



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102762508 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201080043021.1

(22)申请日 2010.08.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102762508 A

(43)申请公布日 2012.10.31

(30)优先权数据

61/235,767 2009.08.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.03.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/046185 2010.08.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/022661 EN 2011.02.24

(73)专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 K·L·贝尔富特 M·J·德内卡

S·戈麦斯 T·M·格罗斯

N·沙什德哈

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51)Int.Cl.

G03C 3/091(2006.01)

G03C 3/097(2006.01)

G03C 21/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2009/0142568 A1, 2009.06.04,

审查员 陈思言

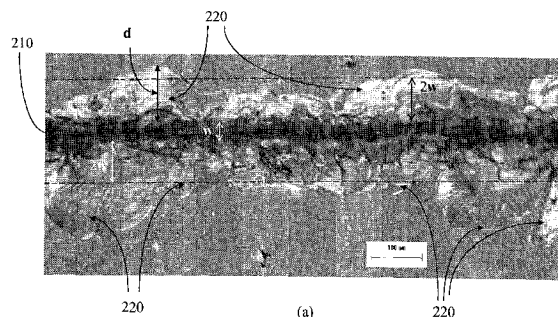
权利要求书3页 说明书19页 附图8页

(54)发明名称

抗裂耐擦玻璃及其制备的外壳

(57)摘要

一种玻璃和包含该玻璃的用于移动电子设备的外壳,包括窗口、盖板和基板。所述玻璃具有足以经受直接冲击的裂纹引发阈值,具有大于钠钙玻璃和碱金属铝硅酸盐玻璃的磨蚀后残留强度,并且在受到刮擦时抗损伤。所述外壳包括用于移动电子设备和信息终端设备的盖板、窗口、屏幕和盒子。



1. 一种铝硼硅酸盐玻璃, 所述铝硼硅酸盐玻璃包含: 60-72mol% 的 SiO_2 、9-16mol% 的 Al_2O_3 、5-12mol% 的 B_2O_3 、8-16mol% 的 Na_2O 以及 0-4mol% 的 K_2O , 其中所述铝硼硅酸盐玻璃可离子交换并且不含锂, 比例 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)}{\sum \text{改性剂}(\text{mol}\%)} > 1$, 其中改性剂选自锂以外的碱金属氧化物和碱土金属氧化物, 并且所述铝硼硅酸盐玻璃具有小于 69GPa 的杨氏模量, 其中 $0.9 < \text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) / \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) < 1.3$, $\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) > 2(\text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%))$ 。

2. 如权利要求 1 所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述铝硼硅酸盐玻璃是强化铝硼硅酸盐玻璃。

3. 如权利要求 2 所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述强化铝硼硅酸盐玻璃是经过离子交换的铝硼硅酸盐玻璃。

4. 如权利要求 3 所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述经过离子交换的铝硼硅酸盐玻璃具有至少 10kgf 的维氏中间/径向裂纹引发阈值。

5. 如权利要求 3 所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述经过离子交换的铝硼硅酸盐玻璃具有至少 20kgf 的维氏中间/径向裂纹引发阈值。

6. 如权利要求 3 所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述经过离子交换的铝硼硅酸盐玻璃具有至少 30kgf 的维氏中间/径向裂纹引发阈值。

7. 如权利要求 3 所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述经过离子交换的铝硼硅酸盐玻璃受到至少 500gf 的压痕负荷时发生致密化变形引起的压痕变形, 并且没有形成表面下剪切断层。

8. 如权利要求 3 所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述经过离子交换的铝硼硅酸盐玻璃具有至少 400MPa 的压缩应力和至少 15 μm 的层深。

9. 如权利要求 3 所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述经过离子交换的铝硼硅酸盐玻璃在努普金刚石以至少 5N 的负荷作用下形成的横向损伤延伸范围不超出擦痕宽度 w 的两倍。

10. 如权利要求 1-3 中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述铝硼硅酸盐玻璃具有至少 500gf 的维氏中间/径向裂纹引发阈值。

11. 如权利要求 1-3 中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述铝硼硅酸盐玻璃受到至少 500gf 的压痕负荷时发生致密化变形引起的压痕变形, 并且没有形成表面下剪切断层。

12. 如权利要求 1-3 中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述铝硼硅酸盐玻璃具有至少 27 cm^3/mol 的摩尔体积。

13. 如权利要求 1-3 中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)}{\sum \text{改性剂}(\text{mol}\%)} > 1.45$ 。

14. 如权利要求 1-3 中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述铝硼硅酸盐玻璃不含砷、锑和钡中的至少一种。

15. 如权利要求 1-3 中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述铝硼硅酸盐玻璃可向下拉制。

16. 如权利要求 1-3 中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述铝硼硅酸盐玻

璃具有至少130千泊的液相线黏度。

17. 如权利要求1-3中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述改性剂包括至少一种锂以外的碱金属氧化物。

18. 如权利要求1-3中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃不含非桥氧。

19. 如权利要求1-3中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃的厚度范围为0.1mm至最高2.0mm。

20. 如权利要求1-3中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃经过强化,并形成用于电子设备的外壳的至少一部分。

21. 一种铝硼硅酸盐玻璃,所述铝硼硅酸盐玻璃包含:50-72mol%的 SiO_2 、9-17mol%的 Al_2O_3 、2-12mol%的 B_2O_3 、8-16mol%的 Na_2O 和0-4mol%的 K_2O ,其中比例 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)}{\sum \text{改性剂}(\text{mol}\%)} > 1$,所述改性剂选自锂以外的碱金属氧化物和碱土金属氧化物,所述铝硼硅酸盐玻璃可离子交换并且不含锂,并且所述铝硼硅酸盐玻璃具有小于69GPa的杨氏模量,其中 $0.9 < \text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) / \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) < 1.3$, $\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) > 2(\text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%))$ 。

22. 如权利要求21所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃经离子交换后具有至少10kgf的维氏中间/径向裂纹引发阈值。

23. 如权利要求22所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述维氏中间/径向裂纹引发阈值至少为20kgf。

24. 如权利要求22所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述维氏中间/径向裂纹引发阈值至少为30kgf。

25. 如权利要求21-24中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃受到至少500gf的压痕负荷时发生致密化变形引起的压痕变形,并且没有形成表面下剪切断层。

26. 如权利要求21-24中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃具有至少500gf的维氏中间/径向裂纹引发阈值。

27. 如权利要求21-24中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述玻璃具有至少 $27\text{cm}^3/\text{mol}$ 的摩尔体积。

28. 如权利要求21-24中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃经离子交换后具有400Mpa的压缩应力和至少15 μm 的层深。

29. 如权利要求21-24中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃经过离子交换后,在努普金刚石以至少5N的负荷作用下形成的碎屑尺寸不大于擦痕宽度w的两倍。

30. 如权利要求21-24中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃经过离子交换。

31. 如权利要求22-24中任一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述经过离子交换的铝硼硅酸盐玻璃形成用于电子设备的外壳的至少一部分。

32. 一种用于电子设备的玻璃外壳,所述玻璃外壳包含前述权利要求中任一项所述的

铝硼硅酸盐玻璃,该玻璃用努普金刚石以至少5N的负荷刮擦形成宽度为w的擦痕时,没有形成尺寸大于宽度w的两倍的碎屑。

33.如权利要求32所述的玻璃外壳,其特征在于,所述玻璃外壳具有至少20kgf的维氏中间/径向裂纹引发阈值。

34.如权利要求33所述的玻璃外壳,其特征在于,所述玻璃外壳具有至少30kgf的维氏中间/径向裂纹引发阈值。

35.如权利要求32-34中任一项所述的玻璃外壳,其特征在于,所述玻璃外壳受到至少500gf的压痕负荷时发生致密化变形引起的压痕变形,并且没有形成表面下剪切断层。

36.如权利要求32-34中任一项所述的玻璃外壳,其特征在于,所述玻璃外壳设置在靠近玻璃框的位置,所述玻璃外壳挺出玻璃框。

37.如权利要求32-34中任一项所述的玻璃外壳,其特征在于,所述玻璃外壳没有防护,能经受住从1m高的地方落到粗糙度大于或等于混凝土的表面上。

38.如权利要求32-34中任一项所述的玻璃外壳,其特征在于,所述玻璃外壳受到尖锐物体直接冲击时没有形成表面下断层、径向裂纹和中间裂纹。

39.一种电子设备,所述电子设备包含权利要求32-38中任一项所述的玻璃外壳。

抗裂耐擦玻璃及其制备的外壳

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2009年8月21日提交的美国临时申请第61/235767号的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于电子设备的玻璃外壳,包括窗口、盖板和基板。更具体地,本发明涉及抗裂和耐擦的外壳。

背景技术

[0004] 玻璃被设计到电子设备如电话,娱乐设备如游戏机、音乐播放机等,以及信息终端(IT)设备如膝上型计算机当中。造成移动设备玻璃盖破裂的主要原因是点接触或尖锐冲击。解决此问题的方案是提供玻璃框或类似的防护结构,用来固定玻璃,防范这样的冲击。具体而言,玻璃框防止玻璃边缘受到冲击。玻璃盖边缘最容易在直接冲击下碎裂。加玻璃框的措施将玻璃在设备中的应用限制为平坦玻璃片,使得利用玻璃的水晶状外观的设计无法应用。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种玻璃和一种包含所述玻璃并用于移动电子设备的玻璃外壳,所述外壳包括窗口、盖板和基板。所述玻璃具有足以经受直接冲击的裂纹引发阈值,大于钠钙玻璃和碱金属铝硅酸盐玻璃的磨蚀后残留强度,并在受到刮擦时更抗损伤。所述外壳包括用于电子设备和信息终端设备的盖板、窗口、屏幕、触摸板、盒子等。所述玻璃还可用于其它需要重量轻、强度高和经久耐用的玻璃的应用,如汽车挡风玻璃。

[0006] 因此,本发明一方面提供了一种铝硼硅酸盐玻璃,所述铝硼硅酸盐玻璃在一些实施方式中包含至少50mol%的SiO₂,在另一些实施方式中包含至少58mol%的SiO₂,在又一些实施方式中包含至少60mol%的SiO₂,并且包含至少一种选自碱金属氧化物和碱土金属氧化物的改性剂。所述铝硼硅酸盐玻璃可进行离子交换,且满足如下比例:
$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)}{\sum \text{改性剂}(\text{mol}\%)} > 1。$$

[0007] 本发明第二方面提供一种铝硼硅酸盐玻璃。所述铝硼硅酸盐玻璃包含:50-72mol%的SiO₂、9-17mol%的Al₂O₃、2-12mol%的B₂O₃、8-16mol%的Na₂O以及0-4mol%的K₂O,其中比例
$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)}{\sum \text{改性剂}(\text{mol}\%)} > 1,$$
所述改性剂选自碱金属氧化物和碱土金属

