



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105899469 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(21)申请号 201480059079.3

S·利基凡尼奇库 J·C·莫罗

(22)申请日 2014.08.27

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

(30)优先权数据

61/871,986 2013.08.30 US

司 31100

62/018,737 2014.06.30 US

代理人 徐鑫 项丹

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.27

(51)Int.Cl.

C03C 21/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/052816 2014.08.27

C03C 23/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/031427 EN 2015.03.05

C03C 3/097(2006.01)

(71)申请人 康宁股份有限公司

C03C 3/091(2006.01)

地址 美国纽约州

C03C 3/112(2006.01)

(72)发明人 M·J·德内卡 付强

C03C 10/00(2006.01)

T·M·格罗斯 郭晓菊

C03C 4/00(2006.01)

C03C 4/02(2006.01)

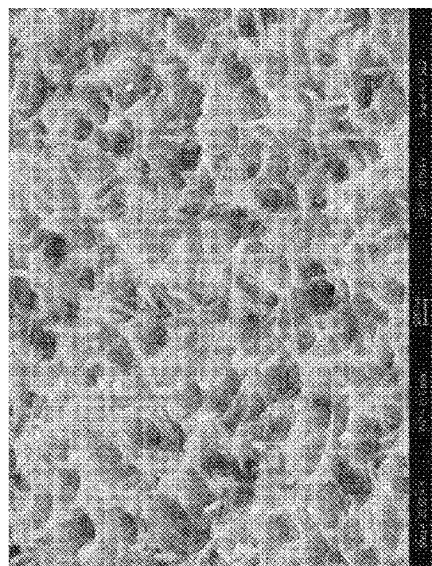
权利要求书3页 说明书116页 附图22页

(54)发明名称

可离子交换玻璃、玻璃-陶瓷及其制造方法

(57)摘要

揭示了玻璃-陶瓷和可结晶成玻璃-陶瓷的前体玻璃。一个或多个实施方式的玻璃-陶瓷包括金红石、锐钛矿、镁铁钛矿或其组合作为主晶相。以摩尔%计,此类玻璃和玻璃-陶瓷可包括如下组成:约45-75的SiO<sub>2</sub>、约4-25的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、约0-10的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、约0-8的MgO、约0-33的R<sub>2</sub>O、约0-8的ZrO<sub>2</sub>、约0-4的ZrO<sub>2</sub>、约0-12的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及约0.5-12的一种或多种成核剂。在一些玻璃-陶瓷制品中,总晶相占玻璃-陶瓷制品的高至20重量%。



1. 一种玻璃-陶瓷制品，其包括：

包含锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合的主晶相；以及以摩尔%计的如下组成，该组成为：

约45-75的SiO<sub>2</sub>；

约4-25的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；

约0-10的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>；

约0-8的MgO；

约0-33的R<sub>2</sub>O；

约0-8的ZnO；

约0-4的ZrO<sub>2</sub>；

约0.5-12的TiO<sub>2</sub>；以及

约0-12的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；

其中，R<sub>2</sub>O包括Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O中的一种或多种。

2. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷制品，其特征在于，(R<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)约为-4至约4。

3. 如前述任一项权利要求所述的玻璃-陶瓷制品，其特征在于，以摩尔%计，所述组成包括：

约0-12的Li<sub>2</sub>O；

约4-20的Na<sub>2</sub>O；以及

约0-2的K<sub>2</sub>O。

4. 如前述任一项权利要求所述的玻璃-陶瓷制品，其特征在于，以摩尔%计，所述组成包括以下任意一种或多种：约2-10的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；以及约为0.1-10的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

5. 如前述任一项权利要求所述的玻璃-陶瓷制品，所述玻璃-陶瓷制品还包括小于或等于5重量%的总晶相，其中，所述总晶相包括镁铁钛矿。

6. 如权利要求1所述的玻璃-陶瓷制品，所述玻璃-陶瓷制品还包括高至20重量%的总晶相。

7. 如前述任一项权利要求所述的玻璃-陶瓷制品，所述玻璃-陶瓷制品还包括从所述玻璃-陶瓷制品的表面延伸到压缩应力层深度的压缩应力层，所述压缩应力层包括大于或等于约200MPa的压缩应力以及大于或等于约15μm的压缩应力层深度。

8. 如前述任一项权利要求所述的玻璃-陶瓷制品，所述玻璃-陶瓷制品还展现出大于或等于约10kgf的维氏压痕裂纹开裂负荷。

9. 一种玻璃-陶瓷制品，其包括：

包含锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合的主晶相；

其中，所述玻璃-陶瓷制品是由液相线粘度大于或等于约10kP的前体玻璃形成的。

10. 如权利要求9所述的玻璃-陶瓷制品，其特征在于，所述主晶相包括短尺度小于或等于1000nm的晶体，并且其中，所述晶体包括长尺度以及所述长尺度与短尺度的长宽比，其大于或等于约2。

11. 如权利要求9或10所述的玻璃-陶瓷制品，其特征在于，锐钛矿与金红石的总量小于所述玻璃-陶瓷制品的约12重量%。

12. 如权利要求9-11中任一项所述的玻璃-陶瓷制品，其特征在于，镁铁钛矿的量小于

所述玻璃-陶瓷制品的约5重量%。

13. 如权利要求9-12中任一项所述的玻璃-陶瓷制品,所述玻璃-陶瓷制品还包括:

选自以下任意一个的由镜面反射测量确定的存在于CIELAB色空间坐标中的颜色:

约为-2至约8的CIE a\*,约为-7至约30的CIE b\*,和约为85至约100的CIE L\*;以及

约为-1至约0的CIE a\*,约为-8至约-3的CIE b\*,和约为80至约100的CIE L\*。

14. 如权利要求9-13中任一项所述的玻璃-陶瓷制品,所述玻璃-陶瓷制品还展现出大于或等于约10kgf的维氏压痕裂纹开裂负荷。

15. 一种铝硅酸盐玻璃前体,以摩尔%计,其包括如下组成:

约45-75的SiO<sub>2</sub>;

约4-25的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

约0-10的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;

约0-8的MgO;

约0-33的R<sub>2</sub>O;

约0-8的ZnO;

约0-4的ZrO<sub>2</sub>;

约0.5-12的TiO<sub>2</sub>;以及

约0-12的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

其中,R<sub>2</sub>O包括Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O中的一种或多种。

16. 如权利要求15所述的铝硅酸盐玻璃前体,其特征在于,以摩尔%计,所述组成包括:

约0-12的Li<sub>2</sub>O;

约4-20的Na<sub>2</sub>O;以及

约0-2的K<sub>2</sub>O。

17. 如权利要求15或16所述的铝硅酸盐玻璃前体,其特征在于,所述组展现出大于或等于约10千泊(kP)的液相线粘度。

18. 如权利要求15-17中任一项所述的铝硅酸盐玻璃前体,其特征在于,所述组展现出小于约1400℃的液相线温度。

19. 一种制造玻璃-陶瓷制品的方法,所述玻璃-陶瓷制品具有包含锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合的主晶相,所述方法包括:

使得批料熔化并形成玻璃制品,以摩尔%计,所述玻璃制品具有如下组成:

约45-75的SiO<sub>2</sub>;

约4-25的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

约0-10的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;

约0.01-8的MgO;

约0-33的R<sub>2</sub>O;

约0-8的ZnO;

约0-4的ZrO<sub>2</sub>;

约0.5-12的TiO<sub>2</sub>;以及

约0-12的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

其中,R<sub>2</sub>O包括Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O中的一种或多种;以及

其中,在形成所述玻璃制品的过程中,所述玻璃制品展现出大于或等于约10千泊(kP)的液相线粘度以及小于约1400°C的液相线温度;

在比所述玻璃制品的退火温度高约50°C的温度至约1100°C之间的温度下,对所述玻璃制品进行一段时间的陶瓷化,以引起产生玻璃-陶瓷制品,其包含主晶相,所述主晶相包括锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合;以及

使得所述玻璃-陶瓷制品冷却至室温。

20. 如权利要求19所述的方法,所述方法还包括使得所述玻璃-陶瓷制品经受离子交换处理,从而在所述玻璃-陶瓷制品内实现压缩应力大于或等于约200MPa的压缩应力层,其中,所述压缩应力层从所述玻璃制品的表面延伸进入所述玻璃制品中,压缩应力层深度大于或等于约15um。

## 可离子交换玻璃、玻璃-陶瓷及其制造方法

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据35U.S.C. §119,要求2014年6月30日提交的美国临时申请系列第61/468,173号以及2013年8月30日提交的美国临时申请系列第61/871,986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

[0003] 本发明涉及玻璃-陶瓷以及可结晶成玻璃-陶瓷的前体玻璃,它们分别可以或者都可以通过离子交换过程进行强化;及其制造方法以及包含它们的制品。具体来说,本发明涉及半透明或者不透明玻璃-陶瓷,其包含高至约20重量%的总晶相以及诸如锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合之类的晶相,以及用于形成此类玻璃-陶瓷的前体玻璃。

[0004] 在过去十年,集中于作为电子器件,例如笔记本电脑、个人数字助理、便携式导航仪、媒体播放器、移动电话、便携式存储装置以及其他此类器件(通常称作“便携式计算装置”),同时它们变得小而轻,并且功能更强大。致力于此类较小装置的发展和可用性的一个因素是增加通过不断地降低电子组件尺寸来增加计算密度和运行速度的能力。但是,更小、更轻和功能更强大的电子器件的趋势存在关系便携式计算装置的某些组件的设计方面的不断挑战。

[0005] 与便携式计算装置相关的组件遭遇特别的设计挑战,包括用于罩住各种内部/电子组件的包封或外壳。该设计挑战通常来自两个冲突的设计目标:希望制造更轻和更薄的包封或外壳,以及希望制造更坚固和更刚性的包封或外壳。更轻的包封或外壳(通常是具有较少紧固件的薄的塑料结构)倾向于更为挠性,同时具有变弯和弯曲的趋势,这与更坚固和更刚性的包封或外壳(通常是重量较重的具有更多紧固件的较厚的塑料结构)相反。不幸的是,更坚固和更刚性的塑料结构的重量增加可能导致用户的不满意,然而,较轻结构的变弯和弯曲可能损害便携式计算装置的内部/电子组件,这几乎肯定会导致用户的不满意。此外,由于塑料的低硬度,塑料易于发生划痕,所以随着使用它们的外观变差。

[0006] 在已知的材料分类中,玻璃-陶瓷广泛地用于各种其他应用。例如,玻璃-陶瓷广泛地用于厨房如炉灶、烹饪用具以及餐具,例如碗和餐盘等。透明的玻璃-陶瓷用于生产烤箱和/或炉窗、光学元件以及镜面基材等。通常,通过在特定的温度下对(配制成可结晶的)前体玻璃进行特定时间段的结晶化,使得玻璃基质中的晶体相成核和生长,来制造玻璃-陶瓷。

[0007] 在一些情况下,希望形成用于便携式计算装置的玻璃-陶瓷制品具有特定光学性质,例如不透明性和颜色。基于 $\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃体系的已知玻璃-陶瓷包括具有 $\beta$ -石英固溶体(“ $\beta$ -石英”ss或“ $\beta$ -石英”)作为主晶相或者 $\beta$ -锂辉石固溶体(“ $\beta$ -锂辉石ss”或“ $\beta$ -锂辉石”)作为主晶相的那些。此类已知的玻璃-陶瓷会要求特定的热处理条件来实现所需的颜色并展现出较低的强度,这可能是由于晶体的尺寸和形状、它们在玻璃中所建立的应力以及残留玻璃的强度所导致的。此外,此类玻璃陶瓷还可能展现出不合乎希望的脆度水平,这可能是由于高浓度的晶相所导致的。除此之外,此类玻璃-陶瓷倾向于具有阻碍使用高产

量成形方法(例如,浮法、狭缝拉制法或者熔合拉制法)的液相线粘度。例如,已知玻璃-陶瓷由液相线粘度约为10kP的前体玻璃形成,这不适用于通常需要高于100kP或者高于200kP的液相线粘度的熔合拉制法。因此,虽然玻璃-陶瓷展现出所需的性质,例如通常不能通过熔合成形实现的高不透明性、各种半透明度以及表面光泽,但是此类玻璃-陶瓷不具有熔合成形工艺所实现的质朴表面和薄度(例如,小于或等于2mm)的优势。

[0008] 基于上文所述的现有外壳或外罩的问题,存在对于玻璃-陶瓷和前体玻璃材料的需求,它们是可离子交换的并且具有高的液相线粘度(即,允许诸如狭缝拉制以及融合拉制等成型方法的液相线粘度),其以潜在更为成本节约的方式为便携式计算装置提供了改进的外壳或外罩。此外,还存在对于如下材料的需求,其提供了改善的颜色性质(例如,白度水平)和/或其他不透明颜色,同时以美观的方式解决了产生轻量化、牢固和刚性外壳或外罩的设计挑战。

## 发明内容

[0009] 本发明的一个或多个方面属于玻璃-陶瓷或者玻璃-陶瓷制品,其具有包括锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合的主晶相。在一个或多个实施方式中,本文所揭示的玻璃-陶瓷制品包含的总晶相占玻璃-陶瓷制品的高至20体积%。在一些实施方式中,玻璃-陶瓷制品包括主晶相,所述主晶相包含锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合。在一个或多个实施方式中,主晶相包括短尺度(minor dimension)小于或等于约1000nm(例如,小于或等于约500nm或者小于或等于约100nm)的晶体。主相中至少一部分的晶体可以具有长尺度(major dimension),并且长尺度与短尺度的长宽比大于或等于约2。在一些实施方式中,长宽比可以大于或等于约5。在一些实施方式中,总晶相可以是玻璃-陶瓷制品的约20重量%或更小、约12重量%或更小或者约5重量%或更小。在特定情况下,总晶相可以包含镁铁钛矿,并且总晶相可占玻璃-陶瓷制品的5重量%。

[0010] 本文所述的玻璃-陶瓷可以通过它们的成形工艺来进行表征。此类玻璃-陶瓷可以通过浮法、熔合法、狭缝拉制法、薄辊法或其组合来形成。在一些实施方式中,玻璃-陶瓷可以被成形为三维形状或者可以具有三维形状。在一个或多个实施方式中,前体玻璃组合物以及玻璃的性质可以决定该加工灵活性。玻璃-陶瓷可展现出大于或等于约10千泊(kP)、大于或等于约20kP、大于或等于约50kP或者大于或等于约100kP的液相线粘度。

[0011] 在一个或多个实施方式中,以摩尔%计,玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)包含:约45-75的SiO<sub>2</sub>、约4-25的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、约0-10(或者约0.1-10)的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、约0-8的MgO、约0-33的R<sub>2</sub>O、约0-8的ZnO、约0-4的ZrO<sub>2</sub>、约0-12的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及约0.5-12的一种或多种成核剂。在一个变化形式中,成核剂可以包括TiO<sub>2</sub>。在另一个变化形式中,组合物可展现出约-4至约4的组成关系(R<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。在一个或多个实施方式中,R<sub>2</sub>O可以包括Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O中的一种或多种。在一个或多个具体实施方式中,以摩尔%计,组合物包括:约0-12的Li<sub>2</sub>O、约4-20的Na<sub>2</sub>O和/或约0-2的K<sub>2</sub>O。在甚至更具体的实施方式中,组合物可任选地包括:非零含量至高至约2摩尔%的SnO<sub>2</sub>和/或约2-10摩尔%的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0012] 根据一个或多个实施方式的玻璃-陶瓷制品可包括从玻璃-陶瓷制品的表面延伸到玻璃-陶瓷制品中一定深度的压缩应力层(“CS”层)。可以通过离子交换过程形成CS层。本文所用术语“离子交换”或“IX”应理解为表示本文所揭示的玻璃-陶瓷(和/或玻璃)通过离

子交换过程进行化学强化，其中，用经加热的盐浴对玻璃-陶瓷(和/或玻璃)进行处理，所述经加热的盐浴含有的离子的离子半径不同于玻璃-陶瓷(和/或玻璃)表面和/或块体中所存在的离子。浴中的离子替换了玻璃-陶瓷(和/或玻璃)中的那些离子，所述那些离子的半径可能较小(反之亦可，这取决于温度条件)。经受此类离子交换处理的玻璃-陶瓷和玻璃在本文中可称作“经离子交换(IX)的玻璃-陶瓷”或者“经离子交换(IX)的玻璃”。在一个变化形式中，CS层的压缩应力至少约为200MPa。CS层的深度(“DOL”)可以至少约为15um。本文所揭示的玻璃-陶瓷制品可展现出至少10kgf的维氏压痕裂纹开裂负荷。

[0013] 在一个变化形式中，本文所述的玻璃-陶瓷制品展现出CIELAB色空间坐标中存在的颜色，其是采用具有光源的分光光度计的镜面反射测量所确定的。在一个例子中，当采用具有光源D65的分光光度计测量时，玻璃-陶瓷制品展现出如下CIELAB色空间坐标：CIE a\*约为-2至约8；CIE b\*约为-7至约30；以及CIE L\*约为85至约100。在另一个例子中，当采用具有光源F02的分光光度计测量时，玻璃-陶瓷制品展现出如下CIELAB色空间坐标：CIE a\*约为-1至约0；CIE b\*约为-8至约-3；以及CIE L\*约为80至约100。当在测量中包含或者不含镜面反射时，可以展现出这些色坐标。

[0014] 本发明的第二个方面属于本文所述的玻璃-陶瓷制品的玻璃前体。在一个或多个实施方式中，玻璃前体可以是铝硅酸盐玻璃前体，其可以表征为包含可熔合成形组成。在一个或多个实施方式中，玻璃前体组合物展现出大于或等于约10千泊(kP)、大于或等于约20kP、大于或等于约50kP或者大于或等于约100kP的液相线粘度。在一个变化形式中，玻璃前体组合物可展现出小于约1400°C或者小于约1200°C或者小于约1100°C的液相线温度。当采用本领域已知方法进行评估时，玻璃-陶瓷制品可展现出这些液相线粘度和液相线温度值。

[0015] 本发明的第三个方面属于制造玻璃-陶瓷制品的方法，所述玻璃-陶瓷制品具有包括锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合的主晶相。在一个或多个实施方式中，方法包括使得批料熔化以形成具有如下组成的玻璃制品，其包含：约45-75的SiO<sub>2</sub>、约4-25的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、约0-10的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、约0.01-8的MgO、约0-33的R<sub>2</sub>O、约0-8的ZnO、约0-4的ZrO<sub>2</sub>、约0-12的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及约0.5-12的一种或多种成核剂。形成的玻璃制品可在玻璃制品的形成中展现出大于或等于约10kP或者大于或等于约20kP的液相线粘度以及小于或等于约1400°C的液相线温度。在一个或多个实施方式中，方法还可包括：在比玻璃制品的退火温度高约50°C的温度至约1100°C之间的温度下，对玻璃制品进行一段时间的陶瓷化，以引起产生玻璃-陶瓷制品，其包含主晶相，所述主晶相包括锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合；以及之后，将玻璃-陶瓷制品冷却至室温。

[0016] 在一个选项中，方法可包括在玻璃制品和/或玻璃-陶瓷制品中形成压缩应力大于或等于约200MPa的CS层。在一些实施方式中，CS层从玻璃制品和/或玻璃-陶瓷的表面延伸进入玻璃制品和/或玻璃-陶瓷，DOL大于或等于约15um。可以通过离子交换处理形成CS层。

[0017] 在以下的详细描述中提出了本发明的其他特征和优点，其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言，根据所作描述就容易看出，或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的各种实施方式而被认识。

[0018] 本说明书所述的数值的任意范围预期了该范围内的所有值，并且理解为支持叙述了具有被怀疑的具体范围内的实际数值的终端的任意子范围的权利要求。举例一个假定的

示例性例子,本发明的约1-5的范围的陈述应该理解为支持任意如下范围的权利要求:1-5;1-4;1-3;1-2;2-5;2-4;2-3;3-5;3-4;和4-5。此外,应理解的是,诸如“是”、“为”、“包括”、“具有”以及“包含”等术语是方便用词,不理解为限制性术语,并且只要合适的话,包括术语“包括”、“基本由……组成”以及“由....组成”等。

[0019] 从以下描述、附图和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。

## 附图说明

- [0020] 图1所示是根据一个或多个实施方式的断裂韧度与 $TiO_2$ 的量之间的关系图;
- [0021] 图2显示由实施例3-5形成的玻璃-陶瓷的XRD图案;
- [0022] 图3显示由实施例3形成的玻璃-陶瓷的扫描电子显微镜(SEM)背散射电子图像(BEI)显微图;
- [0023] 图4显示由实施例4形成的玻璃-陶瓷的SEM显微图(BEI);
- [0024] 图5显示由实施例5形成的玻璃-陶瓷中的一种的SEM显微图(BEI);
- [0025] 图6显示由实施例44形成的玻璃-陶瓷的XRD图案;
- [0026] 图7显示图6所示的玻璃-陶瓷的SEM显微图(BEI);
- [0027] 图8显示由实施例63-68形成的玻璃-陶瓷的XRD图案;
- [0028] 图9显示由实施例63-68形成、并且厚度约为1.0mm的玻璃-陶瓷的透射光谱;
- [0029] 图10对比了各种热处理之后,由实施例94形成、并且厚度约为0.8mm的玻璃-陶瓷的透射光谱;
- [0030] 图11显示基于从表1所选择的实施例, $TiO_2$ 含量、液相线粘度和液相线温度之间的关系图;
- [0031] 图12显示基于从表1所选择的实施例,CIELAB色坐标中的变量与组成关系( $R_2O-A_2O_3$ )的关系图;
- [0032] 图13显示由实施例63和65-68形成的玻璃-陶瓷的总透光率;图14显示图1所示的玻璃-陶瓷的不透明性;
- [0033] 图15显示由实施例130-132形成的玻璃-陶瓷的晶相的X射线衍射谱图;
- [0034] 图16A和16B显示实施例131的玻璃-陶瓷的高角度环形暗场(HAADF)的映射图像;
- [0035] 图17A-17D分别显示由实施例131形成的玻璃-陶瓷的元素Mg、Ti、Al和Si的能量色散X射线(EDX)映射图像;
- [0036] 图18A所示是由实施例130-132以及比较例135形成的玻璃-陶瓷的CIELAB色空间坐标 $a^*$ 和 $b^*$ ;
- [0037] 图18B所示是由实施例130-132以及比较例135形成的玻璃-陶瓷的CIELAB色空间坐标 $L^*$ ;
- [0038] 图19显示在温度为430°C的包含 $KNO_3$ 的熔盐浴中经过两段不同时间(8小时和16小时)的离子交换之后,(在920°C陶瓷化4小时之后)由实施例131形成的玻璃-陶瓷中存在的 $K^+$ 离子的浓度与深度的关系图;
- [0039] 图20显示在温度为430°C的包含 $NaNO_3$ 的熔盐浴中经过两段不同时间(8小时和16小时)的离子交换之后,(在920°C陶瓷化4小时之后)由实施例131形成的玻璃-陶瓷中存在

的 $\text{Na}^+$ 离子的浓度与深度的关系图。

### 具体实施方式

[0040] 在本发明的示例性方面和/或实施方式的以下详述中,参照构成说明书的一部分的附图,并且其中通过可实践本发明的具体方面和/或实施方式通过示意性方式显示了上述参照。虽然以充分的细节描述了这些方面和/或实施方式以使得本领域技术人员能够实践本发明,但是不应理解为由此对本发明的范围构成了限制。任何本领域和相关领域技术人员基于本文能够想到的,对本文所描述的本发明特征的替代和进一步改进,以及本文所描述的本发明原理的任何其它应用,都认为在本发明的范围内。

[0041] 如所述,本发明的各种方面和/或实施方式涉及包含玻璃陶瓷的制品,其可以表征为半透明和/或不透明。在一些实施方式中,玻璃-陶瓷可以具有白色颜色,但是也考虑其他颜色。玻璃-陶瓷材料可包含锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合的晶相,并且可以是可离子交换的。

[0042] 本文所述的玻璃-陶瓷可用于各种电子器件或者便携式计算装置、光扩散器、汽车、电器以及甚至是建筑应用。为此,希望将其前体玻璃配制成具有足够低的软化点和/或足够低的热膨胀系数,从而与处理成复杂形状相容。因此,用于形成玻璃-陶瓷的前体玻璃也是感兴趣的,并且在本文中更详细地描述。

[0043] 根据本发明的一个或多个方面,玻璃-陶瓷包括锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合作为主晶相。一种或多种实施方式的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)包括,以摩尔%计:约45-75的 $\text{SiO}_2$ 、约4-25的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、约0-10的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、约0-8的 $\text{MgO}$ 、约0-33的 $\text{R}_2\text{O}$ 、约0-8的 $\text{ZnO}$ 、约0-4的 $\text{ZrO}_2$ 、约0-12的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 以及约0.5-12的一种或多种成核剂。玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)可以基本不含 $\text{As}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。如本文所用术语“基本不含 $\text{As}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ”表示玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)包含小于约0.1重量%的 $\text{As}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。如下文进一步详述,玻璃或者玻璃-陶瓷的粘度和压痕裂纹开裂负荷性能受到前体玻璃组成的影响。

[0044] 在一个或多个实施方式中,以摩尔%计,本文所述的玻璃-陶瓷制品(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)中存在的 $\text{SiO}_2$ 的范围可以是:约45-75、约46-75、约47-75、约48-75、约49-75、约50-75、约51-75、约52-75、约53-75、约54-75、约55-75、约56-75、约57-75、约58-75、约59-75、约60-75、约62-75、约45-74、约45-73、约45-72、约45-71、约45-70、约45-69、约45-68、约45-67、约45-66、约45-65、约45-64、约45-63、约45-62、约45-61、约45-60、约46-70、约47-68、约48-66、约49-64、约50-62、约55-65、约51-64、约52-63、约53-62、约54-62、约55-61、约54-60、约62-70、约62-69、约62-68,以及其间的所有范围和子范围。

[0045] 在一个或多个具体实施方式中, $\text{SiO}_2$ 存在的量可以起到作为主要的形成玻璃的氧化物的作用,或者提供玻璃或玻璃陶瓷,其有足够的化学耐用性以用于使用玻璃或玻璃-陶瓷的应用。例如,玻璃或玻璃-陶瓷可用于触摸模块应用,并且可以进行改性以包含足够的 $\text{SiO}_2$ 从而展现出此类应用所需的化学耐用性以及为成形操作增加粘度。可以对 $\text{SiO}_2$ 的含量进行限制以控制前体玻璃组合物的熔化温度。在一些情况下,过量 $\text{SiO}_2$ (包括例如仅具有 $\text{SiO}_2$ 的前体玻璃组合物)会驱使200泊情况下的澄清温度超过典型玻璃熔化器中可达到的

澄清温度，从而不能从由此类前体玻璃组合物形成的玻璃或玻璃-陶瓷中有效地去除气泡。因此，应该将 $\text{SiO}_2$ 的含量维持在约45-75摩尔%，以平衡制造需求和良好的耐用性。在一些实施方式中，陶瓷化成不透明、白色玻璃-陶瓷的具有最高液相线粘度的前体玻璃组合物包含的 $\text{SiO}_2$ 的量通常约为50-65摩尔%。本文所用术语“陶瓷化”和“热处理”可互换使用，以及术语“进行陶瓷化”和“进行热处理”也可互换使用，并且包括对前体玻璃进行热处理以形成玻璃-陶瓷。

[0046] 在一个或多个实施方式中，以摩尔%计，本文所述的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)中存在的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的范围可以是：约4-25、约5-25、约6-25、约7-25、约8-20、约9-25、约10-25、约11-25、约12-25、约4-24、约4-22、约4-20、约4-18、约4-16、约4-14、约4-13、约4-12、约5-25、约6-24、约7-22、约8-20、约9-18、约10-16、约10-14、约11-13、约12-18、约12-17、约12-16、约12-15或者约13-15，以及其间的所有范围和子范围。可以对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量进行调节，从而作为玻璃成形氧化物和/或控制熔融前体玻璃组合物的粘度。

