



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I691467 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：104114926

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(51)Int. Cl. : **C03C10/12 (2006.01)**
C03C3/062 (2006.01)
C03C3/097 (2006.01)
C03C21/00 (2006.01)

C03C10/02 (2006.01)
C03C3/064 (2006.01)
C03B32/02 (2006.01)

(30)優先權：2014/05/13 美國
2014/05/28 美國

61/992,490
62/003,636

(71)申請人：美商康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)
美國

(72)發明人：畢歐喬治哈爾西 BEALL, GEORGE HALSEY (US)；史密斯夏琳瑪莉 SMITH, CHARLENE MARIE (US)；提特傑史蒂芬艾爾文 TIETJE, STEVEN ALVIN (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 201210973A

TW 201233653A

JP 2011-57504A

US 4053679

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 42 頁

(54)名稱

透明玻璃陶瓷製品、玻璃陶瓷前驅物玻璃、及用於形成其之方法

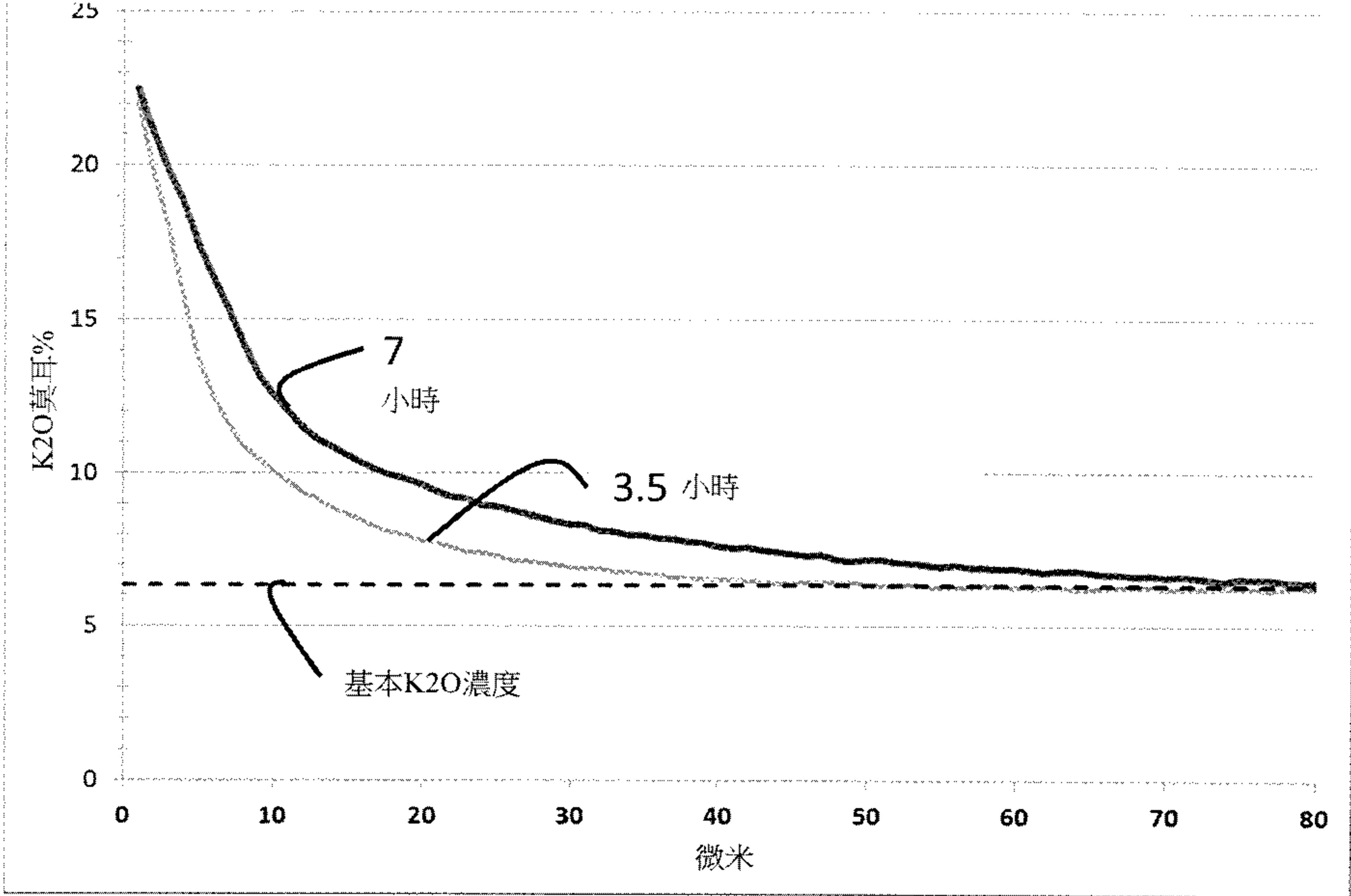
(57)摘要

揭示了玻璃陶瓷製品及前驅物玻璃的實施例。在一個或更多個實施例中，該玻璃陶瓷製品為透明的，並包括霞石相及磷酸鹽相。該玻璃陶瓷製品是無色的，並在整個可見光譜間表現出約 70% 或更大的透射率。該玻璃陶瓷製品可以可選地包括鋰鋁矽酸鹽相。該玻璃陶瓷製品的晶體可以具有約 100nm 或更小的主剖面。

Embodiments of glass ceramic articles and precursor glasses are disclosed. In one or more embodiments, the glass-ceramic articles are transparent and include a nepheline phase and a phosphate phase. The glass-ceramic articles are colorless and exhibit a transmittance of about 70% or greater across the visible spectrum. The glass-ceramic articles may optionally include a lithium aluminosilicate phase. The crystals of the glass-ceramic articles may have a major cross-section of about 100 nm or less.

指定代表圖：

第1圖



I691467

【發明摘要】

【中文發明名稱】透明玻璃陶瓷製品、玻璃陶瓷前驅物玻璃、及用於形成其之方法

【英文發明名稱】TRANSPARENT GLASS-CERAMIC ARTICLES, GLASS-CERAMIC PRECURSOR GLASSES AND METHODS FOR FORMING THE SAME

【中文】

揭示了玻璃陶瓷製品及前驅物玻璃的實施例。在一個或更多個實施例中，該玻璃陶瓷製品為透明的，並包括霞石相及磷酸鹽相。該玻璃陶瓷製品是無色的，並在整個可見光譜間表現出約70 %或更大的透射率。該玻璃陶瓷製品可以可選地包括鋰鋁矽酸鹽相。該玻璃陶瓷製品的晶體可以具有約100 nm或更小的主剖面。

【英文】

Embodiments of glass ceramic articles and precursor glasses are disclosed. In one or more embodiments, the glass-ceramic articles are transparent and include a nepheline phase and a phosphate phase. The glass-ceramic articles are colorless and exhibit a transmittance of about 70% or greater across the visible spectrum. The glass-ceramic articles may optionally include a lithium aluminosilicate phase. The crystals of the glass-ceramic articles may have a major cross-section of about 100 nm or less.

【指定代表圖】第（1）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

.

.

.

.

【發明說明書】

【中文發明名稱】透明玻璃陶瓷製品、玻璃陶瓷前驅物玻璃、及用於形成其之方法

【英文發明名稱】TRANSPARENT GLASS-CERAMIC ARTICLES, GLASS-CERAMIC PRECURSOR GLASSES AND METHODS FOR FORMING THE SAME

【相關申請案之交叉引用】

【0001】 本專利申請案根據專利法主張於2014年5月28日提出申請的美國臨時專利申請案序號第62/003636號及於2014年5月13日提出申請的美國臨時專利申請案序號第61/992490號的優先權權益，該申請案之內容為本案所依據且該申請案之內容以引用方式全部併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本揭示係關於具有改良機械強度的透明玻璃陶瓷製品、及前驅物玻璃以及用以形成這種玻璃陶瓷製品的方法，更特定言之係關於包括霞石結晶相的透明玻璃陶瓷製品，該透明玻璃陶瓷製品沿著可見光譜具有約70%或更高的透射率。

【先前技術】

【0003】 鋁矽酸鈉玻璃可以藉由離子交換製程強化，其中存在於玻璃中的鈉陽離子被交換成較大的鉀陽離子。不透明的含霞石玻璃陶瓷也可被以相同的方式強化。

【0004】 含霞石玻璃陶瓷通常使用TiO₂成核劑來成核。在含霞石玻璃陶瓷中產生內部成核通常需要大量的TiO₂成核劑（例如約5-10 wt%），該量足以在母玻璃（該玻璃陶瓷製品被從該母玻璃形成）中形成黃色或琥珀色。

【0005】 因此，需要有表現出改良機械強度並且可以藉由習知離子交換方法強化的透明、無色含霞石玻璃陶瓷製品。

【發明內容】

【0006】 本揭示的第一態樣係關於表現出改良機械強度的透明高度結晶奈米相玻璃陶瓷製品。在一個或更多個實施例中，該玻璃陶瓷製品藉由表現出高表面壓縮應力來表現出這種改良的機械強度，該高表面壓縮應力可以藉由由鉀陽離子交換存在於玻璃陶瓷製品中的鈉陽離子來實現或產生。在一個或更多個實施例中，該玻璃陶瓷製品包括首要相或主要相，該首要相或主要相包括霞石。該霞石相可以包括固溶體。在一些實施例中，該玻璃陶瓷製品包括磷酸鹽相及可選的鋰鋁矽酸鹽（「LAS」）相，該磷酸鹽相可以作為次要相存在（與該霞石相相比），該鋰鋁矽酸鹽相可以作為次要相存在（與該霞石相相比）。

【0007】 在一些實施例中，該霞石相和該磷酸鹽相中之至少一者包括複數個奈米晶體，該複數個奈米晶體具有約100 nm或更小的主剖面尺寸。在一些情況下，複數個奈米晶體形成該霞石相、該磷酸鹽相及該鋰鋁矽酸鹽相中之至少一者，而且該等複數個奈米晶體具有約100 nm或更小的主剖面尺寸。在一些實施例中，當存在於該玻璃陶瓷製品中時，具有約100 nm或更小的主剖面尺寸的該複數個奈米晶體形成該霞石相、該磷酸鹽相及該鋰鋁矽酸鹽相全部三者。

【0008】 在一個或更多個實施例中，該玻璃陶瓷製品為無色的，並且在整個可見光譜間、在從約390 nm至約700 nm之範圍中表現出約70 %或更高的透射率。

【0009】 在一個或更多個實施例中，該玻璃陶瓷製品包括組成物，該組成物以莫耳%為單位包括：範圍從約35至約60的SiO₂、範圍從約10至約30的Al₂O₃、範圍從約7至約31的Na₂O、範圍從約0至約20的K₂O、範圍從約0至約20的Li₂O、範圍從約1.5至約8的P₂O₅、及範圍從約0至約6的稀土元素氧化物。在一些具體的實施例中，該組成物可以包括：範圍從約40至約55的SiO₂、範圍從約14至約21的Al₂O₃、範圍從約13至約29的Na₂O、範圍從約2至約14的K₂O、範圍從約0至約

10的 Li_2O 、範圍從約2.5至約5的 P_2O_5 、及量的範圍從約0至約4的 ZrO_2 、 Y_2O_3 及 La_2O_3 中之至少一者。

【0010】 在一些實施例中，該玻璃陶瓷製品的組成物可以可選地包括量的範圍從0莫耳%至約8莫耳%的至少一種氧化物。例示性的氧化物包括 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZrO_2 。該玻璃陶瓷製品（及用以形成該玻璃陶瓷製品的前驅物玻璃）的組成物可以包括少於約1莫耳%的 TiO_2 。

【0011】 一個或更多個實施例的玻璃陶瓷可以包括六方鉀霞石相。在一些實施例中，該玻璃陶瓷製品可以包括壓縮應力層，該壓縮應力層可選地包括六方鉀霞石。此六方鉀霞石相可以藉由離子交換製程產生，該壓縮應力層係藉由該離子交換製程形成。在一些實施例中，該玻璃陶瓷製品可以具有約400 MPa或更大的平均表面壓縮應力（例如在從約400 MPa至約2 GPa的範圍中）。

