



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111423110 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 202010085065.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.04.07

C03C 3/091(2006.01)

(30)优先权数据

C03C 3/093(2006.01)

62/320,077 2016.04.08 US

C03C 3/097(2006.01)

62/366,338 2016.07.25 US

C03C 21/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

C03C 10/00(2006.01)

201780009305.0 2017.04.07

C03C 10/12(2006.01)

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 M·J·德内卡 S·戈麦斯

胡广立 C·M·史密斯 唐中帆

S·A·蒂切

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 黄海波

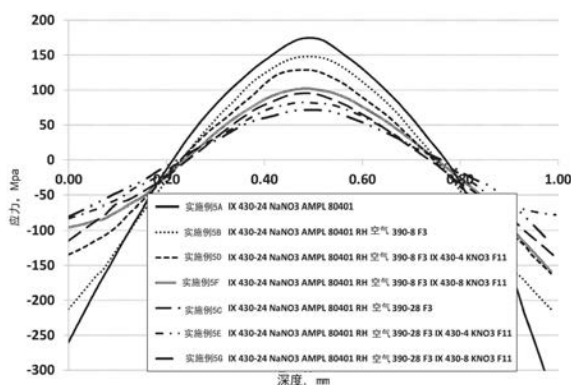
权利要求书3页 说明书47页 附图41页

## (54)发明名称

包含金属氧化物浓度梯度的玻璃基制品

## (57)摘要

揭示了玻璃基制品实施方式,其包括第一表面和与第一表面相对的第二表面,限定了小于或等于约3毫米(例如,小于或等于约1毫米)的厚度(t)和应力曲线,其中,在约0t至最高至0.3t和大于约0.7t至最高至t的厚度范围内的应力曲线的所有点包括如下正切,其斜率绝对值大于约0.1MPa/微米。在一些实施方式中,玻璃基制品包括非零金属氧化物浓度,其沿着至少一部分厚度(例如,0t至约0.3t)变化,且还包括约80MPa至约100MPa的最大中心张力。在一些实施方式中,金属氧化物或碱金属氧化物的浓度从第一表面降低到位于第一表面和第二表面之间的一个点的一个值,并且从该值增加到第二表面。金属氧化物浓度在整个厚度上可以是大于或等于约0.05摩尔%或大于或等于约0.5摩尔%。还揭示了形成此类玻璃基制品的方法。



1. 一种玻璃基制品,其包括:  
第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,它们限定了厚度(t);以及  
金属氧化物的浓度,其是非零的并且沿着从约0t到约0.3t的厚度范围变化;  
大于约200MPa或更大的表面压缩应力;以及  
CT区域,其具有约 $71.5/\sqrt{t}$ 至约 $100/\sqrt{t}$ 的最大CT。
2. 如权利要求1所述的玻璃基制品,其特征在于,所述金属氧化物浓度的厚度范围是约为0t至约为0.4t。
3. 如权利要求1或2所述的玻璃基制品,其特征在于,所述金属氧化物浓度的厚度范围是约为0t至约为0.45t。
4. 如权利要求1-3中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述金属氧化物的单价离子沿着所述厚度范围产生应力。
5. 如权利要求4所述的玻璃基制品,其特征在于,所述金属氧化物的所述单价离子具有玻璃基基材中的所述金属氧化物的所有单价离子中最大的离子直径。
6. 如权利要求1-5中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述金属氧化物的浓度从所述第一表面降低到位于所述第一表面和所述第二表面之间的一个点处的一个值,并且从该值增加到所述第二表面。
7. 如权利要求1-6中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,当所述玻璃基制品碎裂时,所述玻璃基制品碎裂成至少1块碎片/英寸<sup>2</sup>至最高至40块碎片/英寸<sup>2</sup>,其中,样品尺寸是5.08cm乘以5.08cm见方。
8. 如权利要求1-7中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述玻璃基制品包括在约为460℃大于或等于约450 $\mu\text{m}^2$ /小时的钠离子或钾离子扩散系数,以及大于约0.15t的DOC,以及其中,所述表面CS是最大CT的1.5倍或更大。
9. 如权利要求1-8中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述玻璃基制品包括大于或等于约0.65MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 的断裂韧度(K<sub>1c</sub>)。
10. 如权利要求1-9中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述表面CS大于所述最大CT。
11. 如权利要求1-10中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述表面CS大于或等于约300MPa,以及厚度小于或等于约2毫米。
12. 如权利要求1-11中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述金属氧化物的浓度在整个厚度范围大于或等于约0.05摩尔%。
13. 如权利要求1-12中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述金属氧化物在所述第一表面的浓度是所述金属氧化物在等于约0.5t深度处的浓度的约为1.5倍。
14. 如权利要求1-13中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述金属氧化物的总浓度约为1摩尔%至约为15摩尔%。
15. 如权利要求1-14中任一项所述的玻璃基制品,其还包括大于或等于约0.4t的化学层深度。
16. 如权利要求1-15中任一项所述的玻璃基制品,其还包括从所述第一表面延伸到DOC的CS层,其中,DOC大于或等于约0.1t。
17. 如权利要求1-16中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述CT区域包括金属氧

化物。

18. 如权利要求1-17中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,最大CT与表面CS的绝对值之比约为0.1至约0.8。

19. 如权利要求1-18中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,t包括小于或等于约3毫米。

20. 如权利要求1-19中任一项所述的玻璃基制品,其还包括大于或等于约70GPa的杨氏模量。

21. 如权利要求1-20中任一项所述的玻璃基制品,其还包括小于约100kPa的液相线粘度。

22. 如权利要求1-21中任一项所述的玻璃基制品,其还包括以下任意一种或多种:

包含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 的总量小于或等于约17摩尔%的组成,

包含小于或等于约4摩尔%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 的组成,

包含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO}$ 中的任意一种或多种的组成,以及

基本不含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的组成。

23. 一种装置,其包括:

具有前表面、后表面和侧表面的外壳;

至少部分位于所述外壳内的电子组件;

位于所述外壳的前表面或者与所述外壳的前表面相邻的显示器;以及

布置在显示器上的覆盖基材,其中,所述覆盖基材包括权利要求1-22中任一项所述的玻璃基制品。

24. 一种玻璃基制品,其包括:

第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,它们限定了小于或等于约3毫米的厚度(t);以及

沿着所述厚度延伸的应力曲线,

其中,在约为0t至最高至0.3t以及大于0.7t的厚度范围之间的所有点的应力曲线包括如下正切,其斜率的绝对值大于约0.1MPa/微米,

其中,所述应力曲线包括最大CS、DOC和最大CT,其中,最大CT与最大CS的绝对值之比约为0.01至约为0.2,以及其中,所述DOC大于或等于约0.1t,以及

其中,所述玻璃基制品包括约为大于0J/m<sup>2</sup>至小于20J/m<sup>2</sup>的存储拉伸能,和大于或等于约70GPa的杨氏模量。

25. 如权利要求24所述的玻璃基制品,其还包括沿着整个厚度连续变化的金属氧化物的非零浓度。

26. 如权利要求24或25所述的玻璃基制品,其还包括沿着小于约10微米的厚度区段连续变化的金属氧化物的非零浓度。

27. 如权利要求24-26中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,最大CS包括大于或等于约300MPa。

28. 如权利要求24-27中任一项所述的玻璃基制品,其还包括大于或等于约0.4t的化学层深度。

29. 如权利要求24-28中任一项所述的玻璃基制品,其还包括CT区域,其中,所述CT区域

包括金属氧化物浓度梯度。

30. 如权利要求24-29中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,t包括小于或等于约3毫米。

31. 如权利要求24-30中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述最大CT大于或等于约 $71.5/\sqrt{t}$ 。

32. 如权利要求24-31中任一项所述的玻璃基制品,其还包括小于约100kP的液相线粘度。

33. 如权利要求24-32中任一项所述的玻璃基制品,其还包括以下任意一种或多种:

包含 $Al_2O_3$ 和 $Na_2O$ 的总量小于或等于约17摩尔%的组成,

包含小于或等于约4摩尔%的 $Na_2O$ 的组成,

包含 $B_2O_3$ 和 $ZnO$ 中的任意一种或多种的组成,以及

基本不含 $P_2O_5$ 的组成。

34. 一种装置,其包括:

具有前表面、后表面和侧表面的外壳;

至少部分位于所述外壳内的电子组件;

位于所述外壳的前表面或者与所述外壳的前表面相邻的显示器;以及

布置在显示器上的覆盖基材,其中,所述覆盖基材包括权利要求24-33中任一项所述的玻璃基制品。

35. 如权利要求1-34中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述第一表面和第二表面中的至少一个的努氏划痕阈值大于7N。

36. 如权利要求1-35中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,所述第一表面和第二表面中的至少一个的努氏划痕阈值小于14N。

37. 如权利要求1-36中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,当用直径为10mm的4.2g不锈钢球从以下一种高度掉落到布置在玻璃的表面上的30目砂纸上进行倒球跌落测试时,所述强化的玻璃基基材具有以下一种幸存率,在所述砂纸与所述玻璃的表面之间存在100 $\mu$ m的空气间隙,其中,所述幸存率是基于至少5个样品的测试,所述高度是:(i) 约80cm;(ii) 约88cm;(iii) 约90cm;和(iv) 约95cm,所述幸存率是:(i) 至少60%幸存率,和(ii) 至少80%幸存率。

38. 如权利要求1-37中任一项所述的玻璃基制品,其特征在于,当用直径为10mm的4.2g不锈钢球掉落到布置在玻璃的表面上的30目砂纸上进行倒球跌落测试时,所述强化的玻璃基基材具有以下一种平均碎裂高度,在所述砂纸与所述玻璃的表面之间存在100 $\mu$ m的空气间隙,其中,所述幸存率是基于至少5个样品的测试,所述平均碎裂高度是:(i) 超过70cm;(ii) 超过75cm;(iii) 超过80cm;和(iv) 超过85cm。

## 包含金属氧化物浓度梯度的玻璃基制品

[0001] 本申请是申请号为201780009305.0、申请日为2017年4月7日、名称为“包含金属氧化物浓度梯度的玻璃基制品”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本申请根据35 U.S.C. §119要求对2016年6月25日提交的美国临时申请序列号第62/366338和2016年4月8日提交的美国临时申请序列号第62/320077享有益和优先权,这些临时申请的内容是本申请的依托并且全文通过参考结合于本文中。

### 背景技术

[0004] 本发明涉及玻璃基制品,其展现出包括改善的耐破裂性在内的改善的耐损坏性,更具体而言,本发明涉及玻璃和玻璃陶瓷制品,其展现出非零的金属氧化物浓度梯度或沿着大部分厚度变化的浓度。

[0005] 玻璃基制品经常经历会将大瑕疵引入这些制品表面内的严重的冲击。这些瑕疵可从表面延伸至不超过约200微米( $\mu\text{m}$ )处。通常,使用经过热钢化(thermal tempered)的玻璃来防止因这些瑕疵被引入玻璃内而导致的不合格,因为经过热钢化的玻璃经常展现出大的压缩应力(CS)层(例如玻璃总厚度的约21%),所述压缩应力层能够防止瑕疵进一步蔓延入玻璃内,进而防止不合格。由热钢化而产生的应力分布的一个例子示于图1。图1中,经过热处理的玻璃制品100包含第一表面101、厚度 $t_1$ 和表面CS 110。经过热处理的玻璃制品100的CS沿第一表面101至压缩深度(DOC) 130减小,如本文所定义,在所述压缩深度130处,应力从压缩应力转变为拉伸应力,并且达到最大中心张力(CT) 120。

[0006] 目前,热钢化限于厚的玻璃基制品(即,厚度 $t_1$ 约为3毫米或更厚的玻璃基制品),因为,为了实现热强化和所需的残余应力,必须在这些制品的芯体与表面之间形成足够的温度梯度。这些厚的制品在许多应用中是不希望的或没有实用性,所述应用如显示器(例如消费电子产品,包括手机、平板电脑、计算机、导航系统等)、建筑物(例如窗户、淋浴面板、台面等)、运输工具(例如汽车、火车、飞行器、航海器等)、家用电器或任何需要具有优异的耐破裂性同时薄且重量轻的制品的应用。

[0007] 虽然化学强化不会以相同的方式受限于玻璃基制品的厚度,但已知的经过化学强化的玻璃基制品未能展现出经过热钢化的玻璃基制品的应力分布。由化学强化(例如通过离子交换法)而产生的应力分布的一个例子示于图2。图2中,经过化学强化的玻璃基制品200包含第一表面201、厚度 $t_2$ 和表面CS 210。玻璃基制品200的CS沿第一表面201至DOC 230减小,如本文所定义,在所述DOC 230处,应力从压缩应力转变为拉伸应力,并且达到最大CT 220。如图2所示,该应力分布展现出基本上平坦的CT区域或沿着CT区域的至少一部分该CT区域具有恒定或接近恒定的拉伸应力。相比于图1中所示的最大中心数值,已知的经过化学强化的玻璃基制品经常展现出更低的最大CT值。

[0008] 因此,需要薄的玻璃基制品,它展现出改善的耐破裂性玻璃基。

## 发明内容

[0009] 本公开的第一方面涉及一种玻璃基制品,其包含第一表面和与第一表面相对的第二表面,两者限定厚度(t);非零且沿着约 $0 \cdot t \sim 0.3 \cdot t$ 范围内的厚度而变化的金属氧化物的浓度;以及具有大于或等于 $71.5/\sqrt{t}$ 的最大CT的中心张力(CT)区域,其中,利用Z.Tang等人在“用于测量经过强化的玻璃的易碎性和碎片化的自动化设备”(Automated Apparatus for Measuring the Frangibility and Fragmentation of Strengthened Glass),《实验机械》(Experimental Mechanics) (2014) 54:903-912中所描述的“易碎性测试”进行测量,当玻璃基制品破裂时,该玻璃基制品破裂成至少2块碎片/英寸<sup>2</sup>(碎片/平方英寸),其中所用样品大小为5.08cm乘以5.08cm(2英寸乘以2英寸)。碎片的数量除以被测样品的面积(单位:平方英寸)。如本文所用,金属氧化物浓度的变化是指金属氧化物浓度梯度。在一种或多种实施方式中,金属氧化物的浓度非零且沿着整个厚度变化。在一个或多个实施方式中,CT区域可包括非零且沿着约 $0 \cdot t \sim 0.3 \cdot t$ 范围内的厚度而变化的金属氧化物。一个或多个实施方式的玻璃基制品可包括约3mm或更小、2mm或更小或约1mm或更小的厚度t。

[0010] 本公开的第二方面涉及一种玻璃基制品,其包含第一表面和与第一表面相对的第二表面,两者限定约3毫米或更小的厚度(t),和沿着所述厚度延伸的应力分布,其中在从约 $0 \cdot t$ 至最高 $0.3 \cdot t$ 的厚度范围和大于 $0.7 \cdot t$ 至t的厚度范围之间的应力分布的所有点均具有这样的切线,即其斜率的绝对值大于约 $0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ ,其中应力分布包含最大CS、DOC和大于或等于 $71.5/\sqrt{t}$ 的最大CT,其中最大CT与最大CS的绝对值之比在约0.01-0.2的范围内,其中DOC为约 $0.1 \cdot t$ 或更大。

[0011] 本公开的第三方面涉及一种玻璃基制品,其包含第一表面和与第一表面相对的第二表面,两者限定厚度(t),其金属氧化物的浓度非零且沿着约 $0 \cdot t \sim 0.3 \cdot t$  ( $0 \cdot t \sim 0.4 \cdot t$ 或者 $0 \cdot t \sim 0.45 \cdot t$ )范围内的厚度而变化;大于约200MPa或更大的表面压缩应力;以及具有大于或等于 $71.5/\sqrt{t}$ 的最大CT的中心张力区域。

[0012] 本公开的第四方面涉及一种玻璃基制品,其包含:第一表面和与第一表面相对的第二表面,两者限定厚度(t);形成浓度梯度的金属氧化物,从第一表面至位于所述第一表面与第二表面之间的一个点,所述金属氧化物的浓度值减小,并从该点至第二表面所述浓度增大,其中该点处的金属氧化物浓度不为零,该玻璃基制品具有大于约 $0\text{J}/\text{m}^2$ 至小于 $20\text{J}/\text{m}^2$ 的储存拉伸能和约70GPa或更大的杨氏模量。

[0013] 本公开的第五方面涉及一种玻璃基制品,其包含:第一表面和与第一表面相对的第二表面,两者限定约3毫米或更小的厚度(t);和沿着所述厚度延伸的应力分布,在从约 $0 \cdot t$ 至最高 $0.3 \cdot t$ 的厚度范围和大于 $0.7 \cdot t$ 的厚度范围之间的应力分布的所有点均具有这样的切线,即其斜率的绝对值大于约 $0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ ,所述应力分布包含最大CS、DOC和最大CT,最大CT与最大CS的绝对值之比在约0.01-0.2的范围内,其中DOC为约 $0.1 \cdot t$ 或更大,该玻璃基制品包含大于约 $0\text{J}/\text{m}^2$ 至小于 $20\text{J}/\text{m}^2$ 的储存拉伸能和约70GPa或更大的杨氏模量。在一种或多种实施方式中,所述玻璃基制品包含沿着整个厚度连续变化的金属氧化物的非零浓度。在一些示例中,金属氧化物的非零浓度沿着小于10微米的厚度区段连续变化。

[0014] 本公开的第六方面涉及玻璃基制品,其包含具有CS区域和CT区域的应力分布,所述CT区域利用等式:应力(x) = 最大T - (((CT<sub>n</sub> · (n+1))/0.5n) · |(x/t) - 0.5|n)近似得到,

其中,最大T是最大拉伸值、 $CT_n$ 小于或等于最大T且是以MPa为单位的正值,x是沿厚度(t)的位置(单位是微米),n为1.5~5。在一些实施方式中,最大CT值在约50MPa~约250MPa范围内,且该最大CT值位于约0.4t~约0.6t范围内的深度处。在一个或多个实施方式中,从约0t至约0.1t的厚度范围内,所述应力分布具有约20MPa/微米至约200MPa/微米的斜率。在一种或多种实施方式中,该应力分布通过多个在0.5t~表面范围内测得的误差函数来近似得到。

[0015] 根据本公开的玻璃基制品的一种或多种实施方式,金属氧化物的一价离子产生沿着厚度范围(即约 $0 \cdot t$ 至约 $0.3 \cdot t$ ,约 $0 \cdot t$ 至约 $0.4 \cdot t$ ,或约 $0 \cdot t$ 至约 $0.45 \cdot t$ )的应力。在一个或多个实施方式中,从第一表面至位于第一表面与第二表面之间的一个点所述金属氧化物的浓度减小,并从该点至第二表面所述浓度增大。

[0016] 在一种或多种实施方式中,在整个厚度中所述金属氧化物的浓度为约0.05摩尔%或更高。例如,在一种或多种实施方式中,金属氧化物在第一表面处的浓度可约为金属氧化物在等于约 $0.5 \cdot t$ 的深度处的浓度的1.5倍(或更大)。在示例性实施方式中,玻璃基制品包含的金属氧化物总浓度为约1摩尔%-约15摩尔%。在一种或多种实施方式中,金属氧化物的示例包含 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Rb_2O$ 和 $Cs_2O$ 中的一种或多种。在一种或多种实施方式中,在玻璃基基材或制品的所有金属氧化物中所述金属氧化物的一价离子具有最大离子直径。

[0017] 在一个或多个实施方式中,CT区域包括非零且沿着约 $0 \cdot t$ ~约 $0.3 \cdot t$ 范围内的厚度而变化的金属氧化物。在本文玻璃基制品的一种或多种实施方式中,最大CT大于或等于 $71.5/\sqrt{t}$  (MPa),其中“71.5”单位为 $MPa \cdot (mm)^{0.5}$ ,”t”单位为毫米(mm)。

[0018] 一些实施方式的玻璃基制品包含第一金属氧化物浓度和第二金属氧化物浓度。在一些实施方式中,约 $0 \cdot t$ ~约 $0.5 \cdot t$ 的第一厚度范围内的第一金属氧化物浓度在约0摩尔%~约15摩尔%的范围内。在一些实施方式中,约0微米~约25微米的第二厚度范围内的第二金属氧化物浓度在约0摩尔%~约10摩尔%的范围内。所述玻璃基制品可包含任选的第三金属氧化物。

[0019] 在一种或多种实施方式中,本文所述玻璃基制品可展现大于最大CT的表面压缩应力(CS)。本文所述玻璃基制品的一种或多种实施方式可包含约300MPa或更大的表面CS。在一些示例中,当玻璃基制品具有约2mm或更小的厚度时表现该表面CS。在一种或多种实施方式中,所述玻璃基制品表现出约200MPa或更大的表面CS以及约 $0.4 \cdot t$ 或更深的化学层深度的组合。在一种或多种实施方式中,玻璃基制品包含CS,该CS从第一表面延伸至DOC,且DOC约为 $0.1 \cdot t$ 或更深。在一些示例中,最大CT与表面CS的绝对值之比为约0.1~约0.8。

[0020] 在一种或多种实施方式中,所述玻璃基制品具有无定形结构。在一些实施方式中,玻璃基制品可包含晶体结构。

[0021] 在一种或多种实施方式中,本文所述玻璃基制品可在约380nm~约780nm的波长范围内具有约88%或更大的透射率。在一些示例中,本文所述玻璃基制品在CIE光源F02下可具有以下CIE LAB色彩空间坐标:L\*值约为88或更大、a\*值在约-3~约+3的范围内、b\*值在约-6~约+6的范围内。

[0022] 在一种或多种实施方式中,本文玻璃基制品可包含约70GPa或更大的杨氏模量。在一些实施方式中,本文玻璃基制品包含小于约100千泊(kP)的液相线粘度。在一种或多种实施方式中,本文玻璃基制品展现约 $0.65MPa \cdot m^{1/2}$ 或更大的断裂韧性。在一种或多种实施方

式中,本文玻璃基制品包含一种或多种任意下述组合物:包含组合量约15摩尔%或更低的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 的组合物、包含约4摩尔%或更高的 $\text{Na}_2\text{O}$ 的组合物、包含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 的任意一种或多种的组合物,和基本不含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的组合物。在一种或多种实施方式中,玻璃基制品在约 $460^\circ\text{C}$ 下可具有约 $450\mu\text{m}^2/\text{小时}$ (平方微米/小时)或更大的一价离子(例如钠离子或钾离子)扩散率。在一些实施方式中,该一价离子扩散率在大于约 $0.15 \cdot t$ 的DOC且表面CS为最大CT的1.5倍或更大下展现。

[0023] 在一种或多种实施方式中,本文所述的玻璃基制品展现出恰当的破裂特性。例如,在一种或多种实施方式中,当玻璃基制品因单一事件而破裂时(即,诸如坠落或用工具发生一次冲击这样的单一冲击),该玻璃基制品破裂成至少2块碎片/英寸<sup>2</sup>(碎片/平方英寸),其中,所使用的样品尺寸为 $5.08\text{cm} \times 5.08\text{cm}$ (2英寸 $\times$ 2英寸)见方(利用Z.Tang等人在“用于测量经过强化的玻璃的易碎性和碎片化的自动化设备”(Automated Apparatus for Measuring the Frangibility and Fragmentation of Strengthened Glass),《实验机械》(Experimental Mechanics) (2014) 54:903-912中所描述的“易碎性测试”进行测量)。碎片的数量除以被测样品的面积(单位:平方英寸)。在一些实施方式中,当玻璃基制品破裂时,该玻璃基制品破裂成至少1块碎片/英寸<sup>2</sup>至多至40块碎片/英寸<sup>2</sup>(碎片/平方英寸),其中,所使用的样品尺寸为 $5.08\text{cm} \times 5.08\text{cm}$ (2英寸 $\times$ 2英寸)见方。

[0024] 本公开的第七方面涉及玻璃基材在强化的玻璃基制品中的应用。在一种或多种实施方式中,玻璃基材包含(摩尔%):约68-约75的 $\text{SiO}_2$ ;约12-15的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;约0.5-约5的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;约2-约10的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;约0-约6的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;约1-约4的 $\text{MgO}$ ;约0-约3的 $\text{ZnO}$ ;和约0-约5的 $\text{CaO}$ ,其中所述玻璃基材是可离子交换的并且是无定形的。在一种或多种实施方式中,所述玻璃基材展现以下一种或多种性质: $\text{Li}_2\text{O}$ 与 $\text{R}_2\text{O}$ 之比为约0.45-约1; $\text{R}_2\text{O}$ 的总含量与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量之差为约-5至约0; $\text{R}_x\text{O}$ 的总含量(摩尔%)与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量之差为约0至约3;且 $\text{MgO}$ 的含量(摩尔%)与 $\text{R}_0$ 的总含量(摩尔%)之比为约0至约1,所述玻璃基材基本不含成核剂。

[0025] 本公开的第八方面涉及含组合物的玻璃基材,该组合物(以摩尔%计)包含约68-约75的 $\text{SiO}_2$ ;约12-约15的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;约0.5-约5的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;约2-约10的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;约0-约6的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;约1-约4的 $\text{MgO}$ ;约0-约3的 $\text{ZnO}$ ;和约0-约5的 $\text{CaO}$ ,其中所述玻璃基材是可离子交换的并且是无定形的。在一种或多种实施方式中,所述玻璃基材展现以下一种或多种性质: $\text{Li}_2\text{O}$ 与 $\text{R}_2\text{O}$ 之比为约0.45-约1; $\text{R}_2\text{O}$ 的总含量与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量之差为约-5至约0; $\text{R}_x\text{O}$ 的总含量(摩尔%)与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量之差为约0至约3;且 $\text{MgO}$ 的含量(摩尔%)与 $\text{R}_0$ 的总含量(摩尔%)之比为约0至约1。在一种或多种实施方式中,所述玻璃基材基本不含成核剂。

[0026] 本公开的第九方面涉及玻璃基材,其(以摩尔%计)包含约68-约75的 $\text{SiO}_2$ ;约12-15的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;约0.5-约5的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;约2-约10的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;约0-约6的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;约1-约4的 $\text{MgO}$ ;约0-约3的 $\text{ZnO}$ ;和约0-约5的 $\text{CaO}$ ,其中所述玻璃基材是无定形的并经强化。在一种或多种实施方式中, $\text{Na}_2\text{O}$ 浓度在玻璃基材中变化。在一种或多种实施方式中,所述玻璃基材基本不含成核剂。在一种或多种实施方式中,强化玻璃基材展现下述组成关系中的任意一种或多种: $\text{Li}_2\text{O}$ 与 $\text{R}_2\text{O}$ 之比为约0.45-约1; $\text{R}_2\text{O}$ 的总含量与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量之差为约-5至约0; $\text{R}_x\text{O}$ 的总含量(摩尔%)与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量之差为约0至约3;且 $\text{MgO}$ 的含量(摩尔%)与 $\text{R}_0$ 的总含量(摩尔%)之比为约0至约1。

[0027] 本公开的第十方面涉及一种装置,其包含:具有正面、背面和侧面的壳体;至少部



分位于所述壳体内的电组件;位于或毗邻所述壳体正面的显示器;设置在所述显示器上的覆盖基材,其中,所述覆盖基材包含本文实施方式所述的玻璃基制品。

[0028] 在以下的详细描述中给出了本公开的其他特征和优点,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。

[0029] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述都仅仅是示例性,用来提供理解权利要求的性质和特性的总体评述或框架。所附附图提供了对本公开的进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了本公开的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

[0030] 图1是已知的经过热钢化的玻璃制品厚度方向截面图;

[0031] 图2是已知的经过化学强化的玻璃制品厚度方向截面图;

[0032] 图3是本公开的一种或多种实施方式经过化学强化的玻璃基制品的厚度方向截面图;

[0033] 图4是本公开的一种或多种实施方式的各种应力分布图;

[0034] 图5是一种环叠环设备的示意性截面图;

[0035] 图6是测试设备示意性截面图,用于进行本文所述的倒球在砂纸 (IBoS) 试验;

[0036] 图7是通常在便携或手持电子装置的玻璃基制品中发生不合格的主要机理示意图,该不合格是损伤引入和弯曲造成的;

[0037] 图8是本文所述设备中进行IBoS测试的方法流程图;

[0038] 图9是已知的化学强化的玻璃基制品以及本发明一种或多种实施方式的玻璃基制品的 $\text{Na}_2\text{O}$ 浓度图;

[0039] 图10是本发明一种或多种实施方式的CT值和DOC值与离子交换时间的函数图;

[0040] 图11是已知的化学强化的玻璃基制品中以及本公开的一种或多种实施方式的玻璃基制品之间应力分布与深度的函数的比较图;

[0041] 图12显示已知的化学强化玻璃和玻璃陶瓷的应力分布图;

[0042] 图13显示本公开的一种或多种实施方式的玻璃和玻璃陶瓷的应力分布图;

[0043] 图13A显示实施例3D的跌落测试中的不合格高度图;

[0044] 图14是化学强化的玻璃基制品的已知应力分布与本公开的一种或多种实施方式的玻璃基制品之间的比较图;

[0045] 图15显示实施例4A-4D的应力分布与厚度的函数;

[0046] 图16显示实施例4B-4D的离散的储存拉伸能数据点;

[0047] 图17显示实施例4A-4D中 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 的浓度与深度的函数;

[0048] 图18显示图17的相同数据,但使用不同比例以更清楚地显示 $\text{Na}_2\text{O}$ 的浓度与深度的函数;

[0049] 图19显示实施例4A和4C-4F的应力分布与深度的函数;

[0050] 图20显示图19的不同比例的图;

[0051] 图21显示实施例5A-5G的应力分布与深度的函数;

- [0052] 图22显示实施例5A-5G的DOC值与第二和/或第三离子交换步骤的持续时间的函数；
- [0053] 图23显示实施例5A-5G的CT值与第二和/或第三离子交换步骤的持续时间的函数；
- [0054] 图24显示实施例6A-6G中CT与离子交换时间的函数；
- [0055] 图25显示实施例6A-6G的中心张力值和储存拉伸能的变化与离子交换时间的函数；
- [0056] 图26显示比较例7A和实施例7B的应力分布与深度的函数；
- [0057] 图27显示比较例7A和实施例7B的储存拉伸能与最大CT的函数；
- [0058] 图28显示比较例7C和实施例7D的储存拉伸能与CT的函数；
- [0059] 图29显示实施例2和8以及比较例8A和8B的不合格跌落高度；
- [0060] 图30显示实施例2和8以及比较例8A和8B的研磨环对环结果；
- [0061] 图31的韦布尔图显示实施例2和8B的4点弯曲结果；
- [0062] 图32显示实施例9A~9E的最大CT值与离子交换时间的函数；
- [0063] 图33显示实施例9D所测得的应力与深度的函数,所述深度从其玻璃基制品的表面延伸入所述玻璃基制品内；
- [0064] 图34显示实施例10A玻璃基制品在不同负荷或压力下研磨后的不合格负荷值；
- [0065] 图35显示实施例10A的玻璃基制品在坠落至180号砂纸并随后坠落至30号砂纸后发生不合格的高度；
- [0066] 图36显示实施例10A和比较例10B的玻璃基制品在坠落至30号砂纸后发生不合格的高度；
- [0067] 图37是对实施例10A和比较例10B的玻璃基制品在经历25psi的负荷或压力的研磨之后的平均不合格负荷进行比较的图表；
- [0068] 图38是对实施例10A和比较例10B的玻璃基制品在经历45psi的负荷或压力的研磨之后的平均不合格负荷进行比较的图表；
- [0069] 图39是一种结合有本文一种或多种实施方式所述玻璃基制品的电子装置的正视图；和
- [0070] 图40是一些实施例样品的IBoS测试结果。

