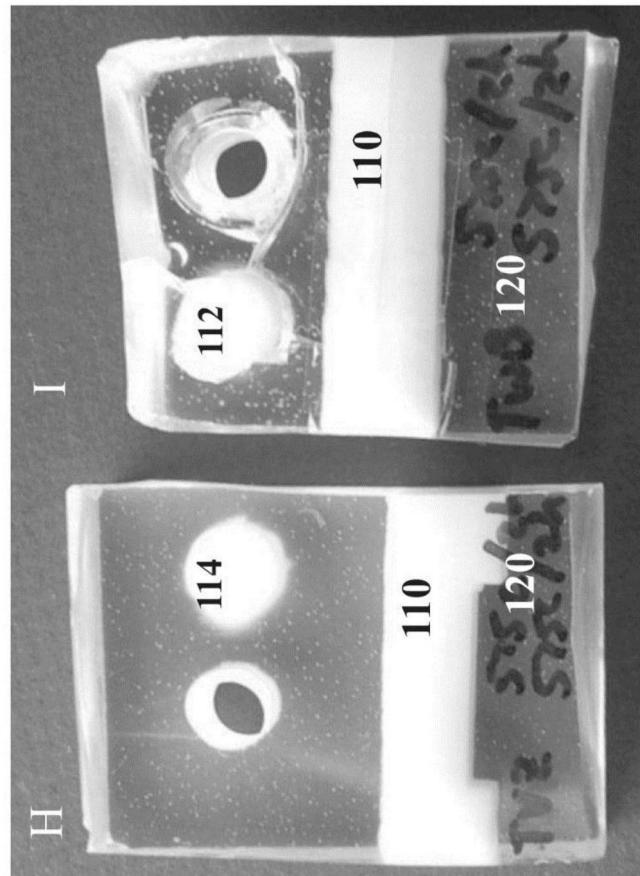


图4

