



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107973530 B

(45) 授权公告日 2022.03.01

(21) 申请号 201711350518.8

(22) 申请日 2013.08.22

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107973530 A

(43) 申请公布日 2018.05.01

(30) 优先权数据

61/693,875 2012.08.28 US

(62) 分案原申请数据

201380056210.6 2013.08.22

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 G·H·比尔 M·J·德内卡

S·戈麦斯 C·M·史密斯

S · A · 蒂切

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 陶家蓉

(51) Int.Cl.

C03C 10/12 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101437769 A, 2009.05.20

审查员 么文静

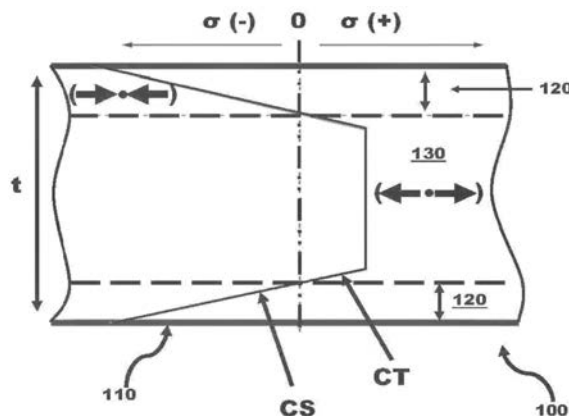
权利要求书3页 说明书22页 附图7页

(54) 发明名称

有色和不透明玻璃-陶瓷,相关的可着色和可陶瓷化玻璃,和相关方法

(57) 摘要

本文所述是玻璃-陶瓷,其具有包含 β -锂辉石ss和(i)铁板钛矿或者(ii)钒或含钒化合物的晶相,从而是具有CIELAB色空间的如下坐标范围的有色和不透明玻璃-陶瓷,由总反射率(包括镜面反射)测量确定, $L^*=$ 约20至45; $a^*=$ 约-2至+2;和 $b^*=$ 约-12至+1。此类CIELAB色空间坐标可以在整个玻璃-陶瓷是基本均匀的。在前述每个中,晶相中可基本不存在 β -石英。如果存在, β -石英ss可小于约20重量%,或者,小于约15重量%的晶相。此外,额外的晶相可包括尖晶石ss(如,铁尖晶石和/或锌尖晶石-铁尖晶石ss)、金红石、磷酸镁锌或者尖晶石ss(如,铁尖晶石和/或锌尖晶石-铁尖晶石ss)和金红石。



1. 一种制造可着色和可陶瓷化玻璃组合物的方法,所述方法包括:使得具有可熔化成可着色和可陶瓷化玻璃的预选定组成的预选定量的成分熔化,其中对于一种或多种着色剂,所述成分的预选定组成包括以下任意一种:

一种或多种铁化合物,包括一种或多种 Fe^{2+} 源,一种或多种 Fe^{3+} 源,或者一种或多种 Fe^{2+} 源和一种或多种 Fe^{3+} 源;和

以重量%计,玻璃包含如下计算组成:

i. SiO_2 :53.5- 70;

ii. Al_2O_3 :16.9- 24.5;

iii. B_2O_3 :0-2;

iv. Li_2O :3.3-4.5;

v. Na_2O :0.3-0.5;

vi. TiO_2 :2.5-6.2;

vii. MgO :1.5-3;

viii. ZnO :0-2.2;

ix. P_2O_5 :0-7.7;

x. SnO_2 :0-1;

xi. Fe_2O_3 :0.3-2.5;

xii. 一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物,其中所述一种或多种额外过渡金属包括Co、Ni、Mn、Cr、Cu或其组合:0-3.5;和

xiii. 一种或多种多价金属的一种或多种氧化物:0;

其中所述玻璃组合物适合制备玻璃-陶瓷,所述玻璃陶瓷包含:

a. 晶相,其包含 β -锂辉石ss和

i. 铁板钛矿或

ii. 钒或者含钒化合物;

b. 其中所述玻璃-陶瓷是不透明材料,其在CIELAB色空间中具有如下坐标,其具有由采用包含镜面反射的分光光度计的镜面反射测量确定的如下范围:

i. L^* = 为20至45;

ii. a^* = 为-2至+2;以及

iii. b^* = 为-12至+1。

2. 如权利要求1所述的制造可着色和可陶瓷化玻璃组合物的方法,其特征在于,所述的包括一种或多种 Fe^{2+} 源,一种或多种 Fe^{3+} 源,或者一种或多种 Fe^{2+} 源和一种或多种 Fe^{3+} 源的一种或多种铁化合物包括 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeC_2O_4 及其组合。

3. 如权利要求1所述的制造可着色和可陶瓷化玻璃组合物的方法,其特征在于,包含Co、Ni、Mn、Cr、Cu或其组合的一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物的量使得包括以下任意一种:

n. 以氧化物的重量计, Co_3O_4 :高至0.7;

o. 以氧化物的重量计, Cr_2O_3 :高至0.3;

p. 以氧化物的重量计, MnO_2 :高至2.4;

q. 以氧化物的重量计, CuO :高至0.5;

- r. 以氧化物的重量计, NiO: 高至0.6; 以及
- s. 它们的组合。
- 4. 一种制造玻璃-陶瓷的方法, 所述方法包括:
 - a. 使得具有可熔化成可着色和可陶瓷化玻璃的预选定组合物的预选定量的成分熔化, 其中对于一种或多种着色剂, 所述成分的预选定组合物包括:
 - 一种或多种铁化合物, 包括一种或多种 Fe^{2+} 源, 一种或多种 Fe^{3+} 源, 或者一种或多种 Fe^{2+} 源和一种或多种 Fe^{3+} 源; 和
 - 以氧化物的重量%计, 玻璃包含如下计算组成:
 - i. SiO_2 : 53.5- 70;
 - ii. Al_2O_3 : 16.9- 24.5;
 - iii. B_2O_3 : 0-2;
 - iv. Li_2O : 3.3-4.5;
 - v. Na_2O : 0.3-0.5;
 - vi. TiO_2 : 2.5-6.2;
 - vii. MgO : 1.5-3;
 - viii. ZnO : 0-2.2;
 - ix. P_2O_5 : 0-7.7;
 - x. SnO_2 : 0-1;
 - xi. Fe_2O_3 : 0.3-2.5;
 - xii. 一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物, 其中所述一种或多种额外过渡金属包括Co、Ni、Mn、Cr、Cu或其组合: 0-3.5; 和
 - xiii. 一种或多种多价金属的一种或多种氧化物: 0;
 - b. 通过以预选定的第一速率加热至预选定的成核温度, 并在预选定的成核温度保持预选定的第一时间, 使得可着色和可陶瓷化玻璃经受成核热处理; 以及:
 - c. 通过以预选定的第二速率加热至预选定的陶瓷化温度, 在预选定的陶瓷化温度保持预选定的第二时间, 以及以预选定的第三速率冷却至预选定的最终温度, 使得经热处理的玻璃经受陶瓷化热处理, 其中所述得到的玻璃-陶瓷包含:
 - a. 晶相, 其包含 β -锂辉石ss和
 - i. 铁板钛矿或
 - ii. 钒或者含钒化合物;
 - b. 其中所述玻璃-陶瓷是不透明材料, 其在CIELAB色空间中具有如下坐标, 其具有由采用包含镜面反射的分光光度计的镜面反射测量确定的如下范围:
 - i. L^* = 为20至45;
 - ii. a^* = 为-2至+2; 以及
 - iii. b^* = 为-12至+1。
- 5. 如权利要求4所述的制造玻璃-陶瓷的方法, 其特征在于, 所述预选定的成核温度包括700-850°C, 以及所述预选定的第一时间包括1/4至4小时。
- 6. 如权利要求4或5所述的制造玻璃-陶瓷的方法, 其特征在于, 所述预选定的陶瓷化温度包括850-1150°C, 以及所述预选定的第二时间包括1/4至16小时。

7.如权利要求4或5所述的制造玻璃-陶瓷的方法,其特征在于,在成核热处理之前,所述方法还包括将组合物成形为制品。

8.如权利要求7所述的制造玻璃-陶瓷的方法,其特征在于,所述制品包括可用作便携式计算装置的组件的形状。

有色和不透明玻璃-陶瓷,相关的可着色和可陶瓷化玻璃,和相关方法

[0001] 本申请根据35 U.S.C. §119,要求2012年8月28日提交的美国临时申请系列第61/693875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。

技术领域

[0002] 本发明的实施方式的方面和/或实施方式一般地涉及玻璃材料技术领域,更具体地涉及不透明玻璃-陶瓷材料技术领域。此外,本发明的实施方式的方面和/或实施方式涉及一种或多种玻璃组合物(下文称作“可着色和可陶瓷化玻璃”或“可陶瓷化和可着色玻璃”),其可陶瓷化成为:黑色或灰色且不透明的玻璃-陶瓷,所述玻璃-陶瓷包含 β -锂辉石固溶体(β -锂辉石ss)以及(i)铁板钛矿或者(ii)钒或含钒化合物(下文称作“有色和不透明玻璃-陶瓷”或“不透明和有色玻璃-陶瓷”),有色和不透明玻璃-陶瓷,可经受离子交换表面处理的有色和不透明玻璃-陶瓷,经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷,包含有色和不透明玻璃-陶瓷的机器或设备,包含经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的机器或设备,用于制造可陶瓷化成为有色和不透明玻璃-陶瓷的可着色和可陶瓷化玻璃的方法,用于制造有色和不透明玻璃-陶瓷的方法,用于制造经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的方法,以及采用可陶瓷化和有色玻璃、着色和不透明玻璃-陶瓷以及经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷中的任意一种的一种或多种方法。

背景技术

[0003] 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(PDA)、便携式导航仪(PND)、媒体播放器、移动电话、便携式存储装置(PID)等(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。

[0004] 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。

[0005] 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前体玻璃组成进行特定时间段的陶瓷化,使得玻璃基质中的晶体相成核和生长,来制造玻璃-陶瓷。基于 SiO_2 -

Al₂O₃-Li₂O玻璃体系的两种玻璃-陶瓷包括具有β-石英固溶体(β-石英ss)作为主晶相或者β-锂辉石固溶体(β-锂辉石ss)作为主晶相的那些。存在一种对于可着色和可陶瓷化玻璃和/或有色和不透明玻璃-陶瓷和/或可离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的需求,它们为便携式计算装置的包封或外壳提供改进的黑色或灰色颜色。此外,还存在提供此类改进的颜色同时解决了产生轻、坚固和刚性包封或外壳的设计挑战的此类材料的需求。

发明内容

[0006] 本发明的实施方式的一些方面和/或实施方式涉及玻璃-陶瓷,所述玻璃-陶瓷具有包含β-锂辉石ss以及(i)铁板钛矿或者(ii)钒或含钒化合物的晶相,从而是具有CIELAB色空间的如下坐标(coordinates)范围的有色和不透明玻璃-陶瓷,由总反射率(包括镜面反射)测量确定,L*=约为20至45;a*=约为-2至+2;以及b*=约为-12至+1。有利地,CIELAB色空间中的此类坐标可以在整个有色和不透明玻璃-陶瓷是基本均匀的。在一个方面,额外组分包括包含铁板钛矿的晶相。在另一个方面,额外组分包括钒或含钒化合物,以及,任选地,锡或含锡化合物、硫或含硫化合物的任意一种,以及前述的任意两种或更多种。在每一个前述方面,晶相可以基本不存在β-石英ss,然而,如果存在的话,β-石英ss可以小于约20重量百分比(重量%),以及,或者,小于约15重量%的晶相。此外,在每一个前述方面,额外的晶相可包括尖晶石ss(例如,铁尖晶石和/或锌尖晶石-铁尖晶石ss)、金红石、磷酸镁锌或者尖晶石ss(例如铁尖晶石和/或锌尖晶石-铁尖晶石ss)和金红石。

[0007] 本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式涉及上文的可离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷,或者经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷。在一个方面,能够对可离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷进行处理,以具有处于至少约200兆帕斯卡(MPa)的平均表面压缩(CS)的层。此类压缩应力的层可以从玻璃-陶瓷的表面延伸一定距离进入玻璃-陶瓷中,深度为(即层深度和DOL)至少约20微米(μm),以及,或者此类压缩应力的层具有至少为60μm的DOL。在另一个方面符合,可以对经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷进行处理,以使得DOL至少约20μm(以及,或者DOL至少约60μm)的压缩应力的层中至少约200MPa的平均表面压缩(CS)。在涉及约0.8毫米(mm)厚的经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的方面中,压缩应力的层可具有至少约20μm至高至约150μm的DOL;或者,至少约40μm至高至约150μm的DOL;以及,至少约80μm至高至约120μm的DOL。