### 具体实施方式

- [0071] 下面将详细说明各种实施方式,这些实施方式的例子在实施例和附图中示出。
- [0072] 在以下描述中,在所有附图所示的若干视图中,相同的附图标记表示类似或相应的部分。还应理解,除非另外说明,否则,术语例如“顶部”、“底部”、“向外”、“向内”等是为了方便起见的用语,不应视为限制性用语。此外,每当将一个组描述为包含一组要素和它们的组合中的至少一种时,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,或者主要由任何数量的这些所列要素组成,或者由任何数量的这些所列要素组成。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。除非另有说明,否则,列举的数值范围同时包括所述范围的上限和下限,以及所述上限和下限之间的任意范围。除非另外说明,否则,本文所用的修饰语“一个”或“一种”及其相应

的修饰语“该(所述)”表示“至少一(个/种)”、或者“一(个/种)或多(个/种)。”还应理解的是,在说明书和附图中揭示的各种特征可以任意和所有的组合方式使用。

[0073] 如本文所用,术语“玻璃基制品”和“玻璃基基材”以它们最广泛的意义来使用,包括全部或部分由玻璃制成的任何物体。玻璃基制品包括玻璃和非玻璃材料的层叠件,玻璃和晶体材料的层叠件,和玻璃陶瓷(包括无定形相和晶体相)。除非另有说明,否则所有组成都以摩尔百分数(摩尔%)表示。

[0074] 应注意,本文可用术语“基本上”和“大约”表示可由任何定量比较、数值、测量或其它表示方法造成的固有不确定程度。在本文中还说使用这些术语表示数量的表示可以与所述的参比值有一定的偏离程度,但是不会导致所针对的对象的基本功能改变。

[0075] 如本文所用,术语“大约”指数量、尺寸、公式、参数和其它数量和特征不是精确的或无需精确的,但可按照要求是大致的和/或更大或者更小,如反射公差、转化因子、四舍五入、测量误差等,以及本领域技术人员所知的其它因子。当使用术语“约”来描述范围的值或端点时,应理解本发明包括所参考的具体值或者端点。无论本发明中范围的数值或终点是否使用“约”,范围的数值或终点包括两种实施方式:一种用“约”修饰,另一种未用“约”修饰。还应理解的是,每个范围的端点值在与另一个端点值相结合以及独立于另一个端点值的情况下都是有意义的。

[0076] 除非另有说明,所有温度以摄氏度表示( $^{\circ}\text{C}$ )。本文所用术语“软化点”指的是玻璃的粘度约为 $10^{7.6}$ 泊(P)的温度,术语“退火点”指的是玻璃的粘度约为 $10^{13.2}$ 泊的温度,术语“200泊温度( $T_{200\text{P}}$ )”指的是玻璃的粘度约为200泊的温度,术语“ $10^{11}$ 泊温度”指的是玻璃的粘度约为 $10^{11}$ 泊的温度,术语“35kP温度( $T^{35\text{kP}}$ )”指的是玻璃的粘度约为35千泊(kP)的温度,以及术语“160kP温度( $T^{160\text{kP}}$ )”指的是玻璃的粘度约为160kP的温度。

[0077] 参见所有附图,并具体参见图1-3,应理解这些图的目的是描述本公开的具体实施方式,这些图不构成对本公开的说明书或所附权利要求书的限制。为了清楚和简明起见,附图不一定按比例绘制,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图方式显示。

[0078] 如本文所用,DOC表示玻璃基制品内的应力从压缩变为拉伸应力处的深度。在DOC处,应力从正应力(压缩应力)转化为负应力(拉伸应力)(例如如图1中的130),因此表现出数值为0的应力。

[0079] 本文所用术语“化学深度”、“层化学深度”和“化学层深度”可互换使用,表示金属氧化物或碱金属氧化物的离子(例如金属离子或碱金属离子)扩散入玻璃基制品中的深度以及离子浓度达到最小值的深度(通过电子探针微分析(EPMA)或辉光放电-光学发射光谱(GD-OES))测定)。具体地,为了评估 $\text{Na}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}^+$ 离子扩散的深度,可使用EPMA和表面应力计(下文详述)来测定离子浓度。

[0080] 除非另有说明,根据本领域常用习惯,压缩表示为负应力( $<0$ ),拉伸表示为正应力( $>0$ )。但是,在本说明书中,当提及压缩应力CS时,不提及正值或负值,即,如本文所述, $\text{CS} = |\text{CS}|$ 。

[0081] 本文描述薄、化学强化的玻璃基制品,其包含玻璃,例如硅酸盐玻璃,包括含碱金属玻璃,和玻璃陶瓷,其可作为覆盖玻璃用于移动电子设备或可触摸显示器。玻璃基制品还可用于显示器(或显示器制品)(例如广告牌、销售系统、计算机、导航系统等)、建筑制品(墙

壁、孔 (fixtures)、板、窗等)、运输制品 (例如在汽车应用中、火车、航空器、航海器等) 或电器制品 (例如洗衣机、干燥器、洗碗机、冰箱等)、或需要一些破裂抗性的任何制品。

[0082] 具体地, 本文所述玻璃基制品是薄的并且展现出通常只有厚玻璃制品 (例如具有约2mm或3mm或更大的厚度) 回火后才可得到的应力分布。所述玻璃基制品沿其厚度展现出独特应力分布。在一些情况中, 本文所述玻璃基制品比回火玻璃制品展现出更高的表面CS。在一种或多种实施方式中, 所述玻璃基制品具有向玻璃基制品更深处延伸的压缩应力层 (CS的下降或增加相比已知的化学强化的玻璃基制品更缓慢), 该玻璃基制品展现出显著改善的破裂抗性, 即使所述玻璃基制品或包含其的装置跌落在硬表面 (例如花岗石) 上或硬且粗糙的表面 (例如沥青) 上。一种或多种实施方式的玻璃基制品表现出比一些已知化学强化的玻璃基材更高的最大CT值。

[0083] 使用本领域已知的方法来测量CS和钾离子渗透深度 (称作“钾DOL”)。钾DOL与DOC不同, 因为其表示离子交换方法中钾渗透深度。对本文制品来说, 钾DOL通常小于DOC。通过表面应力计 (FSM), 采用市售设备 (例如日本折原实业有限公司 (Orihara Industrial Co., Ltd. (Japan)) 制造的FSM-6000) 来测量CS和钾DOL。表面应力测量依赖于应力光学系数 (SOC) 的精确测量, 其与玻璃的双折射相关。SOC是根据ASTM标准C770-98 (2013), 方案C的改进版本 (题为“Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient (测量玻璃应力-光学系数的标准测试方法)”) 测定的, 该标准全文通过引用结合入本文。该版本的改进包括使用玻璃碟作为试样, 厚度为5-10mm、直径为12.7mm, 所述玻璃碟是各向同性且均匀的, 并且芯钻孔, 两面抛光和平行。所述改进还包括计算待施加的最大作用力 $F_{\text{最大}}$ 。所述作用力应该足以产生20MPa或更多的压缩应力。 $F_{\text{最大}}$ 计算如下:

[0084]  $F_{\text{最大}} = 7.854 \cdot D \cdot h$

[0085] 其中:

[0086]  $F_{\text{最大}}$  = 作用力, 单位牛顿

[0087]  $D$  = 碟直径

[0088]  $h$  = 光路的厚度

[0089] 对于每次作用力施加, 应力计算如下:

[0090]  $\sigma_{\text{MPa}} = 8F / (\pi \cdot D \cdot h)$

[0091] 其中:

[0092]  $F$  = 作用力, 单位牛顿

[0093]  $D$  = 碟直径

[0094]  $h$  = 光路的厚度

[0095] DOC和最大CT值使用本领域已知的散射光偏振光镜 (SCALP) 技术测量。折射近场 (RNF) 方法或SCALP可用于测量应力分布。当使用RNF方法时, 使用通过SCALP提供的最大CT值。具体地, RNF测量的应力分布经力平衡并标定至SCALP测量所提供的最大CT值。RNF方法如美国专利号8,854,623所述, 标题为“对玻璃进行光学表征的系统和方法”, 其全文通过引用纳入本文。具体地, RNF方法包括将玻璃基制品置于参考块 (reference block) 附近, 产生偏振切换光束, 其在1Hz和50Hz的正交偏振之间切换, 测量偏振切换光束中的功率, 并产生偏振切换参考信号, 其中测得的各正交偏振光功率彼此在50%之内。该方法还包括将偏振切换光束传输通过不同深度的参考块和玻璃样品以进入玻璃样品, 然后用光学转播系统将

传输的偏振切换光束转播至信号检测器中,该信号检测器产生偏振切换检测信号。该方法还包括用检测信号除以参考信号以形成标准化的检测信号并由该标准检测信号得到玻璃样品的分布特征。然后平整化RNF分布,并用于CT区域。如上所述,FSM技术用于表面CS和紧邻表面的CS区域中应力分布的斜率。

[0096] 如上所述,本文所述玻璃基制品通过离子交换而化学强化,表现出与已知强化玻璃制品不同的应力分布。在本文中,玻璃基基材通常未经强化并且玻璃基制品通常指已被强化(通过例如离子交换)的玻璃基基材。在该过程中,用具有相同价态或氧化态的较大的离子代替或交换玻璃基制品表面处或者靠近玻璃表面处的离子。在那些玻璃基制品包括碱性铝硅酸盐玻璃的实施方式中,所述玻璃表面层中的离子以及较大离子是一价的碱金属阳离子,例如 $\text{Li}^+$ (当存在于玻璃基制品中时)、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 和 $\text{Cs}^+$ 。或者,表面层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 $\text{Ag}^+$ 等代替。在该实施方式中,交换入玻璃基基材的一价离子(或阳离子)在所得的玻璃基制品中产生应力。

[0097] 离子交换法通常这样进行:将玻璃基基材浸泡在一种熔融盐浴中(或两种或多种熔融盐浴中),所述熔融盐浴含有将与玻璃基基材中的较小离子进行交换的较大离子。应注意还可使用水性盐浴。此外,盐浴的组成可包含多于一种类型的较大离子(例如 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ )或单种较大离子。本领域技术人员会理解的是,离子交换工艺的参数(包括但不限于浴组成和温度、浸泡时间、玻璃基制品在盐浴(或多个盐浴)中的浸泡次数、多盐浴的使用、其它的步骤(例如退火和洗涤等))通常是由以下的因素决定的:玻璃基制品的组成(包括制品结构和存在的任何晶体相),以及由强化操作获得的玻璃基制品所需的DOC和压缩应力。例如,玻璃基基材的离子交换可以通过以下方式实现:将玻璃基基材浸泡在至少一种包含盐的熔盐浴中,所述盐例如但不限于包括较大碱金属离子的硝酸盐、硫酸盐和氯化物。通常硝酸盐包括 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NaSO}_4$ 及其组合。熔盐浴的温度通常约为 $380^\circ\text{C}$ 至高至约 $450^\circ\text{C}$ ,而浸泡时间约为15分钟至高至100小时,取决于玻璃厚度、浴温度和玻璃(或一价离子)扩散度。但是,也可以采用与上述不同的温度和浸泡时间。

[0098] 在一种或多种实施方式中,玻璃基基材可浸入温度为约 $370^\circ\text{C}$ 至约 $480^\circ\text{C}$ 的100%  $\text{NaNO}_3$ 熔盐浴中。在一种或多种实施方式中,玻璃基基材可浸入含约5%至约90%  $\text{KNO}_3$ 和约10%至约95%  $\text{NaNO}_3$ 的熔盐浴中。在一些实施方式中,玻璃基基材可浸入含 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaNO}_3$ 并具有宽温度范围(例如高至约 $500^\circ\text{C}$ )的混合熔盐浴中。在一种或多种实施方式中,玻璃基制品在第一浴浸泡之后可再浸入第二浴中。第二浴浸泡可包括浸入含100%  $\text{KNO}_3$ 的熔盐浴中持续15分钟至8小时。

[0099] 在一种或多种实施方式中,玻璃基基材可浸入混合熔盐浴中,该混合熔盐浴包含 $\text{NaNO}_3$ 和 $\text{KNO}_3$ (例如49%/51%,50%/50%,51%/49%)、温度低于约 $420^\circ\text{C}$ (例如约 $400^\circ\text{C}$ 或约 $380^\circ\text{C}$ ),持续少于约5小时,或甚至约4小时或更短。

[0100] 离子交换条件可经调节以提供“高峰”或增加所得玻璃基制品的表面处或附近的应力分布的斜率。由于本文所用玻璃基制品中使用的玻璃组合物的独特性质,该高峰可通过单浴或多浴实现,所述浴具有单一组成或混合组成。

[0101] 如图3所示,一个或多个实施方式的玻璃基制品300包括第一表面302和与第一表面相对的第二表面304,两者限定了厚度 $t$ 。在一个或多个实施方式中,厚度 $t$ 可以小于或等于约3毫米(例如,约为0.01毫米至约为3毫米,约为0.1毫米至约为3毫米,约为0.2毫米至约

为3毫米,约为0.3毫米至约为3毫米,约为0.4毫米至约为3毫米,约为0.01毫米至约为2.5毫米,约为0.01毫米至约为2毫米,约为0.01毫米至约为1.5毫米,约为0.01毫米至约为1毫米,约为0.01毫米至约为0.9毫米,约为0.01毫米至约为0.8毫米,约为0.01毫米至约为0.7毫米,约为0.01毫米至约为0.6毫米,约为0.01毫米至约为0.5毫米,约为0.1毫米至约为0.5毫米,或者约为0.3毫米至约为0.5毫米)。

[0102] 所述玻璃基制品包括从第一表面302延伸至第二表面304(或沿着厚度 $t$ 的整个长度)的应力分布。在图3所示的实施方式中,应力分布312。 $y$ 轴代表应力量级值, $x$ 轴代表玻璃基制品内的厚度或深度。

[0103] 如图3所示,应力分布312包括CS层315(具有表面CS310)、CT层325(最大CT320)和DOC330,该处应力分布312从压缩变为拉伸。CS层的相关深度或长度317从表面302、304延伸至DOC330。CT层325还具有相关深度或长度327(CT区域或层)。

[0104] 表面CS 310可为约150MPa或更高或约200MPa或更高(例如约250MPa或更高、约300MPa或更高、约400MPa或更高、约450MPa或更高、或约500MPa或更高、或约550MPa或更高)。表面CS310可为至多约900MPa、至多约1000MPa、至多约1100MPa、或至多约1200MPa。本文表面CS值还可包含最大CS。在一些实施方式中,表面CS小于最大CS。

[0105] 最大CT320可大于或等于约 $71.5/\sqrt{t}$ 。在一些实施方式中,最大CT 320为约80MPa或更多,约85MPa或更多或约90MPa或更多。在一些实施方式中,最大CT 320为大于约80MPa至约100MPa(例如约85MPa至约100MPa、约90MPa至约100MPa、约80MPa至约95MPa、约80MPa至约90MPa、约85MPa至约95MPa、约88MPa至约92MPa)。最大CT320可位于约 $0.3 \cdot t$ 至约 $0.7 \cdot t$ 、约 $0.4 \cdot t$ 至约 $0.6 \cdot t$ 、约 $0.45 \cdot t$ 至约 $0.55 \cdot t$ 。应注意,一种或多种表面CS310和最大CT320可取决于玻璃基制品的厚度。例如,厚度约0.8mm的玻璃基制品可具有约85MPa至约100MPa的最大CT。当玻璃基制品的厚度下降,最大CT可增加。换句话说,最大CT随着厚度的降低(或随着玻璃基制品变的更薄)而增加。

[0106] 在一些实施方式中,最大CT320与表面CS310的比例为约0.1至约0.8(例如约0.1至约0.7、约0.1至约0.6、约0.1至约0.5、约0.1至约0.4、约0.1至约0.3、约0.1至约0.25、约0.1至约0.2、约0.15至约0.8、约0.2至约0.8、约0.3至约0.8、约0.4至约0.8、约0.5至约0.8、或约0.6至约0.8)。在已知化学强化的玻璃基制品中,最大CT 320与表面CS310之比为0.1或更低。在一些实施方式中,表面CS可为最大CT的4倍(例如5倍、6倍或6.5倍)或更高。在一些实施方式中,表面CS最高可为最大CT的约47.5倍。表面CS可为最大CT的约4倍至多至约7.5倍。

[0107] 在一种或多种实施方式中,应力分布312包含最大CS,其通常为表面CS 310并且可在第一表面302和第二表面304之一或二者处发现。在一种或多种实施方式中,CS层或区域315沿着一部分厚度317延伸至DOC330和最大CT320。在一种或多种实施方式中,DOC330可为约 $0.1 \cdot t$ 或更高。例如,DOC330可为约 $0.12 \cdot t$ 或更高、约 $0.14 \cdot t$ 或更高、约 $0.15 \cdot t$ 或更高、约 $0.16 \cdot t$ 或更高、约 $0.17 \cdot t$ 或更高、约 $0.18 \cdot t$ 或更高、约 $0.19 \cdot t$ 或更高、约 $0.20 \cdot t$ 或更高、约 $0.21 \cdot t$ 或更高、约 $0.25 \cdot t$ 或更高。在一些实施方式中,DOC330小于化学深度。化学深度可为约 $0.4 \cdot t$ 或更高、 $0.5 \cdot t$ 或更高、约 $55 \cdot t$ 或更高、或约 $0.6 \cdot t$ 或更高。

[0108] 在一种或多种实施方式中,所述玻璃基制品包含范围为约6微米至约20微米的钾DOL。在一些实施方式中,钾DOL可表示为玻璃基制品的厚度 $t$ 的函数。在一种或多种实施方式中,钾DOL可为约 $0.005t$ 至约 $0.05t$ 。在一些实施方式中,钾DOL可以是如下范围:约 $0.005t$

至约0.05t、约0.005t至约0.045t、约0.005t至约0.04t、约0.005t至约0.035t、约0.005t至约0.03t、约0.005t至约0.025t、约0.005t至约0.02t、约0.005t至约0.015t、约0.005t至约0.01t、约0.006t至约0.05t、约0.008t至约0.05t、约0.01t至约0.05t、约0.015t至约0.05t、约0.02t至约0.05t、约0.025t至约0.05t、约0.03t至约0.05t、或约0.01t至约0.02t。

[0109] 在一种或多种实施方式中,钾DOL深度处的压缩应力值可为约50MPa至约300MPa。在一些实施方式中,钾DOL深度处的压缩应力值可为约50MPa至约280MPa、约50MPa至约260MPa、约50MPa至约250MPa、约50MPa至约240MPa、约50MPa至约220MPa、约50MPa至约200MPa、约60MPa至约300MPa、约70MPa至约300MPa、约75MPa至约300MPa、约80MPa至约300MPa、约90MPa至约300MPa、约100MPa至约300MPa、约110MPa至约300MPa、约120MPa至约300MPa、约130MPa至约300MPa、或约150MPa至约300MPa。

[0110] 在一种或多种实施方式中,应力分布312可描述为抛物线样形状。在一些实施方式中,沿着表现拉伸应力的玻璃基制品的区域或深度,所述应力分布表现出抛物线样形状。在一种或多种具体实施方式中,应力分布312不含水平(flat stress)应力曲线(压缩或拉伸应力)部分或表现基本恒定应力(压缩或拉伸应力)的部分。在一些实施方式中,CT区域表现出基本不含水平应力曲线或不含基本恒定应力的应力分布。在一种或多种实施方式中,在厚度范围为约0t至高至约 $0.2 \cdot t$ 和大于 $0.8 \cdot t$ (或从 $0 \cdot t$ 至约 $0.3 \cdot t$ 和大于约 $0.7 \cdot t$ 至高至 $t$ )之间的应力分布312的所有点均包含如下切线,即其斜率的绝对值大于约0.1MPa/微米。在一些实施方式中,所述切线的斜率可具有大于约0.2MPa/微米的绝对值。在一些更具具体实施方式中,所述切线的斜率可具有大于约0.3MPa/微米的绝对值。在更具具体实施方式中,所述切线的斜率可具有大于约0.5MPa/微米的绝对值。换句话说,沿着这些厚度范围(即0t至高至约 $0.2 \cdot t$ 和大于 $0.8 \cdot t$ ,或从 $0 \cdot t$ 至约 $0.3 \cdot t$ 和约 $0.7 \cdot t$ 或更高)的应力分布的一种或多种实施方式中,所述应力分布排除0斜率或斜率接近0或水平斜率的切线。不受理论限制,已知的误差函数或准线性应力分布具有沿着这些厚度范围(即0t至高至约 $0.2 \cdot t$ 和大于 $0.8 \cdot t$ ,或从 $0 \cdot t$ 至约 $0.3 \cdot t$ 和约 $0.7 \cdot t$ 或更高)的点,其具有0斜率或斜率接近0的切线,即其可具有小于约0.1MPa/微米的绝对值(表明沿着该厚度范围的水平或0斜率应力分布,如图2,220所示)。本公开的一种或多种实施方式的玻璃基制品不展现这种应力分布,即沿着这些厚度范围具有水平或0斜率应力分布,如图3所示。

[0111] 在一种或多种实施方式中,所述玻璃基制品在厚度范围约 $0.1 \cdot t$ 至 $0.3 \cdot t$ 和约 $0.7 \cdot t$ 至 $0.9 \cdot t$ 中表现这样的应力分布,该应力分布包含具有最大斜率和最小斜率的切线。在一些示例中,最大斜率和最小斜率的差为约3.5MPa/微米或更少、约3MPa/微米或更少、约2.5MPa/微米或更少、或约2MPa/微米或更少。

[0112] 在一种或多种实施方式中,玻璃基制品包括应力分布312,其基本不含沿深度方向延伸的或沿着该玻璃基制品的厚度 $t$ 的至少一部分的任何水平区段。换句话说,应力分布312沿着厚度 $t$ 基本连续增加或减小。在一些实施方式中,在深度方向约10微米或更大、约50微米或更大、约100微米或更大、约200微米或更大的长度上所述应力分布基本不含任何水平区段。如本文所用,术语“水平”表示沿着水平区段的斜率的量级低于约0.5MPa/微米或低于约0.2MPa/微米。在一些实施方式中,在深度方向上距第一表面和/或第二表面约5微米或更大(例如10微米或更大或15微米或更大)处,所述应力分布的一个或多个部分基本不含任何水平区段。例如,沿着距第一表面约0微米至低于约5微米的深度,所述应力分布可包括线

性区段,但距离第一表面约5微米或更大的深度处,所述应力分布可基本不含水平区段。本文所用术语“线性”包括具有水平斜率的线性区段以及不具有水平斜率的线性区段,后者的示例参见图33,距离表面约12微米的深度。

[0113] 在一些实施方式中,应力分布可在约0t至多至约0.1t的深度包括线性区段,并且在约0.1t至约0.4t的深度可基本不含水平区段。在一些实施方式中,厚度范围约0t至约0.1t时所述应力分布的斜率的量级(绝对值)为约20MPa/微米至约200MPa/微米。如本文所述,该实施方式可用单离子交换方法形成,该方法中盐浴包括两种或更多种碱金属盐或混合的碱金属盐浴,或用多(例如2或更多)离子交换方法形成。

[0114] 在一种或多种实施方式中,所述玻璃基制品可使用沿着CT区域(图3中的327)的应力分布的形状来描述。例如,在一些实施方式中,沿着CT区域(该处应力是拉伸应力)的应力分布可通过等式近似。在一些实施方式中,沿着CT区域的应力分布可通过等式(1)近似:

[0115] 应力(x) = 最大T - (((CT<sub>n</sub> • (n+1)) / 0.5<sup>n</sup>) • |(x/t) - 0.5|<sup>n</sup>) (1)

[0116] 在等式(1)中,应力(x)是位置x的应力值。此处应力是正值(拉伸)。在等式(1)中,最大T是最大拉伸值,CT<sub>n</sub>是n处的拉伸值并且小于等于最大T。最大T和CT<sub>n</sub>均是单位为MPa的正值。值x是沿厚度(t)的位置,单位为微米,其范围为0至t;x=0是表面(图3中302),x=0.5t是玻璃基制品的中心(该处应力(x)=最大T),x=t是反面(图3的304)。等式(1)中所用的最大T等于最大CT,其可大于等于约71.5/√(t)。在一些实施方式中,等式(1)中所用的最大T可为大于约80MPa至约100MPa(例如约85MPa至约100MPa、约90MPa至约100MPa、大于约80MPa至约95MPa、大于约80MPa至约90MPa、或约85MPa至约95MPa),n是1.5至5的拟合参数(例如约2-4、2-3或1.8-2.2)或约1.5-约2。在一种或多种实施方式中,n=2可提供抛物线应力分布,源自n=2的指数提供接近抛物线分布的应力分布。图4显示本发明一种或多种实施方式的基于拟合参数n的变化的各种应力分布。

[0117] 在一种或多种实施方式中,当玻璃基制品的一个或两个主表面上有压缩应力高峰时,CT<sub>n</sub>可小于最大T。在一种或多种实施方式中,当玻璃基制品的一个或两个主表面上没有压缩应力高峰时,CT<sub>n</sub>等于最大T。

[0118] 在一些实施方式中,应力分布可通过热处理来改性。在该实施方式中,热处理可在任何离子交换法之前、交换法之间、或所有离子交换法之后进行。在一些实施方式中,热处理可降低表面处或表面附近的应力分布斜率的量级的绝对值。在一些实施方式中,当表面需要陡峭或较大的斜率时,可使用热处理之后的离子交换法来提供“高峰”或来增加表面处或表面附近的应力分布的斜率。

[0119] 在一种或多种实施方式中,由于金属氧化物的非零浓度沿着一部分厚度发生变化而产生应力分布312。如上所述,金属氧化物浓度的变化可指金属氧化物浓度梯度。在一些实施方式中,金属氧化物的浓度是非零的并且沿着两个约0 • t至约0.3 • t的厚度范围而变化。在一些实施方式中,金属氧化物的浓度是非零的并且沿着约0 • t至约0.35 • t、约0 • t至约0.4 • t、约0 • t至约0.45 • t或约0 • t至约0.48 • t的厚度范围而变化。金属氧化物可描述为在玻璃基制品中产生应力。沿着上述参考厚度范围所述浓度变化可以是连续的。浓度变化可包括沿着约100微米的厚度区段金属氧化物浓度变化约0.2摩尔%。该变化可通过本领域已知方法(包括微探针)来测定,如实施例1所述。浓度非零并沿着一部分厚度变化的金属氧化物可描述为在玻璃基制品中产生应力。



[0120] 沿着上述参考厚度范围所述浓度变化可以是连续的。在一些实施方式中,沿着约10微米至约30微米的厚度区段所述浓度变化可以是连续的。在一些实施方式中,从第一表面至第一表面与第二表面之间一个点处所述金属氧化物的浓度下降至一个值,并且从该点处至第二表面所述金属氧化物的浓度增大。

[0121] 金属氧化物的浓度可包括多于一种金属氧化物(例如 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 的组合)。在一些实施方式中,当使用两种金属氧化物并且离子半径彼此不同时,在较浅的深度处较大半径离子的浓度大于较小半径离子的浓度,而在较深的深度处,较小半径离子的浓度大于较大半径离子的浓度。例如,在离子交换法中使用单一含Na和K的盐浴时,在较浅的深度处玻璃基制品的 $\text{K}^+$ 离子浓度大于 $\text{Na}^+$ 离子浓度,在较深的深度处 $\text{Na}^+$ 离子的浓度大于 $\text{K}^+$ 离子的浓度。这部分是因为进入所述玻璃以交换更小一价离子的一价离子的大小。在该玻璃基制品中,表面处或附近的区域具有较高的CS,这是由于表面处或附近具有高含量的较大离子(即 $\text{K}^+$ 离子)。该较高的CS可通过在表面处或附近具有陡峭斜率的应力分布来表现(即表面处的应力分布的高峰)。

[0122] 如前所述,通过化学强化玻璃基基材产生一种或多种金属氧化物的浓度梯度或变化,其中玻璃基基材中多种第一金属离子与多种第二金属离子交换。第一离子可为锂、钠、钾和铷的离子。第二金属离子可为钠、钾、铷和铯中的一种的离子,前提是第二碱金属离子的离子半径大于第一碱金属离子的离子半径。第二金属离子以其氧化物形式(例如 $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ 或其组合)存在于玻璃基基材中。

[0123] 在一个或多个实施方式中,金属氧化物浓度梯度沿所述玻璃基制品的大部分厚度 $t$ 或整个厚度 $t$ 延伸,包括CT层327。在一个或多个实施方式中,CT层327中,金属氧化物的浓度是约0.5mol%或更大。在一些实施方式中,沿所述玻璃基制品的整个厚度所述金属氧化物的浓度可以是约0.5mol%或更大(例如、约1mol%或更大),并且在第一表面302和/或第二表面304处最大,并且不断地大幅减小至第一表面302和第二表面304之间一点的值。该点处金属氧化物的浓度是沿整个厚度 $t$ 而言最低的;然而,所述浓度在该点仍为非零。换言之,具体金属氧化物的所述非零浓度沿大部分厚度 $t$ (如本文所述)或整个厚度 $t$ 延伸。在一些实施方式中,该具体金属氧化物的最低浓度处于CT层327中。玻璃基制品中具体金属氧化物的总浓度可在如下范围:约1mol%-约20mol%。

[0124] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃基制品具有第一金属氧化物浓度和第二金属氧化物浓度,沿范围在约0 $t$ -约0.5 $t$ 的第一厚度第一金属氧化物浓度范围是约0mol%-约15mol%,沿范围在约0微米-约25微米(或约0微米-约12微米)的第二厚度第二金属氧化物浓度范围是约0mol%-约10mol%;然而,沿所述玻璃基制品的大部分厚度或整个厚度,所述第一金属氧化物和/或第二金属氧化物的浓度是非零的。所述玻璃基制品可具有任选的第三金属氧化物浓度。第一金属氧化物可包括 $\text{Na}_2\text{O}$ ,而第二金属氧化物可包括 $\text{K}_2\text{O}$ 。

[0125] 可在玻璃基制品经改良以包括所述金属氧化物的浓度梯度之前,由该制品中的金属氧化物的基线量确定金属氧化物的浓度。

[0126] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃基制品可就如下方面进行描述:它们破裂的方式,以及该破裂造成的碎片,这可通过“易碎性测试(Frangibility Test)”检测,如Z.Tang等,用于检测强化玻璃的易碎性和碎片化的自动化装置(Automated Apparatus for Measuring the Frangibility and Fragmentation of Strengthened Glass).《实验机

械》(Experimental Mechanics) (2014) 54:903-912。在一个或多个实施方式中,破裂时,玻璃基制品破裂成两个或更多个碎片/平方英寸(或6.4516平方厘米)玻璃基制品(断裂前)。在一些情况中,玻璃基制品破裂成3个或更多个、4个或更多个、5个或更多个,或10个或更多个碎片/平方英寸(或6.4516平方厘米)玻璃基制品(断裂前)。在一些情况中,破裂时,玻璃基制品破裂成碎片,从而50%或更多的碎片的表面积小于该玻璃基制品(断裂前)的表面积的5%,小于其2%,或小于其1%(所用的样品尺寸为5.08cm×5.08cm(2英寸×2英寸)见方)。在一些实施方式中,破裂时,玻璃基制品破裂成碎片,从而90%或更多或甚至100%的碎片的表面积小于该玻璃基制品(断裂前)的表面积的5%,小于其2%,或小于其1%。

[0127] 在一个或多个实施方式中,在化学强化玻璃基制品之后,该玻璃基制品的所得应力分布312提供改善的抗破裂性。例如,在一些实施方式中,破裂后,玻璃基制品包含的碎片的平均最长截面尺寸小于或等于约 $2 \cdot t$ (例如, $1.8 \cdot t$ 、 $1.6 \cdot t$ 、 $1.5 \cdot t$ 、 $1.4 \cdot t$ 、 $1.2 \cdot t$ 或 $1 \cdot t$ 或更少)(通过“易碎性测试”检测,如根据Z.Tang等.用于检测强化玻璃的易碎性和碎片化的自动化装置(Automated Apparatus for Measuring the Frangibility and Fragmentation of Strengthened Glass)。《实验机械》(Experimental Mechanics) (2014) 54:903-912)。用碎片数量除以受测试样品的面积(以平方英寸计),并且,所用的样品尺寸为5.08cm×5.08cm(2英寸×2英寸)见方。

