(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107001096 A
(43)申请公布日 2017.08.01

(21)申请号 201580066395.8

(22)申请日 2015.10.07

(30)优先权数据
62/060,941 2014.10.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/054348 2015.10.07

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/057590 EN 2016.04.14

(71)申请人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 V·Y·戈尔雅廷 J·T·哈里斯 胡广立 G·梅达 B·R·瓦迪 N·文卡塔拉曼

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 徐鑫 项丹

(51)Int.Cl.
C03B 17/02(2006.01)
C03C 17/02(2006.01)
C03C 21/00(2006.01)
B32B 17/06(2006.01)

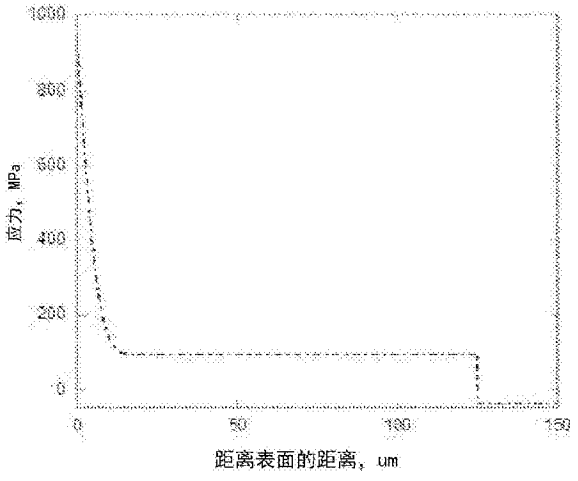
权利要求书3页 说明书21页 附图4页

(54)发明名称

具有确定的应力分布的玻璃制品及其生产方法

(57)摘要

层叠玻璃制品包括芯层和与芯层直接相邻的包覆层。芯层是由芯玻璃组合物形成的。包覆层是由包覆玻璃组合物形成的。平均包覆热膨胀系数(CTE)小于平均芯CTE,从而包覆层处于压缩而芯层处于拉伸。在包覆层的较外部分中,随着距离包覆层的外表面的距离增加,包覆层的压缩应力下降,以及在包覆层的中间部分中,随着距离包覆层的外表面的距离增加,包覆层的压缩应力保持基本恒定,所述包覆层的中间部分布置在较外部分与芯层之间。包覆层的中间部分的厚度至少约为包覆层厚度的82%。



CN 107001096 A

1.一种层叠玻璃制品,所述层叠玻璃制品包括:

包括芯玻璃组合物的芯层;以及

包覆层,所述包覆层与所述芯层直接相邻并且包括包覆玻璃组合物,所述包覆玻璃组合物的平均包覆热膨胀系数(CTE)小于所述芯玻璃组合物的平均芯CTE,从而所述包覆层处于压缩而所述芯层处于拉伸;

其中,在所述包覆层的较外部分中,随着距离所述包覆层的外表面的距离增加,所述包覆层的压缩应力下降;以及

其中,在所述包覆层的中间部分中,随着距离所述包覆层的外表面的距离增加,包覆层的压缩应力保持基本恒定,所述包覆层的中间部分布置在所述包覆层的较外部分与所述芯层之间,以及所述包覆层的中间部分的厚度至少约为所述包覆层的厚度的82%。

2.如权利要求1所述的层叠玻璃制品,其特征在于,所述包覆层的较外部分包括所述包覆层的经过离子交换的表面区域。

3.如权利要求1或2所述的层叠玻璃制品,其特征在于,所述包覆层的较外部分中的包覆层的应力分布包括误差函数。

4.如权利要求1-3中任一项所述的层叠玻璃制品,其特征在于,所述包覆层的中间部分的厚度至多约为所述包覆层的厚度的99.9%。

5.如权利要求1-4中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆层在所述包覆层的外表面处的压缩应力约为400-1000MPa。

6.如权利要求1-5中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆层在所述包覆层的中间部分中的压缩应力约为50-450MPa。

7.如权利要求1-6中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆层的较外部分的厚度约为10-50μm。

8.如权利要求1-7中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆层的中间部分的厚度约为1-240μm。

9.如权利要求1-8中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,在包覆层的较内部分中,随着距离所述包覆层的外表面的距离增加,包覆层的压缩应力增加,所述包覆层的较内部分布置在所述包覆层的中间部分与所述芯层之间。

10.如权利要求9所述的层叠玻璃制品,其特征在于,所述包覆层的较内部分包括所述包覆层的经过离子交换的界面区域。

11.如权利要求9或10所述的层叠玻璃制品,其特征在于,所述包覆层的较内部分中的包覆层的应力分布包括误差函数。

12.如权利要求1-11中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,所述平均芯CTE至少比所述平均包覆CTE高约10^{-7}/℃。

13.如权利要求1-12中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆层包括第一包覆层和第二包覆层,以及所述芯层布置在所述第一包覆层和所述第二包覆层之间。

14.一种玻璃制品,所述玻璃制品包括:

拉伸区域;以及

压缩区域,所述压缩区域包括与所述拉伸区域直接相邻的内表面以及与所述内表面相对的外表面,压缩区域的较外部分从压缩区域的外表面朝向所述拉伸区域向内延伸到外层

深度(DOL),压缩区域的中间部分从外DOL朝向拉伸区域向内延伸到中间DOL;

其中,压缩区域的压缩应力分布包括第一压缩应力CS_1和小于CS_1的第二压缩应力CS_2,所述较外部分在所述外表面处的压缩应力是CS_1,在外DOL处的压缩应力是CS_2,以及所述中间部分的压缩应力基本恒定在CS_2;以及

其中,外DOL至多约为所述压缩区域的厚度的18%。

15.如权利要求14所述的玻璃制品,其特征在于,所述压缩区域的较外部分包括经过离子交换的表面区域。

16.如权利要求14或15所述的玻璃制品,其特征在于,在所述压缩区域的较外部分中,所述压缩区域的压缩应力分布包括误差函数。

17.如权利要求14-16中任一项所述的层叠玻璃制品,其特征在于,外DOL与中间DOL之间的距离至少约为所述压缩区域厚度的82%。

18.如权利要求14-17中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,所述较外部分的压缩应力从所述外表面处的CS_1连续降低至所述外DOL处的CS_2。

19.如权利要求14-18中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,CS_1约为400-1000MPa。

20.如权利要求14-19中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,CS_2约为50-450MPa。

21.如权利要求14-20中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,外DOL约为10-50μm。

22.如权利要求14-21中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,中间DOL约为30-250μm。

23.如权利要求14-22中任一项所述的玻璃制品,所述玻璃制品还包括压缩区域的较内部分,其从中间DOL朝向所述拉伸区域向内延伸到内DOL;

其中,所述压缩区域的压缩应力分布包括位于CS_2和CS_1之间的第三压缩应力CS_3,以及所述较内部分在中间DOL处的压缩应力为CS_2和在内DOL处的压缩应力为CS_3。

24.如权利要求23所述的玻璃制品,其特征在于,所述压缩区域的较内部分包括经过离子交换的界面区域。

25.如权利要求23或24所述的玻璃制品,其特征在于,在所述压缩区域的较内部分中,所述压缩区域的压缩应力分布包括误差函数。

26.如权利要求14-25中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,所述拉伸区域包括芯层,所述芯层包含芯玻璃组合物,以及所述压缩区域包括包覆层,所述包覆层包括不同于所述芯玻璃组合物的包覆玻璃组合物。

27.如权利要求26所述的玻璃制品,其特征在于,所述芯玻璃组合物的芯热膨胀系数(CTE)至少比所述包覆玻璃组合物的包覆CTE高约10^{-7}/℃。

28.如权利要求26或27所述的玻璃制品,其特征在于,所述压缩区域包括第一压缩区域和第二压缩区域,以及所述拉伸区域布置在所述第一压缩区域和所述第二压缩区域之间。

29.一种方法,所述方法包括:

使熔融芯玻璃与熔融包覆玻璃接触以形成层叠玻璃制品,所述层叠玻璃制品包括芯层和与所述芯层直接相邻的包覆层,所述芯玻璃的芯热膨胀系数(CTE)至少比所述包覆玻璃的包覆CTE高约10^{-7}/℃;

使所述层叠玻璃制品冷却,从而由于所述芯CTE与所述包覆CTE的差异,在所述芯层中形成拉伸应力以及在所述包覆层中形成压缩应力;

对所述层叠玻璃制品进行化学强化以增加所述包覆层的较外部分中的压缩应力,而不

增加所述包覆层的中间部分中的压缩应力，所述包覆层的较外部分从包覆层的外表面朝向所述芯层向内延伸到外层深度(DOL)，所述包覆层的中间部分从外DOL朝向所述芯层向内延伸到中间DOL，所述包覆层的中间部分的厚度约为所述包覆层的厚度的82-99.9％。

30.如权利要求29所述的方法，其特征在于，所述包覆层的压缩应力分布包括第一压缩应力CS_1和小于CS_1的第二压缩应力CS_2，所述较外部分在所述外表面处的压缩应力是CS_1，在外DOL处的压缩应力是CS_2，以及所述中间部分的压缩应力基本恒定在CS_2。

31.如权利要求29或30所述的方法，所述方法还包括在所述芯层与所述包覆层之间引起离子交换从而增加从中间DOL朝向拉伸区域向内延伸到内DOL的所述包覆层的较内部分的压缩应力。

32.如权利要求31所述的方法，其特征在于：

所述包覆层的压缩应力分布包括第一压缩应力CS_1、第二压缩应力CS_2和CS_2与CS_1之间的第三压缩应力CS_3；以及

所述较外部分在所述外表面处的压缩应力是CS_1，在外DOL处是CS_2，所述中间部分的压缩应力基本恒定在CS_2，所述较内部分的压缩应力在中间DOL处是CS_2，在内DOL处是CS_3。