[0008] 本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式涉及可着色和可陶瓷化玻璃,其适合陶瓷化为黑色或灰色且不透明的玻璃-陶瓷。此类玻璃的组成,以氧化物的重量%计,包含约95-99.7的基本组成,余量为一种或多种着色剂。在各个方面,一种或多种着色剂可以是一种或多种铁基材料;或者一种或多种铁基材料以及一种或多种额外的过渡金属基材料;或者一种或多种多价金属基材料。在每一个前述方面,以氧化物的重量%计,可着色和可陶瓷化玻璃包含如下计算组成:SiO₂,约53.5-70;Al₂O₃,约16.9-24.5;B₂O₃,约0-2;Li₂O,约3.3-4.5;Na₂O,约0.3-0.5;TiO₂,约2.5-6.2;MgO,约1.5-3;ZnO,约0-2.2;P₂O₅,约0-7.7;SnO₂,约0-1;Fe₂O₃,约0-5;一种或多种额外的过渡金属的一种或多种氧化物,约0-4;以及一种或多种多价金属的一种或多种氧化物,约0-4。应理解的是,此类可着色和可陶瓷化玻璃,在预选定的温度陶瓷化相应的预选定的时间以使得晶相成核和生长之后,可以引起上文所

述的不透明玻璃-陶瓷和/或可离子交换和不透明的玻璃-陶瓷。此外,还应理解的是,此类可着色和可陶瓷化玻璃,在使用一种或多种预选定的离子交换技术在相应的预选定的温度进行相应的预选定时间的处理之后,可引起上文所述的经离子交换的不透明玻璃-陶瓷。

[0009] 本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式涉及制造可陶瓷化和有色玻璃、有色和不透明玻璃-陶瓷、可离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷以及经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的任意一种的方法。为此,一些方面涉及制造可陶瓷化和有色玻璃的方法,其通过:将包含以相应预选定量混合的预选定的着色包(color package)的预选定的组成的原材料进行熔融,从而产生适合陶瓷化为黑色或灰色颜色且不透明的玻璃-陶瓷的可陶瓷化和有色玻璃。应理解的是,对于用于为有色和不透明玻璃-陶瓷和/或可陶瓷化和有色玻璃提供一种或多种着色剂的具体着色包的原材料的组分或成分可能以及可以包含以相应的预选定量混合的预选定的组成,它们在如下方面与一种或多种着色剂是不同的:量和/或化学性质(例如,化合物vs元素,和/或反之亦然,碳酸盐vs氧化物、混合的氧化物vs氧化物,和/或反之亦然,价态等)和/或物理性质(例如,晶体vs无定形,和/或反之亦然,单相vs多项,和/或反之亦然,沉淀物vs溶液中,和/或反之亦然,存在vs不存在等)。

[0010] 在涉及着色包的上述方面,本发明预期采用以相应的预选定量混合的预选定的组成的原材料或成分,其能够产生一种或多种着色剂水平,以氧化物的重量%计,包含以下任意一种:

[0011] Fe_2O_3 :约0.3-5;

[0012] Fe_2O_3 :约0.3-5,以及一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物:约0-4;或者

[0013] 一种或多种多价金属的一种或多种氧化物:约0-4。

[0014] 其他方面涉及制造有色和不透明玻璃-陶瓷的方法,所述有色和不透明玻璃-陶瓷包含 β -锂辉石固溶体(β -锂辉石ss)以及(i)铁板钛矿或者(ii)钒或含钒化合物,所述方法:

[0015] 通过以预选定的第一速率加热至预选定的成核温度(TEMPn),并在预选定的成核温度(TEMPn)保持预选定的第一时间,使得可着色和可陶瓷化玻璃经受成核热处理;以及:

[0016] 通过以预选定的第二速率加热至预选定的陶瓷化温度(TEMPc),在预选定的陶瓷化温度(TEMPc)保持预选定的第二时间,以及以预选定的第三速率冷却至预选定的最终温度(TEMPe),使得经热处理的玻璃经受陶瓷化热处理。

[0017] 此类预选定的成核温度(TEMPn)可以包括约700-850°C,同时相应的预选定的第一时间可以包括约1/4至4小时。同样,此类预选定的陶瓷化温度(TEMPc)可以包括约850-1150°C,相应的预选定的第二时间可以包括约1/4至16小时。在前述每一个中,此类预选定的第一速率和第二速率可以相同或不同,包括约为1°C/分钟(min)至10°C/min。

[0018] 除了展现出美学上合适的黑色或灰色之外,申请人相信,所得到的有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷可具有如下有利的性质,例如:

[0019] 在约25°C,在约0.5-3.0千兆赫(GHz)频率范围内,小于约0.05的损耗角正切(loss tangent);或者小于约0.03;或者,小于约0.02;

[0020] 在约25°C,在约0.5-3.0千兆赫(GHz)范围内,小于约8的介电常数;或者小于约7;或者,小于约6;

[0021] 大于0.3MPa·m^{1/2}的断裂韧度;或者大于0.5MPa·m^{1/2}的断裂韧度;或者大于约1MPa·m^{1/2}的断裂韧度;以及

[0022] 大于约135MPa的断裂强度模量(MOR);或者大于275MPa;或者大于约340MPa;

[0023] 至少约400kg/mm²的努氏硬度;或者至少约550kg/mm²的努氏硬度;或者至少约700kg/mm²的努氏硬度;或者

[0024] 以及前述两种和多种的组合。

[0025] 为此,有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色或不透明玻璃-陶瓷可用于可配置成无线通讯的各种电子器件或便携式计算装置,例如计算机和计算机附件,例如,“鼠标”、键盘、监测器、游戏控制器、平板、白板等;个人数字助理(PDA);便携式导航仪(PND);便携式存储装置(PID);娱乐中心和中心附件,例如调谐器、媒体播放器(例如,唱片、磁带、碟片等)、电缆和/或卫星接收器、键盘、监测器、游戏控制器等;电子阅读装置或电子阅读器;移动电话和/或智能电话等。

[0026] 由下文和附图揭示本发明的实施方式的许多其他方面、实施方式、特征和优点。在说明书和/或附图中,对本发明的实施方式的示例性方面和/或实施方式进行参考,它们可单独应用或者以任意方式相互结合。此类实施方式的方面和/或实施方式不代表本发明的全部范围。因此,应该参考本文的权利要求来解释本发明的全部范围。出于简短和简明的目的,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。同样出于简短和简明的目的,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。

[0027] 从以下描述、附图和所附权利要求书能明显地看出本发明的上述及其他方面、优点和显著特征。

附图说明

[0028] 附图构成说明书的一部分。附图所示的特征表示为本发明的一些而非全部实施方式的示例,除非另有明确说明,否则不表示为相反的暗示。虽然相似附图标记对应附图中相似(但不必相同)的组件和/或特征,出于简短的缘故,具有前述功能的附图标记或特征可能不必结合出现此类组件和/或特征的其他附图进行描述。

[0029] 图1显示由根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式制造的有色和不透明玻璃-陶瓷(表1A和1B所列的实施例3,采用780°C 2h和950°C-4h的热处理,以5°C/min的升温速率加热进行制造)获得的X射线(XRD)衍射图;

[0030] 图2显示由根据本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式制造的有色和不透明玻璃-陶瓷(表1所列的实施例5,采用780°C-2h和900°C-4h的热处理,以5°C/min的升温速率加热进行制造)获得的X射线(XRD)衍射图;

[0031] 图3显示由根据本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式制造的有色和不透明玻璃-陶瓷(表1A和1B所列的实施例13,采用780°C-2h和1000°C-4h的热处理,以5°C/min的升温速率加热进行制造)获得的X射线(XRD)衍射图;

[0032] 图4显示对于根据本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式制造的黑色和不透明玻璃-陶瓷以及在430°C的NaNO₃熔盐浴中进行离子交换之后的类似的白色和不透明玻

璃-陶瓷,通过电子微探针测得的钠曲线,其中每种样品以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 在 $780^{\circ}\text{C}-2\text{h}$ 和 $1000^{\circ}\text{C}-4$ 进行热处理。由于对于根据本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式制造的黑色和不透明玻璃-陶瓷以及类似的白色和不透明玻璃-陶瓷获得了相似的 Na_2O 化学曲线,所以预期的相似的强度改进;

[0033] 图5显示经离子交换样品的截面示意图以及如下表征参数:平均表面压缩(CS);平均中心张力(CT);样品厚度(t);以及层深度120(DOL),其是从样品表面到达样品内由表面压缩和中心张力导致的应力符号变化(即,零)的位置,并且其可以由图4的钠曲线确定;

[0034] 图6显示对于根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式制造的数种有色和不透明玻璃-陶瓷,相比于市售可得的GORILLA®玻璃2317以及类似的白色和不透明(无色)玻璃-陶瓷,的损耗角正切与频率的关系图;以及

[0035] 图7显示对于根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式制造的可着色和可陶瓷化玻璃以及类似的可陶瓷化玻璃的粘度与温度的关系图,证实 SiO_2 量的下降降低了粘度,从而使得本发明的可着色和可陶瓷化玻璃更易于熔化和成形。

具体实施方式

[0036] 在本发明的实施方式的示例性方面和/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实施方式的具体方面和/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实施方式的方面和/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。具体来说,实施方式的其他方面和/或实施方式可以采用逻辑变化(例如但不限于,以下任意一种或多种化学、组成{例如但不限于,化学品以及材料等的任意一种或多种},电子、电化学、电机械、电光学、机械、光学、物理以及物理化学等)以及其他变化,而不背离本发明的精神或范围。因此,以下描述并不旨起限制作用,并且本发明的实施方式的方面和/或实施方式的范围由所附权利要求所限定。还应理解的是,术语,例如如“顶部”、“底部”、“向外”以及“向内”等是方便用语,不理解为限制性术语。

[0037] 本发明的实施方式的一些方面和/或实施方式涉及玻璃-陶瓷,所述玻璃-陶瓷具有包含 β -锂辉石ss以及(i)铁板钛矿或者(ii)钒或含钒化合物的晶相,从而是具有CIELAB色空间的如下坐标(coordinates)范围的可着色和不透明玻璃-陶瓷,由总(包括镜面)测量确定, $L^*=$ 约为20至45; $a^*=$ 约为-2至+2;以及 $b^*=$ 约为-12至+1。有利地,CIELAB色空间中的此类坐标可以在整个有色和不透明玻璃-陶瓷是基本均匀的。在一个方面,额外组分包括包含铁板钛矿的晶相。在另一个方面,额外组分包括钒或含钒化合物,以及,任选地,锡或含锡化合物、硫或含硫化合物的任意一种,以及前述的任意两种或更多种。在每一个前述方面,晶相可以基本不存在 β -石英ss,然而,如果存在的话, β -石英ss可以小于约20重量百分比(重量%),以及,任选地,小于约15重量%的晶相。此外,在每一个前述方面,额外的晶相可包括尖晶石ss(例如,铁尖晶石和/或锌尖晶石-铁尖晶石ss)、金红石、磷酸镁锌或者尖晶石ss(例如铁尖晶石和/或锌尖晶石-铁尖晶石ss)和金红石。

[0038] 本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式涉及上文的可离子交换的可着色和不

透明玻璃-陶瓷,或者经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷。在一个方面,能够对可离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷进行处理,以具有处于至少约200兆帕斯卡(MPa)的平均表面压缩(CS)的层。此类压缩应力的层可以从玻璃-陶瓷延伸一定距离进入玻璃-陶瓷中,深度为(即层深度和DOL)至少为20微米(μm),以及,任选地,此类压缩应力的层具有至少为60 μm 的DOL。在另一个方面符合,可以对经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷进行处理,以使得DOL至少约20 μm (以及,任选地,DOL至少约60 μm)的压缩应力的层中至少约200MPa的平均表面压缩(CS)。在涉及约0.8毫米(mm)厚的经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的方面中,压缩应力的层可具有至少约20 μm 至高至约150 μm 的DOL;或者,至少约40 μm 至高至约150 μm 的DOL;以及,至少约80 μm 至高至约120 μm 的DOL。

[0039] 本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式涉及可着色和可陶瓷化玻璃,其适合陶瓷化为黑色或灰色且不透明的玻璃-陶瓷。此类玻璃的组成,以氧化物的重量%计,包含约95-99.7的基本组成,余量为一种或多种着色剂。在各个方面,一种或多种着色剂可以是一种或多种铁基材料;或者一种或多种铁基材料以及一种或多种额外的过渡金属基材料;或者一种或多种多价金属基材料。在每一个前述方面,以氧化物的重量%计,可着色和可陶瓷化玻璃包含如下计算组成: SiO_2 ,约53.5-70; Al_2O_3 ,约16.9-24.5; B_2O_3 ,约0-2; Li_2O ,约3.3-4.5; Na_2O ,约0.3-0.5; TiO_2 ,约2.5-6.2; MgO ,约1.5-3; ZnO ,约0-2.2; P_2O_5 ,约0-7.7; SnO_2 ,约0-1; Fe_2O_3 ,约0-5;一种或多种额外的过渡金属的一种或多种氧化物,约0-4;以及一种或多种多价金属的一种或多种氧化物,约0-4。应理解的是,此类可着色和可陶瓷化玻璃,在预选定的温度陶瓷化相应的预选定的时间以使得晶相成核和生长之后,可以引起上文所述的不透明玻璃-陶瓷和/或可离子交换和不透明的玻璃-陶瓷。此外,还应理解的是,此类可着色和可陶瓷化玻璃,在使用一种或多种预选定的离子交换技术在相应的预选定的温度进行相应的预选定时间的处理之后,可引起上文所述的经离子交换的不透明玻璃-陶瓷。