[0128] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃基制品可显示约 $0.65\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 或更大的断裂韧度( $K_{Ic}$ )。在一些情况中,所述断裂韧度可以是约 $0.69\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 或更大、约 $0.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 或更大、约 $0.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 或更大,或约 $0.9\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 或更大。在一些实施方式中,所述断裂韧度可在如下范围:约 $0.65\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ -约 $1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。本文所述的断裂韧度值( $K_{Ic}$ )指,通过Reddy, K.P.R.等所述的人字形切槽短棒(CNSB)法测量的值(Reddy, K.P.R.等,“利用人字形切槽试样度量玻璃和陶瓷材料的断裂韧度(Fracture Toughness Measurement of Glass and Ceramic Materials Using Chevron-Notched Specimens)”J.Am.Ceram.Soc., 71[6], C-310-C-313(1988)),不同之处在于, $Y_m$ 利用Bubsey, R.T.等的等式5来计算(Bubsey, R.T.等,“基于实验遵从度测量,用于人字形切槽短棒和短杆试样的裂痕-口位移和应力强度因子的封闭式表达(Closed-Form Expressions for Crack-Mouth Displacement and Stress Intensity Factors for Chevron-Notched Short Bar and Short Rod Specimens Based on Experimental Compliance Measurements)”NASA Technical Memorandum 83796,第1-30页(1992年10月)。

[0129] 在一些实施方式中,所述基材还可以表征为具有约500HVN-约800HVN( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )的硬度(由200g负荷的维氏硬度测试测量)。在一些实施方式中,所述玻璃基制品可包括范围在约600HVN-约800HVN的维氏硬度。

[0130] 本文所述的玻璃基制品可显示如下范围的存储拉伸能:大于 $0\text{J}/\text{m}^2$ -约 $40\text{J}/\text{m}^2$ 。在一些情况中,所述存储拉伸能可在如下范围:约 $5\text{J}/\text{m}^2$ -约 $40\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $10\text{J}/\text{m}^2$ -约 $40\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $15\text{J}/\text{m}^2$ -约 $40\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $20\text{J}/\text{m}^2$ -约 $40\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $1\text{J}/\text{m}^2$ -约 $35\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $1\text{J}/\text{m}^2$ -约 $30\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $1\text{J}/\text{m}^2$ -约 $25\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $1\text{J}/\text{m}^2$ -约 $20\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $1\text{J}/\text{m}^2$ -约 $15\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $1\text{J}/\text{m}^2$ -约 $10\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $10\text{J}/\text{m}^2$ -约 $30\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $10\text{J}/\text{m}^2$ -约 $25\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $15\text{J}/\text{m}^2$ -约 $30\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $15\text{J}/\text{m}^2$ -约 $25\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $18\text{J}/\text{m}^2$ -约 $22\text{J}/\text{m}^2$ 、约 $25\text{J}/\text{m}^2$ -约 $40\text{J}/\text{m}^2$ ,或约 $25\text{J}/\text{m}^2$ -约 $30\text{J}/\text{m}^2$ 。一个或多个实施方式的热强化和化学强化的玻璃基制品可显示如下存储拉伸能:约 $6\text{J}/\text{m}^2$ 或更大、约 $10\text{J}/\text{m}^2$ 或更大、约 $15\text{J}/\text{m}^2$ 或更大,或约 $20\text{J}/\text{m}^2$ 或更

大。

[0131] 存储拉伸能可采用如下等式 (2) 计算:

[0132] 存储拉伸能 ( $\text{J/m}^2$ ) =  $[(1-\nu)/E] \int (\sigma^2) (dt)$  (2)

其中 $\nu$ 是泊松比,  $E$ 是杨氏模量(以MPa计),  $\sigma$ 是应力(以MPa计), 且计算仅拉伸区域的整个厚度(以微米计)的积分。本文中所述的各杨氏模量值指, 通过ASTM E2001-13中给出的一般类型的谐振超声频谱技术所测量的值 (ASTME2001-13, 题为“用于金属和非金属部分中的缺陷检测的共振超声频谱标准指南 (Standard Guide for Resonant Ultrasound Spectroscopy for Defect Detection in Both Metallic and Non-metallic Parts)”)。

[0133] 本文所述的玻璃基制品的杨氏模量一般为: 约70GPa或更大(例如, 范围在约70GPa-约100GPa、约72GPa-约100GPa、约75GPa-约100GPa、约76GPa-约100GPa、约78GPa-约100GPa、约80GPa-约100GPa、约82GPa-约100GPa、约84GPa-约100GPa、约86GPa-约100GPa、约88GPa-约100GPa、约90GPa-约100GPa、约70GPa-约95GPa、约70GPa-约90GPa、约70GPa-约88GPa、约70GPa-约86GPa、约70GPa-约85GPa、约70GPa-约84GPa、约70GPa-约82GPa, 或约70GPa-约80GPa)。杨氏模量与所述玻璃基制品的组成相关, 它可使最终制得的玻璃基制品具有所需的刚度, 其为一种外在性质。

[0134] 在一些实施方式中, 所述玻璃基制品具有低液相线粘度, 其允许通过薄轧技术形成所述玻璃基制品。本文中所用的术语“液相线粘度”指的是, 熔融玻璃在液相线温度的粘度, 其中, 术语“液相线温度”指的是如下温度: 熔融玻璃从熔化温度冷却至晶体第一次出现时的温度, 或者从室温开始升温至最后一点晶体熔化时的温度。一般而言, 本文所述的玻璃基制品(或用以形成此类制品的组合物)的液相线粘度为小于约100千泊(kP)。在一些实施方式中, 所述玻璃基制品(或用以形成此类制品的组合物)显示如下液相线粘度: 小于约80kP、小于约60kP、小于约40kP、小于约30kP(例如, 约15kP-约30kP)。液相线粘度通过如下方法测定。首先, 玻璃的液相线温度根据ASTM C829-81(2015), 题为“用于通过梯度炉法测量玻璃的液相线温度的标准实践 (Standard Practice for Measurement of Liquidus Temperature of Glass by the Gradient Furnace Method)”来测量。其次, 玻璃在该液相线温度的粘度根据ASTM C965-96(2012), 题为“用于测量高于软化温度的玻璃的粘度的标准实践 (Standard Practice for Measuring Viscosity of Glass Above the Softening Point)”来测量。

[0135] 在一个或多个实施方式中, 所述玻璃基制品的努氏横向开裂划痕阈值 (Knoop Lateral Cracking Scratch Threshold) 范围在: 约4N-约7N、约4.5N-约7N、约5N-约7N、约4N-约6.5N、约4N-约6N, 或约5N-约6N。本文中所用的努氏划痕横向开裂阈值是横向开裂(5个划痕事件中的3个或更多个)的起始。进行一系列渐增的恒定负荷划痕(最小3个/负荷, 但更多个/负荷可用于增加置信水平)以鉴定努氏划痕阈值。在努氏划痕横向开裂阈值测试中, 对于各负荷, 玻璃基材和/或制品的样品用努氏压头以0.25mm/s的速度划刮超过10mm的长度。努氏划痕阈值范围可通过将测试试样与以下3种不合格模式之一做比较来确定: 1) 超过凹槽宽度两倍的多个持续的横向表面裂痕, 2) 凹槽中有破损, 但存在小于凹槽宽度两倍的多个横向表面裂痕, 且存在肉眼可见的损伤, 或3) 存在较大的表面下(subsurface)横向裂痕, 其大于凹槽宽度的两倍, 和/或在划痕顶点处存在中值裂痕。划痕阈值则是使5个事件中的3个或更多个不出现不合格的最高负荷。

[0136] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃基制品显示的维氏压痕断裂阈值的范围在:约10kgf(千克力)或更大、约12kgf或更大,或约15kgf或更大。在一些情况中,所述玻璃基制品显示的维氏压痕断裂阈值的范围在约15kgf-约25kgf。本文中所用的维氏压痕断裂阈值是从压痕位点的至少一角延伸的中值/径向开裂(5个压痕事件中的3个或更多个)的起始。在维氏压痕断裂阈值测试,用钻石尖头(以136°角)以渐增的负荷对玻璃基材和制品的样品重复刻压。各压痕具有从凹痕的各角之一产生4个径向裂痕的潜力。通过计算各压痕负荷处的径向裂痕的平均数量,而开裂阈值是存在平均2个裂痕/凹痕时的负荷(或50%开裂阈值)。

[0137] 在一个或多个实施方式中,当经历研磨环上环(AROR)测试时,所述玻璃基制品显示改善的表面强度。材料的强度是发生破裂时的应力。AROR测试是用于对平坦玻璃试样进行测试的表面强度测量,以及题为“在环境温度下,先进陶瓷的单调等双轴挠曲强度的标准测试方法(Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature)”的ASTM C1499-09(2013)作为本文所述的AROR测试方法的基础。ASTMC1499-09的全部内容都参考结合入本文中。在一个实施方式中,在进行环上环测试之前,玻璃试样用90目碳化硅(SiC)颗粒进行研磨,采用题为“通过挠曲的玻璃强度的标准测试方法(确定挠曲模量)(Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure(Determination of Modulus of Rupture))”的ASTM C158-02(2012)附录A2(题为“研磨过程(abrasion Procedures)”)中所述的方法和设备将所述颗粒传递玻璃样品。ASTM C158-09特别是附录A2的全部内容都参考结合入本文中。

[0138] 在环上环测试之前,采用ASTM C158-02附图A2.1所示设备,将玻璃基制品的表面如ASTM C158-02附录2所述进行研磨,以标准化和/或控制样品的表面缺陷状态。通常采用304kPa(44psi)的气压以15psi的负荷将粗糙材料喷砂处理至玻璃基制品的表面110上;不过,在下文实施例,以其它负荷(例如,25psi或45psi)将该粗糙材料喷砂处理至表面110上。在建立了空气流之后,将5cm<sup>3</sup>的研磨材料倒入漏斗中,并且在引入研磨材料之后,对样品喷砂5秒。

[0139] 对于AROR测试,将如图所示5的具有至少一个经研磨的表面410的玻璃基制品置于不同尺寸的两个同心环之间,以测定等边柔性强度(即,在经历两个同心环之间的屈曲时,材料所能承受的最大应力),同样如图5所示。在AROR构造400中,经研磨的玻璃基制品410由具有直径D<sub>2</sub>的支撑环420支持。通过(未示出)测力仪,经由直径为D<sub>1</sub>的负荷环430向玻璃基制品的表面施加作用力F。

[0140] 负荷环与支撑环的直径比D<sub>1</sub>/D<sub>2</sub>可以约为0.2-0.5。在一些实施方式中,D<sub>1</sub>/D<sub>2</sub>约为0.5。负荷环与支撑环130、120应该同轴对齐位于支撑环直径D<sub>2</sub>的0.5%之内。在任意负荷下,用于测试的测力仪应该精确至选定范围的±1%之内。在一些实施方式中,测试在23±2℃的温度和40±10%的相对湿度下进行。

[0141] 对于固定装置设计,负荷环430的突出表面的半径r是 $h/2 \leq r \leq 3h/2$ ,其中,h是玻璃基制品410的厚度。负荷环与支撑环430、420通常由硬度HR<sub>c</sub>>40的硬化钢材制造。AROR固定装置是市售可得的。

[0142] AROR测试的目标失效机制是观察源自负荷环430内的表面430a的玻璃基制品410的破裂。对于数据分析,忽略了存在于该区域外(即,负荷环430与支撑环420之间)的失效。

但是,归因于玻璃基制品410的薄度和高强度,有时观察到超过试样厚度 $h$ 的 $1/2$ 的大偏转。因此,观察到源自负荷环430下方的高百分比的失效并非异常。无法在不了解每个试样的环内和环下(通过应变计分析收集)应力发展和失效来源的情况下准确计算应力。因此,AROR测试聚焦于测量响应时的失效的峰值负荷。

[0143] 玻璃基制品的强度取决于表面瑕疵的存在情况。但是,无法准确地预测给定尺寸瑕疵的存在可能性,因为玻璃的强度自然是统计上而言的。因此,一般可利用可能性分布作为获得的数据的统计学代表。

[0144] 在一些实施方式中,本文所述的玻璃基制品的表面或等边柔性强度是20kgf或更大,并且至多至约30kgf,采用25psi或甚至45psi的负荷来研磨表面通过AROR测试来测定。在其它实施方式中,所述表面强度是25kgf或更多,而在其它实施方式中,是30kgf或更多。

[0145] 在一些实施方式中,本文所述的玻璃基制品可就砂纸上倒落球(IBoS)测试中的性能进行描述。IBoS测试是动态组件水平测试,其模拟了在用于移动电子器件或手持式电子器件的玻璃基制品中常见的破坏引入加上弯曲所导致的失效的主要机制,如图6示意性所示。在现场,在玻璃基制品的顶表面上发生破坏引入(图7中的a)。破裂在玻璃基制品的顶表面起始,并且,破坏穿入该玻璃基制品(图7中的b),或者,破裂从该玻璃基制品的顶表面的弯曲或从其内部部分扩散(图7中的c)。IBoS测试设计成同时向玻璃的表面引入破坏以及在动态负荷下施加弯曲。在一些情况中,当其包括压缩应力时,所述玻璃基制品显示相较于不包括压缩应力的相同的玻璃基制品而言改善的坠落性能。

[0146] IBoS测试设备如图6示意性所示。设备500包括测试支架510和球530。球530是刚性球或者实心球,例如,不锈钢球等。在一个实施方式中,球530是4.2克的不锈钢球,其直径为10mm。球530从预定高度 $h$ 直接掉落到玻璃基制品样品518上。测试支架510包括实心底座512,其包含硬的刚性材料,例如花岗石等。将表面上布置有研磨材料的片材514放在实心底座512的上表面上,从而具有研磨材料的表面朝上。在一些实施方式中,片材514是具有30目表面(以及在其他实施方式中,180目表面)的砂纸。通过样品固定器515将玻璃基制品样品518适当固定在片材514上,从而,在玻璃基制品样品518与片材514之间存在空气间隙516。片材514与玻璃基制品样品518之间的空气间隙516允许玻璃基制品样品518在受到球530的冲击之后发生弯曲并弯曲到片材514的研磨表面上。在一个实施方式中,在所有的角落夹住玻璃基制品样品218,以保持仅在球撞击点含有完全以及确保可重复性。在一些实施方式中,样品固定器514和测试支架510适于容纳高至约2mm的样品厚度。空气间隙516约为50-100 $\mu\text{m}$ 。空气间隙516经适应以调节用于材料刚度(杨氏模量,  $E_{\text{mod}}$ ) 差异,但也包括样品的杨氏模量和厚度。可以使用粘合条带520覆盖玻璃基制品样品的上表面,以收集玻璃基制品样品518在球530冲击之后的破裂事件中的碎片。

[0147] 可以使用各种材料作为研磨表面。在一个特定实施方式中,研磨表面是砂纸,例如碳化硅或者氧化铝砂纸、工程砂纸或者本领域技术人员已知的具有相当硬度和/或锐度的任意研磨材料。在一些实施方式中,可以使用30目的砂纸,因为其具有比混凝土或沥青更一致的表面形貌,以及产生所需的试样表面破坏水平的粒度和锐度。

[0148] 在一个方面中,图8显示使用上文所述的设备500中进行IBoS测试的方法600。在步骤610中,玻璃基制品样品(图6中的218)放在上文所述的测试支架510中,并固定在样品固定器515中,从而使得在玻璃基制品样品518和具有研磨表面的片材514之间形成空气间隙

516。方法600假定具有研磨表面的片材514已经放入测试支架510中。但是,在一些实施方式中,方法可包括将片材514放入测试支架510中,从而使得具有研磨材料的表面朝上。在一些实施方式中(步骤610a),在将玻璃基制品样品518固定在样品固定器510之前,向玻璃基制品样品518的上表面施加粘合条带520。

[0149] 在步骤520中,将具有预定质量和尺寸的实心球530从预定高度 $h$ 掉落到玻璃基制品样品518的上表面上,使得球530在上表面的近似中心处(例如,中心的1mm内、或者3mm内、或者5mm内、或者10mm内)撞击上表面(或者粘附于上表面的粘合条带520)。在步骤520的撞击之后,确定对于玻璃基制品样品518的破坏程度(步骤630)。如上文所述,本文的术语“破裂”指的是当物体掉落或者撞击基材时,裂纹扩展穿过基材的整个厚度和/或整个表面。

[0150] 在方法600中,在每次坠落之后可以替换具有研磨表面的片材518,以避免在其他类型(例如,混凝土或沥青)坠落测试表面的重复使用中已经观察到的“老化”效应。

[0151] 通常在方法600中使用各种预定坠落高度 $h$ 和增量。例如,测试开始时可以采用最小坠落高度(例如,约10-20cm)。然后,对于连续坠落,可以以固定增量或者变化增量来增加高度。一旦玻璃基制品样品518破碎或破裂,则停止方法600中的测试(步骤631)。或者,如果坠落高度 $h$ 达到最大坠落高度(例如,约100cm)而没有发生破裂,则也可停止坠落测试方法300,或者可以在最大高度重复步骤520,直到产生破裂。

[0152] 在一些实施方式中,在每个预定高度 $h$ ,仅对每个玻璃基制品样品518进行一次方法600的IBoS测试。但是,在其他实施方式中,在每个高度,每个样品可进行多次测试。

[0153] 如果玻璃基制品样品518发生破裂(图8中的步骤631),则停止方法600的IBoS测试(步骤640)。如果没有观察到预定坠落高度的落球所导致的破裂(步骤632),则以预定增量增加坠落高度(步骤634),例如5、10或20cm,以及重复步骤620和630,直至观察到样品破裂(631)或者达到最大测试高度(636)而没有发生样品破裂。当到达步骤631或者636时,终止测试方法600。

[0154] 当进行上文所述的砂纸上倒落球(IBoS)测试时,本文所述的玻璃基制品的实施方式,在球从100cm高度坠落至玻璃表面上时,具有约60%或更多的存活率。例如,如果5个同样(或近乎同样)的样品(即,具有近似相同的组成,并且在强化后具有近似相同的压缩应力和受压深度或压缩应力层深度,如本文所述)中的3个在从给定高度(此处为100cm)坠落时,通过IBoS坠落测试而没有发生破裂,则将玻璃基制品描述为具有60%的存活率。在其它实施方式中,强化的玻璃基制品在80cm IBoS测试中的存活率是约70%或更多,在其它实施方式中,约80%或更多,而在其它实施方式中,约90%或更多。在其它实施方式中,在IBoS测试中从100cm的高度坠落的强化的玻璃基制品的存活率是约60%或更多,在其它实施方式中,约70%或更多,在其它实施方式中,约80%或更多,在其它实施方式中,约90%或更多。在一个或多个实施方式中,在IBoS测试中从150cm的高度坠落的强化的玻璃基制品的存活率是约60%或更多,在其它实施方式中,约70%或更多,在其它实施方式中,约80%或更多,在其它实施方式中,约90%或更多。

[0155] 为了确定当采用上文所述的IBoS测试方法和设备,从预定高度坠落时,玻璃基制品的可存活率,测试了所述基于玻璃制品的至少5个同样(或近似相同)样品(即,具有近似相同的组成,且如果经强化,具有近似相同的压缩应力以及受压深度或层深度),不过,也可以使更多数量(例如,10个、20个、30个等)的样品经受测试,以提升测试结果的置信水平。每

个样品从预定高度(例如,100cm或150cm)坠落单次,或者,从逐渐增高的高度坠落而不破裂直至达到预定高度而坠落,并视觉(即,用裸眼)检查破裂证据(裂纹形成以及穿过样品的整个厚度和/或整个样品表面的扩散)。如果在从预定高度坠落之后没有观察到破裂,则将样品视为“通过”坠落测试,如果当样品从小于或等于预定高度的高度坠落观察到破裂,则将样品视为“失败”(或者“没有通过”)。将可存活率确定为通过坠落测试的样品数量的百分比。例如,如果一组10个样品中的7个样品在从预定高度坠落时没有发生破裂,则玻璃的可存活率会是70%。

[0156] 本文所述的玻璃基制品可以是透明的。在一个或多个实施方式中,所述玻璃基制品的厚度可以是约3毫米或更小,例如1毫米或更小,并且在约380nm-约780nm的波长范围上显示约88%或更大的透射比。

[0157] 所述玻璃基制品还可显示基本白色。例如,所述玻璃基制品可在CIE光源F02条件下显示如下CIELAB色度空间坐标:L\*值大于或等于约88,a\*值为约-3至约+3,以及b\*值为约-6至约+6。或者,所述玻璃基制品可在CIE光源F02条件下显示如下CIELAB色度空间坐标:L\*值小于或等于约40,a\*值为约-3至约+3,以及b\*值为约-6至约+6。所述色度空间坐标可存在于其它CIE光源(例如,D65)下。

[0158] 基材的选择无特别限制。在一些实例中,玻璃基制品可以是描述为具有用于离子交换的高阳离子扩散率。在一个或多个实施方式中,玻璃或玻璃-陶瓷具有快速离子交换能力,即,所述玻璃或玻璃-陶瓷显示单价离子扩散率在460℃是约 $450\mu\text{m}^2/\text{小时}$ 或更大,或在460℃是约 $500\mu\text{m}^2/\text{小时}$ 或更大。在一个或多个实施方式中,所述玻璃或玻璃-陶瓷显示如下钠离子扩散率:在460℃是约 $450\mu\text{m}^2/\text{小时}$ 或更大,或在460℃是约 $500\mu\text{m}^2/\text{小时}$ 或更大。在一个或多个实施方式中,所述玻璃或玻璃-陶瓷显示如下钾离子扩散率:在460℃是约 $450\mu\text{m}^2/\text{小时}$ 或更大,或在460℃是约 $500\mu\text{m}^2/\text{小时}$ 或更大。

[0159] 玻璃基制品可包括无定形基材、晶体基材或其组合(例如,玻璃-陶瓷基材)。在一个或多个实施方式中,所述玻璃基制品基材(在如本文所述经化学强化之前)可包括玻璃组合物,以摩尔百分比(摩尔%)计,包括:

[0160]  $\text{SiO}_2$ ,其范围在约40-约80, $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其范围在约10-约30, $\text{B}_2\text{O}_3$ ,其范围在约0-约10, $\text{R}_2\text{O}$ ,其范围在约0-约20,和 $\text{R}_0$ ,其范围在约0-约15。本文中所用的 $\text{R}_2\text{O}$ 指碱金属氧化物(例如 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{O}$ )的总量。本文中所用的 $\text{R}_0$ 指,碱土金属氧化物(例如 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 等)的总量。在一些情况中,所述组合物可包括范围在约0摩尔%-约5摩尔%的 $\text{ZrO}_2$ 和范围在约0-约15摩尔%的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 中的之一或两者。 $\text{TiO}_2$ 可以约0摩尔%-约2摩尔%存在。

[0161] 在一些实施方式中,所述玻璃组合物可包括如下量的 $\text{SiO}_2$ ,以摩尔%计,范围在约45-约80、约45-约75、约45-约70、约45-约65、约45-约60、约45-约65、约45-约65、约50-约70、约55-约70、约60-约70、约70-约75、约70-约72,或约50-约65。

[0162] 在一些实施方式中,所述玻璃组合物可包括如下量的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,以摩尔%计,范围在约5-约28、约5-约26、约5-约25、约5-约24、约5-约22、约5-约20、约6-约30、约8-约30、约10-约30、约12-约30、约12-约18,或约12-约14。

[0163] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可包括如下量的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ,以摩尔%计,范围在约0-约8、约0-约6、约0-约4、约0.1-约8、约0.1-约6、约0.1-约4、约1-约10、约2-约10、

约4-约10、约2-约8、约0.1-约5,或约1-约3。在一些情况中,所述玻璃组合物可基本不含 $B_2O_3$ 。述及组合物的组分时,本文中所用的短语“基本不含”表示,所述组分并非主动或有意地在初始配料时加至组合物,但可以杂质形式以小于约0.001摩尔%的量存在。

[0164] 在一些实施方式中,所述玻璃组合物可包括一种或多种碱土金属氧化物,例如 $MgO$ 、 $CaO$ 和 $ZnO$ 。在一些实施方式中,所述一种或多种碱土金属氧化物的总量可以是非零的量,至多至约15摩尔%。在一种或多种特定实施方式中,任何所述碱土金属氧化物的总量可以是非零的量至多至约14摩尔%、至多至约12摩尔%、至多至约10摩尔%、至多至约8摩尔%、至多至约6摩尔%、至多至约4摩尔%、至多至约2摩尔%,或至多至约1.5摩尔%。在一些实施方式中,所述一种或多种碱土金属氧化物的总量,以摩尔%计,可在如下范围:约0.1-10、约0.1-8、约0.1-6、约0.1-5、约1-10、约2-10,或约2.5-8。 $MgO$ 的量可在如下范围:约0摩尔%-约5摩尔%(例如,约2摩尔%-约4摩尔%)。 $ZnO$ 的量可在如下范围:约0-约2摩尔%(例如,约0.1摩尔%-约2摩尔%、约0.1摩尔%-约1摩尔%或约0.5摩尔%-约1.5摩尔%)。 $CaO$ 的量可为约0摩尔%-约2摩尔%。在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $MgO$ ,并可基本不含 $CaO$ 和 $ZnO$ 。在一个变化形式中,所述玻璃组合物可包括 $CaO$ 或 $ZnO$ 中的任何一种,并且可基本不含 $MgO$ 、 $CaO$ 和 $ZnO$ 中的其它物质。在一种或多种特定实施方式中,所述玻璃组合物可仅包括碱土金属氧化物 $MgO$ 、 $CaO$ 和 $ZnO$ 中的两种,并且可基本不含所述金属氧化物中的第三种。

[0165] 所述玻璃组合物中的碱金属氧化物 $R_2O$ 的总量,以摩尔%计,可在如下范围:约5-约20、约5-约18、约5-约16、约5-约15、约5-约14、约5-约12、约5-约10、约5-约8、约5-约20、约6-约20、约7-约20、约8-约20、约8-约18、约8-约16、约8-约14、约8-约12,或约8-约11。

[0166] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物包括 $Na_2O$ ,它的量在如下范围:约0摩尔%-约18摩尔%、约0摩尔%-约16摩尔%或约0摩尔%-约14摩尔%、约0摩尔%-约12摩尔%、约1摩尔%-约18摩尔%、约1摩尔%-约16摩尔%、约1摩尔%-约14摩尔%、约1摩尔%-约12摩尔%、约1摩尔%-约10摩尔%、约1摩尔%-约8摩尔%、约1摩尔%-约5摩尔%、约1摩尔%-约4摩尔%,或约1摩尔%-约3摩尔%。在一些实施方式中,所述组合物可包括小于约4摩尔%的 $Na_2O$ 。

[0167] 在一些实施方式中, $Li_2O$ 和 $Na_2O$ 的量控制在特定量或比率,以平衡成形性和离子可交换性。例如,随着 $Li_2O$ 的量增加,液相线粘度可能会下降,由此不能使用的一些成形方法;然而,此类玻璃组合物经离子交换至较深DOC水平,如本文所述。 $Na_2O$ 的量可调节液相线粘度,但可能抑制离子交换至较深DOC水平。在一个或多个实施方式中,为达含 $Li_2O$ 的玻璃组合物(或其中以用 $Na^+$ 交换 $Li^+$ 的交换为主要强化机制的那些组合物)中深度处的充分应力,一个或多个实施方式的玻璃组合物包括大于约0.3、约0.45或更大、约0.5或更大,或约0.7或更大的 $Li_2O/(R_2O)$ 配比。为了在本文所述的玻璃基制品,尤其是包括 $Na_2O$ 的那些玻璃基制品(或其中以用 $K^+$ 交换 $Na^+$ 的交换为主要强化机制的那些组合物)中保持较深深度处的较高CS值,一个或多个实施方式的玻璃组合物可包括大于约0.3、约0.5或更大,或约0.7或更大的 $Na_2O/(R_2O)$ 配比。

[0168] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $K_2O$ ,其量为小于约5摩尔%,小于约4摩尔%,小于约3摩尔%,小于约2摩尔%,或小于约1摩尔%。在一种或多种替代性实施方式中,所述玻璃组合物可基本不含(如本文定义) $K_2O$ 。



[0169] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $\text{Li}_2\text{O}$ ,其量为约0摩尔%-约18摩尔%、约0摩尔%-约15摩尔%或约0摩尔%-约10摩尔%、约0摩尔%-约8摩尔%、约0摩尔%-约6摩尔%、约0摩尔%-约4摩尔%或约0摩尔%-约2摩尔%。在一些实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $\text{Li}_2\text{O}$ ,其量为约2摩尔%-约10摩尔%、约4摩尔%-约10摩尔%、约6摩尔%-约10mol,或约5摩尔%-约8摩尔%。在一种或多种替代性实施方式中,所述玻璃组合物可基本不含(如本文定义) $\text{Li}_2\text{O}$ 。

[0170] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。在此类实施方式中,可存在于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,其量为小于约1摩尔%,小于约0.9摩尔%,小于约0.8摩尔%,小于约0.7摩尔%,小于约0.6摩尔%,小于约0.5摩尔%,小于约0.4摩尔%,小于约0.3摩尔%,小于约0.2摩尔%,小于约0.1摩尔%以及上述所有范围及其间子范围。在一种或多种替代性实施方式中,所述玻璃组合物可基本不含(如本文定义) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0171] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $\text{ZrO}_2$ 。在此类实施方式中,可存在于 $\text{ZrO}_2$ ,其量为小于约1摩尔%,小于约0.9摩尔%,小于约0.8摩尔%,小于约0.7摩尔%,小于约0.6摩尔%,小于约0.5摩尔%,小于约0.4摩尔%,小于约0.3摩尔%,小于约0.2摩尔%,小于约0.1摩尔%以及上述所有范围及其间子范围。在一种或多种替代性实施方式中,所述玻璃组合物可基本不含(如本文定义) $\text{ZrO}_2$ 。

[0172] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $\text{P}_2\text{O}_5$ ,在如下范围内:约0摩尔%-约10摩尔%、约0摩尔%-约8摩尔%、约0摩尔%-约6摩尔%、约0摩尔%-约4摩尔%、约0.1摩尔%-约10摩尔%、约0.1摩尔%-约8摩尔%、约2摩尔%-约8摩尔%、约2摩尔%-约6摩尔%或约2摩尔%-约4摩尔%。在一些情况中,所述玻璃组合物可基本不含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。

[0173] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $\text{TiO}_2$ 。在此类实施方式中,可存在于 $\text{TiO}_2$ ,其量为小于约6摩尔%,小于约4摩尔%,小于约2摩尔%,或小于约1摩尔%。在一种或多种替代性实施方式中,所述玻璃组合物可基本不含(如本文定义) $\text{TiO}_2$ 。在一些实施方式中,存在 $\text{TiO}_2$ ,它的量在如下范围:约0.1摩尔%-约6摩尔%,或约0.1摩尔%-约4摩尔%。

[0174] 在一些实施方式中,所述玻璃组合物可包括各种配比关系。例如,玻璃组合物可包括 $\text{Li}_2\text{O}$ 的量(以摩尔%计)与 $\text{R}_2\text{O}$ 总量(以摩尔%计)的如下配比:范围在约0-约1、约0.4-约1、约0.45-约1、约0.5-约1,或约0.6-约1。

[0175] 在一些实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $\text{R}_2\text{O}$ 总量(以摩尔%计)与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量(以摩尔%计)之间的如下差( $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ):范围在约-5至约2(例如,约-5至约1.5、约-5至约1、约-5至约0、约-5至约-1、约-5至约-2、约-4至约2、约-3至约2、约-2至约2或约-3至约-1)。

[0176] 在一些实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $\text{R}_x\text{O}$ 总量(以摩尔%计)与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量(以摩尔%计)之间的如下差( $\text{R}_x\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ):范围在约0-约5(例如,约0至约4、约0至约3、约0.1至约4、约0.1至约3、约1至约3,或约1至约2)。本文中所用的, $\text{R}_x\text{O}$ 包括 $\text{R}_2\text{O}$ 和 $\text{R}_0$ ,如本文所定义。