【0012】 本揭示的第二態樣是關於一種形成玻璃陶瓷製品的方法。一個或更多個實施例的方法包括以在從約1 °C/分鐘至約10 °C/分鐘的範圍中的速率加熱前驅物玻璃製品來熱處理該前驅物玻璃製品以產生具有霞石相的玻璃陶瓷製品，及將該玻璃陶瓷製品冷卻至約室溫。在一個或更多個實施例中，加熱該前驅物玻璃可以包括單一加熱步驟加熱到在從約600 °C至約1000 °C或從約725 °C至約900 °C的範圍中的溫度。在一些情況下，加熱該前驅物玻璃可以包括超過一個熱處理。例如，在一些實施例中，加熱前驅物玻璃可以包括以下中之任一者或更多者：a) 以在從約1 °C/分鐘至約10 °C/分鐘的範圍中的速率將可成核的前驅物玻璃加熱到在從約600 °C至約900 °C（或更具體為從約700 °C至約850 °C）的範圍中的結晶溫度（ T_c ），及b) 將可成核的該前驅物玻璃製品保持在 T_c 。在大於約900 °C的 T_c 下，所產生的玻璃陶瓷可以是半透明或不透明的。可選地，在將該前驅物玻璃加熱到 T_c 之前，該方法可以包括將該前驅物玻璃加熱到在從約700 °C至約900 °C的範圍中的溫度（ T_n ），並將該前驅物玻璃製品保持在 T_n ，以產

生成核的前驅物玻璃製品。在一些實施例中，將該前驅物玻璃製品保持在Tn以產生成核的前驅物玻璃製品可被省略。

【0013】 在一個或更多個實施例中，該方法包括將該玻璃陶瓷製品進行離子交換，以產生壓縮應力層，該壓縮應力層包含至少400 MPa的壓縮應力。在一些實施例中，該方法包括將該玻璃陶瓷製品進行離子交換，以產生六方鉀霞石表面層。在一些實施例中，該方法包括藉由使該玻璃陶瓷製品曝露於溫度小於約400 °C的熔融鹽浴來對玻璃陶瓷進行離子交換。在一些其他的實施例中，該方法包括藉由使該玻璃陶瓷製品曝露於溫度約400 °C或更高的熔融鹽浴來對玻璃陶瓷進行離子交換。在其中利用較高溫熔融鹽浴的這種實施例中，所產生的玻璃陶瓷製品在整個可見光譜間具有約70 %或更高的透射率，並包括約900 MPa或更大的表面壓縮應力。

【0014】 前驅物玻璃製品可以是玻璃片，雖然其他形狀是預期的。在一個或更多個實施例中，玻璃片可以藉由其中玻璃片的厚度約小於5 mm的輥軋製程形成。玻璃片可以藉由其他方法形成，像是浮式製程、旋轉製程或甚至壓製製程（例如對於厚度足夠的相對小片）。

【0015】 本揭示的另一個態樣是關於包含組成物的前驅物玻璃，該組成物以莫耳%為單位包含：範圍從約35至約60的SiO₂、範圍從約10至約30的Al₂O₃、範圍從約7至約31的Na₂O、範圍從約0至約20的K₂O、範圍從約0至約20的Li₂O、範圍從約1.5至約8的P₂O₅、及範圍從約0至約6的稀土元素氧化物。該前驅物玻璃可以包括量的範圍從0莫耳%至約8莫耳%的至少一種氧化物，其中該至少一種氧化物包含B₂O₃、MgO、CaO、SrO、BaO、及ZrO₂中之一者。在一些實施例中，該前驅物玻璃包括的組成物以莫耳%為單位包含範圍從約40至約55的SiO₂、範圍從約14至約21的Al₂O₃、範圍從約13至約29的Na₂O、範圍從約2至約14的K₂O、範圍從約0至約10的Li₂O、範圍從約2.5至約5的P₂O₅、及量的範圍從約0至約4的ZrO₂、

Y_2O_3 及 La_2O_3 中之至少一者。在一些實施例中，該前驅物玻璃組成物包括少於約1莫耳%的 TiO_2 。

【0016】 該前驅物玻璃可以包括壓縮應力層，該壓縮應力層具有在從約200 MPa至約1000 MPa的範圍中的表面壓縮應力及在從約50 μm 至約150 μm 的範圍中的層深度。

【0017】 本揭示的另一個態樣是關於形成玻璃製品。在一個或更多個實施例中，該方法包括提供如本文所述的玻璃組成物、從該組成物形成玻璃製品、及將該玻璃製品進行離子交換以產生壓縮應力層，該壓縮應力層包含至少200 MPa的壓縮應力及在從約50 μm 至約150 μm 的範圍中的層深度。

【0018】 將在隨後的實施方式中闡述其他的特徵和優點，而且部分的特徵和優點對於所屬技術領域中具有通常知識者來說將可從實施方式輕易明瞭，或是藉由實施本文所述的實施例來理解，包括隨後的實施方式、申請專利範圍、以及附圖。

【0019】 應當理解的是，前面的一般性描述和以下的實施方式都只是例示性的，並且意圖提供用以理解申請專利範圍之本質和特性的概述或框架。附圖被包括在內，以提供進一步的理解，而且附圖被併入本說明書中並構成本說明書的一部分。圖式圖示一個或更多個實施例，並與說明書一起用以解釋各實施例的原理和操作。

【圖式簡單說明】

【0020】 第1圖為圖示離子交換前後，藉由EMPA量測的 K_2O 濃度為由實例5的前驅物玻璃形成的玻璃陶瓷內的深度之函數的曲線圖；

【0021】 第2圖為圖示離子交換後壓縮應力分佈為由實例5的前驅物玻璃形成的玻璃陶瓷之深度的函數之曲線圖；

【0022】 第3圖為圖示 K_2O 濃度為由實例5的前驅物玻璃形成的玻璃陶瓷之深度的函數之曲線圖；

【0023】 第4A圖為圖示離子交換前由實例5的前驅物玻璃形成的玻璃陶瓷之總透射和漫透射的曲線圖；

【0024】 第4B圖為圖示第4A圖圖示的玻璃陶瓷在離子交換之後的總透射和漫透射之曲線圖；及

【0025】 第5圖為圖示實例5的前驅物玻璃在離子交換之後及從而形成的玻璃陶瓷在離子交換前後的 $\ln(T_{total})/1\text{ mm}$ 厚度為 $1/\lambda^4$ 的函數之曲線圖。

【實施方式】

【0026】 現在將詳細地參照各個實施例，並將該等實施例的實例圖示於附圖中。

【0027】 本揭示的第一態樣是關於玻璃陶瓷製品及用以形成這種製品的前驅物玻璃。在一個或更多個實施例中，玻璃陶瓷製品是透明的，並表現出優良的機械強度。一個或更多個實施例的玻璃陶瓷製品包括一個或更多個結晶相，例如霞石相和磷酸鹽結晶相。在一些實施例中，霞石相是首要或主要相，而磷酸鹽結晶相構成次要相。可能有超過一種次要相存在於某些實施例中。例如，玻璃陶瓷製品可以包括LAS次要相。

【0028】 在一個或更多個實施例中，霞石相可以作為固溶體(ss)存在，而且可以可選地具有六邊形結構。霞石相的例示性成分包括 $NaAlSiO_4$ 、 $NaAlSiO_4-SiO_2$ 固溶體、 $(Na,K)AlSiO_4$ 固溶體、及/或 $(Na,K)AlSiO_4-SiO_2$ 固溶體，其中Na支配著K。在一些情況下，霞石固溶體礦物是六邊形($P6_3$)網狀矽酸鹽(tectosilicates)，該六邊形($P6_3$)網狀矽酸鹽的結構被「塞滿」 β 鱗石英形矽石的衍生物。這種六邊形($P6_3$)網狀矽酸鹽的通式是 $R(Al,Si,B)O_4$ ，其中 $R = Na、K、Ca$ 或空缺。該式可被以固溶體端員表示： $Ne_xKSyAn_zQ_{1-x-y-z}$ ，其中 $Ne=NaAlSiO_4$ (蘇打霞石)，

$Ks=KAlSiO_4$ （六方鉀霞石）， $An=CaAl_2Si_2O_8$ （鈣長石）及 $Q=SiO_2$ （石英）。在一些實施例中，可以存在一些 CaO 。在一個或更多個具體實施例中，霞石組成物可以包括 $(K,Na)SiO_4$ ，在某些情況下作為主要成分具有一些過量的 SiO_2 。

【0029】 在一個或更多個實施例中，玻璃陶瓷製品包括磷酸鹽結晶相，該磷酸鹽結晶相相對於霞石相可以形成次要相。在一些情況下，磷酸鹽晶體可以在比霞石晶體更低的溫度下形成。在一些實施例中，磷酸鹽晶體可以使霞石的結晶以細微的大小成核（例如約幾十奈米的大小）。已藉由x射線繞射發現這些磷酸鹽成核劑晶體（可以在熱處理過程中先於非晶相分離）包括正磷酸鹽。示例性的正磷酸鹽包括 Na_3PO_4 、或 $(Na,K)_3PO_4$ 、 $NaBaPO_4$ 、 $NaCaPO_4$ （磷鈉鈣石）、 Li_3PO_4 （鋰磷酸鹽）、 YPO_4 （磷鉕礦）、 $LaPO_4$ （磷銻鑷礦）、 $RE(PO_4)$ 、 $NaMgPO_4$ 、 $NaSrPO_4$ 、 $NaBaPO_4$ 及上述之組合。在其中用以形成玻璃陶瓷製品的前驅物玻璃包括 Li_2O （外加於或取代 Na_2O 任一種情況）的實施例中，可以存在鋰磷酸鹽（ Li_3PO_4 ）。在其他實施例中，當 Y_2O_3 、 La_2O_3 及/或 RE_2O_3 （ RE =稀土元素）被包括在用以形成玻璃陶瓷製品的前驅物玻璃中時，這些元素的正磷酸鹽存在於生成的玻璃陶瓷製品中。在一些實施例中，這些正磷酸鹽的霞石相成核造成主要尺寸在從約25 nm至約35 nm的範圍中的晶體形成，從而提高了玻璃陶瓷製品的透明度。在一些情況下，產生的玻璃陶瓷製品之透明度可能使得肉眼無法區分玻璃陶瓷製品與用以形成玻璃陶瓷製品的前驅物玻璃。

【0030】 玻璃陶瓷製品的結晶相可以使用 P_2O_5 作為成核劑來形成。在一些實施例中， P_2O_5 被以如上所列霞石固溶體化學計量的量或左右的量添加或包括在前驅物玻璃中。如本文中將更詳細描述的，熱處理這類前驅物玻璃可以得到具有本文所述霞石和磷酸鹽晶相的清晰、無色及高度結晶透明玻璃陶瓷製品。如本文中使用的，術語「無色」意指在CIE L^* 、 a^* 、 b^* 色度系統下的透射或反射色坐標在以下範圍中： L^* 在從約80至約100的範圍中（例如從約85至100、從約90

至100、或從約95至100)、 a^* 在從約-5至約5的範圍中(例如從約-3至3、從約-2至2、或從約-1至1)、及 b^* 在從約-5至約5的範圍中(例如從約-3至3、從約-2至2、或從約-1至1)。

【0031】 在一個或更多個實施例中，玻璃陶瓷製品可以包括可經熱處理形成的六方鉀霞石次要相。包括次要的六方鉀霞石晶相不會改變生成的玻璃陶瓷之透明度。如以下將更詳細討論的，六方鉀霞石的存在可以提高玻璃陶瓷製品的機械強度(例如就表面壓縮應力方面)。