氧化物。所述铝硼硅酸盐玻璃可进行离子交换。

[0008] 本发明第三方面提供了一种用于电子设备的玻璃外壳,所述玻璃外壳包含强化玻璃,当用努普(Knoop)金刚石以至少5N的负荷刮擦形成宽w的擦痕时,该玻璃没有产生尺寸大于宽度w的三倍的碎屑。

[0009] 从以下详细描述、附图和所附权利要求书能明显地看出本发明的上述及其它方面、优点和显著特征。

附图说明

- [0010] 图1a是固定在玻璃框中的现有技术玻璃盖板的示意图；
- [0011] 图1b是挺出 (proud) 玻璃框的玻璃盖板的示意图；
- [0012] 图2a是具有用努普金刚石以10N的负荷形成的擦痕的现有技术离子交换碱金属铝硅酸盐玻璃的显微图；
- [0013] 图2b是具有用努普金刚石以10N的负荷形成的擦痕的强化铝硼硅酸盐玻璃的显微图；
- [0014] 图3a是未经离子交换的钠钙硅酸盐玻璃中的1千克力(kgf) 维氏 (Vickers) 压痕305的顶视图；
- [0015] 图3b是未经离子交换的现有技术钠钙硅酸盐玻璃中的1kgf维氏压痕的侧视图或截面图；
- [0016] 图4是经过离子交换的现有技术钠钙硅酸盐玻璃的1kgf维氏压痕的侧视图或截面图；
- [0017] 图5a是未经离子交换的铝硼硅酸盐玻璃中的1kgf维氏压痕的顶视图；
- [0018] 图5b是未经离子交换的铝硼硅酸盐玻璃中的1kgf维氏压痕的侧视图或截面图；
- [0019] 图6是经过离子交换的铝硼硅酸盐玻璃的30kgf维氏压痕的顶视图；以及
- [0020] 图7是测得的铝硼硅酸盐玻璃的裂纹引发阈值随 $Al_2O_3+B_2O_3-Na_2O$ 变化的图线。

具体实施方式

[0021] 在以下描述中,相同的附图标记表示附图所示的若干视图中相同或相应的部分。还应理解,除非另外指出,否则,术语如“顶部”、“底部”、“向外”、“向内”等是方便用语,不应视为限制性术语。此外,每当将一个组描述为包含一组要素中的至少一个要素和它们的组合时,应将其理解为所述组可以单个要素或相互组合的形式包含任何数量的这些所列要素,或者主要由它们组成,或者由它们组成。类似地,每当将一个组描述为由一组要素中的至少一个要素或它们的组合组成时,应将其理解为所述组可以单个要素或相互组合的形式由任何数量的这些所列要素组成。除非另外说明,列举的数值范围同时包括所述范围的上限和下限,以及所述范围之间的任意子范围。除非另外指出,本文所述的所有组分和这些组分的构成关系均以摩尔百分数(摩尔%)表示。

[0022] 至于附图,总体上应理解,这些图解是出于描述本发明的具体实施方式的目的,不构成对本发明公开内容或所附权利要求的限制。为了清楚和简明起见,附图不一定按比例绘制,所示的附图的某些特征和某些视图可能按比例放大显示或以示意性方式显示。

[0023] 本文所用的术语“外壳”、“盖板”和“窗口”可互换使用,是指形成用于移动电子设备的显示屏、窗口或结构的外面部分的玻璃制品,包括窗口、盖板、屏幕、面板和基板。

[0024] 玻璃被设计到电子设备如电话,包括游戏机、音乐播放机等在内娱乐设备,信息终端(IT)设备如膝上型计算机,以及这些设备的类似固定形式当中。

[0025] 在一些情况下,这种设计限于受玻璃框保护的平坦玻璃片;所述玻璃框就是用来固定和保护指定设备中的玻璃窗或盖板的边框。图1a示意性地显示了用玻璃框固定的玻璃盖板或玻璃窗的例子。盖板110搁在玻璃框120的边沿122内,玻璃框将盖板110固定在设备

100的主体105上,防止盖板110的边缘112受到尖锐冲击。

[0026] 为了在这种设备中采用玻璃窗、盖板等的水晶状外观,将设计延伸,使玻璃“挺出”玻璃框。术语“挺出玻璃框”是指玻璃延伸到设备边缘,向上凸出,超出设备的任何玻璃框或边沿。图1b示意性地显示了挺出玻璃框120并附连于设备100的主体105的玻璃盖板110。玻璃盖板110安装在玻璃框120的表面上,使玻璃盖板110的边缘112露出来,而不是被玻璃框120盖住。盖板110的边缘112延伸到主体105的边缘107。

[0027] 在这种设计中采用挺出玻璃框的盖板或窗口的主要限制因素是玻璃盖板110——特别是边缘112——不能经受直接冲击,因此需要用玻璃框120(图1a)保护玻璃盖板110的边缘112。此外,挺出玻璃框120(图1b)的玻璃盖板110在加工和使用过程中更容易受到刮擦,因为玻璃盖板110的边缘112露在外面。因此,为了实现上述新型设计,玻璃盖板必须比目前用于这种应用的那些玻璃更能经受直接冲击。此外,玻璃还必须抗刮擦,应在刮擦或磨损后具有高残留强度。

[0028] 在诸如挡风玻璃或电子设备中的玻璃盖这样的应用中,造成玻璃破裂的主要原因是点接触或尖锐冲击。为了在这种应用中用作玻璃盖或其它外壳,玻璃的裂纹引发负荷必须足够高,使其能经受直接冲击。处于压缩应力下的玻璃表层必须具有足够的深度,以提供高残留强度,在受到刮擦或磨损时具有增大的抗损伤性。

[0029] 相应地,本发明提供了更抗尖锐冲击并能经受直接冲击或点冲击的玻璃或玻璃制品。这种玻璃制品包括挡风玻璃或玻璃外壳,所述玻璃外壳是例如但不限于用于电子设备的盖板、窗口、盒子、屏幕、触摸板等。玻璃外壳包含强化玻璃,该强化玻璃没有横向损伤,所述横向损伤是例如但不限于用努普金刚石以0.4mm/s的速率刮擦时起屑(chipping),所述努普金刚石的取向使努普金刚石压头的前缘与后缘之间的夹角是 $172^{\circ}30'$,负荷是5N,在一些实施方式中负荷是10N。本文所用的“起屑”是指用物体如针尖刮擦玻璃表面时,从玻璃表面上刮去或弹起玻璃碎片。本文所用的“碎屑”是指在刮擦玻璃表面的过程中刮去的玻璃碎片,“缺损”是指表面上被刮去碎屑的区域。在后一种情况下,“缺损”通常表征为刮擦处附近的凹陷。刮擦时,本文所述的玻璃制品在所形成的刮擦径迹(即努普金刚石形成的擦痕)任意一侧横向超出距离d的区域没有起屑(即没有产生碎屑,或者玻璃没有缺损),所述距离d大于两倍擦痕宽度w,在另一个实施方式中,大于三倍擦痕宽度w。换句话说,刮擦起屑限于与刮擦径迹任意一侧相毗邻的区域内,其中该区域的宽度不超过擦痕宽度w的两倍(在一些情况下不超过三倍)。在一个实施方式中,在存在玻璃框的情况下,玻璃外壳挺出玻璃框,向上延伸并凸出到玻璃框外。在一个实施方式中,玻璃外壳的厚度范围约为0.1-2.0mm。在另一个实施方式中,玻璃外壳的厚度范围约为0.1-2.3mm,在其它的实施方式中,玻璃外壳的厚度高达约5.0mm。

[0030] 图2a呈现了玻璃外壳的耐刮擦性或者玻璃外壳对刮擦的响应。图2a所示的玻璃是碱金属铝硅酸盐玻璃,其组成为66mol%的 SiO_2 、10.3mol%的 Al_2O_3 、0.6mol%的 B_2O_3 、14mol%的 Na_2O 、2.45mol%的 K_2O 和0.21mol%的 SnO_2 ,其中比例 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)/\Sigma$ (改性剂)(用mol%表示)是0.66。所述玻璃通过离子交换,即在 410°C 的熔融 KNO_3 盐浴中沉浸8小时来强化。图2a是玻璃的显微图,该玻璃具有用努普金刚石在10N的负荷下以0.4mm/s的速率形成的宽度为w的擦痕210。沿着擦痕210形成了许多碎屑220,有些碎屑从擦痕210向外延伸的距离d超过擦痕210的宽度w的两倍(2w)。与图2a所示的玻璃的表现形成对照,图2b呈现了本

文所述的玻璃外壳和玻璃对刮擦的响应。图2b是一种铝硼硅酸盐玻璃[64mol%的 SiO_2 、14.5mol%的 Al_2O_3 、8mol%的 B_2O_3 、11.5mol%的 Na_2O 、0.1mol%的 SnO_2 ，其中比例 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) / \Sigma$ (改性剂) (其中 Al_2O_3 、 B_2O_3 和 Na_2O 改性剂的浓度用mol%表示)是1.96]的显微图，它是本文所述的那些铝硼硅酸盐玻璃的代表。图2b所示的玻璃通过在410℃的熔融 KNO_3 盐浴中沉浸8小时来进行离子交换。图2b所示的玻璃具有用努普金刚石在10N的负荷下形成的宽度为w的擦痕210。在图2b所示的铝硼硅酸盐玻璃中形成的碎屑220明显小于图2a中所看到的碎屑。在图2b中，碎屑的形成限于从擦痕210的边缘212向外延伸距离d的区间。这样起屑的区间或区域的宽度d明显小于2w。换句话说，在图2b所看到的碎屑220大部分自裂纹210延伸距离d，该距离d约小于宽度w。用3N的维氏负荷(Vickers load)以0.4mm/s的速率刮擦之后，通过环对环(ring on ring)测量方法测定，玻璃保持其初始断裂负荷的至少30%，在一些实施方式中保持其初始断裂负荷的至少50%。

[0031] 本文所述的玻璃外壳包含强化玻璃，所述强化玻璃在至少500gf的压痕负荷下因压痕作用而变形，促使变形的因素主要是致密化而不是剪切断层。所述玻璃变形时没有发生表面下断层(subsurface faulting)，也没有产生径向和中间裂纹，因此比常见的可离子交换玻璃更抗损伤。此外，所述玻璃通过离子交换强化后，更能抵抗剪切断层引发的裂纹。在一个实施方式中，玻璃外壳包含离子交换玻璃，并具有至少10千克力(kgf)的维氏中间/径向裂纹引发阈值。在第二个实施方式中，玻璃外壳具有至少约20kgf的维氏中间/径向裂纹引发阈值；在第三个实施方式中，玻璃外壳具有至少约30kgf的维氏中间/径向裂纹引发阈值。除非另有说明，维氏中间/径向裂纹引发阈值通过在室温和50%的相对湿度下测量中间或径向裂纹的开端来确定。