[0047] 在一个或多个实施方式中，前体玻璃组合物中， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量相对于其他碱金属或者碱土金属的增加可以改善或者增加玻璃或玻璃-陶瓷的耐用性。不希望受限于理论，相信当玻璃组合物中碱性氧化物( $\text{R}_2\text{O}$ )的浓度大于或等于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的浓度时，在四面体配位中发现铝离子，碱性离子作为电荷平衡剂。该四面体配位极大地强化了由此类前体玻璃组合物形成的玻璃和/或玻璃-陶瓷的离子交换。这在本文表I所列的部分实施例中得以证实。在表I所列的其他实施例中，碱性氧化物的浓度低于铝离子的浓度；在这种情况下，二价阳离子氧化物( $\text{R}\text{O}$ )也可以各种程度对四面体铝进行电荷平衡。虽然诸如钙、锌、锶和钡之类的元素行为与两个碱性离子等同，但是镁离子的高场强度导致在四面体配位时它们不能完全电荷平衡铝，导致形成五重-和六重-配位的铝。通常来说， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在可离子交换玻璃和玻璃-陶瓷中会起到重要的作用，因为其实现强网络骨架(即高退火点)，同时允许碱性离子的较快速的扩散率。相比于重度改性或者纯铝玻璃，电荷平衡的玻璃还具有较高的粘度，所以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量可用于管理粘度。但是，当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的浓度过高时，玻璃组合物可能展现出较高的液相线温度以及因而具有较低的液相线粘度，所以在一些实施方式中， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浓度应该约为4-25摩尔%。此外，过量的改性剂或者差异( $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )对于四价氧化物溶解性具有大的影响。当过量改性剂低时，对于四价阳离子如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SnO}_2$ 具有低溶解度。这使得容易地使得结晶 $\text{TiO}_2$ (锐钛矿和金红石)沉淀，但是也提升了液相线温度。因此，一些实施方式中，差异( $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )应该约为-4摩尔%至4摩尔%，以实现具有合理的液相线粘度的白色玻璃-陶瓷。为了实现具有大于50kP的液相线粘度的白色玻璃-陶瓷的实施方式，差异( $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )可以约为-2摩尔%至2摩尔%。因此，在一些实施方式中， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量可以约为12-17摩尔%。

[0048] 在一个或多个实施方式中，以摩尔%计，本文所揭示的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)包含的碱性氧化物( $\text{R}_2\text{O}$ ，例如 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 和/或 $\text{Cs}_2\text{O}$ )的存在量约为0-40，约为0-33，约为0-20，约为8-20，或者约为12-18。在一个或多个具体实施方式中，以摩尔%计，碱性氧化物( $\text{R}_2\text{O}$ )的存在量可以是：约0.01-40、约0.1-40、约1-40、约2-40、约3-40、约4-40、约5,-40、约6-40、约7-40、约8-40、约9-40、约11-40、约12-40、约0.01-39、约0.01-38、约0.01-37、约0.01-36、约0.01-35、约0.01-34、约0.01-33、约0.01-32、约0.01-31、约0.01-30、约0.01-29、约0.01-28、约0.01-27、约0.01-26、约0.01-25、约

0.01-33、约0.1-33、约1-33、约2-33、约3-33、约4-33、约5-33、约6-33、约7-33、约8-33、约9-33、约10-33、约11-33、约12-33、约0.01-20、约0.1-20、约1-20、约2-20、约3-20、约4-20、约5-20、约6-20、约7-20、约8-20、约9-20、约10-20、约10-17、约11-20、约12-20、约1-19、约1-18、约1-17、约1-16、约1-15、约1-14、约1-13、约1-12、约1-19、约2-18、约3-17、约4-16、约5-15、约6-14、约7-13、约8-12或者约9-11，以及其间的所有范围和子范围。

[0049] 在一个或多个实施方式中，可以对碱性氧化物( $R_2O$ )的量进行调节，以提供展现出低熔化温度和/或低液相线温度的玻璃组合物。不希望受限于理论，相信加入碱性氧化物可以增加玻璃和/或包含此类前体玻璃组合物的玻璃-陶瓷的热膨胀系数(CTE)和/或降低化学耐用性。在一些情况下，可以通过添加碱性氧化物来对明显改变这些属性。玻璃组合物中过量碱性物质的量还可决定用于形成玻璃-陶瓷的陶瓷化或热处理温度以及所得到的玻璃-陶瓷的不透明度。在一个或多个实施方式中，在玻璃组合物中包含超过补偿 $Al_2O_3$ 的少量过量的碱性物质(即， $0 < R_2O - Al_2O_3 \leq 1$ )可以增强包含此类前体玻璃组合物的玻璃-陶瓷中所需的白色颜色，并且可以提供展现出低液相线温度和高液相线粘度的前体玻璃组合物。此外，在一些实施方式中，为了进行离子交换，在待进行交换的制品中存在少量碱性氧化物(例如， $Li_2O$ 和 $Na_2O$ )可有助于与较大的碱性离子(例如， $K^+$ 进行离子交换)(例如，来自玻璃制品的较小碱性离子与来自含较大碱性离子的熔盐浴的此类较大碱性离子进行交换)。通常可以进行三种类型的离子交换： $Na^+$ 交换 $Li^+$ 、 $K^+$ 交换 $Li^+$ 和/或 $K^+$ 交换 $Na^+$ 。在前体玻璃组合物中，足够高浓度的小的碱性氧化物可有助于在玻璃和/或包含此类玻璃前体组合物的玻璃-陶瓷中产生大的压缩应力，因为压缩应力与从玻璃和/或玻璃-陶瓷交换出来的碱性离子的数量成比例。

[0050] 在具体实施方式中，以摩尔%计， $Na_2O$ 的存在量可以是：约4-20、约5-20、约6-20、约7-20、约8-20、约9-20、约10-20、约11-20、约12-20、约4-19、约4-18、约4-17、约4-16、约4-15、约4-14、约4-13、约4-12、约4-11、约5-18、约6-17、约7-17、约8-17、约9-17、约12-14、约10-13或者约11-12，以及其间的所有范围和子范围。如本文所述， $Na_2O$ 对于控制液相线温度和粘度以及离子交换和 $TiO_2$ 溶解度也是重要的。因此，在一些实施方式中， $Na_2O$ 的量约为4-20摩尔%，以实现可离子交换的白色玻璃-陶瓷，以及在一些实施方式中，约为8-17摩尔%，以实现高于100kP的液相线粘度。

[0051] 在另一个具体实施方式中，以摩尔%计，存在的 $K_2O$ 可以是约0-5、约0-4、约0-3、约0-2、约0-1、约0.1-5、约0.1-4、约0.1-3、约0.1-2、约0.1-1、约1-5、约1-4、约1-3、约1-2，以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中， $K_2O$ 控制前体玻璃和玻璃-陶瓷的CTE、折射率和离子交换速率。以 $Na_2O$ 浓度的代价增加 $K_2O$ 浓度，当采用 $K^+$ 交换 $Na^+$ 时，以前体玻璃和玻璃-陶瓷中压缩应力的代价增加了离子交换的速率。因此，当前体玻璃组合物包含 $Na_2O$ 且不包含 $K_2O$ 时(所以有更多的 $Na^+$ 离子与 $K^+$ 离子发生交换)，在前体玻璃和/或玻璃-陶瓷中实现了最高的压缩应力值。但是，对于固定的离子交换时间，当前体玻璃组合物中，高至一半的 $Na_2O$ 被 $K_2O$ 替换时，会在前体玻璃和玻璃-陶瓷中实现更深或者更大的DOL值。对于非常高的 $K_2O$ 量，在陶瓷化过程中形成的白榴石增加了液相线温度并降低了液相线粘度，所以在一些实施方式中， $K_2O$ 含量被限制到低于8摩尔%，以防止这种液相线温度增加和液相线粘度下降。在一些实施方式中， $K_2O$ 含量被限制到小于约2摩尔%，以实现高压缩应力。.

[0052] 在一个或多个实施方式中，以摩尔%计，存在的 $Li_2O$ 的存在量可以是约0-15、约0-

12、约0-10、约0-5、约0-2、约0.1-15、约0.1-12、约0.1-10、约0.1-5、约1-15、约1-10、约1-5或者约1-2,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中,Li<sub>2</sub>O可用作IX过程中首要碱性物质。在高Li<sub>2</sub>O含量下,形成的锂辉石或者二硅酸锂晶体增加了液相线温度,因而在一些实施方式中,Li<sub>2</sub>O含量小于约12摩尔%以维持低液相线温度。由于前体玻璃和/或玻璃-陶瓷中的Li<sup>+</sup>离子被含K<sup>+</sup>的离子交换浴快速中毒,因而在一些实施方式中,采用此类浴,使得K<sup>+</sup>离子渗透进入前体玻璃和/或玻璃-陶瓷,前体玻璃组合物的Li<sub>2</sub>O含量小于2摩尔%。

[0053] 在一个或多个实施方式中,玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)可以展现出如下组成标准:以摩尔%计,Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O的总和约4-30、约4-28、约4-26、约4-24、约4-22、约4-20、约4-18、约4-16、约4-14、约4-12、约4-10、约6-30、约8-30、约10-30、约12-30、约14-30、约16-30、约16-30、约18-30或者约20-30,以及其间的所有范围和子范围。

[0054] 在一些实施方式中,本文所述的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)展现出如下组成标准:以摩尔%计,差异(R<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)约为-4至4,约为-3至3,约为-2至2,约为-0.5至2,约为-1至1,约为0-1和约为-1至0,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中,差异(R<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的下限可以包括-4.0、-3.5、-3.0、-2.5、-2.0、-1.5、-1.0、-0.5、-0.4、-0.3、-0.2、-0.1,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中,差异(R<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的上限可以包括3.5、3.0、2.5、2.0、1.5、1.0、0.5、0.4、0.3、0.2、0.1,以及其间的所有范围和子范围。

[0055] 在一个或多个实施方式中,本文所述的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)包括可表征为自成核的成核剂。如本文所用,成核剂指的是玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)中的如下组分,其自身作为晶核的起始点(即,是产生晶相的均质或无定形相中的不连续性或者缺陷),并且不需要其他组分来促进成核。在一个或多个实施方式中,以摩尔%计,本文所述的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)中存在的成核剂可以约为0.1-12、约为0.1-10、约为0.1-7、约为1-5、约为2-4。在一个或多个实施方式中,以摩尔%计,成核剂的存在量可以是约0.1-10、约0.5-10、约1-10、约1-12、约1.5-10、约2-10、约2.5-10、约3-10、约0.1-7、约0.5-7、约1-7、约1.5-7、约2-7、约2.5-7、约3-7、约0.1-6.5、约0.1-6、约0.1-5.5、约0.1-5、约2-5、约0.1-4.5、约0.1-4、约0.5-4、约1-4、约1.5-4或者约2-4,以及其间的所有范围和子范围。

[0056] 在一个或多个实施方式中,玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)包括TiO<sub>2</sub>,其可以以金红石和/或锐钛矿的形式存在(在玻璃的热处理后,形成玻璃-陶瓷)。在一个或多个实施方式中,采用TiO<sub>2</sub>并且其是“自成核”的,因为它不需要副成核剂来使得锐钛矿和金红石晶体生长。金红石和锐钛矿都具有非常高的折射率,例如分别是2.609和2.488,这导致当嵌入具有低折射率(例如,约为1.5)的玻璃中的时候,具有非常有效的光散射。锐钛矿和金红石还是双折射的,并且通常在具有高长宽比的拉长晶粒中生长,这进一步增加了它们的散射能力,导致在较低晶体含量下具有致密乳白外观的玻璃-陶瓷。本文所用术语“致密乳白”指的是不透明或者对于裸眼看上去会是不透明的材料。当采用某些光学仪器评价时,取决于厚度,表征为致密乳白的材料可能看上去不是完全不透明的,而是半透明的,这是因为存在部分透明度(即,部分光通过材料)。通过包含小于约12摩尔%的

结晶组分(例如,TiO<sub>2</sub>),可以在薄(即,厚度约为1mm)的横截面中实现该致密乳白外观。当采用TiO<sub>2</sub>时,较高的TiO<sub>2</sub>水平(例如,>4摩尔%)在约为1mm的厚度提供了非常不透明的玻璃-陶瓷,而在相同厚度下,约为3摩尔%的TiO<sub>2</sub>提供了不透明玻璃-陶瓷。当TiO<sub>2</sub>低于3摩尔%时,前体玻璃组合物的液相线粘度会非常高,但是得到的玻璃-陶瓷的不透明性开始受损,导致半透明玻璃-陶瓷。此外,如果TiO<sub>2</sub>的浓度过低(<1.5摩尔%),则前体玻璃不发生结晶。因此,一些实施方式中,TiO<sub>2</sub>含量约为1-12摩尔%,以及一些实施方式包括约2-5摩尔%、约2-4.5摩尔%或者约2-4摩尔%,以提供所需的不透明性和液相线粘度。在一些实施方式中,玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)包括大于或等于约2摩尔%的TiO<sub>2</sub>,以产生镁铁钛矿相。在一些实施方式中,TiO<sub>2</sub>的量可以大于或等于约3摩尔%。

[0057] 在一个或多个具体实施方式中,成核剂可以包括ZnO、ZrO<sub>2</sub>、钛、铂、金、铑以及本领域已知的其他成核剂。在一个或多个实施方式中,以摩尔%计,成核剂(具体地,ZrO<sub>2</sub>)的存在量可以是约0-4、约0-3、约0-2、约0-1、约0.1-4、约0.1-3、约0.1-2、约0.1-1、约1-4、约1-3、约1-2,以及其间的所有范围和子范围。诸如铂、金、铑、银和铱之类的贵金属通常以非常低浓度(0.005-0.1摩尔%)使用,因为它们会是非常有效但是昂贵的。

[0058] 在一个或多个实施方式中,本文所述的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)包括一种或多种二价阳离子氧化物,例如碱土氧化物和/或ZnO。可以包含此类二价阳离子氧化物以改善前体玻璃组合物的熔化行为。对于离子交换性能,二价阳离子的存在降低了碱性迁移率。当采用较大的二价阳离子氧化物(例如,CaO、SrO和BaO)时,它们对于离子交换性能可能具有不利影响。此外,相比于较大的二价阳离子氧化物,较小的二价阳离子氧化物通常有助于在IX玻璃和/或IX玻璃-陶瓷中建立压缩应力。因此,诸如MgO和ZnO之类的二价阳离子氧化物对于改善应力松弛同时使得对于碱金属扩散率的负面影响最小化具有优势。但是,当采用高浓度的MgO和ZnO时,可能存在此类二价阳离子氧化物分别形成镁橄榄石(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)、锌尖晶石(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)或者硅锌矿(Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)的趋势,从而导致液相线温度非常急剧地提升。在玻璃-陶瓷的一个或多个实施方式中,本文所揭示的玻璃和/或前体玻璃组合物可以包括MgO和/或ZnO作为仅有的二价阳离子氧化物,并且可任选地排除其他二价阳离子氧化物。因此,一些实施方式的MgO和ZnO含量小于8摩尔%,以维持合理的液相线温度,以及在一些实施方式中,小于5摩尔%,以增强离子交换性能。

[0059] 在一个或多个实施方式中,以摩尔%计,本文所揭示的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)中存在的MgO可以是:约0-8、约0-6、约0-4、约0-3.5、约0-3、约0-2.5、约0-2、约0-1.5、约0-1、约0.1-4、约0.1-3.5、约0.1-3、约0.1-2.5、约0.1-2、约0.1-1.5、约0.1-1、约0.5-3.5、约1-3、1.5至约2.5、约2-6或者约2-4,以及其间的所有范围和子范围。例如,镁铁钛矿的高折射率(其通常约为2.3)为玻璃陶瓷提供了白色不透明颜色。

[0060] 在一个或多个实施方式中,以摩尔%计,本文所揭示的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)中存在的ZnO可以是:约0-8、约0-7、约0-6、约0-5、约0-4、约0-3.5、约0-3、约0-2.5、约0-2、约0-1.5、约0-1、约0.1-5、约0.1-4、约0.1-3.5、约0.1-3、约0.1-2.5、约0.1-2、约0.1-1.5、约0.1-1、约0.5-4.5、约1-4、1.5至约3.5或者约2-3,以及其间的所有范围和子范围。

[0061] 本文所揭示的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)的一个

或多个实施方式可包含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。例如,以摩尔%计,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的存在量可以是约0-10、约0-9、约0-8、约0-7、约0-6、约0-5、约0-4、约0-3、约0-2、约0.1-10、约0.1-9约0.1-8、约0.1-7、约0.1-6、约0.1-5、约1-10、约1-9、1至约8、约1-7、约1-6、约1-5、约1.5-10、约2-10、约2.5-10、约3-10、约3.5-10、约4-10、约4.5-10、约5-10、约5.5-10、约6-9.5、约6-9、约6-8.5或者约6-8,以及其间的所有范围和子范围。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>增加了离子交换速率,软化了前体玻璃,改善了耐破坏性,并且还控制了得到的玻璃-陶瓷的颜色。在一些实施方式中,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的存在量小于约12摩尔%,以防止前体玻璃的过度软化。当P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的量小于约6摩尔%时,得到的玻璃-陶瓷倾向于展现出黄色、蓝色或棕色颜色或色调,这取决于存在的TiO<sub>2</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的多少,并且耐破坏性下降。在一个或多个实施方式中,将P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的量维持在约为6-9摩尔%。

[0062] 本文所揭示的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或含该组合物的玻璃)的一个或多个实施方式可包含B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。例如,以摩尔%计,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的存在量可以高至1,或者以摩尔%计,是如下范围:约0-12、约0-10、约0-8、约0-6、约0-4、约0-2、约0.1-12、约0.1-10、约0.1-8、约0.1-6、约0.1-4、约0.1-2、约0.01-1、约0.1-1、约1-12、约2-12、约2-10、约2-5、约1-3、约2-4、约8-12、约8-10、约9-10或者约4-10,以及其间的所有范围和子范围。

[0063] 在一个或多个实施方式中,可以基于所需的玻璃和/或玻璃-陶瓷的耐破坏性,对B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和/或P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的量进行调节。不希望受限于理论,相信B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>可以降低熔化粘度并且有效地帮助抑制锆石分解粘度(即,锆石分解形成ZrO<sub>2</sub>的粘度)。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>可改善扩散率并降低离子交换时间。但是,在一些情况下,通过硼和磷形成的松软结构牺牲了部分压缩应力容量,并且由于存在P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,该作用会是显著的。包含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>产生了具有白色颜色的玻璃-陶瓷。在一些实施方式总,包含特定量的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可能导致具有浅蓝灰色颜色的玻璃-陶瓷。

[0064] 在一些实施方式中,向前体玻璃中添加B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改善了得到的玻璃的耐破坏性。当硼没有被碱性氧化物或者二价阳离子氧化物电荷平衡时,其会处于三方配位状态,这会使得玻璃结构展开。绕着三方配位硼的网络没有绕着四面体配位硼的网络那么具有刚性,因为在绕着三方配位硼的网络中的键倾向于是较不具有刚性或者甚至是松软的,因此玻璃可能在形成裂纹之前容忍部分变形。应该对硼的量进行限制,以防止液相线温度的粘度下降,这可能会排除使用熔合成形和其他此类成形方法。

[0065] 根据一个或多个实施方式的玻璃-陶瓷制品(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)还可包含非零量的SnO<sub>2</sub>至高至约2摩尔%。例如,存在的SnO<sub>2</sub>可以约为0-2,约为0-1,约为0.01-2,约为0.01-1,约为0.1-2,约为0.1-1,或者约为1-2,以及其间的所有范围和子范围。SnO<sub>2</sub>作为澄清剂减少气泡并改善玻璃质量,但是在高浓度下会与TiO<sub>2</sub>溶解度发生竞争。在将SnO<sub>2</sub>用作澄清剂的实施方式中,其存在的范围可以约为0.01-2摩尔%,或者约为0.07-1.2摩尔%,以改善质量而不对TiO<sub>2</sub>溶解度和液相线造成不利影响。

[0066] 本文所揭示的玻璃-陶瓷(和/或前体玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃)可以基本不含As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。本文所用术语“基本不含As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”表示玻璃-陶瓷制品(或者玻璃组合物)包含的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>小于约0.1重量%。

[0067] 在一个或多个实施方式中,玻璃-陶瓷可以包含非零重量%的总晶相至高至约20重量%。在一个或多个实施方式中,以摩尔%计,玻璃-陶瓷中存在的总晶相可以是约0.1-20、约0.1-18、约0.1-16、约0.1-14、约1-20、约2-20、约4-20、约6-20、约8-20、约10-20、约1-9、约2-8、约3-7、约4-7、约5-7或者约6-7,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实

施方式中,总晶相可以占玻璃-陶瓷制品的约12重量%或更小,或者约5重量%或更小。可以对前体玻璃组合物中的组分的量进行调节,以形成所需量的总晶相。在一个或多个具体实施方式中,可以对TiO<sub>2</sub>的量进行调节,以提供所需量的晶相。不希望受限于理论,相信本文所揭示的晶相部分提供了具有玻璃性质的玻璃-陶瓷。例如,在部件被陶瓷化、玻璃相占主要重量百分比之后,这些低结晶度玻璃-陶瓷可以再成形、弯曲或者熔合,因而确定了玻璃-陶瓷大部分的热物理性质。在一些实施方式中,晶相可以被认为是低的,从而晶体可能是小尺寸的,或者甚至在局部区域是不存在的。在一个或多个具体实施方式中,在一些局部区域中的晶体可能具有尺寸为纳米规格的一个或多个尺度。在本文所揭示的一些实施方式中,可以采用熔合成形技术或者需要材料成形展现出玻璃状性质或者通常由玻璃材料所展现出的性质的其他技术,来形成玻璃-陶瓷。

[0068] 在一个例子中,本文所揭示的玻璃-陶瓷所展现的玻璃状性质包括改善的压痕裂纹开裂负荷性能。不希望受限于理论,本发明所揭示的玻璃-陶瓷的一个或多个实施方式展现出玻璃状性质,原因在于,压痕裂纹开裂负荷结果类似于当以相同方式对玻璃材料进行测试时所获得的结果。因此,根据一个或多个实施方式的玻璃-陶瓷展现出相比于其他已知玻璃-陶瓷更多的玻璃相,因而可以采用已知的玻璃成形技术形成,否则的话,如果存在较大晶体相重量%或者较大的晶体的话则是不可行的。在具有较大量的晶体相(重量%)的已知玻璃-陶瓷中,存在的晶体可能在前体玻璃组合物中是数量较多或者可能是尺寸较大的,因而,可用于形成玻璃-陶瓷的工艺可能由于存在晶体和/或晶相而受到限制。

[0069] 在一个或多个实施方式中,主晶相可包括锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合。本文所用术语“主晶相”表示该晶相构成本文所述的玻璃-陶瓷中的所有晶相的最大重量%。例如,在一个或多个实施方式中,锐钛矿晶相可占玻璃-陶瓷中的所有晶相的最大重量%。在其他实施方式中,金红石晶相可占玻璃-陶瓷制品中的所有晶相的最大重量%。在其他实施方式中,锐钛矿晶相、金红石晶相和镁铁钛矿晶相的任意两种组合或者全部三种可占玻璃-陶瓷制品中的所有晶相的最大重量%。

[0070] 在一个或多个具体实施方式中,锐钛矿、金红石和镁铁钛矿可以单独或者以组合的方式存在,存在的量高至玻璃-陶瓷的总晶相的100重量%。在一个或多个替代实施方式中,锐钛矿、金红石和镁铁钛矿可以单独或者以组合的方式存在,以重量%计,存在的量占总晶相的约0.1-90、约1-90、约1-80、约1-70、约1-60、约10-100、20-100、约30-100、约40-100、约20-90、约30-80、约40-70、约50-60或者约30-40,以及其间的所有范围和子范围。

[0071] 可以通过调节前体玻璃组合物中TiO<sub>2</sub>和/或B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量,来改性总晶相中锐钛矿、金红石和/或镁铁钛矿的量。如果TiO<sub>2</sub>的量减少,可能在玻璃-陶瓷中形成除了锐钛矿、金红石和/或镁铁钛矿之外的其他晶相。如本文所述,除了锐钛矿、金红石和/或镁铁钛矿之外的其他晶相可展现出较低的折射率,因而提供的玻璃-陶瓷相比于含有锐钛矿和/或金红石和/或镁铁钛矿作为主晶相的玻璃-陶瓷可能不展现出相同的亮度或白度。例如,镁铁钛矿的高折射率(其通常约为2.3)为玻璃陶瓷提供了白色不透明颜色。在一情况下,锐钛矿、金红石和镁铁钛矿的任意一种或多种的总量被限制到小于玻璃-陶瓷的约20重量%、小于约15重量%、小于约12重量%、小于约10重量%或者小于约5重量%,但是大于约0.1重量%。

[0072] 在一些实施方式中,主晶相中存在的晶体可以进行进一步表征。晶体可以是锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合。在一些例子中,主晶相中的至少一部分晶体的短尺度约为

1000nm或更小、约为500nm或更小或者约为100nm或更小。在一些实施方式中,短尺度可以是约10-1000nm、约10-500nm、约10-400nm、约50-1000nm、约100-1000nm、约100-1000nm、约200-1000nm、约300-1000nm、约1-200nm、约10-200nm、约20-200nm、约30-200nm、约40-200nm、约50-200nm、约10-100nm、约50-100nm。所述主晶相中的至少一部分晶体可以具有一定的长宽比,其定义为晶体的长尺度与晶体的短尺度之比。在一些情况下,长宽比可以大于或等于约2或者大于或等于约5。

[0073] 玻璃-陶瓷制品中的其他晶相可以包括:霞石、 $\beta$ -锂辉石、 $\beta$ -石英、 $\beta$ -锂霞石、尖晶石、 $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 以及 $\text{Ca}_{2.6}\text{Mg}_{0.4}(\text{PO}_4)_2$ 等。在一个或多个实施方式中,除了锐钛矿、金红石和/或镁铁钛矿之外的晶相可表征为次晶相。在一个或多个实施方式中,可以使得次晶相的量最小化,以提供展现出亮白颜色的玻璃-陶瓷。不希望受限于理论,相信次晶相(例如,本文所述的那些)可能引入不合乎希望的其他颜色或者光学性质。在一个或多个实施方式中,次晶相可能展现出无法提供合乎希望的亮白色颜色的较低折射率。因此,在一个或多个实施方式中,可以对次晶相的重量%进行改性或者甚至使其最小化,从而调节玻璃-陶瓷的白度和/或亮度。在一个或多个替代实施方式中,可以增加或减少次晶相的重量%,从而调节玻璃-陶瓷的机械性质。

[0074] 为了实现不透明性,(除了金红石、锐钛矿和/或镁铁钛矿之外的)这些其他晶相可能需要使得它们的尺寸乘以它们的数量密度具有足够的乘积,以实现足够的不透明性的光散射。较大的晶体可作为使得材料弱化并降低它们可用性的瑕疵。但是,金红石、锐钛矿和镁铁钛矿具有高折射率、双折射并且通常以伸长的针状晶体伸长,这使得以较低重量百分比分数提供了光学不透明性。由于金红石、锐钛矿和镁铁钛矿的散射如此有效,使得能够以小晶体来制造不透明材料,从而玻璃-陶瓷的机械强度没有发生劣化。此外,金红石、锐钛矿和镁铁钛矿的伸长的晶粒有助于使得玻璃-陶瓷坚韧化。例如,如图1所示,随着 $\text{TiO}_2$ 量的增加,断裂韧度增加。

[0075] 对于0.8mm的厚度,本文所揭示的玻璃-陶瓷可以在约380-780nm的波长范围上展现出不透明度以及平均%不透明度 $\geq 85\%$ 。在一个或多个实施方式中,在380nm至约780nm的可见光波长范围上,平均不透明度大于或等于86%、大于或等于87%、大于或等于88%、大于或等于89%、大于或等于约90%、大于或等于约91%、大于或等于约92%、大于或等于约93%、大于或等于约94%、大于或等于约95%、大于或等于约96%、大于或等于约97%以及甚至大于或等于约98%。利用对比率方法,通过分光光度计(例如,X-rite公司提供的型号Color i7的分光光度计)和不同光源(例如,F02、D65、A-10)来测量不透明度。在亮色背衬和暗色背衬这两者上测量样品的不透明度。

[0076] 本文所述的玻璃-陶瓷可以通过它们的成形工艺来进行表征。此类玻璃-陶瓷可以通过浮法、熔合法、狭缝拉制法、薄辊法或其组合来形成。在一些实施方式中,玻璃-陶瓷可以被成形为三维形状或者可以具有三维形状。在一个或多个实施方式中,用于形成玻璃-陶瓷的前体玻璃组合物以及玻璃的性质(例如,粘度)可以决定该加工灵活性。

[0077] 在其他方面,可以通过例如IX过程对玻璃-陶瓷和/或前体玻璃的至少一部分表面进行强化。换言之,本文所述的玻璃-陶瓷和/或前体玻璃的至少一部分表面是可离子交换的或者适于IX处理,从而产生IX玻璃-陶瓷或者IX玻璃。在一个或多个实施方式中,IX玻璃-陶瓷和/或IX玻璃可以包括从玻璃-陶瓷和/或玻璃表面延伸到玻璃-陶瓷和/或玻璃内的

DOL的CS层。在一个变化形式中,CS层所展现出的压缩应力可以至少约为200MPa、至少约为250MPa、至少约为300MPa、至少约为350MPa、至少约为400MPa、至少约为450MPa、至少约为500MPa、至少约为550MPa、至少约为600MPa、至少约为650MPa、至少约为700MPa,以及其间的所有范围和子范围。在另一个实施方式中,DOL可以大于或等于约15um、大于或等于约20um、大于或等于约25um、大于或等于约30um、大于或等于约35um、大于或等于约40um、大于或等于约45um、大于或等于约50um或者大于或等于约75um。上限可以高至且包括约100um或150um,以及其间的所有范围和子范围。