【0032】 在一個或更多個實施例中，可以修改本文所述的結晶相之相對量，以提供理想的性質。例如，霞石通常具有高的熱膨脹係數(例如大於約 $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)。添加具有較低熱膨脹係數的LAS相並伴隨霞石和正磷酸鹽相可用於提高玻璃陶瓷製品的耐熱衝擊性。LAS相的實例包括伽瑪(γ) 鋰霞石。

【0033】 在一個或更多個實施例中，玻璃陶瓷製品表現出高透射率和低反射率，即使是在多達約10 mm(例如0.1 mm至約10 mm、0.3 mm至約10 mm、0.4 mm至約10 mm、0.5 mm至約10 mm、或1 mm至約10 mm)的厚度。本文中使用的術語「透射率」被定義為在給定波長範圍內透射通過材料(例如玻璃陶瓷製品或前驅物玻璃)的入射光功率之百分比。術語「反射率」被類似地定義為在給定波長範圍內被從材料(例如製品、基質、或光學膜或上述之一部分)反射的入射光功率之百分比。透射率和反射率是使用特定線寬量測的。在一個或更多個實施例中，透射率和反射率的特性化光譜解析度為小於5 nm或0.02 eV。本文中提供的透射率及/或反射率值是在整個可見光譜間。如本文中使用的，可見光譜包括在從約390 nm至約700 nm的範圍中的波長。

【0034】 一個或更多個實施例的玻璃陶瓷製品可以表現出在從約50 %至約93 %的範圍中的透射率。在一些實施例中，透射率可以在從約55 %至約93 %、從約60 %至約93 %、從約65 %至約93 %、從約70 %至約93 %、從約75 %至約93 %、

從約85 %至約93 %、從約90 %至約93 %、從約50 %至約90 %、從約50 %至約85 %、從約50 %至約80 %、從約50 %至約75 %、從約50 %至約70 %、從約90 %至約93 %、或從約90 %至約92 %的範圍、及之間的所有範圍和子範圍中。

【0035】 在一個或更多個實施例中，在兩個表面上量測時玻璃陶瓷製品可以表現出約10 %或更低的反射率。在一些情況下，反射率可以是約9 %或更低、約8 %或更低、或約7 %或更低。

【0036】 一個或更多個實施例的玻璃陶瓷製品可以表現出低的霧度及/或透射霧度。在一些情況下，「霧度」和「透射霧度」是指依據ASTM程序D1003（內容被以引用方式全部併入本文中如同在以下被完全闡述出）被散射到 $\pm 4.0^\circ$ 的角錐外的透射光之百分比。在一個或更多個實施例中，玻璃陶瓷製品可以具有約5 %或更低、或更具體來說約1 %或更低的霧度。

【0037】 訂製玻璃陶瓷製品中的晶體大小，以提供改良的機械強度及/或光學性能（例如透明度）。在一個或更多個實施例中，結晶相可被描述為奈米相，使得結晶相中的晶體具有約100 nm或更小的主尺寸。在一些情況下，晶體具有約90 nm或更小、約80 nm或更小、約70 nm或更小、約60 nm或更小、約50 nm或更小、約40 nm或更小、約30 nm或更小、或約20 nm或更小的主尺寸。在一些實施例中，在任一個或更多個結晶相（例如霞石相、磷酸鹽晶相、及/或LAS相）中約50 %或更多的晶體具有本文所述的主尺寸。例如，在任一個或更多個結晶相中約50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、95 %或100 %的晶體具有約100 nm或更小的主尺寸。在某些情況下，任一個或更多個結晶相中約95 %或100 %的晶體具有約50 nm或更小的主尺寸。例如，玻璃陶瓷製品中所有的晶體可以都具有100 nm或更小的主尺寸。在一些實施例中，在考量玻璃陶瓷製品的期望折射率的同時，可以修改一個或更多個結晶相的晶體尺寸。例如，前述的晶體尺寸可以適

合提供高的透明度和低的光散射，其中生成的玻璃陶瓷製品具有在從約1.3至約1.7的範圍中的折射率。

【0038】 在一些實施例中，玻璃陶瓷製品可被描述為高度結晶的。在這樣的實施例中，結晶相可以包括依重量計玻璃陶瓷製品的約50 %或更多。在一些情況下，結晶相可以包括玻璃陶瓷製品的約50 wt%至約100 wt%。在一些實施例中，結晶相可以包括玻璃陶瓷製品的約60 wt%至約100 wt%、約70 wt%至約100 wt%、約80 wt%至約100 wt%、或約85 wt%至約90 wt%。

【0039】 本文所述的玻璃陶瓷製品及用以形成這種製品的前驅物玻璃可以包括組成物，該組成物以莫耳%為單位包括：範圍從約35至約60的 SiO_2 、範圍從約10至約30的 Al_2O_3 、範圍從約7至約31的 Na_2O 、範圍從約0至約20的 K_2O 、範圍從約0至約20的 Li_2O 、範圍從約1.5至約8的 P_2O_5 、及範圍從約0至約6的稀土元素氧化物。在一個或更多個實施例中，該組成物可以包括量的範圍從0莫耳%至約8莫耳%的一種或更多種氧化物，例如 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZrO_2 。

【0040】 在一個或更多個實施例中，前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷製品的組成物中 SiO_2 的量可以是以莫耳%為單位在從約35至約60、從約35至約58、從約35至約56、從約35至約55、從約35至約54、從約35至約52、從約35至約50、從約35至約45、從約36至約60、從約38至約60、從約40至約60、從約42至約60、從約44至約60、從約45至約60、從約40至約55、從約45至約55、從約45至約50、從約50至約60、或從約47至約53的範圍、以及之間的所有範圍和子範圍中。 SiO_2 可以是組成物的主要組分，因此可以構成前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷中的玻璃之基質。同時， SiO_2 可以作為黏度增強劑，用於輔助玻璃的成形性，同時賦予玻璃化學耐久性。

【0041】 在一些實施例中，前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的組成物中 Al_2O_3 的量可以是以莫耳%為單位在從約10至約30、從約12至約30、從約14至約30、從約16

至約30、從約18至約30、從約20至約30、從約10至約28、從約10至約26、從約10至約25、從約10至約24、從約10至約22、從約10至約20、從約10至約15、從約14至約25、從約14至約21、從約15至約25、或從約16至約24、從約17至約23、或從約18至約22的範圍、以及之間的所有範圍和子範圍中。

【0042】 在一些實施例中， Na_2O 可以存在於前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的組成物中以莫耳%為單位在從約7至約31、從約7至約30、從約7至約28、從約7至約26、從約7至約24、從約7至約22、從約7至約20、從約8至約31、從約10至約31、從約12至約31、從約13至約31、從約13至約29、從約13至約25、或從約13至約24的範圍、以及之間的所有範圍和子範圍中。

【0043】 在一些實施例中， K_2O 可以存在於前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的組成物中以莫耳%為單位在從約0至約20、從約0至約18、從約0至約16、從約0至約14、從約0至約12、從約0.1至約20、從約0.1至約18、從約0.1至約16、從約0.1至約14、從約0.1至約12、2至約20、從約4至約20、從約6至約20、從約8至約20、從約10至約20、從約2至約18、從約2至約16、從約2至約12、或從約2至約10的範圍、以及之間的所有範圍和子範圍中。

【0044】 在一些實施例中， Li_2O 可以存在於前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的組成物中以莫耳%為單位在從約0至約20、從約0至約18、從約0至約16、從約0至約14、從約0至約12、從約0至約10、從約0.1至約20、從約0.1至約18、從約0.1至約16、從約0.1至約14、從約0.1至約12、從約0.1至約10、從約2至約20、從約4至約20、從約6至約20、從約8至約20、從約10至約20、從約2至約18、從約2至約16、從約2至約12、或從約2至約10的範圍、以及之間的所有範圍和子範圍中。

【0045】 在一些實施例中，前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷可以具有組成物，該組成物以莫耳%為單位包括一種或更多種稀土元素氧化物，例如 Y_2O_3 和 La_2O_3 。在一個或更多個實施例中，這種氧化物的存在以莫耳%為單位在從約0至約6、從約

0至約5、從約0至約4、從約0至約3、從約0至約2、從約0至約1、從約0.1至約6、從約0.1至約5、從約0.1至約4、從約0.1至約3、從約0.1至約2、或從約0.1至約1的範圍、以及之間的所有範圍和子範圍中。

【0046】 在一些實施例中，前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷可具有的組成物包括一種或更多種氧化物，該氧化物係選自 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZrO_2 中之任一者。任一種或更多種這樣的氧化物可以存在的量以莫耳%為單位在從約0至約8、從約0至約6、從約0至約5、從約0至約4、從約0至約3、從約0至約2、從約0至約1、從約0.1至約8、從約0.1至約6、從約0.1至約5、從約0.1至約4、從約0.1至約3、從約0.1至約2、或從約0.1至約1的範圍、以及之間的所有範圍和子範圍中。

【0047】 前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的組成物還可以包括一種或更多種成核劑。摻入該一種或更多種成核劑以在本文所述的前驅物玻璃之熱處理（例如成核及/或結晶）過程中促進至少結晶相及任何期望的一個或更多個次要結晶相成核及/或生長。

【0048】 在一些實施例中，該一種或更多種成核劑可以包括 P_2O_5 及/或 ZrO_2 。 P_2O_5 可以存在於前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的組成物中的量為從約1.5至約8、從約2至約8、從約2.5至約8、從約3至約8、從約3.5至約8、從約1.5至約7.5、從約1.5至約7、從約1.5至約6.5、從約1.5至約6、從約1.5至約5.5、從約1.5至約5、從約2.5至約6、從約2.5至約5、或從約2.2至約4、以及之間的所有範圍和子範圍。 ZrO_2 可以被包括在前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的組成物中的量從約0至約6、從約0至約5、從約0至約4、從約0至約3、從約0至約2、從約0至約1、從約0.1至約6、從約0.1至約5、從約0.1至約4、從約0.1至約3、從約0.1至約2、或從約0.1至約1、以及之間的所有範圍和子範圍。

【0049】 在一個或更多個實施例中，前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷製品的組成物包括約1莫耳%或更少的 TiO_2 。在一些實施例中， TiO_2 的量被限制於約0.5莫耳%以下。在一些情況下，前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷製品的組成物大致上不含 TiO_2 。如此處使用的，片語「大致上不含」意指成分不被特地包括在組成物中，並且存在的任何量是限於約0.01莫耳%以下的微量。

【0050】 在一些實施例中，在玻璃形成的過程中，Ce、Fe及/或Sn可以被包括在前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷製品的組成物中作為澄清包裝的一部分。也可以使用其他的澄清劑，例如氯化物及/或硫酸鹽。

【0051】 用以形成此類製品的玻璃陶瓷製品和前驅物玻璃可以包括從玻璃陶瓷製品及/或前驅物玻璃的表面延伸到玻璃陶瓷製品及/或前驅物玻璃內一個深度的壓縮應力層。如以下將更詳細描述的，這種壓縮應力層可以通過各種處理被形成或引入玻璃陶瓷製品及/或前驅物玻璃中。一種這樣的處理包括離子交換處理，其中前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷製品被沉浸或曝露於具有特定成分和溫度的離子交換浴持續指定的期間，以賦予一個或更多個表面壓縮應力（ σ_s ）。壓縮應力可以包括一個或更多個平均表面壓縮應力（CS）及/或一個或更多個壓縮應力深度（可被稱為一個或更多個層深度（DOL））。

【0052】 表面壓縮應力層的壓縮應力（ σ_s ）、本文所述的玻璃陶瓷和前驅物玻璃之平均表面壓縮（CS）可以使用傳統的光學技術和儀器方便地量測，該光學技術和儀器例如可向皆在日本東京的Luceo有限公司及/或Orihara工業有限公司購得的市售表面應力計模型FSM-30、FSM-60、FSM-6000LE、FSM-7000H...等。在一些情況下，可能需要另外的分析來測定精確的應力分佈。例如，在其中存在六方鉀霞石的實施例中，可能需要另外的分析。CS、DOL及應力分佈可以藉由近場折射（RNF）來量測，如美國專利第8,854,623號中更全面描述的。