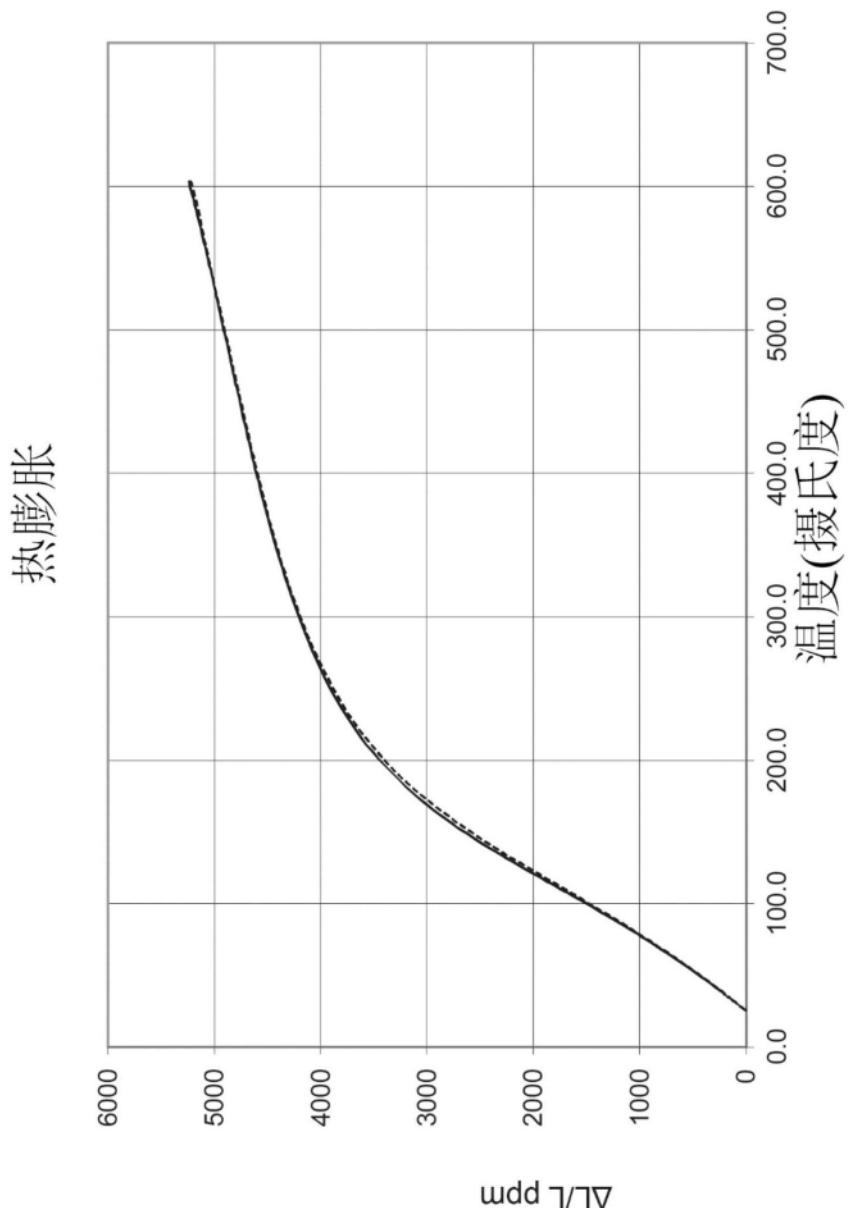
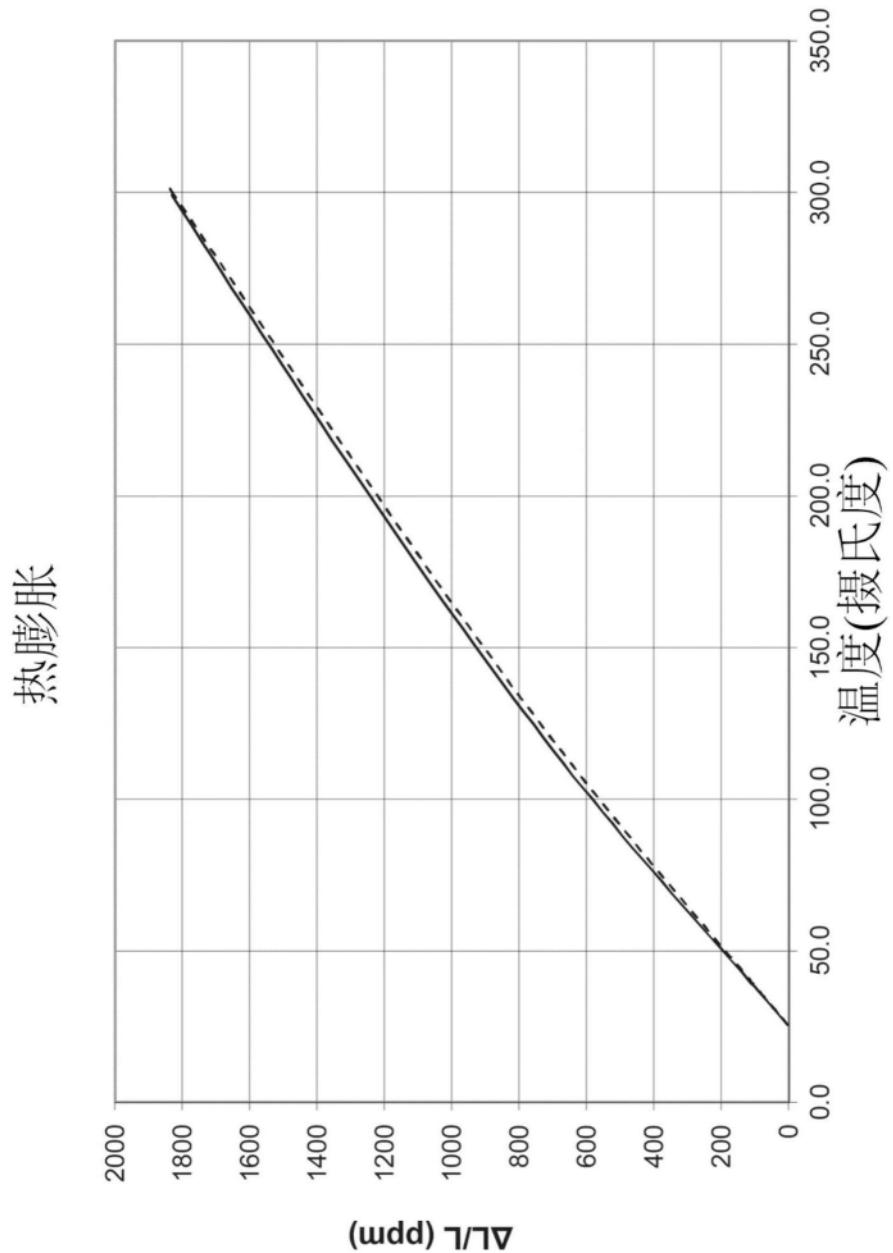