[0177] 在一些实施方式中,所述玻璃组合物可包括 $\text{R}_2\text{O}$ 总量(以摩尔%计)与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量(以摩尔%计)的如下比率( $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ):范围在约-4至约5、约-2至约4,或约0.1至约5。例如, $\text{R}_2\text{O}$ 总量(以摩尔%计)与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量(以摩尔%计)的比率( $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )可在如下范围:约-4至约4.5、约-4至约4、约-4至约3.5、约-4至约3、约-4至约2.5、约-4至约2、约-4至约1.5、约-4至约1、约-3.5至约5、约-3至约5、约-2.5至约5、约-2至约5、约-1.5至约5、约-1至约5、约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0.1至约4、约0.1至约3,或约0.1至约2。

[0178] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物包括 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 的如下合并量:约15摩尔%或更少(例如,14摩尔%或更少、13摩尔%或更少、12摩尔%或更少、11摩尔%或更少,或约10.5摩尔%或更少)。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 的合并量可大于约5摩尔%。

[0179] 一个或多个实施方式的玻璃组合物可显示 $\text{MgO}$ 的量(以摩尔%计)与 $\text{R}_2\text{O}$ 总量(以摩尔%计)的如下比率:范围在约0至约1。在一些实施方式中,所述 $\text{MgO}/\text{R}_2\text{O}$ 比的范围是约0至约0.9、约0至约0.8、约0至约0.7、约0至约0.6、约0至约0.5、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1,或约0.5至约1。

[0180] 在一些实施方式中,玻璃组合物可基本不含成核剂。典型成核剂实例有 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等。成核剂可以功能方式描述,其中,成核剂是能够在玻璃中引发玻璃中微晶形成的成分。

[0181] 在一些实施方式中,用于所述玻璃基材的组合物可以用约0摩尔%至约2摩尔%的至少一种澄清剂来批处理,所述澄清剂选自 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 中的任何一种或多种。根据一个或多个实施方式的玻璃组合物还可包括 $\text{SnO}_2$ ,其范围在约0至约2、约0至约1、约0.1至约2、约0.1至约1,或约1至约2。本文所述的玻璃组合物可基本不含 $\text{As}_2\text{O}_3$ 和/或 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

[0182] 在一个或多个实施方式中,所述组合物具体可包括62摩尔%-75摩尔%

[0183]  $\text{SiO}_2$ ;10.5摩尔%-约17摩尔% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;5摩尔%-约13摩尔% $\text{Li}_2\text{O}$ ;0摩尔%-约4摩尔% $\text{ZnO}$ ;0摩尔%-约8摩尔% $\text{MgO}$ ;2摩尔%-约5摩尔% $\text{TiO}_2$ ;0摩尔%-约4摩尔% $\text{B}_2\text{O}_3$ ;0摩尔%-约5摩尔% $\text{Na}_2\text{O}$ ;0摩尔%-约4摩尔% $\text{K}_2\text{O}$ ;0摩尔%-约2摩尔% $\text{ZrO}_2$ ;0摩尔%-约7摩尔% $\text{P}_2\text{O}_5$ ;0摩尔%-约0.3摩尔% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;0摩尔%-约2摩尔% $\text{MnO}_x$ ;和0.05摩尔%-约0.2摩尔% $\text{SnO}_2$ 。

[0184] 在一个或多个实施方式中,所述组合物可包括67摩尔%-约74摩尔% $\text{SiO}_2$ ;11摩尔%-约15摩尔% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;5.5摩尔%-约9摩尔% $\text{Li}_2\text{O}$ ;0.5摩尔%-约2摩尔% $\text{ZnO}$ ;2摩尔%-约4.5摩尔% $\text{MgO}$ ;3摩尔%-约4.5摩尔% $\text{TiO}_2$ ;0摩尔%-约2.2摩尔% $\text{B}_2\text{O}_3$ ;0摩尔%-约1摩尔% $\text{Na}_2\text{O}$ ;0摩尔%-约1摩尔% $\text{K}_2\text{O}$ ;0摩尔%-约1摩尔% $\text{ZrO}_2$ ;0摩尔%-约4摩尔% $\text{P}_2\text{O}_5$ ;0摩尔%-约0.1摩尔% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;0摩尔%-约1.5摩尔% $\text{MnO}_x$ ;和0.08摩尔%-约0.16摩尔% $\text{SnO}_2$ 。

[0185] 在一个或多个实施方式中,所述组合物可包括70摩尔%-75摩尔% $\text{SiO}_2$ ;10摩尔%-约15摩尔% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;5摩尔%-约13摩尔% $\text{Li}_2\text{O}$ ;0摩尔%-约4摩尔% $\text{ZnO}$ ;0.1摩尔%-约8摩尔% $\text{MgO}$ ;0摩尔%-约5摩尔% $\text{TiO}_2$ ;0.1摩尔%-约4摩尔% $\text{B}_2\text{O}_3$ ;0.1摩尔%-约5摩尔% $\text{Na}_2\text{O}$ ;0摩尔%-约4摩尔% $\text{K}_2\text{O}$ ;0摩尔%-约2摩尔% $\text{ZrO}_2$ ;0摩尔%-约7摩尔% $\text{P}_2\text{O}_5$ ;0摩尔%-约0.3摩尔% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;0摩尔%-约2摩尔% $\text{MnO}_x$ ;和0.05摩尔%-约0.2摩尔% $\text{SnO}_2$ 。

[0186] 如本文所述,在化学强化之前的玻璃基制品的其他示例性组合物如表1所示。表1B列出了由表1A所列的例子确定的选定的物理性质。表1B中所列出的物理性质包括:密度;低温和高温CTE;应变点、退火点和软化点; $10^{11}$ 泊、35kP、200kP、液相线和锆分解温度;锆分解和液相线粘度;泊松比;杨氏模量;折射率;以及应变光学系数。在一些实施方式中,本文所述的玻璃基制品和玻璃基材的高温CTE小于或等于30ppm/°C和/或杨氏模量大于或等于70GPa,以及在一些实施方式中,杨氏模量高至80GPa。

[0187] 表1A:化学强化之前的示例性的组合物。

[0188]

Mo1%	实例A	实例B	实例C	实例D	实例E	实例F
$\text{SiO}_2$	71.8	69.8	69.8	69.8	69.8	69.8

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.1	13	13	13	13	13
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2.5	4	2.5	2.5	4
Li <sub>2</sub> O	8	8.5	8	8.5	8.5	8
MgO	3	3.5	3	3.5	1.5	1.5
ZnO	1.8	2.3	1.8	2.3	2.3	1.8
Na <sub>2</sub> O	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	1	1	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0.8	0.8	0.8
SnO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0189]

摩尔%	实例 G	实例 H	实例 I	实例 J	实例 K	实例 L	实例 M	实例 N
SiO <sub>2</sub>	70.18	70.91	71.28	71.65	71.65	71.65	74.77	72.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.50	12.78	12.93	13.07	13.07	13.07	10.00	12.50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.91	1.95	1.98	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00
Li <sub>2</sub> O	7.91	7.95	7.96	7.98	6.98	5.00	6.13	6.00
Na <sub>2</sub> O	4.43	2.43	1.42	0.41	1.41	3.40	3.97	0.50
MgO	2.97	2.98	2.99	3.00	3.00	3.00	2.94	2.10

[0190]

ZnO	0.00	0.89	1.34	1.80	1.80	1.80	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	4.90
SnO <sub>2</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Li <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O	0.64	0.77	0.85	0.95	0.83	0.60	0.61	0.92
R <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.16	-2.41	-3.54	-4.68	-4.68	-4.67	0.10	-6.00
R <sub>x</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.81	1.47	0.79	0.12	0.12	0.13	3.09	1.00
R <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.99	0.81	0.73	0.64	0.64	0.64	1.01	0.52
MgO/RO	1.00	0.77	0.69	0.63	0.63	0.63	1.00	1.00
R <sub>2</sub> O	12.34	10.38	9.39	8.39	8.39	8.40	10.10	6.50
RO	2.97	3.88	4.34	4.79	4.79	4.79	2.99	7.00
Na <sub>2</sub> O+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.93	15.21	14.35	13.48	14.48	16.47		

[0191] 表1B.实例G-L选定的物理性质。

[0192]

	实例 G	实例 H	实例 I	实例 J	实例 K	实例 L
应变点(C°)	553	592	604	617	613	615
退火点(C°)	602	642	654	667	666	668
软化点 (°C):				919	921	929
Fulcher A	-3.277	-2.717	-2.47	-3.039	-3.216	-3.212
Fulcher B	9103.3	7328.4	6642	7326.7	8338.1	8522.4
Fulcher T <sub>0</sub>	7.1	193.8	260	176.7	147	136.1
T <sup>200 kP</sup> (°C)	1640	1654	1652	1642		
液相线温度 (°C)	1175	1235	1240	1265	1280	1290
液相线相	锂辉石	锂辉石	锂辉石	锂辉石	锌尖晶石	锌尖晶石

[0193]

液相线粘度 (P)	33000	21000	20000	14000	13900	14500
低温 CTE 25-300°C (ppm/°C)		4.6				
密度(g/cm <sup>3</sup> )		2.386				
应力光学系 数 (nm/cm/MP a)	30.47	30.9	30.75	30.83	31.07	31.44
589 nm 的 折射率	1.5073	1.5087	1.51	1.5112	1.51	1.5076
杨氏模量 (GPa)	80.39	81.4	82.19	82.05	82.6	81.63
剪切模量 (GPa)	33.16	33.8	33.85	33.78	34.13	33.58
泊松比	0.211	0.205	0.213	0.215	0.209	0.214
比模量 (GPa/g/cc)		34.1				
K <sub>1C</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> )*		0.75				
维氏硬度 (HVN)*		605				

[0194] \*指示强化前测得的玻璃基材性质。

[0195] 表1C显示在具有80%KNO<sub>3</sub>和20%NaNO<sub>3</sub>和430°C的温度熔融盐浴中离子交换16小时之后的实例H的性质。[0196] 表1C:在包括80%KNO<sub>3</sub>和20%NaNO<sub>3</sub>,具有430°C的温度的熔融盐浴中离子交换16小时之后的实例H的性质。

[0197]

	<b>实例 H</b>
--	-------------

[0198]	最大 CT (MPa)	75
	努氏划痕阈 值*	范围在：大于约 4-小于 或等于约 6
	维氏硬度 (HVN)	635
	维氏 IFT(kgf)	范围在：大于约 10-小 于或等于约 15

- [0199] \*指示强化前测得的玻璃基材性质。
- [0200] 当玻璃基制品包括玻璃-陶瓷时,晶相可以包括β-锂辉石、金红石、锌尖晶石或者其他已知晶相,及其组合。
- [0201] 玻璃基制品可以是基本平坦的,但是其他实施方式可采用弯曲或任意其他形状或造型的基材。在一些情况下,玻璃基制品可以具有3D或者2.5D形状。玻璃基制品可以是基本上光学透澈、透明和没有光散射的。玻璃基制品可具有约为1.45-1.55的折射率。如本文所用,折射率值是相对于550nm波长而言。
- [0202] 作为补充或替代,出于美观和/或功能原因,玻璃基制品的厚度可沿一个或多个尺寸是恒定的,或者可沿其一个或多个尺寸发生变化。例如,玻璃基制品的边缘可以相比于玻璃基制品的更为中心的区域更厚。根据制品的应用或用途,玻璃基制品的长度、宽度和厚度尺寸也可以发生变化。
- [0203] 玻璃基制品的通过其形成的方式进行表征。例如,玻璃基制品可表征为可浮法成形(即,通过浮法工艺形成)、可下拉成形,具体地,可熔合成形或者可狭缝拉制(即,通过下拉工艺例如熔合拉制工艺或者狭缝拉制工艺形成)。
- [0204] 可浮法成形的玻璃基制品可表征为通过使得熔融玻璃在熔融金属(通常是锡)床上浮动,所制得的光滑表面和均匀厚度。在一个示例性过程中,将熔融玻璃进料到熔融锡床表面上,形成浮动玻璃带。随着玻璃带沿着锡浴流动,温度逐渐降低直至玻璃带固化成固体的玻璃基制品,可以将其从锡上举起到辊上。一旦离开浴,可以对玻璃基制品进行进一步冷却并退火以降低内应力。当玻璃基制品是玻璃-陶瓷时,由浮法工艺形成的玻璃基制品可经受陶瓷化工艺,通过该工艺产生一个或多个晶相。
- [0205] 下拉法产生具有均匀厚度的玻璃基制品,所述玻璃基制品具有较原始的表面。因为玻璃基制品的平均挠曲强度受到表面瑕疵的量和尺寸的控制,因此接触程度最小的原始表面具有较高的初始强度。当随后对该高强度的玻璃基制品进行进一步强化(例如化学强化)时,所得到的强度可以高于表面已经进行过磨光和抛光的玻璃基制品的强度。下拉的玻璃基制品可以拉制成厚度小于约2mm。此外,下拉的玻璃基制品具有非常平坦、光滑的表面,使得可用于其最终应用,无需耗费成本的研磨和抛光。当玻璃基制品是玻璃-陶瓷时,由下拉工艺形成的玻璃基制品可经受陶瓷化工艺,通过该工艺产生一个或多个晶相。
- [0206] 熔合拉制法使用例如拉制罐,该拉制罐具有用来接收熔融玻璃原材料的通道。通

道具有堰,其沿着通道的长度在通道两侧的顶部开放。当用熔融材料填充通道时,熔融玻璃从堰溢流。在重力的作用下,熔融玻璃从拉制罐的外表面作为两个流动玻璃膜流下。这些拉制罐的外表面向下和向内延伸,使得它们在拉制罐下方的边缘处结合。两个流动玻璃膜在该边缘处结合以熔合并形成单个流动的玻璃基制品。熔合拉制法的优点在于:由于从通道溢流的两个玻璃膜熔合在一起,因此所得到的玻璃基制品的任一外表面都没有与设备的任意部件相接触。因此,熔合拉制的玻璃基制品的表面性质不受到此类接触的影响。当玻璃基制品是玻璃-陶瓷时,由熔合工艺形成的玻璃基制品可经受陶瓷化工艺,通过该工艺产生一个或多个晶相。

[0207] 狭缝拉制法与熔合拉制法不同。在狭缝拉制法中,向拉制罐提供熔融原材料玻璃。拉制容器的底部具有开放狭缝,其具有沿着狭缝的长度延伸的喷嘴。熔融玻璃流过狭缝/喷嘴,以连续的玻璃基制品下拉并进入退火区。当玻璃基制品是玻璃-陶瓷时,由缝隙拉制工艺形成的玻璃基制品可经受陶瓷化工艺,通过该工艺产生一个或多个晶相。

[0208] 在一些实施方式中,所述玻璃基制品可以采用薄轧工艺来成形,如题为“精度玻璃辊成形工艺与设备(Precision Glass Roll Forming Process and Apparatus)”的美国专利号8,713,972,题为“纹理片层玻璃的精度辊成形(Precision Roll Forming of Textured Sheet Glass)”的美国专利号9,003,835,题为“用于形成玻璃带的方法与装置(Methods And Apparatus For Forming A Glass Ribbon)”的美国专利公开号20150027169,和题为“用于形成薄玻璃制品的装置和方法”的美国专利公开号20050099618所述,通过引用上述文献全部内容的方式将其纳入本文。更具体地,玻璃基制品可通过如下方式形成:提供垂直的熔融态玻璃流,用一对成形辊形成该提供的熔融态玻璃流或玻璃-陶瓷,所述成形辊的表面温度保持在约500℃或更高或约600℃或更高,以形成具有成形厚度的成形的玻璃带,用一对尺寸调节辊来调节该成形玻璃带的尺寸,所述尺寸调节辊的表面温度保持在约400℃或更低,以产生具有小于成形厚度的所需厚度和所需厚度均匀性的一定尺寸的玻璃带。用以形成玻璃带的装置可包括,玻璃进料装置,其用于提供供给的熔融态玻璃流;一对成形辊,其表面温度保持在约500℃或更高,所述成形辊彼此紧密地间隔排列,在所述成形辊之间形成玻璃成形间隙,其中,所述玻璃成形间隙位于所述玻璃进料装置的垂直下方,用以接收供给的熔融态玻璃流,并稀释成形辊之间供给的熔融态玻璃流,以形成具有成形厚度的成形玻璃带;和一对尺寸调节辊,其表面温度保持在约400℃或更低,所述尺寸调节辊彼此紧密地间隔排列,在所述尺寸调节辊之间形成玻璃尺寸调节间隙,其中,所述玻璃尺寸调节间隙位于所述成形辊的垂直下方,用于接收成形的玻璃带,并使该成形的玻璃带变薄,以产生具有所需厚度和所需厚度均匀性的一定尺寸的玻璃带。

[0209] 在一些情况中,可在玻璃粘度不允许采用融合或狭缝拉丝法的情况下采用薄轧工艺。例如,在玻璃显示液相线粘度小于100kP时,可利用薄轧以形成玻璃基制品。

[0210] 玻璃基制品可经过酸性抛光或者任意其他方式的处理,以去除或减少表面瑕疵的影响。

[0211] 本申请的另一个方面涉及包含本文所述的玻璃基制品的装置。例如,所述装置可包括具有显示屏或需要强化的薄玻璃的任何装置。在一个或多个实施方式中,所述装置为电子设备,其可包括移动设备,例如,手机、笔记本电脑、平板电脑、mp3播放器、导航仪等,或固定装置,例如,计算机、电子显示器、车载信息/娱乐系统中、广告牌、销售网点系统、导航

系统等)。在一些实施方式中,本文所述的玻璃基制品可被整合进入建筑物(墙体、固定装置、面板、窗体等)、运输制品(例如,汽车应用、火车、飞行器、船舶等中的装配玻璃的表面或内表面)、电器(例如,清洗器、干燥器、洗碗机、冰箱等),或要求具备一些抗裂性的任何制品。如图39所示,电子设备1000可包括,本文所述的一个或多个实施方式的玻璃基制品100。装置100包括外壳1020,其具有前表面1040、后表面1060,和侧表面1080;电子部件(未显示),其至少部分或完全位于所述外壳内部,并且包括至少一个控制器、存储器,和显示屏1120,其位于所述外壳的前表面处或附近。所述玻璃基制品100显示为设置在所述外壳的前表面处或上方的覆盖物,从而,其位于显示屏1120上方。在一些实施方式中,所述玻璃基制品可用作底盖。

[0212] 本文的另一个方面属于形成抗破裂的玻璃基制品的方法。该方法包括:提供具有第一表面和第二表面的玻璃基基材,所述第一表面和第二表面限定了小于或等于约3毫米或更小,例如,1毫米或更小的厚度,以及在玻璃基基材中产生应力曲线,如本文所述从而提供抗破裂的玻璃基制品。在一个或多个实施方式中,产生应力曲线包括:将多种碱性离子离子交换进入玻璃基基材中,以形成非零的碱金属氧化物浓度,其沿着大部分的厚度(如本文所述)或者沿着整个厚度发生变化。在一个例子中,产生应力曲线包括将玻璃基基材浸入熔盐浴中,所述熔盐浴包含 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 的硝酸盐或其组合,其温度大于或等于约350°C(例如,约为350–500°C)。在一个例子中,熔浴可以包含 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 或其组合,并且温度可以约为小于或等于485°C。在另一个实例中,浴处理可包括 $\text{NaNO}_3$ 和 $\text{KNO}_3$ 的混合物,并且具有约460°C的温度。所述玻璃基基材可以浸入浴中约2小时或更久,至长达约48小时(例如,约2小时–约10小时、约2小时–约8小时、约2小时–约6小时、约3小时–约10小时,或约3.5小时–约10小时)。

[0213] 在一些实施方式中,该方法可包含在单个浴中或者在多个浴中采用连续浸入步骤以多个步骤的方式对玻璃基基材进行化学强化或者离子交换。例如,可以依次使用两个或更多个浴。所述一个或多个浴的组成可包括单种金属(例如, $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 或 $\text{Cs}^+$ ),或者在同一浴中包括金属的组合。当使用不止一个浴时,浴相互可具有相同或不同组成和/或温度。每个此类浴中的浸入时间可以相同或者可以发生变化,以提供所需的应力曲线。

[0214] 在该方法的一个或多个实施方式中,可以采用第二浴或者后续浴来产生较大的表面CS。在一些情况下,该方法包括:将玻璃基基材浸入第二浴或后续浴中,以产生较大的表面CS,而不显著影响层的化学深度和/或DOC。在此类实施方式中,第二浴或后续浴可以包括单种金属(例如, $\text{KNO}_3$ 或 $\text{NaNO}_3$ )或者金属的混合物( $\text{KNO}_3$ 和 $\text{NaNO}_3$ )。第二浴或后续浴的温度可以进行调节以产生较大的表面CS。在一些实施方式中,可以对玻璃基基材在第二浴或后续浴中的浸入时间进行调节,以产生较大的表面CS,而不显著影响层的化学深度和/或DOC。例如,第二浴或后续浴中的浸入时间可以小于10小时(例如,小于或等于约8小时,小于或等于约5小时,小于或等于约4小时,小于或等于约2小时,小于或等于约1小时,小于或等于约30分钟,小于或等于约15分钟,或者小于或等于约10分钟)。

[0215] 在一个或多个替代实施方式中,该方法可以包括一个或多个热处理步骤,其可以与本文所述的离子交换工艺结合使用。热处理包括对玻璃基制品进行热处理,以获得所需的应力曲线。在一些实施方式中,热处理包括将玻璃基基材退火、回火或加热至约为300–600°C的温度。热处理可以持续1分钟至高至约18小时。在一些实施方式中,可以在一个或多个离子交换过程之后使用热处理,或者可以在离子交换过程之间使用热处理。



[0216] 实施例

[0217] 通过以下实施例进一步阐述各个实施方式。在实施例中,在经强化之前,将实施例称作“基材”。在经强化之后,将实施例称作“制品”或者“玻璃基制品”。

[0218] 实施例1

[0219] 提供了具有下表2中所示的标称组成的玻璃-陶瓷基材。玻璃-陶瓷基材具有0.8毫米的厚度并且包括晶相集合,其包含 $\beta$ -锂辉石固溶体作为主要晶相和一种或多种包含金红石的次相。将玻璃-陶瓷基材浸入温度为485℃的包含 $\text{NaNO}_3$ 的熔融盐浴持续10小时(条件A)、13小时(条件B)或24小时(条件C),或430℃的包含 $\text{NaNO}_3$ 的熔融盐浴持续2小时(比较条件D)以形成玻璃-陶瓷制品。

[0220] 表2:在化学强化之前,实施例1的玻璃-陶瓷基材的组成。

[0221]	实施例=►	1
	氧化物[摩尔%]	
	$\text{SiO}_2$	69.2
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	12.6
	$\text{B}_2\text{O}_3$	1.8
	$\text{Li}_2\text{O}$	7.7
	$\text{Na}_2\text{O}$	0.4
	$\text{MgO}$	2.9

[0222]	实施例=►	1
	$\text{ZnO}$	1.7
	$\text{TiO}_2$	3.5
	$\text{SnO}_2$	0.1
	$\frac{[\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{ZnO}+\text{K}_2\text{O}]}{[\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3]}$	$\frac{12.7}{14.4} = 0.88$
	$\frac{[\text{TiO}_2+\text{SnO}_2]}{[\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3]}$	$\frac{3.6}{71} = 0.051$

[0223] 通过显微探针测量玻璃-陶瓷制品的化学分布并且示于图9。在公式(4)中应力与浓度呈正比:

$$[0224] \quad \sigma(z) = BE/1-n (\text{C}_{\text{avg}} - C(z)) \quad (4)$$

[0225] 在公式(4)中,B是晶格膨胀系数,E是杨氏模量,n是泊松比,并且 $\text{C}_{\text{avg}}$ 是样品间的浓度积分。如图9所示,当采用较高温度浴(即条件A-C)时, $\text{Na}^+$ 离子是通过几乎制品的整个

厚度交换的离子。在这种玻璃-陶瓷中,  $\text{Na}_2\text{O}$  以约1.2摩尔%或更大的量存在于CT区域中。在较低温度浴(比较条件D)中交换的玻璃-陶瓷制品离子显示出类似于已知应力分布的应力分布。

#### [0226] 实施例2

[0227] 具有表2中所示的相同组成和0.8mm厚度,但具有无定形结构(并且没有晶相)的玻璃基材通过浸入温度为约430℃的包含100%  $\text{NaNO}_3$  的熔融盐浴持续不同的时间来化学强化以提供玻璃制品。使用SCALP测量玻璃制品的DOC和最大CT值。如图10所示,DOC和最大CT增加取决于浸入或离子交换的(时间)长度。在玻璃浸入持续约16小时后观察到最大CT值。

[0228] 使用SCALP测量实施例2的玻璃制品的应力分布并且示于图11。表示正应力值的y-轴上部是CT层并且表示负应力值的y-轴下部是CS值。已经化学强化16小时的玻璃制品的应力分布显示出最大CT值(即,175MPa)和抛物线状的形状,其在100微米的深度方向上基本不包括平坦部分。通过SCALP测量的表面CS为约410MPa。因此,实施例2的最大CT与表面CS的绝对值之比为约0.4375。在图11中,正数用于压缩应力,以及负数表示拉伸应力。这些相同的约定(压缩应力在y轴上表示为正值,以及拉伸应力在y轴上表示为负值)同样用于图1-3和33。但是,在余下的附图中,压缩应力在y轴上表示为负值,以及拉伸应力在y轴上表示为正值。

#### [0229] 实施例3

[0230] 为了进行比较,各自具有约0.8mm的厚度的实施例1的玻璃-陶瓷基材和实施例2的玻璃基材经过通过浸入温度为350℃的  $\text{NaNO}_3$  的熔融盐浴中持续3.5小时的化学强化(分别是实施例3A和3B)。图12中显示的玻璃-陶瓷制品和玻璃制品的所得应力分布(使用等式4通过显微探针测量的化学分布估算)类似于误差函数(erfc)或准线性形状。此外,层的CS深度小于被交换到玻璃或玻璃-陶瓷的碱金属离子的深度(或化学离子交换深度)。

[0231] 当各自具有约0.8mm的厚度的实施例1的玻璃-陶瓷基材和实施例2的玻璃基材经过通过浸入温度为430℃的  $\text{NaNO}_3$  的熔融盐浴中持续24小时的本文所述的化学强化时(分别是实施例3C和3D),所得的玻璃基制品显示出图13中所示的金属氧化物浓度分布(通过EPMA获得)。金属氧化物浓度分布是抛物线状的并且显示贯穿整个厚度的  $\text{Na}^+$  离子的离子交换。使用EPMA测量化学分布并且  $\text{Na}_2\text{O}$  扩散的化学深度显示为等于或大于400微米。此外,  $\text{Na}_2\text{O}$  以约1摩尔%或更大的浓度贯穿厚度,包括在CT层中存在。实施例3D的所得玻璃-陶瓷制品在下落测试中显示优越的耐破裂性,其中玻璃-陶瓷基材被改装成相同的移动电话外壳。具体地,实施例3D的5个样品被组装到移动电话装置中并跌落到砂纸上用于在50cm高度处开始的连续跌落。由于各样品从一定高度的跌落中通过,其再次从增加的高度上跌落直至其破裂,该样品在这点的破坏高度被记录在图13A中。实施例3D显示172.5cm的平均破坏高度。

[0232] 图14显示了按照已知方法化学强化的玻璃基基材和按照本文所述的方法化学强化的玻璃基基材的应力分布。如图14所示,本文所述的实施方式的玻璃基制品的应力分布具有基本没有平坦部分的形状(具有大于约50微米的长度或绝对深度)并且显示出约  $0.2 \cdot t$  的DOC,而已知的应力分布从约0.1毫米至约0.7毫米的深度开始显示出基本线性和/或平坦部分(对于约0.6毫米或600微米的总长度)。已知的应力分布也显示较低的CT值和较低的DOC。

#### [0233] 实施例4

[0234] 具有表2的组成的玻璃基材(各自具有约1mm的厚度)通过浸入温度为430℃的 $\text{NaNO}_3$ 的第一熔融盐浴持续24小时进行化学强化。一个玻璃基制品没有经过任何其他强化步骤(实施例4A)。3个玻璃基制品经过通过浸入温度为约430℃的 $\text{KNO}_3$ 的第二熔融盐浴持续0.75小时、4小时、或8小时的第二强化步骤(分别是实施例4B、4C和4D)。通过所得玻璃基制品的SCALP测量的应力分布示于图15,玻璃基制品的深度或厚度绘于x-轴上并且应力绘于y-轴上。正的应力值是CT值,而负的应力值是CS值。设备的空间分辨率抑制了对与第二 $\text{KNO}_3$ 离子交换步骤相关的CS的测量。实施例4A和4B的玻璃基制品显示出相似的分布。在第二强化步骤中的浸入之后,实施例4C和4D的基于比例的制品显示出随时间降低的CT(与实施例4A和4B相比)和增加的CS(与实施例4A和4B相比)。与实施例4A和4B相比,实施例4C和4D的玻璃基制品也显示出增加的DOC,并且这些DOC值大于 $0.2 \cdot t$ 。

[0235] 图16显示了实施例4B-4D各自的以 $\text{J}/\text{m}^2$ 计的存储拉伸能,其根据浸入 $\text{KNO}_3$ 的第二熔融盐浴的时间大于 $15\text{J}/\text{m}^2$ 。可从测量的SCALP应力分布数据并使用上述公式(2)来计算存储拉伸能。

[0236] 图17和18显示了随着实施例4B-4D各自的深度(以微米计)变化的 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 各自的浓度分布。如图17所示, $\text{K}_2\text{O}$ 的化学深度是3微米(实施例4B,在 $\text{KNO}_3$ 浴中浸入0.75小时)、6微米(实施例4C,在 $\text{KNO}_3$ 浴中浸入4小时)和5微米(实施例4D,在 $\text{KNO}_3$ 浴中浸入8小时)。如图18所示, $\text{Na}_2\text{O}$ 渗透整个深度并且对于各实施例4B-4D沿着玻璃基制品的整个深度具有约1摩尔%或更大的浓度。

[0237] 实施例4E和4F包括具有表2的组成的玻璃基材(各自具有约1mm的厚度),其经过通过浸入温度为430℃的 $\text{NaNO}_3$ 的第一熔融盐浴中持续24小时的化学强化,之后是空气中的热处理至430℃的温度分别持续4小时或8.25小时。图19中显示了实施例4E、4F的玻璃基应力分布,显示实施例4A、4C和4D的应力分布用于比较。图20在较小的比例尺下显示了图19的相同图像以显示在 $0.5 \cdot t$ 的深度处或其附近的应力分布差异。

[0238] 实施例5

[0239] 具有表2的组成的玻璃基材(各自具有约1mm的厚度)通过浸入温度为430℃的 $\text{NaNO}_3$ 的第一熔融盐浴持续24小时进行化学强化。一个玻璃基制品没有经过任何其他强化步骤(实施例5A)。2个玻璃基制品经过通过将玻璃基制品置于390℃的熔炉中并将该玻璃基制品在熔炉中保持约8小时或28小时(分别是实施例5B-5C)的第二强化步骤。4个玻璃基制品经过通过浸入温度为430℃的 $\text{KNO}_3$ 的第二熔融盐浴中持续4小时或8小时的第三强化步骤(在第一强化步骤和任一不同第二强化步骤之后)。实施例5A-5G各自的强化步骤示于表3。测量的CT值也示于表3。

[0240] 表3:实施例5A-5G的强化步骤。

[0241]