[0040] 在涉及一种或多种着色剂的其他方面,可着色和可陶瓷化玻璃的组成可具有:约0.3-5的 Fe_2O_3 ,同时基本不含(例如基本约为0)一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物以及一种或多种多价金属的一种或多种氧化物。在这些方面,在预选定温度进行相应预选定时间的陶瓷化可以引起如下不透明玻璃-陶瓷和/或可离子交换和不透明玻璃-陶瓷,其在CIELAB色空间中具有如下色坐标: L^* =约为20至45; a^* =约为-1.2至+0.5;以及 b^* =约为-6至+1。

[0041] 在涉及一种或多种着色剂的其他方面,可着色和可陶瓷化玻璃的组成可具有:约0.3-2.5的 Fe_2O_3 ,高至约3.5的一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物,同时基本不含(例如,基本约为0)一种或多种多价金属的一种或多种氧化物。在其他方面,所述一种或多种额外过渡金属可以是Co、Ni、Mn、Cr、Cu或其组合。在这些其他方面,在预选定温度进行相应预选定时间的陶瓷化可以引起如下不透明玻璃-陶瓷和/或可离子交换和不透明玻璃-陶瓷,其在CIELAB色空间中具有如下色坐标: L^* =约为25至40; a^* =约为-1.5至+1;以及 b^* =约为-3.5至-2。

[0042] 在涉及一种或多种着色剂的其他方面,可着色和可陶瓷化玻璃的组成可具有:高至约0.3的 Fe_2O_3 ,以及高至约3的一种或多种多价金属的一种或多种氧化物,同时基本不含(例如,基本约为0)一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物。在其他方面,所述一种或多种多价金属包括Bi、V、Sn、Ti或其组合。此外,在其他方面,可能存在包含能够还原至少

一部分的一种或多种多价金属的价态或多个价态的多种组分的一种的一种或多种化合物的一种或多种元素的痕迹 (vestiges)。在一些此类其他方面,痕迹量可以是高至约2重量%。从一种或多种还原价态的化合物包括C、S或其组合的情况可以看出,应理解的是,所述一种或多种元素的部分或全部可以不存在。在这些其他方面,在预选定温度进行相应预选定时间的陶瓷化可以引起如下不透明玻璃-陶瓷和/或可离子交换和不透明玻璃-陶瓷,其在CIELAB色空间中具有如下色坐标: L^* =约为26至33; a^* =约为0.1至1;以及 b^* =约为-1至-6.4。

[0043] 本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式涉及制造可陶瓷化和有色玻璃、有色和不透明玻璃-陶瓷、可离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷以及经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的任意一种的方法。为此,一些方面涉及制造可陶瓷化和有色玻璃的方法,其通过:将包含以相应预选定量混合的预选定的着色包 (color package) 的预选定的组合物的原材料进行溶解,从而产生适合陶瓷化为黑色或灰色颜色且不透明的玻璃-陶瓷的可陶瓷化和有色玻璃。应理解的是,对于用于为有色和不透明玻璃-陶瓷和/或可陶瓷化和有色玻璃提供一种或多种着色剂的具体着色包的原材料的组分或成分可能以及可以包含以相应的预选定量混合的预选定的组成,它们在如下方面与一种或多种着色剂是不同的:量和/或化学性质 (例如,化合物vs元素,和/或反之亦然,碳酸盐vs氧化物、混合的氧化物vs氧化物,和/或反之亦然,价态等) 和/或物理性质 (例如,晶体vs无定形,和/或反之亦然,单相vs多项,和/或反之亦然,沉淀物vs溶液中,和/或反之亦然,存在vs不存在等)。为此,一些方面涉及制造着色包的方法,通过提供和/或熔化以相应的预选定量混合的预选定组成的原材料或成分,从而产生预选定的着色包。

[0044] 其他方面涉及制造可着色和可陶瓷化玻璃的方法,通过使得能够产生可陶瓷化和有色玻璃的原材料熔化,所述可陶瓷化和有色玻璃适合陶瓷化成为包含一种或多种着色剂的黑色或灰色有色和不透明玻璃-陶瓷。在这些其他方面,原材料可包括:以相应的第一组预选定量混合的第一组预选定组成的原材料,从而至少能够产生可陶瓷化基础玻璃或基础玻璃,以及相应具体量的具体着色包或者以相应的第二组预选定量混合的第二组预选定组成的原材料或成分,其能够产生相应具体量的具体着色包。

[0045] 在每一个前述方面,以氧化物的重量%计,熔化产生包含约95-99.7的基础玻璃以及余量为一种或多种着色剂的计算组成的可着色和可陶瓷化玻璃。同样在每一个前述方面,以氧化物的重量%计,可着色和可陶瓷化玻璃包含如下计算组成: SiO_2 , 约53.5-70; Al_2O_3 , 约16.9-24.5; B_2O_3 , 约0-2; Li_2O , 约3.3-4.5; Na_2O , 约0.3-0.5; TiO_2 , 约2.5-6.2; MgO , 约1.5-3; ZnO , 约0-2.2; P_2O_5 , 约0-7.7; SnO_2 , 约0-1; Fe_2O_3 , 约0-5; 一种或多种额外的过渡金属的一种或多种氧化物, 约0-4; 以及一种或多种多价金属的一种或多种氧化物, 约0-4。

[0046] 在涉及着色包的上述方面,本发明预期采用以相应的预选定量混合的预选定的组成的原材料或成分,其能够产生一种或多种着色剂水平,以氧化物的重量%计,包含以下任意一种:

[0047] Fe_2O_3 : 约0.3-5;

[0048] Fe_2O_3 : 约0.3-5, 以及一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物: 约0-4; 以及

[0049] 一种或多种多价金属的一种或多种氧化物: 约0-4。

[0050] 在涉及产生一种或多种着色剂的原材料或成分的方面,以作为 Fe_2O_3 的氧化物的重

量%计,预选定的原材料或成分包括一种或多种铁化合物,包括一种或多种 Fe^{2+} 源,一种或多种 Fe^{3+} 源,或者一种或多种 Fe^{2+} 源和一种或多种 Fe^{3+} 源。此类一种或多种铁化合物的例子包括但不限于,氧化物(例如, FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$ 以及 $(\text{Fe}^{3+},\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$ 等),氢氧化物(例如, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeOOH 以及 $\text{FeOOH} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 等),碳酸盐(例如, FeCO_3 以及 FeC_2O_4 等),硫酸盐(例如, FeSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)以及硫化物(例如 Fe_{1-x}S 、 FeS 、 Fe_{1+x}S 、 Fe_3S_4 以及 CuFeS_2 等)等,或其组合。在一些方面,提供的包含一种或多种铁化合物的此类预选定的原材料或成分的量使得包含的 Fe_2O_3 以氧化物的重量%计算,约为0.1-3.5。

[0051] 在涉及产生一种或多种着色剂(以作为 Fe_2O_3 的氧化物的重量%计)以及一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物的原材料或成分的方面中,产生作为 Fe_2O_3 计的氧化物的预选定的原材料或成分可以是如上所述的一种或多种铁化合物,同时产生作为一种或多种额外过渡金属的一种或多种氧化物计的氧化物的预选定的原材料或成分可以是一种或多种额外过渡金属的源,例如,包含Co、Ni、Mn、Cr、Cu或其组合的一种或多种化合物。与铁化合物一样,包含Co、Ni、Mn、Cr、Cu或其组合的这些一种或多种化合物可以包括但不限于,氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐以及硫化物等,或其组合。在一些方面,提供的此类具有包含Co、Ni、Mn、Cr、Cu或其组合的一种或多种化合物的预选定的原材料或成分的量,使得包含以下任意一种:

[0052] 以氧化物的重量计, Co_3O_4 :高至约0.7;

[0053] 以氧化物的重量计, Cr_2O_3 :高至约0.3;

[0054] 以氧化物的重量计, MnO_2 :高至约2.4;

[0055] 以氧化物的重量计, CuO :高至约0.5;

[0056] 以氧化物的重量计, NiO :高至约0.6;以及

[0057] 它们的组合。

[0058] 在涉及产生基于一种或多种多价金属的一种或多种氧化物的氧化物的重量%计的一种或多种着色剂的原材料或成分的方面,产生基于一种或多种多价金属的一种或多种氧化物计的氧化物的预选定的原材料或成分可以是一种或多种多价金属的源,例如,包含Bi、V、Sn、Ti或其组合的一种或多种化合物。与铁化合物一样,包含Bi、V、Sn、Ti或其组合的这些一种或多种化合物可以包括但不限于,氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐以及硫化物等,或其组合。与产生以基于一种或多种多价金属的一种或多种氧化物的氧化物的重量%计的一种或多种着色剂的原材料或成分一起包含的是包含能够还原至少一部分所述一种或多种多价金属的价态或多个价态的一种或多种组分的一种或多种化合物,例如含碳化合物、含硫化合物或者含碳化合物和含硫化合物的任意一种。在一些方面,以氧化物的重量%计,提供的具有包含Bi、V、Sn、Ti或其组合的一种或多种化合物的此类预选定的原材料或成分的量,使得包含约0.1-3,同时,提供的含碳化合物和/或含硫化合物提供的量,使得包含:

[0059] 以重量%计,S:约为0-1;或者

[0060] 以重量%计,C,其中S的重量%与C的重量%的总和包含约0.9-2。

[0061] 其他方面涉及制造有色和不透明玻璃-陶瓷的方法,所述有色和不透明玻璃-陶瓷包含 β -锂辉石固溶体(β -锂辉石ss)以及(i)铁板钛矿或者(ii)钒或含钒化合物,所述方法:

[0062] 通过以预选定的第一速率加热至预选定的成核温度(TEMPn),并在预选定的成核

温度(TEMPn)保持预选定的第一时间,使得可着色和可陶瓷化玻璃经受成核热处理;以及:

[0063] 通过以预选定的第二速率加热至预选定的陶瓷化温度(TEMPc),在预选定的陶瓷化温度(TEMPc)保持预选定的第二时间,以及以预选定的第三速率冷却至预选定的最终温度(TEMPe),使得经热处理的玻璃经受陶瓷化热处理。

[0064] 此类预选定的成核温度(TEMPn)可以包括约700-850°C,同时相应的预选定的第一时间可以包括约1/4至4小时。同样,此类预选定的陶瓷化温度(TEMPc)可以包括约850-1150°C,相应的预选定的第二时间可以包括约1/4至16小时。在前述每一个中,此类预选定的第一速率和第二速率可以相同或不同,包括约为1°C/分钟(min)至10°C/min。

[0065] 在每一个本发明的实施方式的前述方面和/或实施方式中,应用了以下一个或多个:

[0066] 在可着色和可陶瓷化玻璃组成中包含合适类型和量的一种或多种成核剂,促进成核和/或陶瓷化热处理过程中一个或多个陶瓷相的成核和/或生长。合适类型的一种或多种成核剂是TiO₂、ZrO₂等,合适量以重量计(重量%),TiO₂:约1-4,或更高;或者ZrO₂:约0.8-2.5,或更高;或者TiO₂+ZrO₂:约0.8-4.5,或更高等。

[0067] 可着色和可陶瓷化玻璃组成中合适量的Li₂O有益于β-锂辉石ss晶相的形成。合适量以重量计(重量%),Li₂O:约3.3-4.5,或更高;

[0068] β-锂辉石ss晶相合乎希望地展现1:1:5-1:1:8的Li₂O:Al₂O₃:nSiO₂的摩尔比。维持该摩尔比是合乎希望的,从而避免形成过度水平的当低于1:1:5摩尔比时可能存在的不稳定残留相,以及当摩尔比超过1:1:8时的可能的可熔性问题;

[0069] 当一种或多种着色剂包括一种或多种铁化合物以及一种或多种额外过渡金属包括Mn时,希望使得可着色和可陶瓷化玻璃组成中的Fe₂O₃:MnO₂的重量比(重量%)维持在约0.6-1,从而在形成玻璃-陶瓷之后获得不透明材料;或者

[0070] 组合以及前述多种中的两种。

[0071] 除了展现出美学上合适的黑色或灰色之外,所得到的有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷可具有如下有利的性质,例如:

[0072] 在约25°C,在约0.5-3.0千兆赫(GHz)范围内,小于约0.05的损耗角正切(loss tangent);或者小于约0.03;或者,小于约0.02;

[0073] 在约25°C,在约0.5-3.0千兆赫(GHz)范围内,小于约8的介电常数;或者小于约7;或者,小于约6;