33.一种消费者电子器件，其包括以下至少一种：覆盖物、滤色器、薄膜晶体管(TFT)或者包含权利要求1-28中任一项所述的玻璃制品的触摸传感器。

34.一种建筑面板，其包括权利要求1-28中任一项所述的玻璃制品。

35.一种车窗，其包括权利要求1-28中任一项所述的玻璃制品。

具有确定的应力分布的玻璃制品及其生产方法

[0001] 本申请要求2014年10月7日提交的美国临时申请号62/060,941的优先权,其全文通过引用结合于此。

背景技术

1.技术领域

[0002] 本文一般地涉及玻璃制品,更具体地,涉及具有确定的应力分布的强化玻璃制品。

[0003] 2.技术背景

[0004] 玻璃制品可用于各种各样的产品,包括例如,覆盖玻璃(例如,触屏装置,如智能手机、平板、笔记本电脑和监视器)、汽车玻璃窗、建筑面板和电器。在使用过程中,较大裂纹会被引入到玻璃制品的表面中。例如,已经观察到作为智能手机掉落导致在智能手机的覆盖玻璃中引入深至300um的瑕疵。因此,会希望玻璃制品具有高强度性能抵抗深瑕疵,以改善玻璃制品的机械可靠性。

发明内容

[0005] 本文揭示了具有确定的应力分布的玻璃制品和此类玻璃制品的制造方法。

[0006] 本文揭示了层叠玻璃制品,其包括芯层和与芯层直接相邻的包覆层。芯层包括芯玻璃组合物。包覆层包括包覆玻璃组合物。包覆玻璃组合物的平均包覆热膨胀系数(CTE)小于芯玻璃组合物的平均芯CTE,从而包覆层处于压缩而芯层处于拉伸。在包覆层的较外部分中,随着距离包覆层的外表面的距离增加,包覆层的压缩应力下降。在包覆层的中间部分中,随着距离包覆层的外表面的距离增加,包覆层的压缩应力保持基本恒定,所述包覆层的中间部分布置在包覆层的较外部分与芯层之间。包覆层的中间部分的厚度至少约为包覆层厚度的82%。

[0007] 本文还揭示了一种玻璃制品,其包括拉伸区域和压缩区域,所述压缩区域包括与拉伸区域直接相邻的内表面以及与内表面相对的外表面。压缩区域的较外部分从压缩区域的外表面以朝向拉伸区域向内延伸到外层深度(DOL)。压缩区域的中间部分从外DOL以朝向拉伸区域向内延伸到中间DOL。压缩区域的压缩应力分布包括第一压缩应力CS_1和第二压缩应力CS_2。较外部分在外表面处的压缩应力是CS_1,以及在外DOL处的压缩应力是CS_2。中间部分的压缩应力基本恒定为CS_2。

[0008] 在以下的详细描述中提出了本文的其他特征和优点,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。

[0009] 应理解,上面的一般性描述和下面的详细描述都仅仅是示例性的,用来提供理解权利要求书的性质和特点的总体评述或框架。所附附图提供了进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释各种实施方式的原理和操作。

附图说明

[0010] 图1是玻璃制品的层叠结构的一个示例性实施方式的部分横截面图。

[0011] 图2是可用于形成玻璃制品的成形设备的一个示例性实施方式的横截面图。

[0012] 图3显示仅通过CTE失配产生的示例性机械应力分布与仅通过化学强化产生的示例性化学应力分布的对比图。

[0013] 图4显示通过机械强化和化学强化的组合形成的示例性组合应力分布图。

[0014] 图5显示对应于仅通过化学强化产生的应力分布和通过机械强化与化学强化的组合产生的应力分布的示例性的保留强度分布对比图。

[0015] 图6显示通过机械强化、化学强化和压缩区域与拉伸区域之间的离子交换的组合形成的示例性应力分布。

具体实施方式

[0016] 下面详细参考示例性实施方式，这些实施方式在附图中示出。只要有可能，在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部件。附图中的组件不一定是成比例的，相反地，进行了突出强调来显示示例性实施方式的原理。

[0017] 本文所用术语“平均热膨胀系数”或“平均CTE”指的是给定的材料或层在0℃与300℃之间的平均线性热膨胀系数。除非另有说明，否则本文所用术语“热膨胀系数”或“CTE”指的是平均热膨胀系数。

[0018] 将化学强化玻璃用作各种消费者电子器件(例如，智能手机、平板电脑、个人电脑、超极本、电视和照相机)的覆盖玻璃。由于电子器件的跌落可能引起此类覆盖玻璃的破裂。不希望受限于任何理论，相信由于电子器件跌落所导致的覆盖玻璃的两种主要失效模式是挠曲失效和锋利接触失效。由于电子器件掉落到研磨或其他表面上与其发生接触之后，使得电子器件经受动态负载，导致覆盖玻璃弯曲引起挠曲失效。锋利接触失效是由于当玻璃掉落到粗糙表面上(例如，沥青、花岗石、砂砾等)，这将破损引入覆盖玻璃中，在覆盖玻璃表面上的锋利压痕导致锋利接触失效。化学强化通过在覆盖玻璃的表面上产生压缩应力，可以显著改善覆盖玻璃对于挠曲失效的抗性。但是，化学强化覆盖玻璃对于动态锋利接触失效可能是易受影响的，这是由于接触点处的局部压痕和可能由此类接触产生的瑕疵深度(例如，最高至约300um，相比较而言，压缩层深度是例如最高至约80um)所导致的高应力集中引起的。如果瑕疵足够深至渗透通过压缩应力区域，则覆盖玻璃可能失效。虽然增加覆盖玻璃的表面压缩应力和/或增加压缩层深度可以增加覆盖玻璃对于深瑕疵所引起的失效的抗性，但是这些技术还增加了覆盖玻璃的中心张力。如果中心张力增加到高于脆度限值，则覆盖玻璃会展现出易碎性或者极端碎片性。

[0019] 在各种实施方式中，玻璃制品包括拉伸区域和与拉伸区域直接相邻的压缩区域。例如，拉伸区域包括玻璃制品的芯层，以及压缩区域包括玻璃制品的包覆层。在一些实施方式中，压缩区域包括第一压缩区域和第二压缩区域，以及拉伸区域布置在第一压缩区域和第二压缩区域之间。例如，包覆层包括第一包覆层和第二包覆层，以及芯层布置在第一包覆层和第二包覆层之间。玻璃制品可以是对称的，这表示第一和第二压缩区域(和各自的应力分布)相互呈镜像。或者，玻璃制品可以是不对称的，这表示第一和第二压缩区域相互不呈

镜像。压缩区域包括与拉伸区域直接相邻的内表面以及与内表面相对的外表面。压缩区域的较外部分从压缩区域的外表面以朝向拉伸区域向内延伸到外层深度(DOL)。压缩区域的中间部分从外DOL以朝向拉伸区域向内延伸到中间DOL。压缩应力区域包括确定的压缩应力分布,其包括第一压缩应力CS_1和小于CS_1的第二压缩应力CS_2。在一些实施方式中,CS_1包括压缩区域的最大压缩应力和/或CS_2包括压缩区域的最小压缩应力。作为补充或替代,压缩区域的较外部分在外表面处的压缩应力是CS_1且在外DOL处的压缩应力是CS_2,以及中间部分的压缩应力基本恒定为CS_2。例如,在中间部分的整个厚度上,中间部分的压缩应力位于约10%、约5%、约2%或者约1%的CS_2之内。作为补充或替代,在压缩区域的整个中间部分的应力分布的斜率(例如,作为玻璃制品内的深度的函数的压缩应力的线性趋势线的斜率,这是采用简单线性回归确定的)基本为零(例如,约-7MPa/μm至约7MPa/μm,约-5MPa/μm至约5MPa/μm,约-3MPa/μm至约3MPa/μm,或者约-1MPa/μm至约1MPa/μm)。在一些实施方式中,压缩应力区域还包括较内部分,其从中间DOL朝向拉伸区域向内延伸到内DOL。确定的压缩应力分布还包括位于CS_1和CS_2之间的第三压缩应力CS_3。在一些实施方式中,较内部分的压缩应力在中间DOL处是CS_2或者基本等于CS_2,在内DOL处是CS_3。

[0020] 图1是玻璃制品100的一个示例性实施方式的横截面图。在一些实施方式中,玻璃制品100包括层叠片材,其包括多层玻璃层。层叠片材可以如图1所示是基本平坦的(即,平坦的),或者可以不是平坦的(即,弯曲的)。在其他实施方式中,玻璃制品包括具有形状的玻璃制品。例如,层叠片材与模具的成形表面接触以形成具有形状的玻璃制品。玻璃制品100包括布置在第一包覆层104和第二包覆层106之间的芯层102。在一些实施方式中,第一包覆层104和第二包覆层106是外层,如图1所示。在其他实施方式中,第一包覆层和/或第二包覆层是布置在芯层和外层之间的中间层。

[0021] 芯层102包括第一主表面和与第一主表面相对的第二主表面。在一些实施方式中,第一包覆层104熔合到芯层102的第一主表面。作为补充或替代,第二包覆层106熔合到芯层102的第二主表面。在此类实施方式中,第一包覆层104与芯层102之间的界面,和/或第二包覆层106与芯层102之间的界面是不含任何粘结材料的(例如,聚合物中间层、粘合剂、涂层或者添加或构造成使得各包覆层和芯层粘合的任意非玻璃材料)。因此,第一包覆层104和/或第二包覆层106直接熔合到芯层102或者与芯层102直接相邻。在一些实施方式中,玻璃制品包括布置在芯层与第一包覆层之间和/或芯层与第二包覆层之间的一层或多层中间层。例如,中间层包括中间玻璃层和/或扩散层,其形成在芯层与包覆层的界面处。扩散层可以包括掺混区域,其包含与扩散层相邻的各层的组分。在一些实施方式中,玻璃片100包括玻璃-玻璃层叠体(例如,原位熔合的多层玻璃-玻璃层叠体),其中,直接相邻的玻璃层之间的界面是玻璃-玻璃界面。