步骤	实施例 5A	实施例 5B	实施例 5C	实施例 5D	实施例 5E	实施例 5F	实施例 5G
第一步 骤	NaNO <sub>3</sub> , 430°C, 24 小时	NaNO <sub>3</sub> , 430°C, 24 小时	NaNO <sub>3</sub> , 430°C, 24 小时	NaNO <sub>3</sub> , 430°C, 24 小时	NaNO <sub>3</sub> , 430°C, 24 小时	NaNO <sub>3</sub> , 430°C, 24 小时	NaNO <sub>3</sub> , 430°C, 24 小时
第二步 骤		空气, 390°C, 8 小时	空气, 390°C, 28 小时	空气, 390°C, 8 小时	空气, 390°C, 28 小时	空气, 390°C, 8 小时	空气, 390°C, 28 小时
第三步 骤				KNO <sub>3</sub> , 430°C, 4 小时	KNO <sub>3</sub> , 430°C, 4 小时	KNO <sub>3</sub> , 430°C, 8 小时	KNO <sub>3</sub> , 430°C, 8 小时
CT	174 MPa	148 MPa	96 MPa	129 MPa	82 MPa	103 MPa	72 MPa

[0242] 所得玻璃基制品的应力分布示于图21,玻璃基制品的深度或厚度绘于x-轴上并且应力绘于y-轴上。正的应力值是CT值,而负的应力值是CS值。如图21所示,随着第二和/或第三热处理持续时间增加,DOC增加并且CT降低。DOC和CT的降低分别在图22和23中更清楚地显示。

[0243] 实施例5A-5G的玻璃基制品然后经过戳测试(poke test),其中玻璃基制品的一面贴在胶带上并且相反的光秃面用尖锐工具撞击并破裂。所得碎片块数可与玻璃基制品的存储拉伸能相关联。实施例5A、5B和5D显示许多碎片(即,超过50并且甚至100块),而实施例5F显示10块碎片,实施例5C显示3块碎片,并且实施例5E和5G显示4块碎片。破裂成许多碎片的实施例5A、5B和5D(超过约100MPa)显示出比实施例5C、5E、5F和5G(其全部具有约100MPa或更小的CT值)更高的CT。

[0244] 实施例6

[0245] 具有表2所示的标称组成并且各自具有约1mm的厚度的玻璃基材经过温度为430°C并包含NaNO<sub>3</sub>的熔融盐浴中的化学强化。玻璃基材浸入熔融盐浴的持续时间示于表5。

[0246] 表4:实施例6A-6G的化学强化持续时间(或离子交换时间)。

[0247]

实施例	IOX时间(小时)
6A	2
6B	4
6C	8
6D	16
6E	24
6F	32.5
6G	48

[0248] 实施例6A-6G的玻璃基制品的应力分布如图24所示。使用SCALP测量应力分布。如

图24所示,玻璃基材浸入熔融盐浴中持续16小时和24小时产生显示出按绝对值计算的最大CS值和最大CT值的玻璃基制品。显示随着离子交换时间变化的CT值和存储拉伸能的变化图示于图25。

#### [0249] 实施例7

[0250] 具有如表2所示的标称组成以及约0.8mm厚度的玻璃基材分别在熔盐浴中经受化学强化,所述熔盐浴包含 $\text{NaNO}_3$ 和 $\text{NaSO}_4$ 的混合物,以及温度为 $500^\circ\text{C}$ ,持续15分钟(比较例7A)和16小时(实施例7B)。实施例7A和7B的玻璃基制品的应力分布如图26所示。如图26所示,比较例7A展现出已知的应力分布,而实施例7B展现出根据本文的一个或多个实施方式的应力分布。以与实施例4B-4D相同的方式计算实施例7A和7B的玻璃基制品的存储拉伸能。计算得到的存储拉伸能绘制成测得的CT (MPa) 的函数,如图27所示。

[0251] 如图27所示,对于给定CT值,比较例7A展现出比实施例7B(相同CT值)大得多的存储拉伸能。在该图中,CT是样品中的最大CT。具体来说,在约55MPa的CT下,比较例7A展现出约 $12.5\text{J}/\text{m}^2$ 的存储拉伸能,而实施例7B展现出约 $9\text{J}/\text{m}^2$ 的存储拉伸能。比较例7A和实施例7B破裂,以及实施例7B破裂的片数少于比较例7A(其破裂成明显更多的片数)。因此,不希望受限于理论,相信控制存储拉伸能可以提供一种方式来控制或预测破裂式样或者由于破裂产生的碎片的块数。在这些例子中,通过使得样品在离子交换浴中保持更长的时间同时使用相同的浴温度和组成,来改变CT。在图27中,点0,0不是实验得到的,而会是本领域技术人员会预期的情况,即当0CT时,会有0存储拉伸能。

[0252] 具有如表2所示的标称组成以及约1mm厚度的玻璃基材分别在熔盐浴中经受化学强化,所述熔盐浴包含 $\text{NaNO}_3$ ,以及温度为 $430^\circ\text{C}$ ,持续4小时(比较例7C)和61.5小时(实施例7D)。比较例7C展现出已知的应力分布,而实施例7D展现出根据本文的一个或多个实施方式的应力分布。采用实施例4B-4D所用的相同方法来计算得到实施例7C和7D的存储拉伸能,并且绘制为测得的CT (MPa) 的函数,如图28所示。

[0253] 如图28所示,对于给定CT,比较例7C展现出比实施例7D(相同CT值)高得多的存储拉伸能值(同样的,如图27所示,这些是最大CT值,并且同样地,通过使用相同离子交换浴温度和组成,但是更长的时间来改变值)。比较例7C和实施例7D破裂,以及实施例7D破裂的片数少于比较例7C(其破裂成明显更多的片数)。

#### [0254] 实施例8

[0255] 具有70.9摩尔% $\text{SiO}_2$ 、12.8摩尔% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、1.95摩尔% $\text{B}_2\text{O}_3$ 、7.95摩尔% $\text{Li}_2\text{O}$ 、2.43摩尔% $\text{Na}_2\text{O}$ 、2.98摩尔% $\text{MgO}$ 、0.89摩尔% $\text{ZnO}$ 、和0.1摩尔% $\text{SnO}_2$ 的标称组成和约0.8mm的厚度的玻璃基材经过表5的离子交换条件。实施例8的各种性质在表6中与实施例2比较。

[0256] 表5:实施例8的离子交换条件。

[0257]	条件	浴组成	浴温度 (°C)	浸入时间
	1	100% NaNO <sub>3</sub>	430 °C	16 小时
	2	20% NaNO <sub>3</sub> , 80% KNO <sub>3</sub>	430 °C	11 小时
	3	100% NaNO <sub>3</sub>	430 °C	24 小时
	4	20% NaNO <sub>3</sub> , 80%	430 °C	12.5 小时
[0258]		KNO <sub>3</sub>		

[0259] 表6:实施例8和实施例2的性质比较。

[0260]	性质	单位	实施例 8	实施例 2
	应变点	°C	592	615
	退火点	°C	642	663
	杨氏模量	GPa	81.4	83.8
	剪切模量	GPa	33.8	34.3
	泊松比		0.211	0.222
	CTE (RT-300°C)	ppm/°C	4.58	3.84
	热导率	W/cm*K		
	SOC	nm/cm/MPa	30.94	32.65
	折射率 (550 nm 处)		1.5087	1.532

[0261] 实施例8的玻璃基制品的应力分布经测量并显示本文所述的形状。

[0262] 提供具有实施例8的相同厚度的实施例2、比较例8A和8B的玻璃基材。实施例2的玻璃基材在温度为430°C的100%NaNO<sub>3</sub>的熔融浴中经离子交换持续33小时。比较例8A在温度为390°C的100%NaNO<sub>3</sub>的熔融浴中经离子交换持续16小时,并且也显示已知的误差函数应力分布。实施例8B的玻璃基材包括57.5摩尔%SiO<sub>2</sub>、16.5摩尔%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、16.7摩尔%Na<sub>2</sub>O、2.5摩尔%MgO、和6.5摩尔%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的标称组成并经离子交换以显示已知的误差函数应力分布。本文所用术语“误差函数应力分布”是指类似图1的应力分布。

[0263] 实施例2、实施例8以及比较例8A和8B的玻璃基制品然后改装到相同移动电话装置上。将电话装置从20厘米开始的高度增加跌落到30目砂纸上。如果玻璃基制品经受住了从一个高度(例如,20cm)开始的跌落,则将移动电话再次从更高的高度(例如,30cm、40cm、50cm等)跌落。玻璃基制品破坏的高度绘于图29,其也显示实施例2、和8以及比较例8A和8B的样品的平均破坏高度。如图29中所示,实施例2和8在比比比较例8A和8B明显更高的跌落高度处显示破坏。具体地,比较例8A和8B分别在约38cm和55cm的跌落高度处显示破坏,而实施例2和8分别在约147cm和132cm的跌落高度处显示破坏。

[0264] 使用相同移动电话装置在180目砂纸上用新样品重复相同测试。比较例8A的平均

破坏高度为204cm,比较例8B的平均破坏高度为190cm,并且实施例2的平均破坏高度为214cm并且实施例8的平均破坏高度为214cm。

[0265] 具有65摩尔%SiO<sub>2</sub>、5摩尔%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、14摩尔%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、14摩尔%Na<sub>2</sub>O、2摩尔%MgO、和0.1摩尔%SnO<sub>2</sub>的标称组成和0.8mm的厚度的比较例8C的玻璃基材经离子交换以显示已知的误差函数应力分布。实施例2和比较例8B(在该实施例中显示上述应力分布)、比较例8C的玻璃基制品样品和实施例8的玻璃基制品(经条件5的离子交换),如表5所示,经过本文所述的A-ROR测试。

[0266] 使用25psi和45psi的负荷或压力打磨实施例6和8以及比较例8C,并且仅用25psi的负荷打磨实施例2。AROR数据如图30所示。如图30所示,实施例2和8显示在相应研磨负荷或压力向比比较例8B和比较例8C更高的破坏负荷。

[0267] 实施例2(在该实施例中经上述离子交换)和8(经按照条件4的离子交换)的玻璃基制品样品经4-点弯曲试验。结果见图31的韦布尔分布图。如图31所示,实施例8显示出较高的破坏负荷或应力(例如,超过约400MPa)。

[0268] 如上所示,从具有超过525℃的应变点的组合物制成的玻璃基制品使离子交换温度(或离子交换浴温度)能够在约350℃至约480℃的范围内。在一些实施方式中,显示超过约800平方微米/小时的单价离子扩散的玻璃组合物能够使扩散到玻璃基制品中的金属氧化物快速渗透制品的整个深度或厚度,以最小化应力弛豫。过度应力弛豫可降低玻璃基制品的表面压缩应力。

[0269] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以在不偏离本公开的范围或精神的情况下对本发明进行各种修改和变动。

[0270] 实施例9

[0271] 具有实施例8的相同组成和约0.8mm的厚度的玻璃基材按照表7中提供的条件经过通过浸入温度为430℃的100%NaNO<sub>3</sub>熔融盐浴的离子交换。所得到的玻璃基制品展现出最大CT值,其在图32中绘制成离子交换时间的函数。

[0272] 表7:实施例9A-9E的离子交换条件。

[0273]	实施例	浸入浴中的时间(小时)	最大 CT (MPa)
	9A	2 小时	105
[0274]	9B	4 小时	145
	9C	8 小时	144
	9D	16.5 小时	115
	9E	24 小时	79

[0275] 使用折射近场(RNF)测量来测量实施例9D的应力分布,如美国专利号8,854,623,标题为“测量玻璃样品的分布特征的系统和方法(Systems and methods for measuring a profile characteristic of a glass sample)”中所述,其通过引用全文纳入本文。图33显示测得的应力与从实施例9D的玻璃基制品表面延伸进入玻璃基制品的深度的关系。如表8所示是处于特定深度的应力,包括位于“拐点”处的应力,在该深度,应力的斜率剧烈变化。

[0276] 表8:实施例9D的特定深度的应力。

[0277]	深度(微米)	应力(MPa)
	12 (“拐点”)	151
	50	105
	100	66
	150	20

[0278] 实施例10

[0279] 实施例10A包括具有与实施例1相同组成的玻璃基材,并且厚度为0.8mm。玻璃基材在包含80%的 $\text{KNO}_3$ 和20%的 $\text{NaNO}_3$ 且温度为约430℃的单熔盐浴中离子交换16小时。所得到的玻璃基制品展现出如表9所示的应力分布。

[0280] 表9:实施例10A的应力分布。

[0281]	表面压缩应力	500 MPa
	钾的层深度(通过FSM技术测量)	12 微米
	钾 DOL 的应力	151 MPa
	最大 CT	90 MPa
	DOC	160 微米

[0282] 根据实施例10A的玻璃基制品经受如本文所述的AROR测试。一组玻璃基制品用5psi压力或负荷进行研磨,第二组玻璃基制品用25psi压力或负荷进行研磨,以及第三组玻璃基制品用45psi压力或负荷进行研磨。AROR数据如图34所示。如图34所示,根据实施例10A的所有玻璃基制品都展现出大于约25kgf的平均破坏负荷。

[0283] 根据实施例10A的玻璃基制品在相同的移动电话装置上进行式样翻新。将电话装置从20厘米开始的高度增加跌落到180目砂纸上。如果玻璃基制品经受住了从一个高度(例如,20cm)开始的跌落,则将移动电话再次从更高的高度(例如,30cm、40cm、50cm等)跌落,直至高度为225cm。然后将通过测试的玻璃基制品跌落到30目砂纸上(相同的电话装置)。将玻璃基制品在180目砂纸和30目砂纸上没有通过测试的高度绘制在图35中。如图35所示,除了实施例10A的三个玻璃基制品之外的所有都通过了在高至约225cm的高度跌落到180目砂纸(得到平均通过跌落高度为约215cm)。30目砂纸上的平均通过跌落高度为132cm。

[0284] 根据实施例10A的玻璃基制品在约480mHz至约3000mHz的频率范围展现出约5.8至约6的介电常数。根据实施例10A的玻璃基制品在约480mHz至约3000mHz的频率范围展现出约0.010至约0.013的介电损耗角正切。

[0285] 根据实施例10A的玻璃基制品在约380nm至约1550nm的折射率为约1.496至约1.523,并且在约380nm至约800nm的折射率为约1.496至约1.503。

[0286] 根据实施例10A的玻璃基制品经受如表10所示的各种化学处理。将玻璃基制品的化学耐久度与比较例10B、10C和10D进行对比。比较例10B是具有如下标称组成的玻璃基材:64.3摩尔%的 $\text{SiO}_2$ 、7.02摩尔%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、14摩尔%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、14摩尔%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0.5摩尔%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0.03摩尔%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和0.1摩尔%的 $\text{SnO}_2$ 。比较例10C是具有如下标称组成的玻璃基材:



64.75摩尔%的SiO<sub>2</sub>、5摩尔%的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、14摩尔%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、13.75摩尔%的Na<sub>2</sub>O、2.4摩尔%的MgO和0.08摩尔%的SnO<sub>2</sub>。比较例10D是具有如下标称组成的玻璃基材：57.5摩尔%的SiO<sub>2</sub>、16.5摩尔%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、16.71摩尔%的Na<sub>2</sub>O、2.8摩尔%的MgO、0.05摩尔%的SnO<sub>2</sub>和6.5摩尔%的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

[0287] 表10: 实施例10A以及比较例10B、10C和10D的化学耐久度。

[0288]	化学处理	重量损失 (mg/cm <sup>2</sup> )			
		比较例 10B	比较例 10C	比较例 10D	实 施 例
[0289]					10A
	5% w/w HCl, 95°C, 24 小时	29.3	6.7	50	5.77
	5% w/w NaOH, 95°C, 6 小 时	2.8	2.4	5.8	2.68
	10% HF, 室温, 20 分钟	20.8	18.1	37.4	24.03
	10% 氟化氢铵 (ABF), 室温, 20 分钟	2	2.7	3.2	0.98

[0290] 实施例11

[0291] 实施例11A包括具有与实施例1相同组成的玻璃基材, 并且厚度为0.8mm。比较例11B包括具有与比较例10D相同组成的玻璃基材, 并且厚度为0.8mm。实施例11A的玻璃基材采用单浴在单步骤中进行化学强化, 如表11所述。比较例3B的玻璃基材以双步骤工艺进行离子交换, 如表11所述。

[0292] 表11: 实施例11A和比较例11B的离子交换条件

[0293]		实施例 11A	比较例 11B
	第一步 骤	熔融盐浴 组成  20% NaNO <sub>3</sub> /80% KNO <sub>3</sub>	49% NaNO <sub>3</sub> /51% KNO <sub>3</sub>
[0294]	第二步 骤	浴温度	430 °C
		浸入时间	16 小时
		熔融盐浴 组成	- 99.5% KNO <sub>3</sub> /0.5% NaNO <sub>3</sub>
		浴温度	- 390 °C
	所得玻 璃制品的性 质	浸入时间	- 0.25 小时
		表面 CS	500 MPa
		钾 DOL	12 微米
		钾 DOL 的 应力	150 MPa
		DOC	160 微 米
			100 微米

[0295] 根据实施例11A和比较例11B的玻璃基制品在相同的移动电话装置上进行式样翻新。将电话装置从20厘米开始的高度增加跌落到30目砂纸上。将玻璃基制品在30目砂纸上没有通过测试的高度绘制在图36中。如图36所示,实施例11A的玻璃基制品展现出的通过测试的平均跌落高度(即,127cm)大于比较例11B的通过测试的平均跌落高度(即,38cm)的3倍。

[0296] 根据实施例11A和比较例11B的玻璃基制品经受AROR测试,采用25psi的负荷或压力,如本文所述。实施例10A的玻璃基基材展现出约31.3kgf的平均破坏负荷,而比较例10B的玻璃基基材展现出约27.4kgf的平均破坏负荷,如图37所示。当研磨负荷或压力增加到45psi时,实施例10A与比较例10B的平均破坏负荷差异增加。具体来说,在45psi负荷或压力下,实施例10A展现出约28.9kgf的平均破坏负荷,而比较例10B展现出约19.6kgf的平均破坏负荷,如图38所示。

[0297] 实施例12

[0298] 实施例12A和12B包括具有实施例1H的标称组成和0.8mm厚度的玻璃基材。实施例12A的玻璃基材在430°C下在具有6.5%Na:93.5%K的浴中化学强化4.5小时,并且产生约

656的CS,约8.1的DOL,和约105至约130MPa的CS<sub>k</sub>(或拐点处压缩应力)。实施例12B的基材430℃的温度下在具有7%Na:93%K的浴中化学强化持续4.5小时,并且导致约640MPa的CS,约8.2的DOL,和约100MPa的CS<sub>k</sub>。根据本文所述过程,对实施例12A和12B进行砂纸上倒球(IBoS)测试。采用30目砂纸和直径为10mm的4.2g不锈钢球进行测试。

[0299] 表12:经过IBoS测试的样品的样品厚度、层深度(DOL)、表面压缩应力(CS)估计平均破裂高度、和在各种高度下的通过百分比(surv.)。

[0300]	样品	厚度 (mm)	CS (MPa)	DOL (μm)	平均破裂 高度(cm)	75 cm 处存 %的活	80 cm 处存 %的活	85 cm 处存 %的活	90 cm 处存 %的活
	12A	0.8	656	8.1	88	80	80	80	80
	12B	0.8	640	8.2	76	60	60	60	40

[0301] 样品组12A显示88cm的平均破裂高度。另外,5个样品中的4个耐受了75cm、80cm、85cm、90cm、和95cm各自的跌落高度,在这些高度各产生80%的存活率。样品组12B显示76cm的平均破裂高度。另外,5个样品中的3个耐受了75cm、80cm、和85cm各自的跌落高度,在这些高度各产生60%的存活率。

[0302] 样品组12A和12B也经过上述的努氏划痕阈值测试。组12A的样品具有超过7N并小于14N的努氏划痕阈值。在其他方面,组12B的样品具有超过10N并小于16N的努氏划痕阈值。

[0303] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以在不偏离本公开的范围或精神的情况下对本发明进行各种修改和变动。例如,可以根据如下示例性实施方式结合各种特征。

[0304] 实施方式1,一种玻璃基制品,其包括:

[0305] 限定面积(平方英寸)的第一表面和第二表面,第二表面与所述第一表面相对,两者限定了厚度(t);

[0306] 金属氧化物的浓度,其不是零并且沿着从约0·t到约0.3·t的厚度范围变化;以及

[0307] 包括 $71.5/\sqrt{t}$ 至 $100/\sqrt{t}$ 的最大中心张力(CT)的CT区域,

[0308] 其中,当玻璃基制品破裂时,玻璃基制品破裂成超过2块碎片/英寸<sup>2</sup>的玻璃基制品,其中样品尺寸为5.08cm×5.08cm(2英寸×2英寸)的正方形。

[0309] 实施方式2,如实施方式1所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化物的浓度不是零并且沿着整个厚度变化。

[0310] 实施方式3,如实施方式1或2中所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化物的单价离子沿着厚度范围产生应力。

[0311] 实施方式4,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化物的浓度从第一表面降低到位于所述第一表面和第二表面之间一点处的值,并且从该值增加到所述第二表面。

[0312] 实施方式5,如前述任一项实施方式所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约300MPa的表面压缩应力(CS)。

[0313] 实施方式6,如实施方式5所述的玻璃基制品,其中,所述表面CS大于或等于约400MPa。

[0314] 实施方式7,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化物的浓度在整个厚度范围大于或等于约0.05摩尔%。

[0315] 实施方式8,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化物在所述第一表面的浓度是所述金属氧化物在等于约 $0.5 \cdot t$ 深度处的浓度的约1.5倍。

[0316] 实施方式9,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述玻璃基制品包含总浓度为约1摩尔%至约15摩尔%的所述金属氧化物。

[0317] 实施方式10,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化物包括以下任意一种或多种: $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{O}$ 。

[0318] 实施方式11,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约200MPa的表面CS,以及大于或等于约 $0.4t$ 的化学层深度。

[0319] 实施方式12,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,还包括从第一表面延伸到DOC的CS层,其中,DOC大于或等于约 $0.1 \cdot t$ 。

[0320] 实施方式13,如前述任一项实施方式所述的玻璃基制品,其中,所述CT区域包括金属氧化物。

[0321] 实施方式14,如实施方式11所述的玻璃基制品,其中,最大CT与表面CS的绝对值之比为约0.1至约0.8。

[0322] 实施方式15,如前述任一项实施方式所述的玻璃基制品,其中,所述 $t$ 包括小于或等于约3毫米。

[0323] 实施方式16,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,还包括无定形结构。

[0324] 实施方式17,如实施方式1-15所述的玻璃基制品,还包括晶体结构。

[0325] 实施方式18,如前述任一项实施方式所述的玻璃基制品,其在约380nm至约780nm的波长范围展现出大于或等于约88%的透光率。

[0326] 实施方式19,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,其在CIE光源F02条件下还展现出如下CIELAB色空间坐标: $L^*$ 值大于或等于约88, $a^*$ 值为约-3至约+3,以及 $b^*$ 值为约-6至约+6。

[0327] 实施方式20,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,还包括:

[0328] 第一金属氧化物浓度和第二金属氧化物浓度,

[0329] 其中,在约 $0 \cdot t$ 至约 $0.5 \cdot t$ 的第一厚度范围上,所述第一金属氧化物浓度的范围为约0摩尔%至约15摩尔%,并且

[0330] 其中,在约0微米至约25微米的第二厚度范围上,所述第二金属氧化物浓度的范围为约0摩尔%至约10摩尔%。

[0331] 实施方式21,如实施方式20所述的玻璃基制品,还包括第三金属氧化物。

[0332] 实施方式22,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约70GPa的杨氏模量。

[0333] 实施方式23,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,还包括小于约100千泊(kP)的液相线粘度。

[0334] 实施方式24,如前述实施方式中任一项所述的玻璃基制品,还包括以下任意一种或多种:

[0335] 包含约17摩尔%或更少 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 的总量的组成,

[0336] 包含约4摩尔%或更少 $\text{Na}_2\text{O}$ 的组成,

[0337] 包含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO}$ 中的任意一种或多种的组成,和

- [0338] 基本没有 $P_2O_5$ 的组成。
- [0339] 实施方式25,一种装置,其包括:
- [0340] 具有前表面、后表面和侧表面的外壳;
- [0341] 至少部分位于所述外壳内的电子组件;
- [0342] 位于所述外壳的前表面或者与所述外壳的前表面相邻的显示器;以及
- [0343] 布置在显示器上的覆盖基材,其中,所述覆盖基材包括实施方式1-24中任一项所述的玻璃基制品。
- [0344] 实施方式26,一种玻璃基制品,其包括:
- [0345] 第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,两者限定等于或小于约3毫米的厚度(t);以及
- [0346] 沿着所述厚度延伸的应力分布,
- [0347] 其中,在约 $0 \cdot t$ 至高至 $0.3 \cdot t$ 以及大于 $0.7t$ 的厚度范围内的应力分布的所有点包括如下切线,其斜率的绝对值大于约 $0.1\text{MPa}/\text{微米}$ ,
- [0348] 其中,所述应力分布包括最大CS、DOC和范围为约 $71.5/\sqrt{t}$ 至约 $100/\sqrt{t}$ 的最大CT,其中,最大CT与最大CS的绝对值之比为约0.01至约0.2,以及其中,所述DOC大于或等于约 $0.1 \cdot t$ ,以及
- [0349] 其中,当玻璃基制品破裂时,所述玻璃基制品破裂成至少2块碎片/英寸<sup>2</sup>,其中,样品尺寸为 $5.08\text{cm} \times 5.08\text{cm}$  (2英寸 $\times$ 2英寸)的正方形。
- [0350] 实施方式27,如实施方式26所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约 $300\text{MPa}$ 的表面CS。
- [0351] 实施方式28,如实施方式26或27所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约 $200\text{MPa}$ 的表面CS,以及大于或等于约 $0.4 \cdot t$ 的化学层深度。
- [0352] 实施方式29,如实施方式26-28中任一项所述的玻璃基制品,还包括从第一表面延伸到DOC的CS层,其中,DOC大于或等于约 $0.1 \cdot t$ 。
- [0353] 实施方式30,如实施方式26-29中任一项所述的玻璃基制品,还包括CT区域,其中所述CT区域包括非零且变化的金属氧化物浓度。
- [0354] 实施方式31,如实施方式26-30中任一项所述的玻璃基制品,还包括约0.1至约0.8的最大CT与表面CS的绝对值之比。
- [0355] 实施方式32,如实施方式26-31中任一项所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约 $70\text{GPa}$ 的杨氏模量。
- [0356] 实施方式33,如实施方式26-32中任一项所述的玻璃基制品,还包括小于约 $100\text{kP}$ 的液相线粘度。
- [0357] 实施方式34,如实施方式26-33中任一项所述的玻璃基制品,还包括以下任意一种或多种:
- [0358] 包含约17摩尔%或更少的 $Al_2O_3$ 和 $Na_2O$ 的总量的组成,
- [0359] 包含约4摩尔%或更少 $Na_2O$ 的组成,
- [0360] 包含 $B_2O_3$ 和 $ZnO$ 中的任意一种或多种的组成,和
- [0361] 基本没有 $P_2O_5$ 的组成。
- [0362] 实施方式35,一种装置,其包括:

- [0363] 具有前表面、后表面和侧表面的外壳；
- [0364] 至少部分位于所述外壳内的电子组件；
- [0365] 位于所述外壳的前表面或者与所述外壳的前表面相邻的显示器；以及
- [0366] 布置在显示器上的覆盖基材，其中，所述覆盖基材包括实施方式26-34中任一项所述的玻璃基制品。
- [0367] 实施方式36，一种玻璃基制品，其包括：
- [0368] 第一表面和与所述第一表面相对的第二表面，两者限定了厚度(t)；以及
- [0369] 金属氧化物的浓度，其不是零并且沿着从约 $0 \cdot t$ 到约 $0.3 \cdot t$ 的厚度范围变化；
- [0370] 大于或等于约200MPa的表面压缩应力；以及
- [0371] 具有约 $71.5/\sqrt{t}$ 至约 $100/\sqrt{t}$ 的最大CT的CT区域。
- [0372] 实施方式37，如实施方式36所述的玻璃基制品，其中，所述金属氧化物浓度的厚度范围是约 $0 \cdot t$ 至约 $0.4 \cdot t$ 。
- [0373] 实施方式38，如实施方式36或37所述的玻璃基制品，其中，所述金属氧化物浓度的厚度范围是约 $0 \cdot t$ 至约 $0.45 \cdot t$ 。
- [0374] 实施方式39，如实施方式36-38中任一项所述的玻璃基制品，其中，所述金属氧化物的单价离子沿着厚度范围产生应力。
- [0375] 实施方式40，如实施方式39所述的玻璃基制品，其中，所述金属氧化物的单价离子具有所述玻璃基基材中所述金属氧化物的所有单价离子中最大的离子直径。
- [0376] 实施方式41，如实施方式36-40中任一项所述的玻璃基制品，其中，所述金属氧化物的浓度从第一表面降低到位于所述第一表面和第二表面之间一点处的值，并且从该值增加到所述第二表面。
- [0377] 实施方式42，如实施方式36-41中任一项所述的玻璃基制品，其中，当所述玻璃基制品破裂时，所述玻璃基制品破裂成至少1块碎片/英寸<sup>2</sup>至40块碎片/英寸<sup>2</sup>，其中样品尺寸是5.08cm×5.08cm(2英寸×2英寸)的正方形。
- [0378] 实施方式43，如实施方式36-42中任一项所述的玻璃基制品，其中，所述玻璃基制品包括在约460℃下大于或等于约450μm<sup>2</sup>/小时的钠离子或钾离子扩散系数，以及大于约 $0.15 \cdot t$ 的DOC，并且其中，所述表面CS是最大CT的1.5倍或更大。
- [0379] 实施方式44，如实施方式36-43中任一项所述的玻璃基制品，其中，所述玻璃基制品包括大于或等于约 $0.65\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的断裂韧度(K<sub>1c</sub>)。
- [0380] 实施方式45，如实施方式36-44中任一项所述的玻璃基制品，其中，所述表面CS大于最大CT。
- [0381] 实施方式46，如实施方式36-45中任一项所述的玻璃基制品，其中，所述表面CS大于或等于约300MPa，并且厚度小于或等于约2毫米。
- [0382] 实施方式47，如实施方式36-46中任一项所述的玻璃基制品，其中，所述金属氧化物的浓度在整个厚度范围大于或等于约0.05摩尔%。
- [0383] 实施方式48，如实施方式36-47中任一项所述的玻璃基制品，其中，所述金属氧化物在所述第一表面的浓度是所述金属氧化物在等于约 $0.5 \cdot t$ 深度处的浓度的约1.5倍。
- [0384] 实施方式49，如实施方式36-48中任一项所述的玻璃基制品，其中，所述金属氧化物的总浓度为约1摩尔%至约15摩尔%。

[0385] 实施方式50,如实施方式36-49中任一项所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约 $0.4 \cdot t$ 的化学层深度。

[0386] 实施方式51,如实施方式36-50中任一项所述的玻璃基制品,还包括从第一表面延伸到DOC的CS层,其中,DOC大于或等于约 $0.1 \cdot t$ 。

[0387] 实施方式52,如实施方式36-51中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述CT区域包括金属氧化物。

[0388] 实施方式53,如实施方式36-52中任一项所述的玻璃基制品,其中,最大CT与表面CS的绝对值之比为约0.1至约0.8。

[0389] 实施方式54,如实施方式36-53中任一项所述的玻璃基制品,其中,t包括小于或等于约3毫米。

[0390] 实施方式55,如实施方式36-54中任一项所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约70GPa的杨氏模量。

[0391] 实施方式56,如实施方式36-55中任一项所述的玻璃基制品,还包括小于约100kP的液相线粘度。

[0392] 实施方式57,如实施方式36-56中任一项所述的玻璃基制品,还包括以下任意一种或多种:

[0393] 包含约17摩尔%或更少的 $Al_2O_3$ 和 $Na_2O$ 的总量的组成,

[0394] 包含约4摩尔%或更少 $Na_2O$ 的组成,

[0395] 包含 $B_2O_3$ 和 $ZnO$ 中的任意一种或多种的组成,和

[0396] 基本没有 $P_2O_5$ 的组成。

[0397] 实施方式58,一种装置,其包括:

[0398] 具有前表面、后表面和侧表面的外壳;