[0032] 在另一个实施方式中，本文所述的玻璃外壳不易碎。本文所用的术语“不易碎”是指玻璃外壳和玻璃外壳所包含的玻璃在破裂时不会猛烈地碎片化。这种猛烈的碎片化的特征通常是在没有任何外部约束措施如涂层、粘合剂层等的情况下，裂纹多路蔓延，同时小玻璃片和/或颗粒从玻璃外壳射出或“抛出”。更具体地，脆性具有以下至少一个特征：强化玻璃制品(例如玻璃板或玻璃片)破裂成多块小片(例如 $\leq 1\text{mm}$)；每单位面积玻璃制品形成许多碎片；裂纹从玻璃制品中的起始裂纹处多路蔓延；至少有一块碎片从其初始位置猛烈地射出规定的距离(例如约5cm或者约2英寸)；以及前述破裂(尺寸和密度)、裂纹蔓延和弹射现象的任意组合。若玻璃外壳和外壳所含的玻璃不符合前述任何标准，则可认定它们基本上不是易碎的。

[0033] 玻璃外壳所含的强化玻璃可以通过本领域已知的热学或化学手段进行强化。在一个实施方式中，玻璃可通过以下方式进行热回火：在玻璃的应变点与软化点之间的温度下加热玻璃，然后冷却至室温。在另一个实施方式中，通过离子交换对玻璃进行化学强化，即在自玻璃外表面向表面下延伸一定深度(通常称作“层深”或“DOL”)的层中，将玻璃内较小的金属离子置换或“交换”成较大的同价态金属离子。通过用较大的离子代替较小的离子，在层内产生压缩应力。在一个实施方式中，金属离子是单价碱金属离子(例如 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 等)，离子交换通过将玻璃沉浸在盐浴中实现，所述盐浴包含用来置换玻璃中的一种或多种较小金属离子(例如 Na^+ 离子)的较大金属离子的至少一种熔盐(例如 KNO_3 、 K_2SO_4 、 KCl 等)。或者，可用其它单价阳离子如 Ag^+ 、 Tl^+ 、 Cu^+ 等交换玻璃中的碱金属阳离子。用来强化玻璃的离子交换过程可包括但不限于在组成相同或不同的单个或多个盐浴中沉浸，在沉浸过程之间

进行洗涤和/或退火。

[0034] 经过离子交换的玻璃中的压缩应力层的深度(层深)可防止玻璃表面处或附近的瑕疵扩展。诸如钠钙玻璃和碱金属铝硅酸盐玻璃这样的玻璃在变形时产生高剪切带密度。已经知道,当这种玻璃未经离子交换时,上述现象会引起裂纹形核(crack nucleation)和扩展。图3a和3b显示了剪切断层形成和裂纹引发的例子。图3a和3b分别是在未经离子交换的钠钙硅酸盐玻璃中,1千克力(kgf)维氏压痕305的顶视图和侧视图(即截面图)。径向裂纹310自维氏压痕305(图3a)和剪切变形区A延伸。从玻璃的侧视图(图3b)中可以看到横向裂纹317、中间裂纹319和表面下剪切断层315。剪切断层315是横向和中间裂纹317、319的引发位置。

[0035] 离子交换玻璃表面层中产生的压缩应力防止或抑制形核的裂纹(nucleated crack)扩展,但没有完全消除剪切变形。图4是压缩应力为400MPa和层深为13 μ m的离子交换钠钙硅酸盐玻璃的1kgf维氏压痕的截面图。虽然得到抑制,但变形依然通过剪切机理发生,导致裂纹的引发,这从剪切变形区A可以看到。压缩层防止径向裂纹310从它们在剪切变形区A中的形核位置远远延伸。在挠曲负荷下,表面下裂纹415克服离子交换产生的压缩应力,扩展到玻璃的中央拉伸区,从而导致破坏。

[0036] 为改进玻璃外壳的机械性质,使之超过目前可获得的离子交换玻璃的机械性质,需要一种具有更高的抗损伤性的玻璃。因此,本文所述的玻璃外壳包含一种离子交换玻璃,该玻璃在受到至少500gf的压痕负荷时,不发生表面下剪切断层引起的变形,而是发生致密化引起的压痕变形,这使瑕疵/裂纹的引发变得更加困难。图5a和5b显示了致密化变形的一个例子,它们分别是未经离子交换强化的碱土金属铝硼硅酸盐玻璃(EAGLE XG™,康宁公司制造)中的1千克力(kgf)维氏压痕的顶视图和侧视图。顶视图(图5a)显示,没有径向裂纹从维氏压痕505延伸出来。从截面图(图5b)可以看出,玻璃主要在致密化作用下发生变形(图5b中的“B”区),而没有发生剪切断层。图6显示了一种铝硼硅酸盐玻璃的30kgf维氏压痕的顶视图,该玻璃具有以下组成:64mol%的SiO₂、14.5mol%的Al₂O₃、8mol%的B₂O₃、11.5mol%的Na₂O和0.1mol% SnO₂,其中比例(Al₂O₃+B₂O₃)/ Σ (改性剂)(Al₂O₃、B₂O₃和Na₂O改性剂的浓度用mol%表示)是1.96,并且该玻璃经过离子交换强化,即在410℃的熔融KNO₃盐浴中浸泡了8小时。在最大负荷下,压头尖端的深度约为48 μ m。没有径向裂纹从维氏压痕605延伸出来。

[0037] 上面所述的致密化机理可归因于玻璃结构中非桥氧(NBO)的缺位或缺乏,以及玻璃的高摩尔体积(至少27cm³/mol)和低杨氏模量(约小于69GPa)。本文所述的铝硼硅酸盐玻璃通过满足以下关系的组合物实现了基本上没有非桥氧(无NBO)的结构:

$$[0038] \quad \frac{Al_2O_3(mol\%) + B_2O_3(mol\%)}{\sum \text{改性剂}(mol\%)} > 1, \quad (1)$$

[0039] 其中Al₂O₃和B₂O₃是中间体玻璃形成材料,碱金属(例如Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O)和碱土金属(例如MgO、CaO、SrO、BaO)是改性剂。这种改性剂是特意或主动加入玻璃组合物的,不是表示用来形成玻璃的批料中无意存在的杂质。为了通过离子交换获得足够的层深和压缩应力,优选0.9<R₂O/Al₂O₃<1.3,其中Al₂O₃和R₂O改性剂浓度用摩尔%表示。只要有一定的压缩应力和压缩层深,遵守关系式(1)并包含碱金属(例如Li⁺、Na⁺、K⁺)的任何可离子交换的硅酸盐玻璃组合物在离子交换后对裂纹引发和裂纹扩展都应当具有高抵抗力。在离子交换之前,这种铝硼硅酸盐玻璃具有至少500gf的维氏中间/径向裂纹引发阈值,在一个

实施方式中,所述玻璃具有至少1000gf的维氏中间/径向裂纹引发阈值。

[0040] 在一些实施方式中,玻璃外壳包含强化玻璃、主要由强化玻璃组成或者由强化玻璃组成,所述强化玻璃经离子交换后能抗损伤,例如能抵抗裂纹引发和扩展。玻璃在一些实施方式中包含至少50mol%的 SiO_2 ,在另一些实施方式中包含至少58mol%的 SiO_2 ,在其它实施方式中包含至少60mol%的 SiO_2 ,并且包含至少一种碱金属改性剂,其中比例 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)/\Sigma(\text{改性剂}) > 1$, Al_2O_3 、 B_2O_3 和改性剂的浓度用mol%表示,且改性剂选自碱金属氧化物和碱土金属氧化物。在一些实施方式中, $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)/\Sigma(\text{改性剂}) \geq 1.45$ 。随着此比例上升,玻璃的抗损伤性增大。此外,增大此比例或者用 B_2O_3 代替 Al_2O_3 会导致杨氏模量减小。在一个实施方式中,铝硼硅酸盐玻璃的杨氏模量约小于69GPa。在一个实施方式中,铝硼硅酸盐玻璃的杨氏模量约小于65GPa。在另一个实施方式中,铝硼硅酸盐玻璃的杨氏模量约为57-69GPa。在另一个实施方式中,玻璃外壳的强化玻璃的压缩应力至少约为400MPa,层深至少约为15 μm ,在另一个实施方式中至少约为25 μm ,在又一个实施方式中至少约为30 μm 。

[0041] 在一个实施方式中,玻璃外壳包含已通过例如离子交换强化的可离子交换的铝硼硅酸盐玻璃、基本上由这种玻璃组成或者由这种玻璃组成。本文所用的“可离子交换”是指玻璃能够通过尺寸更大或更小的同价态阳离子交换位于玻璃表面处或附近的阳离子。在一个特定的实施方式中,所述铝硼硅酸盐玻璃包含以下成分、主要由以下成分组成或由以下成分组成:50-72mol%的 SiO_2 、9-17mol%的 Al_2O_3 、2-12mol%的 B_2O_3 、8-16mol%的 Na_2O 以及0-4mol%的 K_2O ,其中 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)/\Sigma(\text{改性剂}) > 1$,且所述铝硼硅酸盐玻璃具有至少27 cm^3/mol 的摩尔体积。在另一个实施方式中,所述铝硼硅酸盐玻璃包含以下成分、主要由以下成分组成或由以下成分组成:60-72mol%的 SiO_2 、9-16mol%的 Al_2O_3 、5-12mol%的 B_2O_3 、8-16mol%的 Na_2O 以及0-4mol%的 K_2O ,其中 Al_2O_3 和 B_2O_3 的浓度与改性剂的总浓度之比 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)/\Sigma(\text{改性剂}) > 1$,且所述铝硼硅酸盐玻璃具有至少27 cm^3/mol 的摩尔体积。在上述实施方式中,改性剂选自碱金属氧化物(例如, Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O)和碱土金属氧化物(例如 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO)。在一些实施方式中,所述玻璃还包含0-5mol%的以下至少一种组分: P_2O_5 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 和 ZrO_2 。在其它的实施方式中,所述玻璃中配有0-2mol%的至少一种选自下组的澄清剂: Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaF 、 NaBr 、 K_2SO_4 、 KCl 、 KF 、 KBr 和 SnO_2 。在一些实施方式中,所述铝硼硅酸盐玻璃基本不含锂,而在其它实施方式中,所述铝硼硅酸盐玻璃基本不含砷、锑和钡中的至少一种。在其它的实施方式中,所述铝硼硅酸盐玻璃可以通过本领域已知的工艺向下拉制,所述工艺是例如狭缝拉制法、熔合拉制法、再拉制法等,所述铝硼硅酸盐玻璃的液相线粘度至少为130千泊。