[0022] 在一些实施方式中,芯层102包括芯玻璃组合物,以及第一和/或第二包覆层104和106包括不同于芯玻璃组合物的包覆玻璃组合物。如本文所述,在对玻璃制品进行化学强化之前,芯玻璃组合物和包覆玻璃组合物是相互不同的。例如,在图1所示的实施方式中,芯层102包括芯玻璃组合物,以及第一包覆层104和第二包覆层106分别包括包覆玻璃组合物。在其他实施方式中,第一包覆层包括第一包覆玻璃组合物,以及第二包覆层包括第二包覆玻璃组合物,其不同于芯玻璃组合物和/或第一包覆玻璃组合物。

[0023] 可以采用合适工艺,例如熔融拉制法、下拉法、狭缝拉制法、上拉法或者浮法,来形

成玻璃制品。在一些实施方式中，采用熔合拉制法来形成玻璃制品。图2是可用于形成玻璃制品，例如玻璃制品100的溢流分配器200的一个示例性实施方式的横截面图。溢流分配器200可以构造成如美国专利第4,214,886号所述，其全文通过参考结合于此。例如，溢流分配器200包括下溢流分配器220和位于下溢流分配器上方的上溢流分配器240。下溢流分配器220包括凹槽222。芯玻璃组合物224熔化并以粘性状态进料到凹槽222中。芯玻璃组合物224形成玻璃制品100的芯层102，如下文进一步所述。上溢流分配器240包括凹槽242。包覆玻璃组合物244熔化并以粘性状态进料到凹槽242中。包覆玻璃组合物244形成玻璃制品100的第一和第二包覆层104和106，如下文进一步所述。

[0024] 芯玻璃组合物224溢流通过凹槽222并向下流过下溢流分配器220的相对成形外表面226和228。成形外表面226和228在拉制线230处汇聚。向下流过下溢流分配器220的各成形外表面226和228的芯玻璃组合物224的分开的物流在拉制线230处汇聚，在那里它们熔合到一起形成玻璃制品100的芯层102。

[0025] 包覆玻璃组合物244溢流通过凹槽242并向下流过上溢流分配器240的相对成形外表面246和248。包覆玻璃组合物244经由上溢流分配器240发生向外偏转，从而使得包覆玻璃组合物绕着下溢流分配器220流动，并与在下溢流分配器的成形外表面226和228上流过的芯玻璃组合物224发生接触。包覆玻璃组合物244的分开的物流分别与向下流过下溢流分配器220的各成形外表面226和228的芯玻璃组合物224的分开的物流熔合。在芯玻璃组合物224的物流在拉制线230处汇聚之后，包覆玻璃组合物244形成玻璃制品100的第一和第二包覆层104和106。

[0026] 在一些实施方式中，处于粘性状态的芯层102的芯玻璃组合物224与处于粘性状态的第一和第二包覆层104和106的包覆玻璃组合物244发生接触，形成层叠片材。在一些此类实施方式中，层叠片材是从下溢流分配器220的拉制线230离开的玻璃带的一部分，如图2所示。可以通过合适的方式，包括例如重力和/或牵拉辊，从下溢流分配器220拉制出玻璃带。当玻璃带从下溢流分配器220离开时，玻璃带发生冷却。切断玻璃带以从其分离层叠片材。因此，从玻璃带切割出层叠片材。可以采用合适的技术来切断玻璃带，例如，划线、弯曲、热冲击和/或激光切割。在一些实施方式中，玻璃制品100包括如图1所示的层叠片材。在其他实施方式中，可以对层叠片材进行进一步加工(例如，切割或模制)，以形成玻璃制品100。

[0027] 虽然图1所示的玻璃制品100包括三层，但是本文也包括其他实施方式。在其他实施方式中，玻璃制品可以具有确定的层数，例如两层、四层或者更多层。例如，可以采用两个溢流分配器来形成包括两层的玻璃制品，所述两个溢流分配器布置成使得两层在从溢流分配器的各拉制线离开时接合，或者采用单个溢流分配器来形成包括两层的玻璃制品，所述单个溢流分配器具有分开的凹槽，从而使得两种玻璃组合物从溢流分配器的相对成形外表面上流动并在溢流分配器的拉制线处汇聚。可以采用额外的溢流分配器和/或采用具有分开的凹槽的溢流分配器来形成包含四层或更多层的玻璃制品。因此，可以通过相应地改变溢流分配器来形成具有确定层数的玻璃制品。

[0028] 在一些实施方式中，玻璃制品100包括至少约0.05mm、至少约0.1mm、至少约0.2mm或者至少约0.3mm的厚度。作为补充或替代，玻璃制品100包括至多约3mm、至多约2mm、至多约1.5mm、至多约1mm、至多约0.7mm或者至多约0.5mm的厚度。例如，玻璃制品包括如下厚度：约0.1-3mm，约0.1-1mm，或者约0.3-0.7mm。在一些实施方式中，芯层102的厚度与玻璃制品

100的厚度之比至少约0.5、至少约0.7、至少约0.8、至少约0.85、至少约0.9或者至少约0.95。在一些实施方式中，第二层(例如，第一包覆层104和第二包覆层106各自)的厚度约为0.01-0.3mm。

[0029] 在一些实施方式中，玻璃制品100经过机械强化。例如，第一和/或第二包覆层104和106的包覆玻璃组合物包括与芯层102的芯玻璃组合物不同的平均热膨胀系数(CTE)。在一些实施方式中，从平均CTE低于芯层102的玻璃组合物形成第一和第二包覆层104和106。CTE失配(即，第一和第二包覆层104和106的平均CTE与芯层102的平均CTE之间的差异)导致在玻璃制品100冷却之后在包覆层中形成压缩应力以及在芯层中形成拉伸应力。

[0030] 在一些实施方式中，芯层102的平均CTE与第一和/或第二包覆层104和106的平均CTE相差至少约$5x10^{-7}℃^{-1}$、至少约$15x10^{-7}℃^{-1}$、至少约$25x10^{-7}℃^{-1}$或者至少约$30x10^{-7}℃^{-1}$。作为补充或替代，芯层102的平均CTE与第一和/或第二包覆层104和106的平均CTE相差至多约$100x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$75x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$50x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$40x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$30x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$20x10^{-7}℃^{-1}$或者至多约$10x10^{-7}℃^{-1}$。在一些实施方式中，包覆玻璃组合物包括至多约$66x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$55x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$50x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$40x10^{-7}℃^{-1}$或者至多约$35x10^{-7}℃^{-1}$的平均CTE。作为补充或替代，包覆玻璃组合物包括至少约$10x10^{-7}℃^{1}$、至少约$15x10^{-7}℃^{1}$、至少约$25x10^{-7}℃^{-1}$或者至少约$30x10^{-7}℃^{-1}$的平均CTE。作为补充或替代，芯玻璃组合物包括至少约$40x10^{-7}℃^{1}$、至少约$50x10^{-7}℃^{1}$、至少约$55x10^{-7}℃^{-1}$、至少约$65x10^{-7}℃^{1}$、至少约$70x10^{-7}℃^{1}$、至少约$80x10^{-7}℃^{1}$或者至少约$90x10^{-7}℃^{-1}$的平均CTE。作为补充或替代，芯玻璃组合物包括至多约$120x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$110x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$100x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$90x10^{-7}℃^{-1}$、至多约$75x10^{-7}℃^{-1}$或者至多约$70x10^{-7}℃^{-1}$的平均CTE。

[0031] 在一些实施方式中，玻璃制品100经过化学强化。例如，玻璃制品100采用离子交换处理进行强化，以增加玻璃制品靠近玻璃制品的外表面处的区域中(例如，如本文所述，压缩区域的较外部分)的压缩应力。在一些实施方式中，离子交换处理包括向玻璃制品100的一个或多个表面施涂离子交换介质。离子交换介质包括：溶液、糊料、凝胶或者包含待与玻璃基质中的较小离子发生交换的较大离子的其他合适介质。例如，玻璃制品100的压缩层包括碱性铝硅酸盐玻璃。因此，玻璃表面层中的较小离子以及离子交换介质中的较大离子是一价碱金属阳离子(例如Li^+、Na^+、K^+、Rb^+和/或Cs^+)。或者，玻璃制品100中的一价阳离子可以用碱金属阳离子以外的一价阳离子(例如Ag^+等)代替。在一些实施方式中，离子交换介质包括熔盐溶液，以及离子交换处理包括将层叠玻璃制品浸入熔盐浴中，所述熔盐浴包含待与玻璃基质中的较小离子(例如，Na^+和/或Li^+)交换的较大离子(例如，K^+和/或Na^+)。在一些实施方式中，熔盐浴包括较大碱金属离子的盐(例如，硝酸盐、硫酸盐和/或氯化物)。例如，熔盐浴包括熔融KNO_3、熔融$NaNO_3$，或其组合。作为补充或替代，熔盐浴的温度约为380-450℃，以及浸泡时间约为2-16小时。通过在玻璃制品100的表面处用较大离子替换玻璃基质中的较小离子，在靠近玻璃制品的外表面处，增加了压缩层的压缩应力。

[0032] 图3显示仅通过CTE失配产生的示例性机械应力分布302与仅通过化学强化产生的示例性化学应力分布304的对比图。应力分布表示为应力与玻璃制品内的深度关系图。玻璃制品内的深度(给定为相对于玻璃制品的外表面的距离)绘制在x轴上，以及应力绘制在y轴上。

[0033] 参见机械应力分布302，压缩区域(例如，包覆层)具有约为50um的厚度和约为

150MPa的第一压缩应力。机械应力分布302是步阶式函数。因此，在整个压缩区域，压缩应力基本恒定为表面压缩应力，以及在压缩区域与拉伸区域之间的界面处(例如，包覆层与芯层之间的界面处)，应力以步阶式变化的方式从表面压缩应力过渡为最大拉伸应力。

[0034] 参见化学应力分布304，压缩区域延伸到约为80um的DOL且具有约为900MPa的表面压缩应力。应力从压缩区域的外表面处的表面压缩应力连续过渡到拉伸区域内的最大拉伸应力。因此，不同于机械应力分布302，化学应力分布304不具有恒定压缩应力的区域或者压缩应力区域与拉伸区域之间的步阶式变化。