[0399] 至少部分位于所述外壳内的电子组件;

[0400] 位于所述外壳的前表面或者与所述外壳的前表面相邻的显示器;以及

[0401] 布置在显示器上的覆盖基材,其中,所述覆盖基材包括实施方式36-57中任一项所述的玻璃基制品。

[0402] 实施方式59,一种玻璃基制品,其包括:

[0403] 第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,两者限定了厚度(t);以及

[0404] 形成浓度梯度的金属氧化物,

[0405] 其中,所述金属氧化物的浓度从第一表面降低到位于所述第一表面和第二表面之间一点的值,并且从该值增加到所述第二表面,

[0406] 其中,所述金属氧化物在该点的浓度不是零,以及

[0407] 其中,所述玻璃基制品包括约大于 $0J/m^2$ 至小于 $20J/m^2$ 的存储拉伸能,以及大于或等于约70GPa的杨氏模量。

[0408] 实施方式60,如实施方式59所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约300MPa的表面CS。

[0409] 实施方式61,如实施方式59或60所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化物的浓度在整个厚度范围大于或等于约0.05摩尔%。

[0410] 实施方式62,如实施方式59-61中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化

物在所述第一表面的浓度是所述金属氧化物在等于约0.5t深度处的浓度的约1.5倍。

[0411] 实施方式63,如实施方式59-62中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化物的总浓度为约1摩尔%至约15摩尔%。

[0412] 实施方式64,如实施方式59-63中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述金属氧化物包括以下任意一种或多种: $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{O}$ 。

[0413] 实施方式65,如实施方式59-64中任一项所述的玻璃基制品,还包括从第一表面延伸到DOC的CS层,其中,DOC大于或等于约 $0.1 \cdot t$ 。

[0414] 实施方式66,如实施方式59-65中任一项所述的玻璃基制品,还包括CT区域,其中,所述CT区域包括金属氧化物浓度梯度。

[0415] 实施方式67,如实施方式66所述的玻璃基制品,其中,所述CT区域包括最大CT并且最大CT与表面CS的绝对值之比为约0.1至约0.8。

[0416] 实施方式68,如实施方式59-67中任一项所述的玻璃基制品,其中,t包括小于或等于约3毫米。

[0417] 实施方式69,如实施方式67所述的玻璃基制品,其中,所述最大CT的范围是约 $71.5/\sqrt{t}$ 至约 $100/\sqrt{t}$ 。

[0418] 实施方式70,如实施方式59-69中任一项所述的玻璃基制品,还包括小于约100kP的液相线粘度。

[0419] 实施方式71,如实施方式59-70中任一项所述的玻璃基制品,还包括以下任意一种或多种:

[0420] 包含约17摩尔%或更少的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 的总量的组成,

[0421] 包含约4摩尔%或更少 $\text{Na}_2\text{O}$ 的组成,

[0422] 包含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO}$ 中的任意一种或多种的组成,和

[0423] 基本没有 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的组成。

[0424] 实施方式72,一种装置,其包括:

[0425] 具有前表面、后表面和侧表面的外壳;

[0426] 至少部分位于所述外壳内的电子组件;

[0427] 位于所述外壳的前表面或者与所述外壳的前表面相邻的显示器;以及

[0428] 布置在显示器上的覆盖基材,其中,所述覆盖基材包括实施方式59-71中任一项所述的玻璃基制品。

[0429] 实施方式73,一种玻璃基制品,其包括:

[0430] 第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,两者限定等于或小于约3毫米的厚度(t);以及

[0431] 沿着所述厚度延伸的应力分布,

[0432] 其中,在从约 $0 \cdot t$ 高至 $0.3 \cdot t$ 和超过 $0.7 \cdot t$ 的厚度范围之间的所有点处的应力分布包括如下切线,其斜率的绝对值大于约0.1MPa/微米,

[0433] 其中,所述应力分布包括最大CS、DOC和最大CT,其中,最大CT与最大CS的绝对值之比为约0.01至约0.2,以及其中,所述DOC大于或等于约 $0.1 \cdot t$ ,以及

[0434] 其中,所述玻璃基制品包括约大于 $0\text{J/m}^2$ 至小于 $20\text{J/m}^2$ 的存储拉伸能,以及大于或等于约70GPa的杨氏模量。



[0435] 实施方式74,如实施方式73所述的玻璃基制品,还包括沿着整个厚度连续变化的金属氧化物的非零浓度。

[0436] 实施方式75,如实施方式73或74所述的玻璃基制品,还包括沿着小于约10微米的厚度区段连续变化的金属氧化物的非零浓度。

[0437] 实施方式76,如实施方式73-75中任一项所述的玻璃基制品,其中,最大CS包括大于或等于约300MPa。

[0438] 实施方式77,如实施方式73-76中任一项所述的玻璃基制品,还包括大于或等于约 $0.4 \cdot t$ 的化学层深度。

[0439] 实施方式78,如实施方式73-77中任一项所述的玻璃基制品,还包括CT区域,其中,所述CT区域包括金属氧化物浓度梯度。

[0440] 实施方式79,如实施方式73-78中任一项所述的玻璃基制品,其中,t包括小于或等于约3毫米。

[0441] 实施方式80,如实施方式73-79中任一项所述的玻璃基制品,其中,最大CT大于或等于 $71.5/\sqrt{t}$ 。

[0442] 实施方式81,如实施方式73-80中任一项所述的玻璃基制品,还包括小于约100kP的液相线粘度。

[0443] 实施方式82,如实施方式73-81中任一项所述的玻璃基制品,还包括以下任意一种或多种:

[0444] 包含约17摩尔%或更少的 $Al_2O_3$ 和 $Na_2O$ 的总量的组成,

[0445] 包含约4摩尔%或更少 $Na_2O$ 的组成,

[0446] 包含 $B_2O_3$ 和 $ZnO$ 中的任意一种或多种的组成,和

[0447] 基本没有 $P_2O_5$ 的组成。

[0448] 实施方式83,一种装置,其包括:

[0449] 具有前表面、后表面和侧表面的外壳;

[0450] 至少部分位于所述外壳内的电子组件;

[0451] 位于所述外壳的前表面或者与所述外壳的前表面相邻的显示器;以及

[0452] 布置在显示器上的覆盖基材,其中,所述覆盖基材包括实施方式73-82中任一项所述的玻璃基制品。

[0453] 实施方式84,一种玻璃基制品,其包括:

[0454] 应力分布,其包括CS区域和CT区域,其中,CT区域近似为如下等式:应力(x) =  $MaxT - (((CT_n \cdot (n+1)) / 0.5^n) \cdot |(x/t) - 0.5|^n)$ ,

[0455] 其中MaxT是最大张力值,CT<sub>n</sub>小于或等于MaxT并且以MPa单位计的正值提供,x是以微米计的沿厚度(t)的位置,并且n为1.5至5。

[0456] 实施方式85,如实施方式84所述的玻璃基制品,其中,CT区域包括约50MPa至约250MPa的最大CT值,以及所述最大CT值位于约 $0.4 \cdot t$ 至约 $0.6 \cdot t$ 的深度范围。

[0457] 实施方式86,如实施方式84或85所述的玻璃基制品,其中,对于约 $0 \cdot t$ 至约 $0.1 \cdot t$ 微米范围的厚度,应力分布包括范围为约20MPa/微米至约200MPa/微米的斜率。

[0458] 实施方式87,如实施方式84-86中任一项所述的玻璃基制品,其中,所述应力分布近似为从 $0.5 \cdot t$ 至表面测得的多个误差函数。

[0459] 实施方式88,玻璃基材在基于强化玻璃的制品中的用途,所述玻璃基材包含(以摩尔%计):

[0460] 约68至约75的量的 $\text{SiO}_2$ ;

[0461] 约10至约15的量的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

[0462] 约0.5至约5的量的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;

[0463] 约2至约10的量的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;

[0464] 约0至约6的量的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;

[0465] 约1至约4的量的 $\text{MgO}$ ;

[0466] 约0至约3的量的 $\text{ZnO}$ ;以及

[0467] 约0至约5的量的 $\text{CaO}$ ,

[0468] 其中所述玻璃基材是可离子交换的并且是无定形的,

[0469] 其中所述玻璃基材显示以下任意一种或多种:

[0470] 约0.45至约1的 $\text{Li}_2\text{O}$ 与 $\text{R}_2\text{O}$ 之比;

[0471] 范围为约-5至约0的 $\text{R}_2\text{O}$ 的总量与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量之差;

[0472] 范围为约0至约3的 $\text{R}_x\text{O}$ 的总量(以摩尔%计)与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量之差;和

[0473] 范围为约0至约1的 $\text{MgO}$ 的量(以摩尔%计)与 $\text{R}_0$ 的总量(以摩尔%计)之比,并且

[0474] 其中玻璃基材基本没有成核剂。

[0475] 实施方式89,一种包含组合物的玻璃基材,该组合物以摩尔%计包含,

[0476] 约68至约75的量的 $\text{SiO}_2$ ;

[0477] 约10至约15的量的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

[0478] 约0.5至约5的量的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;

[0479] 约2至约10的量的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;

[0480] 约0至约6的量的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;

[0481] 约1至约4的量的 $\text{MgO}$ ;

[0482] 约0至约3的量的 $\text{ZnO}$ ;以及

[0483] 约0至约5的量的 $\text{CaO}$ ,

[0484] 其中所述玻璃基材是可离子交换的并且是无定形的,

[0485] 其中所述玻璃基材显示以下任意一种或多种:

[0486] 约0.45至约1的 $\text{Li}_2\text{O}$ 与 $\text{R}_2\text{O}$ 之比;

[0487] 范围为约-5至约0的 $\text{R}_2\text{O}$ 的总量与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量之差;

[0488] 范围为约0至约3的 $\text{R}_x\text{O}$ 的总量(以摩尔%计)与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量之差;和

[0489] 范围为约0至约1的 $\text{MgO}$ 的量(以摩尔%计)与 $\text{R}_0$ 的总量(以摩尔%计)之比,并且

[0490] 其中玻璃基材基本没有成核剂。

[0491] 实施方式90,一种包含组合物的玻璃基材,该组合物以摩尔%计包含,

[0492] 约68至约75的量的 $\text{SiO}_2$ ;

[0493] 约10至约15的量的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

[0494] 约0.5至约5的量的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;

[0495] 约2至约10的量的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;

[0496] 约0至约6的量的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;

- [0497] 约1至约4的量的MgO;
- [0498] 约0至约3的量的ZnO;以及
- [0499] 约0至约5的量的CaO,
- [0500] 其中所述玻璃基材是无定形的并且经强化,
- [0501] 其中Na<sub>2</sub>O浓度变化,并且玻璃基材基本没有成核剂。
- [0502] 实施方式91,如实施方式90所述的玻璃基材,还显示以下任意一种或多种
- [0503] 约0.45至约1的Li<sub>2</sub>O与R<sub>2</sub>O之比;
- [0504] 范围为约-5至约0的R<sub>2</sub>O的总量与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量之差;
- [0505] 范围为约0至约3的R<sub>x</sub>O的总量(以摩尔%计)与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量之差;和
- [0506] 范围为约0至约1的MgO的量(以摩尔%计)与R<sub>0</sub>的总量(以摩尔%计)之比。
- [0507] 实施方式92,如实施方式1-88中任一项所述的玻璃基制品,所述第一表面和第二表面中至少一个的努氏划痕阈值超过7N。
- [0508] 实施方式93,如实施方式1-88和92中任一项所述的玻璃基制品,所述第一表面和第二表面中至少一个的努氏划痕阈值小于14N。
- [0509] 实施方式94,如实施方式1-88和92-93中任一项所述的玻璃基制品,其中,强化的玻璃基基材具有以下之一:(i)至少60%存活率;(ii)至少80%存活率;当经过用直径为10mm的4.2g不锈钢球从(i)约80cm;(ii)约88cm;(iii)约90cm;和(iv)约95cm之一的高度掉落到布置在玻璃的所述表面上的30目砂纸进行倒球跌落测试时,在所述砂纸和玻璃的所述表面之间有100μm空气间隙,其中所述存活率基于对至少5个样品的测试。
- [0510] 实施方式95,如实施方式1-88和92-94中任一项所述的玻璃基制品,其中,强化的玻璃基基材具有以下之一的平均破裂高度:(i)超过70cm;(ii)超过75cm;(iii)超过80cm;和(iv)超过85cm;当经过用直径为10mm的4.2g不锈钢球掉落到布置在玻璃的所述表面上的30目砂纸进行倒球跌落测试时,在所述砂纸和玻璃的所述表面之间有100μm空气间隙,其中所述存活率基于对至少5个样品的测试。