[0074] 大于0.3MPa·m^{1/2}的断裂韧度;或者大于0.5MPa·m^{1/2}的断裂韧度;或者大于约1MPa·m^{1/2}的断裂韧度;以及

[0075] 大于约135MPa的断裂强度模量(MOR);或者大于275MPa;或者大于约340MPa;

[0076] 至少约400kg/mm²的努氏硬度;或者至少约550kg/mm²的努氏硬度;或者至少约700kg/mm²的努氏硬度;或者

[0077] 组合以及前述多种中的两种。

[0078] 为此,有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷可用于各种可配置成无线通讯的各种电子器件,例如笔记本电脑、个人数字助理(PDA)、便携式导航仪(PND)、媒体播放器、移动电话、便携式存储装置(PID)、游戏控制器、计算机“鼠标”、计算机键盘、电子书阅读器以及其他装置。

[0079] 本发明的有色和不透明玻璃-陶瓷还可在其最终目标用途之前进一步加工。一种此类后加工包括,玻璃-陶瓷的离子交换以形成玻璃-陶瓷制品,其中玻璃-陶瓷制品的至少一个表面经受离子交换过程,从而一个经离子交换(“IX”)表面展现出层深度(DOL)大于或等于制品总厚度的2%的压缩层,并且在一个方面中展现出至少约200兆帕斯卡(MPa)的平均表面压缩(CS),在另一个方面至少约300MPa。本领域技术人员已知的任意离子交换过程都是合适的,只要实现了上述DOL和压缩强度。在一些方面,总厚度约为2毫米(mm)的外壳或包封可展现DOL约为40 μ m的压缩层,该压缩层的平均表面压缩(CS)至少500MPa。同样地,实现这些特征的离子交换过程都是合适的。

[0080] 本发明的实施方式的其他方面和/或实施方式涉及上文的可离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷,或者经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷。在一个方面,能够对可离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷进行处理,以具有处于至少约200兆帕斯卡(MPa)的平均表面压缩(CS)的层。此类压缩应力的层可以从玻璃-陶瓷延伸一定距离进入玻璃-陶瓷中,深度为(即层深度和DOL)至少为20微米(μ m),以及,任选地,此类压缩应力的层具有至少为60 μ m的DOL。

[0081] 在另一个方面符合,可以对经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷进行处理,以使得DOL至少约20 μ m(以及,任选地,DOL至少约60 μ m)的压缩应力的层中至少约200MPa的平均表面压缩(CS)。在涉及约0.8毫米(mm)厚的经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的方面中,压缩应力的层可具有至少约20 μ m至高至约150 μ m的DOL;或者,至少约40 μ m至高至约150 μ m的DOL;以及,至少约80 μ m至高至约120 μ m的DOL。

[0082] 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,通过采用不同离子浓度的离子交换浴或者通过采用具有不同离子半径的不同离子物质的多个浴,在选定的深度产生应力曲线。

[0083] 本文所用术语“经离子交换的”理解为表示用含有不同于玻璃-陶瓷表面和/或块中存在的离子的离子半径的离子的经加热的溶液对有色和不透明玻璃-陶瓷进行处理,从而用较大离子替换较小离子或者反之亦然,取决于离子交换温度条件。例如,钾离子可以取代玻璃中的钠离子,或者被玻璃中的钠离子取代,这同样取决于离子交换温度条件。或者,具有较大原子半径的其它碱金属离子,例如铷或铯,可以取代所揭示的玻璃-陶瓷材料中的较小的碱金属离子。类似的,其它的碱金属盐,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。

[0084] 在本方法中,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以及用较小离子替换较大离子。在一个方面,方法包括将玻璃-陶瓷制品置于温度为310-430 $^{\circ}$ C的 NaNO_3 浴中,持续时间最高至10小时,来对玻璃制品进行离子交换(具体地,锂-钠离子交换)。在另一个方面,可以采用钾/钠混合浴,在类似的温度和时间(例如,80/20的 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 浴,或者相容温度的60/40的 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$),完成IOX。在另一个方面,二步骤IOX过程,其中第一步骤在含Li的盐浴中完成;例如,熔盐浴可以是由 Li_2SO_4 构成作为主要成分,但是用 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 或 Cs_2SO_4 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结构中较大的钠离子。第二IOX的功能是将Na交换到玻璃-陶瓷中,并且可以如上在310-430 $^{\circ}$ C的 NaNO_3 浴中完成。

[0085] 可着色和可陶瓷化玻璃、有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透

明玻璃-陶瓷的特征

[0086] 用于描述根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的颜色的CIELAB色空间坐标(例如,CIE L*; CIE a*;以及CIE b*;或者CIE L*、a*和b*;或者L*、a*和b*)是通过本领域技术人员已知的方法,由总反射率(包括镜面反射)测量确定的,例如,位于<http://www.xphotronics.com/tech/Color%20Measurement/Current%20American%20Practice%20in%20Color%20Measurement.pdf>的F.W.Billmeyer,Jr的“Current American Practice in Color Measurement(颜色测量的现有美国实践)”,其通过引用结合入本文。即,采用测得约为**33 mm Ø x 8 mm**厚的样品碟制备为光学抛光的表面进行总反射率(包括镜面反射)测量。用于进行该总反射率(包括镜面反射)测量,以及将结果转换获得L*;a*;以及b*色空间坐标的设备和供给包括:

[0087] 对配有累计球的紫外-可见光-近红外(UV-VIS-NIR)分光光度计,例如市售可得的Varian Cary 5G或者PerkinElmer Lambda 950UV-VIS-NIR分光光度计(参见,例如LAMBDA™UV/Vis/NIR和UV/Vis分光光度计-950、850和650;累计球的应用和使用;以及高性能Lambda光谱配件说明书,其通过引用结合入本文,分别为http://www.perkinelmer.com.cn/CMSResources/Images/46-131732BR0_Lambda950850650Americas.pdf;http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74191APP_LAMBDA650IntegratingSpheres.pdf;以及<http://www.labsphere.com/uploads/LambdaSpectroscopyBrochure.pdf>)进行合适的装配和配置,从而能够用于250-3300nm((例如,紫外UV:300-400)、可见光(Vis:400-700nm)和红外(IR:700-2500nm))波长范围的总反射率(包括镜面反射)测量;以及

[0088] 连接到UV-VIS-NIR分光光度计的用于色测量的分析软件(购自美国佛罗里达州西棕榈滩的赛默科学公司(Thermo Scientific West Palm Beach,FL,US)的GRAMS光谱软件套装的UV/VIS/NIR应用包;参见例如GRAMS-UG1009说明书,其通过引用结合入本文,https://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_24179.pdf),其基于F02光源和10度标准观察者将测量结果转变为CIELAB色空间坐标(L*;a*;以及b*)。

[0089] 可以通过本领域技术人员已知的方法得到根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的着色和可陶瓷化玻璃的粘度,例如,如下所述的那些:ASTM C965-96(及其后续,全部通过引用结合入本文)“Standard Practice for Measuring Viscosity of Glass Above the Softening Point(测量高于软化点的玻璃的粘度的标准实践)”;ASTM C1351M-96(及其后续,全部通过引用结合入本文)“Standard Test Method for Measurement of Viscosity of Glass Between 10E4Pa·s and 10E8Pa·s by Viscous Compression of a Solid Right Cylinder(通过实心直柱的粘度压缩来测量10E4Pa·s和10E8Pa·s之间的玻璃粘度的标准测试方法)”;以及ASTM C1350M-96(及其后续,全部通过引用结合入本文)“Standard Practice for Measuring Viscosity of Glass Between Softening Point and Annealing Range(Approximately 10E8Pa·s to Approximately 10E13Pa·s)(测量软化点和退火范围(约为10E8Pa·s至10E13Pa·s)之间的玻璃粘度的标准实践)”,ASTM国际,美国宾夕法尼亚州康斯霍肯(Conshohocken,PA,US)。

[0090] 通过本领域技术人员已知的方法,在室温下对根据本发明的实施方式的方面和/

或实施方式的有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的介电参数(例如,损耗角正切、介电常数等)、颜色进行表征,例如用开放端同轴探针完成的那些,它们类似于如下所述的那些:J.Baker-Jarvis等人的“High-Frequency Dielectric Measurements(高频介电测量)”,IEEE Instrum.Meas.Mag,第24-31页,2010年4月;J.Baker-Jarvis等人的“Analysis of an Open-Ended Coaxial Probe(开放端同轴探针的分析)”,IEEE Trans.Instrum.Meas,第43卷,第5期,第711-718页,1994年10月;J.Baker-Jarvis等人的“Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Methods for Measuring Permittivity and Permeability(用于测量介电常数和渗透性的透射/反射和短路线方法)”,Natl.Inst.Stand.Technol.Tech.Note 1355-R,第236页,1993年12月;以及J.Baker-Jarvis等人的“Dielectric and Conductor-Loss Characterization and Measurements on Electronic Packaging Materials(电封装材料的介电和导体损耗的表征和测量)”,Natl.Inst.Stand.Technol.Tech.Note 1520,第156页,2001年7月,其通过引用结合入本文,分别参见,http://whites.sdsmt.edu/classes/ee692gwmn/notes/Baker-Jarvis_IMM_2010.pdf;http://www.eeel.nist.gov/advanced_materials_publications/Baker-Jarvis%20IM%2094.pdf;http://www.eeel.nist.gov/advanced_materials_publications/Baker-Jarvis%20TN%201355-R.pdf;以及http://whites.sdsmt.edu/classes/ee692gwmn/additional/NIST_Tech_Note_1520.pdf。本领域技术人员应理解的是,在实验室中,可以采用各种样品尺寸和形状,通过不同方法来测量介电参数(参见例如,J.Baker-Jarvis等人的“High-Frequency Dielectric Measurements(高频介电测量)”,IEEE Instrum.Meas.Mag,第24-31页,2010年4月;安捷伦应用说明:“Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials(对材料的介电性质进行测量的基础)”,说明书编号:5989-2589EN,安捷伦科技有限公司(Agilent Technologies,Inc),2005年4月28日,(参见,http://whites.sdsmt.edu/classes/ee692gwmn/additional/Agilent_Basics_dielectric_properties.pdf);H.E.Bussey的“Measurement of RF Properties of Materials.A Survey(材料的RF性质的测量,调研)”,Proc.IEEE,第55卷,第1046-1053页,1967年(参见,<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/login.jsp?reload=true&tp=&arnumber=1447649&url=http%3A%2F%2F>);J.Baker-Jarvis等人的“Measuring the Permittivity and Permeability of Lossy Materials:Solids,Liquids,Metals, Building Materials,and Negative-index Materials(对有损耗材料:固体、液体、金属、建筑材料和负折射率材料的介电常数和渗透性进行测量)”,Natl.Inst.Stand.Technol.Tech.Note1536,2004年(参见,http://www.eeel.nist.gov/advanced_materials_publications/Baker-Jarvis%20TN1536.pdf),其通过引用结合入本文。测量技术取决于感兴趣的频率。在高至数MHz的频率,通常采用电容性技术。将材料放置在电容器的板之间,通过测量电容,可以计算介电常数。如果波长远大于导体间距的话,电容模型工作良好。

[0091] 通过本领域技术人员已知的X射线衍射(XRD)分析技术,采用诸如型号PW1830(Cu K α 辐射)衍射计(荷兰飞利浦公司制造)的市售可得装置,可以确定根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的可着色和可陶瓷化玻璃、有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的相集合和/或晶体尺寸的一致性。通常从5-80度的 2θ 获得光谱。

[0092] 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射线荧光分光法(XPS);二次离子质谱(SIMS)等,确定测量用于表征根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的表面的元素分布。