[0042] 表1列出了本文所述的铝硼硅酸盐玻璃的各种非限制性组成。表1还包含对这些玻璃组合物测得的性质。裂纹引发阈值的测量方法是用维氏金刚石压头压玻璃表面,在玻璃中形成多个压痕(凹痕)。增大负荷,直至玻璃表面上观察到超过50%的凹痕形成从凹痕印记角落延伸出来的中间或径向裂纹。图7绘制了表1列出的样品的裂纹引发阈值随玻璃样品中 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 变化的图线。

[0043] 表1中的样品a、b、c和d的组成从标称的量看没有非桥氧;即 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3=\text{Na}_2\text{O}$,或者 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}=0$ [即 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)/\Sigma(\text{改性剂})=1$]。无论是否用 B_2O_3 或 Al_2O_3 消耗这些样品组合物中存在的 Na_2O 改性剂所产生的NBO,上述所有样品均具有低(即100-300gf)的裂纹引发阈值。

[0044] 但在玻璃e和f中,由于增加 Al_2O_3 的含量而减小碱金属氧化物改性剂的浓度,产生过量的 B_2O_3 。对于样品e和f, $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)/\Sigma(\text{改性剂}) > 1$ 。在这些样品中,裂纹引发阈值急剧增大,如图7所示。具体而言,样品e在通过离子交换强化前具有700gf的裂纹引发阈值,而样品f在强化前具有1000gf的裂纹引发阈值。

[0045] 表2列出了本文所述的铝硼硅酸盐玻璃的非限制性例子,该表列出玻璃的各种组成和性质。几种组合物(34、35、36、37、38和39)经离子交换后具有小于10kgf的裂纹引发阈值。因此,这些组合物不在本文和所附权利要求书的范围之内,在此用作比较例。表2列出了多种性质,其中一种是热膨胀系数(CTE),其单位是 $1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。在设计热应力随温度变化最小的设备时,CTE是需要考虑的一个因素。下拉法(例如熔合拉制和狭缝拉制)需要CTE更低的玻璃,以在拉制的过程中最大程度减小玻璃片变形。液相线温度和相应的液相线黏度[用kP(千泊)或MP(兆泊)表示]指示玻璃组合物在多大程度上适合热成形为片状或其它形状。对于下拉法,本文所述的铝硼硅酸盐玻璃至少需要130kP的液相线黏度。200P温度是玻璃具有200泊的黏度时的温度,它是在制造过程中通常用来除去气体夹杂物(澄清)和熔化任何残余批料的工艺温度。表2中标记为8小时、15小时DOL和CS的栏目分别是在 410°C 的100% KNO_3 中离子交换8小时和15小时的压缩层深度和表面压缩应力。

[0046] 为了保持本文所述的玻璃所需的离子交换性质,碱金属氧化物改性剂的总浓度应当等于 Al_2O_3 的浓度,所需的任何过量的 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)$ 应单独用 B_2O_3 补足,以增大裂纹引发负荷。为使离子交换效果最佳,铝硼硅酸盐玻璃中碱金属氧化物改性剂的总浓度应等于氧化铝的浓度——即 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Rb}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O})=\text{Al}_2\text{O}_3$ ——以获得最大的压缩应力和层深,并用过量的 B_2O_3 改善玻璃的抗损伤性。但是,在过量的 B_2O_3 含量与离子交换速率之间应取得平衡。对于深度(例如 $\geq 20\mu\text{m}$)离子交换,在一些实施方式中, B_2O_3 的浓度应例如小于 Al_2O_3 的浓度。为实现最低程度的熔化缺陷,如未溶解的批料或气体夹杂物,最好使 $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1.0$,优选 $1.05 \geq \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.2$ 。由于这种条件会产生NBO(由 $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 产生),在一些实施方式中,应加入足够的 B_2O_3 ,以消耗过量的改性剂(即 $\text{B}_2\text{O}_3 > \text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$),保持抗损伤性。更佳的是, $\text{B}_2\text{O}_3 > 2(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 。

[0047] 可加入二价阳离子来降低铝硼硅酸盐玻璃的200P温度(即典型熔融粘度),消除诸如未溶解和/或未熔化的批料这样的缺陷。优选较小的二价阳离子如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等,因为它们对玻璃的离子交换过程中形成的压缩应力具有有益的影响。较大的二价阳离子如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 会降低离子交换速率和通过离子交换获得的压缩应力。类似地,较小的单价阳离子如 Li^+ 存在于玻璃中会对裂纹引发阈值具有积极影响,而较大的离子如 K^+ 则不那么有利。此外,尽管少量 K_2O 可增加压缩应力区域的层深,但高浓度的较大单价离子如 K^+ 会减小压缩应力,因此应限制在小于4%。

[0048] 本文所述的铝硼硅酸盐玻璃包含至少50mol%的 SiO_2 ,在一些实施方式中包含至少58mol%的 SiO_2 ,在其它的实施方式中包含至少60mol%的 SiO_2 。 SiO_2 浓度在控制玻璃的稳定性和黏度方面发挥作用。高 SiO_2 浓度提高玻璃的黏度,使玻璃熔融困难。 SiO_2 含量高的玻璃的高黏度妨碍批料的混合、溶解,在澄清过程中抑制气泡上升。高 SiO_2 浓度还需要非常高的温度来维持足够的流动性和玻璃质量。因此,玻璃中的 SiO_2 浓度不应超过72mol%。

[0049] 当玻璃中的 SiO_2 浓度降至低于60mol%时,液相线温度上升。当 SiO_2 含量低于50mol%时, $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 组合物的液相线温度快速上升至超过 1500°C 的温度。随着液相

线温度上升,玻璃的液相线黏度(熔融玻璃在液相线温度下的黏度)下降。虽然 B_2O_3 的存在抑制液相线温度,但 SiO_2 含量应保持大于50mol%,以防玻璃具有过高的液相线温度和过低的液相线黏度。为了防止液相线黏度变得太低或太高,本文所述的玻璃中的 SiO_2 浓度应在50-72mol%之间,在一些实施方式中在58mol%-72mol%之间,在其它的实施方式中在60-72mol%之间。

[0050] SiO_2 浓度还为玻璃提供了相对于除氢氟酸(HF)外的无机酸的化学耐受性。因此,本文所述的玻璃中的 SiO_2 浓度应大于50mol%,以提供足够的耐受性。

[0051] 表1.碱金属铝硼硅酸盐玻璃的组成和性质

[0052]

mol%	a	b	c	d	e	f
SiO_2	64	64	64	64	64	64
Al_2O_3	0	6	9	15	12	13.5
B_2O_3	18	12	9	3	9	9
Na_2O	18	18	18	18	15	13.5
SnO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$Al_2O_3 + B_2O_3 - Na_2O$	0	0	0	0	6	9
应变点(°C)	537	527	524	570	532	548
退火点(°C)	575	565	564	619	577	605
软化点(°C)	711	713	730	856	770	878
热膨胀系数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)	81.7	81.8	84.8	88.2	78	74.1
密度(g/cm^3)	2.493	2.461	2.454	2.437	2.394	2.353
裂纹引发负荷(gf)	100	200	200	300	700	1100
200gf 下的维氏硬度		511	519	513	489	475
压痕韧性 ($MPa \cdot m^{0.5}$)		0.64	0.66	0.69	0.73	0.77
脆性 ($\mu m^{0.5}$)		7.8	7.6	7.3	6.6	6

[0053]

在 410°C 的 100% KNO_3 中离子交换 8 小时						
DOL (μm)	10.7	15.7	20.4	34.3	25.6	35.1
CS (MPa)	874	795	773	985	847	871

[0054] 表2.碱金属铝硼硅酸盐玻璃的组成(用mol%表示)和性质

[0055]

样品	组成 (mol%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	SnO ₂	ZnO
1	64.0	13.5	8.9		13.4	0.0	0.0	0.0		0.10	
2	65.7	12.3	9.0		11.5	1.3	0.0	0.0		0.10	
3	65.7	12.3	9.0		9.5	3.3	0.0	0.0		0.10	
4	65.7	12.3	9.0		12.8	0.0	0.0	0.0		0.10	
5	64.0	13.0	8.9		13.9	0.00	0.02	0.05		0.10	
6	64.0	13.5	8.9		13.4	0.00	0.02	0.04		0.10	
7	64.0	14.0	8.9		12.9	0.00	0.02	0.04		0.10	
8	64.0	14.5	7.9		13.4	0.00	0.02	0.04		0.10	
9	64.0	12.5	9.9		13.4	0.00	0.02	0.04		0.10	
10	64.0	13.5	8.9		11.4	2.01	0.02	0.04		0.10	
11	64.0	14.5	7.0		14.4	0.00	0.00	0.05		0.10	
12	64.0	13.5	7.9		13.4	0.00	1.00	0.05		0.10	
13	63.3	12.3	9.8		12.3	0.99	0.00	0.02		0.15	
14	64.0	13.5	8.5		14.0	0.00				0.10	
15	64.0	12.5	10.0		13.0	0.50				0.10	
16	64.0	13.5	9.0		12.5	1.00				0.10	
17	64.0	13.5	9.0		13.5	0.00				0.10	
18	65.7	11.8	9.5		11.5	1.3	0.0	0.0		0.05	
19	64.0	12.5	10.9		12.4	0.00	0.00	0.04		0.10	
20	64.0	13.5	8.0		14.5	0.00				0.10	
21	64.0	13.5	8.9		13.4	0.0	0.0	0.0		0.10	
22	63.9	13.0	5.0		11.0	3.0	4.0	0.0		0.10	
23	65.7	11.8	10.0		11.0	1.30	0.02	0.04		0.05	
24	65.7	11.3	10.0		11.5	1.3	0.0	0.0		0.05	
25	65.7	10.7	10.6		11.5	1.30	0.02	0.05		0.05	
26	64.0	13.5	6.0		13.4	0.00	3.02	0.06		0.10	
27	64.0	13.5	7.0		15.5	0.00				0.10	
28	65.7	12.3	10.0		10.5	1.30	0.02	0.04		0.05	
29	64.0	12.0	11.9		11.9	0.00	0.00	0.04		0.10	
30	64.0	14.0	6.0		11.4	2.50	2.02	0.05		0.10	
31	64.0	13.5	7.0		13.4	0.00	2.01	0.06		0.10	
32	64.0	12.0	8.9		14.9	0.0	0.0	0.0		0.10	
33	62.0	14.0	6.0		12.9	3.01	2.01	0.05		0.10	
34	64.1	13.2	5.6		12.2	2.83	1.89	0.05		0.09	
35	64.0	12.5	6.0		12.9	2.50	2.02	0.05		0.10	
36	63.1	13.6	5.8		12.6	2.92	1.95	0.05		0.10	
37	64.0	12.5	5.5		14.9	3.0	0.0	0.0		0.10	
38	64.0	13.0	6.0		12.4	2.50	2.01	0.05		0.10	
39	65.7	10.3	11.0		11.5	1.30	0.02	0.05		0.05	
40	61.8	12.9	10.3	0.0	13.9	1.03	0.00	0.0	0.0	0.12	0.00
41	62.6	12.6	10.1	0.0	13.6	1.01	0.00	0.0	0.0	0.12	0.00
42	63.3	12.4	9.9	0.0	13.4	0.99	0.00	0.0	0.0	0.12	0.00
43	64.0	12.1	9.7	0.0	13.1	0.97	0.00	0.0	0.0	0.12	0.00