【0053】 本文所述的前驅物玻璃和玻璃陶瓷製品可以具有相同或重疊的壓縮應力分佈（包括平均表面壓縮應力值及/或DOLs）。在一些其他的實例中，前驅物玻璃和玻璃陶瓷製品可以表現出不同的壓縮應力分佈。

【0054】 在一個或更多個實施例中，前驅物玻璃（在被熱處理之前）可以表現出高達約1200 MPa的平均表面壓縮應力。在某些情況下，平均表面壓縮應力是在從約200 MPa至約1200 MPa的範圍中。在一些特定的情況下，以FSM量測，平均表面壓縮應力可以在從約200 MPa至約500 MPa、從約200 MPa至約400 MPa、或從約300 MPa至約500 MPa的範圍中。一個或更多個實施例的前驅物玻璃（在被熱處理之前）可以具有多達約150 μm 的DOL。在一些情況下，以FSM或相容的方法量測，前驅物玻璃的DOL可以在從約50 μm 至約150 μm 、從約60 μm 至約150 μm 、從約70 μm 至約150 μm 、從約80 μm 至約150 μm 、從約90 μm 至約150 μm 、從約70 μm 至約120 μm 、從約70 μm 至約110 μm 、從約70 μm 至約100 μm 、或從約70 μm 至約90 μm 的範圍中。

【0055】 在一個或更多個實施例中，玻璃陶瓷製品可以表現出約200 MPa或更大的平均表面壓縮應力。在一些情況下，平均表面壓縮應力是在從約200 MPa至約1600 MPa的範圍中。在一些特定的情況下，以FSM量測，平均表面壓縮應力可以在從約400 MPa至約1600 MPa、從約600 MPa至約1600 MPa、從約700 MPa至約1600 MPa、從約800 MPa至約1600 MPa、從約900 MPa至約1600 MPa、從約200 MPa至約1400 MPa、從約400 MPa至約1400 MPa、從約600 MPa至約1400 MPa、從約700 MPa至約1400 MPa、從約800 MPa至約1400 MPa、從約900 MPa至約1400 MPa的範圍中。一個或更多個實施例的玻璃陶瓷製品可以具有多達約100 μm 的DOL。在一些情況下，以FSM量測，玻璃陶瓷製品的DOL可以在從約10 μm 至約100 μm 、從約20 μm 至約100 μm 、從約30 μm 至約100 μm 、從約40 μm 至約100 μm 、從約50 μm 至約100 μm 、或從約60 μm 至約100 μm 的範圍中。

【0056】 在一些情況下，玻璃陶瓷製品中的壓縮應力是將鉀陽離子交換進入玻璃陶瓷製品、尤其是進入霞石晶體中、並且將鈉或更小的陽離子交換出玻璃陶瓷製品的結果。鉀離子擴大霞石晶體的單元晶格並增加玻璃陶瓷製品表面的壓縮。

【0057】 在一些實施例中，也可以發生從霞石(Na,KAlSiO_4)到六方鉀霞石(KAlSiO_4)的相變，從而產生甚至更高的表面壓縮。在一個或更多個實施例中，玻璃陶瓷製品可以包括六方鉀霞石，六方鉀霞石可能存在於壓縮應力層中，因為存在於玻璃陶瓷製品中的鈉陽離子被交換成鉀陽離子。在一個或更多個實施例中，通過離子交換處理所產生的六方鉀霞石存在於壓縮應力層中導致表面壓縮應力增加（例如大於約1000 MPa的表面CS）。在一些實施例中，六方鉀霞石存在於一部分的壓縮應力層中（例如從玻璃陶瓷製品的表面到小於DOL的深度）。在一些實施例中，六方鉀霞石在玻璃陶瓷製品的表面作為一個層存在（即六方鉀霞石形成了表面層）。本文所述的玻璃陶瓷製品可以藉由離子交換處理被強化到比在玻璃中可以實現的更高的水平，因為較大離子被塞進霞石晶體內以及涉及霞石部分或全部被轉化為六方鉀霞石的離子交換誘發相變之組合產生了更大的表面壓縮。此外，玻璃陶瓷具有比玻璃更高的應變點，因此，可以使用較高溫的鹽浴來加速離子交換處理。另外，玻璃陶瓷的較高斷裂韌性（與玻璃相比）允許在達到不良的易碎性水平之前發展更大的表面壓縮和內部張力。

【0058】 在一些實施例中，前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷可以表現出高達約1000 MPa的磨耗環上環（ROR）值；然而，在使用SiC顆粒以5 psi磨耗之後，玻璃陶瓷可以表現出高達3000 MPa的磨耗ROR值。在一些實施例中，磨耗環上環值可以在從約400 MPa至約1000 MPa、從約500 MPa至約1000 MPa、從約600 MPa至約1000 MPa、從約700 MPa至約1000 MPa、或從約800 MPa至約1000 MPa的範圍中。

【0059】 在一些實施例中，玻璃陶瓷可以表現出結晶性，使得(R-3P)/Al在從約0.5至約1.5、從約0.6至約1.1或從約0.65至約1.1的範圍中。

【0060】 在一個或更多個實施例中，前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷可以具有多達約10 mm的厚度。在一些情況下，厚度可以在從約0.1 mm至約10 mm、從約0.2 mm至約10 mm、從約0.3 mm至約10 mm、從約0.5 mm至約10 mm、從約0.7 mm至約10 mm、從約1 mm至約10 mm、從約0.7 mm至約5 mm、從約0.7 mm至約2 mm、或從約0.7 mm至約1.3 mm的範圍中。

【0061】 本文所述的玻璃陶瓷製品及/或前驅物玻璃可以包括能提供附加功能的塗層。例如，這樣的塗層可以包括防指紋塗料、抗反射塗層、防污塗層、易清潔塗層、防刮塗層、及類似物。這樣的塗層可以藉由各種方法配置在玻璃陶瓷製品的表面上，該等方法例如化學氣相沉積（CVD）（例如電漿增強CVD、氣溶膠輔助CVD、金屬有機CVD、及類似者）、物理氣相沉積（PVD）的任何變型（例如離子輔助PVD、脈衝雷射沉積、陰極電弧沉積、濺射、及類似者）、噴塗、旋塗、浸塗、噴墨、溶膠-凝膠處理、或類似者。這樣的製程是本揭示所屬技術領域中具有通常知識者習知的。

【0062】 各種製品可以結合或利用本文所述的前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷。例如，電子裝置中使用的蓋及/或殼體可以使用前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷形成。在仍又其他的實施例中，前驅物玻璃和玻璃陶瓷可被用於各種可被設置用於無線通訊的電子裝置或可攜式運算裝置中，例如電腦和電腦配件，例如「滑鼠」、鍵盤、監視器（例如可以是任何利用冷陰極螢光燈（CCFL背光LCD）、發光二極體（LED背光LCD）...等的液晶顯示器（LCD）、電漿顯示面板（PDP）...及類似物）、遊戲控制器、平板電腦、大姆哥隨身碟、外部驅動器、白板...等；個人數位助理（PDA）；可攜式導航裝置（PNDs）；可攜式盤點裝置（PID）；娛樂裝置及/或中心、裝置及/或中心配件，例如調音器、媒體播放器（例如唱片、

卡式磁帶、光碟、固態...等)、有線及/或衛星接收器、鍵盤、監視器(例如可以是任何利用冷陰極螢光燈(CCFL背光LCD)、發光二極體(LED背光LCD)...等的液晶顯示器(LCD)、電漿顯示面板(PDP)...及類似物)、遊戲控制器...等;電子閱讀器裝置或電子閱讀器;行動電話或智慧型手機...等。作為替代的實例,前驅物玻璃和玻璃陶瓷可被用於汽車(儀表板、汽車車身部件)、家電、及甚至建築應用(例如水槽、水龍頭、淋浴壁、浴缸、插座蓋板、檯面、後擋板、電梯車廂等)、能源生產應用(例如太陽能熱部件)。

【0063】 本揭示的第二態樣是關於一種形成前驅物玻璃、玻璃陶瓷製品或前驅物玻璃和玻璃陶瓷兩者的方法。

【0064】 用於形成前驅物玻璃(被配製為本文所述的玻璃陶瓷之前驅物)的方法包括在低於約1600 °C的溫度下熔化被配製以在熔化前驅物玻璃時產生的原料混合物。該方法可以包括在低於約1600 °C的溫度下澄清和均質化原料的熔融混合物中之一者或更多者,以形成前驅物玻璃。前驅物玻璃可以使用所屬技術領域中習知的方法形成,該方法例如輥軋、薄輥軋、壓製、澆鑄及浮式製程。在一個或更多個實施例中,前驅物玻璃可以被成形為扁平的、平面的片或者可以被形成為三維的形狀(例如藉由澆鑄到模具中或其他習知的方法)。

【0065】 在一個或更多個實施例中,形成玻璃陶瓷的方法包括在一個或更多個預選的溫度下熱處理本文所述的前驅物玻璃持續一段或更多段預選的時間,以誘導一個或更多個結晶相(例如具有一種或更多種組成物、量、形態、大小或大小分佈等)結晶(即成核和生長)。該方法包括將成形的玻璃陶瓷冷卻至室溫。在一個或更多個具體實施例中,熱處理前驅物玻璃可以包括以1-10 °C/分鐘的速率將前驅物玻璃加熱到在從約600 °C至約1000 °C(例如從約725 °C至約900 °C或從約750 °C至約900 °C)的範圍中的最高溫度。在一些實施例中,熱處理前驅物玻璃可以包括超過一種熱處理。例如,在一些實施例中,熱處理前驅

物玻璃可以包括以下中之任一者或更多者：(i) 以1-10 °C/分鐘的速率將該前驅物玻璃加熱到在從約600 °C至約750 °C的範圍中的成核溫度（ T_n ）；(ii) 將該前驅物玻璃保持在該成核溫度下持續在從約¼小時至約4小時之間的範圍中的時間，以產生成核的前驅物玻璃；(iii) 以在從約1 °C/分鐘至約10 °C/分鐘的範圍中的速率將可能成核的前驅物玻璃加熱到在從約700 °C至約1000 °C的範圍中的結晶溫度（ T_c ）；以及(iv)將可能成核的前驅物玻璃保持在該結晶溫度持續在從約¼小時至約4小時的範圍中的時間，以產生本文所述的玻璃陶瓷。

【0066】 除了前驅物玻璃組成物之外，審慎指定熱處理步驟的溫度-時間曲線，以便產生一個或更多個以下的期望屬性：玻璃陶瓷的結晶相、一種或更多種主要結晶相及/或一種或更多種次要結晶相及殘餘玻璃的比例、一種或更多種主要結晶相及/或一種或更多種次要結晶相及殘餘玻璃的晶相組合、以及一種或更多種主要結晶相及/或一種或更多種次要結晶相之間的晶粒大小或晶粒大小分佈，上述可能接著影響所得的成形玻璃陶瓷之最終完整性、品質、顏色及/或透明度。在一些實施例中，可以省略與前驅物玻璃成核有關的熱處理（例如步驟(i)和(ii)），而且可以將前驅物玻璃簡單地在設定的溫度下進行熱處理（以本文他處揭示的速率），以形成一個或更多個結晶相。例如，前驅物玻璃可以被以在從約1 °C/分鐘至約10 °C/分鐘的範圍中的速率加熱到725 °C、750 °C、775 °C、800 °C、825 °C、850 °C、875 °C、或900 °C持續設定的時間量（例如長達約6小時、長達約4小時、或長達約2小時）。