[0035] 在一些实施方式中，通过机械强化和化学强化的组合对玻璃制品100进行强化。例如，如上文所包括CTE失配的玻璃制品100(例如，玻璃层叠体)经过化学强化以进一步增加靠近压缩层的外表面处的压缩应力。图4显示通过机械强化和化学强化的组合形成的示例性组合应力分布图。可以采用任意合适的技术(例如，采用基于双折射的测量技术或者折射近场(RNF)技术)来测量玻璃制品的应力分布。用于应力测量的示例性标准包括例如ASTM C1422和ASTM C1279。应力分布包括与玻璃制品内的深度相关的玻璃制品100中的应力。玻璃制品100内的深度(给定为相对于玻璃制品的外表面的距离)绘制在x轴上，以及应力绘制在y轴上。在本文中，可以将玻璃制品内的深度称作层深度(DOL)。压缩应力显示为y轴正轴，以及拉伸应力显示为y轴负轴。但是，本文所述的压缩应力和拉伸应力的值指的是应力的绝对值。因此，拉伸应力在本文中为正值，而不是负值。会注意到的是，图4仅显示了通过玻璃制品的一部分厚度(例如，通过一个包覆层和一部分芯层)的玻璃制品100的一部分应力分布。对于对称玻璃制品，通过玻璃制品的余下厚度部分的应力分布是如图4所示的应力分布部分的镜像。在图4所示的例子中，压缩区域(例如，包覆层)具有约为125um的厚度、约为900MPa的第一压缩应力和约为100MPa的第二压缩应力。压缩应力区域包括较外部分(其从压缩区域的外表面朝向拉伸区域向内延伸到外DOL)和中间部分(其从外DOL朝向拉伸区域向内延伸到中间DOL)。在一些实施方式中，压缩区域的较外部分包括经离子交换的表面区域，在其中，至少部分通过在经离子交换区域内，使较大离子扩散进入玻璃基质和较小离子扩散离开玻璃基质，产生了玻璃组成分布和/或应力分布(例如，通过如本文所述使层叠玻璃制品经受离子交换处理)。例如，经离子交换的表面区域可鉴定为具有应力分布，所述应力分布具有特定形状，该特定形状表明其至少部分是通过离子交换处理产生的(例如，误差函数)。作为补充或替代，经离子交换的表面区域可鉴定为在玻璃制品表面处的区域，在其中，压缩应力随着玻璃制品内的深度而下降，相比较而言，压缩区域的中间部分内的压缩应力基本恒定。在图4所示的例子中，外DOL约为10um，以及中间DOL约为125um。因此，压缩区域的较外部分的厚度(表示为外DOL)约为压缩区域或包覆层的厚度的8%，以及压缩区域的中间部分的厚度约为压缩区域或包覆层的厚度的92%。在一些实施方式中，压缩区域的较外部分的厚度是压缩区域厚度的至多约18%、至多约16%、至多约14%、至多约12%、至多约10%、至多约8%、至多约6%、至多约4%、或者至多约2%。作为补充或替代，压缩区域的较外部分的厚度是压缩区域厚度的至少约.1%、至少约0.5%或者至少约1%。在一些实施方式中，压缩区域的中间部分的厚度是压缩区域厚度的至少约82%、至少约84%、至少约86%、至少约88%、至少约90%、至少约92%、至少约94%、至少约96%、或者至少约98%。作为补充或替代，压缩区域的中间部分的厚度是压缩区域厚度的至多约99.9%、至多约99.5%或者至多约99%。限制压缩区域的较外部分的厚度，或者增加压缩区域的中间部分

的厚度可以实现本文所述的玻璃制品内的改善的保留强度和较低拉伸应力的组合(例如，通过提供较高的表面压缩应力、较厚的压缩应力区域或深的总DOL以及压缩应力分布曲线下较低的面积)。

[0036] 在图4所示的例子中，压缩应力从压缩区域的外表面处的第一压缩应力快速且连续地降低至外DOL处的第二压缩应力，从外DOL到内DOL保持基本恒定在第二压缩应力，然后在压缩区域和拉伸区域之间的界面处以步阶式变化从第二压缩应力过渡到最大拉伸应力。在图4所示的实施方式中，中间DOL等于包覆层的厚度。在其他实施方式中，中间DOL小于包覆层的厚度。

[0037] 在一些实施方式中，玻璃制品100进行化学强化以增加包覆层的较外部分中的压缩应力，而不增加包覆层的中间部分中的压缩应力。因此，以这样的方式进行化学强化，使得压缩层不是整个厚度进行化学强化，以及如本文所述，在化学强化之后，压缩层包括具有基本恒定压缩应力的中间部分。例如，可以对进行化学强化的时间和/或对进行化学强化的温度进行限制，从而限制经过离子交换区域的深度。

[0038] 可以基于玻璃制品的应力分布来确定玻璃制品的保留强度。例如，通过如下方式确定保留强度：形成从玻璃制品的表面延伸到特定深度的瑕疵，然后确定在形成瑕疵之后的玻璃制品的强度。该强度是玻璃制品的挠曲强度，其采用例如环上环测试方法(例如，如ASTM C1499-09所述)、环上球测试方法、三点弯曲测试方法、四点弯曲测试方法或者其他合适的方法或技术来确定。可以采用基于玻璃制品的应力分布的破裂机制模拟来确定该保留强度。图5显示对应于仅通过化学强化产生的应力分布和通过机械强化与化学强化的组合产生的应力分布的示例性的保留强度分布对比图。保留强度分布表示为保留强度与瑕疵尺寸的关系。瑕疵尺寸(给定为瑕疵相对于玻璃制品的外表面延伸的距离)绘制在x轴上，以及保留强度绘制在y轴上。采用基于如图3所示的化学应力分布304的破裂机制模拟来产生化学保留强度分布504，以及基于如图4所示的组合应力分布的破裂机制模拟来产生组合保留强度分布506。

[0039] 如图5所示，化学保留强度分布504和组合保留强度分布506分别包括在靠近玻璃制品的外表面处较高的保留强度(例如，至少约200MPa)，这可有助于避免玻璃制品由于较浅瑕疵(例如，小于约10um)所导致的破裂。但是，在更深入玻璃制品的情况下，组合保留强度分布506维持了比化学保留强度分布504更高的保留强度。例如，对于约为70-300um的瑕疵尺寸，组合保留强度分布506的保留强度高于化学保留强度分布504，这可有助于避免玻璃制品由于较深瑕疵所导致的破裂。由于电子器件(例如，智能手机)掉落所导致的引入覆盖玻璃的瑕疵通常具有约为70-300um的瑕疵尺寸。因此，相比于保留强度分布504，包含类似于组合保留强度分布506的保留强度分布的覆盖玻璃，对于由于此类瑕疵尺寸所导致的破裂的抗性的改善转变为改进的跌落性能。此外，相比于保留强度分布504，可以通过组合保留强度分布506实现对于由于大瑕疵导致的破裂的抗性的改善，而不明显增加拉伸区域的最大拉伸应力。例如，在较为深入压缩区域(例如，在中间部分上)维持较为恒定水平的压缩应力可有助于维持与拉伸区域中的最大拉伸应力成比例的应力分布曲线的压缩部分下的较低面积，同时还提供保护免受较深瑕疵所导致的破裂。因此，可以将最大拉伸应力维持在低于脆性限值。作为补充或替代，外DOL与中间DOL之间的距离(即，压缩区域的中间部分的厚度)足够大从而在深入玻璃制品处维持较高的压缩应力(例如，实现了对于由于大瑕疵

所导致的破裂的抗性的改进)，而不使最大拉伸应力增加到不可接受水平(例如，高于脆性限值)。

[0040] 在一些实施方式中，通过离子交换，在压缩区域和拉伸区域之间对玻璃制品进行强化，以形成压缩区域的较内部分，其与拉伸区域相邻并且相对于压缩区域的中间部分具有增加的压缩应力。例如，通过离子交换对第一包覆层104与芯层102之间和/或第二包覆层106与芯层102之间的玻璃制品100进行强化。在一些实施方式中，压缩区域的较内部分包括经离子交换的界面区域，在其中，至少部分通过在经离子交换界面区域内，使较大离子扩散进入玻璃基质和较小离子扩散离开玻璃基质，产生了玻璃组成分布和/或应力分布(例如，通过如本文所述，在包覆层与芯层之间的界面处，在包覆层和芯层之间进行离子交换)。例如，经离子交换的界面区域可鉴定为具有应力分布，所述应力分布具有特定形状，该特定形状表明其至少部分是通过离子交换产生的(例如，误差函数)。作为补充或替代，经离子交换的界面区域可鉴定为在压缩区域与拉伸区域之间的界面处的区域，在其中，压缩应力随着玻璃制品内的深度而增加，相比较而言，压缩区域的中间部分内的压缩应力基本恒定。

[0041] 在一些实施方式中，第一包覆层104和/或第二包覆层106包括较低的CTE、可离子交换的玻璃组合物，以及芯层102包括较高的CTE、可离子交换的玻璃组合物。合适的玻璃组合物可以包括美国专利申请公开第2014/0141217号所述的那些，其通过参考全文结合于此。此类玻璃组合物的例子如表1所示，其中，IX410-8表示在410℃离子交换8小时，CS表示压缩应力，以及DOL表示层深度。在一些实施方式中，芯玻璃包括足够高的CTE用于对玻璃制品进行机械强化和足够的K_2O浓度用于界面离子交换。

[0042] 表1：示例性的低CTE且可离子交换的包覆玻璃组合物

[0043]

（摩尔%）	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

[0044]