[0078] 在一个或多个实施方式中,玻璃-陶瓷相比于由不同于本文所揭示的组合物的组成所制作的其他玻璃-陶瓷制品可以以更高的速率进行离子交换。如本文其他地方所述,在一个或多个实施方式中,相比于包含此类组成但是不包含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的其他前体玻璃组合物和/或玻璃,包含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>有助于更快速的离子交换。

[0079] 应注意的是,除了单步骤离子交换过程,可采用多个离子交换过程来产生设计的IX曲线,以增强性能。也就是说,通过采用配制成具有不同离子浓度的离子交换浴或者通过采用配置成具有不同离子半径的不同离子物质的多个离子交换浴,在选定的DOL产生应力曲线。

[0080] 根据一个或多个实施方式的玻璃-陶瓷可展现出优异的机械性质。例如,当采用维氏压痕计测量,玻璃-陶瓷制品可展现出高的裂纹开裂阈值(“维氏压痕裂纹开裂阈值”)。此类玻璃-陶瓷可以是IX玻璃-陶瓷制品。在一个或多个实施方式中,玻璃-陶瓷可展现出至少约10kgf的维氏压痕裂纹开裂负荷。在一个或多个具体实施方式中,玻璃-陶瓷可展现出至少约15kgf或者甚至至少约20kgf的维氏压痕裂纹开裂负荷。此类玻璃-陶瓷可以是IX玻璃-陶瓷,如本文所述,其在温度约为410℃的浴中进行了1小时、2小时或者4小时的离子交换。

[0081] 在一个或多个实施方式中,玻璃-陶瓷可展现出白色颜色或者可以表征为基本白色。本文所用术语“基本白色”表示玻璃陶瓷具有CIELAB色空间坐标中存在的颜色,其是采用分光光度计和不同光源的镜面反射测量所确定的。例如,采用光源D65测量时,玻璃-陶瓷可展现出如下CIELAB色坐标:CIE a\*约为-2至约8;CIE b\*约为-7至约30;以及CIE L\*约为85-100。在一些实施方式中,当采用具有光源F02或D65的分光光度计测量时,玻璃-陶瓷可展现出如下CIELAB色坐标:CIE a\*约为-1至约0;CIE b\*约为-8至约-3;以及CIE L\*约为80-100。当在测量过程中包含或者不含镜面反射时,可以获得这些值。此外,甚至当用于形成玻璃-陶瓷的加工条件变化时,玻璃-陶瓷展现出基本白色颜色。例如,甚至当热处理温度改变差不多100℃时,玻璃-陶瓷展现出基本白色颜色。在一个变化形式中,当热处理温度变化超过5℃、10℃、20℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃和95℃时,玻璃-陶瓷展现出基本白色颜色。

[0082] 在一个或多个实施方式中,玻璃-陶瓷可展现出除了白色之外的颜色或色彩。在此类实施方式中,在前体玻璃中可以存在金属离子形式的着色剂,例如Co、Cr、Cu、Sn、Mn、Sb、Fe、Bi、Ni、V、Se的过渡金属离子和氧化物,以及本领域已知的其他那些。

[0083] 前体玻璃组合物和玻璃

[0084] 本发明的第二个方面属于用于形成本文所述的玻璃-陶瓷的前体玻璃组合物以及包含其的玻璃。根据一个或多个实施方式的玻璃-陶瓷可以由玻璃形成,例如,铝硅酸盐玻璃,其具有如本文关于玻璃-陶瓷另外描述的前体玻璃组成。

[0085] 在一个或多个实施方式中,当经由例如下拉形成玻璃制品时,玻璃组合物展现出大于或等于约20kP的液相线粘度以及小于约1400°C的液相线温度。前体玻璃组合物可以成形为玻璃制品,其也展现出至少约20千泊(kP)的液相线粘度以及小于约1400°C的液相线温度。在一个变化形式中,玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃可展现出至少约20kP或更大、22kP或更大、24kP或更大、26kP或更大、28kP或更大、30kP或更大或者约50kP或更大的液相线粘度,包括其间的所有范围和子范围。在另一个变化形式中,玻璃组合物和/或包含该组合物的玻璃可展现出小于或等于约1350°C、小于或等于约1300°C、小于或等于约1250°C、小于或等于约1200°C、小于或等于约1150°C、小于或等于约1100°C、小于或等于约1050°C、小于或等于约1000°C、小于或等于约950°C、小于或等于约900°C的液相线温度,以及其间的所有范围和子范围。前体玻璃组合物以及包含该组合物的玻璃可描述为是可结晶的。在一些实施方式中,玻璃组合物可表征为可通过熔合拉制工艺成形,可通过狭缝拉制工艺成形,可用过浮法工艺成形,可通过薄辊工艺成形,或其组合。在一些实施方式中,玻璃可以被成形为三维形状或者可以具有三维形状。

[0086] 本发明的第三个方面属于形成配制成是可结晶成玻璃-陶瓷的前体玻璃的方法,以及形成具有锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合作为主晶相的玻璃-陶瓷的方法。在一个或多个实施方式中,方法包括使得批料熔化,形成具有本文其他地方所述的组成的玻璃。例如,以摩尔%计,组合物可包括:约45-75的SiO<sub>2</sub>、约4-25的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、约0.1-10的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、约0.01-8的MgO、约0-33的R<sub>2</sub>O、约0-8的ZnO、约0-4的ZrO<sub>2</sub>、约0-12的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及约0.5-12的一种或多种成核剂。在一个或多个实施方式中,组合物可包含金属离子形式的一种或多种着色剂,例如Co、Cr、Cu、Sn、Mn、Sb、Fe、Bi、Ni、V、Se的过渡金属离子和氧化物,以及本领域已知的其他那些。

[0087] 此外,将批料配制产生本文所述的前体玻璃制品和组合物,其在澄清和均质化之后,在低于约1600°C的温度形成熔融玻璃组合物。方法的其他方面包括将熔融前体玻璃成形为本文所述的玻璃制品。方法还包括使得玻璃陶瓷化一段时间,从而导致产生玻璃-陶瓷,其包含主晶相,所述主晶相包括锐钛矿、金红石、镁铁钛矿或其组合;以及之后,将玻璃-陶瓷冷却至室温。形成玻璃可以包括对玻璃进行下拉(通过例如狭缝拉制或者熔合拉制法)、浮法加工或者薄辊。在一些实施方式中,方法可也包括将玻璃或者玻璃-陶瓷形成为三维形状。

[0088] 在一个或多个实施方式中,前体玻璃组合物在成形过程(例如下拉过程)中,展现出大于或等于约10千泊(kP)(例如,大于或等于20kP、大于或等于50kP或者大于或等于100kP)的液相线粘度以及小于约1400°C的液相线温度。

[0089] 对于原材料的选择,推荐低铁含量沙用作SiO<sub>2</sub>源。可能需要进行预先酸处理,以降低砂和其它批料中的铁含量。重要的是,确保对批料材料本身的处理不会引入超过500ppm的铁氧化物。在一些实施方式中,如果希望亮白色玻璃-陶瓷的话,可以采用向玻璃和玻璃-陶瓷贡献少于200ppm的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的原材料。可以将无水硼酸用作B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源。本领域普通技术人员可以根据玻璃-陶瓷的预计最终组成计算批料材料的用量。如上文所述,发现有益的澄清剂是SnO<sub>2</sub>,非零量值至高至2摩尔%。

[0090] 然后将混合的批料加入玻璃罐中,根据常规的玻璃熔融工艺进行熔融。玻璃熔融领域的普通技术人员可以在上述组成范围内调节批料的组成,以精细调节玻璃的熔融容易

度,以便适应所述玻璃熔融罐的操作能力和温度。熔融玻璃可以使用常规的方法均匀化和澄清。

[0091] 然后对均匀化的澄清的热均匀的熔融玻璃进行成形,使其形成所需形状。可以采用各种成形操作,例如浇铸、模塑、压制、辊压、浮法成形等。通常所述玻璃应当在低于液相线粘度的粘度下成形(即温度高于液相线温度)。当采用压制时,首先将玻璃输送到高温模具中,使用柱塞对其进行成形,制成具有所需形状、表面结构和表面粗糙度的玻璃制品。为了得到低的表面粗糙度和精确的表面轮廓,需要使用精密柱塞对填充在模具中的玻璃粘块进行压制。如果需要高红外透射性,还要求所述柱塞不会在玻璃制品的表面上引入红外吸收氧化物或其它缺陷。然后将模塑品从所述模具中取出,转移到玻璃退火炉中,以从模塑品中除去足够的应力用于进一步加工(在必需和需要的情况下)。然后,为了质量控制,对冷却的玻璃模塑品进行化学性质和物理性质的检测和分析。可以测量表面粗糙度和轮廓,使其符合产品规格。

[0092] 为了生产本发明的玻璃-陶瓷制品,将由此制备的玻璃制品置于结晶窑中,进行陶瓷化过程。需要对窑的温度-时间曲线进行程序控制和优化,以确保玻璃模塑和其它玻璃制品(例如玻璃板等)形成本文所述的玻璃-陶瓷制品。如上文所述,玻璃组成以及陶瓷化工艺过程中的热历程决定了最终产品中的最终晶相、其聚集体和微晶大小。在一个或多个实施方式中,在约为700-1000°C的温度范围对玻璃制品进行一段时间的热处理,其足以产生晶体,因而产生玻璃-陶瓷。通常,首先将玻璃制品加热至成核温度( $T_n$ )范围,在此温度下开始形成晶核。然后将它们加热至甚至更高的最高结晶温度( $T_c$ ),以获得所需的晶相。经常需要将制品在 $T_c$ 保持一段时间,以使得结晶达到所需程度。为了获得本发明的玻璃-陶瓷制品,成核温度 $T_n$ 约为700-800°C,以及结晶温度约为800-1000°C。结晶之后,使得制品离开结晶窑,并冷却至室温。本领域技术人员可以调节 $T_n$ 、 $T_c$ 以及结晶循环的温度-时间曲线,以便适应上述范围内的不同玻璃组成。本发明的玻璃-陶瓷制品可有利地展现不透明白色色泽。

[0093] 在一个或多个实施方式中,方法包括:(i)以约为5°C/分钟的速率将玻璃加热至700-800°C的成核温度( $T_n$ )或者直至玻璃展现出约为 $10^9$ - $10^{13}$ 泊(例如,约为 $10^{10}$ - $10^{12}$ 泊)的粘度;(ii)将玻璃维持在成核温度,保持1-8小时(或者具体来说,约为1-4小时)的时间以产生晶核的玻璃;(iii)以约为5°C/分钟的速率将经成核的玻璃加热至约比玻璃的退火温度(例如800°C)高50°C至约为1100°C的结晶温度( $T_c$ )或者直至经成核的玻璃展现出约为 $10^7$ - $10^{12}$ 泊(例如,约为 $10^8$ - $10^{11}$ 泊)的粘度;(iv)将经成核的玻璃维持在结晶温度保持约为2-8小时(或者更具体来说,约为2-4小时)的时间,以产生包含本文所述的玻璃-陶瓷的制品和/或玻璃-陶瓷;以及(v)将包含玻璃-陶瓷的制品和/或玻璃-陶瓷冷却至室温。可以对玻璃或者成核的玻璃所加热到的粘度和/或温度进行调节,以维持所需的玻璃或玻璃-陶瓷的形状。可以通过改性陶瓷化温度和/或时间,来对得到的玻璃-陶瓷的不透明度进行改性。例如,采用较低的成核和/或结晶温度以及较短的成核和/或结晶时间可以形成较浅的乳白色(或者没有那么不透明的玻璃陶瓷),而采用较高的成核和/或结晶温度以及较长的成核和/或结晶时间可以形成更为不透明的玻璃-陶瓷。如本文其他地方所述,还可以对成核剂的量进行调节,从而对不透明性进行改性。

[0094] 除了前体玻璃的组成之外,还对步骤(iii)和(iv)的温度-时间曲线进行精确规定,从而产生所需的晶相;所需的晶相总重量;所需的主晶相和/或次晶相与残留玻璃的比

例;所需的主晶相和/或次晶相与残留玻璃的晶相集合;主晶相和/或次晶相中所需的晶粒尺寸或者晶粒尺寸分布;以及,进而根据本发明的方面和/或实施方式所得到的玻璃-陶瓷和/或玻璃-陶瓷制品的最终完整性、质量、颜色和/或不透明性。

[0095] 方法可包括使得玻璃-陶瓷经受离子交换处理,以提供IX玻璃-陶瓷。在一个或多个替代实施方式中,方法包括使得玻璃制品经受离子交换处理,以提供IX玻璃制品,之后使得玻璃制品进行陶瓷化或者甚至不对玻璃制品进行陶瓷化。在一个或多个实施方式中,还可使得前体玻璃经受离子交换处理,以提供IX玻璃。在一个或多个实施方式中,例如,钾(K)离子可以替换玻璃-陶瓷(和/或玻璃制品)中的钠(Na)离子或者被其替换,这同样取决于IX温度条件。或者,具有较大原子半径的其它碱金属离子,例如,(Rb)铷或铯(Cs)可以替换玻璃-陶瓷(和/或玻璃制品)中较小的碱金属离子。类似地,其它碱金属盐,例如但不限于硫酸盐以及卤化物等,可以用于离子交换过程。

[0096] 预期可以发生两种类型的离子交换,即用较大离子替换较小离子和/或用较小离子替换较大离子。在一个或多个实施方式中,方法涉及:在温度约为300–500°C(例如,约为360–450°C)的KN0<sub>3</sub>浴中持续高至10小时的时间,来对玻璃制品进行离子交换(具体来说,用钾离子交换钠)。在一个一些方面和/或实施方式中,方法涉及通过将玻璃-陶瓷制品(和/或玻璃制品)放入温度为330–450°C的NaNO<sub>3</sub>浴中,持续高至10小时的时间,来对玻璃制品进行离子交换(具体地,用钠离子交换锂)。在其他方面和/或实施方式中,可以采用钾/钠混合浴,在类似的温度和时间(例如,80/20的KN0<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub>浴,或者相容温度的60/40的KN0<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub>),完成离子交换过程。在其他方面和/或实施方式中,考虑二步骤离子交换过程,其中,第一步骤在含Li的盐浴中完成;例如,熔盐浴可以是包括Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为主要成分,但是用Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>进行稀释,以产生熔浴的足够浓度的高温硫酸盐浴。该离子交换步骤的功能是用含Li盐浴中存在的较小的锂离子替代玻璃-陶瓷制品中较大的钠离子。第二离子交换步骤的功能是将Na交换到玻璃-陶瓷制品(和/或玻璃制品)中,并且可以如上在温度为320–430°C的NaNO<sub>3</sub>浴中完成。还可以在含有Ag或Cu离子的浴中对玻璃-陶瓷进行离子交换,以赋予材料抗微生物或者抗病毒属性。

[0097] 在一个或多个实施方式中,使得玻璃-陶瓷(和/或玻璃制品)经受IX处理,以形成至少一个表面的至少一部分经受IX过程的IX玻璃-陶瓷制品(和/或玻璃制品),从而所述至少一个表面的IX部分展现出DOL大于或等于整个制品厚度的2%的CS层同时在表面中展现出至少300MPa的压缩应力( $\sigma_s$ )。本领域技术人员已知的任意IX工艺都是合适的,只要可以实现了上文所述的DOL和压缩强度( $\sigma_s$ )即可。

[0098] 在更为具体的实施方式中,可以将本文所述的玻璃-陶瓷结合到装置的外壳或外罩中,并且可以展现出2mm的总厚度以及DOL大于或等于约40μm且压缩应力( $\sigma_s$ )大于或等于约500MPa的CS层。同样地,实现这些特征的任意IX过程都是合适的。

[0099] 应注意的是,除了单步骤离子交换过程,可采用多个离子交换过程来产生设计的IX曲线,以增强性能。也就是说,通过采用配制成具有不同离子浓度的离子交换浴或者通过采用配置成具有不同离子半径的不同离子物质的多个离子交换浴,在选定的DOL产生应力曲线。

[0100] 根据本发明方法的一个或多个实施方式制造得到的玻璃-陶瓷可展现出CIELAB色空间坐标中存在的颜色,其是采用具有各种光源(例如,光源D65或F02)的分光光度计,由镜

面反射测量确定的。在测量中可以包含或者不含镜面反射,如本文其他地方所述。在一个或多个实施方式中,由于在本文所揭示的玻璃-陶瓷中的少量的总晶相,离子交换处理更为有效。相信少量的总晶相在玻璃-陶瓷中留下了更大部分的玻璃,其可以经由离子交换过程进行强化。不希望受限于理论,在一个或多个实施方式中,使得本文所揭示的玻璃或玻璃-陶瓷在温度约为430℃的KNO<sub>3</sub>的熔盐浴中进行高至16小时的离子交换过程导致玻璃-陶瓷展现出高的压痕裂纹开裂负荷值(例如,约为10–15kgf)。不希望受限于理论,相信(陶瓷化过程期间的)快速冷却过程导致前体玻璃中较高的假想温度,相信这导致了经受离子交换的基材中改善的耐开裂性(改善的压痕裂纹开裂负荷形式)。因此,使得前体玻璃经受假想过程或者通过采用(具有快速冷却速率的)熔合工艺形成前体玻璃,也可导致展现出改善的压痕裂纹开裂负荷的玻璃-陶瓷。

[0101] 在以下实施例中,将描述前体玻璃组合物、前体玻璃和玻璃-陶瓷的各种特性。特性可包括CIELAB色空间坐标、半透明度、不透明度、粘度、退火点、应变点、介电参数、晶相和/或晶体尺寸的特性、元素曲线、压缩应力曲线、维氏硬度、CTE、断裂韧度( $K_{Ic}$ )。

[0102] 通过本领域技术人员已知的方法,通过(包括镜面的)总反射测量或者(不包括镜面)的反射,来确定用于描述本文所述的玻璃-陶瓷的颜色的CIELAB色坐标(例如,CIE L\*、CIE a\*和CIE b\*;或者CIE L\*,a\*和b\*;或者L\*,a\*和b\*)。

[0103] 根据本发明的方面和/或实施方式的前体玻璃的粘度可以是本领域技术人员已知的方法,例如,ASTM C965–96和ASTM C1350M–96所描述的那些。

[0104] 可以采用本领域技术人员已知的方法,例如,ASTM C598(及其后续内容,其全文通过引用结合入本文),“通过束弯曲的玻璃的退火点和应变点的标准测试方法(Standard Test Method for Annealing Point and Strain Point of Glass by Beam Bending)”,ASTM国际,美国宾夕法尼亚州康斯霍肯(Conshohocken,PA,US),来测量本文所述的前体玻璃的退火点和应变点。

[0105] 通过本领域技术人员已知的X射线衍射(XRD)分析技术,利用诸如荷兰飞利浦公司(Philips,Netherlands)制造的型号为PW1830(Cu K $\alpha$ 辐射)衍射计之类的市售可得设备,来确定晶相集合的晶相和/或晶相的晶体尺寸的特性。通常从5–80度的 $\theta$ 获得光谱。

[0106] 通过本领域技术人员已知的分析技术,例如,电子微探针(EMP);X射线光致发光谱(XPS);二次离子质谱(SIMS)等,来确定对前体玻璃和玻璃-陶瓷的表面进行表征的元素曲线。

[0107] 可以采用常规光学技术和仪器,例如,购自Luceo有限公司和/或折原实业有限公司(这两家都位于日本东京)的市售可得表面应力计型号FSM-30、FSM-60、FSM-6000LE、FSM-7000H等,以常规方式测量本文所述的玻璃-陶瓷和前体玻璃的表面CS层的压缩应力( $\sigma_s$ )、平均表面压缩和DOL。在一些情况下,可能需要额外分析来确定精确应力曲线。

[0108] 可以通过本领域技术人员已知的方法,例如,ASTM C1327(及其后续,全部通过引用结合入本文)“先进陶瓷的维氏压痕硬度的标准测试方法(Standard Test Methods for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics)”ASTM国际,美国宾夕法尼亚州康斯霍肯(Conshohocken,PA,US)所述的那些,来表征前体玻璃和/或玻璃-陶瓷的维氏硬度。

[0109] 可以通过本领域技术人员已知的方法,例如,ASTM E228(及其后续,全部通过引用

结合入本文)“利用推动杆膨胀计的固体材料的线性热膨胀系数的标准测试方法(Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials with a Push-Rod Dilatometer)”ASTM国际,美国宾夕法尼亚州康斯霍肯(Conshohocken,PA,US)所述的那些,来表征前体玻璃和/或玻璃-陶瓷的热膨胀系数(CTE)。

[0110] 可以通过本领域技术人员已知的方法,例如,ASTM C1421(及其后续,全部通过引用结合入本文)“在环境温度下确定先进陶瓷的断裂韧度的标准测试方法(Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature)”ASTM国际,美国宾夕法尼亚州康斯霍肯(Conshohocken,PA,US)和/或采用人字形节距短棒(CNSB)试样和/或基本根据ASTM E1304 C1421(及其后续,全部通过引用结合入本文)“金属材料的平-直(人字形-节距)断裂韧度的标准测试方法(Standard Test Method for Plane-Strain(Chevron-Notch)Fracture Toughness of Metallic Materials)”ASTM国际,美国宾夕法尼亚州康斯霍肯(Conshohocken,PA,US)所述的那些,来表征前体玻璃和/或玻璃-陶瓷的断裂韧度( $K_{Ic}$ )。

[0111] 实施例

[0112] 下面将通过以下实施例来进一步阐明各种实施方式,其并不旨在以任意方式限制本发明。

[0113] 因为单个组分的总和总计或者非常接近约100,出于所有实践目的,记录值视为表示摩尔%。实际的前体玻璃批料成分可能包含任何材料,氧化物或其他化合物,当与其他批料组分熔融在一起时将以适当比例转化为所需的氧化物。

[0114] 实施例1-116:在铂坩埚中,采用配制成在熔化和精炼之后产生1000g的前体玻璃的原材料批料,来制造表I中所列出的示例性前体玻璃前体。将每个含有经配制的原材料批料的坩埚放入预加热至1575–1650°C的炉中,经配制的原材料批料熔化和精炼产生熔融前体玻璃,然后将其浇铸成前体玻璃饼状物,将其在玻璃组合物的退火点或者退火点附近退火1小时。以这种方式,然后可以将示例性前体玻璃的单个饼状物切割成多片,以及通过放入编程至具有不同或相似温度-时间循环的静态炉中,从而使一块或多块片材经受多个此类不同和/或相似的热处理(成核和结晶)。表I所列的示例性前体玻璃的多个饼状物所经受的一些温度-时间循环的例子包括:

[0115] i) 将饼状物引入设定为室温至500°C的炉中;

[0116] ii) 以5°C/分钟(min)热处理至成核温度( $T_n$ ),如表III所示(例如,750°C);

[0117] iii) 在 $T_n$ 保持2小时;

[0118] iv) 以5°C/分钟(min)从 $T_n$ 加热至结晶温度( $T_c$ ),如表III所示(例如,850–1050°C);以及

[0119] v) 结晶温度( $T_c$ )保持4小时;以及

[0120] vi) 冷却至室温。

[0121] 表I所列出的经过热处理的前体玻璃饼状物在上文所述的玻璃-陶瓷的热处理之后,来对表I所列出的属性进行分析。通过X射线荧光(XRF)和/或通过ICP,或者以批料的形式,对表I所列的前体玻璃进行分析,以确定前体玻璃的组分。通过纤维伸长来确定退火点、应变点和软化点。通过浮力法来确定密度。热膨胀系数(CTE)的每个值都是室温与300°C之间的平均值。采用共振超声光谱确定每个前体玻璃的弹性模量。每种前体玻璃的折射率是

对于589.3nm而言的。通过径向压缩方法来测定应力光学系数(SOC")值。基于24小时和72小时梯度舟测试,来记录液相线温度测量。

[0122] 表I:前体玻璃组成

[0123]

表 1

实施例=>	1	2	3	4	5
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	60.42	59.42	58.36	58.36	58.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.98	14.98	15.46	15.46	14.96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.99	4.99	4.99	4.99	4.98
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	2	0.00
Na <sub>2</sub> O	14.98	14.98	16.05	14.06	15.56
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	2.49	2.5	2.99	2.99	4.00
CaO	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	2.00	3.00	1.99	1.99	2.00
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.08	0.08	0.10	0.10	0.10
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0124]

表 1

实施例=>	1	2	3	4	5
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.00	0.00	0.59	0.60	0.60
应变点 (C) :			612	587	619
退火点 (C) :			659	632	664
软化点 (C) :			918	887	930
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :			83	81.6	81.8
密度 (g/cm <sup>3</sup> )			2.441	2.439	2.444
泊松比			0.218	0.169	0.202
剪切模量 (Mpsi) :			4.039	4.248	4.042
杨氏模量 (Mpsi) :			9.836	9.929	9.715
折射率:			1.5047	1.4965	1.4944
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )			0.684	0.709	0.638
硬度 (MPa)			536	552	536
液相线温度	1105	1110	1130	1130	1120
富尔彻 A(Fulcher_A)		-3.779			
富尔彻 _B(Fulcher_B)		9595			
富尔彻 _T0(Fulcher_T0)		83.8			

[0125]

表 I (续)

实施例=>	6	7	8	9	10
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	59.48	56.02	55.02	56.02	55.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.38	15.28	15.00	15.27	15.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.67	7.41	7.28	5.56	7.28
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00		
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00		
Na <sub>2</sub> O	15.48	14.83	14.54	14.83	14.54
K <sub>2</sub> O	0.00	0.47	0.45	0.47	0.45
MgO	2.89	0.36	0.36	0.38	0.36
CaO	0.00	3.71	3.63	3.70	3.63
ZnO	0.00	0.00	0.00		
BaO	0.00	0.00	0.00		
TiO <sub>2</sub>	2.00	1.85	3.63	3.71	3.63
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00		
SnO <sub>2</sub>	0.10	0.07	0.07	0.08	0.07
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00		
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00		
F-	0.00	0.00	0.00		
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00		
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	1.10	0.02	-0.01	0.03	-0.01
应变点 (C) :	611	610	604		
退火点 (C) :	655	665	656		
软化点 (C) :	921	930	917		
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :	79.8	85.8	86		

[0126]

表 I (续)

实施例=>	6	7	8	9	10
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.43	2.447	2.463		
泊松比	0.209	0.233	0.278		
剪切模量 (Mpsi) :	4.261	4.228	4.036		
杨氏模量 (Mpsi) :	10.301	10.423	10.313		
折射率:	1.4971	1.5077	1.5057		
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )	0.75	0.742	0.737		
硬度 (MPa)	564	557	537		
液相线温度	1090	1170	1140	1155	1130
富尔彻 A(Fulcher_A)	-2.992	-1.968	-2.401		-2.985
富尔彻 B(Fulcher_B)	7985.9	5460.4	6257.2		7468.4
富尔彻 T0(Fulcher_T0)	155.5	341	248.1		170

[0127]

表 I (续)

实施例=>	11	12	13	14	15
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	54.03	56.04	55.00	55.01	57.56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.74	15.28	14.55	15.46	15.70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.93	7.41	7.27	7.27	7.62
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	14.29	14.81	15.00	14.09	15.23
K <sub>2</sub> O	0.44	0.46	0.46	0.45	0.48
MgO	0.35	0.37	0.36	0.36	0.38
CaO	3.57	1.85	3.64	3.64	1.91
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	3.57	3.70	3.63	3.63	0.95
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
F-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	-0.01	-0.01	0.91	-0.92	0.01
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0128]

表 I (续)

实施例=>	11	12	13	14	15
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )	1060	1110	1130	1110	
硬度 (MPa)		-2.835			
液相线温度		7459.3			
富尔彻 A(Fulcher_A)		166.7			
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0129]

表 I (续)

实施例=>	16	17	18	19	20
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	57.36	57.08	57.07	56.55	56.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.64	15.57	15.57	15.43	15.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.59	7.55	7.55	7.48	7.41
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	15.17	15.09	15.10	14.96	14.81
K <sub>2</sub> O	0.48	0.47	0.47	0.47	0.46
MgO	0.37	0.38	0.39	0.37	0.37
CaO	1.89	1.89	0.00	0.93	1.85
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	0.94	0.94	3.78	3.74	3.70
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.94	0.00	0.00	0.00
F-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.01	-0.01	0.00	0.00	-0.01
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0130]

表 I (续)

实施例=>	16	17	18	19	20
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0131]

表 I (续)

实施例=>	21	22	23	24	25
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	57.59	57.05	56.53	57.06	56.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.71	15.56	15.42	15.56	15.49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.62	7.54	7.47	7.54	7.51
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	15.23	15.09	14.94	13.68	15.01
K <sub>2</sub> O	0.48	0.47	0.46	1.89	0.47
MgO	0.38	0.39	0.37	0.37	0.37
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	2.86	3.78	4.68	3.77	3.76
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.47
F-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.00	0.00	-0.02	0.01	-0.01
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0132]

表 I (续)

实施例=>	21	22	23	24	25
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0133]

表 I (续)