【0067】 然後生成的玻璃陶瓷片可以藉由壓製、吹製、彎曲、下垂、真空成形、或其他手段重新成形為厚度均勻的彎曲片。重新成形可以在熱處理之前完成，或成形步驟也可以作為一個熱處理步驟，其中成形和熱處理兩者大致上同時進行。在一些實施例中，成形可能先於變形，或是變形可能先於成形，或是變形可能與成形大致上同時發生。

【0068】 在一些實施例中，形成前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的方法包括在前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷中形成壓縮應力層，如本文所述。在一個或更多個實施例中，該方法具體包括藉由使這樣的前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷之一個或更多個表面接受一種或更多種具有特定組成和溫度的離子交換浴持續指定的時段來使該前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷製品進行離子交換，以賦予該一個或更多個表面壓縮應力（ σ_s ）。該壓縮應力可以包括一種或更多種平均表面壓縮應力（CS）、及/或一種或更多種DOLs。

【0069】 在離子交換處理中使用的浴代表具有一種或更多種離子的離子源，該一種或更多種離子的離子半徑大於存在於前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷中的一種或更多種離子（更具體來說為存在於前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷之至少一個表面中的離子）之離子半徑。在前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷浸入浴中期間，前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷中具有較小半徑的離子可以被具有較大半徑的離子取代或交換。這種交換可以藉由在合理的時間內將浴及/或前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的溫度控制在離子相互擴散（例如浴和玻璃陶瓷之間的離子遷移率）足夠快的溫度範圍內來促進或實現（例如介於約1小時和64小時之間、或從4至16小時，範圍在約300 °C和500 °C之間或從360 °C至460 °C）。同時，這樣的溫度通常低於玻璃陶瓷的任何玻璃之玻璃轉移溫度（ T_g ）。可以在浴和前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷之間進行交換的一些例示性離子包括鈉（ Na^+ ）、鋰（ Li^+ ）、鉀（ K^+ ）、銣（ Rb^+ ）、及/或銫（ Cs^+ ）離子。在一種情境中，浴可以包括可交換前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷中的鋰（ Li^+ ）離子的鈉（ Na^+ ）、鉀（ K^+ ）、銣（ Rb^+ ）、及/或銫（ Cs^+ ）離子。或者，浴中的鉀（ K^+ ）、銣（ Rb^+ ）、及/或銫（ Cs^+ ）離子可以交換前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷中的鈉（ Na^+ ）離子。在另一種情境中，浴中的銣（ Rb^+ ）及/或銫（ Cs^+ ）離子可以交換前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷中的鉀（ K^+ ）離子。

【0070】 離子源的一些實例包括一種或更多種氣態離子源、一種或更多種液體離子源、及/或一種或更多種固體離子源。在一種或更多種液體離子源中的是液體和液體溶液，例如熔融鹽。例如，對於上述的離子交換實例來說，這種熔融鹽可以是一種或更多種鹼金屬鹽，例如、但不限於一種或更多種鹵化物、碳酸鹽、氯酸鹽、硝酸鹽、亞硫酸鹽、硫酸鹽、或前述之兩種或更多種的組合。在一個實例中，適當的鹼金屬鹽可以包括硝酸鉀（ KNO_3 ）、硝酸鈉（ NaNO_3 ）及硝酸鉀和硝酸鈉的組合。應當指出的是，除了單一步驟的離子交換處理之外，也可以利用多步驟的離子交換處理來提供特定的CS到前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的表面，並因此增強前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的性能。在一些實施例中，單一步驟的離子交換處理可以藉由將前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷製品放在介於約300 °C和500 °C之間的 NaNO_3 浴中持續約1小時和64小時之間而交換離子（特別是將鋰交換成鈉的離子交換）進入前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的表面來完成。在其他的實施例中，單一步驟的離子交換處理可以藉由將前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷製品放在介於約300 °C和500 °C之間的混合鉀/鈉浴（例如包括約0.1 wt%至約25 wt%的 NaNO_3 其餘為 KNO_3 的浴、80/20 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 浴、60/40 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 浴、或甚至50/50 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 浴...等）中持續約1小時和64小時之間來完成。在仍其他的實施例中，二步驟離子交換處理可以藉由首先將前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷製品放在介於約300 °C和500 °C之間的含Li鹽浴（例如熔融鹽浴可以是由 Li_2SO_4 作為主要成分所組成的、但以濃度足夠的 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 或 Cs_2SO_4 稀釋以形成熔融浴的高溫硫酸鹽浴）中持續約1小時和64小時之間、之後將經離子交換的前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷放在介於約300 °C和500 °C之間的含Na鹽浴中持續約1小時和64小時之間來完成。二步驟離子交換處理的第一步驟之功能是使用含Li鹽浴中找到的較小鋰離子取代前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷之至少一個表面中

的較大鈉離子。二步驟離子交換處理的第二步驟之功能是交換Na進入前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷的至少一個表面中。

【0071】 可用於進行本文所述的前驅物玻璃和玻璃陶瓷之離子交換的替代浴組成物包括溫度700 °C或更高的KCl/K₂SO₄混合物。KCl/K₂SO₄的比率可以從約60:40至約40:60，或更具體來說是52:48。這種浴組成物可被用來形成表面上具有六方鉀霞石的玻璃陶瓷，如本文所述。可以將這些替代組成物與可用於作為毒化成分的NaNO₃或KNO₃組合。這種玻璃陶瓷的壓縮應力分佈可以使用這些替代浴組成物來修改。例如，在一些實施例中，經這些替代浴組成物離子交換的玻璃陶瓷可以表現出「步階」壓縮應力分佈，為層深度的函數，使得在距離表面深度較深處（例如約40 μm或更深）CS被保持在高水平，然後在更加深的深度逐漸減少。據信這種「步階」分佈是由表面存在的六方鉀霞石層所導致的。用於比較，大多數習知具有壓縮應力分佈的玻璃是一致地在表面處或附近開始最高壓縮應力水平並沿著深度逐漸減少或降低。在其他實施例中，使用替代浴組成物離子交換的玻璃及/或玻璃陶瓷可以表現出深埋的CS峰，使得CS從表面減小但隨後在距離表面一個深度處增加，之後在較深的深度處再次減少。

【0072】 在一個或更多個具體的實施例中，該方法包括在玻璃陶瓷製品中產生六方鉀霞石表面層。在一些情況下，產生六方鉀霞石層可以包括將一部分的霞石相轉變成六方鉀霞石。在一些實施例中，產生六方鉀霞石層包括將玻璃陶瓷製品浸入溫度約400 °C或更高（例如約450 °C）的離子交換浴中。離子交換浴可以包括KNO₃。生成的玻璃陶瓷製品表現出約900 MPa或更大的壓縮應力，而且在整個可見光譜間還表現出約70 %或更高的透射率。

【0073】 將藉由以下實例進一步闡明各種實施例。

實例

【0074】 在實例中，本文所述的前驅物玻璃和玻璃陶瓷之相組合及/或結晶尺寸的鑑定是藉由或可以藉由所屬技術領域中具有通常知識者習知的XRD分析技術使用市售設備來測定，該市售設備例如由荷蘭飛利浦公司製造的型號PW1830（Cu K α 射線）繞射儀。通常取得 2θ 從5至80度的光譜。爲了特徵化本文所述的前驅物玻璃及/或玻璃陶瓷之表面所量測的元素分佈是藉由或可以藉由所屬技術領域中具有通常知識者習知的分析技術來測定，該分析技術例如電子微探針分析（EMPA）、x射線光致發光光譜法（XPS）、二次離子質譜法（SIMS）等。

實例1

【0075】 以下實例說明本揭示的優點和特徵，而且絕無意圖將本揭示限制於該等實例。

【0076】 由於各個組分的總和加總爲100或非常接近100，故爲了所有實際的目的，記述的值可被視爲表示莫耳%。實際的前驅物玻璃批料成分可以包含任何材料，無論是氧化物或是其他化合物，當被與其他批料成分一起熔化時，該等氧化物或是其他化合物將被轉化成正確比例的所需氧化物。

【0077】 *實例1-16*：在鉑坩堝中使用一批原料製作表1所列的例示性前驅物玻璃，該批原料被配製成在熔化和精煉時產出2000 g的前驅物玻璃。將每個容納配製的原料批料的坩堝放在被預熱到在從約1450 °C至約1650 °C的範圍中的溫度的爐中，所配製的原料批料在此爐中被熔化和精煉16小時，以產生熔融前驅物玻璃，然後該熔融前驅物玻璃被澆鑄成矩形厚板，該矩形厚板在從約600 °C至約700 °C的範圍中的溫度下進行退火約6小時。所生成的玻璃厚板是透明、無色且不含晶體的。

【0078】 以這種方式，各個示例性前驅物玻璃的厚板之後可以放在使用不同或類似的溫度-時間循環程式化的靜態爐中接受數個不同的及/或類似的熱處

理。將表1所列的數個示例性前驅物玻璃厚板接受的一些溫度-時間循環之實例列於表2並包括：

將前驅物玻璃引入被設定在室溫和500 °C 之間的爐中；

以5 °C/分鐘（min）將前驅物玻璃加熱到在從約725 °C 至約900 °C 的範圍中的溫度，如表2所示；及
冷卻到室溫。

【0079】 表2提供熱處理之後經熱處理的前驅物玻璃厚板之外觀。與熱處理之前相比，接受熱處理之後的前驅物玻璃矩形厚板表現出改良的透明度。

【0080】 同時，如X射線繞射（XRD）分析測定的，生成的玻璃陶瓷表現出包含霞石相作為主要結晶相及一種或更多種次要相的晶相組合，包括單獨磷酸鹽晶相或磷酸鹽晶相與LAS相的各種組合，亦如表2所示。

【0081】 表1：前驅物玻璃1-16之成分。

Wt. %	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	38	40	37.3	44.2	37.1	43.4	37.2	36.3
Al ₂ O ₃	27.2	24.4	26.7	23.9	26.5	23.7	26.6	26
Na ₂ O	18.2	15.5	20	24.1	19.4	25.1	19.7	19.2
Li ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
K ₂ O	7.5	8	8.2	0	8	0	8.1	7.9
P ₂ O ₅	9.1	7.1	7.8	7.8	9	7.8	8.4	8.2
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	2.4
BaO	0	5	0	0	0	0	0	0
Y ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	100	100	100	100	100	100	100	100
莫耳%	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	47.3	50.3	46.1	52	46.2	51.1	46.1	44.9
Al ₂ O ₃	19.9	18.1	19.4	16.6	19.4	16.4	19.4	19
Na ₂ O	22	18.9	23.9	27.5	23.4	28.6	23.7	23
Li ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
K ₂ O	6	6.4	6.5	0	6.3	0	6.4	6.2
P ₂ O ₅	4.8	3.8	4.1	3.9	4.7	3.9	4.4	4.3
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	2.6
BaO	0	2.5	0	0	0	0	0	0
Y ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

表 1（接續的）								
Wt. %	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	43.9	38.4	40.6	37.9	37.2	45	37.6	41.6
Al ₂ O ₃	23.7	26.9	23	26.5	26	27.2	27.4	29.1
Na ₂ O	22.7	19.9	21.4	17.2	13.2	12.3	11.4	9.7
Li ₂ O	0	0	0	0	0	3.5	0	6.1
K ₂ O	2	8.2	6.2	11.9	17.2	5.7	8	4.3
P ₂ O ₅	7.7	6.6	8.8	6.5	6.4	6.3	6	6.3
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	
Y ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	9.6	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	2.9
Total	100	100	100	100	100	100	100	100
莫耳%	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	52	47.1	49.2	47.1	47.1	52.1	50.2	47.7
Al ₂ O ₃	16.6	19.4	16.4	19.4	19.4	18.6	21.5	19.7
Na ₂ O	26	23.7	25.1	20.7	16.2	13.8	14.7	10.7
Li ₂ O	0	0	0	0	0	8.2	0	14.1
K ₂ O	1.5	6.4	4.8	9.4	13.9	4.2	6.8	3.1
P ₂ O ₅	3.9	3.4	4.5	3.4	3.4	3.1	3.4	3.1
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0
Y ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	3.4	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	1.6
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