SiO_2	63.3	62.67	64.8	63.3	65.3	64.34	62.03	63.3	61.8	64.3
Al_2O_3	11.4	11.29	10.94	11.4	11.4	11.59	11.17	11.4	12.15	11.58
B_2O_3	9.2	9.11	8.82	9.2	7.2	7.7	9.02	9.2	9.2	9.34
P_2O_5					0					
MgO	5.3	5.25	5.08	5.3	5.3	5.39	5.19	3.8	5.3	5.38
CaO	4.7	4.65	4.51	1.7	3.7	4.78	4.61	4.7	4.7	3.2
BaO	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Li_2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na_2O	4.2	4.16	4.03	7.2	6.2	4.27	4.12	5.7	4.95	4.27
K_2O	1.8	1.78	1.73	1.8	0.8	1.83	1.76	1.8	1.8	1.83
SnO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ZrO_2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
应变	588	591	587	558	599	598	581	574	580	587
退火	639	644	639	608	649	650	624	623	631	640
软化	879	874	882	852	890.8	888	835	860	862	888
CTE	50.7	50	49	60.5	52	50.9	57	55.2	53.7	48.7
密度	2.395	2.422	2.387	2.379	2.403	2.405	2.447	2.395	2.404	2.377
IX410-8 CS（31.8）	315	412	306	517	446	316	316	412	364	318
IX410-8 DOL（L）	8	12	9	21	8	8	25	12	8	9

[0045] 表1:示例性的低CTE且可离子交换的包覆玻璃组合物(续)

[0046]

（摩尔%）	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO_2	62.03	61.8	63.3	63.3	63.3	62.25	62.31	63.3	62.03	64.3	62.67
Al_2O_3	11.17	11.87	11.4	11.4	11.4	11.21	11.22	11.4	11.17	11.4	11.29
B_2O_3	9.02	9.58	9.2	9.2	9.2	10.7	9.06	9.2	9.02	8.2	9.11
P_2O_5				0						0	

[0047]

MgO	5.19	5.52	5.3	5.3	4.24	5.21	5.22	5.3	5.19	5.3	5.25
CaO	4.61	4.89	4.7	4.7	3.76	4.62	4.63	3.7	4.61	3.7	4.65
BaO	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Li_2O	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Na_2O	4.12	4.37	5.2	3.2	6.93	4.13	5.7	6.2	4.12	6.2	4.16
K_2O	1.76	1.87	0.8	1.8	1.07	1.77	1.77	0.8	1.76	0.8	1.78
SnO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ZrO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
应变	580	582	584	583	566	576	570	570	598	592	581
退火	628	632	635	630	613	626	618	612	650	642	624
软化	821.8	862	867	861.7	840.5	856	843	822.4	878	877.9	841.1
CTE	54.8	51.6	49.1	48.4	57.8	51.2	56.4	59	48.8	51.4	57.7
密度	2.503	2.404	2.397	2.4	2.397	2.385	2.413	2.404	2.453	2.399	2.41
IX410-8 CS（31.8）	645	325	361	370	561	308	418	453	323	436	304
IX410-8 DOL（L）	10	8	6	8	12	8	12	30	7	8	26

[0048] 表1:示例性的低CTE且可离子交换的包覆玻璃组合物(续)

[0049]

（摩尔%）	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	**31**	**32**	**33**
SiO_2	64.38	63.3	63.3	63.3	63.3	63.3	62.67	63.3	62.3	63.3	63.3	66.3
Al_2O_3	9.9	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.29	11.4	11.22	11.4	11.4	11.4
B_2O_3	9.36	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.11	9.2	9.06	9.2	9.2	6.2
P_2O_5						0					0	0
MgO	5.39	4.24	6.06	5.3	5.3	5.3	5.25	5.3	5.22	5.3	5.3	5.3
CaO	4.78	3.76	5.37	3.2	4.2	4.7	4.65	4.2	6.2	3.7	4.7	3.7
BaO	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0

[0050]

ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Li_2O	0	0	0	0	0	4.1	0	0	0	0	2.1	0
Na_2O	4.27	6.9	3.96	5.7	5.2	0.1	4.16	5.2	4.13	6.2	2.1	6.2
K_2O	1.83	1.07	0.61	1.8	1.3	1.8	1.78	1.3	1.77	0.8	1.8	0.8
SnO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ZrO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
应变	576	592	593	570	576	567	584	580	584	574	575	608
退火	625	635	637	621	619	612	631	628	633	624	622	659
软化	860	800.6	853.2	862	843.1	831.2	850.5	859.3	860	849.4	848.9	906.2
CTE	52.4	63.4	53.6	53.4	59	45	51.8	51.9	52.3	52	46.4	51
密度	2.39	2.406	2.444	2.388	2.397	2.396	2.447	2.399	2.414	2.394	2.399	2.403
IX410-8 CS (31.8)	317	489	318	412	379	357	396	476	269	529	369	440
IX410-8 DOL (L)	13	27	16	14	30	11	8	8	7	6	8	9

[0051] 可用作芯玻璃组合物的示例性玻璃组合物以及玻璃组合物的各种性质如表2所示。在一些实施方式中，芯玻璃包括能与包覆玻璃中的小半径可迁移阳离子(例如，Na^+和/或Li^+)发生交换的大半径可迁移阳离子(例如，K^+和/或Cs^+)。当(在例如形成玻璃制品过程中)向玻璃制品100加热时，芯玻璃中的较大离子与包覆玻璃中的较小离子发生交换。在一些实施方式中，在层叠过程中加热玻璃制品100足以引起包覆层与芯层之间的离子交换，而不需要任何额外或后续离子交换热处理。芯层与包覆层之间的离子交换增加了从中间DOL朝向拉伸区域向内延伸到内DOL的压缩区域的较内部分的压缩应力。

[0052] 表2：示例性芯玻璃组合物

[0053]

示例性组分（摩尔%）	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	68.92	69.95	65.20	72.97	74.97	70.97	70.97	70.97
Al_2O_3	2.40	2.43	10.46	2.47	2.47	4.47	2.47	2.47
B_2O_3	0.234	0.156	6.19	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078
MgO	0.648	0.432	0	0.216	0.216	0.216	2.22	4.22
CaO	8.95	5.97	7.74	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98
SrO	3.35	4.65	4.09	5.95	5.95	5.95	5.95	5.95
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0
K_2O	14.85	15.74	6.25	14.62	12.62	14.62	14.62	12.62
Na_2O	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SnO_2	0.142	0.178	0.07	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214
性质								
退火点（°C）	618	605	669	604	620	625	610	629
应变点（°C）	571	559	623	556	568	575	561	578
软化点（°C）	802.4	794.5	893.2	799.2	821.9	828.3	807.3	833.6
CTE ($x10^{-7}$/°C)	99.8	101.8	62.4	98.4	88.8	95	98	91.7
密度（g/cm^3）	2.566	2.573	2.515	2.566	2.551	2.567	2.576	2.753
24 小时空气液相线（°C）	1030		1030	>730° C 无失透	>765° C 无失透	1000	890	1000
24 小时内部液相线（°C）	1020	1045° C 气泡	1020	>730° C 无失透	>765° C 无失透	995	890	1000
24 小时 Pt 液相线（°C）	1015		1010	>730° C 无失透	>765° C 无失透	990	885	960
主失透相	钾碱长石		钾碱长石			白榴石	二硅酸钾	二硅酸钾

[0054]

$T_{200泊}$（°C）			1601.3		1527.7			
$T_{35k泊}$（°C）			1177.7		1076.9			
液相线粘度（泊）			893k		1.17x 10^9			

[0055] 表2:示例性芯玻璃组合物(续)

[0056]

示例性组分（摩尔%）	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO_2	72.97	71.75	73.93	71.75	73.75	73.75	71.75	71.75
Al_2O_3	2.47	4.18	2.09	4.18	4.18	4.18	4.18	6.18
B_2O_3	0.078	5.64	5.45	5.64	3.64	3.64	5.64	3.64
MgO	2.22	0	0	2	0	2	2	0
CaO	2.98	3.10	1.55	2.11	3.10	2.11	1.13	3.10
SrO	5.95	3.21	2.92	2.19	3.21	2.19	1.18	3.21
BaO	0	1.58	2.11	1.58	1.58	1.58	3.58	1.58
K_2O	12.62	10.45	11.85	10.45	10.45	10.45	10.45	10.45
Na_2O	0.5	0	0	0	0	0	0	0
SnO_2	0.214	0.088	0.094	0.088	0.088	0.088	0.088	0.088
性质								
退火点（°C）	622	640	662	636	645	647	635	652
应变点（°C）	572	596	619	591	598	599	588	605
软化点（°C）	828.4	830.9	814.7	836.7	842.6	859	838	864.2
CTE（x10^{-7}/C）	91.4	74.7	77.6	74.2	76.6	74.2	74.5	75.9
密度（g/cm^3）	2.564	2.551	2.565	2.515	2.542	2.508	2.562	2.538
24小时空气液相线（°C）	935	910	>875°C无失透					980

[0057]

24 小时内部液相线（°C）	920	895	>875°C 无失透	>780°C 无失透	>760°C 无失透	>825°C 无失透	>870°C 无失透	965
24 小时 Pt 液相线（°C）	910	870	>875°C 无失透					960
主失透相	二硅酸钾	未知						钾碱长石
$T_{200泊}$（°C）	1510.9			1547.7	1565.4	1611.3	1552.4	1622.9
$T_{35k泊}$（°C）	1088.6			1095.3	1109.6	1135.1	1096.4	1142.2
液相线粘度（泊）	$1.74x10^6$			$2.9x10^8$	$7.42x10^8$	$1.15x10^8$	$9.08x10^6$	$1.55x10^6$

[0058] 表2:示例性芯玻璃组合物(续)

[0059]

示例性组分（摩尔%）	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
SiO_2	72	65.2	65.2	65.2	66.09	66.28	66.18	66.26
Al_2O_3	2.5	10.46	8.46	9.46	10.00	9.95	9.78	9.77
B_2O_3	0	6.19	6.19	6.19	6.64	6.50	6.75	6.70
MgO	0	2	2	2	2.45	2.20	2.16	2.10
CaO	0	6.431	7.74	7.086	6.20	6.22	6.23	6.22
SrO	7.25	3.399	4.09	3.744	3.29	3.29	3.30	3.29
BaO	0	0	0	0	0.04	0.04	0.04	0.04
K_2O	18	6.25	6.25	6.25	5.11	5.33	5.38	5.44
Na_2O	0	0	0	0	0.09	0.09	0.09	0.09
SnO_2	0.25	0.07	0.07	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05
性质								
退火点（°C）	597	670	662	668	660.2	657.8	660.5	660.1
应变点（°C）	551	622	619	623	610.2	608.9	610.2	609.8