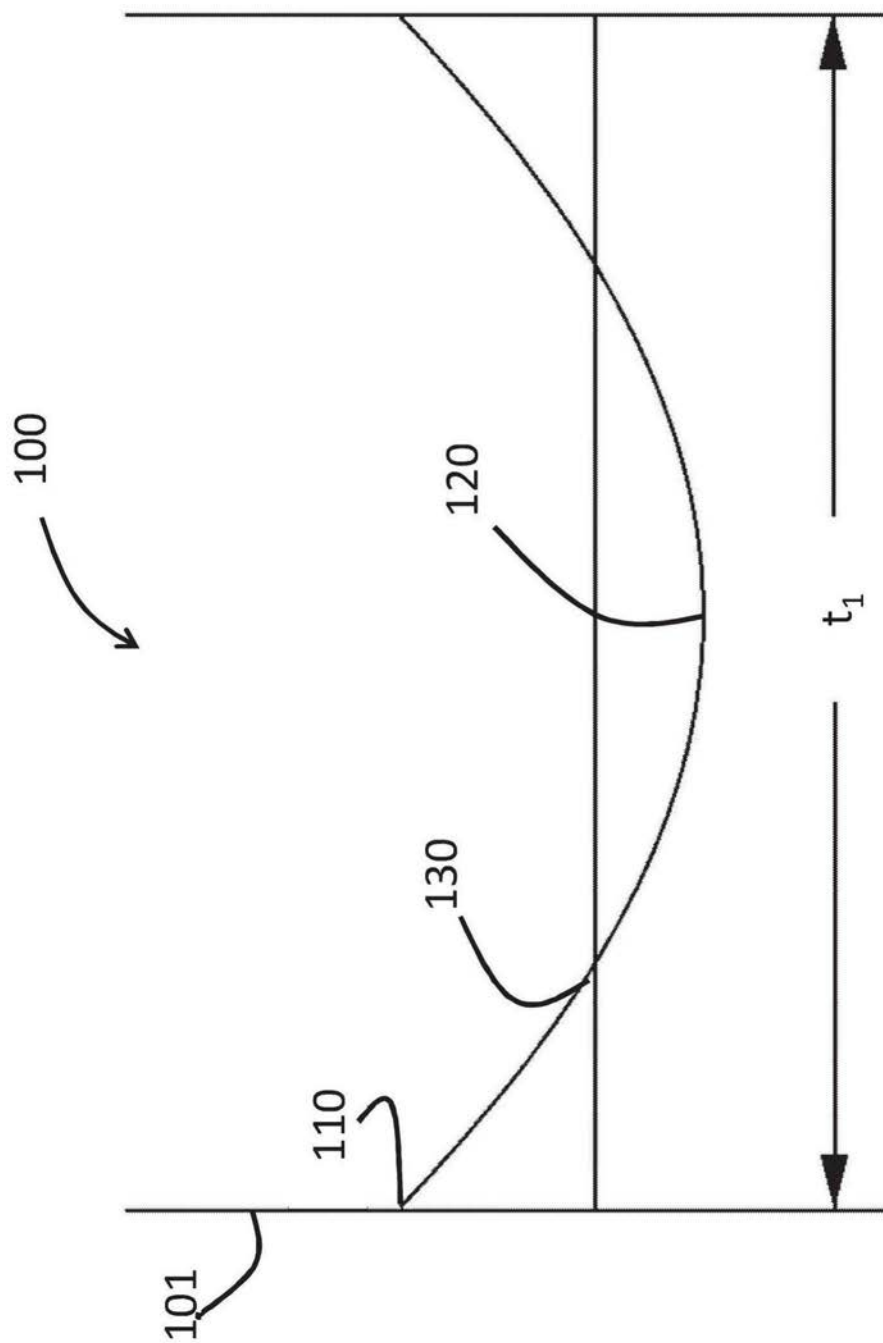


图1

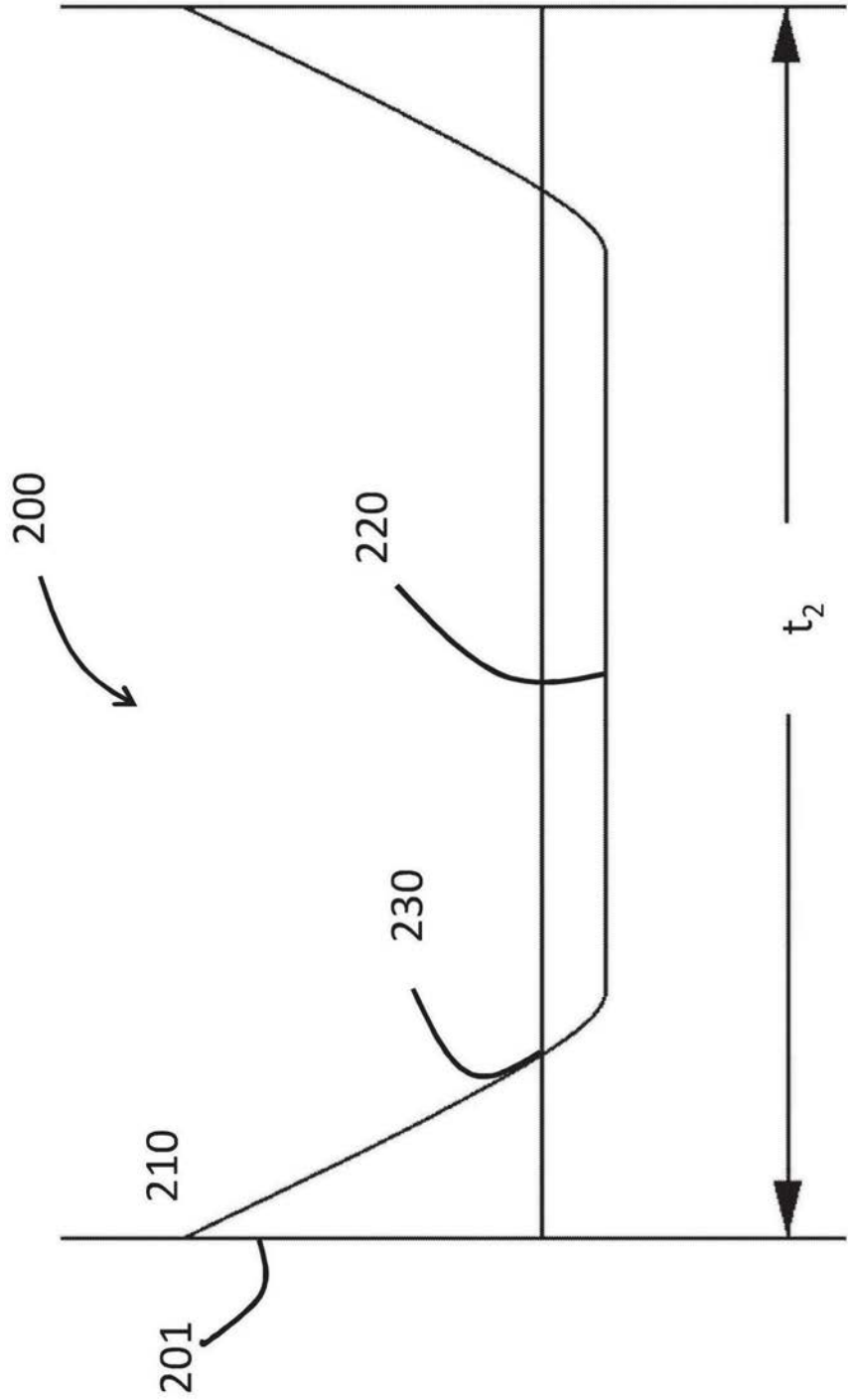


图2

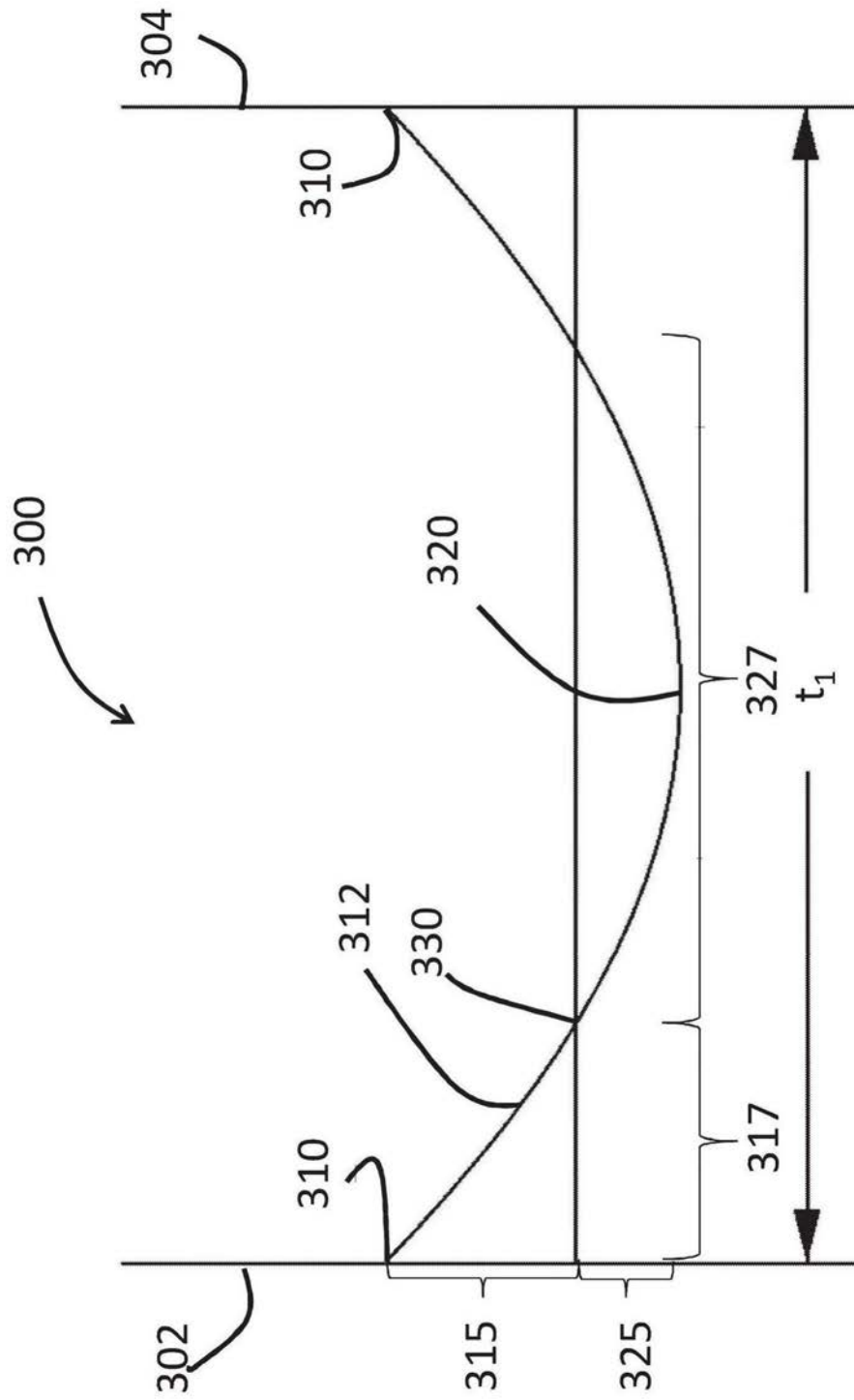


图3

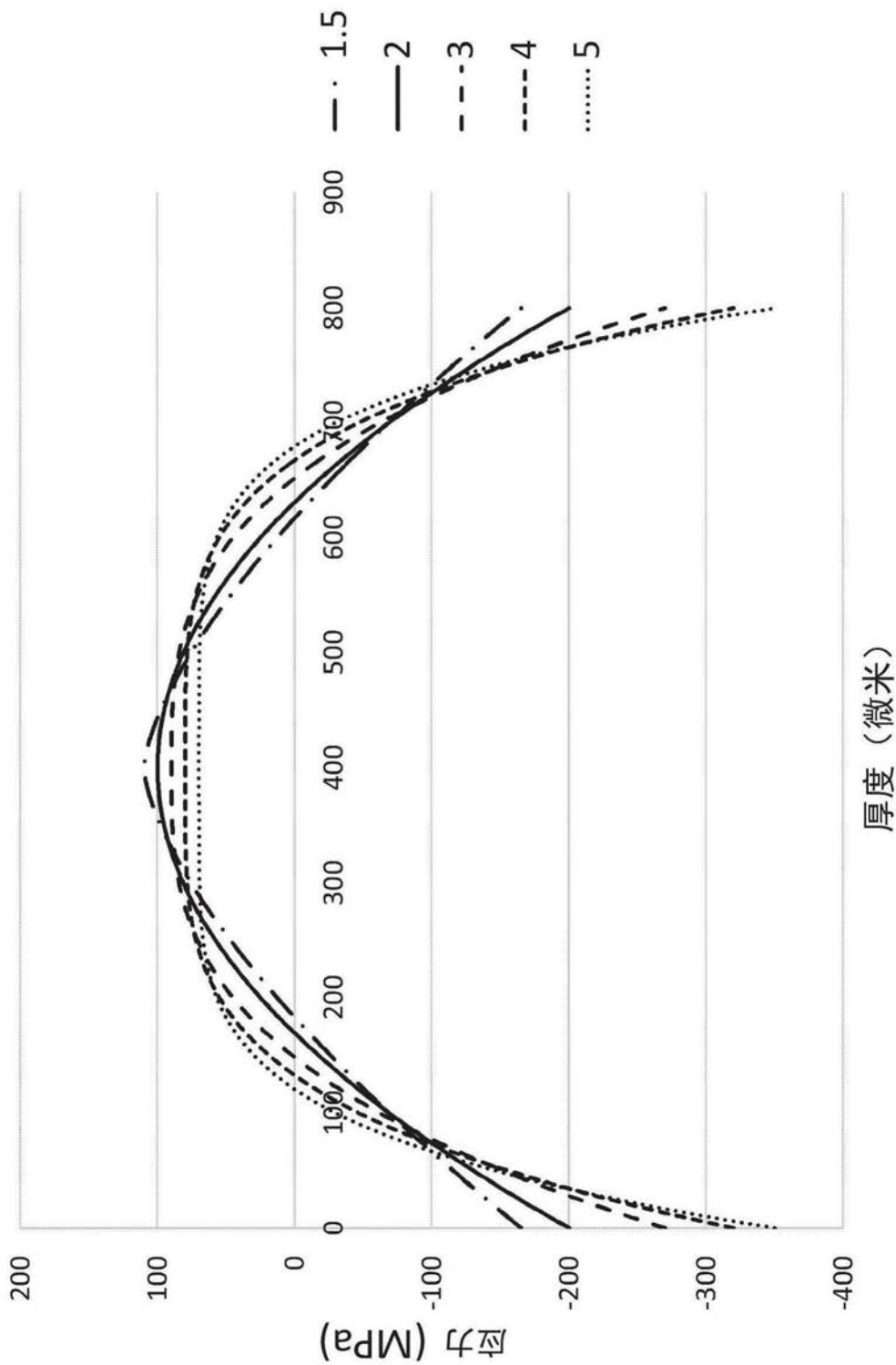


图4

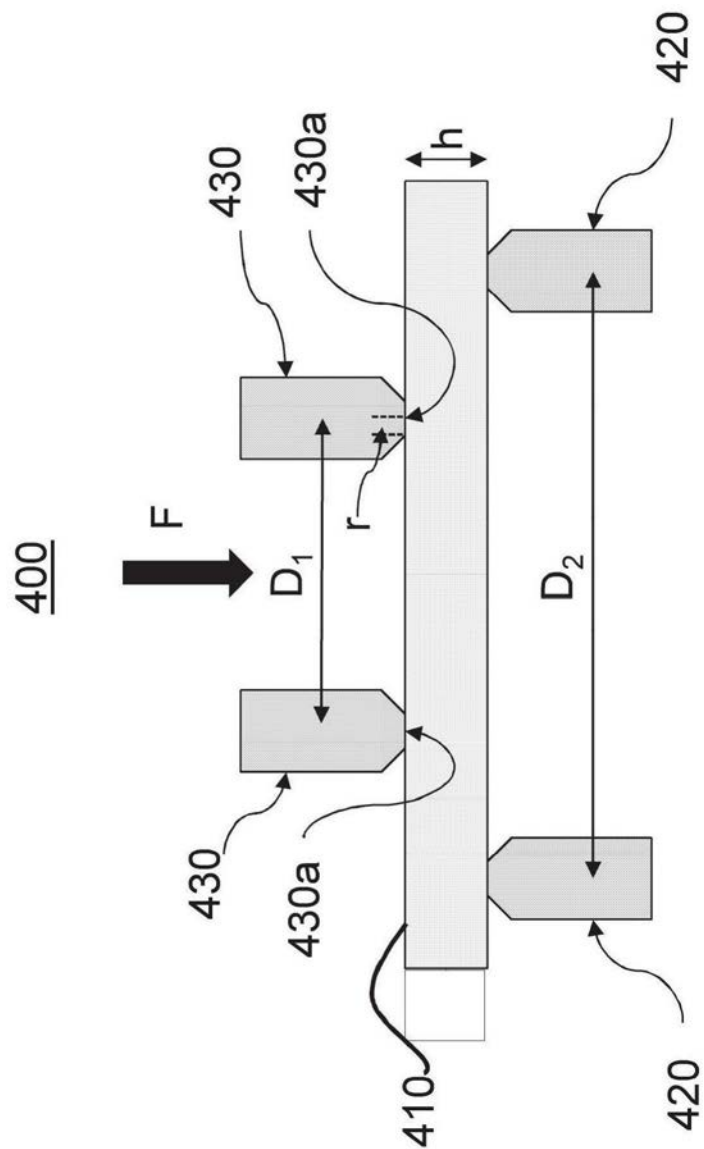


图5



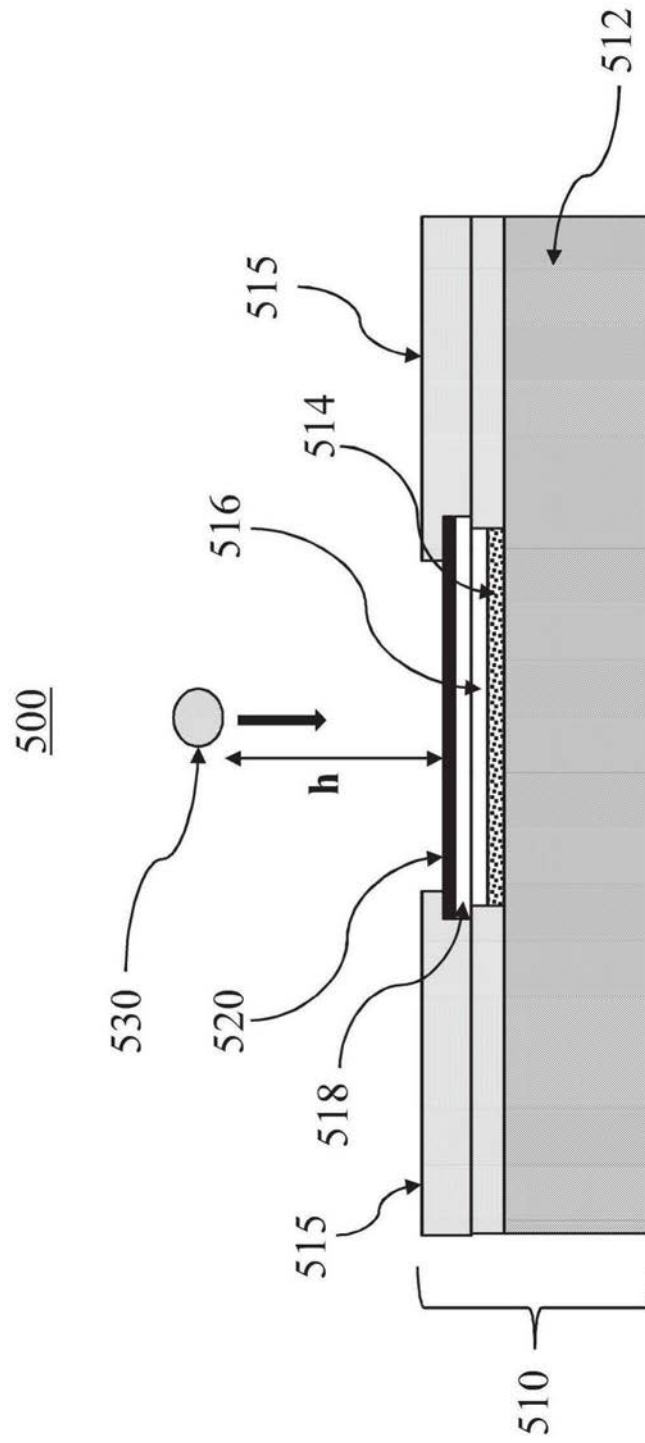


图6

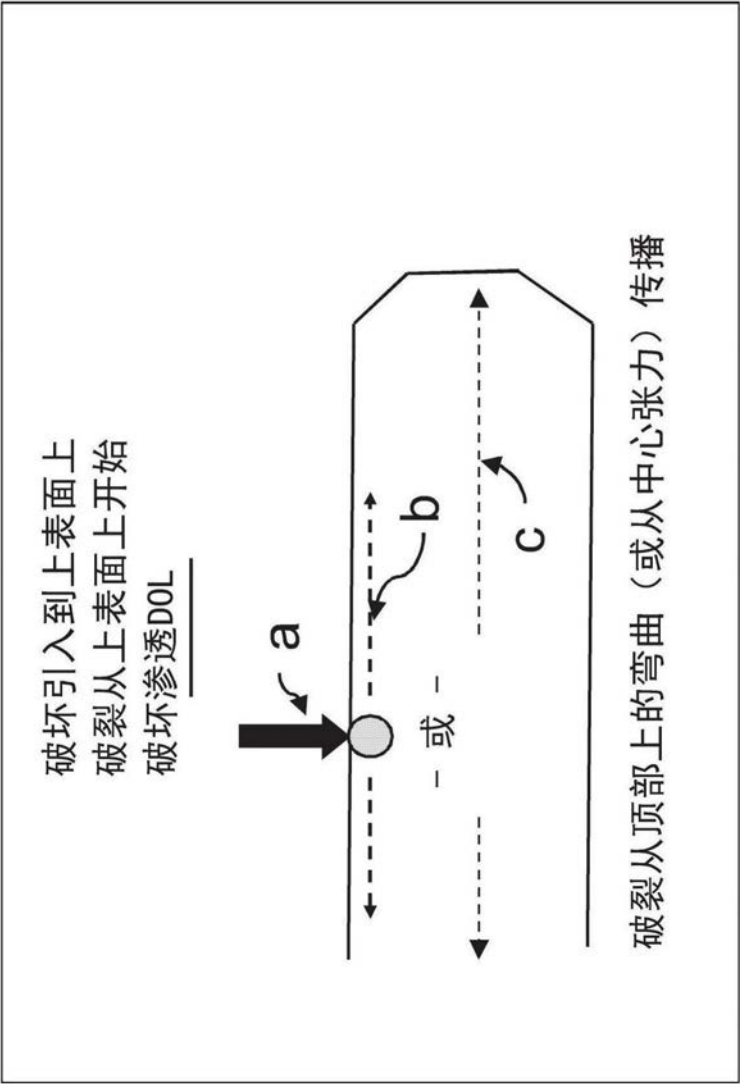


图7

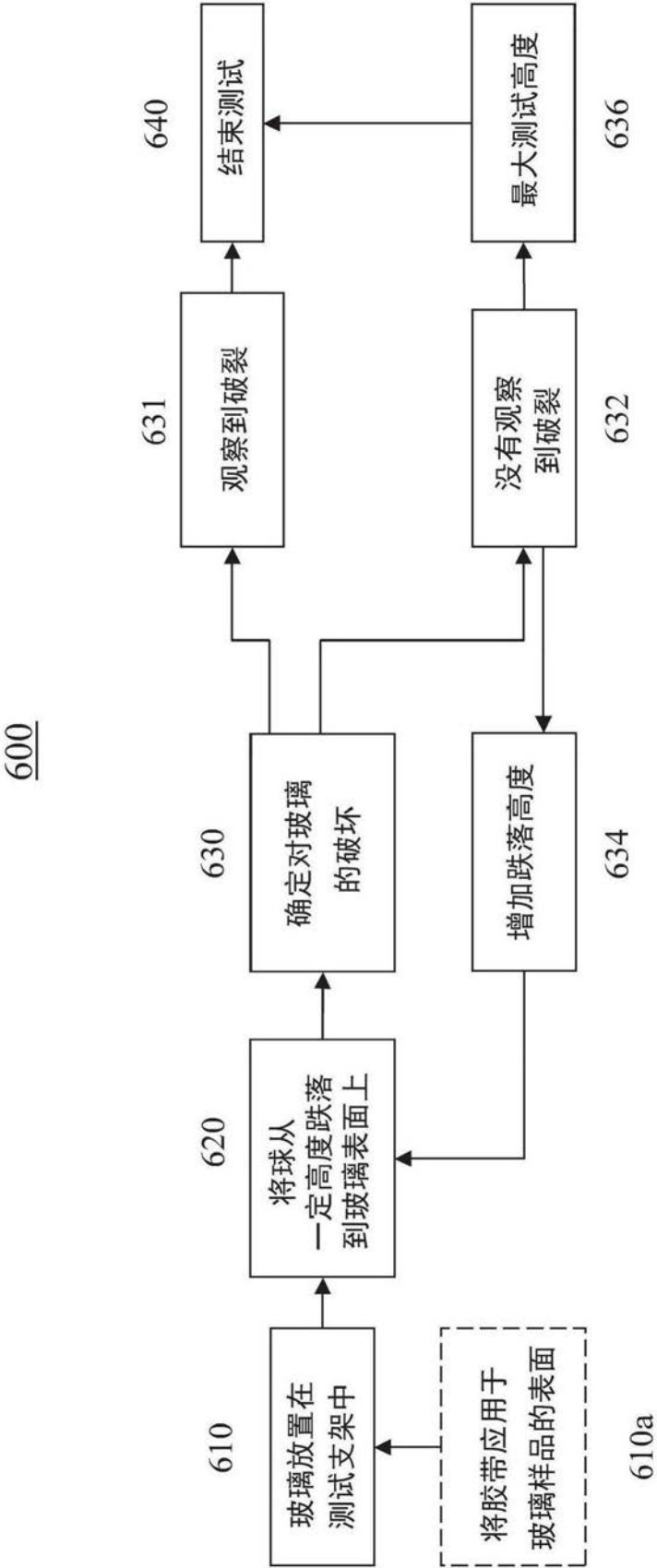


图8

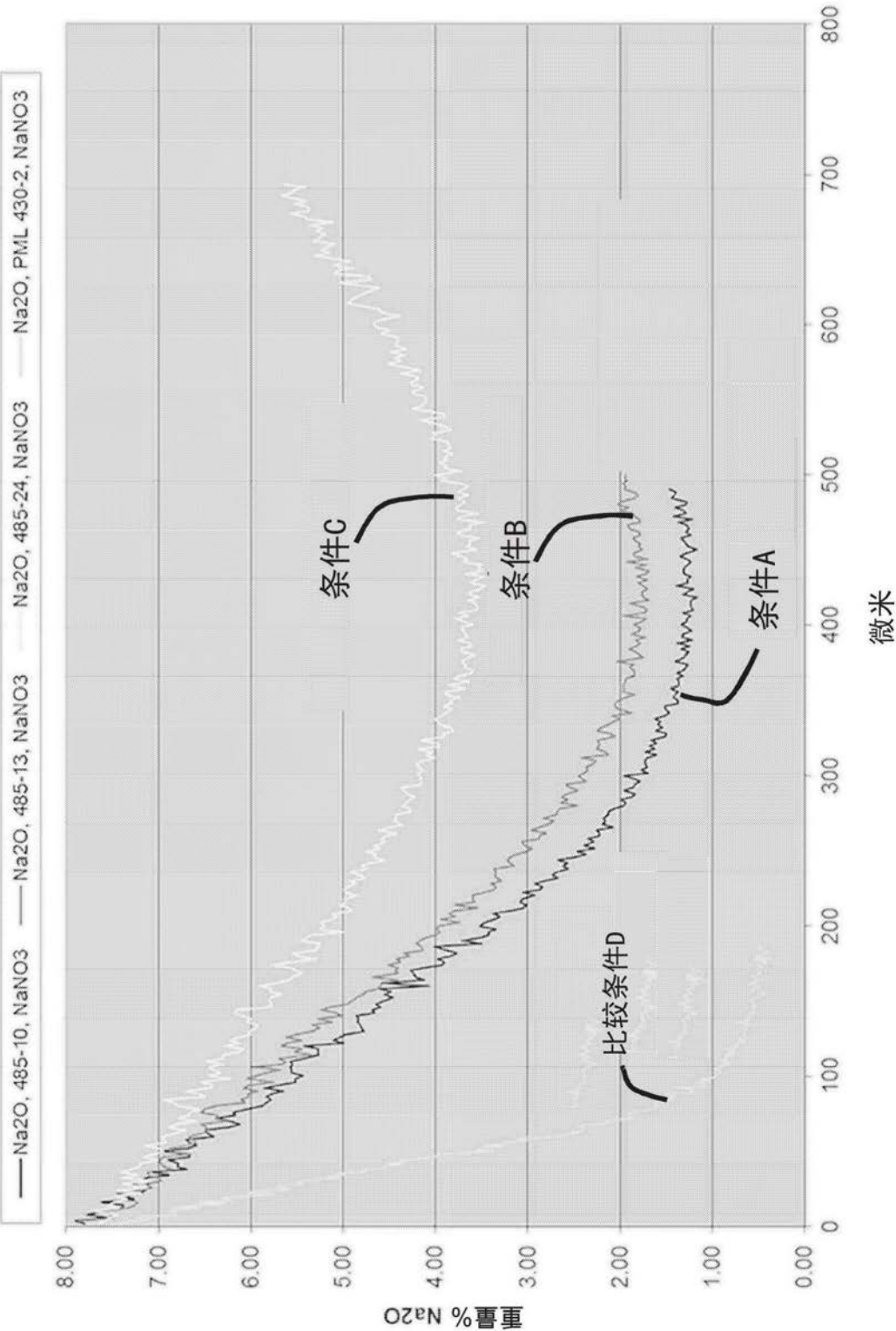


图9

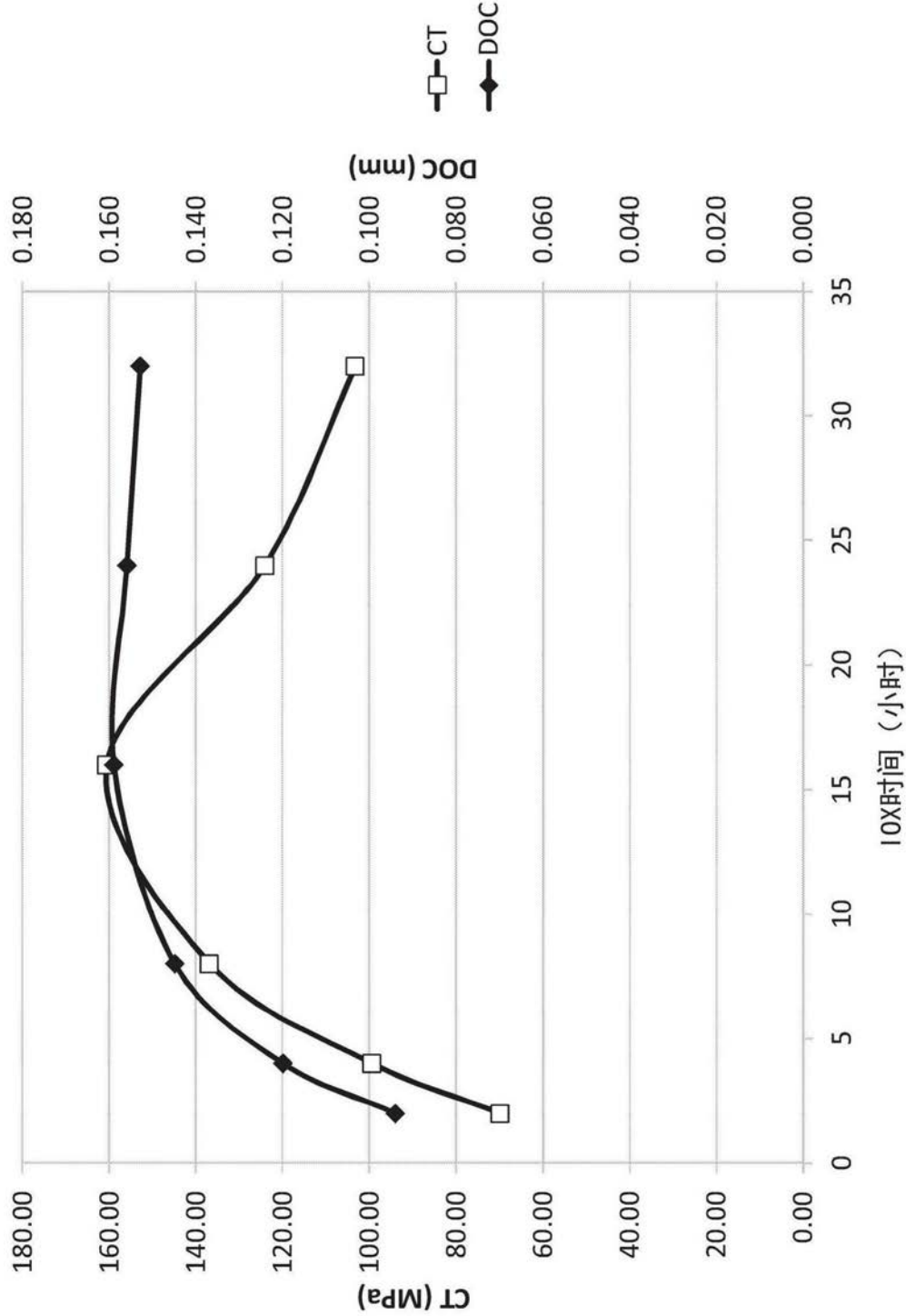


图10

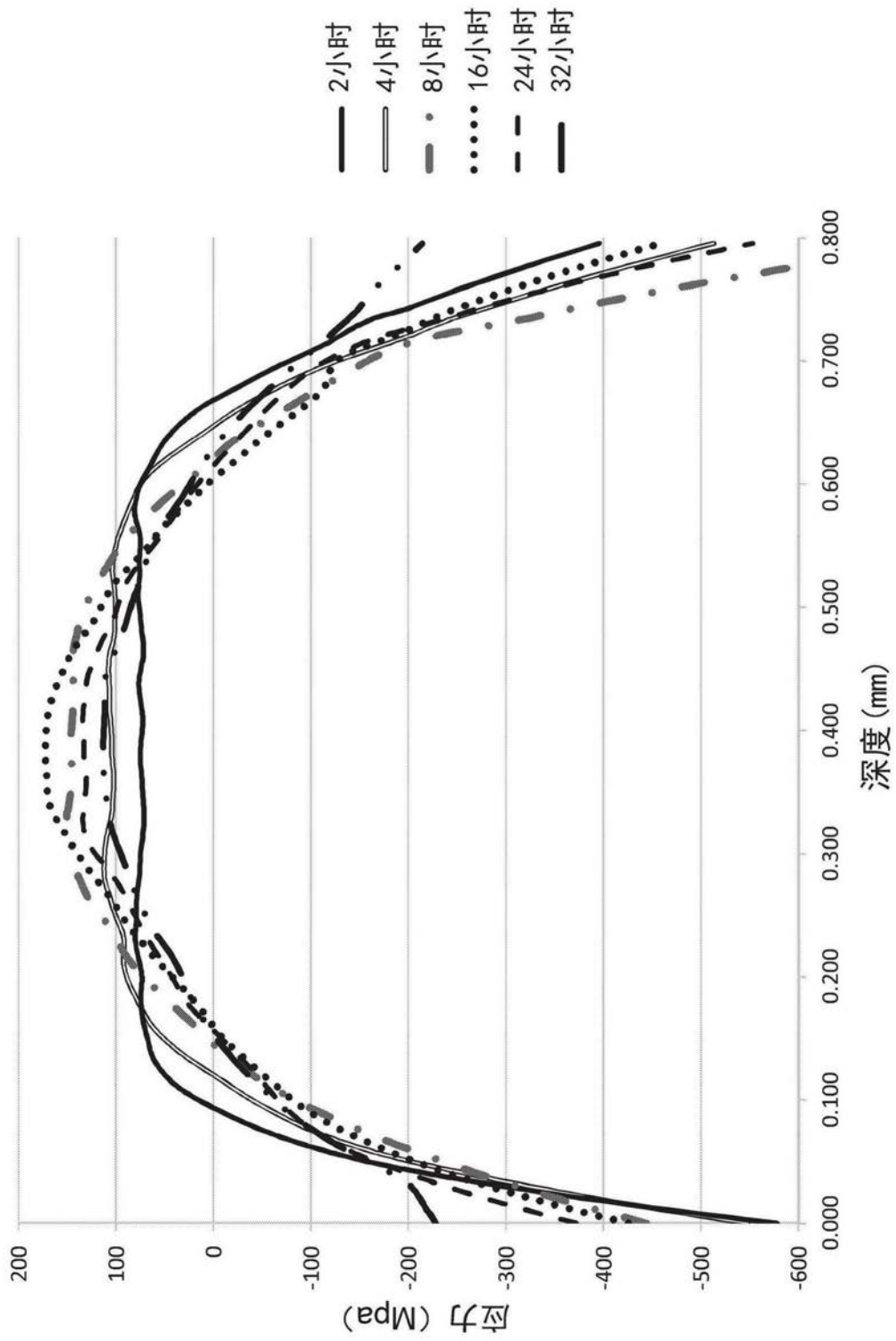


图11

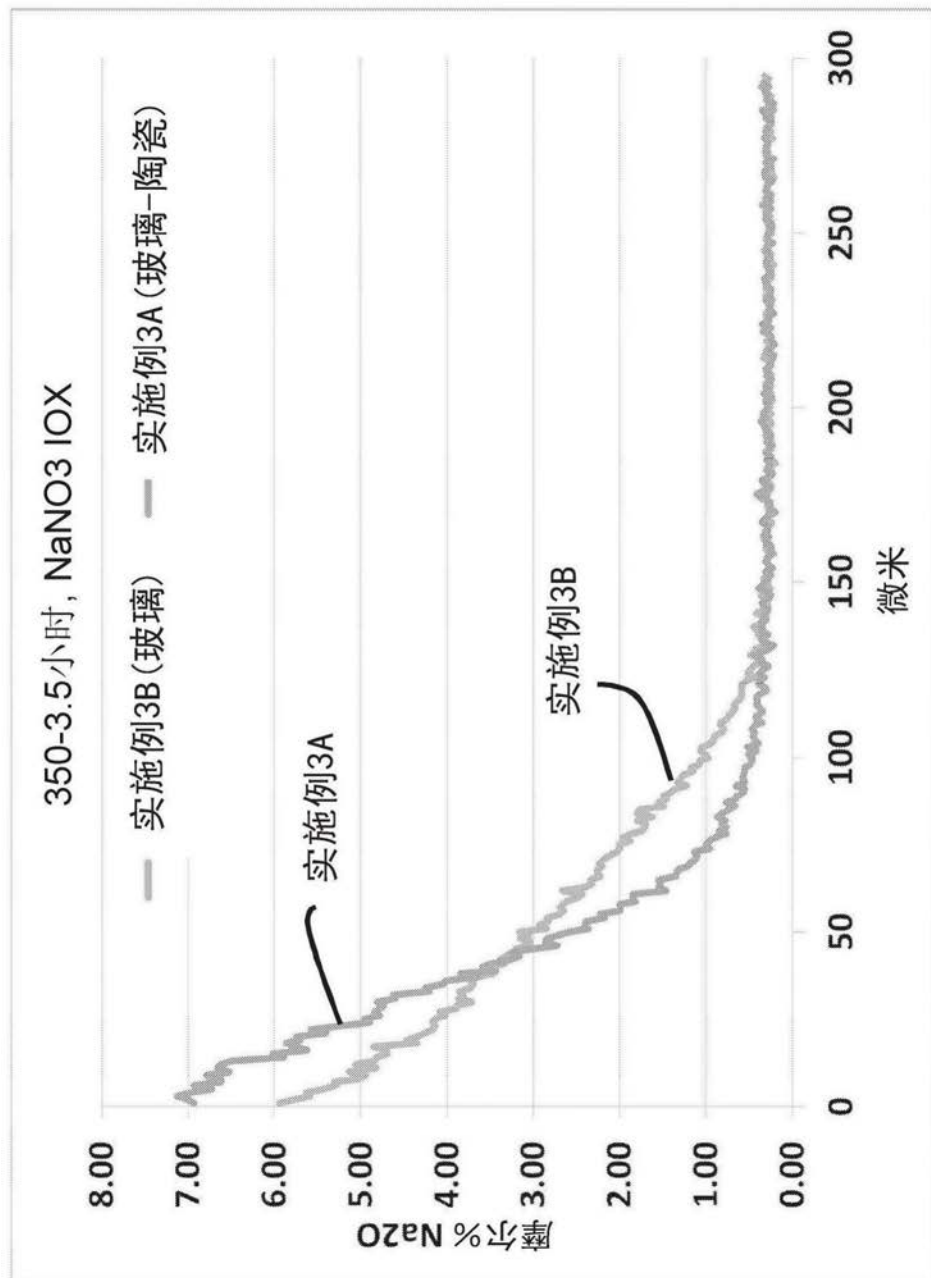