图5A



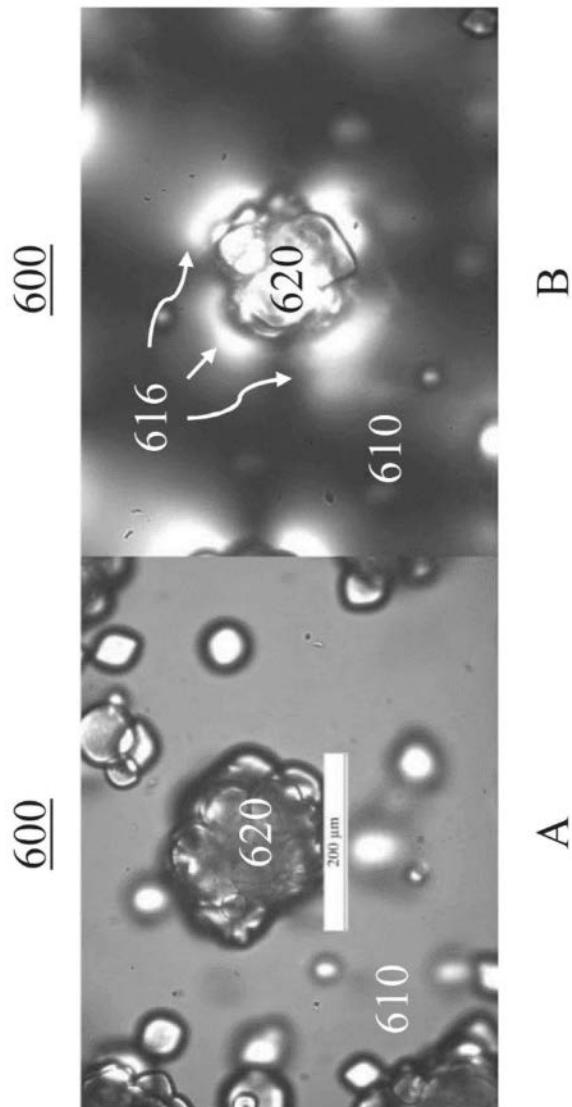


图6