实施例=>	26	27	28	29	30
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	56.51	56.03	56.03	56.02	57.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.42	15.19	15.28	15.37	15.48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.47	7.41	7.41	7.41	7.55
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	14.94	14.91	14.82	14.73	15.19
K <sub>2</sub> O	0.47	0.46	0.46	0.46	0.47
MgO	0.38	0.37	0.37	0.37	0.39
CaO	0.05	1.85	1.85	1.85	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	3.74	3.70	3.70	3.71	3.77
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	0.00	0.00	0.00	0.00
F-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	-0.01	0.18	0.00	-0.18	0.18
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0134]

表 I (续)

实施例=>	26	27	28	29	30
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0135]

表 I (续)

实施例=>	31	32	33	34	35
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	57.07	57.07	57.05	57.06	57.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.57	15.67	15.18	15.28	15.37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.55	7.55	7.54	7.54	7.55
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	15.10	15.00	15.46	15.36	15.28
K <sub>2</sub> O	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
MgO	0.39	0.39	0.38	0.38	0.38
CaO	0.00	0.00	0.05	0.05	0.05
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	3.78	3.78	3.78	3.77	3.77
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.00	-0.20	0.75	0.55	0.38
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0136]

表 I (续)

实施例=>	31	32	33	34	35
密度 (g/cm <sup>3</sup> )			2.432		2.427
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )			1110	1125	1130
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0137]

表 I (续)

实施例=>	36	37	38	39	40
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	58.17	57.05	55.99	60.77	59.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.76	15.47	15.18	15.94	15.94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.76	7.54	9.26	4.98	6.48
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	15.47	15.18	14.90	16.23	16.24
K <sub>2</sub> O	0.48	0.47	0.46	0.00	0.00
MgO	0.38	0.39	0.37	0.02	0.02
CaO	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	3.84	3.77	3.71	2.00	1.99
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.08	0.07	0.07	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.19	0.18	0.18	0.29	0.30
应变点 (C) :				624	604
退火点 (C) :				683	661
软化点 (C) :				963	946
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :				82.9	82.1

[0138]

表 I (续)

实施例=>	36	37	38	39	40
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.436	2.428	2.422	2.417	2.413
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )	1150	1140	1130		
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0139]

表 I (续)

实施例=>	41	42	43	44	45
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	58.28	57.49	59.48	61.46	54.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.94	15.86	14.88	13.88	18.16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.47	6.45	6.44	6.44	7.27
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	16.24	16.16	15.16	14.17	18.17
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	2.99	3.97	3.96	3.97	1.81
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.30	0.30	0.28	0.29	0.01
应变点 (C) :	599	594	592	592	598
退火点 (C) :	652	644	643	643	654
软化点 (C) :	924	905	911	917	927
CTE(x10 <sup>-7</sup> /C):	81.8	81.8	78.6	74.4	88

[0140]

表 I (续)

实施例=>	41	42	43	44	45
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.422	2.433	2.423	2.413	2.427
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )				1150	
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0141]

表 I (续)

实施例=>	46	47	48	49	50
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	54.50	53.53	53.54	52.59	52.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.17	17.84	17.85	17.52	17.53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.27	7.13	7.13	7.01	7.01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	13.62	17.84	13.38	17.53	13.15
K <sub>2</sub> O	4.55	0.00	4.46	0.00	4.38
MgO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
CaO	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05
ZnO					
BaO					
TiO <sub>2</sub>	1.82	3.57	3.57	5.26	5.26
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>					
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.00
应变点 (C) :	591	593	584		
退火点 (C) :	647	643	635		
软化点 (C) :	935	898	906		
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :	94.8	86.8	93.5		

[0142]

表 I (续)

实施例=>	46	47	48	49	50
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.428	2.442	2.441		
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0143]

表 I (续)

实施例=>	51	52	53	54	55
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	57.05	57.05	57.05	58.93	60.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.62	14.85	15.09	14.15	13.21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.54	7.55	7.54	7.54	7.54
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	16.03	15.79	15.56	14.61	13.67
K <sub>2</sub> O	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
MgO	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ZnO					
BaO					
TiO <sub>2</sub>	3.77	3.77	3.78	3.77	3.77
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	1.88	1.41	0.94	0.93	0.93
应变点 (C) :	569	572	572	575	576
退火点 (C) :	616	619	620	624	625
软化点 (C) :	861	863	871	881	879
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :	85.6	84.4	82.7	79.9	76.3

[0144]

表 I (续)

实施例=>	51	52	53	54	55
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )	1095	1120	1120	1115	1130
硬度 (MPa)				-4.898	
液相线温度				13266	
富尔彻 A(Fulcher_A)				-187.7	
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0145]

表 I (续)

实施例=>	56	57	58	59	60
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	62.72	58.14	57.59	57.31	57.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.26	15.38	15.23	15.16	15.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.54	7.69	7.62	7.58	7.56
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	12.72	15.86	15.71	15.63	15.61
K <sub>2</sub> O	0.47	0.48	0.48	0.48	0.47
MgO	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ZnO					
BaO					
TiO <sub>2</sub>	3.78	1.93	2.86	3.32	3.54
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.93	0.96	0.96	0.95	0.96
应变点 (C) :	585				
退火点 (C) :	638				
软化点 (C) :	889				
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :	72				

[0146]

表 I (续)

实施例=>	56	57	58	59	60
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )	1140	980	1090	1110	
硬度 (MPa)	-3.265	-3.697	-4.622		
液相线温度	9524	9888	12340.5		
富尔彻 A(Fulcher_A)	27.3	30.5	-134.4		
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0147]

表 I (续)

实施例=>	61	62	63	64	65
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	57.54	56.46	61.48	59.99	58.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.22	14.94	13.88	14.51	15.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.61	7.46	6.45	6.77	6.65
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	15.69	15.39	14.19	13.85	13.57
K <sub>2</sub> O	0.48	0.47	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	1.87	0.00	0.97	1.91
CaO	0.05	0.07	0.03	0.03	0.03
ZnO			0.00	0.00	0.00
BaO					
TiO <sub>2</sub>	3.33	3.27	3.97	3.88	3.80
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>	0.08	0.07			
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.95	0.92	0.31	-0.66	-1.62
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0148]

表 I (续)

实施例=>	61	62	63	64	65
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:		1.5	1.5	1.5	1.5
应力光学系数		33.57	33.43	33.46	
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0149]

表 I (续)

实施例=>	66	67	68	69	70
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	58.86	58.87	60.01	56.36	57.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.18	15.19	14.52	15.51	15.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.65	6.65	6.78	7.71	7.56
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	13.58	13.58	13.84	15.80	15.50
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.48	0.47
MgO	0.96	0.00	0.00	0.39	0.38
CaO	0.03	0.01	0.01	0.06	0.06
ZnO	0.95	1.90	0.97		
BaO					
TiO <sub>2</sub>	3.79	3.80	3.87	3.61	3.54
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>				0.08	0.08
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	-1.60	-1.61	-0.68	0.77	0.75
应变点 (C) :			571	572	576
退火点 (C) :			618	621	623
软化点 (C) :			866	864	876
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :			82.3	82.9	81.1

[0150]

表 I (续)

实施例=>	66	67	68	69	70
密度 (g/cm <sup>3</sup> )			2.433	2.43	2.428
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:	1.5	1.5			
应力光学系数	34.28	34.1			
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )			1130	1130	1120
硬度 (MPa)			-3.015	-3.079	-3.095
液相线温度			8087.3	8366.6	8407.1
富尔彻 A(Fulcher_A)			120.9	95.8	101.8
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0151]

表 I (续)

实施例=>	71	72	73	74	75
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	57.59	57.98	57.19	57.19	57.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.08	14.94	15.22	15.22	15.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.49	7.42	7.56	7.56	7.56
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	15.36	15.21	15.97	14.08	15.50
K <sub>2</sub> O	0.47	0.46	0.00	1.89	0.47
MgO	0.37	0.37	0.38	0.38	0.38
CaO	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06
ZnO					
BaO					
TiO <sub>2</sub>	3.51	3.48	3.54	3.54	3.07
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08
ZrO <sub>2</sub>					0.47
MnO <sub>2</sub>					0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.75	0.73	0.75	0.75	0.75
应变点 (C) :	574	576	570	585	594
退火点 (C) :	623	625	620	634	647
软化点 (C) :	880	879	869	887	905
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :	81.2	81.5	86	82.4	82.9

[0152]

表 I (续)

实施例=>	71	72	73	74	75
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.424	2.43	2.428	2.437	2.442
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )	1120	1120	1110		
硬度 (MPa)	-3.476	-3.27	-3.318		
液相线温度	9332.5	8742.7	8971.7		
富尔彻 A(Fulcher_A)	48.3	78.3	68		
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0153]

表 I (续)

实施例=>	76	77	78	79	80
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	57.19	57.19	56.92	57.19	57.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.22	15.22	15.15	15.22	15.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.56	7.56	7.53	7.56	7.56
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	15.50	15.50	15.43	15.50	15.50
K <sub>2</sub> O	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
MgO	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
CaO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
ZnO					
BaO					
TiO <sub>2</sub>	2.60	3.07	2.59	3.45	2.60
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>	0.08	0.55	1.49	0.08	0.08
ZrO <sub>2</sub>	0.95	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.09	0.95
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
应变点 (C) :	586	593	576	572	
退火点 (C) :	636	643	625	622	
软化点 (C) :	896	893	878	880	
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :	82.8	81.3	82.1	82.8	

[0154]

表 I (续)

实施例=>	76	77	78	79	80
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.441	2.465	2.432	2.436	
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0155]

表 I (续)

实施例=>	81	82	83	84	85
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	63.46	61.47	60.48	63.46	61.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.89	13.39	13.88	11.90	12.89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	13.18	13.68	14.18	12.19	13.18
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	1.98
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO					
TiO <sub>2</sub>	3.97	4.96	4.96	5.95	3.97
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>					
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.29	0.29	0.30	0.29	0.29
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0156]

表 I (续)

实施例=>	81	82	83	84	85
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0157]

表 I (续)

实施例=>	86	87	88	89	90
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	61.48	60.47	60.47	60.49	60.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.89	12.89	12.89	12.89	12.89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	13.18	13.18	13.18	13.18	13.18
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	2.98	1.99	1.00	0.00
CaO	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05
ZnO	1.99	0.00	0.99	1.98	2.97
BaO					
TiO <sub>2</sub>	3.97	3.96	3.97	3.96	3.97
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>					
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0158]

表 I (续)

实施例=>	86	87	88	89	90
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0159]

表 I (续)

实施例=>	91	92	93	94	95
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	59.47	59.48	59.48	59.50	59.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.89	12.89	12.89	12.89	12.89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.44	6.44	6.44	6.45	6.44
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	13.19	13.18	13.19	13.18	13.18
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	3.96	2.98	1.98	0.99	0.00
CaO	0.08	0.06	0.06	0.05	0.05
ZnO	0.00	0.99	1.99	2.97	3.97
BaO					
TiO <sub>2</sub>	3.97	3.97	3.97	3.97	3.97
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>					
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.30	0.29	0.30	0.29	0.29
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0160]

表 I (续)

实施例=>	91	92	93	94	95
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0161]

表 I (续)

实施例=>	96	97	98	99	100
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	58.28	58.28	58.28	58.28	58.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.95	13.95	13.95	13.95	13.95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.47	6.47	6.47	6.47	6.47
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	14.24	14.24	14.24	14.24	14.24
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ZnO	1.00	1.00	0.99	0.99	1.00
BaO					
TiO <sub>2</sub>	4.48	3.99	2.99	4.49	3.99
TeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.50	1.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50	1.00	1.99	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>					
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0162]

表 I (续)

实施例=>	96	97	98	99	100
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0163]

表 I (续)

实施例=>	101	102	103	104	105
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	58.27	57.87	57.73	57.59	56.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.94	15.31	15.27	15.23	15.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.47	7.65	7.64	7.62	7.51
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	14.25	15.78	15.74	15.71	15.48
K <sub>2</sub> O	0.00	0.48	0.48	0.48	0.47
MgO	0.99	0.38	0.38	0.38	0.38
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ZnO	1.00				
BaO					
TiO <sub>2</sub>	2.99	2.40	2.63	2.86	4.23
TeO <sub>2</sub>	2.00				
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00				
SnO <sub>2</sub>		0.08	0.08	0.08	0.07
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-					
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.31	0.95	0.95	0.96	0.93
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0164]

表 I (续)

实施例=>	101	102	103	104	105
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0165]

表 I (续)

实施例=>	106	107	108	109	110
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	56.53	56.00	61.17	61.15	60.98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.95	14.81	13.55	13.17	12.56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.47	7.41	6.29	6.11	5.83
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	15.41	15.27	14.04	13.93	13.90
K <sub>2</sub> O	0.47	0.46	0.10	0.24	0.45
MgO	0.37	0.37	0.00	0.00	0.00
CaO	0.05	0.05	0.30	0.70	1.34
ZnO			0.00	0.00	0.00
BaO			0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	4.67	5.56	4.36	4.24	4.04
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.07			
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-			0.19	0.45	0.90
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.93	0.92	0.59	1.00	1.79
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0166]

表 I (续)

实施例=>	106	107	108	109	110
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0167]

表 I (续)

实施例=>	111	112	113	114	115
氧化物[摩尔%]					
SiO <sub>2</sub>	58.89	58.92	58.94	58.89	58.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.44	14.05	13.68	14.44	14.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.52	6.35	6.18	6.53	6.34
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Li <sub>2</sub> O					
Na <sub>2</sub> O	13.51	13.41	13.33	13.51	13.41
K <sub>2</sub> O	0.09	0.23	0.36	0.09	0.22
MgO	1.86	1.81	1.77	0.00	0.00
CaO	0.28	0.68	1.06	0.29	0.68
ZnO	0.00	0.00	0.00	1.86	1.82
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	4.20	4.08	3.97	4.20	4.08
TeO <sub>2</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
SnO <sub>2</sub>					
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
F-	0.19	0.45	0.71	0.19	0.46
CeO <sub>2</sub>					
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	-0.84	-0.41	0.01	-0.84	-0.43
应变点 (C) :					
退火点 (C) :					
软化点 (C) :					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :					

[0168]

表 I (续)

实施例=>	111	112	113	114	115
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					
泊松比					
剪切模量 (Mpsi) :					
杨氏模量 (Mpsi) :					
折射率:					
应力光学系数					
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )					
硬度 (MPa)					
液相线温度					
富尔彻 A(Fulcher_A)					
富尔彻 B(Fulcher_B)					
富尔彻 T0(Fulcher_T0)					

[0169]

表 I (续)	
实施例=>	116
氧化物[摩尔%]	
SiO <sub>2</sub>	58.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.18
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Li <sub>2</sub> O	
Na <sub>2</sub> O	13.33
K <sub>2</sub> O	0.35
MgO	0.00
CaO	1.05
ZnO	1.76
BaO	0.00
TiO <sub>2</sub>	3.97
TeO <sub>2</sub>	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
SnO <sub>2</sub>	
ZrO <sub>2</sub>	
MnO <sub>2</sub>	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
F-	0.72
CeO <sub>2</sub>	
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.00
应变点 (C) :	
退火点 (C) :	
软化点 (C) :	
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C) :	

[0170]

表 I (续)	
实施例=>	116
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	
泊松比	
剪切模量 (Mpsi) :	
杨氏模量 (Mpsi) :	
折射率:	
应力光学系数	
断裂韧度 (MPa/m <sup>1/2</sup> )	
硬度 (MPa)	
液相线温度	
富尔彻 A(Fulcher_A)	
富尔彻 B(Fulcher_B)	
富尔彻 T0(Fulcher_T0)	

[0171] 实施例A:如上文所述,对实施例3、4、5和44的前体玻璃的每个饼状物进行热处理,以形成玻璃-陶瓷。然后玻璃-陶瓷分别在包含KN0<sub>3</sub>的浴中进行离子交换,温度约为410℃,持续时间直至DOL约为50um。在表II中分别提供这些玻璃-陶瓷的CS和DOL测量,根据本文其他方面所述的方法。对于由实施例3-5的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷,采用玻璃前体的SOC和RI来确定玻璃-陶瓷的CS和DOL。对于由实施例44的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷,以1550nm波长进行测试,SOC和RI分别假定为31.8和1.5。

[0172] 表II:实施例3、4、5和44的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷的CS和DOL数据

表 II

实施例=>	基于实施 例 3 的玻 璃-陶瓷	基于实施 例 4 的玻 璃-陶瓷	基于实施 例 5 的玻 璃-陶瓷	基于实施 例 44 的 玻璃-陶 瓷
CS (MPa)	1092.0	1093.1	1097.1	702
DOL (um)	29.1	23.6	24.8	35
IX 时间 (小时)	2	2	2	1
CS (MPa)	1084.3	1080.0	1084.6	701
DOL (um)	42.2	33.1	39.8	37
IX 时间 (小时)	4	4	4	2
CS (MPa)		1050.2	1052.3	700
DOL (um)		47.5	57	42
IX 时间 (小时)	8	8	8	4

[0173] [0174] 如表II所示,由实施例44的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷在一半的时间内实现了与基于实施例3、4和5的玻璃-陶瓷几乎相同的DOL。

[0175] 实施例B:在接近软化点对由实施例3-5的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷进行约20小时的热处理。对得到的玻璃-陶瓷进行XRD分析,如图2所示是显示了结果的XRD图案。XRD图案表明,由实施例3-5的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷具有金红石的主晶相。图3-5分别显示由实施例3、4和5的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷的SEM显微图。玻璃-陶瓷暴露于0.5%的HF蚀刻剂30秒,之后以25kx的放大倍数和60度倾斜拍摄SEM和SEM显微图进行评估。在图3-5中,可以看出表明了金红石晶相的“针状”结构。钛中富集了针状结构。

[0176] 由实施例44的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷在750℃热处理2小时,然后在875℃热处理4小时。温度以约为5℃/分钟的速率从750℃增加到875℃。对得到的玻璃-陶瓷进行XRD分析;图6显示结果的XRD图案。XRD图案表明,由实施例44的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷具有锐钛矿的主晶相。如图7所示是由实施例44的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷的SEM显微图。玻璃-陶瓷暴露于0.5%的HF蚀刻剂30秒,之后以25kx的放大倍数和60度倾斜拍摄SEM和SEM显微图进行评估。在图6中,可以看出表明了锐钛矿晶相的针状亮结构。钛中富集了针状亮结构。

[0177] 实施例C:由实施例63-68的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷在825℃热处理2小时,然后在1000℃热处理4小时。温度以约为5℃/分钟的速率从825℃增加到1000℃。对得到的玻璃-陶瓷进行XRD分析;图8显示结果的XRD图案。XRD图案表明,由实施例63的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷具有锐钛矿的主晶相,以及由实施例64-68的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷具有金红石的主晶相。

[0178] 图9显示由实施例63的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷制品的透射光谱,在750℃热处理2小时然后在875℃热处理4小时之后的厚度为1.0mm。图9还显示由实施例65-68的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷制品的透射光谱,在850℃热处理2小时然后在925℃热处理4小时之后的厚度为1.0mm。

[0179] 图10显示由实施例94的前体玻璃形成的玻璃-陶瓷制品的透射光谱,厚度分别为0.8mm。以如下方式对具有根据实施例94的组成的玻璃制品进行热处理,来分别获得玻璃-陶瓷制品:1)在750℃热处理2小时,然后在900℃热处理4小时;2)在800℃热处理2小时,然后在875℃热处理4小时;3)在800℃热处理2小时,然后在900℃热处理4小时;以及4)在800℃热处理2小时,然后在925℃热处理4小时。

[0180] 图11显示基于表1所示的实施例,显示了液相线温度和液相线粘度与 $TiO_2$ 含量的关系图。采用梯度舟法来测量液相线温度。将碎玻璃装载到铂舟中,保持24小时。然后用光学显微镜检测玻璃,观察到晶体的最高温度鉴定为液相线。通过旋转圆柱体法来测量粘度与温度的关系。将该数据用于计算液相线温度下的粘度(液相线粘度)。如图11所示,大致随着 $TiO_2$ 含量的增加,液相线粘度下降;以及大致随着 $TiO_2$ 含量的增加,液相线温度增加。

[0181] 图12显示基于表1所示的实施例,CIELAB色坐标中的变量与组成关系( $R_2O-Al_2O_3$ )的关系图。该图显示,当 $R_2O-Al_2O_3=0.8$ 时,L\*具有最大值97。当( $R_2O-Al_2O_3$ )的值增加,b\*开始增加。对于0.8mm厚的样品,所有样品的不透明度为98-99%。

[0182] 可以通过玻璃-陶瓷的扫描电子显微镜图像,来评估根据一个或多个实施方式的玻璃-陶瓷中的晶体的晶粒尺寸。例如,如图3-5所示,一些金红石晶体显示出小于或等于1μm、小于或等于400nm或者小于或等于200nm的长度。同样如图3-5所示,一些金红石晶体显示出小于或等于约50nm的宽度。

[0183] 实施例D:对根据表I所示的实施例的玻璃-陶瓷制品的颜色进行分析。颜色测量存在于CIELAB色空间坐标中,如表III所示,采用光源D65的分光光度计,通过镜面反射测量来确定。

[0184] 表III:热处理条件和SCI颜色测量

[0185]

表 III

实施例=>	1	2	3	4	5
热处理 1 (Tn) (C)	700	700			
热处理 2 (Tc) (C)	850	850			
颜色 L*	92.1	84.01			
颜色 a*	-0.11	0.07			
颜色 b*	3.31	8.29			
热处理 1 (Tn) (C)	700	700			
热处理 2 (Tc) (C)	875	875			
颜色 L*	93.87	83.35			
颜色 a*	-0.45	-0.09			
颜色 b*	1.46	0.68			

[0186]

表 III (续)

实施例=>	6	7	8	9	10
热处理 1 (Tn) (C)		700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)		750	825	750	750
颜色 L*		94.28	92.62	91.4	92.34
颜色 a*		-0.43	-0.03	-0.48	-0.19
颜色 b*		6.42	2.49	9.72	10.52
热处理 1 (Tn) (C)		700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)		800	800	800	800
颜色 L*		89.68	88.28	90.69	88.71
颜色 a*		-1.6	0.73	-0.68	-0.06
颜色 b*		15.81	6.1	13.46	11.49
热处理 1 (Tn) (C)		700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)		825	850	850	850
颜色 L*		90.82	94.12	82.91	93.74
颜色 a*		0.02	-0.24	1.26	-0.1
颜色 b*		13.41	2.68	12.03	2.36

[0187]

表 III (续)

实施例=>	11	12	13	14	15
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	750	750	750	750	800
颜色 L*	93.53	87.1	92.44	90.84	93.82
颜色 a*	-0.27	0.11	-0.16	-0.07	-0.22
颜色 b*	7.99	11.07	11.29	12.72	7.38
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	800	800	800	800	850
颜色 L*	90.37	91.51	88.87	88.12	93.12
颜色 a*	0.82	-0.05	0.05	0.82	-0.94
颜色 b*	8.97	1.39	11.62	10.65	2.08
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	850	850	
颜色 L*	92.3	94.96	93.69	91.75	
颜色 a*	0.97	-0.34	-0.25	1.22	
颜色 b*	7.23	1.46	2.41	5.48	

[0188]

表 III (续)

实施例=>	16	17	18	19	20
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	800	800	800	800	800
颜色 L*	92.46	95.14	89.68	87.3	90.93
颜色 a*	0.48	-0.59	0.12	0.58	0.23
颜色 b*	3.49	3.12	1.37	16.07	0.76
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	850	850	850
颜色 L*	92.35	94.97	94.12	79.89	93.37
颜色 a*	-0.71	-0.58	0.39	0.44	0.02
颜色 b*	2.08	3.7	1.93	-3.84	2.27

[0189]

表 III (续)

实施例=>	21	22	23	24	25
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	825	825	825	825	825
颜色 L*	89.89	92.83	88.18	93.01	87.94
颜色 a*	-0.42	0.37	0.71	0.3	0.32
颜色 b*	7.63	1.72	16.67	1.66	13.15
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	800	800	800	800	800
颜色 L*	88.54	89.08	92.22	88.55	88.16
颜色 a*	0.13	0.21	-0.19	-0.04	0.8
颜色 b*	8.57	1.57	12.27	0.74	14.34
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	850	850	850
颜色 L*	93	93.72	84.68	93.54	85.57
颜色 a*	-0.74	0.51	1.41	0.37	0.52
颜色 b*	9.93	1.82	8.14	1.68	11.41
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*	91.98	93.98	87.26	95.1	87.7

[0190]

表 III (续)

实施例=>	21	22	23	24	25
颜色 a*	-0.48	0.5	-0.36	0.14	0.78
颜色 b*	11.01	2.61	-2.91	1.54	2.98

[0191]

表 III (续)

实施例=>	26	27	28	29	30
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	825	825	825	825	825
颜色 L*	89.65	93.99	93.57	91.38	92.18
颜色 a*	1.03	-0.39	-0.14	0.77	-0.44
颜色 b*	4.35	0.61	0.93	3.07	0.68
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	800	850	850	850	850
颜色 L*	89.23	95.01	94.42	91.86	94.96
颜色 a*	0.97	-0.38	-0.15	0.75	-0.55
颜色 b*	4.13	1.26	1.43	3.65	0.88
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	850	875	875	875	875
颜色 L*	88.9	95.45	94.66	91.61	96.6
颜色 a*	1.01	-0.39	-0.17	0.56	-0.16
颜色 b*	3.94	1.33	1.39	2.42	1.44
热处理 1 (Tn) (C)	700				
热处理 2 (Tc) (C)	875				
颜色 L*	90.08				

[0192]

表 III (续)

实施例=>	26	27	28	29	30
颜色 a*	0.3				
颜色 b*	1.6				

[0193]

表 III (续)

实施例→	31	32	33	34	35
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	825	825	850	850	850
颜色 L*	91.92	91.71	96.11	95.83	95.52
颜色 a*	-0.02	0.46	-0.39	-0.42	-0.3
颜色 b*	0.47	1.44	1.2	1.02	0.74
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	875	875	875
颜色 L*	94.72	93.96	96.86	96.64	96.33
颜色 a*	0.2	0.66	-0.1	-0.1	-0.05
颜色 b*	0.82	1.84	1.8	1.83	1.38
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*	95.51	94.19	96.95	96.86	96.92
颜色 a*	0.17	0.69	-0.17	-0.17	-0.18
颜色 b*	1.11	1.82	2.03	1.92	1.85
热处理 1 (Tn) (C)			-	-	-
热处理 2 (Tc) (C)			875	875	875
颜色 L*			96.7		96.93

[0194]

表 III (续)

实施例=>	31	32	33	34	35
颜色 a*			-0.23		-0.14
颜色 b*			2.19		1.97
热处理 1 (Tn) (C)			700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)			850	850	850
颜色 L*			94.07	94.04	93.72
颜色 a*			-0.98	-0.9	-0.99
颜色 b*			0.5	0.02	-0.12
热处理 1 (Tn) (C)			-	-	-
热处理 2 (Tc) (C)			875	875	875
颜色 L*			96.92	96.87	96.91
颜色 a*			-0.17	-0.2	-0.21
颜色 b*			2.05	1.9	1.87
热处理 1 (Tn) (C)			700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)			850	850	850
颜色 L*			95.97	95.86	95.46
颜色 a*			-0.44	-0.42	-0.37
颜色 b*			1.23	1.01	0.73
热处理 1 (Tn) (C)				700	700
热处理 2 (Tc) (C)				875	875

[0195]

表 III (续)

实施例=>	31	32	33	34	35
颜色 L*				96.65	96.34
颜色 a*				-0.14	-0.09
颜色 b*				1.85	1.39

[0196]

表 III (续)

实施例→	36	37	38	39	40
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700		
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	850		
颜色 L*	87.9	94.35	92.12		
颜色 a*	0.97	0.24	0.15		
颜色 b*	13.66	0.79	9.98		
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700		
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875		
颜色 L*	86.85	95.21	91.95		
颜色 a*	0.51	0.35	0.24		
颜色 b*	10.17	1.47	11.26		
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700		
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875		
颜色 L*	85.95	96.44	92.94		
颜色 a*	0.82	-0.13	0.09		
颜色 b*	10.09	1.42	9.81		
热处理 1 (Tn) (C)	-	-	-		
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875		
颜色 L*	73.79	96.67	93.1		
颜色 a*	1.06	-0.04	-0.22		
颜色 b*	-2.68	1.77	8.6		
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700		
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	850		
颜色 L*	74.01	93.9			
颜色 a*	8	-0.59			
颜色 b*	18.03	0			

[0197]

表 III (续)

实施例=>	41	42	43	44	45
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	750	
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	850	875	
颜色 L*	87.9	94.35	92.12	93.76	
颜色 a*	0.97	0.24	0.15	0.23	
颜色 b*	13.66	0.79	9.98	1.36	
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	750	
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	865	
颜色 L*	86.85	95.21	91.95	94.84	
颜色 a*	0.51	0.35	0.24	0.29	
颜色 b*	10.17	1.47	11.26	1.02	
热处理步骤 1	700	700	700	800/30m	
热处理步骤 2	875	875	875	925/2h	
颜色 L*	85.95	96.44	92.94	94.37	
颜色 a*	0.82	-0.13	0.09	-0.02	
颜色 b*	10.09	1.42	9.81	1.26	