【0082】 表2：用於前驅物玻璃1-16的溫度-時間循環及選擇的循環之後的外觀

	1	2	3	4	5	6	7	8
在 T 熱處理 4 小時								
T = 775 °C	半透明	半透明	透明	透明	透明	透明	透明	乳白色
T = 750 °C	透明	透明	透明	透明且破裂	透明	透明但破裂	透明	模糊
T = 825 °C	-	-	-	-	透明	透明	透明	-
T = 900 °C	-	-	-	-	-	-	-	-
T = 725 °C	-	-	-	-	-	-	-	透明
結晶相/組合								
	Ne 主要：NaP 次要	Ne 主要 Na, BaP 次要	Ne 主要 NaP 次要	Ne 主要 NaP 次要	Ne 主要 NaP 次要	Ne 主要 NaP 次要	Ne 主要 NaP 次要	Ne 主要 NaP 次要
Ne = 霞石；NaP = Na ₃ PO ₄ ；Na, BaP=NaBaPO ₄ ；LiP=Li ₃ PO ₄ （鋰磷酸鹽）； Ks = KAlSiO ₄ ；YP=YPO ₄ ；LAS= 伽瑪(γ) LiAlSiO ₄								

表 2 (接續的)								
	9	10	11	12	13	14	15	16
在 T 熱處理 4 小時								
T = 775 °C	模糊	透明	透明	透明	透明	透明*	-	透明
T = 750 °C	透明	透明	透明	透明	透明	-	-	透明
T = 825 °C	-	透明	-	-	-	透明	-	-
T = 900 °C	-	-	-	-	-	-	透明	-
T = 725 °C	-	-	-	-	-	-	-	-
結晶相/組合								
	Ne 主要 NaP 次要	Ne 主要 NaP 次要	Ne 主要 NaP 次要	Ne 主要 NaP 次要	Ne 主要 Ks 次要 NaP 次要	Ne 主要 LiP 次要	βYP	Ne 主要 NaP 次要 LAS 次要
Ne = 霞石；NaP = Na ₃ PO ₄ ；Na,BaP=NaBaPO ₄ ；LiP=Li ₃ PO ₄ （鋰磷酸鹽）； Ks = KAlSiO ₄ ；YP=YPO ₄ ；LAS= 伽瑪(γ) LiAlSiO ₄ *Ex. 14 –在 775 °C 陶瓷化 4 小時之後，然後在 480 °C 的 KNO ₃ 熔融鹽浴中離子交換 8 小時，表現出約 2540 MPa 的平均 MOR。								

【0083】 進一步評估實例5的前驅物玻璃及由該前驅物玻璃形成的玻璃陶瓷。具體來說，由實例5的前驅物玻璃（在T = 775 °C 熱處理4小時之後）形成的玻璃陶瓷在溫度450 °C的100 % KNO₃熔融浴中進行離子交換持續兩個不同期間：3.5小時（「樣品5A」）和7小時（「樣品5B」）前後K₂O濃度（莫耳%）的分佈為深度的函數。以EMPA量測玻璃陶瓷的K₂O濃度並繪製於第1圖。在第1圖中，虛線表示在進行離子交換之前玻璃陶瓷中的K₂O量。如第1圖所示，進行較久的離子交換的玻璃陶瓷沿著較深的深度具有較高的K₂O濃度（例如，進行離子交換7小時的樣品在18 μm的深度之K₂O濃度約為進行離子交換3.5小時的樣品在相同深度的K₂O濃度之兩倍高。亦如第1圖所示，K₂O的濃度分佈與進行類似離子交換之後的前驅物玻璃上發現的誤差函數狀並不相像。在進行離子交換3.5小時和7小時的兩個樣品上各在約8 μm和13 μm處發現K₂O濃度斜率的不連續性。

表面XRD分析指出，六方鉀霞石（作為層）存在於玻璃陶瓷製品的表面，據信這是霞石被轉化為六方鉀霞石。如本文中討論的，這種部分的霞石相變成六方鉀霞石的轉化提供了實質的強度增加（以增加的壓縮應力表示）。

【0084】 由於化學分佈不是標準的（例如K₂O濃度具有不連續性），故基於這些數據來取出壓縮應力曲線。使用FSM量測由實例5的前驅物玻璃製成的四個樣品（「樣品5C-5F」）之壓縮應力分佈，為DOL的函數，並圖示在第2圖中。這四個樣品是使用與第1圖圖示的樣品相同的熱處理行程（即在775 °C下熱處理4小時）形成的並具有1 mm的厚度。將這四個樣品在不同條件下進行離子交換，如表3所示。

【0085】 表3：玻璃陶瓷5C-5F的離子交換條件。

樣品	浴濃度	浴溫度	離子交換時間
5C	95 wt% KNO ₃ 5 wt% NaNO ₃	450 °C	3.5 小時
5D	95 wt% KNO ₃ 5 wt% NaNO ₃	450 °C	7 小時
5E-1	100 wt% KNO ₃	360 °C	2.5 小時
5E-2	100 wt% KNO ₃	360 °C	7 小時
5E-3	100 wt% KNO ₃	360 °C	17 小時
5F	100 wt% KNO ₃	450 °C	7 小時

【0086】 在溫度450 °C的100% KNO₃熔融浴中進行離子交換7小時的樣品5F表現出約1200 MPa的表面壓縮應力，並具有延伸到大於約60 um的DOL的非單調壓縮應力分佈。實例5的前驅物玻璃在與樣品5F相同的條件下進行離子交換並表現出約400 MPa的表面CS及大於約100 μm的DOL。還使用包含95 wt% KNO₃/5 wt% NaNO₃的熔融浴進行樣品5C和5D的離子交換，樣品5C和5D表現出大於約600 MPa的表面壓縮應力，並發現約60 um的DOL。樣品5E在較低的溫度（例如約360 °C）下進行2.5小時（「樣品5E-1」）、7小時（「樣品5E-2」）及17小時（「樣

品5E-3」) 的離子交換。未將樣品5E-1和5E-2的壓縮應力分佈圖示在第2圖中；然而，在360 °C下離子交換17小時之後，在樣品5E-3觀察到約1200 MPa的表面壓縮應力及約40 μm 的DOL。

【0087】 將在360 °C下分別離子交換2.5小時、7小時及17小時之後由EMPA量測的樣品5E-1、5E-2及5E-3之 K_2O 濃度（莫耳%）分佈為深度的函數圖示於第3圖。亦將樣品5C和5D之 K_2O 濃度（莫耳%）分佈為深度的函數圖示於第3圖。

【0088】 分析樣品5C-5E的總透射和漫透射，並圖示於第4A圖（離子交換之前）和第4B圖（在表3所列的條件下離子交換之後）。玻璃陶瓷具有1 mm的厚度。如第4A圖和第4B圖所示，在離子交換之後仍保持透明性。

【0089】 漫透射提供霧度的評估。如第4A圖所示，在大於約450 nm的波長漫透射是低的。在離子交換之前，在整個可見光譜間的總透射大於約85 %，而且在大於約550 nm的波長時總透射介於約92 %和95 %之間。

【0090】 在第4B圖中，實線表示總透射而虛線表示在表3所列的離子交換條件之後的漫透射。離子交換之後樣品的總透射改良了而優於離子交換之前的總透射。漫透射改變了，且樣品5D表現出最低的漫透射，表示非常低水平的霧度。

【0091】 第5圖表示在離子交換之前和在表3所列不同條件下離子交換之後樣品5D-5E的 $\ln(T)/1\text{ mm}$ 厚度為 $1/\lambda^4$ 的函數。在使用與用以離子交換樣品5D的條件相同的條件進行離子交換之後，將玻璃陶瓷的數據與實例5的前驅物玻璃相比較。第5圖圖示的數據良好近似於一直線，表示瑞利（Rayleigh）散射是主要的損耗機制。玻璃陶瓷的散射比前驅物玻璃高3-4倍；這與晶體具有約30 nm的主尺寸的發現一致。根據第5圖，散射的量與離子交換的條件無關。

【0092】 實例17-25：在鉑坩堝中使用一批原料製作表4所列的例示性前驅物玻璃，該批原料被配製成在熔化和精煉時產出2000 g的前驅物玻璃。將每個容納配製的原料批料的坩堝放在被預熱到在從約1450 °C至約1650 °C的範圍中的溫度

的爐中，所配製的原料批料在此爐中被熔化和精煉16小時，以產生熔融前驅物玻璃，然後該熔融前驅物玻璃被澆鑄成矩形厚板，該矩形厚板在從約600 °C至約700 °C的範圍中的溫度下進行退火約6小時。

【0093】 藉由將各個厚板放在使用不同或類似的溫度-時間循環程式化的靜態爐中，以讓該等厚板接受數個不同的及/或類似的熱處理而形成玻璃陶瓷。將表4所列的數個例示性前驅物玻璃厚板接受的溫度-時間循環列於表5。

【0094】 藉由XRD分析生成的玻璃陶瓷，以在結晶成為霞石固溶體發生之前辨別存在於玻璃中的成核劑。該等成核劑是正磷酸鹽，包括Na₃PO₄、NaCaPO₄（磷鈉鈣石）、及Li₃PO₄（鋰磷酸鹽），如表4所示。

【0095】 表4：前驅物玻璃17-25之成分。

莫耳%	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SiO ₂	46.2	47.1	45.9	44.5	44.9	52.1	48.8	44.3	47
Al ₂ O ₃	19.4	19.4	19.4	18.7	19	18.6	20.1	18.2	23.5
Na ₂ O	23.4	23.7	23.3	24.8	23	13.8	7.1	22.3	17.4
K ₂ O	6.3	6.4	6.2	7.5	6.2	4.2	2.9	6	5.6
Li ₂ O	0	0	0	0	0	8.2	16.5	0	0
P ₂ O ₅	4.7	3.4	5.2	4.5	4.3	3.1	3.2	3.2	2.5
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	4
B ₂ O ₃	0	0	0	0	2.6	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	1.4	6	0
總共	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成核劑	Na ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	NaCaPO ₄

【0096】 應當注意的是，在表4的成分中，去除Na以形成成核的磷酸鹽（或磷酸鹽成核劑）之後，Na/(Na+K)的有效比率可以在從約0.45至約0.9的範圍中改變。

【0097】 表5：用於前驅物玻璃17-25的溫度-時間循環。

	17	18	19	20	21	22	23	24	25
在 T 熱處理 XX 小時									
T = 775 °C	4	4	4	4		4			4
T = 750 °C							4		
T = 825 °C								4	
T = 900 °C									
T = 725					4				

°C									
結晶相/組合									
	Ne+Na P	Ne+Na P	Ne+Na P	Ne+Na P	Ne+Na P	Ne+Li P	Ne+L AS+ LiP+ 二矽酸 鋰	Ne+Na P+ZrO 2	Ne+N aCaP O4
Ne =霞石；NaP = Na ₃ PO ₄ ；Na,BaP=NaBaPO ₄ ；LiP=Li ₃ PO ₄ （鋰磷酸鹽）； Ks = KAlSiO ₄ ；YP=YPO ₄ ；LAS=伽瑪(γ) LiAlSiO ₄									

【0098】 實例17的玻璃陶瓷表現出具有深的層深度的壓縮應力。實例17的玻璃陶瓷也表現出低的結晶度（即(R-3P)/Al = 0.80）。

【0099】 實例18的玻璃陶瓷表現出化學計量的高結晶度及(R-3P)/Al = 1.0。

【0100】 實例19的玻璃陶瓷表現出最深的層深度及最低的(R-3P)/Al = 0.72。

【0101】 實例20的玻璃陶瓷表現出（化學計量的(R-3P)/Al = 1.0）及相對於實例18（也表現出(R-3P)/Al = 1.0）較高量的P₂O₅。

【0102】 實例21的玻璃陶瓷包括B₂O₃，並且被認為表現出增強的壓痕斷裂抗性。

【0103】 實例22的前驅物玻璃表現出低的液相黏度（在1050 °C下），而且產生的玻璃陶瓷表現出大於約3 GPa的未磨耗MOR。

【0104】 實例23的玻璃陶瓷表現出霞石+ β-鋰霞石晶相。不受理論所束縛，據信實例23將表現出較低的熱膨脹係數（CTE）。

【0105】 據信由於存在NaCaPO₄，實例25的玻璃陶瓷表現出比包括NaP的實例增強的化學耐久性。

【0106】 所屬技術領域中具有通常知識者將顯而易見的是，可以在不偏離本發明的精神或範圍下做出各種修改和變化。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

【0107】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【0108】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

.