[0093] 可以采用常规光学技术和仪器方便地测量透明的、经离子交换的材料平均表面压缩(CS)和层深度(DOL),例如市售可得的表面应力计型号FSM-30、FSM-60、FSM-6000LE、FSM-7000H等(购自都位于日本东京的鲁瑟有限公司(Luceo Co.,Ltd)和/或折原工业有限公司(Orihara Industrial Co.,Ltd))(参见例如,FSM-30表面应力计说明书,Cat No.FS-0013E,参见<http://www.orihara-ss.co.jp/catalog/fsm/fsm-30-Ecat.pdf>;FSM-60表面应力计说明书,Cat No.FS-0013E,参见<http://www.luceo.co.jp/english/pdf/FSM-60LE%20Ecat.pdf>;FSM-6000LE表面应力计说明书,2009年4月再版,参见<http://www.luceo.co.jp/english/pdf/FSM-6000LE%20Ecat.pdf>;FSM-7000H表面应力计说明书,Cat No.FS-0024,2009年8月,参见http://www.luceo.co.jp/catalog/catalog-pdf/FSM-7000H_cat.pdf;T.Kishii的“Surface Stress Meters Utilising the Optical Waveguide Effect of Chemically Tempered Glasses(采用化学回火玻璃的光波导效应的表面应力计)”Optics&Lasers in Engineering(光学和激光工程),4(1983),第25-38页,参见<http://www.orihara-ss.co.jp/data/literature01/A034.pdf>;以及K.Kobayashi等人的“Chemical Strengthening of Glass and Industrial Application(玻璃的化学强化以及工业应用)”,昭和52年(1977),[52(1977)],第109-112页,参见<http://www.orihara-ss.co.jp/data/literature01/A001.pdf>,其全文通过引用结合入本文)。由于本发明的有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的不透明性,上文所述的采用表面应力计来测量CS的技术目前是不可用的,但是将来可能是可用的。因此,可以通过对经离子交换的玻璃-陶瓷的样品进行选择性的蚀刻,使得在样品中引起曲率,来获得CS。由经蚀刻样品表述的引起的曲率的程度涉及应力。通过成功地对样品进行选择性的蚀刻,测量引起的曲率,并确定相应的应力,可以建立样品的应力曲线。也可以这种方式获得DOL(参见,例如V.M.Sglavo等人的“Procedure for Residual Stress Profile Determination by Curvature Measurements(通过曲率测量确定残留应力曲线的过程)”,Mechanics of Materials(材料机械学),37(2005),第887-898页,参见<http://www.sciencedirect.com/>,其通过引用结合入本文)。同时,可以对每次连续蚀刻之后的样品的化学组成进行测量,以建立浓度曲线,以得到样品中的化学组成与应力之间的关系。由于相比于玻璃状材料,高度结晶的材料中的应力松弛最小化,简单的比例常数可以使得浓度曲线与应力曲线相联系。一旦采用重复蚀刻/曲率方法确定了经受具体离子交换处理的具体起始组成和几何形貌(例如厚度等)的经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的样品的CS,可以在相应的离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的样品中测量浓度曲线(即,组成与深度的关系),以获得估计的CS和DOL。为此,作为根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的平衡张力应力和层深度(DOL)的结果,可以采用本领域技术人员已知的分析技术(例如EMP、XPS、SIMS等),由替代离子和/或被替代离子的浓度曲线来估计样品表面中的平均表面压缩(CS)以及样品中心的平均中心张力(CT)。在上文所述的离子交换过程中,玻璃-陶瓷表面和/或块中存在的较小离子半径的离子可以

被具有较大离子半径的离子交换。如图5示意性所示,当这导致样品100的表面110中的压缩应力时,在样品100的中心区域130引起平衡拉伸应力,以平衡样品100中的作用力。平均表面压缩(CS)与平均中心张力(CT)相关,关系如下:

[0094] $CS = CT \times (t - 2DOL) / DOL$;

[0095] 其中,t是有色和不透明玻璃-陶瓷样品100的厚度,以及

[0096] DOL(层深度120)是从样品100的表面110沿着垂直于表面110到达样品100中的应力符号变化(即,零)的位置。

[0097] 对于样品100,积分中心张力(ICT)由应力曲线的张力部分(即样品100的中心区域130)的整个应力的积分得到。ICT与样品100的整个厚度(t)、压缩应力层的层深度(DOL)120、平均中心张力(CT)以及压缩应力层的形状或分布相关,关系如下: $ICT = CT \times (t - 2DOL)$,其中中心区域130的厚度(t-2DOL)是垂直于表面的方向。为了平衡样品100内的作用力,积分表面压缩(ICS)具有与ICT相同的大小,但是相反的符号(负号),因为样品的总积分应力必须为零: $-ICS + ICT = 0$ 。ICS与压缩应力层的层深度(DOL)120、平均表面压缩(CS)以及压缩应力层的形状或分布相关,关系如下: $ICS = CS \times DOL$,其中压缩应力区域的层深度(DOL)如上文所定义(即,从样品100的表面110沿着垂直于表面110到达样品100内的应力符号变化(即零)的位置)。进行合适的取代和解决平均表面压缩(CS)得到上述关系。采用扩散和应力的标准描述,可以并且已经建立了作为各种加工条件(例如,温度、时间、替换离子、被替换的离子等)的函数的模型。将相互的扩散系数(即,与替代离子的移动和被替代离子的相反方向的移动相关的有效扩散系数或互扩散系数)与来自已知加工条件的它们的测量浓度曲线进行拟合。这些相互的扩散系数符合阿仑尼乌斯关系,其是依赖于温度倒数的指数(相互的扩散系数的对数与 $1/T$ 成比例),这是本领域技术人员已知的。扩散计算的边界条件是基于离子交换浴组成以及样品的起始组成。对于给定扩散系数,样品几何形貌(例如,板)、样品或板的厚度以及离子交换浴组成(例如盐浴组成),可以沿着例如J.Crank的“扩散数学(The Mathematics of Diffusion)”,第二版,1975年,给出的线对得到的一维扩散方程的解。例如,如A.K.Varshneya的“无机玻璃基础(Fundamentals of Inorganic Glasses)”,第二版,2006中所述,离子交换加工步骤完成之后,应力与样品中的替代离子或被替代的离子的浓度成比例。为了满足力平衡的要求,可能必须减去一个常数,因此所得的应力曲线积分值为零。虽然在较高温度下,玻璃中的应力松弛的效应可能变得重要,但是在玻璃-陶瓷中似乎不是这样。采用本领域技术人员已知的分析技术(例如,EMP、XPS、SIMS等)的浓度曲线的知识结合由上文所述的重复蚀刻/曲率方法的CS的估计,得到两个测量之间的相互关系。认识到用于确定CS的重复蚀刻/曲率方法是劳动密集型且对于经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷是破坏性的,该相互关系可用于通过测量经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的浓度曲线来估计CS。通过对比预定的浓度曲线和测得的浓度曲线并对通过压缩应力和层深度(DOL)的测量确定的平均表面压缩(CS)进行对比(当可行时),对此进行了检测。

[0098] 进行以鉴定在根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的可着色和可陶瓷化玻璃、有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的表面引发裂纹的阈值的维氏压痕裂纹阈值测量是本领域已知的,并且参见例如William D.Callister的“Materials Science and Engineering(fourth edition)(材料科学和工程(第四

版))”, John Wiley&Sons, 纽约, 1997, 所述, 其通过引用结合入本文。除非另有说明, 否则本文所述的维氏压痕裂纹阈值测量是通过如下方式进行的: 采用维氏压痕计 ($\alpha=68.00^\circ$), 以 0.2mm/分钟, 向玻璃表面施加压痕负荷, 然后移除。最大压痕负荷保持 10 秒。压痕裂纹阈值定义为 10 次压痕中的大于 50% 显示出任意数量的径向/中间裂纹从凹痕印记角落延伸出来的压痕负荷。增加最大负荷直至该阈值符合给定的玻璃组成。维氏压痕裂纹阈值测量在 50% 相对湿度的室温下进行。

[0099] 根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的着色和可陶瓷化玻璃、有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的挠曲强度可采用本领域技术人员已知的方法表征, 例如 ASTM C1499 (及其后续, 全部通过引用结合入本文) “Determination of Monotonic Equibiaxial Flexural Strength Advanced Ceramics (先进陶瓷的单调等双轴抗弯强度的确定)”, ASTM 国际, 美国宾夕法尼亚州康斯霍肯 (Conshohocken, PA, US) 所述的那些。

[0100] 根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的着色和可陶瓷化玻璃、有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的杨氏模量、剪切模量和泊松比可采用本领域技术人员已知的方法表征, 例如 ASTM C1259 (及其后续, 全部通过引用结合入本文) “Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration (通过振动脉冲刺激的用于先进陶瓷的动态杨氏模量、剪切模量和泊松比的标准测试方法)”, ASTM 国际, 美国宾夕法尼亚州康斯霍肯 (Conshohocken, PA, US) 所述的那些。

[0101] 根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的着色和可陶瓷化玻璃、有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的努氏硬度可采用本领域技术人员已知的方法表征, 例如 ASTM C1326 (及其后续, 全部通过引用结合入本文) “Standard Test Methods for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics (用于先进陶瓷的维氏压痕硬度的标准测试方法)”, ASTM 国际, 美国宾夕法尼亚州康斯霍肯 (Conshohocken, PA, US) 所述的那些。

[0102] 根据本发明的实施方式的方面和/或实施方式的着色和可陶瓷化玻璃、有色和不透明玻璃-陶瓷和/或经离子交换的有色和不透明玻璃-陶瓷的维氏硬度可采用本领域技术人员已知的方法表征, 例如 ASTM C1327 (及其后续, 全部通过引用结合入本文) “Standard Test Methods for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics (用于先进陶瓷的维氏压痕硬度的标准测试方法)”, ASTM 国际, 美国宾夕法尼亚州康斯霍肯 (Conshohocken, PA, US) 所述的那些。

[0103] 实施例

[0104] 下面的实施例说明了本发明优点和特征, 这些实施例不以任何方式构成对本发明的限制。

[0105] 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, 记录值视为表示重量百分比 (重量%)。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。

[0106] 实施例 1-40: 通过如下方式制备表 I-A 中所列出的示例性前体玻璃 (其大部分是可着色和可陶瓷化的玻璃组合物): 将约 2200g 的合适的配料原材料引入到铂坩锅中, 以得到

熔化之后总计2000g。然后将坩锅放入炉中，炉温在无论何时形成约为室温，在约1400℃ (anywhere form about room temperature at about 1400℃)。使用如下熔化循环：

[0107] 120分钟至1600℃；以及

[0108] 1600℃，30分钟。

[0109] 表I-A

[0110]

实施 例编 号	玻璃基础组成，重量%										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mg O	Zn O	P ₂ O ₅	Sn O ₂	总重 量%
1	61.7	23.9	0	4.2	0.3	2.5	2	1.5	0	0.3	96.6
2	63	22.8	0	4.5	0.3	5.1	1.8	0	0	0	97.5
3	61.6	22.3	0	3.9	0.3	5	1.8	1.4	0	0.3	96.6
4	53.5	24.5	0	3.6	0.3	4.7	1.1	1.4	7.7	0	96.8
5	64	20.8	0	3.7	0.3	5	1.8	1.2	0	0.3	97
6	64.2	21.1	0	3.7	0.32	4.9	1.7	1.2	0	0.3	97.5
7	65.6	20	0	3.5	0.3	4.7	1.7	1.5	0	0.3	97.5
8	65.3	20	0.5	3.5	0.3	4.6	1.7	1.3	0	0.3	97.5
9	63.8	19.6	1.9	3.3	0.5	4.2	1.8	2.2	0	0.3	97.6
10	65.6	16.9	0	3.5	0.3	5.3	1.7	1.5	0	0.3	95.1
11	67.1	20.5	0	3.6	0.3	4.8	1.7	1.5	0	0.3	99.7
12	62.8	22.8	0	4	0.3	5.1	2.6	0.0	0	0.3	97.8
13	65.2	19.9	0	3.5	0.3	4.7	1.7	1.5	0	0.3	97
14	63.8	20.7	0	3.7	0.3	4.9	1.8	1.2	0	0.3	96.7
15	64	20.8	0	3.7	0.3	6.2	1.8	0	0	0.3	97
16	64.1	20.1	0	3.7	0.3	5	1.8	1.2	0	0.3	96.6
16	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	96.6
17	65.3	21.2	0	3.8	0.3	3.6	1.8	1.3	0	0.3	97.6
18	65.9	21.4	0	3.8	0.3	2.6	1.8	1.3	0	0	97.1
19	63.9	20.1	0	3.7	0.3	5	1.8	1.2	0	0.3	96.3
20	63.9	20.1	0	3.7	0.3	5	1.8	1.2	0	0.3	96.3
21	65.4	20.1	2	3.4	0.5	4.3	2.5	2.2	0	0.3	98

	玻璃基础组成，重量%										
实施 例编 号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mg O	Zn O	P ₂ O ₅	Sn O ₂	总重 量%
22	67.2	20.6	0	3.6	0.3	4.8	1.7	1.5	0	0.3	99
23	64	20.1	0	3.6	0.3	5	1.7	1.2	0	0.2	96.1
24	64.2	20.8	0	3.7	0.3	5	1.8	1.2	0	0.2	97.2
	图 4										
CMP 01	67.5	20.6	0	3.6	0.3	4.8	1.7	1. 2	0	0.3	100
25	63.6	21.3	0	3.7	0.3	4.8	1.7	1. 3	0	0.3	97
26	61.7	22.5	0	4	0.3	5	1.8	1. 4	0	0.3	97
27	59.8	23.8	0	4.2	0.4	5.2	1.9	1. 4	0	0.3	97
	图 6										
CMP 02	65.4	20.1	2	3.6	0.4	4.4	1.8	2. 2	0	0.3	100
28	63.6	19.6	2	3.5	0.4	4.3	1.8	2. 2	0	0.3	97.5
29	64.2	19.6	0	3.4	0.3	4.6	1.6	1. 4	0	0.3	95.4
30	63.6	20.6	0	3.7	0.3	4.9	1.7	1. 2	0	0.3	96.5
31	66	20.1	0	3.5	0.3	4.7	1.7	1. 5	0	0.3	98.2
32	64.6	19.7	0	3.5	0.3	4.6	1.6	1. 5	0	0.3	96.0