[0198]

表 III (续)

实施例→	51	52	53	54	55
热处理 1 (Tn) (C)	0	0	0	0	0
热处理 2 (Tc) (C)	900	900	900	900	900
颜色 L*	95.81	96.05	96.03	94.38	
颜色 a*	-0.49	-0.48	-0.44	-0.63	
颜色 b*	5.56	4.41	3.61	3.99	
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	900	900	900	900	900
颜色 L*	95.15	96.55	96.81	94.92	
颜色 a*	-0.76	-0.32	-0.22	-0.59	
颜色 b*	6.71	3.98	3.25	4.46	
热处理 1 (Tn) (C)	0	0	0	0	0
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*	95.01	94.42	95.45	93.65	93.88
颜色 a*	-0.83	-0.6	-0.53	-0.65	-0.05
颜色 b*	5.75	3.26	2.52	2.53	6.7
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*	94.96	94.85	96.06	94.4	94.34

[0199]

表 III (续)

实施例=>	51	52	53	54	55
颜色 a*	-0.83	-0.62	-0.44	-0.59	-0.36
颜色 b*	6.03	3.26	2.28	2.66	6.71
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	850	850	850
颜色 L*	94.74	94.18	95.43	94.07	93.53
颜色 a*	-0.83	-0.65	-0.52	-0.7	0.09
颜色 b*	5.84	2.9	2.17	2.21	7.66
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	825	825	825	825	825
颜色 L*	94.17	93.15	92.78	91.01	91.34
颜色 a*	-0.49	-0.84	-0.86	-0.95	0.91
颜色 b*	6.01	3.26	1.23	2.49	8.43

[0200]

表 III (续)

实施例→	56	57	58	59	60
热处理 1 (Tn) (C)	0	0	0	0	0
热处理 2 (Tc) (C)	900	900	900	900	900
颜色 L*	94.8	94.12	94.72	95.27	95.14
颜色 a*	-0.69	-1.34	-0.63	-0.73	-0.49
颜色 b*	6.29	10.5	8.01	7.27	4.54
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	900	900	900	900	900
颜色 L*	92.91	94.4	94.31	95.41	95.73
颜色 a*	-0.05	-1.24	-0.75	-0.61	-0.42
颜色 b*	9.24	9.93	9.76	6.56	4.75
热处理 1 (Tn) (C)	0	0	0	0	0
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*	90.35	93.53	93.72	94.83	94.45
颜色 a*	1.37	-1.22	-0.32	-0.53	-0.49
颜色 b*	9.69	8.5	9.87	7.7	3.99
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*	90.92	94.55	95.29	95.21	94.43

[0201]

表 III (续)

实施例=>	56	57	58	59	60
颜色 a*	0.93	-0.36	-0.38	-0.31	-0.52
颜色 b*	8.98	8.48	6.77	6.62	3.89
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2(Tc)(C)	850	850	850	850	850
颜色 L*	89.9	93.1	94.21	94.4	93.57
颜色 a*	1.44	-1.27	-0.66	-0.22	-0.69
颜色 b*	10.89	7.01	9.07	8.26	3.93
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	825	825	825	825	825
颜色 L*	87.39	91.2	92.98	93.45	91.71
颜色 a*	1.3	-1.7	-0.36	-0.04	-0.63
颜色 b*	12.88	5.03	8.47	7.29	3.77

[0202]

表 III (续)

实施例→	61	62	63	64	65
热处理 1 (Tn) (C)	0	0	750		850
热处理 2 (Tc) (C)	900	900	875		925
颜色 L*	95.36	92.95	94.83		91.79
颜色 a*	-0.49	-0.15	0.09		-1.02
颜色 b*	6.63	1.93	0.91		-1.88
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	775		
热处理 2 (Tc) (C)	900	900	875		
颜色 L*	95.5	93.58	95.18		
颜色 a*	-0.59	-0.03	0.13		
颜色 b*	5.95	2.43	0.86		
热处理 1 (Tn) (C)	0	0	800		
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	900		
颜色 L*	94.82	92.85	95.32		
颜色 a*	-0.33	0.33	0.11		
颜色 b*	7.4	2.46	1.2		
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	825		
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	900		
颜色 L*	94.68	90.99	95.25		

[0203]

表 III (续)

实施例=>	61	62	63	64	65
颜色 a*	-0.13	1.03	0.14		
颜色 b*	7.75	3.29	1.2		
热处理 1 (Tn) (C)	700	700			
热处理 2 (Tc) (C)	850	850			
颜色 L*	94.54	90.35			
颜色 a*	-0.49	1.12			
颜色 b*	7.71	6.53			
热处理 1 (Tn) (C)	700	700			
热处理 2 (Tc) (C)	825	825			
颜色 L*	93.08	89.85			
颜色 a*	0.08	0.04			
颜色 b*	7.6	9			

[0204]

表 III (续)

实施例→	66	67	68	69	70
热处理 1 (Tn) (C)	850	850	850	750	750
热处理 2 (Tc) (C)	925	925	925	875	875
颜色 L*	91.49	90.44	92.24	95.53	95.27
颜色 a*	-1	-1.49	-1	-0.42	-0.46
颜色 b*	-1.48	-2.97	-1.16	3.87	4.66
热处理 1 (Tn) (C)				700	700
热处理 2 (Tc) (C)				875	875
颜色 L*				94.72	95.14
颜色 a*				-0.53	-0.48
颜色 b*				3.35	4.07
热处理 1 (Tn) (C)				700	700
热处理 2 (Tc) (C)				850	850
颜色 L*				94.4	94.63
颜色 a*				-0.54	-0.41
颜色 b*				3.57	5.02
热处理 1 (Tn) (C)				0	0
热处理 2 (Tc) (C)				875	875
颜色 L*				95	94.71

[0205]

表 III (续)

实施例=>	66	67	68	69	70
颜色 a*				-0.45	-0.47
颜色 b*				3.31	4.06

[0206]

表 III (续)

实施例→	71	72	73	74	75
热处理 1 (Tn) (C)	750	750	750	750	750
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*	94.42	95.22	95	95.18	94.01
颜色 a*	-0.44	-0.25	-0.22	-0.26	-0.35
颜色 b*	5.68	5.31	4.96	4.43	7.47
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	750
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	850
颜色 L*	94.93	95.42	94.14	94.74	92.19
颜色 a*	-0.52	-0.3	-0.35	-0.22	-0.5
颜色 b*	4.99	5.04	4.4	4.71	8.17
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	850	850	875
颜色 L*	94.6	94.47	93.89	93.91	94.98
颜色 a*	-0.28	-0.23	-0.46	-0.24	-0.11
颜色 b*	5.52	6.22	5.53	5.93	5.09
热处理 1 (Tn) (C)	0	0	0	0	0
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*	95.21	95.22	94.02	94.87	95.38

[0207]

表 III (续)

实施例=>	71	72	73	74	75
颜色 a*	-0.54	-0.29	-0.37	-0.32	-0.39
颜色 b*	5.21	5.14	3.84	4.36	4.38

[0208]

表 III (续)

实施例→	76	77	78	79	80
热处理 1 (Tn) (C)	750	750	750	750	750
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*		94.31		93.69	95.27
颜色 a*		-0.13		-0.3	-0.46
颜色 b*		6.39		4.61	4.66
热处理 1 (Tn) (C)	750	750	750	750	700
热处理 2 (Tc) (C)	850	850	850	850	875
颜色 L*		94.14		93.11	95.14
颜色 a*		-0.29		-0.36	-0.48
颜色 b*		6.36		5.61	4.07
热处理 1 (Tn) (C)	700	700	700	700	700
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	850
颜色 L*		93.61		93.45	94.63
颜色 a*		-0.02		-0.29	-0.41
颜色 b*		7.57		4.41	5.02
热处理 1 (Tn) (C)	0	0	0	0	0
热处理 2 (Tc) (C)	875	875	875	875	875
颜色 L*		94.25		93.73	94.71

[0209]

表 III (续)

实施例=>	76	77	78	79	80
颜色 a*		0.05		-0.35	-0.47
颜色 b*		5.89		4.35	4.06

[0210]

表 III (续)

实施例→	86	87	88	89	90
热处理 1 (Tn) (C)		750	750	750	750
热处理 2 (Tc) (C)		900	900	900	900
颜色 L*		94.85	94.48	92.17	92.19
颜色 a*		-0.49	-0.65	-1.01	-1.14
颜色 b*		0.99	0.46	-1.45	-1.43
热处理 1 (Tn) (C)		750	800	750	800
热处理 2 (Tc) (C)		900	900	900	875
颜色 L*		94.87	94.29	92.19	89.72
颜色 a*		-0.48	-0.6	-1.08	-1.57
颜色 b*		1.08	0.58	-1.42	-3.06
热处理 1 (Tn) (C)		800		800	800
热处理 2 (Tc) (C)		900		875	900
颜色 L*		94.33		90.62	92.85
颜色 a*		-0.55		-1.26	-1.09
颜色 b*		0.28		-2.51	-0.89
热处理 1 (Tn) (C)		800		800	825
热处理 2 (Tc) (C)		900		875	900
颜色 L*		94.34		90.58	93.14

[0211]

表 III (续)

实施例=>	86	87	88	89	90
颜色 a*		-0.55		-1.27	-1
颜色 b*		0.33		-2.52	-0.56
热处理 1 (Tn) (C)		825		800	
热处理 2 (Tc) (C)		900		900	
颜色 L*		94.12		92.77	
颜色 a*		-0.6		-0.96	
颜色 b*		-0.02		-0.92	
热处理 1 (Tn) (C)		825		800	
热处理 2 (Tc) (C)		900		900	
颜色 L*		94.12		92.7	
颜色 a*		-0.58		-0.97	
颜色 b*		-0.03		-1.02	

[0212]

表 III (续)

实施例=>	91	92	93	94	95
热处理 1 (Tn) (C)	750		800	750	825
热处理 2 (Tc) (C)	900		875	900	900
颜色 L*	94.46		93.48	94.1	93.41
颜色 a*	-0.52		-0.83	-0.63	-0.75
颜色 b*	1.23		-0.03	0.68	-0.49
热处理 1 (Tn) (C)	800		800	825	
热处理 2 (Tc) (C)	900		900	900	
颜色 L*	94.46		94.76	94.13	
颜色 a*	-0.51		-0.59	-0.69	
颜色 b*	1.26		0.91	1.99	

表 III (续)

实施例=>	108	109	110	111	112
热处理 1 (Tn) (C)	800	800	800	800	800
热处理 2 (Tc) (C)	950	950	950	950	950
颜色 L*	93.49	92.33	94.35	94.22	94.85
颜色 a*	-0.62	-0.7	-0.25	-0.79	-0.58
颜色 b*	0.36	0.41	4.88	-0.07	0.7

[0213]

表 III (续)

[0214]

实施例=>	113	114	115	116	
热处理 1 (T <sub>n</sub> ) (C)	800	800	800	800	
热处理 2 (T <sub>c</sub> ) (C)	950	950	950	950	
颜色 L*	94.88	93.82	93.55	95.45	
颜色 a*	-0.54	-0.9	-0.57	-0.66	
颜色 b*	1.5	-0.67	-0.38	1.94	

[0215] 实施例E:采用维氏压痕计来测量实施例44的前体玻璃组合物形成的玻璃-陶瓷的压痕裂纹开裂负荷。根据本文所述的方法形成玻璃-陶瓷,IX以及压痕阈值结果如下表IV所示。

[0216] 表IV:包含实施例44的玻璃的玻璃-陶瓷的维氏压痕裂纹开裂负荷

表 IV			
实施例=>	44		
离子交换条件	410°C 下 1 小时	410°C 下 2 小时	410°C 下 4 小时
压痕阈值 (kgf)	10	15	25

[0217] [0218] 实施例F:测量实施例63和65-68的各种光学性质,包括总透射、不透明度、透射颜色、反射颜色和折射率。由实施例63和65-68的每种前体玻璃分别形成一个玻璃-陶瓷样品。样品的长度和宽度尺度为1英寸(即,每个样品为1平方英寸)。每个样品的厚度如下表V所示。样品分别进行抛光,具有平坦表面并展现出白色颜色。

[0219] 表V:用于光学测量的实施例63、65-68的厚度

[0220]

实施例=>	63	65	66	67	68
-------	----	----	----	----	----

[0221]

实施例=>	63	65	66	67	68
厚度 (mm)	0.73	0.73	0.99	1.03	1.03

[0222] 在测试之前,每个样品的表面采用用HPLC等级反应物醇湿润化的Texwipe TX-609

擦拭器进行拖曳擦拭清洁。然后用具有150mm直径球形检测器的Perkin-Elmer 950#2分光光度计来测量样品的2500nm-250nm总透射率和总反射率。使用以下参数：

- [0223] 光谱带宽-PMT-3.0nm
- [0224] PbS-伺服,增益(Servo,Gain)-18
- [0225] 扫描速度-420nm/分钟
- [0226] 扫描步阶尺寸-2nm
- [0227] 平均信号时间-0.2秒
- [0228] 孔隙-无
- [0229] 将每个样品固定在球形入口端,收集被样品传输的离轴散射光(如果存在的話),从而获得总透射率测量。用白色背衬和黑色背衬这两者确定不透明度,来测量总反射率。使用下式计算%不透明度:
- [0230] %不透明度=%R黑色背衬/%R白色背衬 $\times 100$ 。
- [0231] 实施例63和65-68的总透射率如图13所示。实施例63和65-68的不透明度如图14所示。实施例63和65-68的平均不透明度如下表VI所示。
- [0232] 表VI:实施例63和65-68的平均%不透明度。
- [0233]

实施例=>	63	65	66	67	68
在可见光谱 (380-780 nm)上 的平均%不透明 度	82.42	93.32	94.34	97.91	96.78

[0234] 在梅特里肯型号2010棱镜连接器(Metricon Model 2010Prism Coupler)上,以633nm进行折射率测量。梅特里肯2010棱镜连接器以全自动折射计运行,其中,可以测量块体材料和/或膜的折射率。通过梅特里肯2010棱镜连接器,以如下原理测量块体材料(例如,实施例63和65-68)的折射率。如果折射率n的材料与折射率为n<sub>p</sub>的棱镜连接,导向到棱镜基底上的激光会被完全反射,直到入射角θ变得小于临界角θ<sub>c</sub>,其中:

- [0235]  $\theta_c = \arcsin(n/n_p)$
- [0236] 采用光探测器测量θ<sub>c</sub>(参见图1),因为探测器上的强度随着θ下降到低于临界角而急剧下降。由于n<sub>p</sub>是已知的,所以可以通过上式确定n。
- [0237] 用于折射率测量的仪器参数如下:
- [0238] 基材模式
- [0239] 半步台阶间隔
- [0240] 棱镜:200-P-1,编号1073.6
- [0241] 连接负荷:约3.5磅
- [0242] 3次重复扫描
- [0243] 源:1550nm激光

[0244] 所使用的仪器根据ASTM推荐的方案采用绝对物理标准或者国家标准技术研究所(NIST)可追溯的标准进行定期校准。

[0245] 透射颜色结果、反射颜色结果(黑色背衬)和折射率结果见表VIIA、VIIB和VIIC。

[0246] 表VIIA:实施例64和65-58的透射颜色结果。

表 VIIA						
实施例=►	63					
光源 CIE A						
三色	X=	22.06	Y=	17.08	Z=	1.65
色度	x=	0.5409	y=	0.4187	z=	0.0404
CIE L* a* b*:	L*=	48.36	a*=	14.26	b*=	38.86
光源 CIE F02						
三色	X=	17.83	Y=	16.18	Z=	2.62
色度	x=	0.4868	y=	0.4418	z=	0.0714
a*CIE L* a* b*:	L*=	47.21	a*=	5.99	b*=	41.64
光源 CIE D65						
三色	X=	15.69	Y=	14.92	Z=	4.46
色度	x=	0.4474	y=	0.4254	z=	0.1272
CIE L* a* b*:	L*=	45.53	a*=	9.34	b*=	36.81

实施例=>	65					
光源 CIE A						
三色	X=	9.57	Y=	6.97	Z=	0.38
色度	x=	0.5656	y=	0.4122	z=	0.0222
CIE L* a* b*:	L*=	31.75	a*=	14.98	b*=	38.28
光源 CIE F02						
三色	X=	7.35	Y=	6.41	Z=	0.52
色度	x=	0.5151	y=	0.4489	z=	0.0361
CIE L* a* b*:	L*=	30.42	a*=	7.18	b*=	40.75
光源 CIE D65						
三色	X=	6.53	Y=	5.82	Z=	0.94
色度	x=	0.4917	y=	0.4378	z=	0.0706
CIE L* a* b*:	L*=	28.94	a*=	11.25	b*=	36.30

[0248]

表 VIIA (续)

实施例=>	66					
光源 CIE A						
三色	X=	8.20	Y=	5.93	Z=	0.27
色度	x=	0.5693	y=	0.4117	z=	0.0189
CIE L* a* b*:	L*=	29.24	a*=	14.73	b*=	38.36
[0249] 光源 CIE F02						
三色	X=	6.28	Y=	5.44	Z=	0.36
色度	x=	0.5198	y=	0.4503	z=	0.0299
CIE L* a* b*:	L*=	27.96	a*=	7.20	b*=	39.99
光源 CIE D65						
三色	X=	5.57	Y=	4.91	Z=	0.66
色度	x=	0.4999	y=	0.4405	z=	0.0596
CIE L* a* b*:	L*=	26.48	a*=	11.31	b*=	36.01

表 VIIA (续)

实施例=>	67						
光源 CIE A							
三色	X=	3.06	Y=	2.05	Z=	0.05	
色度	x=	0.5935	y=	0.3975	z=	0.0089	
CIE L* a* b*:	L*=	15.75	a*=	14.15	b*=	25.12	
[0250]	光源 CIE F02						
三色	X=	2.20	Y=	1.80	Z=	0.05	
色度	x=	0.5435	y=	0.4433	z=	0.0131	
CIE L* a* b*:	L*=	14.37	a*=	7.73	b*=	23.58	
光源 CIE D65							
三色	X=	2.00	Y=	1.60	Z=	0.10	
色度	x=	0.5401	y=	0.4324	z=	0.0275	
CIE L* a* b*:	L*=	13.25	a*=	12.14	b*=	21.36	
实施例=>	68						
光源 CIE A							
三色	X=	5.24	Y=	3.65	Z=	0.11	
色度	x=	0.5819	y=	0.4054	z=	0.0127	
CIE L* a* b*:	L*=	22.48	a*=	14.76	b*=	33.71	
[0251]	光源 CIE F02						
三色	X=	3.91	Y=	3.28	Z=	0.14	
色度	x=	0.5329	y=	0.4480	z=	0.0191	
CIE L* a* b*:	L*=	21.15	a*=	7.75	b*=	33.28	
光源 CIE D65							
三色	X=	3.49	Y=	2.94	Z=	0.26	
色度	x=	0.5220	y=	0.4385	z=	0.0395	
CIE L* a* b*:	L*=	19.78	a*=	12.15	b*=	30.28	

[0252] 对于透射颜色,波长范围为380-780nm,光谱间隔为2nm。采用A光源CIE、F02光源CIE、D65光源和10度标准观察角来获得三色、色度和CIE L\*a\*b\*测量。

[0253] 表VII B:实施例63和65-58的反射颜色结果。

表 VII B						
实施例=>	63					
光源 CIE A						
三色	X=	86.60	Y=	80.34	Z=	30.84
色度	x=	0.4379	y=	0.4062	z=	0.1559
CIE L* a* b*:	L*=	91.84	a*=	-4.72	b*=	-5.43
光源 CIE F02						
三色	X=	82.51	Y=	81.14	Z=	60.17
色度	x=	0.3687	y=	0.3625	z=	0.2688
CIE L* a* b*:	L*=	92.19	a*=	-2.32	b*=	-4.98
光源 CIE D65						
三色	X=	76.01	Y=	81.95	Z=	94.17
色度	x=	0.3015	y=	0.3250	z=	0.3735
CIE L* a* b*:	L*=	92.55	a*=	-3.40	b*=	-4.29

[0254]

实施例=>	65					
光源 CIE A						
三色	X=	87.74	Y=	80.67	Z=	30.23
色度	x=	0.4417	y=	0.4061	z=	0.1522
CIE L* a* b*:	L*=	91.98	a*=	-3.35	b*=	-3.91
光源 CIE F02						
三色	X=	82.85	Y=	81.18	Z=	58.82
色度	x=	0.3718	y=	0.3643	z=	0.2640
CIE L* a* b*:	L*=	92.21	a*=	-1.77	b*=	-3.51
光源 CIE D65						
三色	X=	76.27	Y=	81.84	Z=	92.03
色度	x=	0.3049	y=	0.3272	z=	0.3679
CIE L* a* b*:	L*=	92.50	a*=	-2.67	b*=	-2.91

[0255]

表 VII B (续)

实施例=>	66					
光源 CIE A						
三色	X=	87.10	Y=	79.92	Z=	29.69
色度	x=	0.4428	y=	0.4063	z=	0.1509
CIE L* a* b*:	L*=	91.65	a*=	-3.03	b*=	-3.35
光源 CIE F02						
三色	X=	82.10	Y=	80.38	Z=	57.77
色度	x=	0.3728	y=	0.3650	z=	0.2623
CIE L* a* b*:	L*=	91.86	a*=	-1.64	b*=	-2.97
光源 CIE D65						
三色	X=	75.54	Y=	80.95	Z=	90.39
色度	x=	0.3060	y=	0.3279	z=	0.3661
CIE L* a* b*:	L*=	92.11	a*=	-2.45	b*=	-2.46
实施例=>	67					
光源 CIE A						
三色	X=	85.03	Y=	78.15	Z=	29.39
色度	x=	0.4416	y=	0.4058	z=	0.1526
CIE L* a* b*:	L*=	90.85	a*=	-3.26	b*=	-4.08
光源 CIE F02						
三色	X=	80.28	Y=	78.64	Z=	57.26
色度	x=	0.3714	y=	0.3638	z=	0.2649
CIE L* a* b*:	L*=	91.07	a*=	-1.69	b*=	-3.77
光源 CIE D65						
三色	X=	73.96	Y=	79.29	Z=	89.54
色度	x=	0.3046	y=	0.3266	z=	0.3688

[0256]

表 VII B (续)

[0257]

实施例=>	66				
CIE L* a* b*:	L*=	91.37	a*=	-2.50	b*= -3.14

实施例=>	68				
光源 CIE A					
三色	X=	90.41	Y=	82.57	Z= 30.15
色度	x=	0.4451	y=	0.4065	z= 0.1484
CIE L* a* b*:	L*=	92.83	a*=	-2.33	b*= -2.29
光源 CIE F02					
三色	X=	84.92	Y=	82.95	Z= 58.63
色度	x=	0.3749	y=	0.3662	z= 0.2589
CIE L* a* b*:	L*=	92.99	a*=	-1.30	b*= -1.95
光源 CIE D65					
三色	X=	78.04	Y=	83.35	Z= 91.75
色度	x=	0.3083	y=	0.3293	z= 0.3624
CIE L* a* b*:	L*=	93.17	a*=	-1.96	b*= -1.57

[0258]

[0259] 对于透射和反射颜色,波长范围为380–780nm,光谱间隔为2nm。采用CIE光源F02和D65以及10度标准观察角来获得三色、色度和CIE L\*a\*b\*测量。

[0260] 表VIIC:实施例63和65–68的折射率。

[0261]

表 VIIC

实施例 =>	63	65	66	67	68
1550 nm 的折射 率	1.4919	1.4970	1.4972	1.4992	1.4969

[0262] 实施例117–128:以实施例1–116相同的方式来制造表VIII所列的示例性前体玻璃

组合物，并形成熔融前体玻璃，然后以实施例1-116相同的方式浇铸成前体玻璃饼状物。然后如上文关于实施例1-116所述，对前体玻璃的饼状物进行热处理以形成玻璃-陶瓷。以实施例1-116相同的方式，对于得到的玻璃-陶瓷，同样对表VIII所列的属性进行分析。

[0263] 表VII：前体玻璃组合物

[0264]

表 VIII

实施例=►	117	118	119	120	121
氧化物[摩尔%]					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.88	13.88	13.84	13.84	13.85
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.04	0.05	0.04	0.04	1.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	0.06	0.06	1.00	0.06	0.06
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.93	0.00	0.00	0.00
MgO	1.99	1.97	1.97	1.98	1.99
Na <sub>2</sub> O	14.78	13.73	13.85	13.83	13.79
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.37	6.36	6.42	6.43	6.38
SiO <sub>2</sub>	59.96	60.11	59.99	60.00	60.05
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	2.90	2.90	2.88	2.88	2.88
ZnO	0.01	0.01	0.00	0.95	0.00
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.96	0.84	1.01	0.05	0
退火温度 (C)	650	650	650	650	650
Tn (C), 30 分钟					
	775	775	775	775	775
Tc (C), 2 小时	925	925	925	925	925
软化	887.7	872.3	892.3	892	910.3
退火点 (C)	621	606	620	620	636
应变点 (C)	574	562	573	574	590
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.427	2.427	2.427	2.437	2.429
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C)	79.2	78.6	81.7	75.8	76.6
液相线					
空气	1090	1080	1090	1080	1080

[0265]

表 VIII					
实施例=>	117	118	119	120	121
内部	1075	1080	1085	1075	1080
铂	1070	1070	1080	1070	1070
主晶相	金红石	金红石	金红石	金红石	金红石
液相线粘度 (72 小时梯度舟)					
空气	264467.8	235510.3	292648.2	318929.5	334228.9
内部	353452.7	235510.3	321990.9	351815.3	334228.9
铂	389988.5	284787.1	354564.3	388414.3	407190.8
压痕阈值					
HTV-A	-4.221	-4.219	-4.313	-4.616	-4.474
HTV B	11219.1	11244.5	11571.9	12064.7	11756.7
HTV-B0	-73.4	-92.4	-93.3	-112.2	-95.9
log(D(cm <sup>2</sup> /s))					
热处理					
颜色 L*	95.87	95.35	96.17	94.59	95.11
颜色 a*	-0.28	-0.26	-0.31	-0.65	-0.31
颜色 b*	2.91	2.07	2.85	1.42	1.47

[0266]

表 VIII (续)					
实施例=>	122	123	124	125	126
氧化物[摩尔%]					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.94	14.19	14.13	14.14	14.21
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	4.17	4.44	4.35	4.15
CaO	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0267]

表 VIII (续)

实施例=>	122	123	124	125	126
K <sub>2</sub> O	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02
Li <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0
MgO	2.01	2.67	2.66	2.65	2.62
Na <sub>2</sub> O	13.73	13.27	13.34	13.35	13.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.36	1	1.01	1	0.99
SiO <sub>2</sub>	60.45	62.1	61.33	60.91	60.77
SnO <sub>2</sub>	0	0.09	0.09	0.09	0.09
TiO <sub>2</sub>	2.91	2.44	2.91	3.42	3.9
ZnO	0	0	0	0	0
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	-0.15	-0.9	-0.77	-0.77	-1
退火温度 (C)	650	650	650	650	650
Tn (C) , 30 分 钟	775	775	775	775	775
Tc (C) , 2 小时	925	925	925	925	925
软化	887.9				
退火点 (C)	614				
应变点 (C)	5666				
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.414				
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C)	75.9				
液相线					
空气	1110	1100	1145	1145	1190
内部	1105	1100	1140	1140	1190
铂	1090	1085	1125	1130	1170
主晶相	金红石	金红石	金红石	金红石	金红石
液相线粘度 (72 小时梯度舟)					

[0268]

表 VIII (续)

<b>实施例=&gt;</b>	<b>122</b>	<b>123</b>	<b>124</b>	<b>125</b>	<b>126</b>
空气	178562.3				
内部	195696.2				
铂	258767.8				
压痕阈值					
HTV-A	-4.612				
HTV_B	12274.5				
HTV-B0	-134.4				
log(D(cm <sup>2</sup> /s))					
热处理					
颜色 L*	95.06		92.15		
颜色 a*	-0.33		-0.76		
颜色 b*	1.5		-2		

[0269]

表 VIII (续)

<b>实施例=&gt;</b>	<b>127</b>	<b>128</b>
<b>氧化物[摩尔%]</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.43	14.33
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.18	3.45
CaO	0.05	0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	0.02	0.02
Li <sub>2</sub> O	0	0
MgO	2.66	2.68
Na <sub>2</sub> O	13.31	13.46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.51	1.55

[0270]

表 VIII (续)

实施例=>	127	128
SiO <sub>2</sub>	61.78	60.49
SnO <sub>2</sub>	0.09	0.09
TiO <sub>2</sub>	2.96	3.88
ZnO	0	0
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	-1.1	-0.85
退火温度 (C)	650	650
Tn (C) , 30 分 钟	775	775
Tc (C) , 2 小时	925	925
软化		
退火点 (C)		
应变点 (C)		
密度 (g/cm <sup>3</sup> )		
CTE (x10 <sup>-7</sup> /C)		
液相线		
空气	1130	1180
内部	1120	1170
铂	1120	1170
主晶相	金红石	金红石
液相线粘度 (72 小时梯度舟)		
空气		
内部		
铂		
压痕阈值		