.

.

.

.

.

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種前驅物玻璃，包含一組成物，該組成物以莫耳%為單位包含：

範圍從約 35 至約 55 的 SiO_2 ，

範圍從約 10 至約 30 的 Al_2O_3 ，

範圍從約 7 至約 31 的 Na_2O ，

範圍從約 0 至約 20 的 K_2O ，

範圍從約 0 至約 20 的 Li_2O ，

範圍從 3 至約 8 的 P_2O_5 ，

小於約 1 的 Ti_2O ，及

一範圍從大於 0 至約 6 的稀土元素氧化物。

【第2項】 如請求項 1 所述之前驅物玻璃，進一步包含一壓縮應力層，該壓縮應力層具有一範圍從約 200 MPa 至約 600 MPa 的表面壓縮應力及一範圍從約 50 μm 至約 150 μm 的層深度。

【第3項】 如請求項 1 所述之前驅物玻璃，其中該組成物可選地包含至少一氧化物，該至少一氧化物之含量在從 0 莫耳%至約 8 莫耳%的範圍中，而且其中該至少一氧化物包含 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZrO_2 中之一者。

【第4項】 如請求項 1 所述之前驅物玻璃，其中該玻璃為厚度小於約 5 mm 之一玻璃片。

【第5項】 如請求項 1 所述之前驅物玻璃，其中該組成物以莫耳%為單位進一步包含：

範圍從約 40 至約 55 的 SiO_2 ，

範圍從約 14 至約 21 的 Al_2O_3 ，

範圍從約 13 至約 29 的 Na_2O ，

範圍從約 2 至約 14 的 K_2O ，

範圍從約 0 至約 10 的 Li_2O ，

範圍從 3 至約 8 的 P_2O_5 ，

小於約 1 的 Ti_2O ，

量的範圍從大於 0 至約 4 的 ZrO_2 、 Y_2O_3 及 La_2O_3 中之至少一者。

【第6項】 如請求項 1 所述之前驅物玻璃，其中 $Na_2O+K_2O+Li_2O \geq 17$ 莫耳%。

【第7項】 如請求項 1 所述之前驅物玻璃，其中 $30.4 \text{ 莫耳}\% \geq Na_2O+K_2O+Li_2O \geq 21.5 \text{ 莫耳}\%$ 。

【第8項】 如請求項 1 所述之前驅物玻璃，進一步包含一範圍從 0.1 莫耳%至約 6 莫耳%的稀土元素氧化物。

【第9項】 一種形成一玻璃陶瓷的方法，包含以下步驟：

以一在從約 $1^\circ C$ /分鐘至約 $10^\circ C$ /分鐘範圍中的速率加熱至一在從約 $600^\circ C$ 至約 $1000^\circ C$ 範圍中的溫度來熱處理如請求項 1 或 2 所述之前驅物玻璃之製品；將該玻璃陶瓷製品冷卻至約室溫；及可選地將該玻璃陶瓷製品進行離子交換，

其中熱處理該前驅物玻璃製品包含以下步驟：

a) 將該前驅物玻璃製品加熱至一成核溫度 (T_n)，該成核溫度在從約 $700^\circ C$ 至約 $900^\circ C$ 的範圍中，

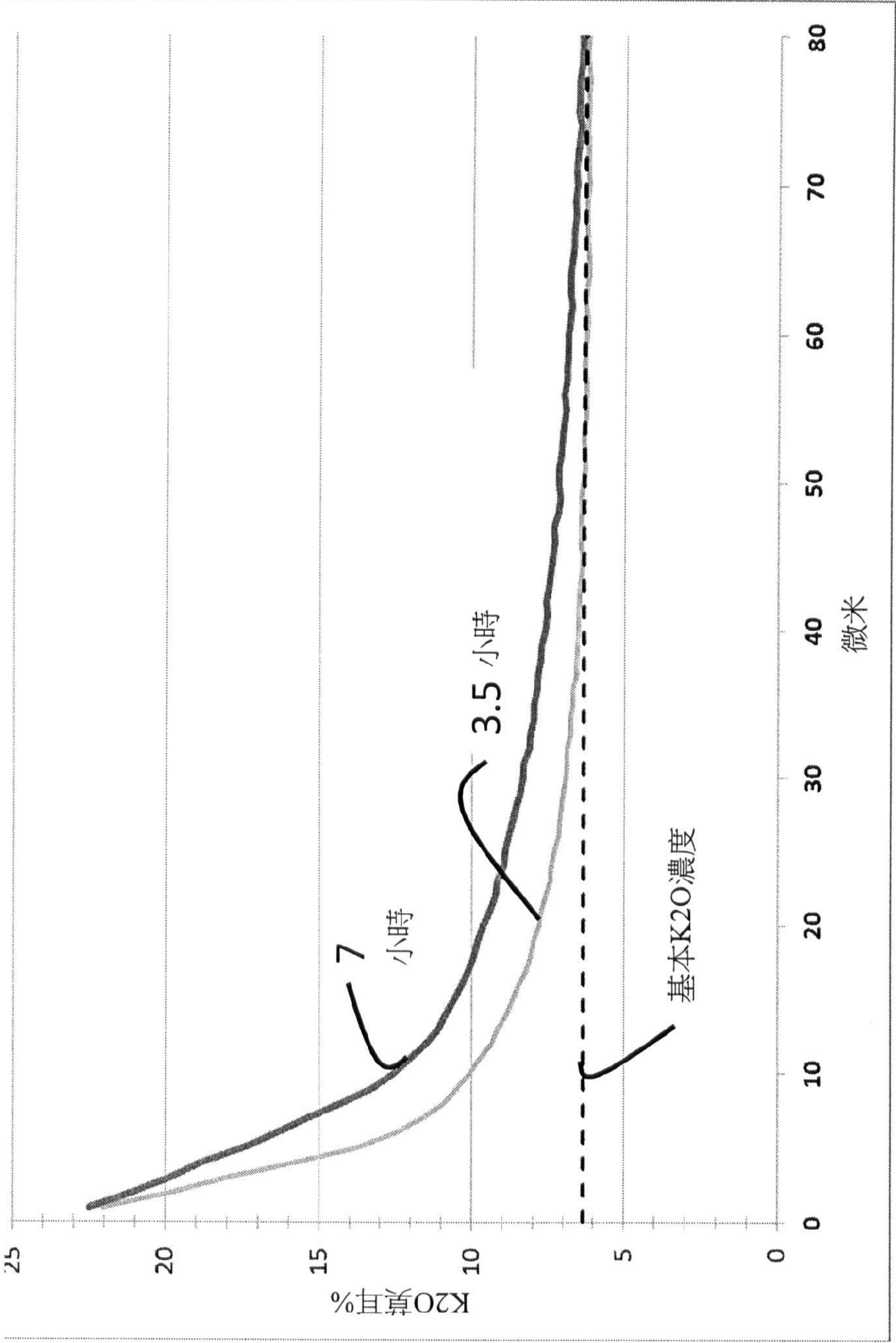
b) 將該前驅物玻璃製品保持在該 T_n 以產生一成核前驅物玻璃製品，

c) 以一在從約 $1^\circ C$ /分鐘至約 $10^\circ C$ /分鐘範圍中的速率將該成核前驅物玻璃製品加熱至一在從約 $600^\circ C$ 至約 $1000^\circ C$ 範圍中的結晶溫度 (T_c)，
及

d) 將該成核前驅物玻璃製品保持在該 T_c 以產生一玻璃陶瓷製品，該玻

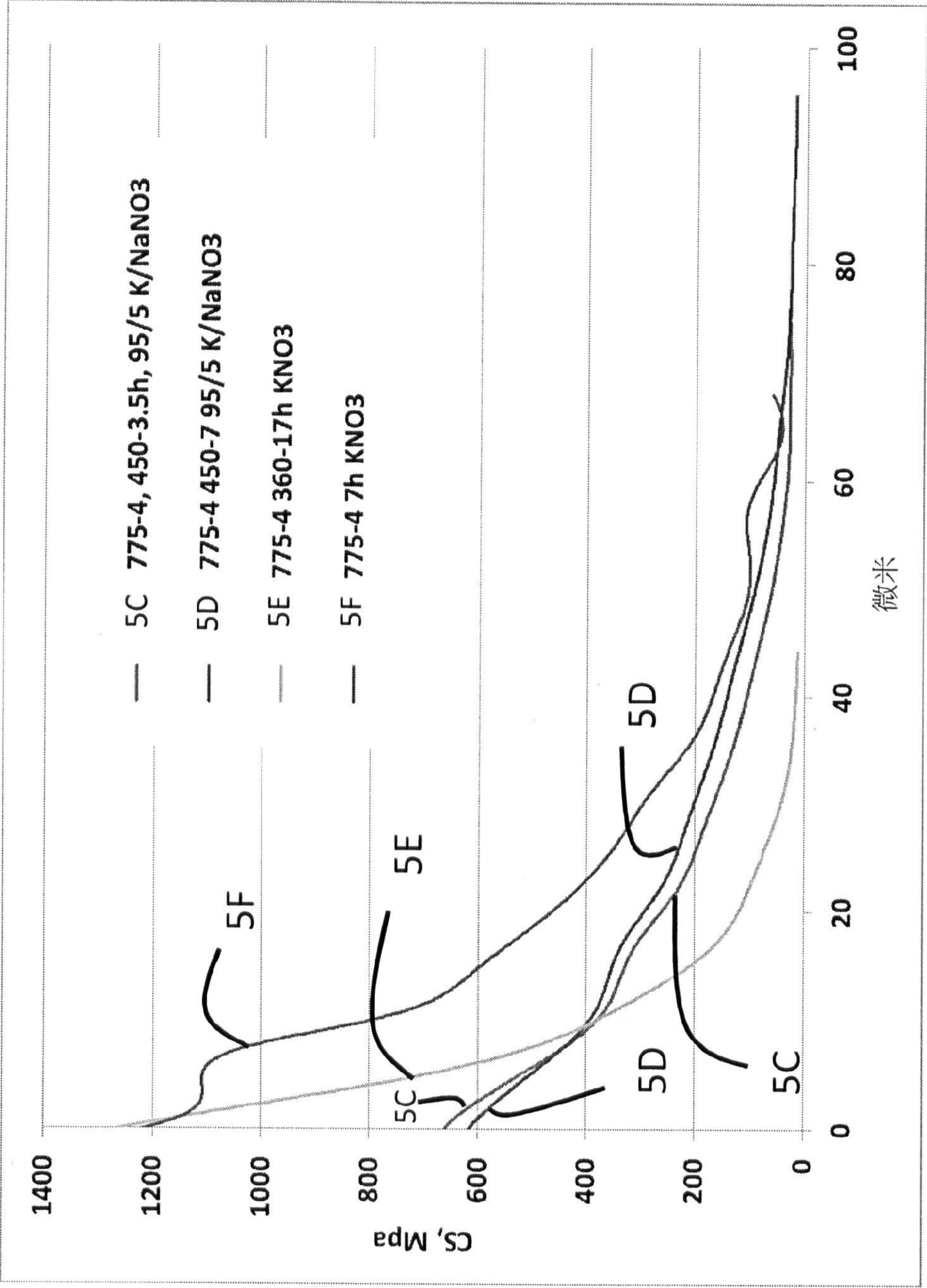
玻璃陶瓷製品具有一霞石結晶相，及
其中將該玻璃陶瓷製品進行離子交換包含產生一壓縮應力層及產生一六方
鉀霞石表面層中之任一者或兩者，該壓縮應力層包含一至少 400 MPa 的壓縮
應力。