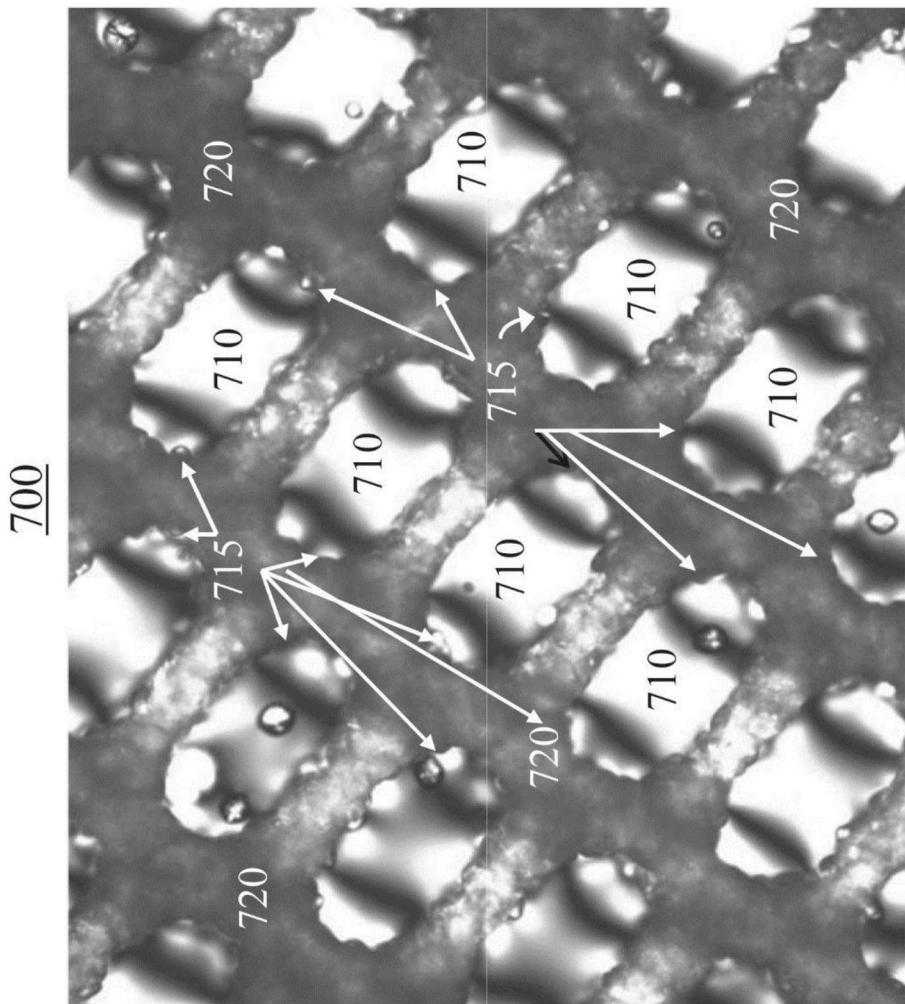


图7

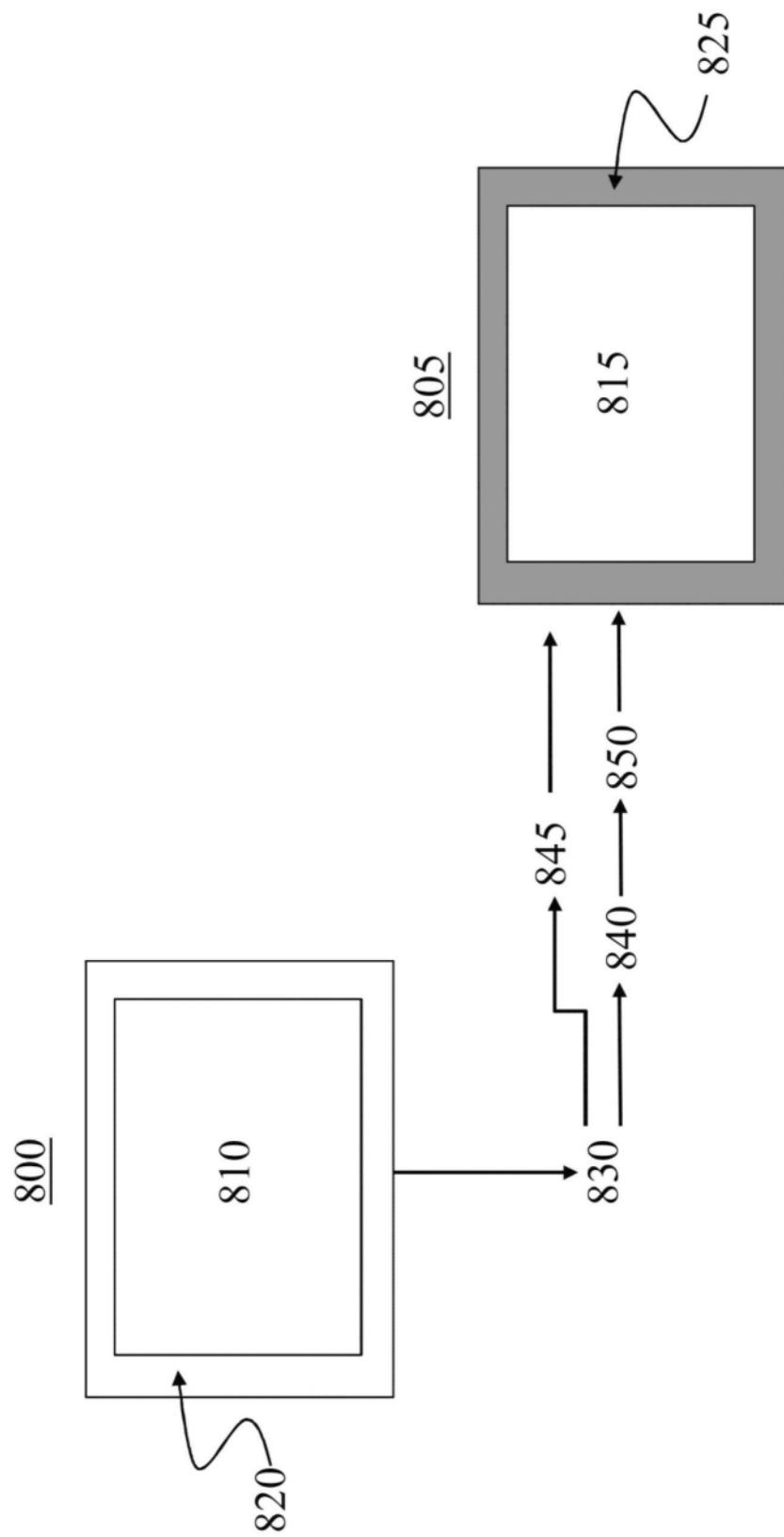


图8