[0056]

44	63.3	11.4	9.9	0.0	13.4	0.99	0.00	0.0	1.0	0.12	0.00
45	63.3	10.4	9.9	0.0	13.4	0.99	0.00	0.0	2.0	0.12	0.00
46	62.7	12.2	9.8	0	12.2	0.98	1.96	0.00	0	0.12	0.0
47	61.5	12.0	9.6	0	12.0	0.96	3.84	0.00	0	0.12	0.0
48	62.7	12.2	9.8	0	12.2	0.98	0.00	0.00	0	0.12	2.0
49	61.5	12.0	9.6	0	12.0	0.96	0.00	0.00	0	0.12	3.8
50	62.7	12.2	9.8	0	12.2	0.98	0.98	0.00	0	0.12	0.98
51	63.9	12.5	10.0	0	12.5	1.00	0.00	0.00	0	0.12	0.0
52	64.1	16.9	2.1		15.6	1.01	0.02	0.12		0.10	
53	64.0	16.4	2.1		16.3	1.01	0.02	0.13		0.10	
54	59.9	16.5	6.6		16.2	0.5	0.0	0.1		0.1	
55	50.5	20.2	9.8		19.4					0.1	
56	52.3	19.4	9.3		18.9					0.1	
57	55.2	20.3	9.7		14.6					0.1	

[0057] 续表

[0058]

样品	总计	$(R_2O+RO)/(Al_2O_3+B_2O_3)$	R_2O/Al_2O_3	$(Al_2O_3+B_2O_3)/(R_2O+RO)$	密度 g/cm ³	摩尔体积 cm ³ /mol
1	100.0	0.602	0.997	1.661	2.353	28.44
2	100.0	0.606	1.046	1.651	2.347	28.47
3	100.0	0.606	1.046	1.651	2.345	28.77
4	100.0	0.605	1.045	1.652	2.346	28.31
5	100.0	0.639	1.074	1.564	2.363	28.23
6	100.0	0.602	0.997	1.661	2.355	28.41
7	100.0	0.567	0.926	1.764	2.335	28.74
8	100.0	0.602	0.929	1.661	2.363	28.45
9	100.0	0.602	1.076	1.662	2.354	28.29
10	100.0	0.602	0.998	1.660	2.356	28.67
11	100.0	0.676	0.997	1.480	2.376	28.27
12	100.0	0.676	0.997	1.479	2.369	28.12
13	99.00	0.601	1.077	1.665	2.346	28.41
14	100.1	0.636	1.037	1.571		
15	100.1	0.600	1.080	1.667		
16	100.1	0.600	1.000	1.667		
17	100.1	0.600	1.000	1.667		
18	100.0	0.606	1.090	1.652	2.346	28.4

[0059]

19	100.0	0.533	0.996	1.877	2.353	28.34
20	100.1	0.674	1.074	1.483		
21	100.0	0.602	0.997	1.661	2.354	28.43
22	100.0	1.002	1.076	0.998	2.407	27.62
23	100.0	0.569	1.048	1.759	2.336	28.54
24	100.0	0.606	1.138	1.651	2.347	28.32
25	100.0	0.606	1.203	1.651	2.349	28.21
26	100.0	0.850	0.997	1.176	2.395	27.56
27	100.1	0.756	1.148	1.323		
28	100.0	0.533	0.964	1.875	2.331	28.68
29	100.0	0.502	0.997	1.994	2.326	28.62
30	100.0	0.804	0.998	1.244	2.392	28.11
31	100.0	0.758	0.996	1.319	2.385	27.81
32	100.0	0.717	1.246	1.395	2.394	27.7
33	100.0	0.903	1.141	1.108	2.418	27.89
34	100.0	0.903	1.141	1.108	2.409	27.82
35	100.0	0.949	1.237	1.053	2.414	27.61
36	100.0	0.903	1.141	1.108	2.411	27.88
37	100.0	1.002	1.438	0.998	2.444	27.5
38	100.0	0.897	1.151	1.115	2.406	27.78
39	100.0	0.606	1.249	1.651	2.431	27.21
40	100.0	0.644	1.160	1.552	2.358	
41	100.0	0.644	1.160	1.552	2.355	28.48
42	100.0	0.644	1.160	1.552	2.352	28.46
43	100.0	0.644	1.160	1.552	2.350	28.42
44	100.0	0.644	1.261	1.552	2.356	
45	100.0	0.644	1.381	1.552	2.358	
46	100.0	0.689	1.080	1.452	2.369	28.03

[0060]

47	100.0	0.778	1.080	1.286	2.386	27.62
48	100.0	0.600	1.080	1.667	2.395	28.06
49	100.0	0.600	1.080	1.667	2.432	27.75
50	100.0	0.644	1.080	1.552	2.383	28.04
51	100.0	0.600	1.080	1.667	2.354	28.04
52	100.0	0.877	0.979	1.141	2.425	28.07
53	100.0	0.940	1.052	1.064	2.433	27.89
54	100.0	0.727	1.013	1.375	2.399	28.32
55	100.0	0.647	0.960	1.546	2.412	28.97
56	100.0	0.659	0.974	1.519	2.413	28.73
57	99.9	0.487	0.719	2.055	2.399	29.09

[0061] 续表

[0062]

样品	应变点 (℃)	退火点 (℃)	软化点 (℃)	CTE $\times 10^7 \text{K}^{-1}$	液相线 温度 (℃)	液相线 黏度 (兆 泊)	200 泊温 度 (℃)	弹性模 量 (GPa)
1	548	605	878	74.1				62.3
2	543	603					1694	
3	524	580						
4	538	593					1690	
5	539	590	824	76.0	<750	>1786	1680	63.4
6	548	605	864	72.8	<750	>9706	1684	62.2
7	559	618	885	69.9	<750			62.7
8	566	625	893	72.1				63.3
9	528	577	804	74.0	<730	>474	1650	62.9
10	534	590	864	78.4	<745			62.3
11	563	620	900	80.0	<715	>132346	1732	64.0
12	546	599	864	74.8	<715	>11212	1655	64.4
13	542	597		75.4			1669	61.6
14	547	600		75.7	<720			

[0063]

15	523	574			<745			
16	539	595			<720			
17	569	628			<720			
18	518	570	820	72.8			1692	63.2
19	522	578	874	70.3	<705			60.6
20	545	596		78.2	<700			
21	546	604	871	72.0	<700	>100	1665	62.6
22	556	608	864	81.8	1115			
23	521	575	831	73.8				62.4
24	517	568	798	75.2			1702	64.1
25	513	561	777	73.2			1663	64.6
26	564	616	872	73.0	1050			67.6
27	547	594			<745			
28	528	587	883	68.9				61.8
29	509	563	826	69.9	<745	>663	1648	59.6
30	557	613	882	79.5	975	4.72	1689	67.4
31	550	603	862	75.4	945			66.2
32	532	577	770	78.0	865			67.4
33	538	587	830	87.7	<710		1614	68.8
34	540	591	839	82.1	<730	>885	1671	69.0
35	533	581	803	84.9	<710	>518	1634	69.0
36	538	588	830	85.7	<720	>1212	1663	68.4
37	522	564	754	91.2	<710			72.1
38	537	586	827	82.1	<720	>1698	1653	68.1
39	521	561	739	83.7	820	1.26	1480	72.5
40	517	567	805	79.4	<720			62.7
41	518	569	811	75.4	<710	1662	1668	62.7
42	520	572	831	74.0	<745			62.6
43	519	571	824	76.4	<700	2053	1679	62.2

[0064]

44	508	556	785	76.0	<710			63.6
45	500	547	785	75.7	<745			63.5
46	524	573	809	74.5	<750			
47	526	573	791	74.8				
48	507	557	796	74.7	<700			
49	507	554	781	74.0	955			
50	513	562	795	75.4	<730			
51	489	539	791		<710			
52	666	726	1016	88.8	<930	>500	1743	
53	620	679	969	89.3	1010	8.2	1727	
54	588	643	905	87.4	1050	0.86	1628	
55	559.0	609.0	849.5	74.4				
56	559.0	610.0	841.0	92.4				
57	577.0	631.0	877.7	68.9				

[0065] 续表

[0066]

样品	泊松比	离子交换 前的裂纹 引发负荷 (gf)	CS ¹ 离子交换 8 小时 (MPa)	DOL ¹ 离子交换 8 小时 (μm)	CS ² 离子交换 15 小时 (MPa)	DOL ² 离子交换 15 小时 (μm)	损伤阈值 (gf) ³
1	0.219	1100	871	35.1			
2		600					
3		600					
4		800					
5	0.213	500-1000	803	38.8	762	51.5	
6	0.215	500-1000	816	38.8	782	51.8	
7	0.219	500-1000	803	36.1	761	50.5	
8	0.213	500-1000	868	40.3	840	53.6	
9	0.223		752	34.8	707	47.2	

[0067]