[0060]

软化点（°C）	787	904.8	885.7	893	901.4	898.4	898.1	893.2
CTE（x10^{-7}/C）	109	59.9	66	62.7	56.2	57.3	58	58.3
密度（g/cm^3）	2.577	2.486	2.526	2.501	2.478	2.479	2.479	2.467
24 小时空气液相线（°C）	<780							
24 小时内部液相线（°C）	<780							
24 小时 Pt 液相线（°C）	<780							
主失透相	无							
$T_{200泊}$（°C）		1630	1555	1596	1626.8	1640.6	1619.4	1623.2
$T_{35k泊}$（°C）		1188	1139	1175	1188.3	1191.4	1185.3	1186.1
液相线粘度（泊）		356K		278k				

[0061] 表2:示例性芯玻璃组合物(续)

[0062]

示例性组分（摩尔%）	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	**31**	**32**
SiO_2	66.28	66.33	66.64	66.56	66.47	66.72	66.69	66.34
Al_2O_3	9.78	9.51	9.57	9.49	9.51	9.77	9.91	9.90
B_2O_3	6.65	6.88	6.65	6.73	6.63	6.08	5.97	6.17
MgO	2.06	2.02	1.94	1.96	1.93	1.92	1.92	1.93
CaO	6.26	6.26	6.15	6.17	6.24	6.24	6.23	6.28
SrO	3.27	3.28	3.24	3.25	3.27	3.26	3.27	3.29
BaO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
K_2O	5.47	5.50	5.59	5.63	5.75	5.78	5.79	5.86
Na_2O	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09
SnO_2	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
性质								

[0063]

退火点（ºC）	660.1	658.5	658.8	660.3	657.5	658	660.6	660.4
应变点（ºC）	609.4	607.8	610.1	609.4	607.7	609.1	610.5	610
软化点（ºC）	898.4	892.5	887.3	896.4	891.8	900.4	899.3	898.5
CTE（x10^{-7}/C）	58.2	58.2	58.2	58.7	59.5	59.3	59	59.2
密度（g/cm^3）	2.467	2.466	2.464	2.465	2.466	2.466	2.469	2.469
主失透相								
$T_{200泊}$（ºC）	1632.6	1621.6	1640.7	1613.9	1637.0	1652.4	1653.2	1639.3
$T_{35k泊}$（ºC）	1191.3	1184.5	1191.3	1182.6	1190.9	1197.0	1201.0	1194.0
液相线粘度（泊）								

[0064] 表2:示例性芯玻璃组合物(续)

[0065]

示例性组分（摩尔%）	**33**	**34**	**35**	**36**	**37**	**38**	**39**	**40**
SiO_2	66.54	66.47	65.37	64.30	63.91	63.55	63.53	63.49
Al_2O_3	10.03	10.00	9.84	9.67	9.57	9.55	9.59	9.55
B_2O_3	6.00	6.10	6.47	6.86	6.94	7.22	7.15	7.13
MgO	1.90	1.89	2.12	2.32	2.40	2.44	2.46	2.46
CaO	6.23	6.21	6.64	7.05	7.26	7.32	7.31	7.39
SrO	3.28	3.26	3.51	3.76	3.86	3.89	3.92	3.95
BaO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
K_2O	5.79	5.83	5.83	5.81	5.82	5.80	5.81	5.77
Na_2O	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.10
SnO_2	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08
性质								
退火点（ºC）	661.2	663.2	658.7	658.6	657.7	655.8	658.4	654.2
应变点（ºC）	611.3	612.4	610.6	608.4	608.4	607.2	608.6	605.9
软化点（ºC）	904	904.3	896.1	877.6	875.3	875.1	873.8	870.4
CTE（x10^{-7}/C）	58.7		60.2	61.2	62.5	62.4	62.7	62.2

[0066]

密度（g/cm^3）	2.47	2.469	2.482	2.496	2.501	2.503	2.504	2.505
主失透相	钾碱长石							
$T_{200泊}$（℃）	1650.7	1638.3	1605.3	1562.1	1553.7	1545.7	1537.3	1528.9
$T_{35k泊}$（℃）	1198.5	1195.7	1174.7	1156.0	1150.7	1144.2	1143.8	1136.6
液相线粘度（泊）	1251							

[0067] 表2:示例性芯玻璃组合物(续)

[0068]

示例性组分（摩尔%）	**41**	**42**	**43**	**44**	**45**	**46**	**47**	**48**
SiO_2	63.54	63.46	64.07	66.23	66.52	68.18	69.50	70.83
Al_2O_3	9.55	9.56	9.31	9.07	8.23	7.57	6.98	6.36
B_2O_3	7.08	7.09	6.89	6.87	6.40	6.01	5.87	5.73
MgO	2.47	2.49	2.37	0.23	1.89	1.58	1.29	1.06
CaO	7.39	7.41	7.15	6.83	5.88	5.08	4.34	3.64
SrO	3.93	3.95	3.96	4.08	4.02	4.02	4.00	4.02
BaO	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
K_2O	5.80	5.79	5.96	6.43	6.81	7.30	7.76	8.11
Na_2O	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
SnO_2	0.07	0.07	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
性质								
退火点（℃）	655.2	657.2	653.6	661.6	667.3	662.7	656.6	646.4
应变点（℃）	607.5	608.5	606.5	608.2	610.5	607.4	602.6	596.8
软化点（℃）	864.1	870.5	873	874.2	886	888.2	870.8	862
CTE（x10^{-7}/C）	62.2	62.4	62.3	64.8	66.2	67.8	69.2	68.5
密度（g/cm^3）	2.505	2.507	2.505		2.489	2.48	2.477	2.476
主失透相		钾碱长石						

[0069]

$T_{200泊}$（°C）	1540.9	1523.4	1574.7	1551.5	1546.4	1569.4	1570.8	1575.7
$T_{35k泊}$（°C）	1140.6	1136.1	1155.8	1153.6	1156.0	1162.4	1160.0	1154.4
液相线粘度（泊）		256						

[0070] 表2:示例性芯玻璃组合物(续)

[0071]

示例性组分（摩尔%）	49	50	51	52	53	54	55	56
SiO_2	71.28	71.44	71.42	71.47	71.31	71.34	71.35	71.47
Al_2O_3	6.21	6.16	6.12	6.11	6.09	6.05	6.05	6.03
B_2O_3	5.56	5.38	5.46	5.46	5.69	5.73	5.56	5.41
MgO	0.99	0.97	0.96	0.94	0.96	0.94	0.91	0.78
CaO	3.47	3.43	3.41	3.39	3.37	3.32	3.21	2.79
SrO	4.01	4.04	4.03	4.03	4.03	4.02	4.12	4.26
BaO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
K_2O	8.23	8.32	8.34	8.34	8.31	8.33	8.54	8.98
Na_2O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10
SnO_2	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.09	0.10	0.10
性质								
退火点（°C）	638.4	640.2	638.9	637.8	639.3	638	636.8	635.6
应变点（°C）	592	592.3	590.6	591.4	592	589.5	589.7	587.8
软化点（°C）	860.5	857.4	854.9	857.9	853.6	858.8	856.4	854.8
CTE（$x10^{-7}$/C）	69.4	69.8	69.7	69.7	70	70.4	70.7	71.4
密度（g/cm^3）	2.475	2.477	2.477	2.477	2.478	2.478	2.482	2.485
主失透相								
$T_{200泊}$（°C）	1594.1	1581.1	1580.9	1590.9	1579.2	1586.6	1586.9	1573.7
$T_{35k泊}$（°C）	1156.2	1153.1	1151.8	1154.0	1151.3	1154.3	1151.8	1147.1
液相线粘度（泊）		256						

[0072] 表2:示例性芯玻璃组合物(续)

[0073]

示例性组分（摩尔%）	57	58	59	60	61	62	63	64
SiO_2	71.53	71.90	71.95	72.33	71.98	72.10	72.09	72.42
Al_2O_3	6.03	6.02	6.00	6.01	6.00	5.99	5.99	6.01
B_2O_3	5.23	4.82	4.77	4.13	4.57	4.49	4.46	4.05
MgO	0.66	0.38	0.20	0.07	0.08	0.02	0.02	0.00
CaO	2.36	1.48	0.85	0.39	0.42	0.21	0.20	0.16
SrO	4.43	4.70	4.87	5.08	5.06	5.11	5.13	5.16
BaO	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
K_2O	9.47	10.42	11.07	11.66	11.57	11.77	11.80	11.87
Na_2O	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
SnO_2	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12
性质								
退火点（°C）	633.9	628.5	627.7	625.7	623.6	624.4	623.5	621.6
应变点（°C）	586.4	582.3	580.7	579	577.4	577.1	576.3	575.1
软化点（°C）	847.6	844	836.1	834.7	840	830.6	831.2	833.9
CTE（$x10^{-7}$/C）	73.3	76.5	78.1	80.2	78.8	80.2	80.5	80.2
密度（g/cm^3）	2.492	2.5	2.504	2.51	2.511	2.511	2.512	2.513
主失透相								未知长石
$T_{200泊}$（°C）	1573.5	1546.1	1544.9	1545.3	1550.1	1530.4	1544.4	1537.1
$T_{35k泊}$（°C）	1145.2	1127.4	1128.0	1126.6	1126.5	1119.1	1124.8	1118.9
液相线粘度（泊）								544

[0074] 在一些实施方式中,包覆玻璃包括可离子交换玻璃,其具有足够低的CTE用于对玻璃制品进行机械强化。例如,在一个示例性实施方式中,包覆玻璃包含:约65-70摩尔%的SiO_2、约9-14摩尔%的Al_2O_3和约0-11摩尔%的B_2O_3作为玻璃网络形成剂;约5-10摩尔%的碱性氧化物R_2O,其中R是Li、Na和K中的至少一种;以及约3-11摩尔%的二价氧化物MO,其中M