[0271]

表 VIII (续)		
实施例=>	127	128
HTV-A		
HTV_B		
HTV-B0		
log(D(cm <sup>2</sup> /s))		
热处理		
颜色 L*	92.13	91.97
颜色 a*	-0.72	-0.86
颜色 b*	-1.81	-2.34

[0272] 比较例129、实施例130-134以及比较例135：以实施例1-128相同的方式制造表IX所列的示例性前体玻璃组合物，并形成熔融前体玻璃，然后以实施例1-128相同的方式浇铸成前体玻璃饼状物。然后如上文关于实施例1-128所述，对实施例130-134和比较例135的前体玻璃的饼状物进行热处理以形成玻璃-陶瓷。以实施例1-128相同的方式，对于得到的玻璃-陶瓷，同样对表IX所列的属性进行分析。由比较例129形成的玻璃没有经过热处理形成玻璃-陶瓷。

[0273] 表IX：前体玻璃组成

[0274]

组成 (摩尔%)	比较例 129	实施例 130	实施例 131	实施例 132	比较例 133
SiO <sub>2</sub>	67.5	65.1	64.6	64.1	58.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	3.9	3.9	3.9	9.7
Li <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	13.6	13.8	13.8	13.8	13.6
MgO	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ZnO	0	0	0	0	0

[0275]

TiO <sub>2</sub>	0	2.0	2.5	3	3.0
SnO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.9	1.1	1.1	1.1	0.9
Tn (C)	N/A	775°C, 持续 2 小时			
Tc (C)	N/A	920, 持续 4 小时			
液相线温度 (°C)	1005	1000	1050	1090	1055
液相线粘度 (泊)	2,210,000	1,620,000	500,000	185,000	51,800

[0276]

表 IX (续)					
组成 (摩尔%)	比较例 129		实施例 130	实施例 131	实施例 132
IX-盐	KNO <sub>3</sub>		KNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>
IX 溶温度 (°C)	-	410	410	410	410
IX 溶时间 (小时)	-	16	16	16	16
压痕阈值 (kgf)	10-15	20-25	10-15	10-15	9-10

[0277]

组成 (摩尔%)	实施例	比较例
	134	135
SiO <sub>2</sub>	58	69.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.7	12.6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.7	1.8
Li <sub>2</sub> O	0	7.7
Na <sub>2</sub> O	13.6	0.4
MgO	2.4	2.9
ZnO	0	1.7
TiO <sub>2</sub>	3.5	3.5
SnO <sub>2</sub>	0.1	0.2
[R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0.9	-4.5
T <sub>n</sub> (C)	775°C, 持续 2 小时	775°C, 持续 2 小时
T <sub>c</sub> (C)	920, 持续 4 小时	920, 持续 4 小时
液相线温度 (°C)	1105	1245
液相线粘度 (泊)	19,300	10,550

[0278]

IX-盐		NaNO <sub>3</sub>
IX 浴温度 (°C)		430
IX 浴时间 (小时)		2
压痕阈值 (kgf)		7-9

[0279] 通过由前体玻璃形成玻璃粉末, 然后使得玻璃粉末在梯度炉中等温保持72小时, 来确定比较例129、实施例130-134和比较例135的液相线温度。分别由高温粘度的测量来确定比较例129、实施例130-134和比较例135的液相线温度时的粘度。确定由比较例129形成的玻璃(其未经热处理成玻璃-陶瓷)以及实施例130-134和比较例135的玻璃-陶瓷的压痕

阈值。实施例130-134和比较例135的玻璃-陶瓷在指定盐浴中进行离子交换,时间和温度见表IX所列,之后用维氏压痕计进行测试。采用形成实施例130-134和比较例135的玻璃-陶瓷相同的工艺来形成由比较例129形成的玻璃,但是其没有经过离子交换,展现出约为10-15kgf的维氏压痕开裂负荷值。对比而言,采用熔合拉制工艺将比较例129的前体玻璃组合物成形为玻璃制品,得到的玻璃制品展现出约为20-25kgf的维氏压痕开裂负荷值。

[0280] 图15显示在920°C陶瓷化4小时之后,由实施例130-132形成的玻璃陶瓷的晶相的X射线衍射谱图。谱图显示在所有3种玻璃-陶瓷中存在镁铁钛矿。玻璃-陶瓷的余下部分仍为无定形。

[0281] 图16A和16B显示在920°C陶瓷化4小时之后,实施例131的玻璃-陶瓷的高角度环形暗场(HAADF)的映射图像。图17A-17D分别显示在920°C陶瓷化4小时之后,由实施例131形成的玻璃-陶瓷的元素Mg、Ti、Al和Si的能量色散X射线(EDX)映射图像。不希望受限于理论,图16A-B和图17A-D中的玻璃-陶瓷可展现出半透明性或不透明性,这取决于晶相中晶体的尺寸或者形成的镁铁钛矿相的量。

[0282] 图18A和18B显示由实施例130-132和比较例135形成的玻璃-陶瓷的CIELAB色空间坐标L\*、a\*和b\*的图示,其是采用具有光源F02和包括镜面反射的分光光度计(购自X-rite公司,型号Color i7)测得的。在图18A和18B中,方形数据点和菱形数据点分别表示在920°C陶瓷化4小时以及在940°C陶瓷化4小时之后测得的色坐标。

[0283] 图19显示在温度为430°C的包含KNO<sub>3</sub>的熔盐浴中经过两段不同时间(8小时和16小时)的离子交换之后,(在920°C陶瓷化4小时之后)由实施例131形成的玻璃-陶瓷中存在的K<sup>+</sup>离子的浓度与深度的关系图。

[0284] 图20显示在温度为430°C的包含NaNO<sub>3</sub>的熔盐浴中经过两段不同时间(8小时和16小时)的离子交换之后,(在920°C陶瓷化4小时之后)由实施例131形成的玻璃-陶瓷中存在的Na<sup>+</sup>离子的浓度与深度的关系图。

[0285] 可对本文所述的材料、方法和制品作出各种改进和变化。考虑到本文揭示的材料、方法和制品的说明和实施,本文所述的材料、方法和制品的其它方面将是显而易见的。本说明书和实施例应视为示例。