[0111]

[0112]

	玻璃基础组成, 重量%										
实施 例编 号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mg O	Zn O	P ₂ O ₅	Sn O ₂	总重 量%
21	65.4	20.1	2	3.4	0.5	4.3	2.5	2.2	0	0.3	98
33	65.6	20	0	3.5	0.3	4.7	1.7	1.5	0	0.3	97.5
34	64	20.8	0	3.7	0.3	5	1.8	1.2	0	0.3	97
35	64.4	19.9	2	3.6	0.4	4.4	1.8	2.2	0	0.3	98.8
36	64.8	19.8	0	3.5	0.3	4.7	1.6	1.5	0	0.3	96.4
37	63.8	20.7	0	3.7	0.3	4.9	1.8	1.2	0	0.3	96.7
	图 7										
CMP 03	67.2	20.6	0	3.6	0.3	4.8	1.7	1.5	0	0.3	100
38	64.2	20.5	0	3.6	0.3	4.8	1.7	1.5	0	0.0	96.9
39	63.2	21.1	0	3.7	0.3	4.9	1.8	1.5	0	0.3	96.8
40	62.1	21.7	0	3.8	0.3	5.1	1.8	1.6	0	0.3	96.7

[0113]

表I-A续

[0114]

	着色剂组成, 重量%								
实施 例编 号	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Co ₃ O ₄	NiO	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO	S	总重 量%

[0115]

	着色剂组成，重量%								
1	3.4	0	0	0	0	0	0	0	3.4
2	2.5	0	0	0	0	0	0	0	2.5
3	3.4	0	0	0	0	0	0	0	3.4
4	3	0	0	0	0	0	0	0	3
5	0.6	0	0	0	2.4	0	0	0	3
6	1.9	0	0	0	0.7	0	0	0	2.5
7	2.5	0	0	0	0	0	0	0	2.5
8	2.5	0	0	0	0	0	0	0	2.5
9	2.5	0	0	0	0	0	0	0	2.5
10	4.9	0	0	0	0	0	0	0	4.9
11	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0.3
12	2.5	0	0	0	0	0	0	0	2.5
13	2.5	0	0	0.6	0	0	0	0	3.1
14	2.4	0	0.7	0.1	0	0	0	0	3.3
15	2.4	0	0.6	0	0	0	0	0	3
16	2.5	0	0	0	0	0.3	0	0	2.8
16	"	"	"	"	"	"	"	0	2.8
17	2.5	0	0	0.5	0	0	0	0	2.5
18	2.5	0	0	0	0	0	0.5	0	2.5
19	2.5	0	0	0.5	0	0	0	0	3
20	2.5	0	0	0	0	0	0.5	0	3
21	0	2	0	0	0	0	0	0.9	2
22	0	1	0	0	0	0	0	0.6	1
23	0.6	0	0	0	3.4	0	0	0	4
24	0.4	0	0	0	2.5	0	0	0	2.9
图 4									
CMP01	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	3	0	0	0	0	0	0	0	3
26	3	0	0	0	0	0	0	0	3

[0116]

	着色剂组成，重量%								
27	3	0	0	0	0	0	0	0	3
图 6									
CMP02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	2.5	0	0	0	0	0	0	0	2.5
29	3.7	0	0.9	0	0	0	0	0	4.6
30	1.9	0	0	0	1.7	0	0	0	3.5
31	1.9	0	0	0	0	0	0	0	1.8
32	3.7	0	0	0.3	0	0	0	0	4
21	0	2	0	0	0	0	0	0.9	2
33	2.5	0	0	0	0	0	0	0	2.5
34	0.6	0	0	0	2.4	0	0	0	3
35	1.2	0	0	0	0	0	0	0	1.2
36	3.6	0	0	0	0	0	0	0	3.6
37	1.3	0	0	0	2	0	0	0	3.3
图 7									
CMP03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
38	3.1	0	0	0	0	0	0	0	3.1
39	3.2	0	0	0	0	0	0	0	3.2
40	3.3	0	0	0	0	0	0	0	3.3

[0117] 表I-B

[0118]

	热处理 加热速率 5°C/分钟				CIE L*A*B* (F02)			通过 X 射线衍射鉴定的相	
实施 例编 号	TEMPn (°C)	TIME _n (小时)	TEMPc (°C)	TIME _c (小时)	CIE L*	CIE a*	CIE b*	XRD 主相 ID ^a	XRD 次相 ID ^a
1	780	2	1000	2	28.15	-0.49	-1.97	ND	ND
2	780	2	950	4	27.69	0.31	-2.08	ND	ND
3	780	2	950	4	25	0	-0.98	BS	SP, BQ, PB
4	780	2	950	4	ND	ND	ND	BS	SP, PB, RU, MZIP
5	780	2	900	4	27.77	-0.14	-1.77	BS	RU, SP, PB
6	780	2	900	4	26.87	-0.03	-1.35	BQ, BS	SP, PB
7	780	2	1000	4	28.66	-0.4	-3.18	BS	BQ, SP, PB
8	780	2	975	4	40.5	-1.1	-5.12	BS	PB, SP, RU

[0119]

实施 例编 号	热处理 加热速率 5°C/分钟				CIE L*A*B* (F02)			通过 X 射线衍射鉴定的相	
	TEMPn (°C)	TIME _n (小时)	TEMP _c (°C)	TIME _c (小时)	CIE L*	CIE a*	CIE b*	XRD 主相 ID ^a	XRD 次相 ID ^a
9	780	2	975	4	44.36	-0.74	0.56	BS	PB, SP, RU
10	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND
11	780	2	1000	4	ND	ND	ND	BS	RU, SP
12	780	2	950	4	26.37	-0.34	-1.9	BS, BQ	PB
13	780	2	1000	4	28.74	-0.54	-3.05	BS	RU, SP, PB
14	780	2	975	4	ND	ND	ND	BS	PB, RU
15	780	2	1000	4	ND	ND	ND	BS	SP, PB, RU, BQ
16	780	2	1000	1	35	-1.25	-2.67	BS	PB, SP, RU
16	780	2	1000	2	39	-0.67	-3.32	BS	PB, SP, RU
17	780	2	1000	2	27.9	-0.37	-2.4	BS	PB, SP, RU
18	780	2	1000	2	28	-0.27	-2.41	BS	PB, SP, RU
19	780	2	1000	2	28	-0.3	-2.6	BS	PB, SP, RU
20	780	2	1000	2	28	-0.27	-2.41	BS	PB, SP, RU
21	780	2	950	4	26.8	0.2	-1.12	BS	SP, RU
22	780	2	950	4	32.2	0.9	-6.28	BS	SP, RU
23	780	2	875	4	ND	ND	ND	BS	SP, IMT
24	780	2	875	4	ND	ND	ND	BS	SP, RU, BQ, IMT

[0120] BS=β-锂辉石ss, BQ=β-石英ss, SP=尖晶石ss (铁尖晶石+锌尖晶石), PB=铁板钛矿, RU=金红石, MZP=磷酸镁锌, IMT=钛酸铁锰, NA=不可用, ND=不确定

[0121]

实施 例编 号	热处理 加热速率 5°C/分钟				CIE L*A*B* (F02)			通过 X 射线衍射鉴定的相	
	TEMPn (°C)	TIME _n (hrs)	TEMP _c (°C)	TIME _c (hrs)	CIE L*	CIE a*	CIE b*	XRD 主相 ID ^a	XRD 次相 ID ^a
图 4									
CMP01	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
25	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
26	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
27	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
图 6									
CMP02	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
28	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
29	780	2	1000	2	ND	ND	ND	ND	ND
30	780	2	950	4	ND	ND	ND	ND	ND
31	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
32	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
21	780	2	950	4	26.8	0.2	-1.12	BS	SP, RU
33	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
34	780	2	950	4	ND	ND	ND	ND	ND
35	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
36	780	2	1000	4	ND	ND	ND	ND	ND
37	780	2	950	4	ND	ND	ND	ND	ND
图 7									
CMP03	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
38	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

[0122]

实施 例编 号	热处理 加热速率 5°C/分钟				CIE L*A*B* (F02)			通过 X 射线衍射鉴定的相	
	TEMPn (°C)	TIME _n (hrs)	TEMP _c (°C)	TIME _c (hrs)	CIE L*	CIE a*	CIE b*	XRD 主相 ID ^a	XRD 次相 ID ^a
39	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
40	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

[0123] BS=β-锂辉石ss, BQ=β-石英ss, SP=尖晶石ss (铁尖晶石+锌尖晶石),

[0124] PB=铁板钛矿, RU=金红石,

[0125] MZP=磷酸镁锌, IMT=钛酸铁锰, NA=不可用,

[0126] ND=不确定

[0127] 然后将玻璃分别倒到钢片上, 形成一个或多个玻璃饼, 并在600℃退火1小时。对于数种可着色和可陶瓷化玻璃样品(即, 表1A和1B的实施例37、39和40) 以及对比样品(即, 表1A和1B的CMP03), 确定粘度与温度的关系并如图7所示, 这证实了SiO₂量的下降使得粘度降低, 从而使得可着色和可陶瓷化玻璃相容于商用熔融和/或成形技术。然后根据表I-B所列的陶瓷化循环, 在静态炉中对可着色和可陶瓷化玻璃组成的饼或饼的一部分进行热处理:

[0128] 引入室温(RT)或高至500℃的炉中;

[0129] 5℃/分钟至TEMP_n;

[0130] 在TEMP_n保持TIME_n;

[0131] 以5℃/分钟从TEMP_n加热至TEMP_c;

[0132] 在TEMP_c保持TIME_c;以及

[0133] 以5℃/分钟从TEMP_c冷却至约室温, 每次之后分别去除、进行分析和/或进一步加工。

[0134] 分析是CIELAB色空间坐标(例如, CIE L*; CIE a*; 以及CIE b*; 或者CIE L*、a*和b*; 或者L*、a*和b*) 确定以及通过X射线衍射的相鉴定, 总结见表1B(例如, 实施例1-24)。图1-3显示表1A和1B的实施例3、5和13的X射线衍射图。对于数种有色和不透明玻璃-陶瓷(即, 表1A和1B的实施例21和28-37), 确定介电参数(例如, 损耗角正切、介电常数等), 损耗角正切与频率的关系, 并且当与市售可得GORILLA®玻璃2317和相似的白色和不透明(无色)玻璃-陶瓷(即, 表1A和1B的CMP02) 进行比较时, 是令人惊讶地相容的。

[0135] 进一步加工是离子交换处理。将玻璃-陶瓷材料切割成合适离子交换评价的形状。出于该离子交换处理的目的, 将玻璃-陶瓷材料切割成合适尺寸的样品。将各样品研磨成合适的尺度然后在所有表面进行光学抛光。然后对样品进行清洁以消除任意残留有机污染物。将各个经清洁样品悬浮在熔融NaNO₃浴中并保持在430℃, 从而使得玻璃-陶瓷与装纳器或浴容器之间的接触点最少化。也可使用其他碱盐, 例如K、Rb和Cs的硝酸盐和卤化物。在浴中合适的小时数(例如约8小时)之后, 取出样品, 使其冷却, 在去离子水中清洗以去除任意残留盐。在离子交换处理(即, 430℃的NaNO₃)之后, 采用电子微探针对数个样品(即, 表1A和1B的实施例25、26和27) 以及对比样品(即, 表1A和1B的CMP01) 进行分析, 以获得如图4所示的钠曲线, 其进而可用于确定表征参数平均表面压缩(CS)和层深度(DOL), 如图5示意性所示和上文所述。

[0136] 因此, 本领域技术人员可进行各种修改、改动和选择, 而不背离本发明的精神和范围。应理解的是, 虽然出于简短和可读性的缘故从本文删除了所有此类修改和改进, 但是它们完全地落在以下权利要求的范围内。