是Mg、Ca、Ba和Zn中的至少一种。此类玻璃组合物的平均CTE通常小于或等于55x10^{-7}/℃，且适于通过离子交换强化。

[0075] 在另一个示例性实施方式中，包覆玻璃包含：约65-68摩尔％的SiO_2、约10-13摩尔％的Al_2O_3和约6-91摩尔％的B_2O_3作为玻璃网络形成剂；约6-9摩尔％的碱性氧化物R_2O，其中R是Li、Na和K中的至少一种；以及约7-10摩尔％的二价氧化物MO，其中M是Mg、Ca、Ba和Zn中的至少一种。此类玻璃组合物的平均CTE通常小于或等于55x10^{-7}/℃，且适于通过离子交换强化。

[0076] 图6显示通过机械强化、化学强化和压缩区域与拉伸区域之间的离子交换的组合形成的示例性应力曲线。在图6所示的例子中，压缩区域具有约为125um的厚度、约为600MPa的第一压缩应力、约为100MPa的第二压缩应力以及约为300MPa的第三压缩应力。压缩应力区域包括较外部分(例如，表面离子交换区域，其从压缩区域的外表面朝向拉伸区域向内延伸到外DOL)、中间部分(其从外DOL朝向拉伸区域向内延伸到中间DOL)以及较内部分(例如，界面离子交换区域，其从中间DOL朝向拉伸区域向内延伸到内DOL)。在图6所示的例子中，外DOL约为10um，中间DOL约为115um，以及内DOL约为125um。因此，压缩应力从压缩区域的外表面处的第一压缩应力快速且连续地降低至外DOL处的第二压缩应力，从外DOL到中间DOL保持基本恒定在第二压缩应力，然后从中间DOL处的第二压缩应力快速且连续地增加至内DOL处的第三压缩应力，然后在压缩区域和拉伸区域之间的界面处以步阶式变化从第三压缩应力过渡到最大拉伸应力。压缩区域的较内部分的增加的压缩应力还可进一步增加玻璃对于由于深瑕疵所引起的破裂的抗性，而不使得拉伸区域的最大张力增加到足以引起玻璃制品显示出易碎性行为。

[0077] 在一些实施方式中，CS_1至少约为400MPa，至少约为500MPa，至少约为600MPa，至少约为700MPa，至少约为800MPa，或者至少约为900MPa。作为补充或替代，CS_1最多约为1000MPa或者最多约为900MPa。例如，CS_1约为400-1000MPa。

[0078] 在一些实施方式中，CS_2至少约为50MPa、至少约为100MPa、至少约为200MPa、或者至少约为300MPa。作为补充或替代，CS_2至多约为450MPa、至多约为400MPa、至多约为300MPa、或者至多约为200MPa。例如，CS_2约为50-450MPa。

[0079] 在一些实施方式中，CS_3至少约为100MPa、至少约为200MPa、至少约为300MPa、或者至少约为400MPa。作为补充或替代，CS_3最多约为800MPa、最多约为700MPa、或者最多约为600MPa。例如，CS_3约为100-800MPa。

[0080] 在一些实施方式中，外DOL至少约为10um、至少约为20um、至少约为30um、或者至少约为40um。作为补充或替代，外DOL至多约为50um、至多约为40um、或者至多约为30um。例如，外DOL约为10-50μm。

[0081] 在一些实施方式中，中间DOL至少约为30um、至少约为50um、至少约为70um、或者至少约为90um。作为补充或替代，中间DOL至多约为250um、至多约为200um、至多约为170um、至多约为150um、至多约为130um、至多约为120um、至多约为100um、至多约为80um、或者至多约为60um。例如，中间DOL约为30-250μm。

[0082] 在一些情况下，内DOL对应于压缩区域与拉伸区域之间的界面。例如，内DOL等于或者基本等于玻璃制品的各包覆层的厚度。

[0083] 在一些实施方式中，玻璃制品包括层叠玻璃复合体，其包括第一玻璃层和第二玻

璃层。第一玻璃层包括第一玻璃组合物，以及第二玻璃层包括不同于第一玻璃组合物的第二玻璃组合物。第一玻璃层包括外表面和内表面。第二玻璃层与第一玻璃层的内表面直接接触。第一玻璃层处于压缩，以及第二玻璃层处于拉伸。第一玻璃层的可变压缩应力分布包括第一区域和第二区域。在第一区域中，压缩应力以从外表面向内朝向内表面的方向下降。在第二区域中，压缩应力保持基本恒定(例如，第二区域的平均压缩应力的约20％之内、约10％之内、约5％之内或者约2％之内)。

[0084] 本文所述的玻璃制品可用于各种应用，包括例如，消费者或商用电子器件中的覆盖玻璃或玻璃背板应用，例如LCD和LED显示器、计算机监视器和自动取款机(ATM)；触摸屏或触摸传感器应用；便携式电子器件，包括例如移动电话、个人媒体播放器和平板电脑；集成电路应用，包括例如半导体晶片；光伏应用；建筑玻璃应用；汽车或车辆玻璃应用；或者商用或家用电器应用。

[0085] 对本领域的技术人员而言，显而易见的是可以在不偏离本发明的范围或精神的情况下对本发明进行各种修改和变动。因此，除了所附权利要求书及其等价形式外，本发明不受限制。