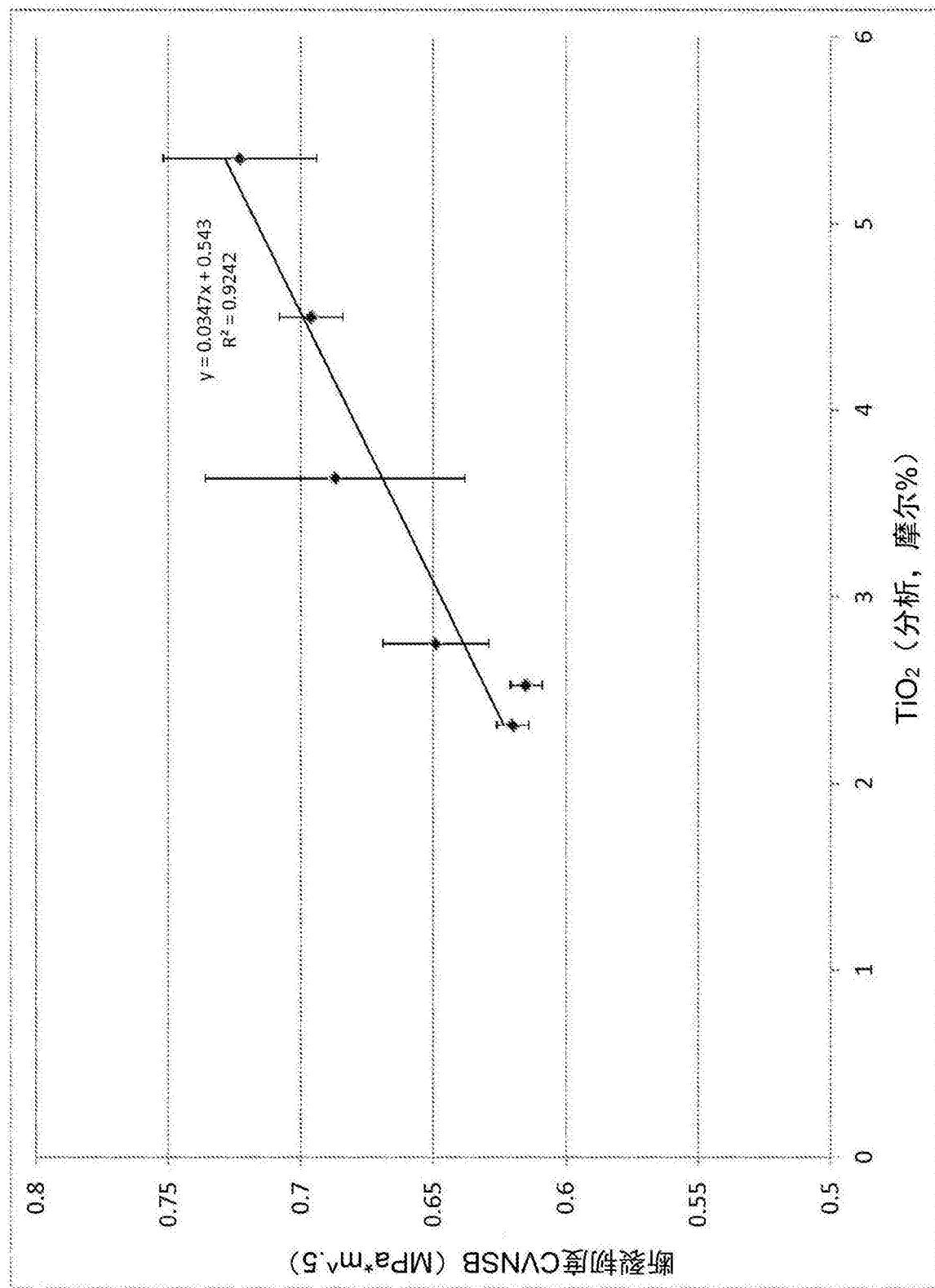


图1

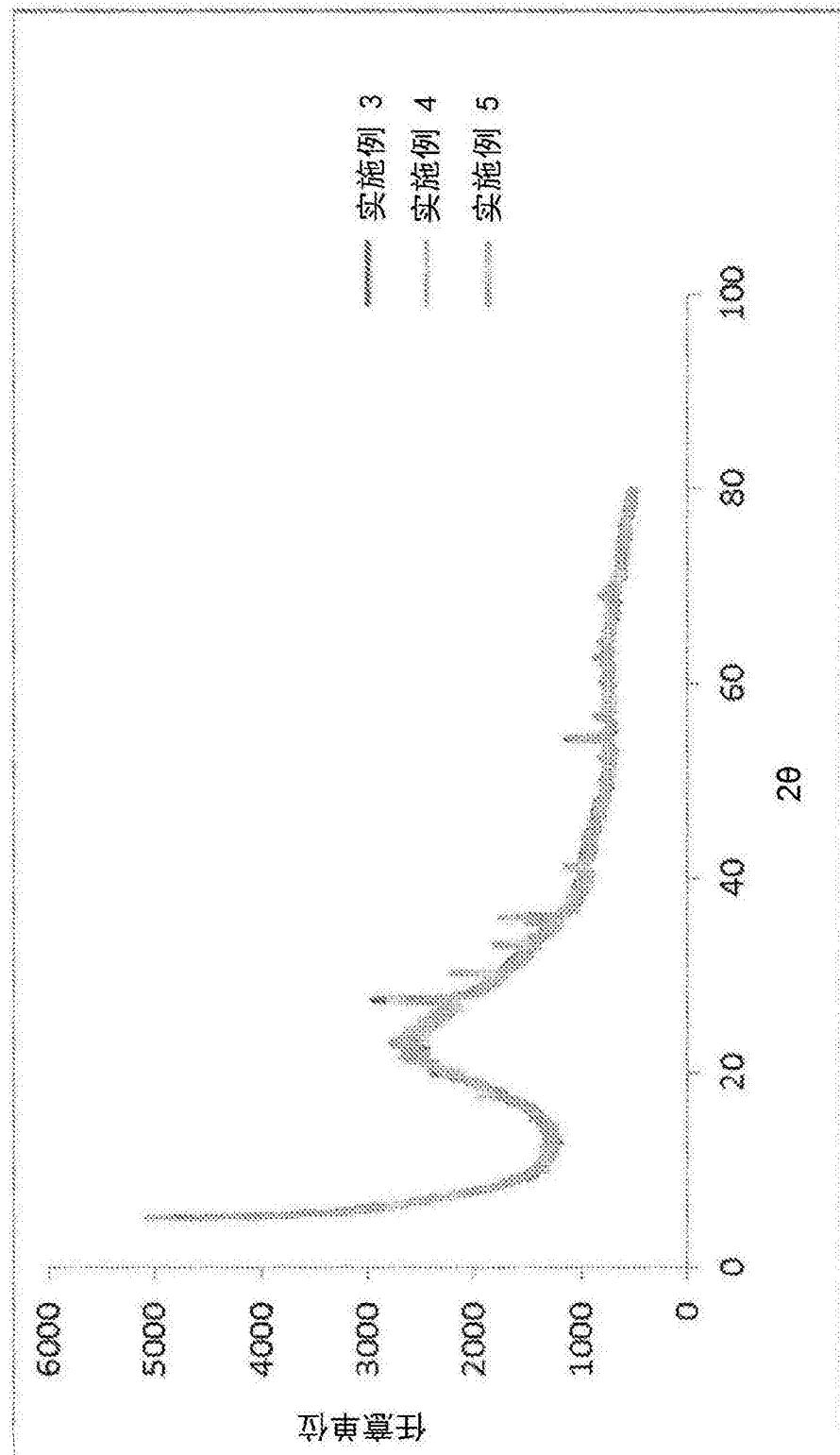


图2

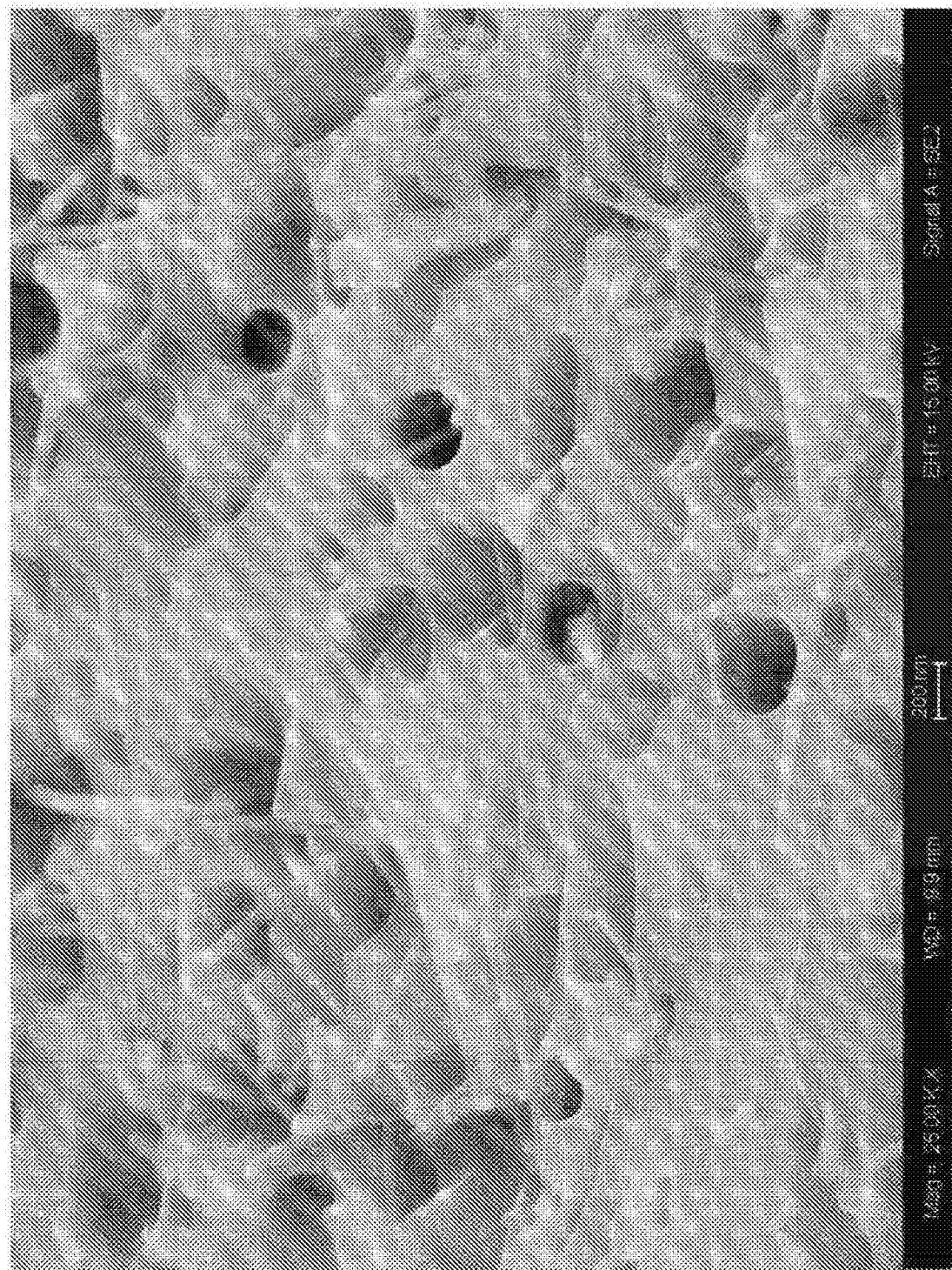


图3

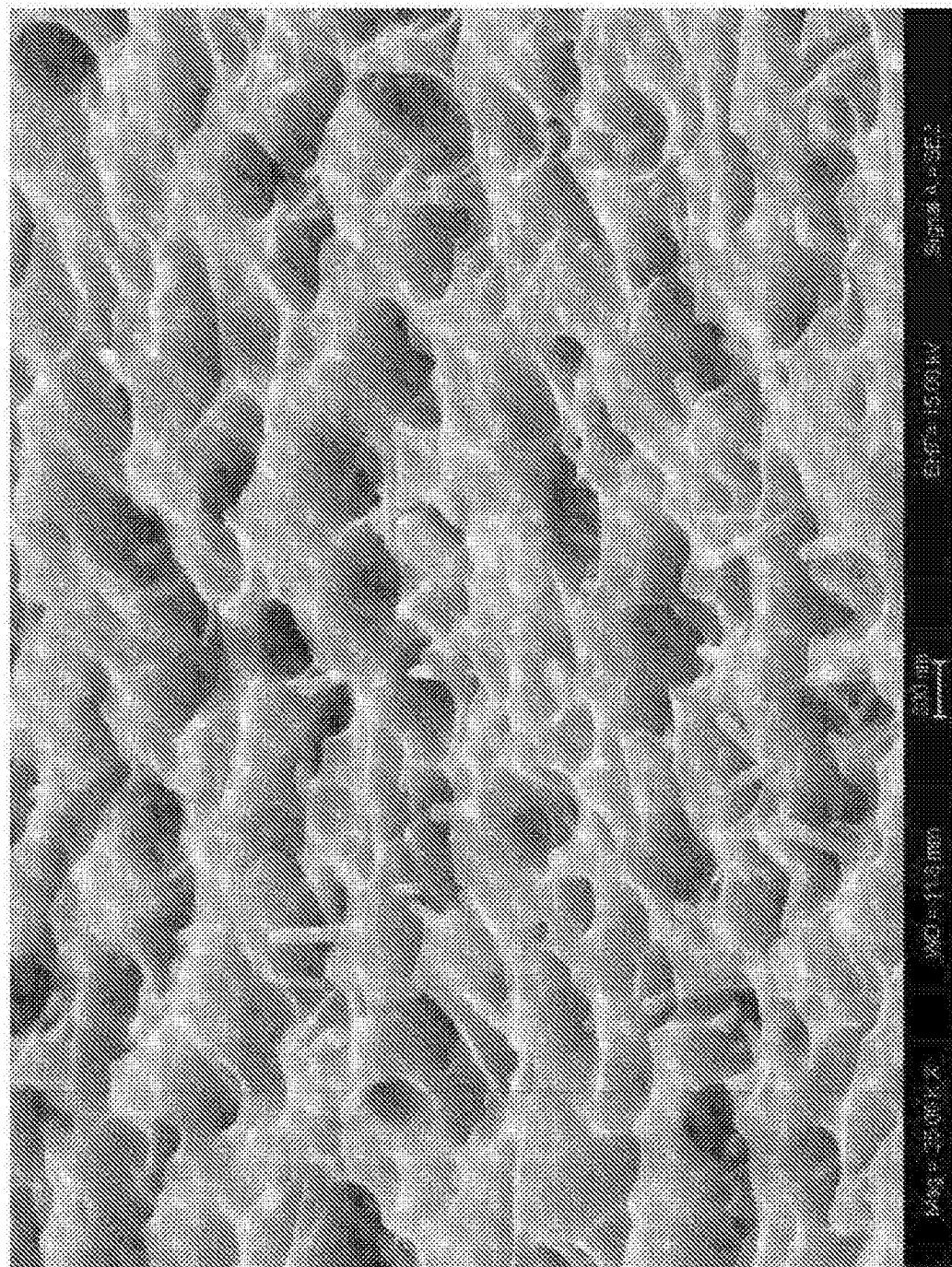


图4

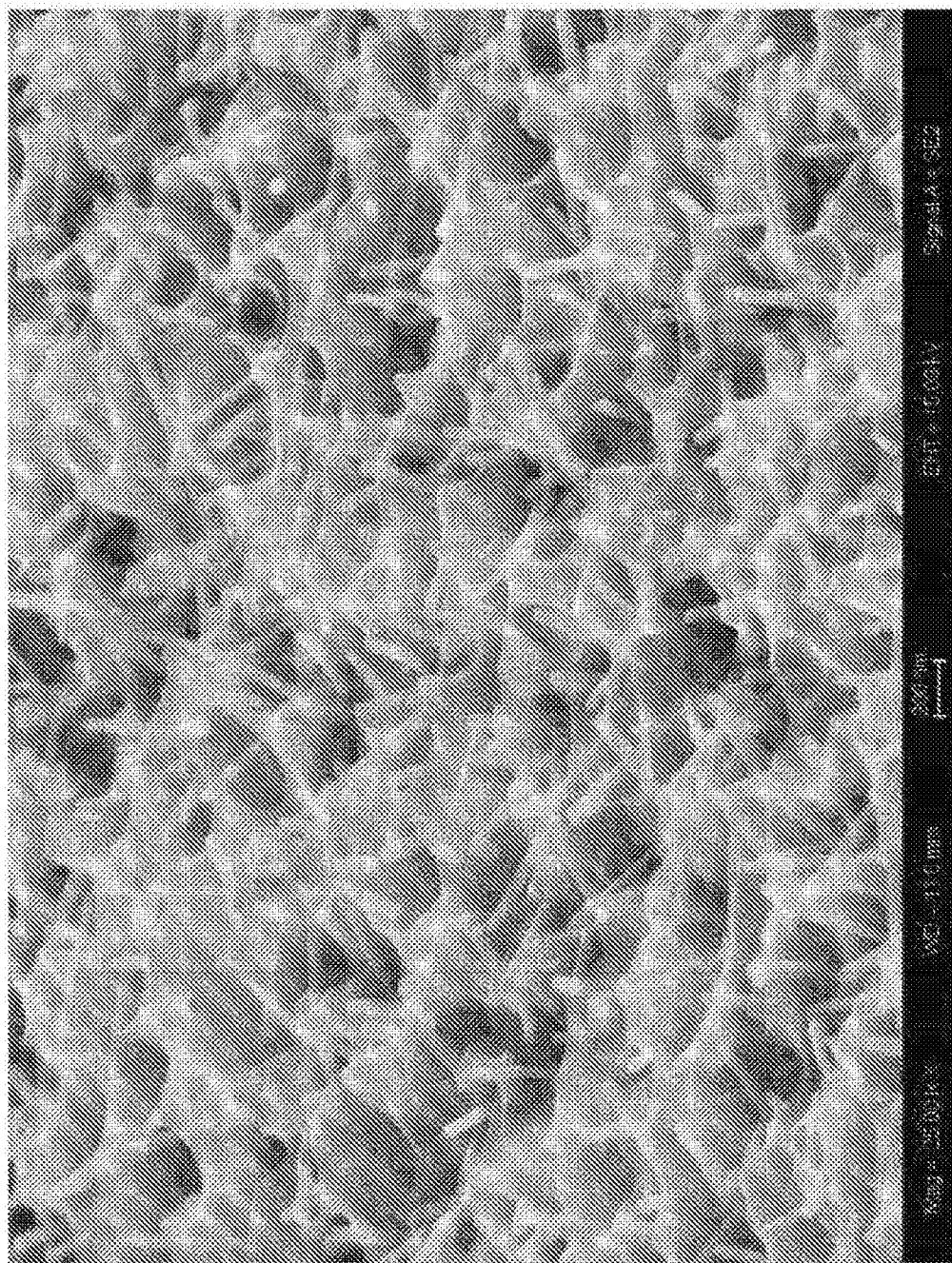


图5

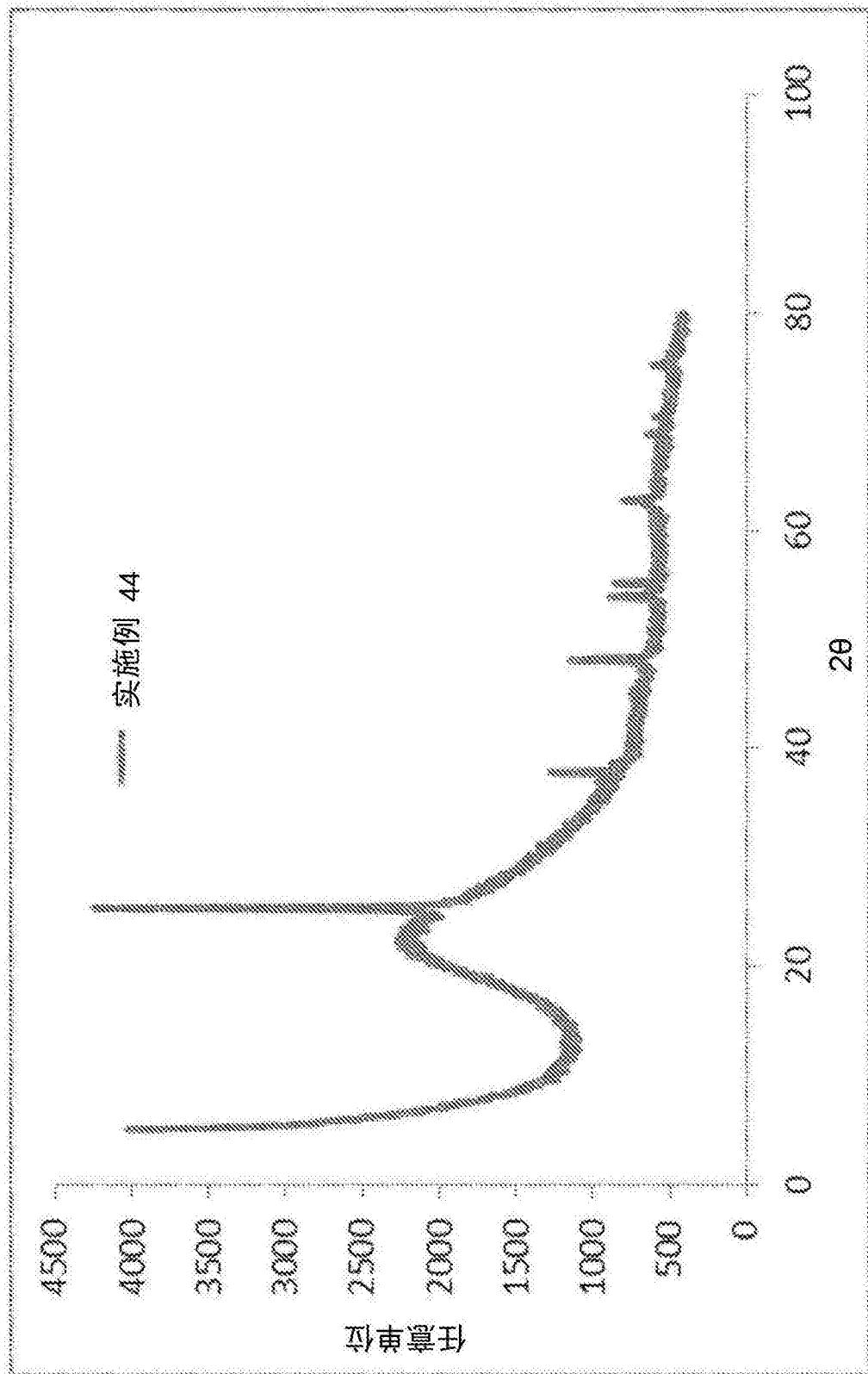


图6

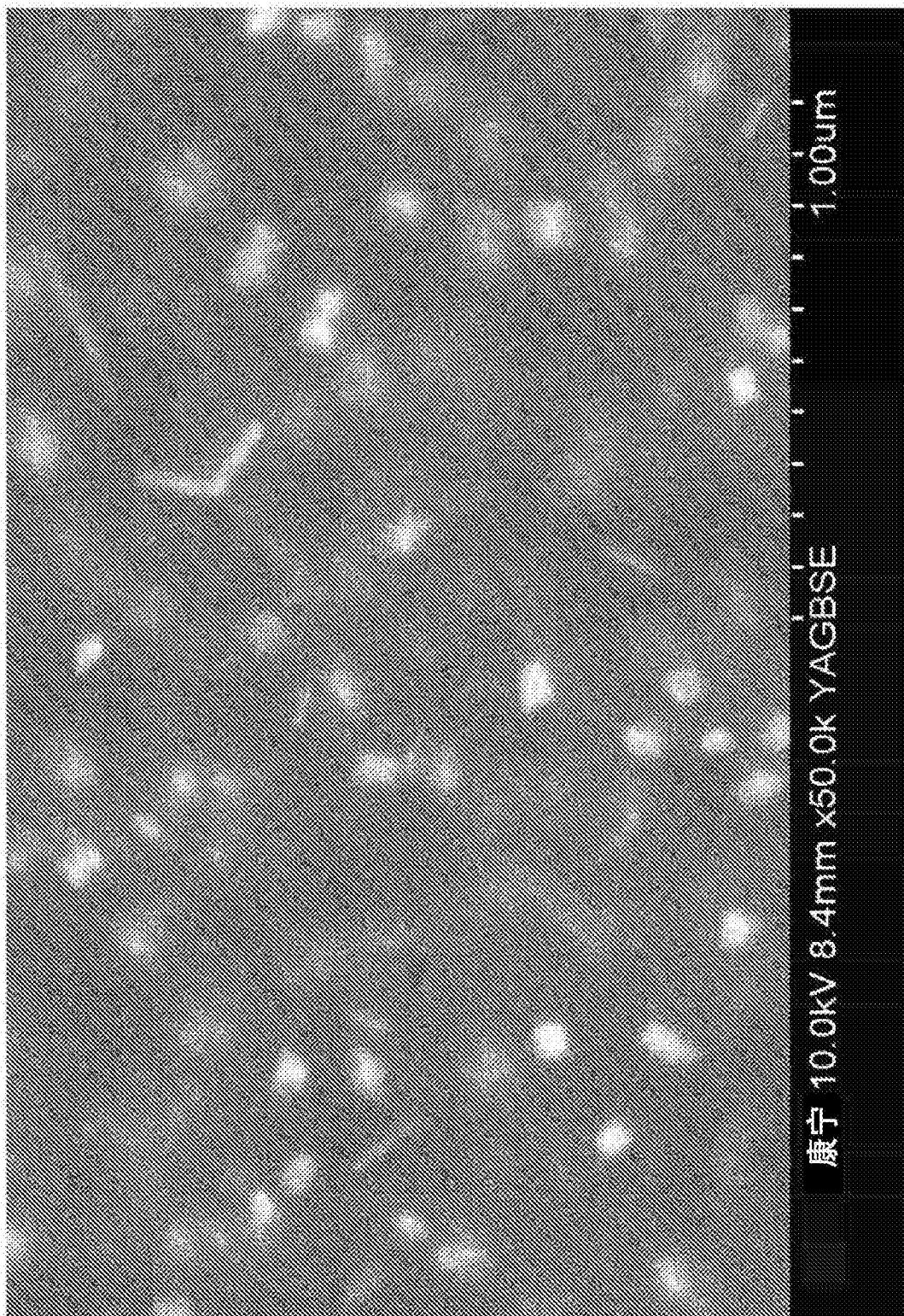


图7

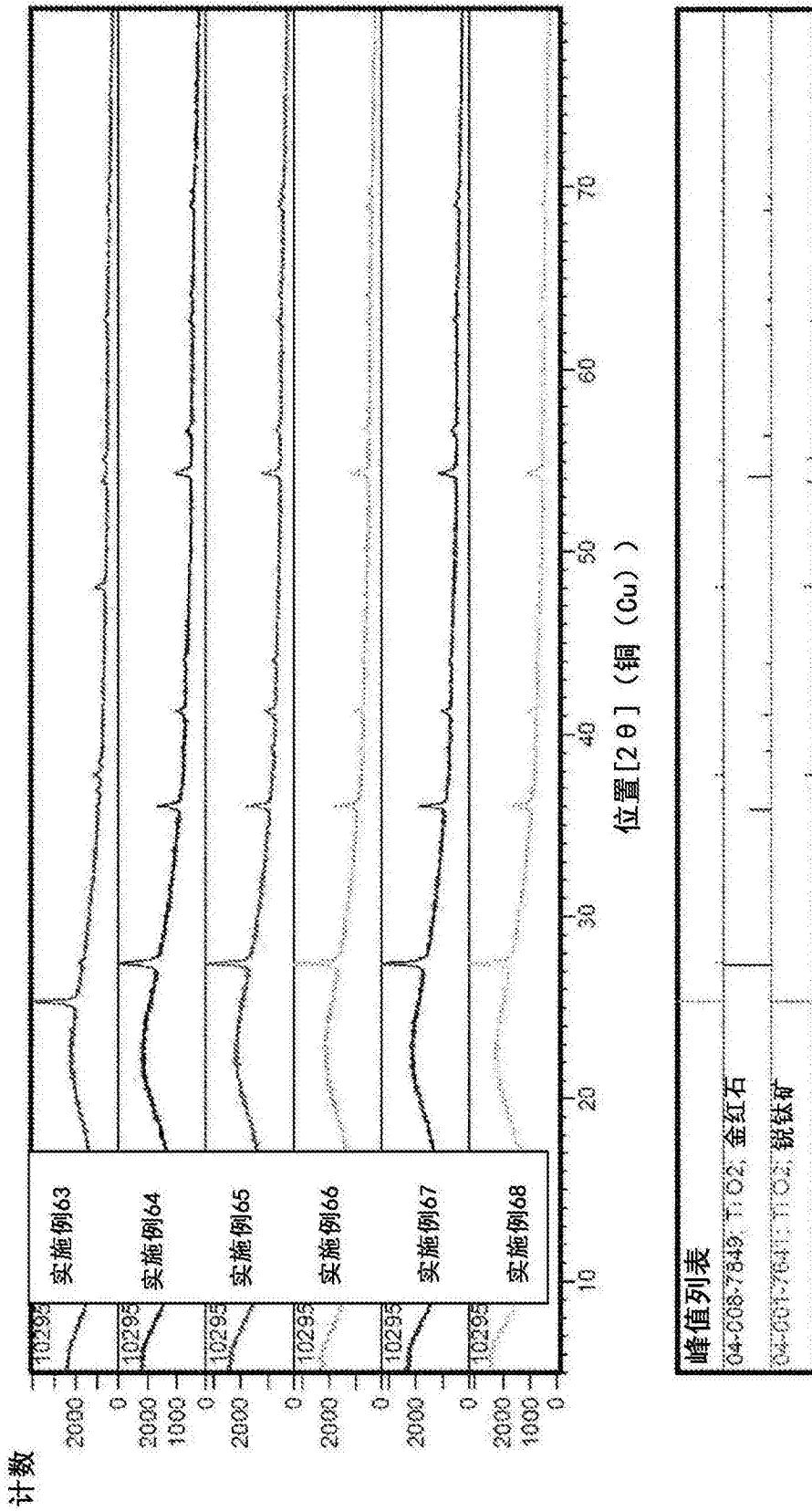


图8

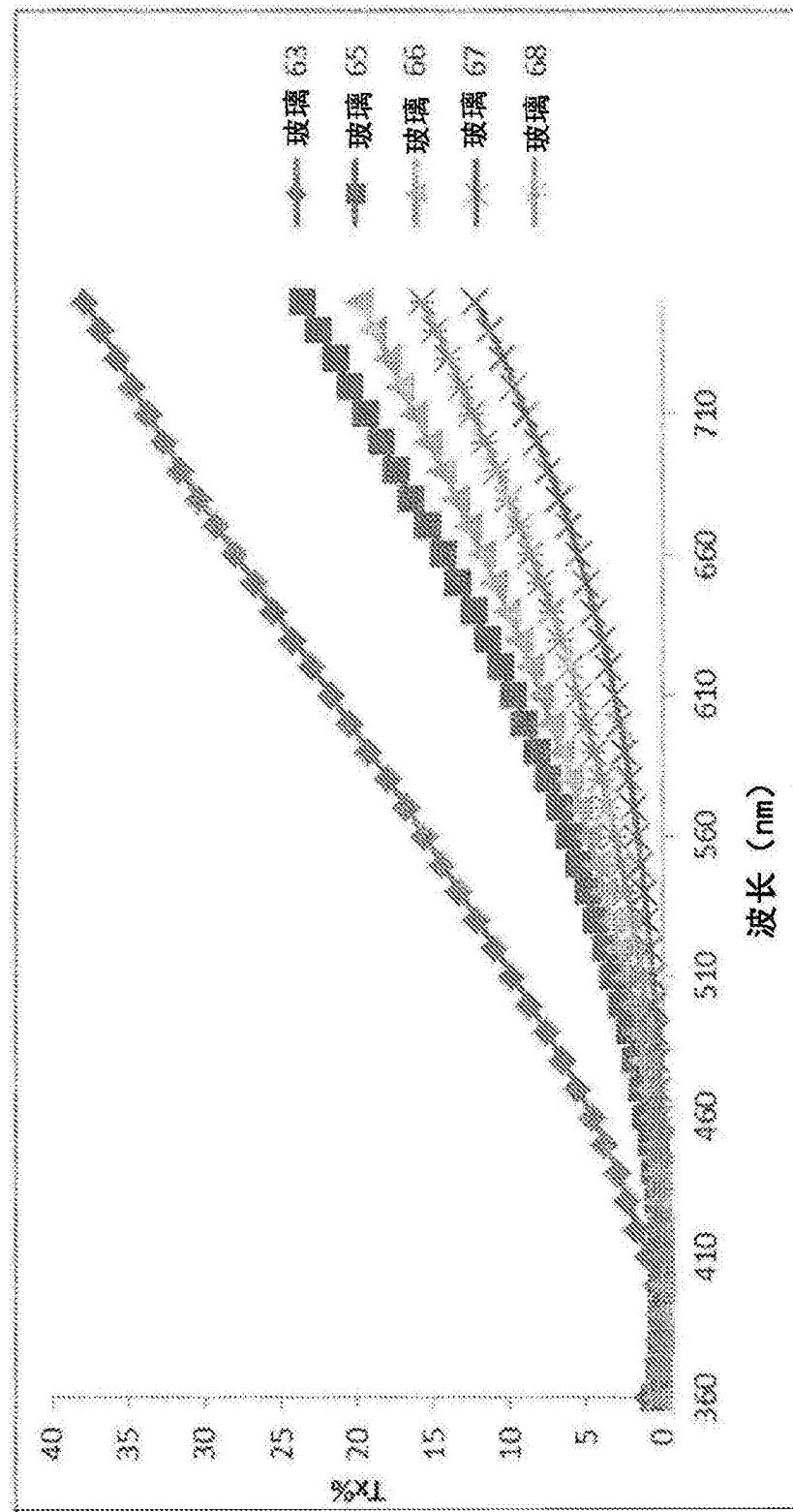


图9

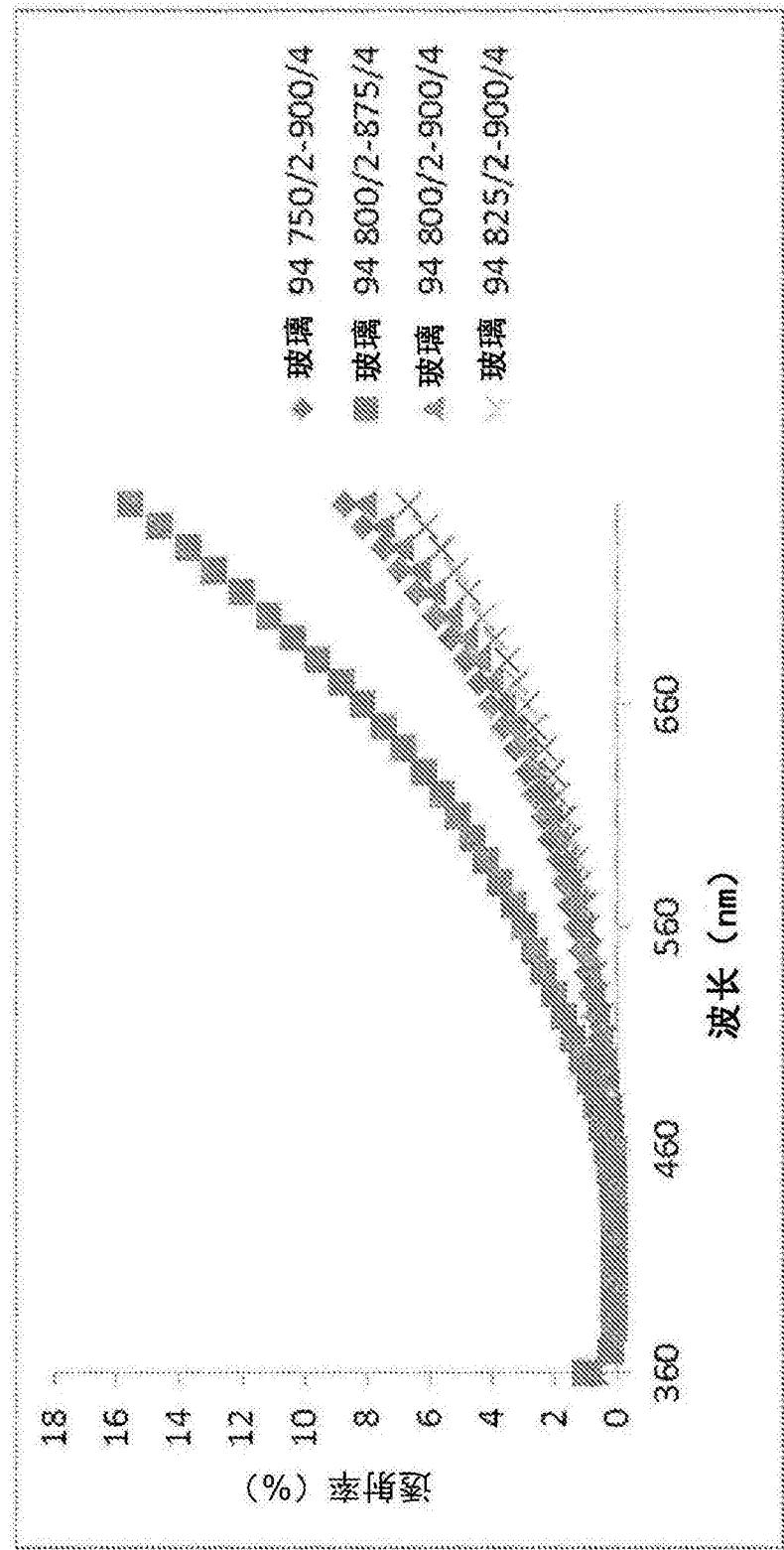


图10

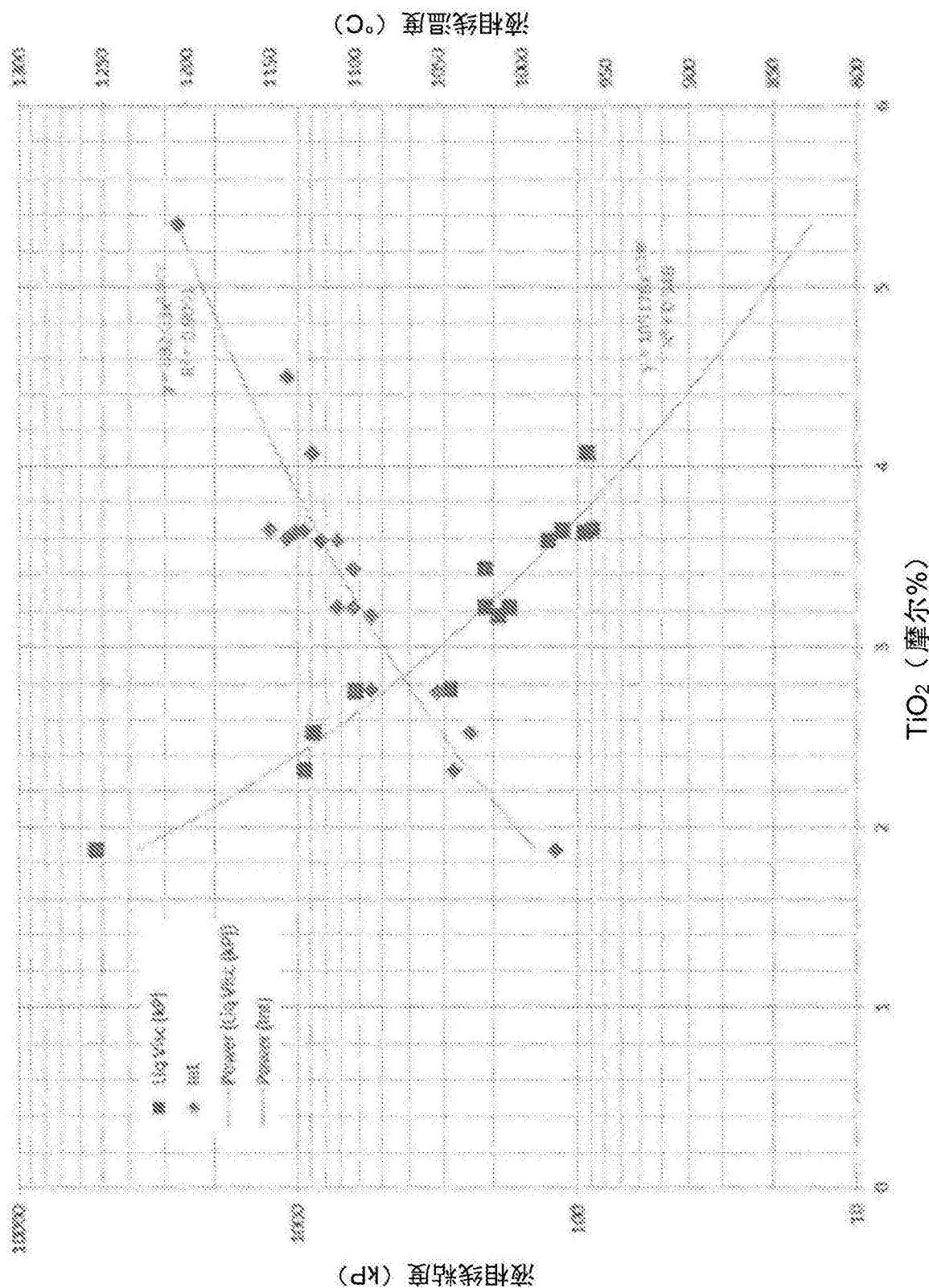


图11

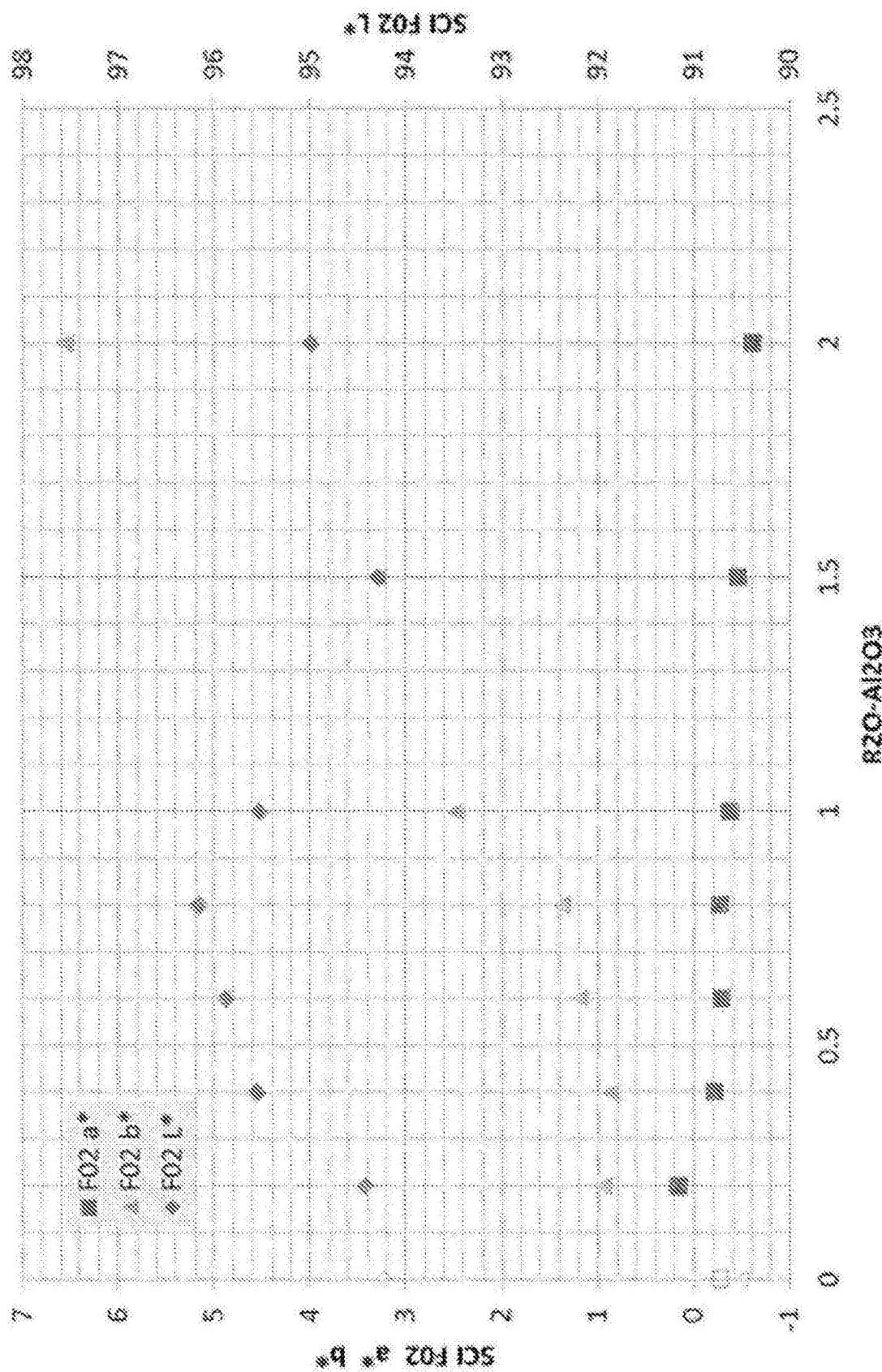


图12

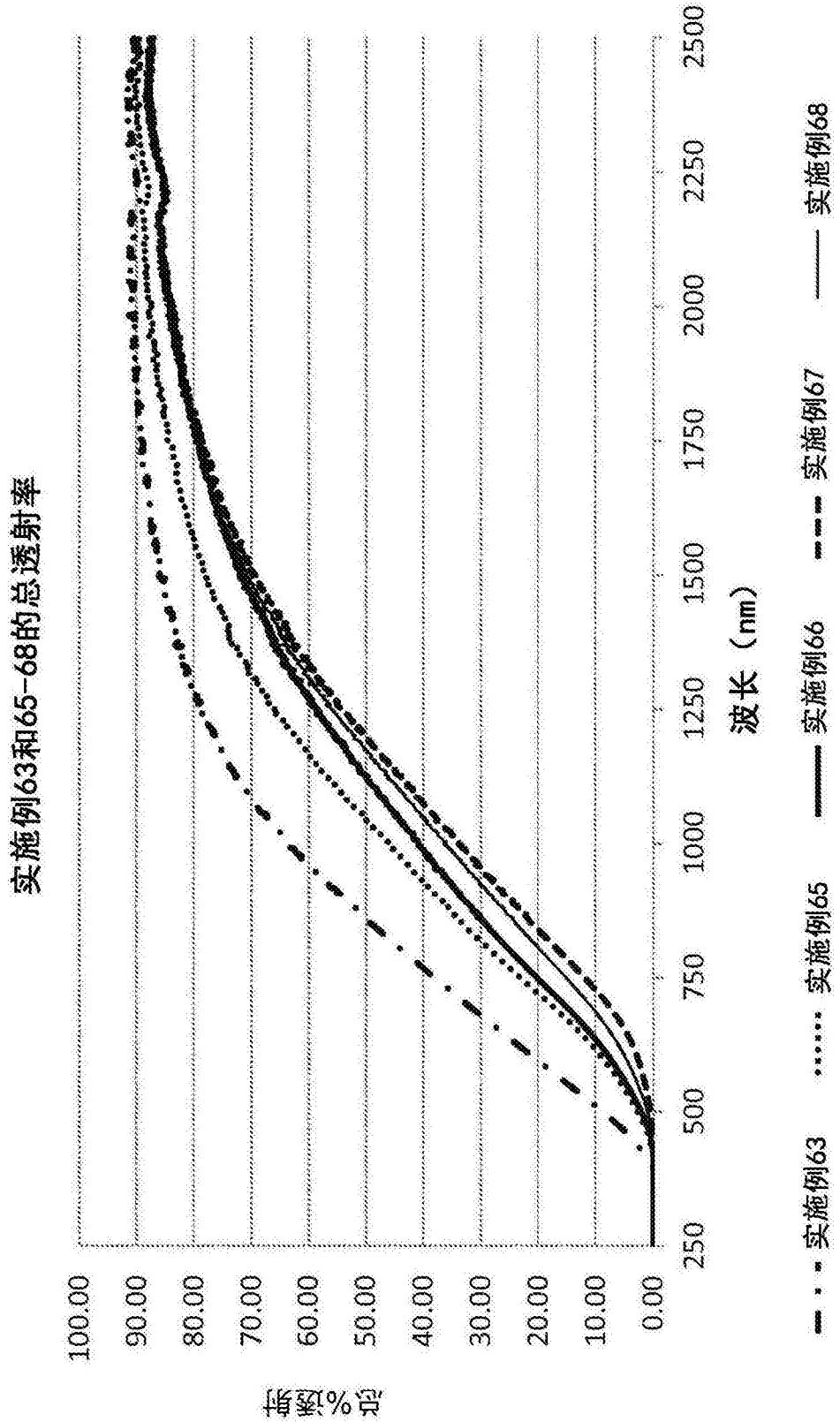