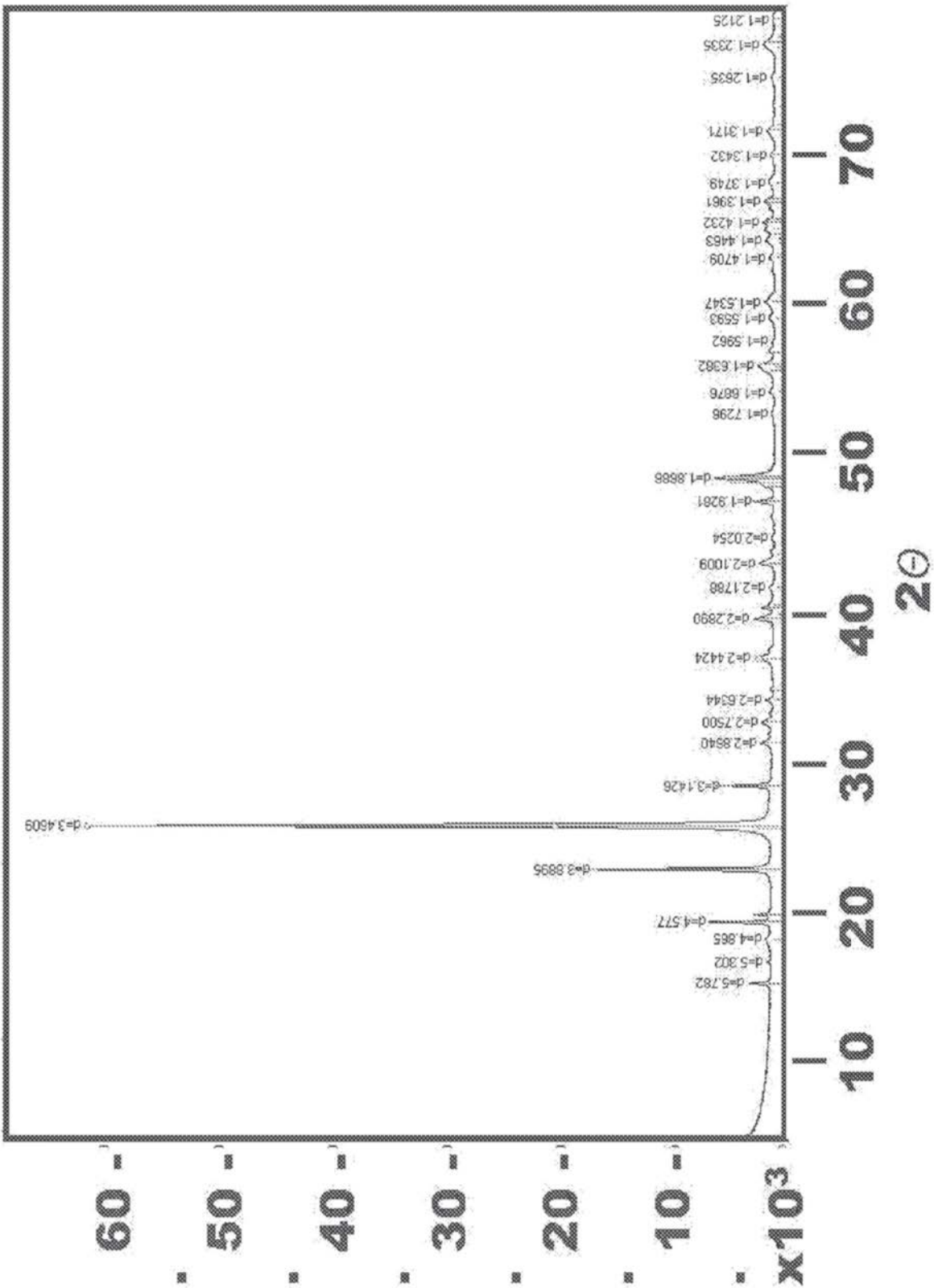


图1

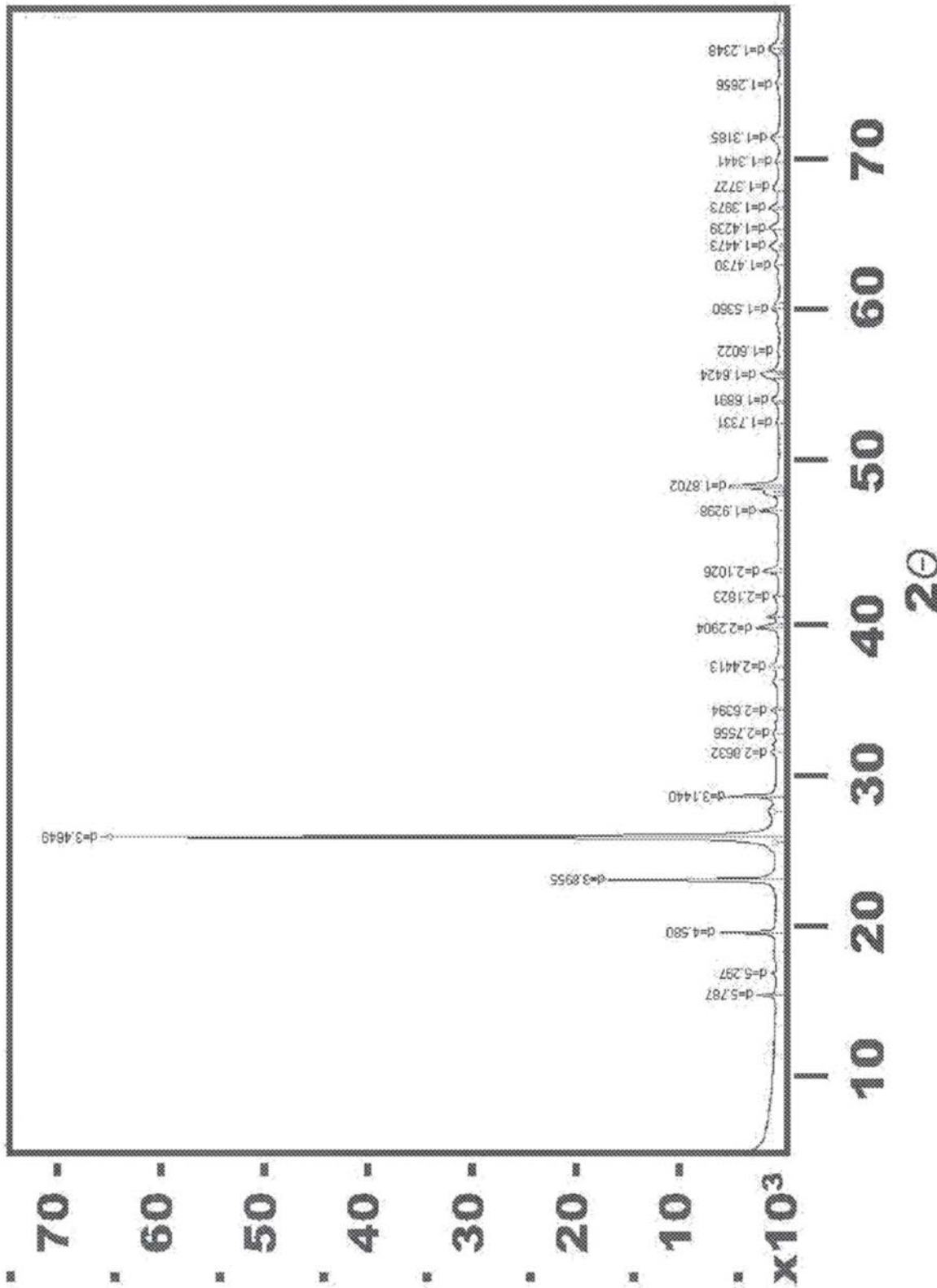


图2

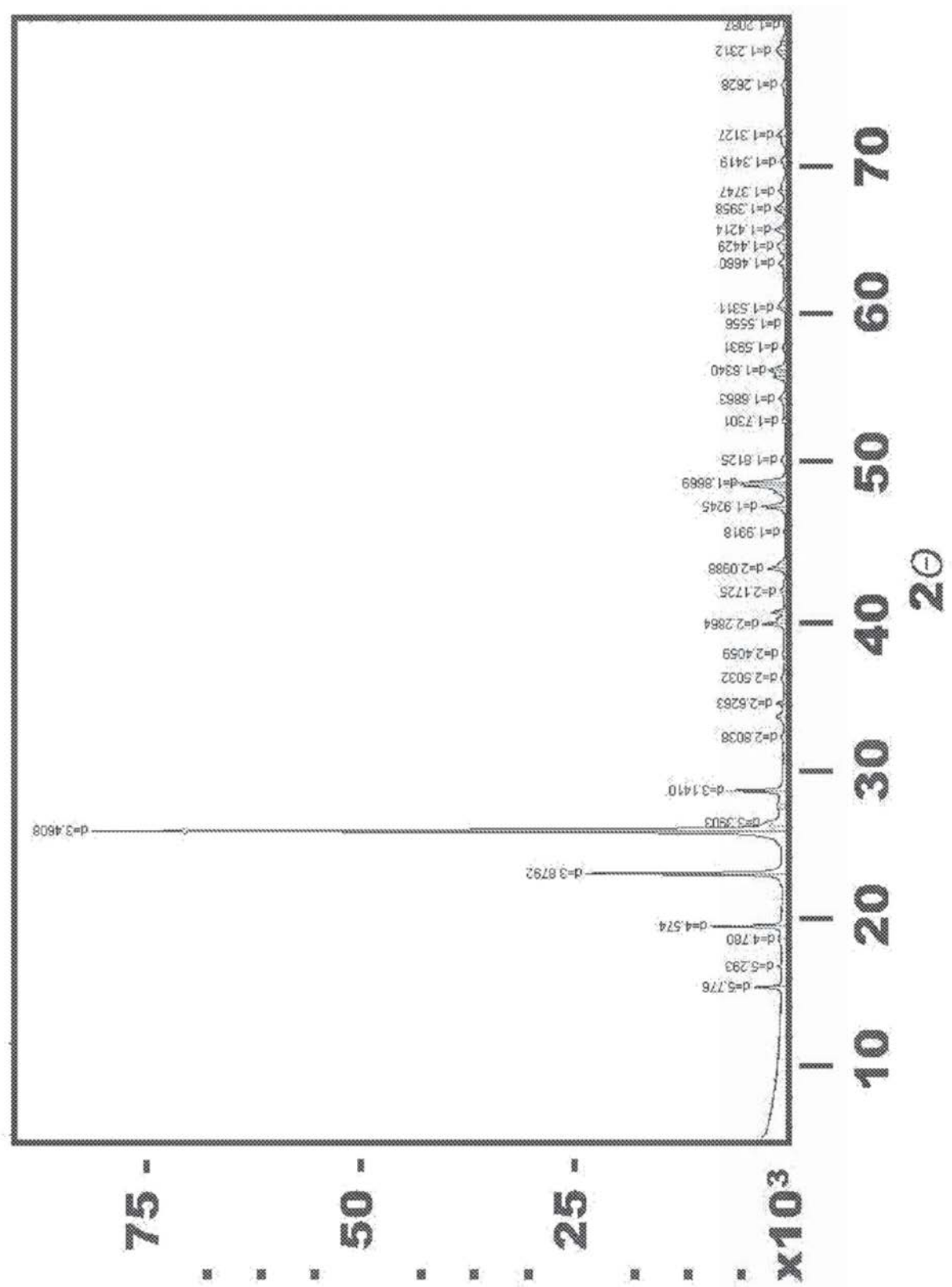


图3

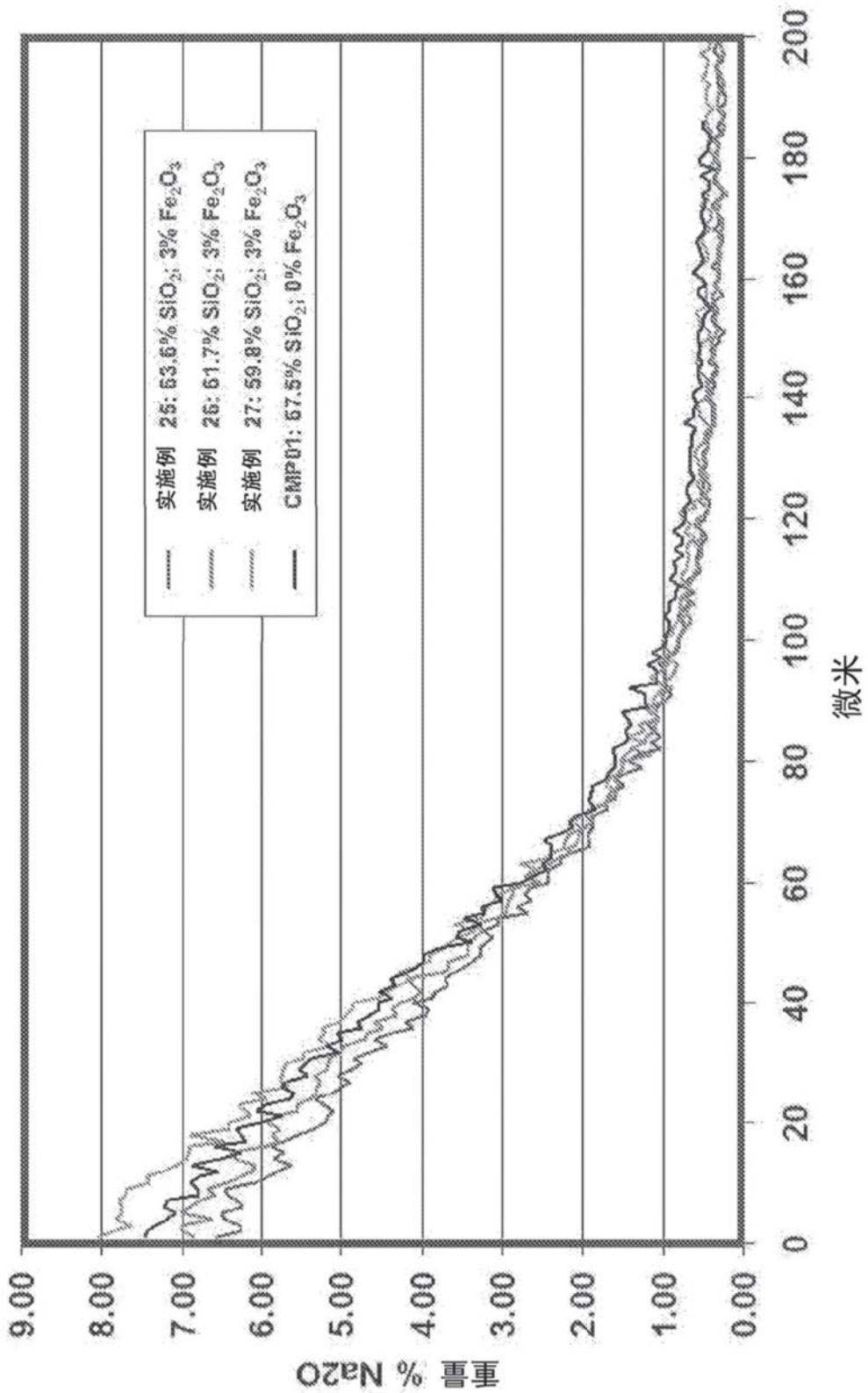