10	0.209		722	47.8	687	65.1	
11	0.216		924	46	877	60.9	
12	0.219		839	36.2	790	48.8	
13	0.214		775	43.5	732	60.8	
14			850	38.5	792	50.7	
15			738	33.7	686	47.2	
16			763	40.7	716	55.5	
17			808	40.5	757	55.4	
18	0.212						
19	0.224		691	33.7	641	46.6	
20			868	37.1	810	52.1	
21	0.217		824	35.8			
22			771	50.6	747	66	
23	0.222						
24	0.218						
25	0.216						
26	0.217		887	34.8	864	46.7	
27			887	34.7	835	48	
28	0.221						
29	0.219		623	31.3	557	43	
30	0.219	500-1000	791	54.1	772	67.5	
31	0.217		870	35.2	833	46.9	
32	0.21	600	847	25.6			
33	0.216	500-1000	814	50.8	773	67	
34	0.217	300-500	825	46.3	792	63.6	
35	0.21	300-500	794	45.5	750	60.6	
36	0.217	300-500	801	51.2	779	66.2	
37	0.215	200-300	747	43.9	698	56.5	
38	0.208	200-300	803	46.4	761	63.3	

[0068]

39	0.213						
40			694	38.1	668	54.2	
41			707	40.1	654	50.6	
42			690	39.9	643	52.6	
43			689	38.6	627	55	
44			611	37.5	555	51.2	
45			533	37.4	502	50.4	
46			806	40.1	705	71.7	
47			753	27	716	36.3	
48			712	29.3	670	37.2	
49			720	25	688	34.8	
50			716	30.4	680	39.5	
51			574	32.5	540	43.1	
52							
53							
54			1029	51.2			
55			901	38.3	858	57.5	10
56			967	37.8	964	50.7	10
57			832	18.3	790	29	10

[0069] ¹在410℃的100%KNO₃中进行8小时离子交换(IX)之后的压缩应力(CS)和层深(DOL)。

[0070] ²在410℃的100%KNO₃中进行15小时离子交换(IX)之后的压缩应力(CS)和层深(DOL)。

[0071] ³在410℃的100%KNO₃中进行8小时离子交换(IX)之后。

[0072] 续表

[0073]

样品	损伤阈值(gf) ⁴	损伤阈值(gf) ⁵	损伤阈值(gf)
1			30
2			30
3			29

[0074]

4			30
5	>30000		30

6	>30000		30
7	>30000		30
8	>30000		30
9	>30000		30
10	>30000		30
11	>30000		30
12	>30000		30
13	>30000		30
14	>30000		30
15	>30000		30
16	>30000		30
17	>30000		30
18			25
19	25000		25
20	25000		25
21		23000	23
22	20000-25000		22
23			21
24			20
25			20
26	20000		20
27	<25000		20
28			18
29	18000		18
30	15000		15
31	13000		13
32		11000	11

[0075]

33	10000		10
34	9000		9
35	8000		8
36	8000		8
37	6000		6
38	6000		6
39			5
40	19000		19
41	22000		22
42	>30000		30
43			

44	20000-25000		22.5
45			
46	15000-20000		17.5
47	>30000		>30
48	>30000		>30
49	>30000		>30
50	>30000		>30
51	20000-25000		22.5
52			13.5
53			11.5
54	10000-15000		12.5
55	10000-15000		12.5
56	<10000		12.5
57	10000-15000		12.5

[0076] ⁴在410℃的100%KNO₃中进行15小时离子交换 (IX) 之后。

[0077] ⁵在370℃的100%KNO₃中进行64小时离子交换 (IX) 之后。

[0078] 实施例

[0079] 以下实施例说明了本文所述玻璃的特征和优点,它不以任何方式构成对本发明或所附权利要求书的限制。

[0080] 本实施例的目的是证实玻璃在离子交换前的抗裂性可改善其离子交换后的抗裂性。具有表1中组成e (64mol%的SiO₂、13.5mol%的Al₂O₃、9mol%的B₂O₃、13.5mol%的Na₂O、0.1mol%的SnO₂) 且离子交换前的裂纹引发阈值为1100克力 (gf) 的抗裂铝硼硅酸盐玻璃样品在410℃的熔融KNO₃盐浴中沉浸8小时,由此进行离子交换,以获得层深DOL和压缩应力CS。一个样品具有55.8μm的DOL和838MPa的CS,另一个样品具有35.1μm的DOL和871MPa的CS。

[0081] 出于比较的目的,接着对离子交换前的裂纹引发阈值为300gf的康宁GORILLA™玻璃样品 (一种具有以下组成的碱金属铝硼硅酸盐玻璃:66.4mol%的SiO₂、10.3mol%的Al₂O₃、0.60mol%的B₂O₃、4.0mol%的Na₂O、2.10mol%的K₂O、5.76mol%的MgO、0.58mol%的CaO、0.01mol%的ZrO₂、0.21mol%的SnO₂和0.007mol%的Fe₂O₃) 进行离子交换,使其与表1所列的具有组成f的样品的压缩应力和层深高度匹配。一个样品具有54μm的DOL和751MPa的CS,另一个样品具有35μm的DOL和790MPa的CS。表3列出了具有组成f的样品和GORILLA玻璃样品在离子交换后的压缩应力和层深。

[0082] 离子交换之后,测量具有表1中组成f的样品和GORILLA玻璃样品各自的维氏裂纹引发负荷。如本文前面所述,离子交换之后的裂纹引发负荷用维氏金刚石压头测量,结果列于表3。表3所列的裂纹引发测试结果表明,更大的离子交换前抗裂性改进了离子交换后抗裂性。GORILLA玻璃样品需要5000-7000gf的负荷来引发中间/径向裂纹体系,而在组成为f

的样品中引发中间/径向裂纹体系需要的负荷超过30000gf,或者说等于在GORILLA玻璃中引发这种裂纹所需负荷的4-6倍。当压痕负荷超过所测的裂纹引发负荷时,GORILLA玻璃样品破裂成若干小片,并且在所有情况下,当负荷超过10000gf时,都观察到破裂现象。相反,组成为f的样品在所研究的任何压痕负荷(3000至30000gf)下都没有破裂。

[0083] 表3.具有组成f(表1所列)的玻璃和Gorilla™玻璃

[0084] 在离子交换之后的裂纹引发负荷

[0085]	玻璃	离子交换前的裂纹引发 负荷(gf)	DOL (μm)	压缩应力 (MPa)	离子交换后的裂纹引发 负荷(gf)
	组成 f	1100	55.8	838	30000+
	Gorilla 玻璃	300	54	751	7000
	组成 f	1100	35.1	871	30000+
	Gorilla 玻璃	300	35	790	5000

[0086] 虽然为了说明起见提出了典型的实施方式,但是前面的描述不应被认为是对本说明书或所附权利要求书的范围的限制。因此,在不偏离本说明书或者所附权利要求书的精神和范围的前提下,本领域技术人员可进行各种变更、修改和替换。