图13

实施例63和65-68的不透明度

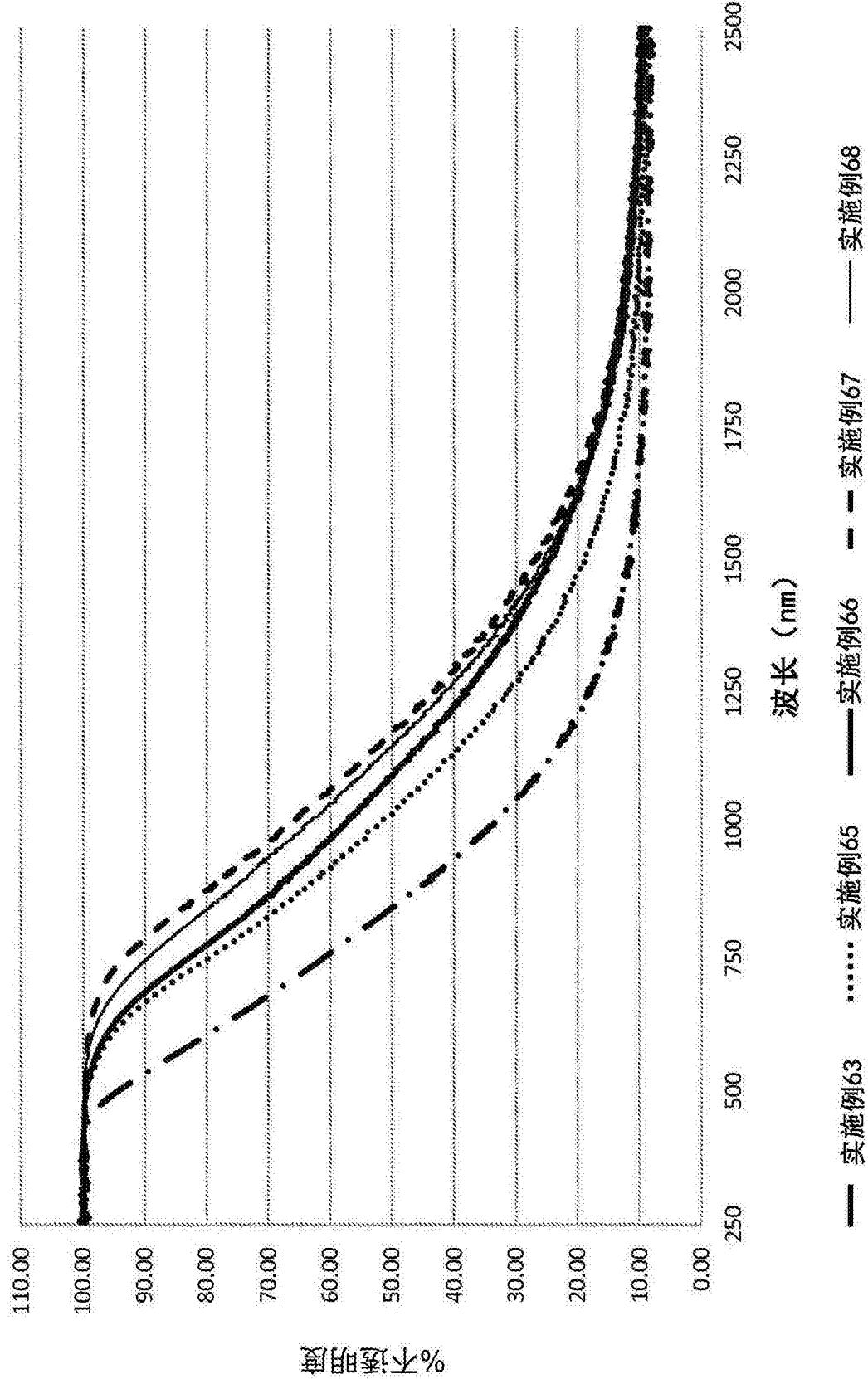


图14

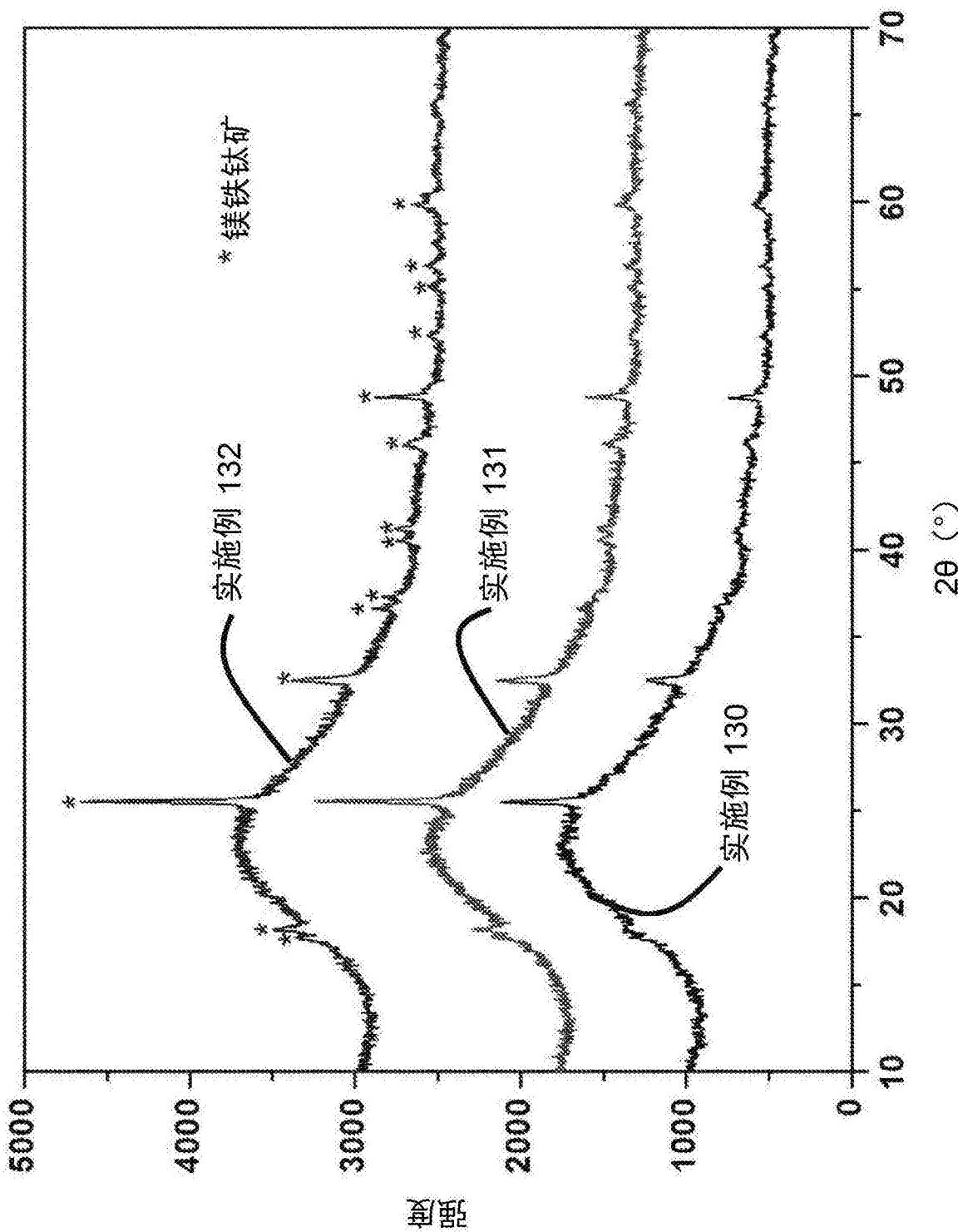


图15

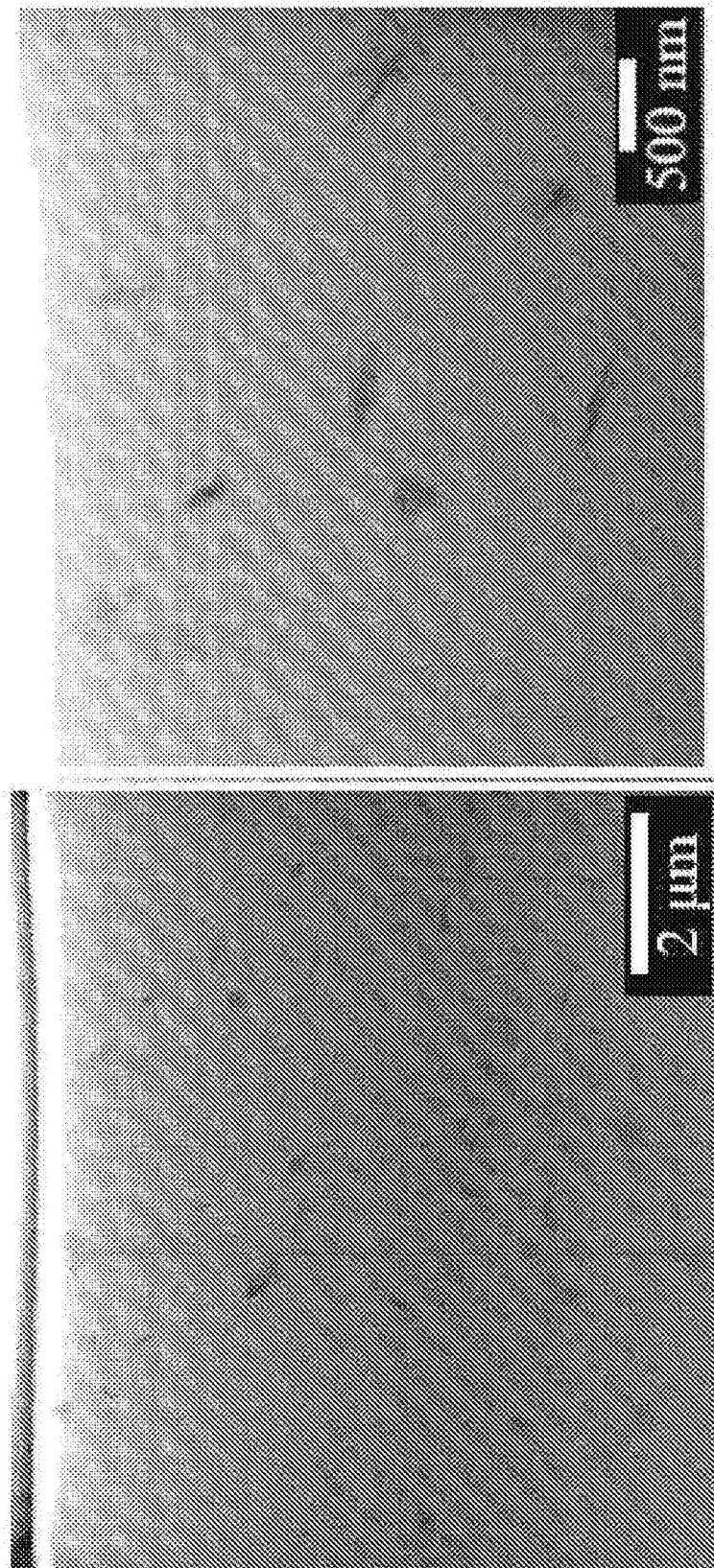


图 16B



图 16A



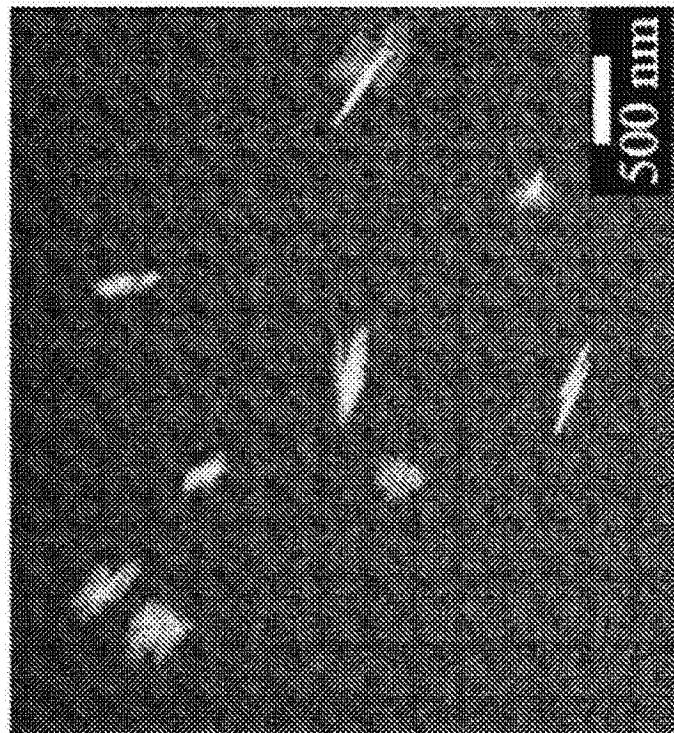


图17A

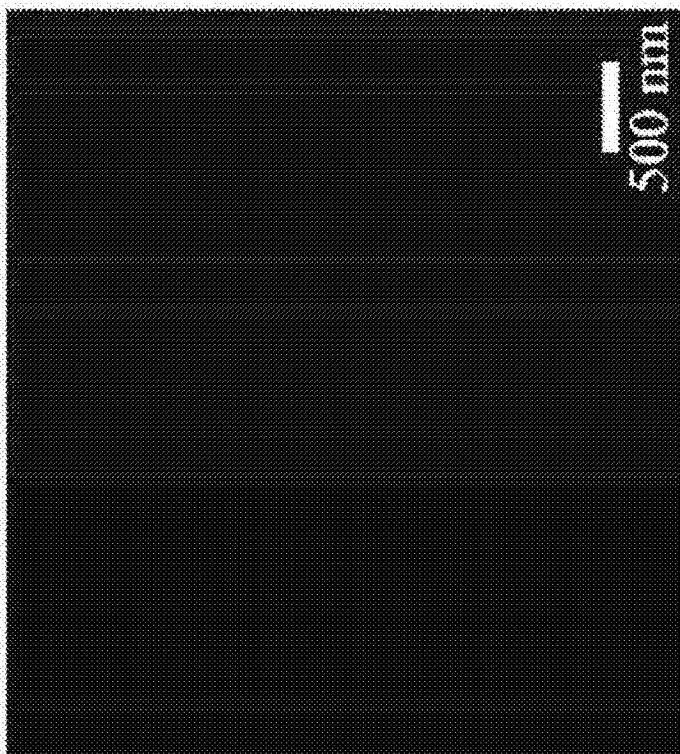


图17B

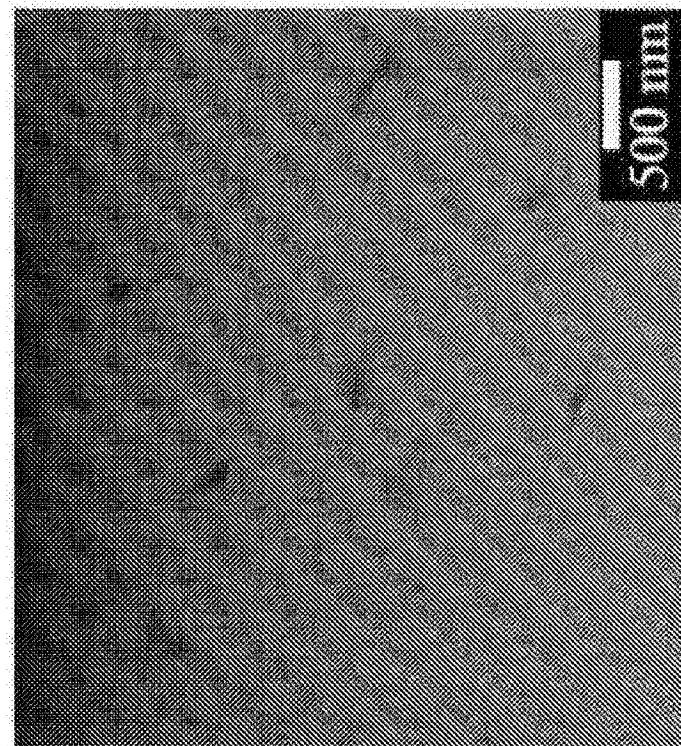


图17C

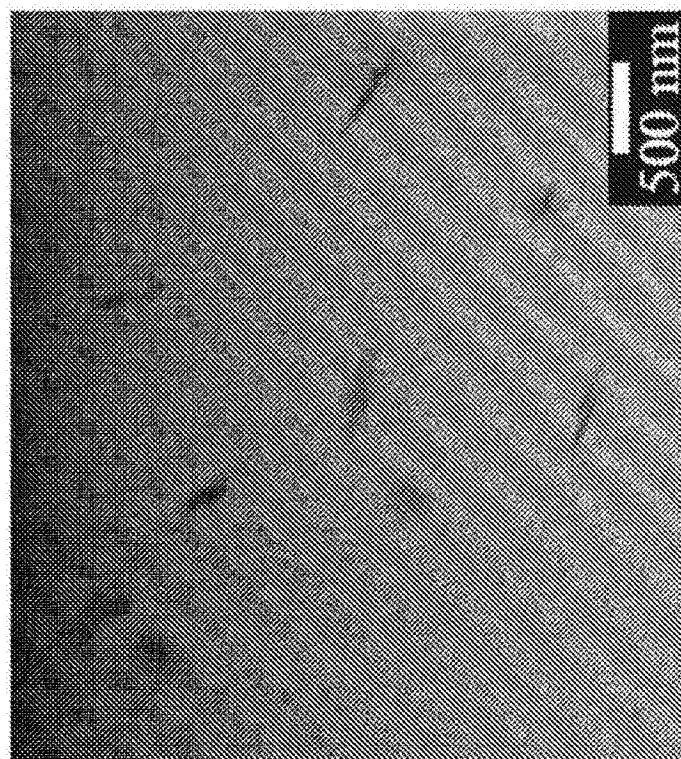


图17D

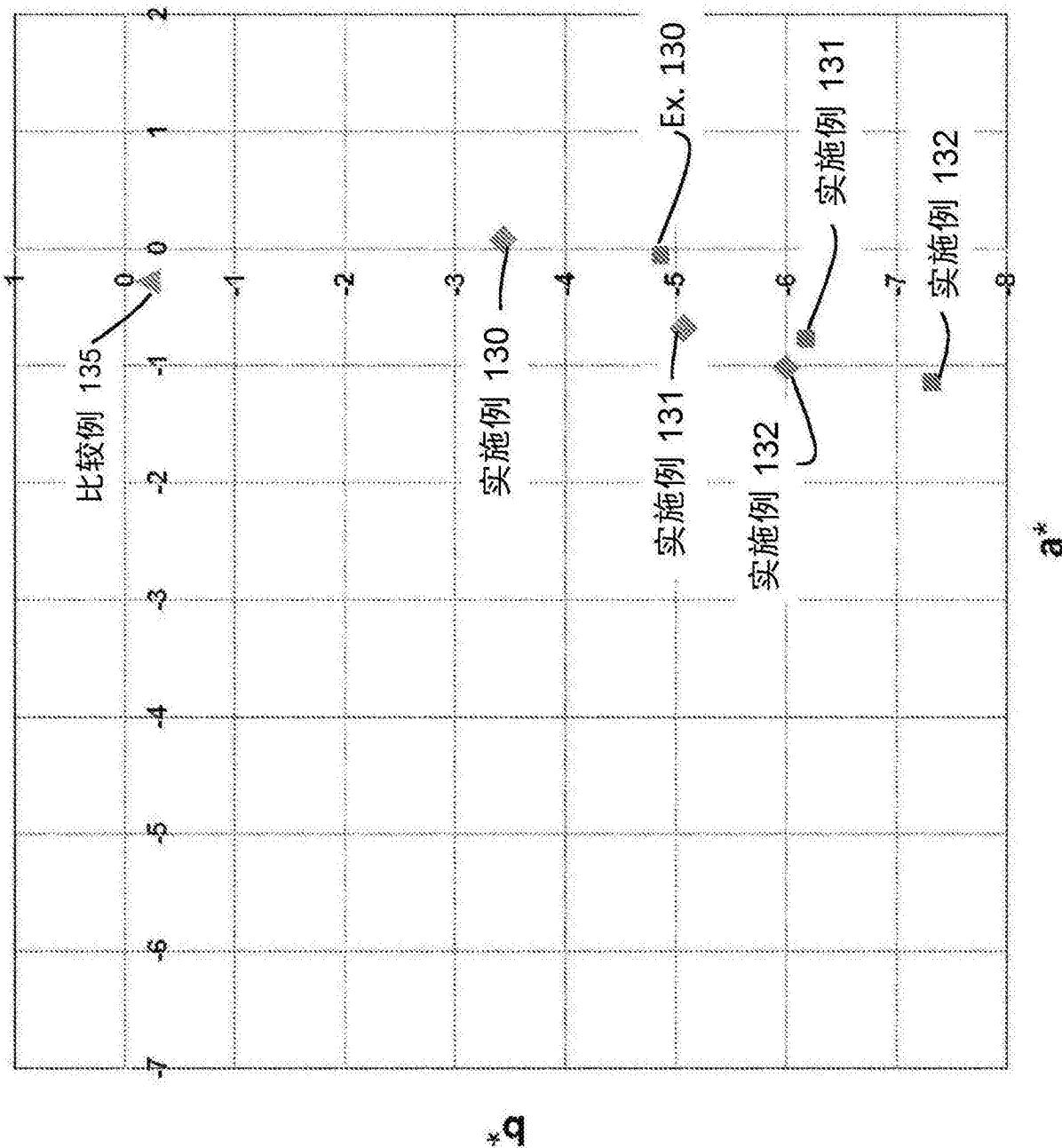


图18A

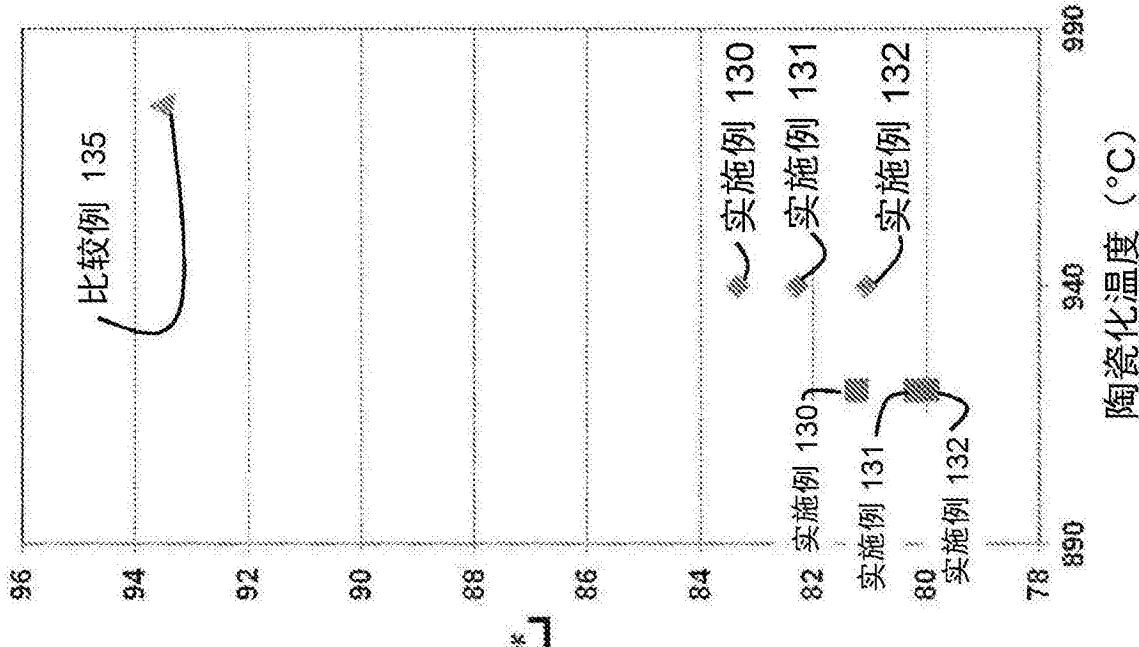


图18B

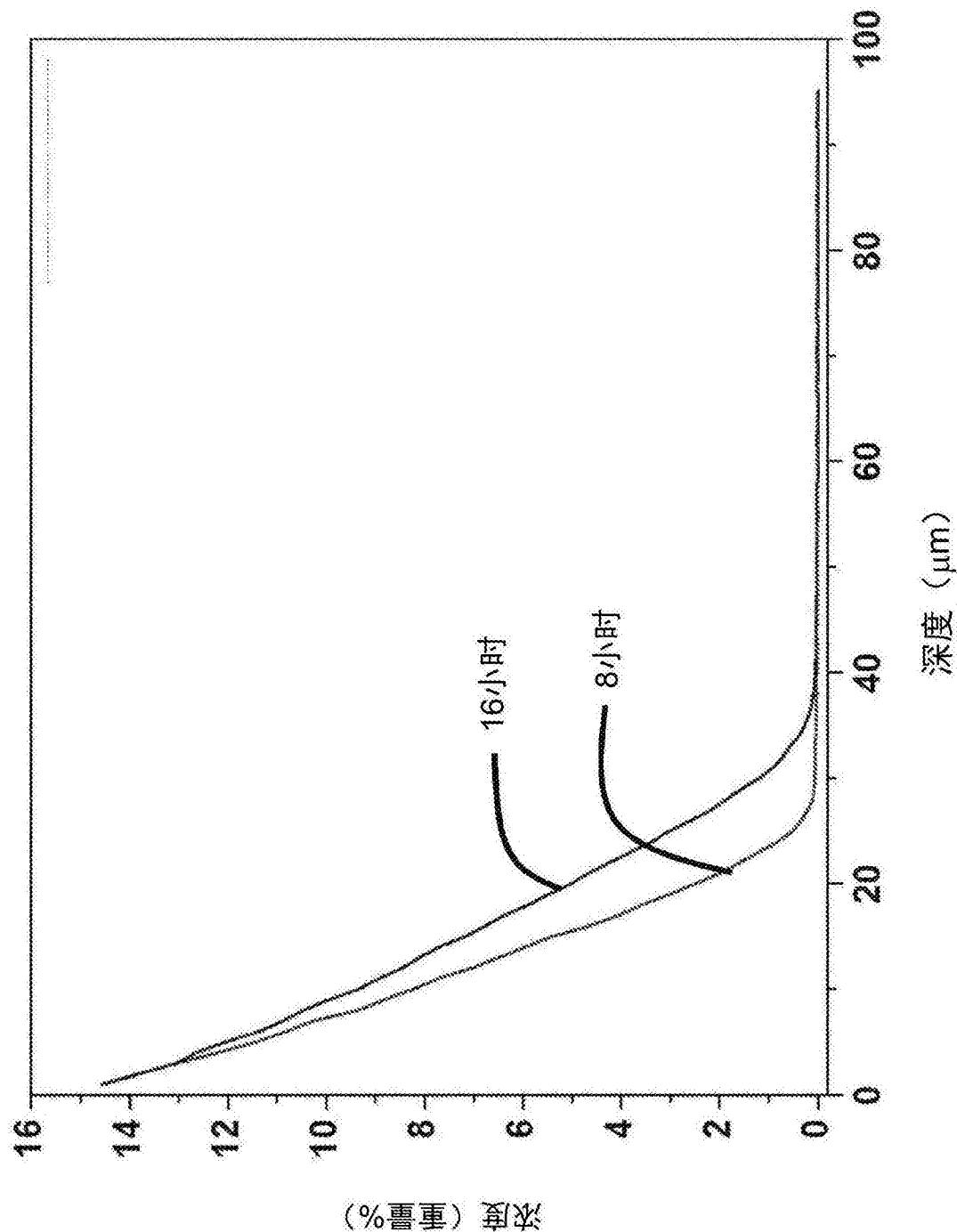


图19

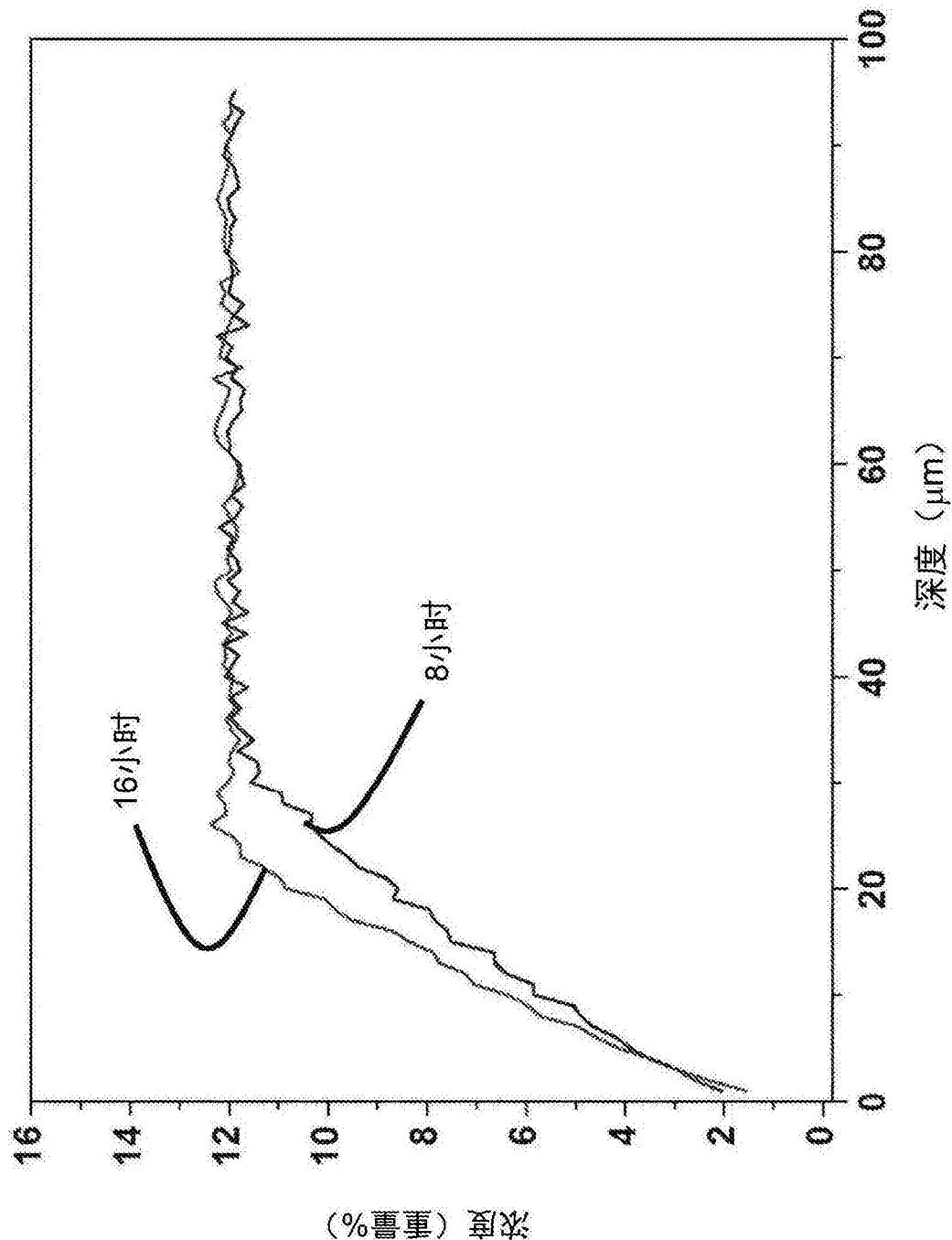


图20