第1圖

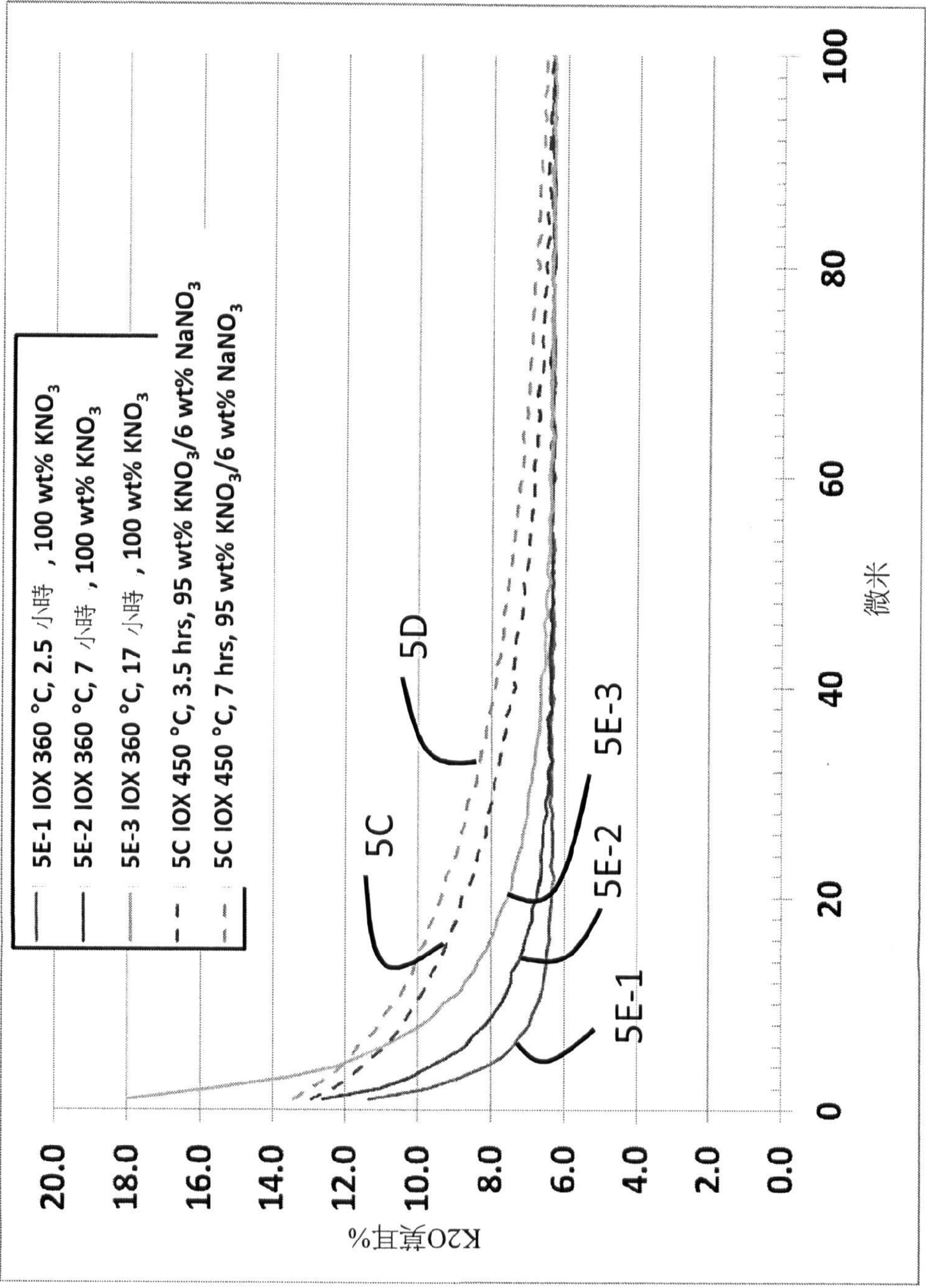


圖式

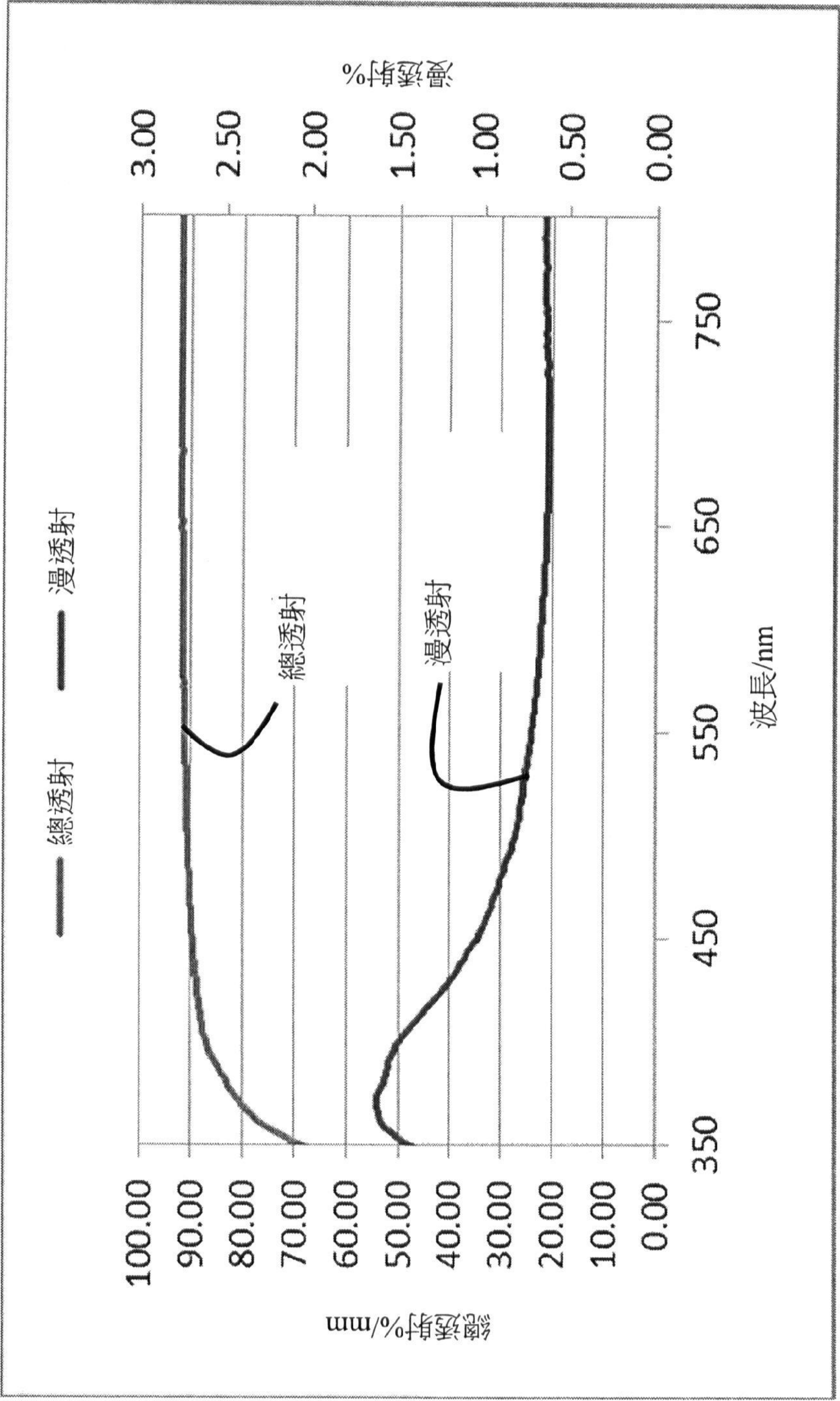
第2圖



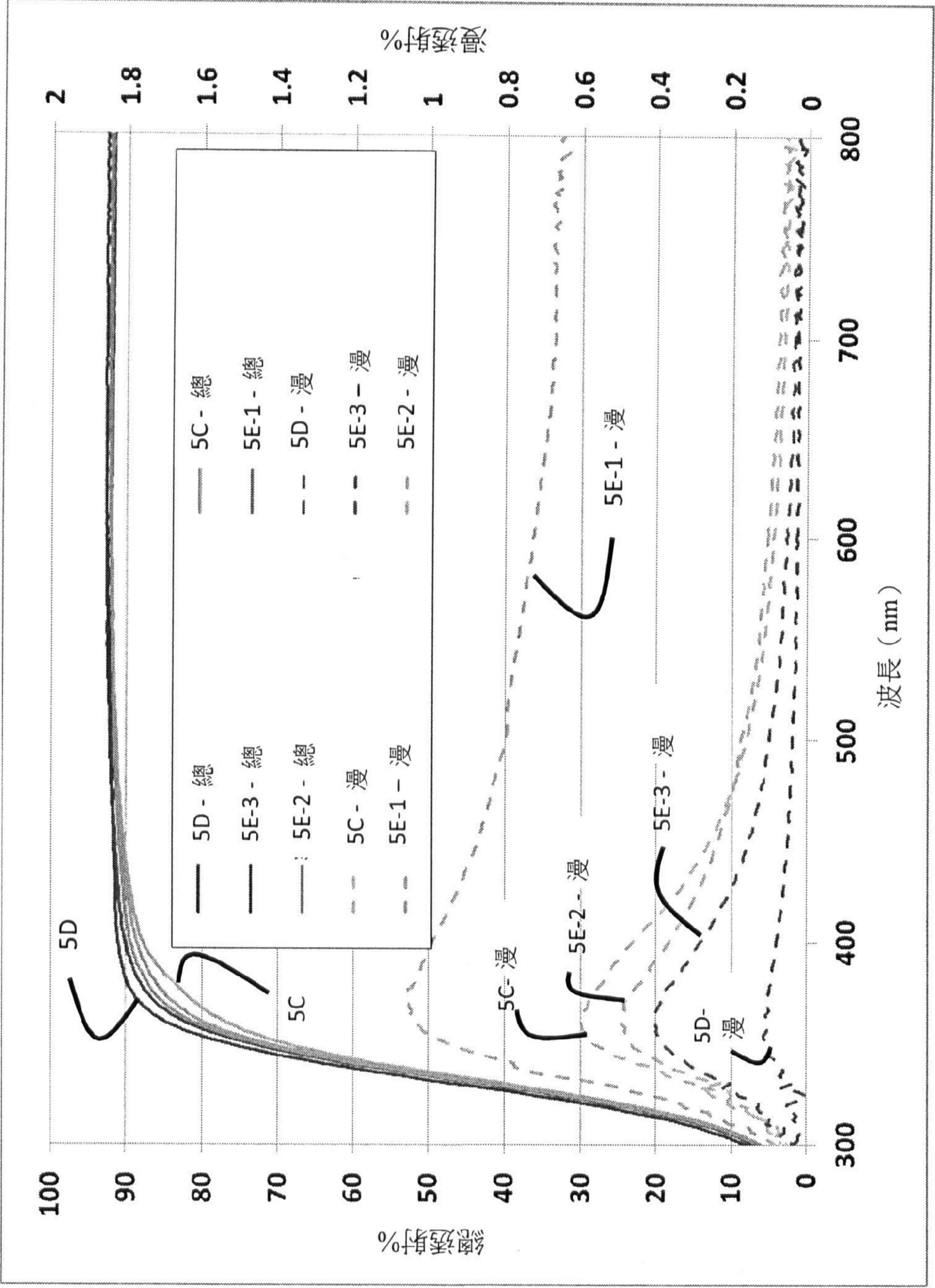
第3圖



第4A圖



第4B圖



第5圖