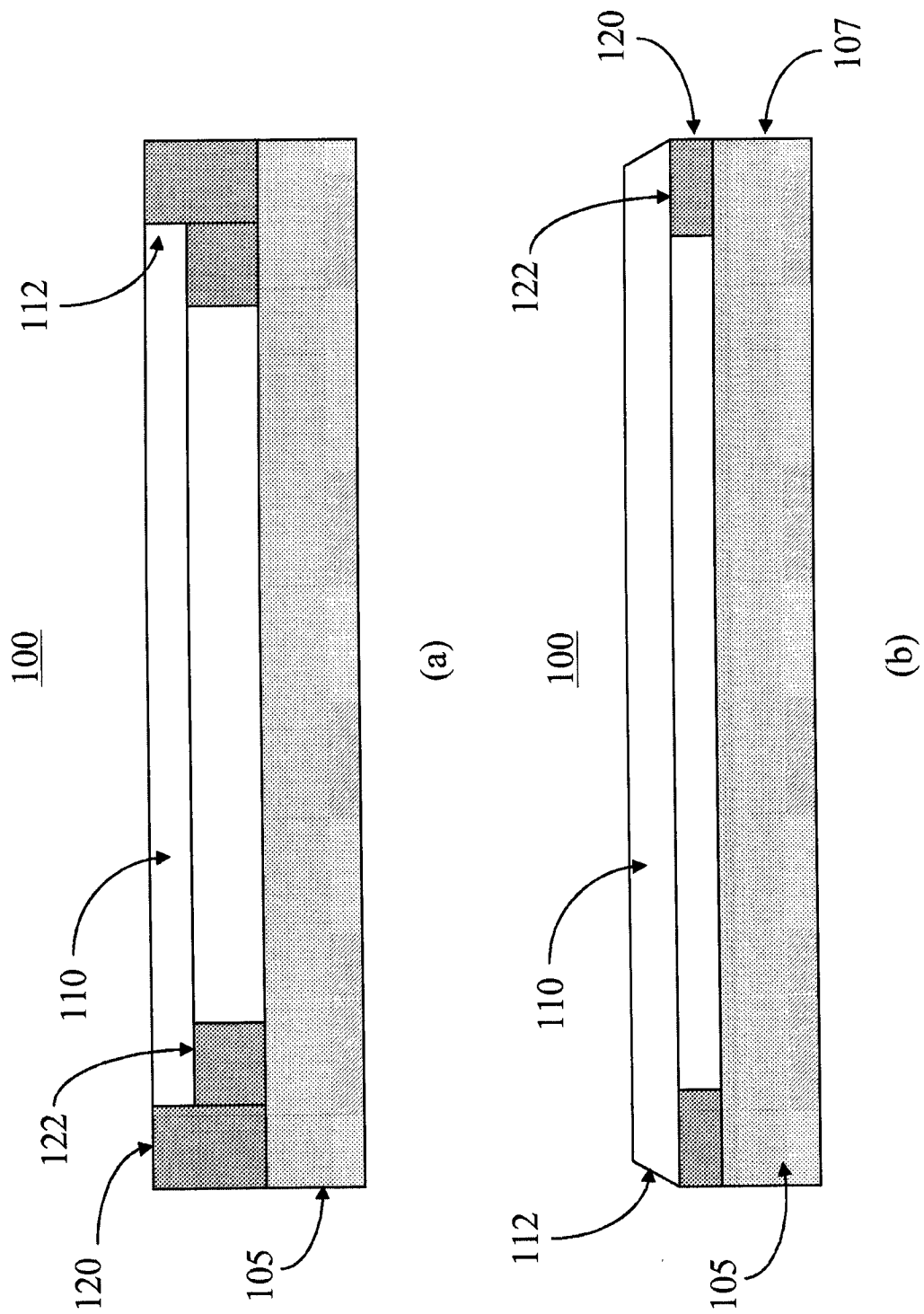


图1

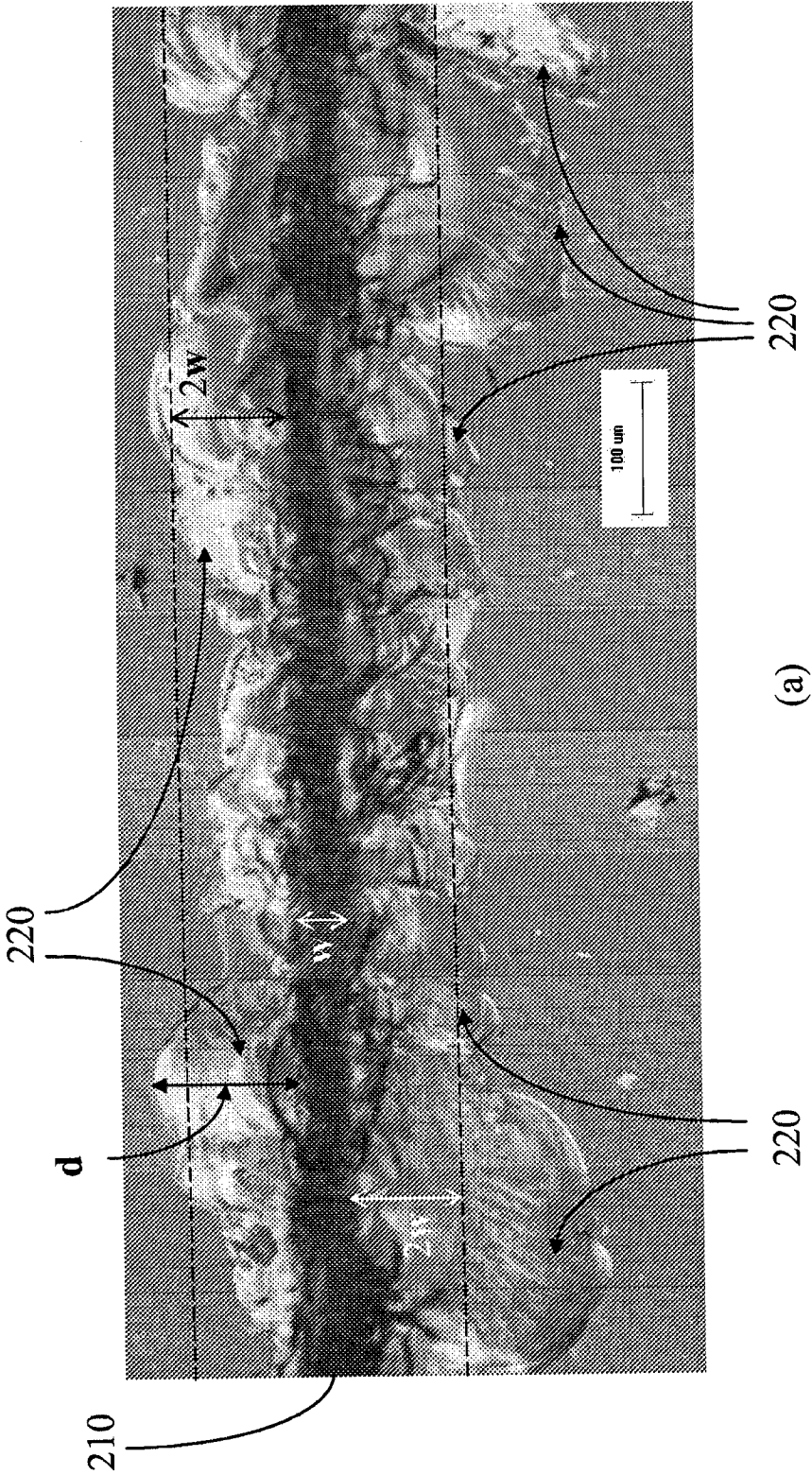


图2A

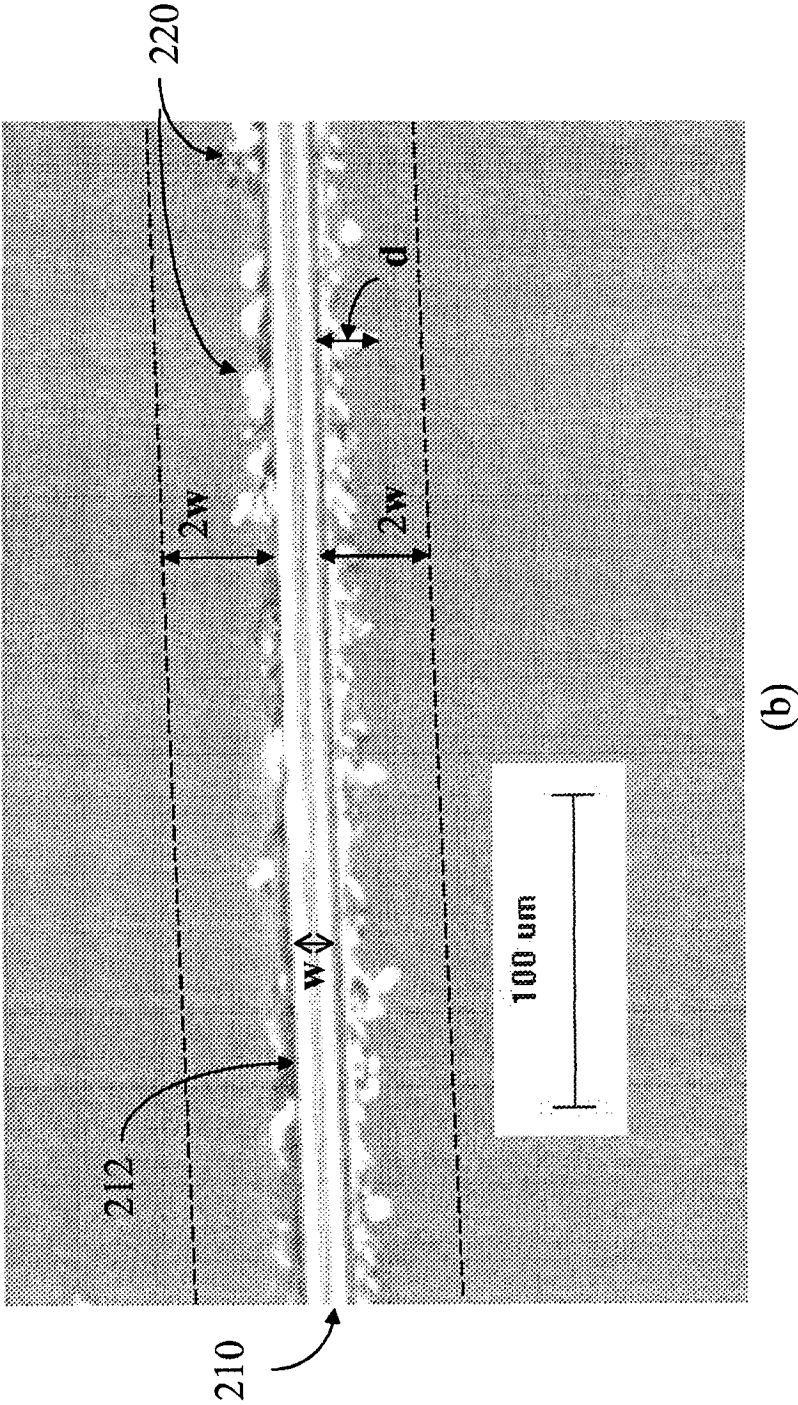


图2B

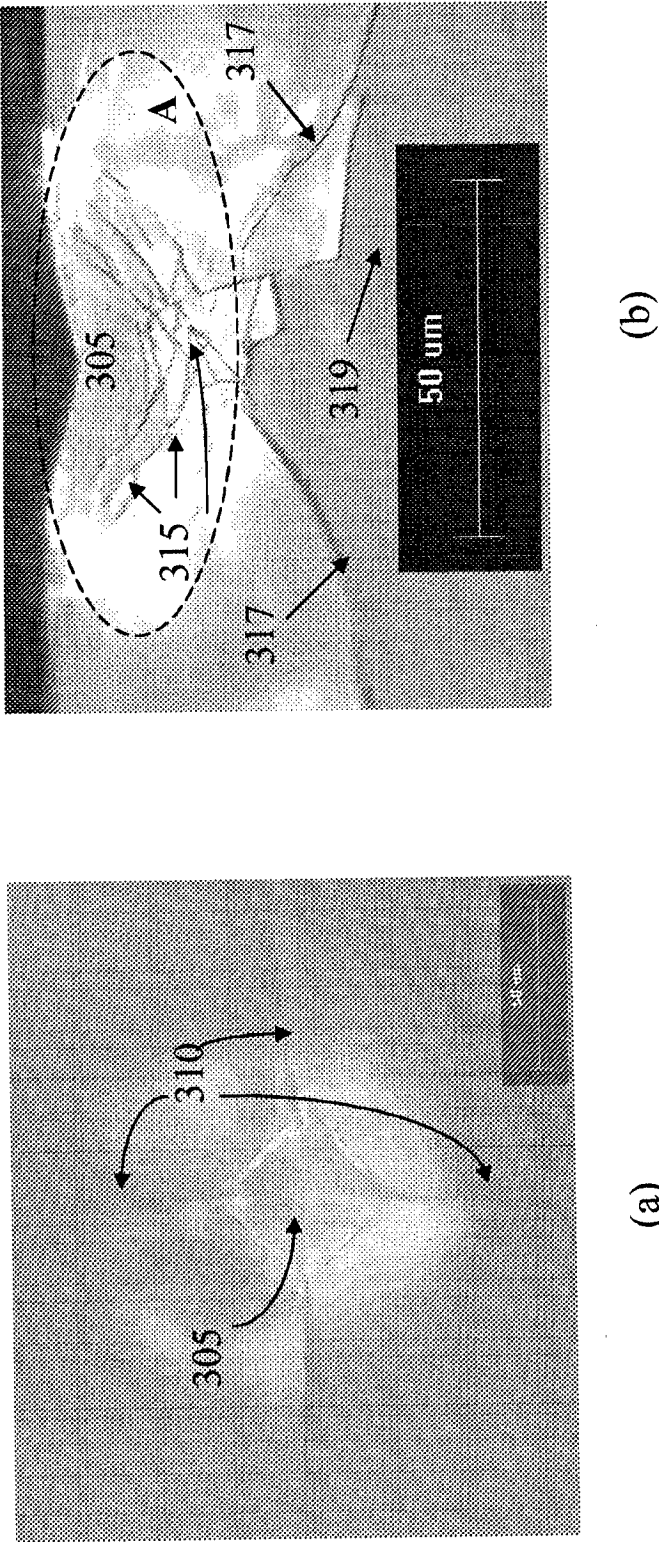
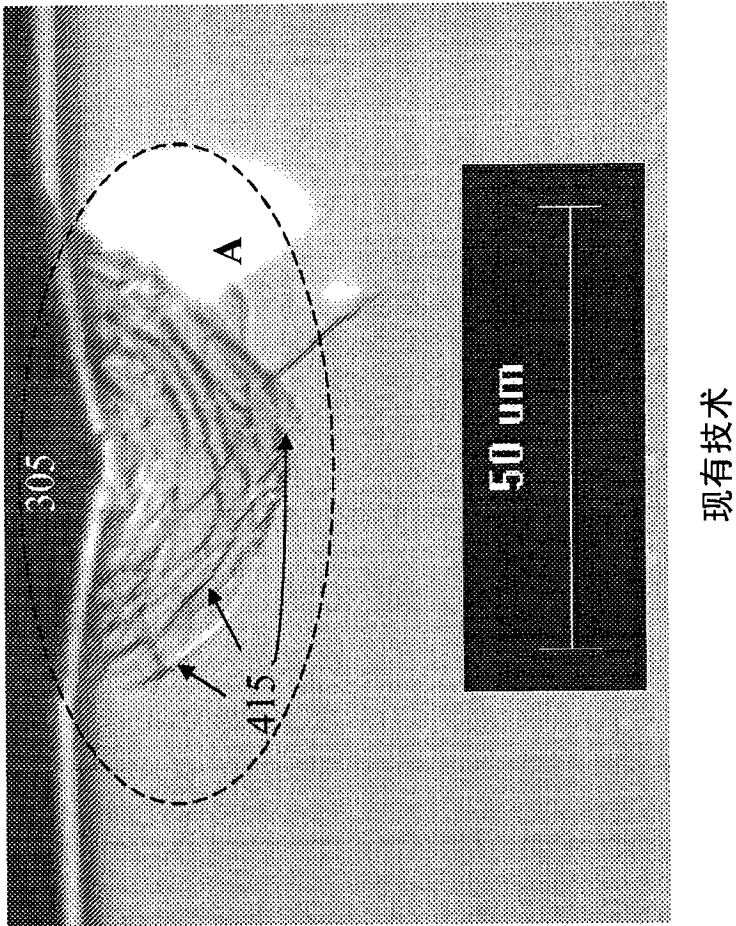