图4

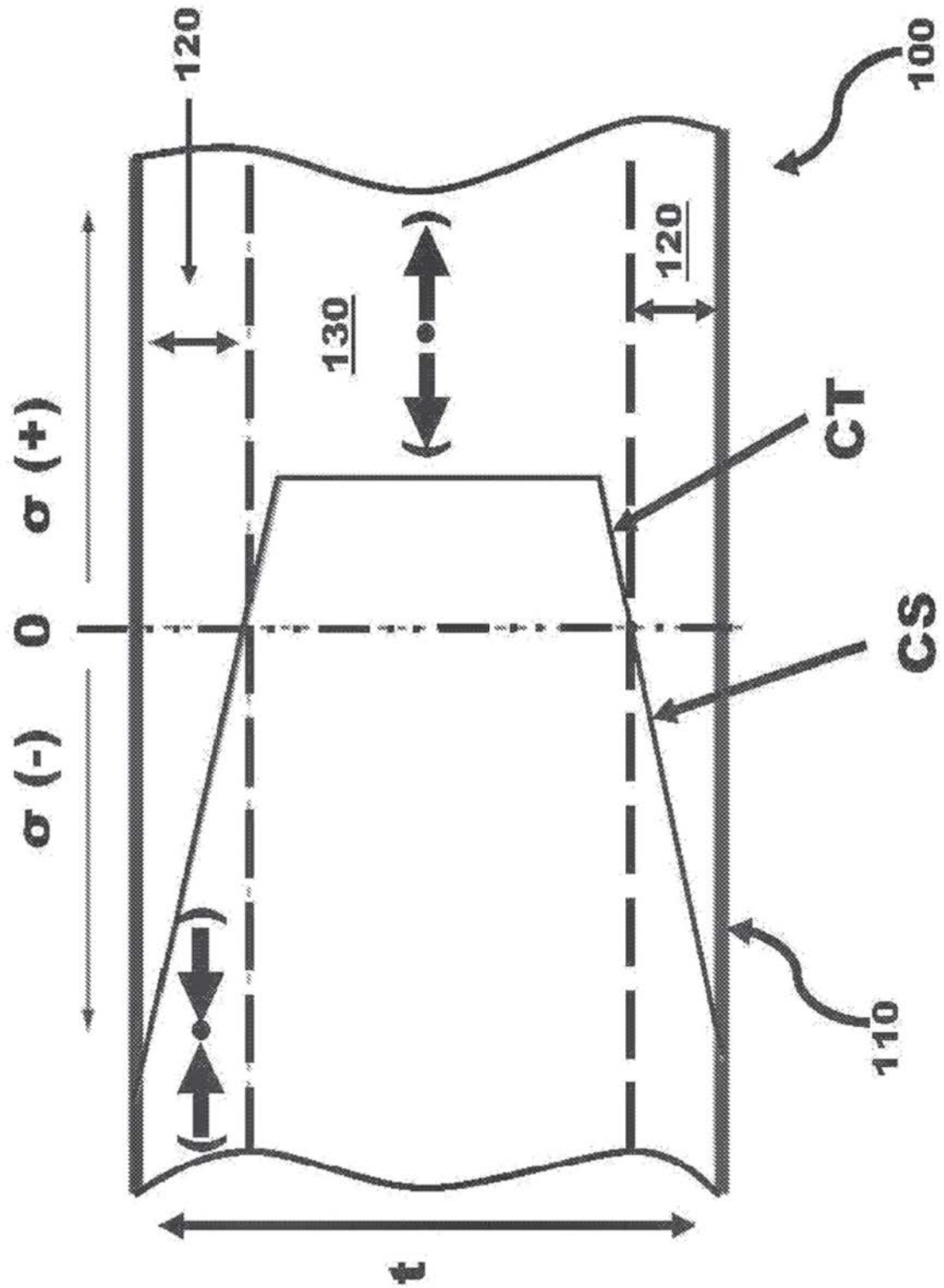


图5

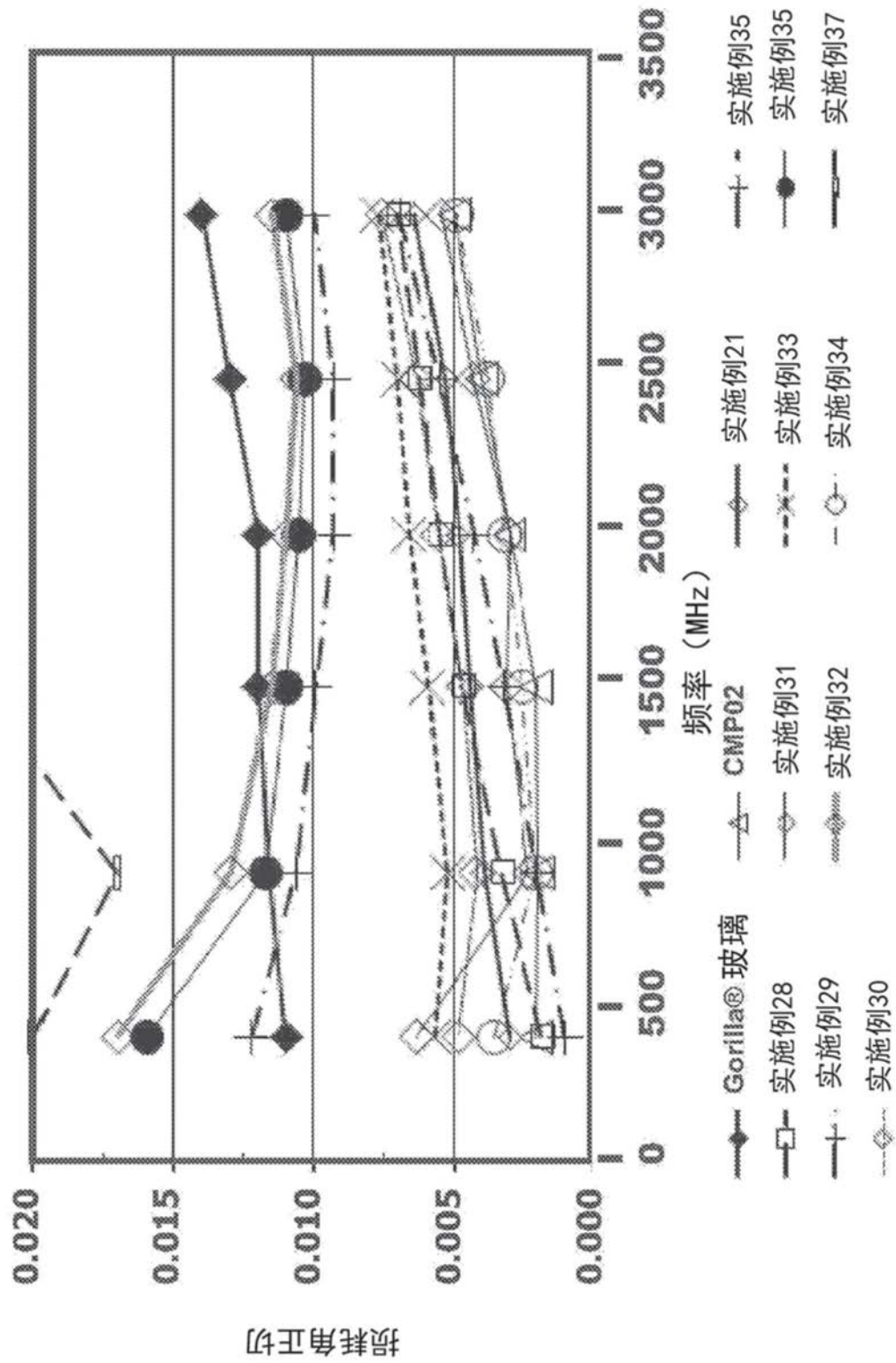


图6

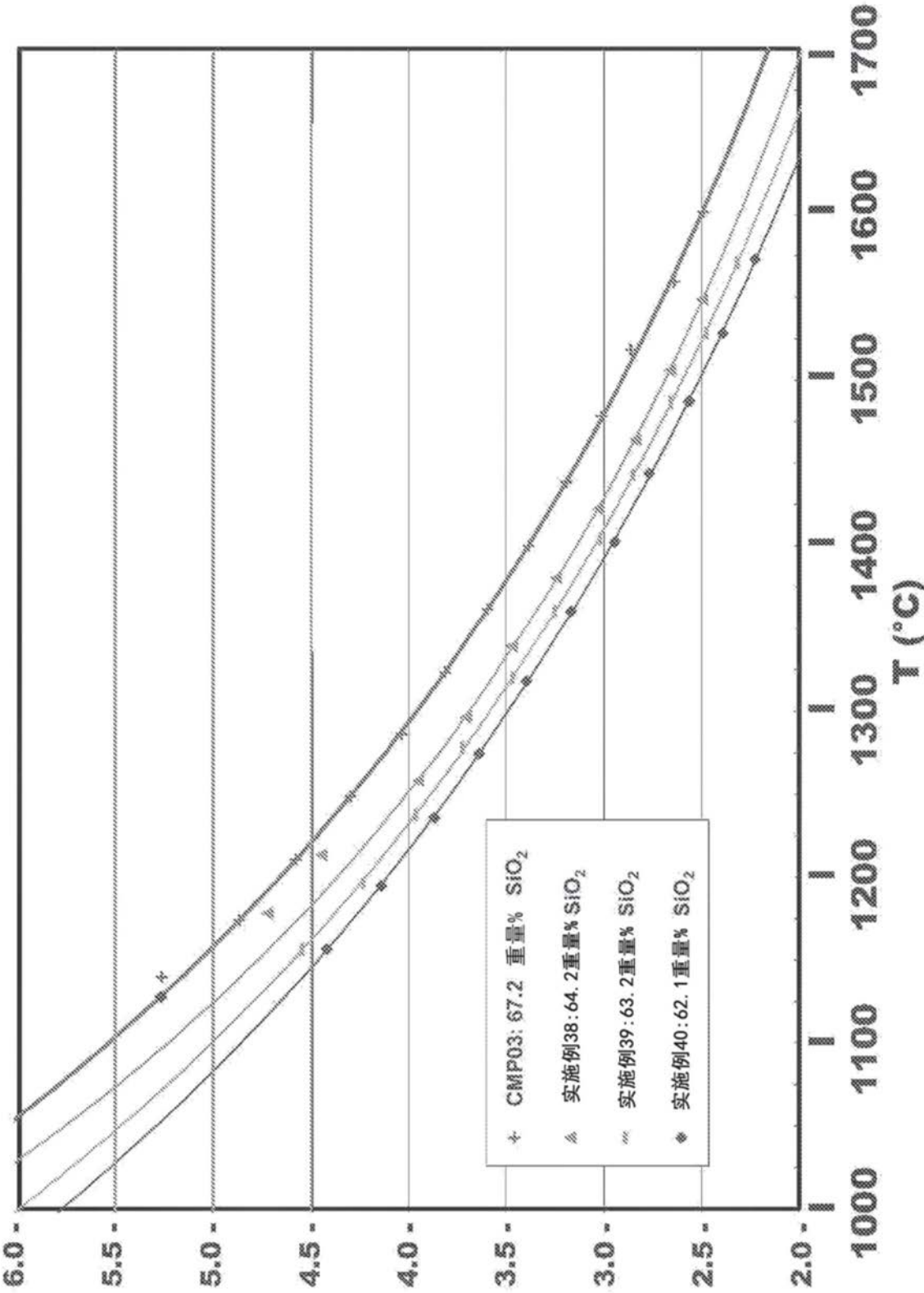


图7