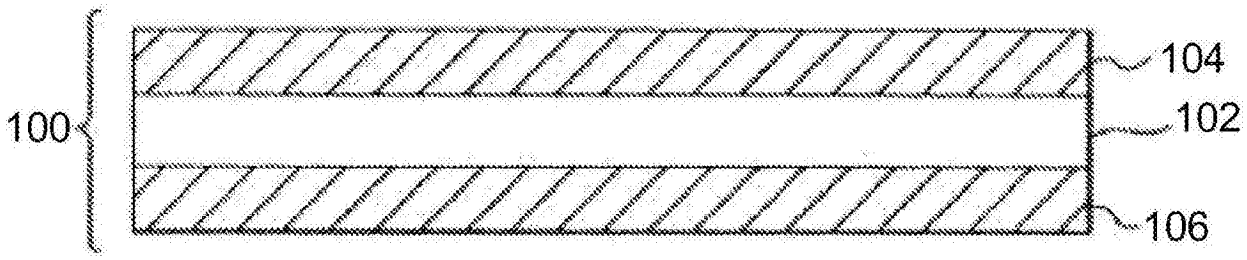


图1

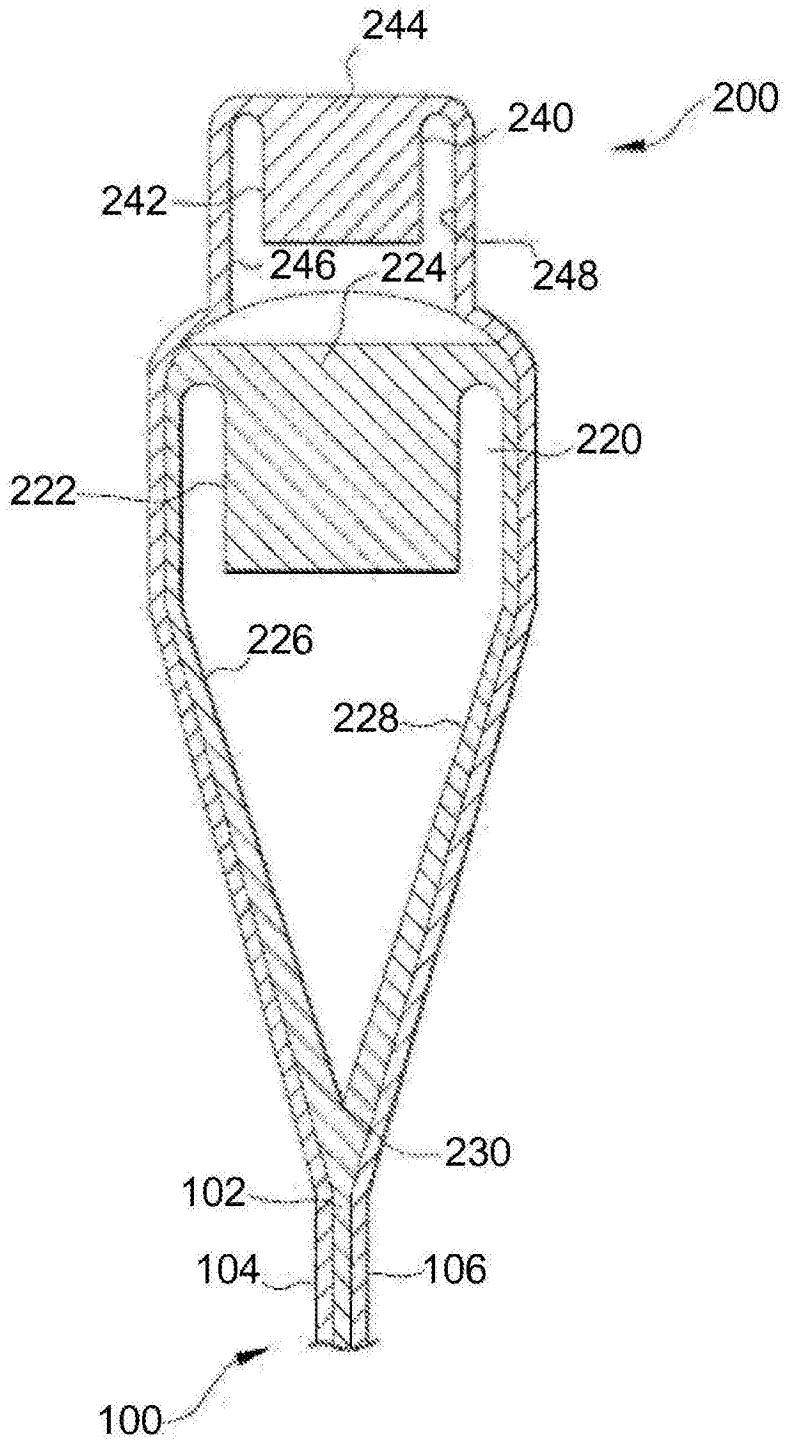


图2

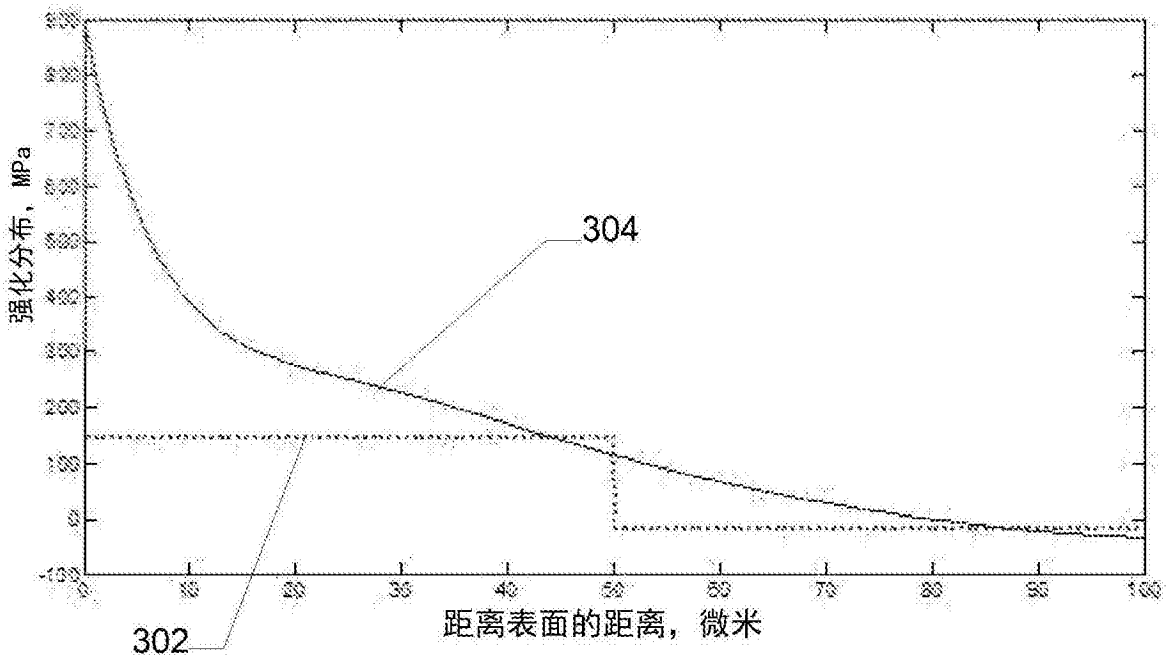

强化分布，MPa
304
302
距离表面的距离，微米

图3

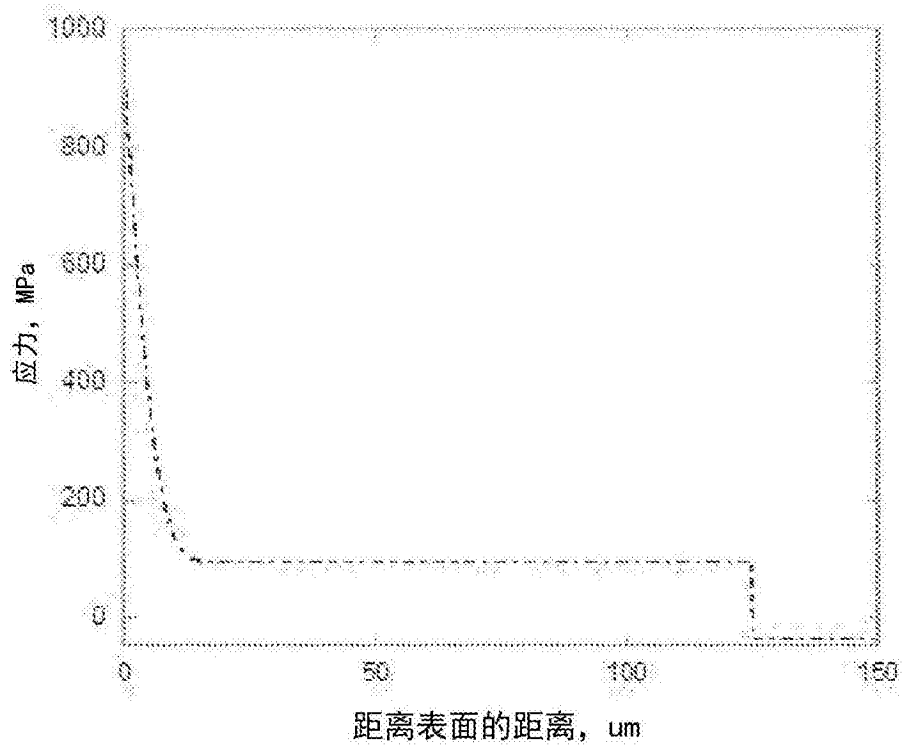

1000
800
600
400
200
0
应力，MPa
0
50
100
150
距离表面的距离，um

图4

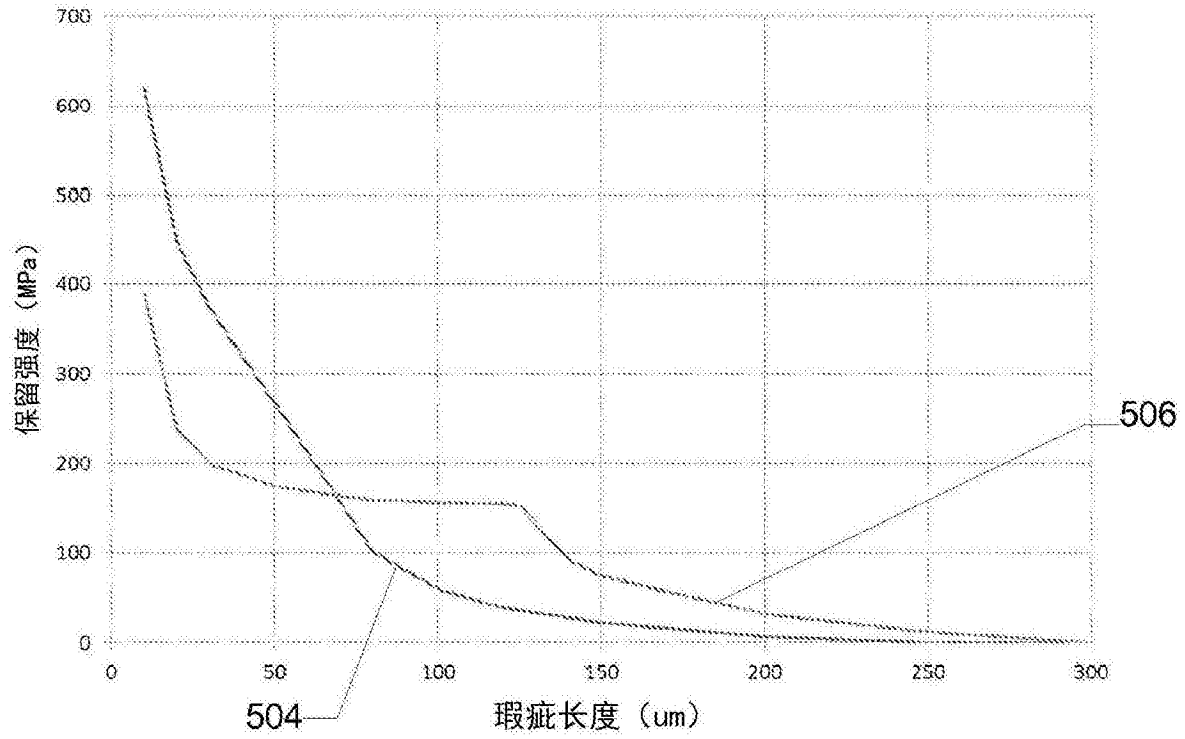

700
600
500
400
300
200
100
0
保留强度（MPa）
0
50
100
150
200
250
300
瑕疵长度（um）
506
504

图5

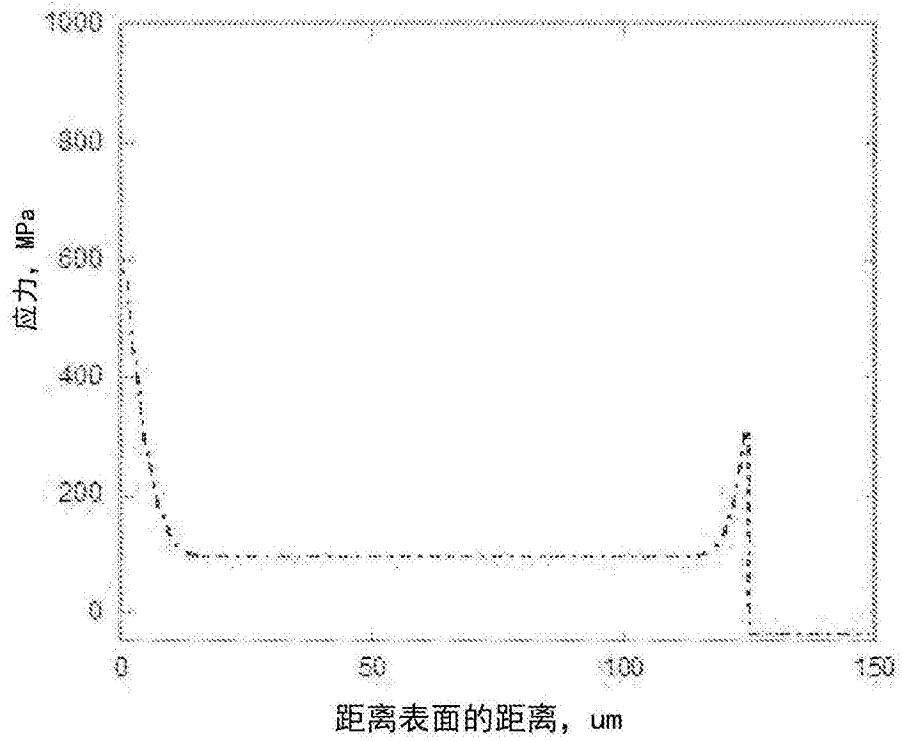

1000
800
600
400
200
0
应力，MPa
0
50
100
150
距离表面的距离，um

图6