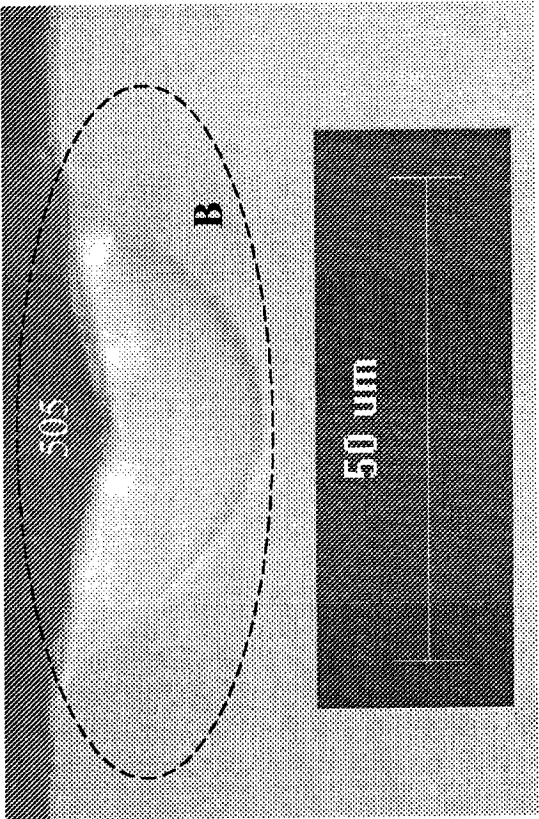


图3

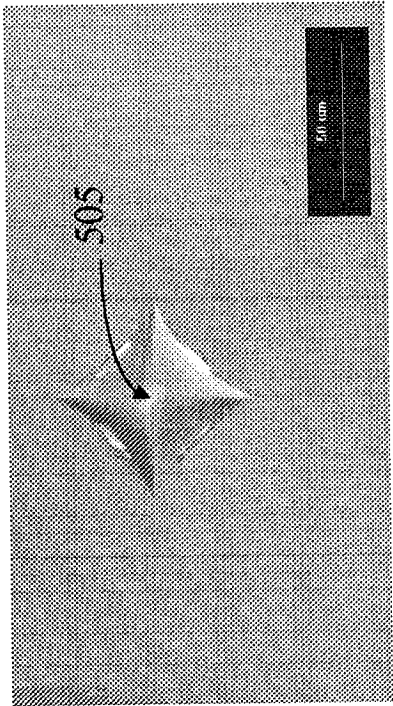


现有技术

图4



b



a

图5

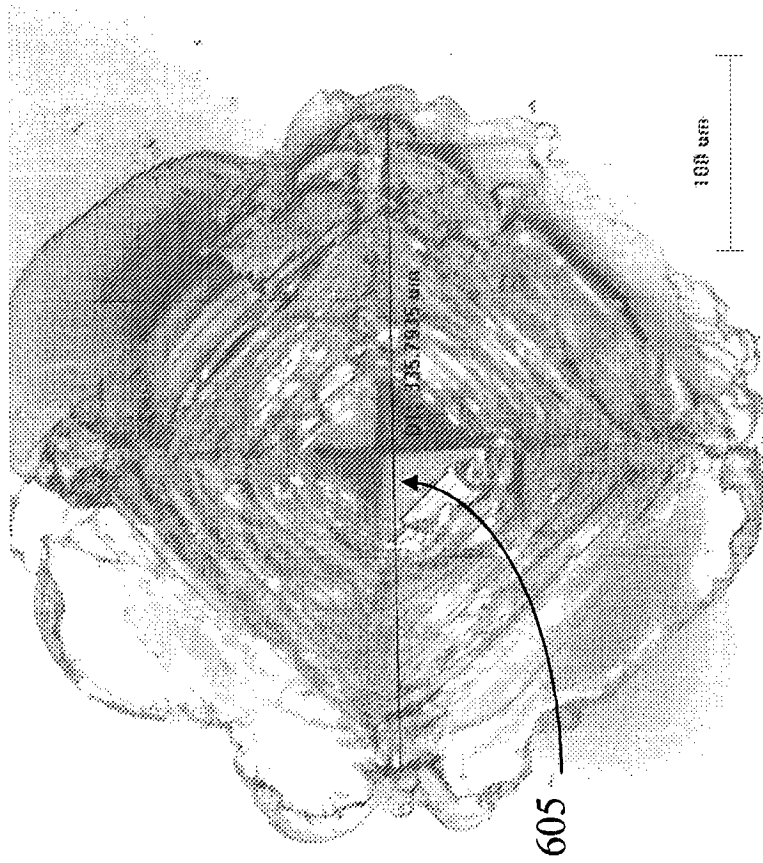


图6

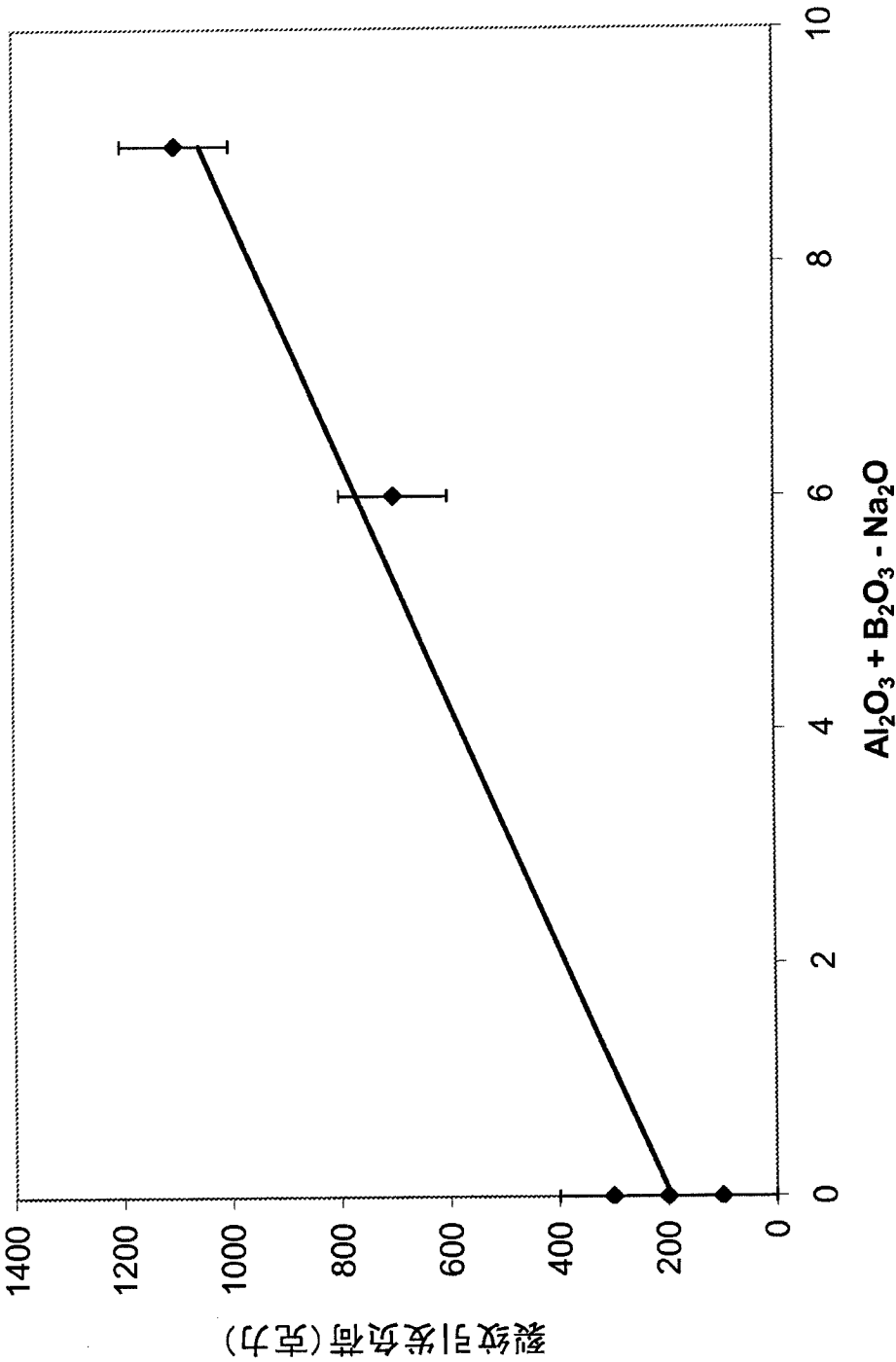


图7