图12

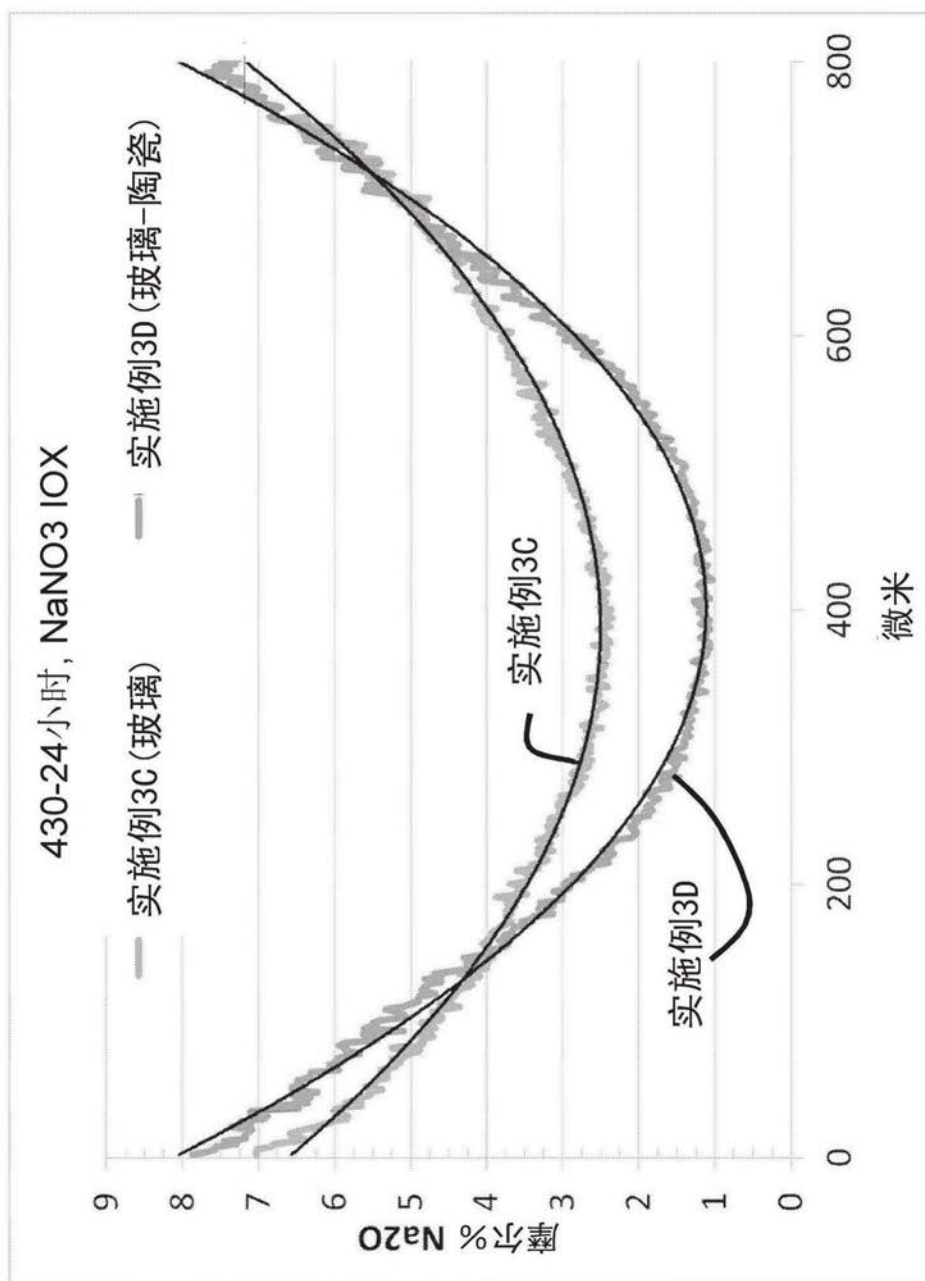


图13



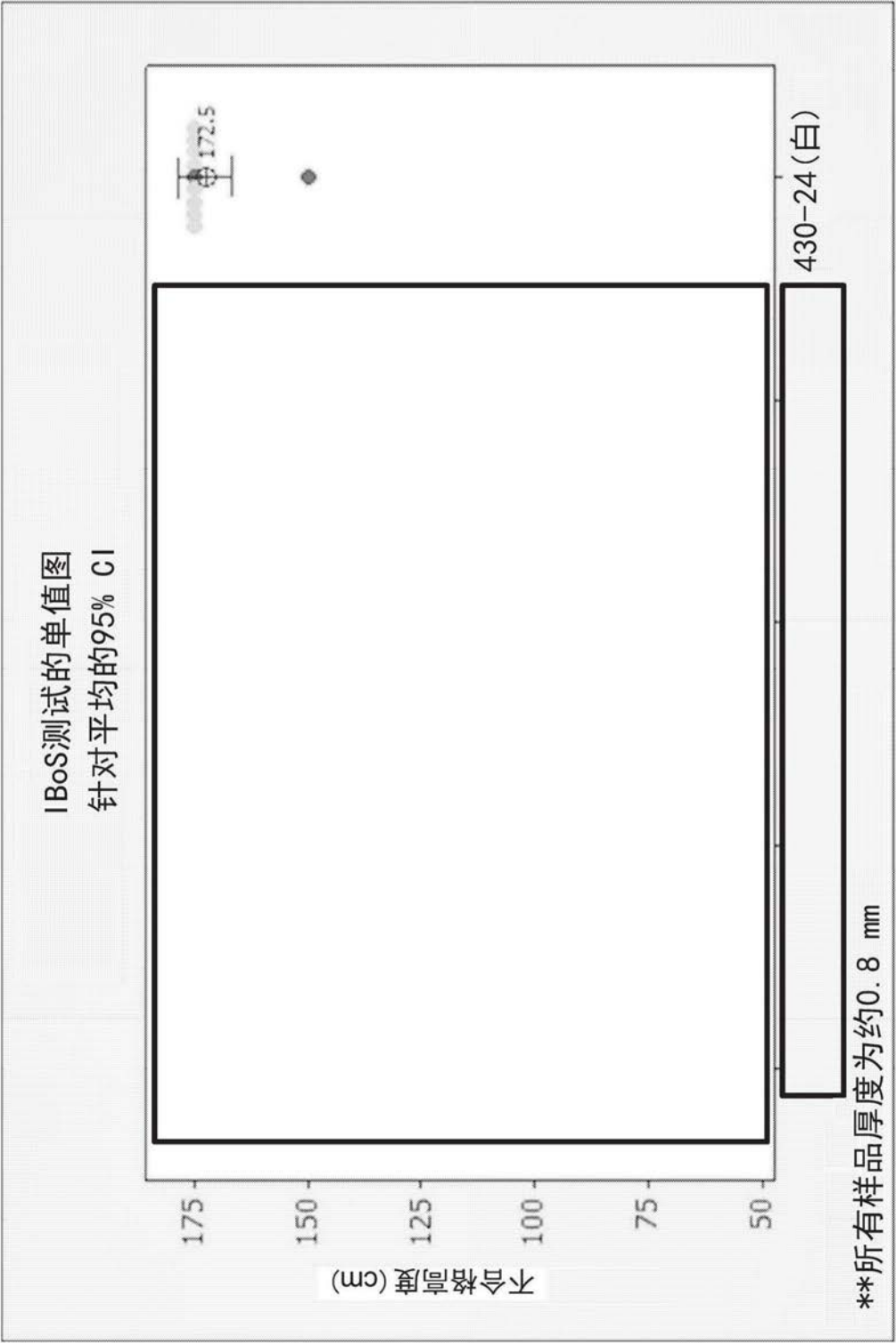


图13A

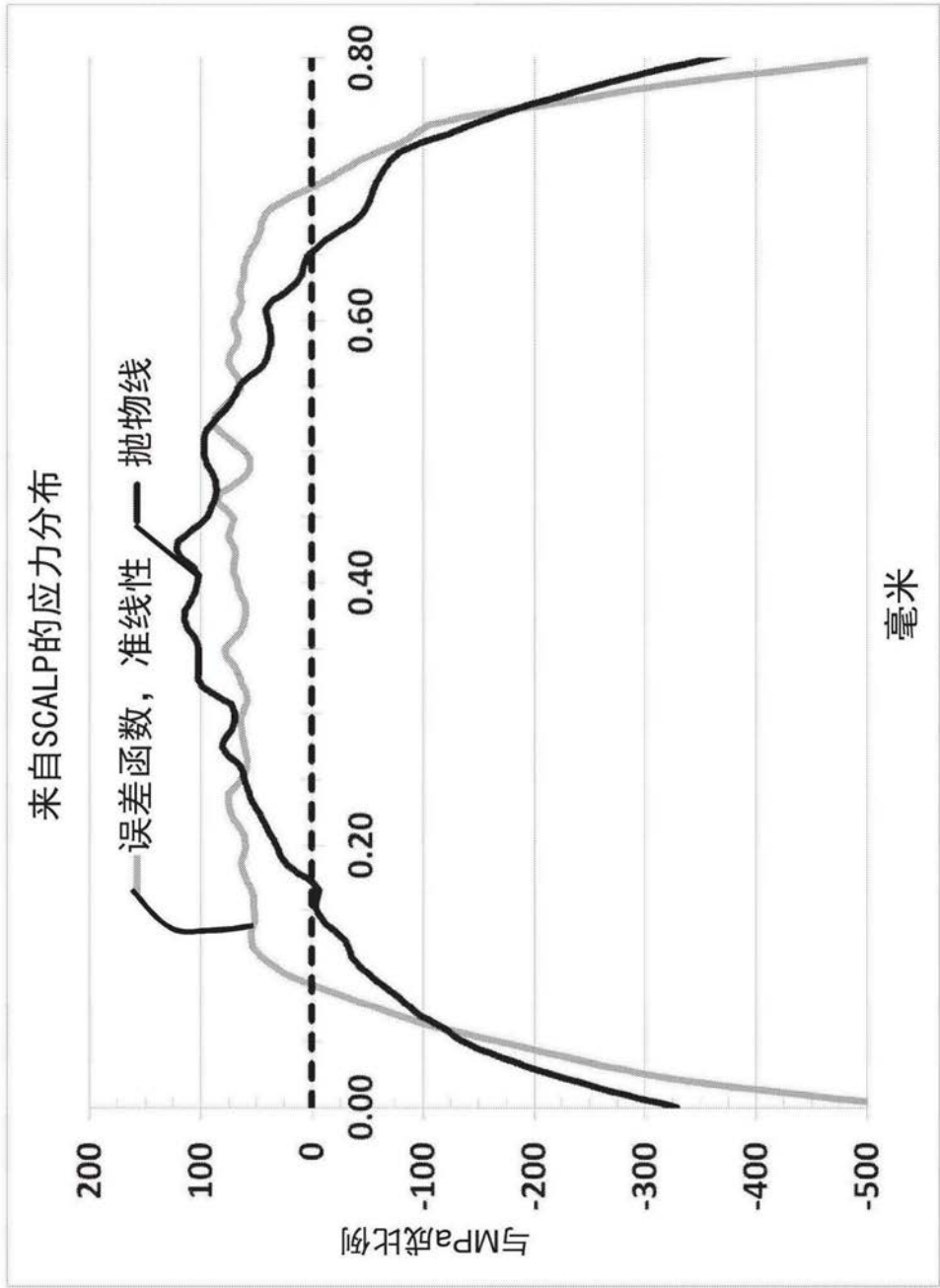


图14

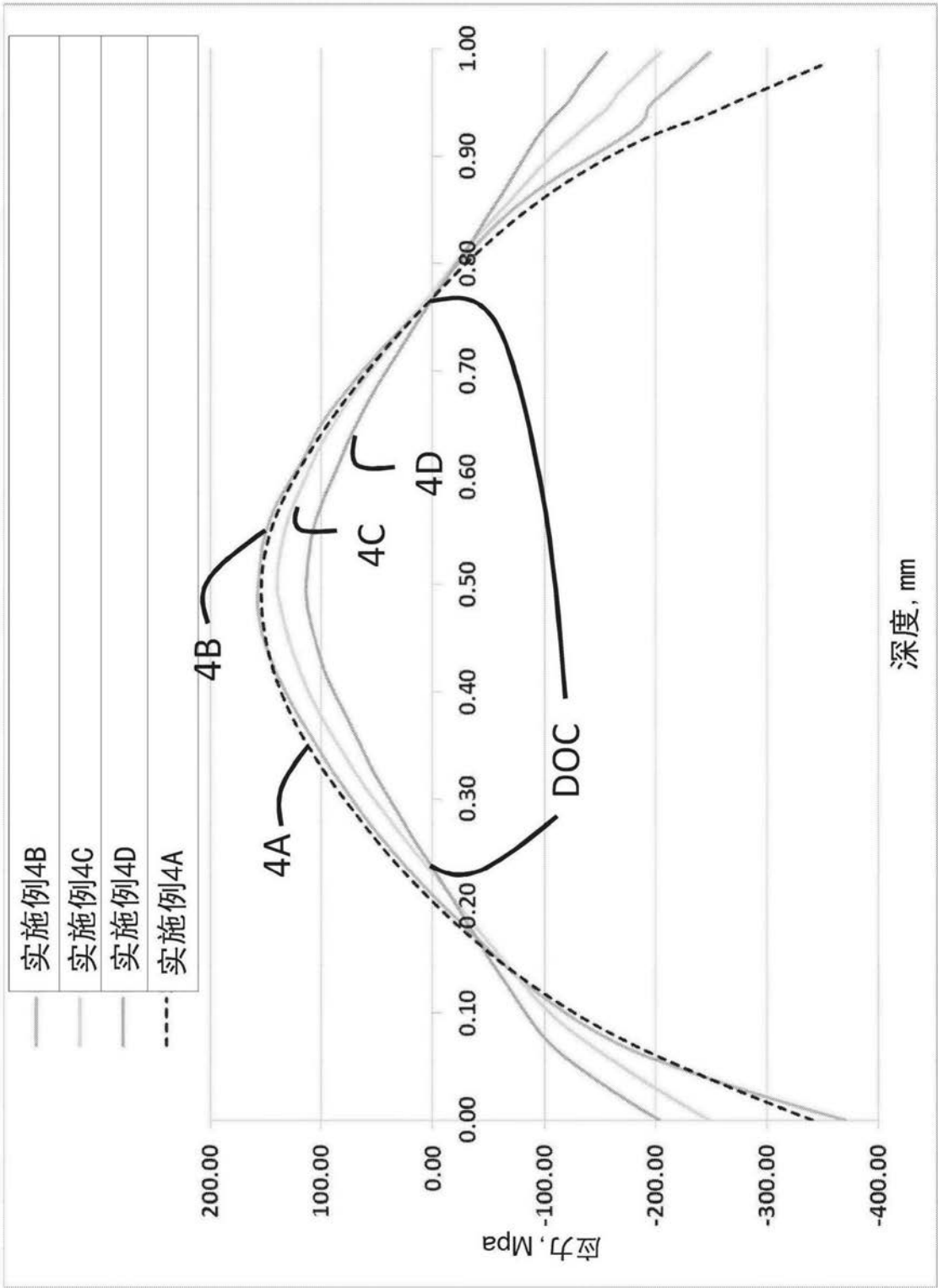


图15

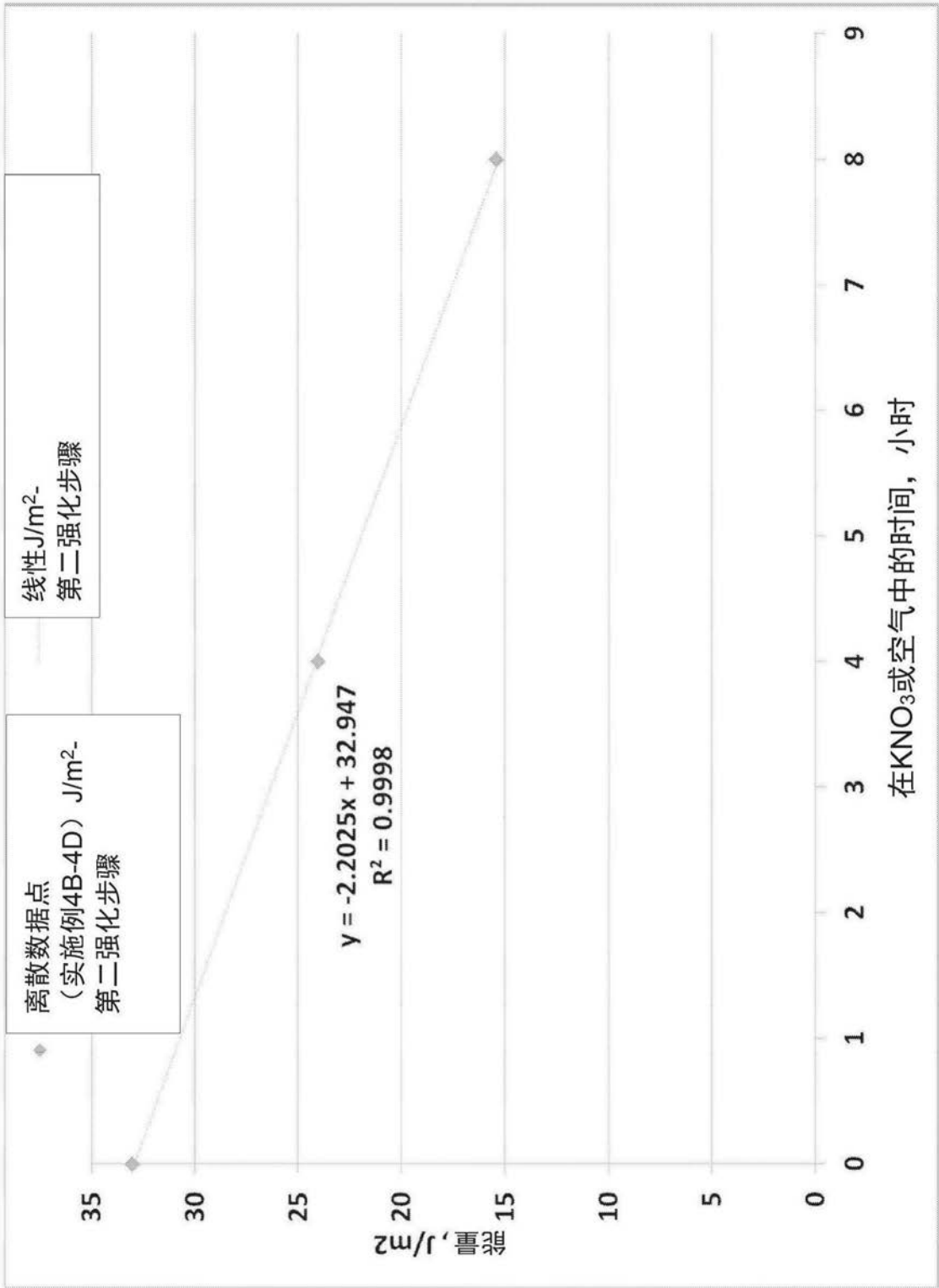


图16

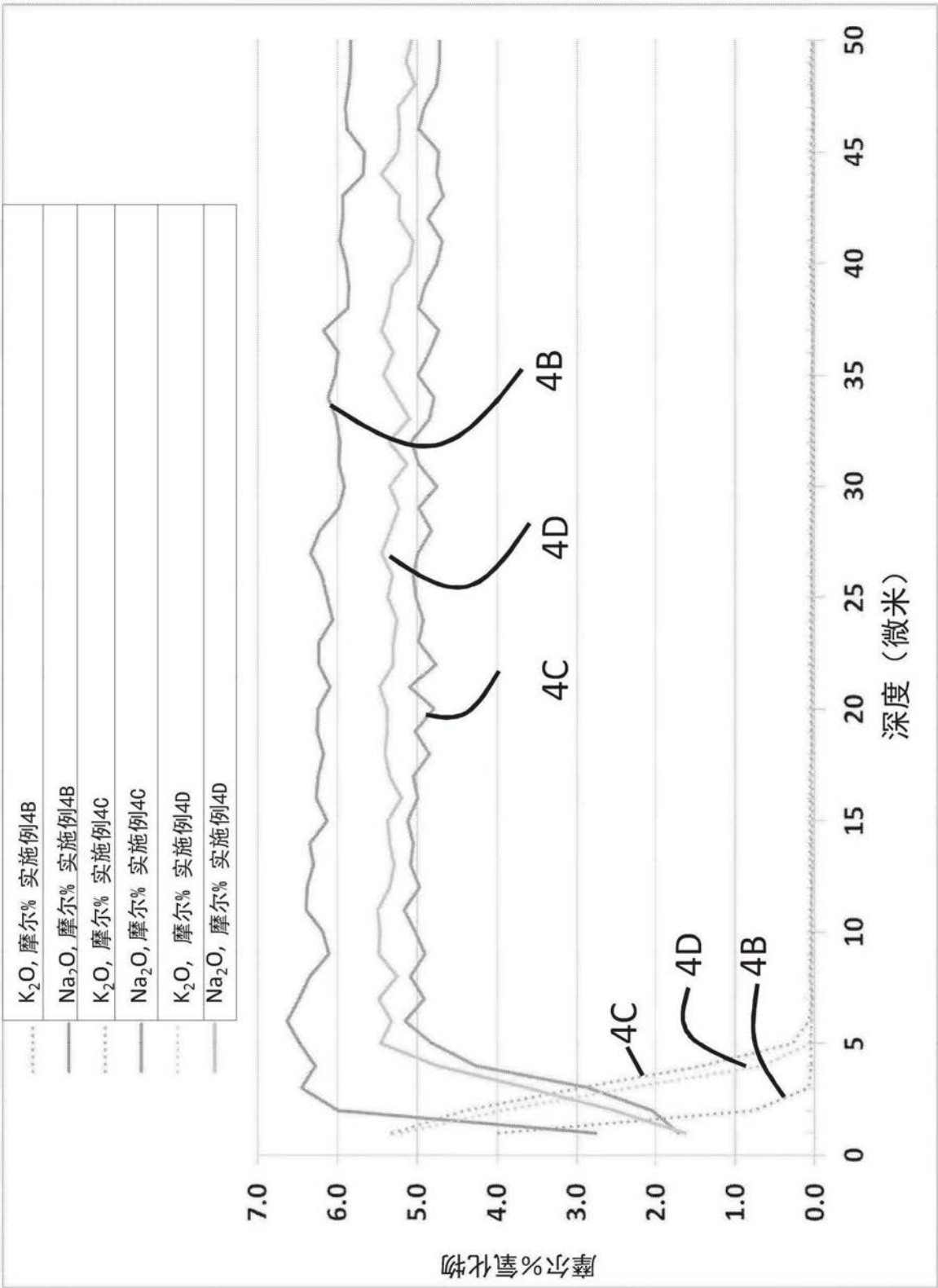


图17

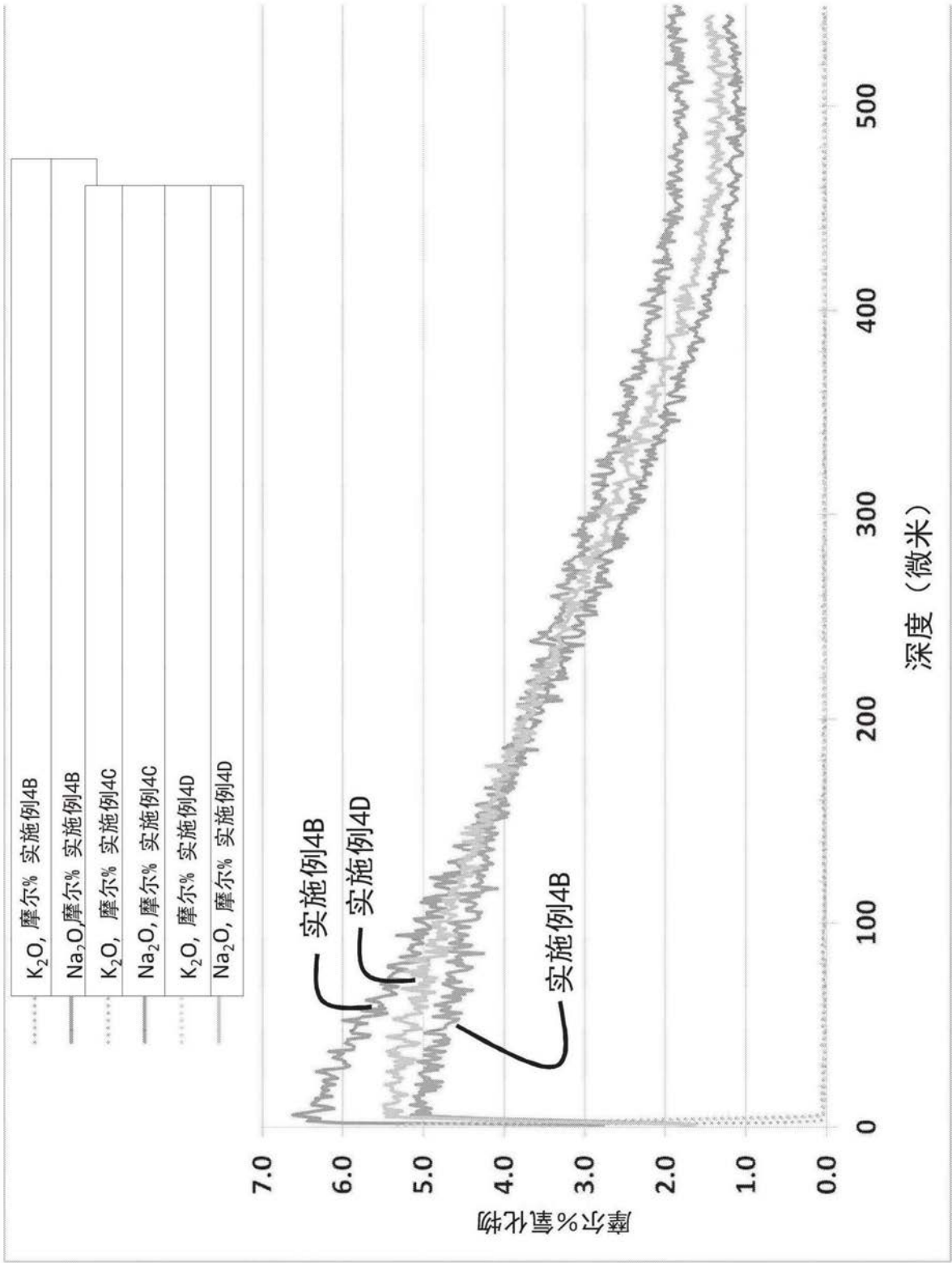


图18

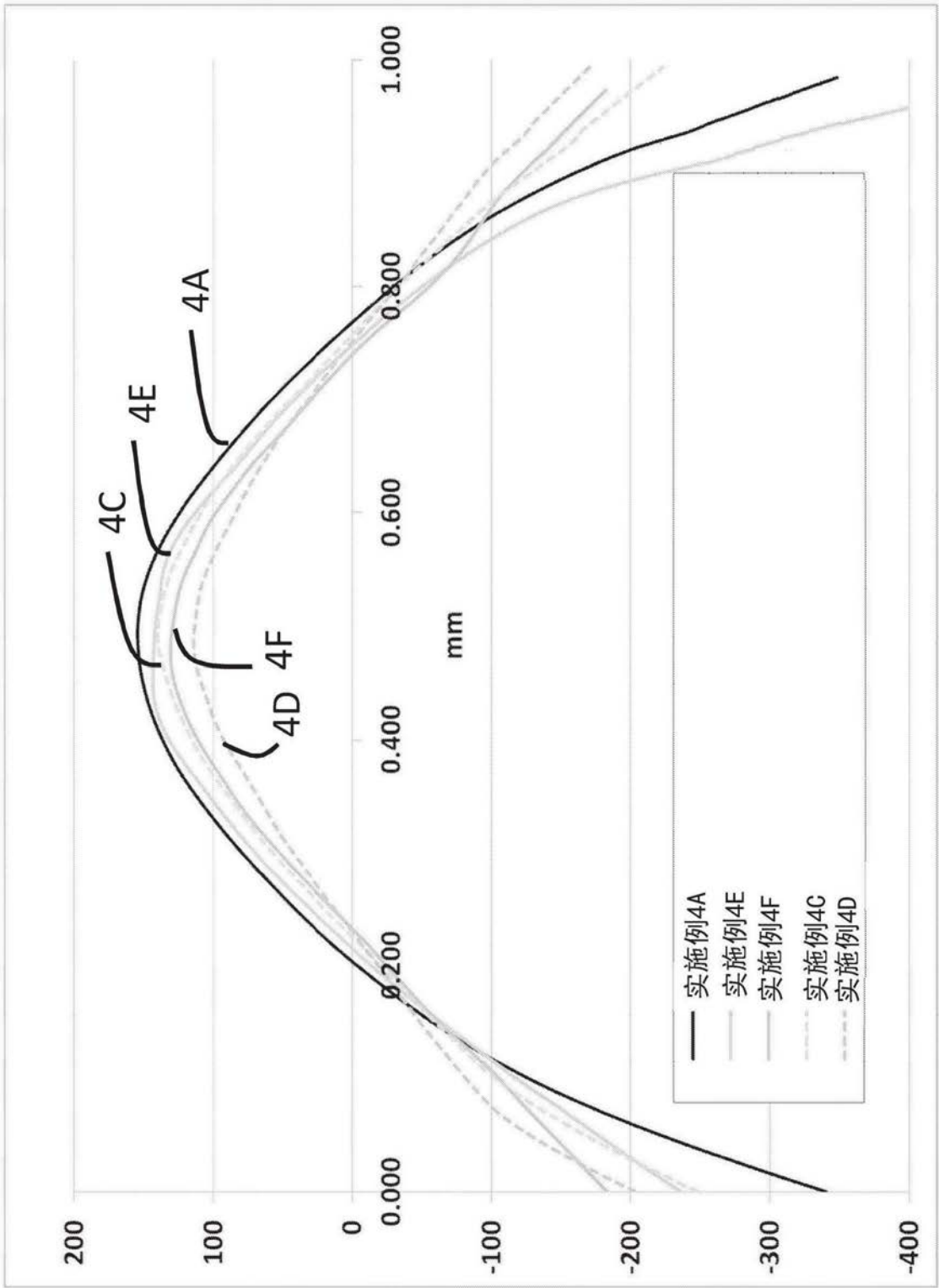


图19

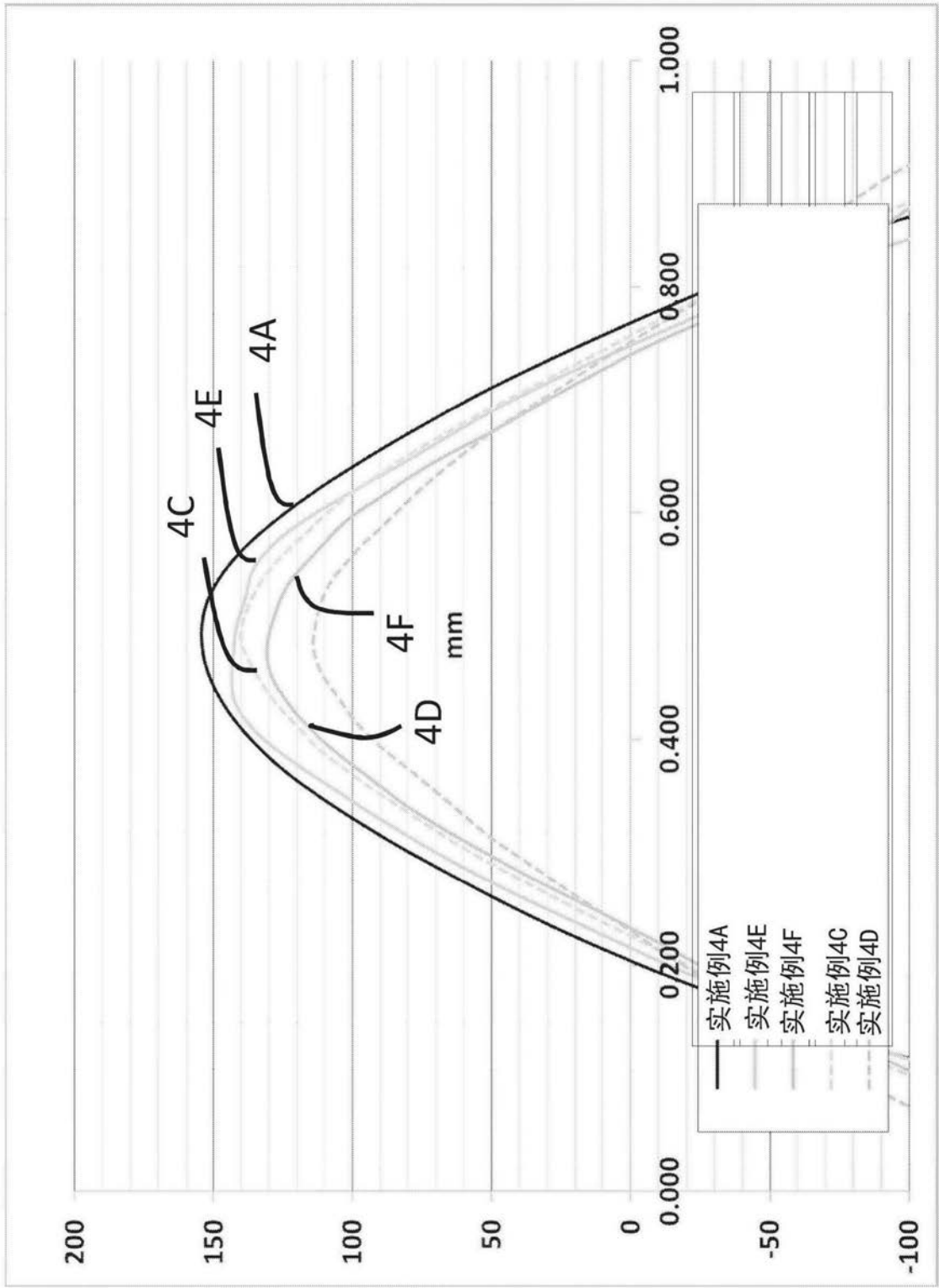


图20



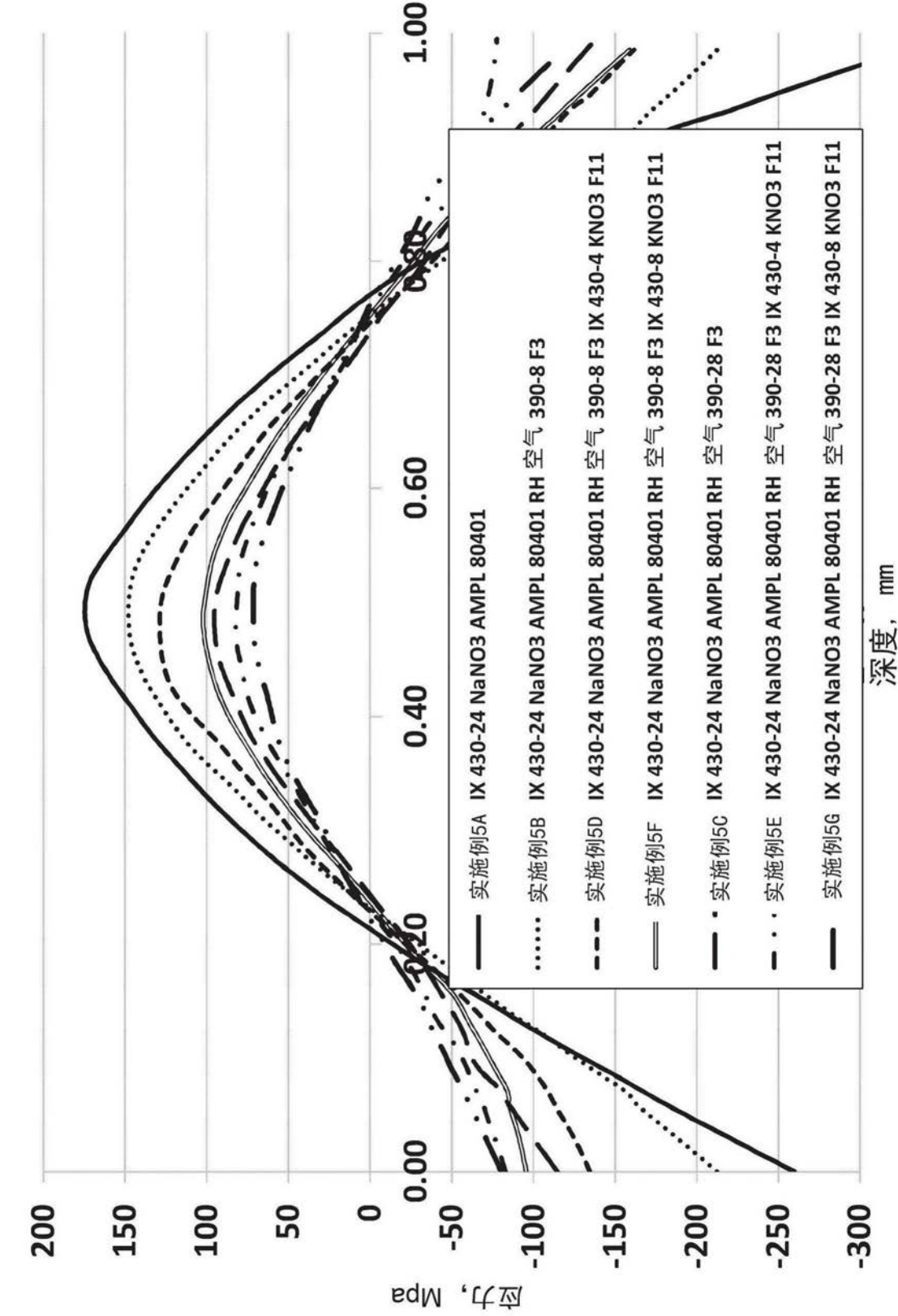


图21

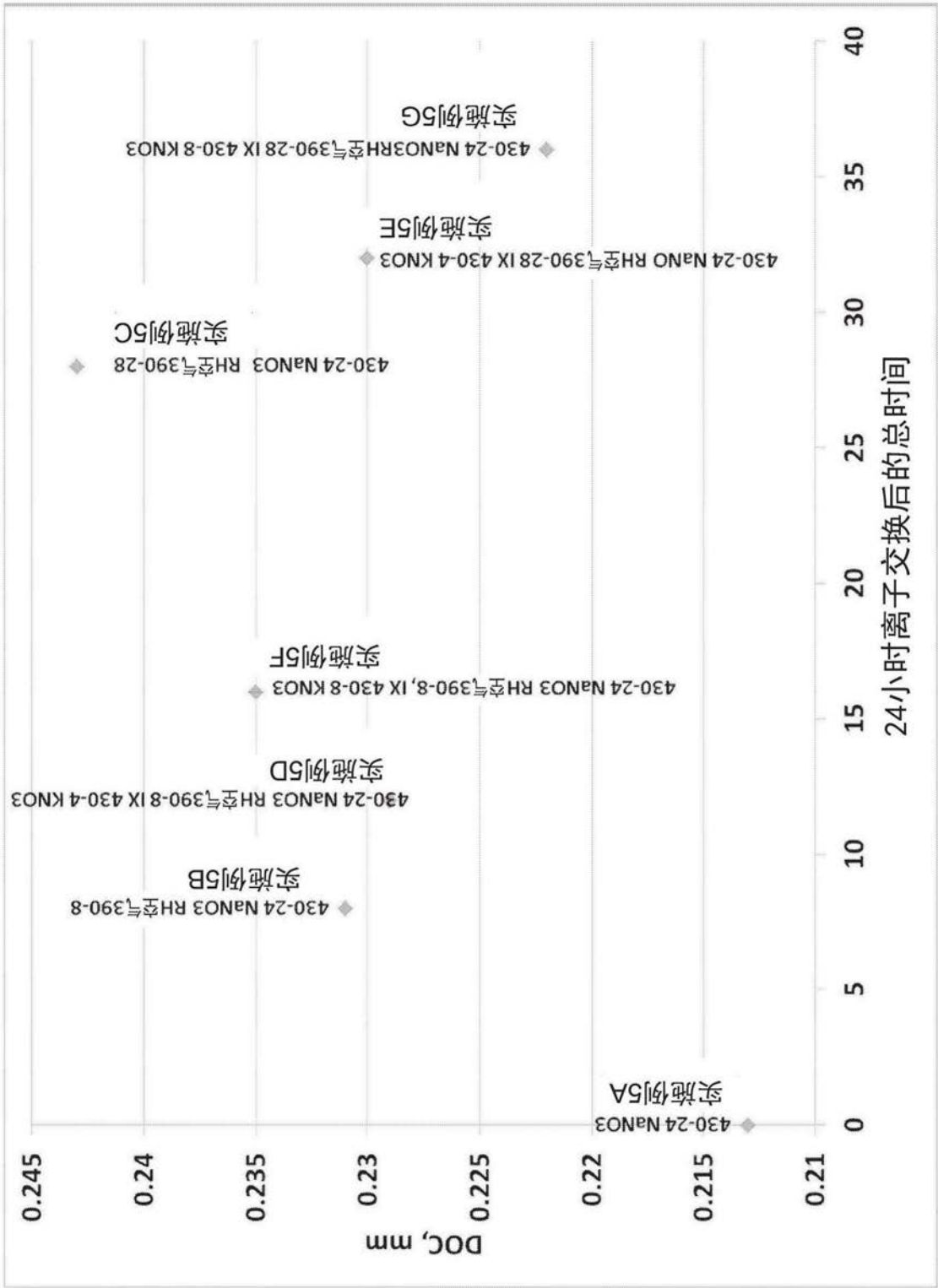


图22

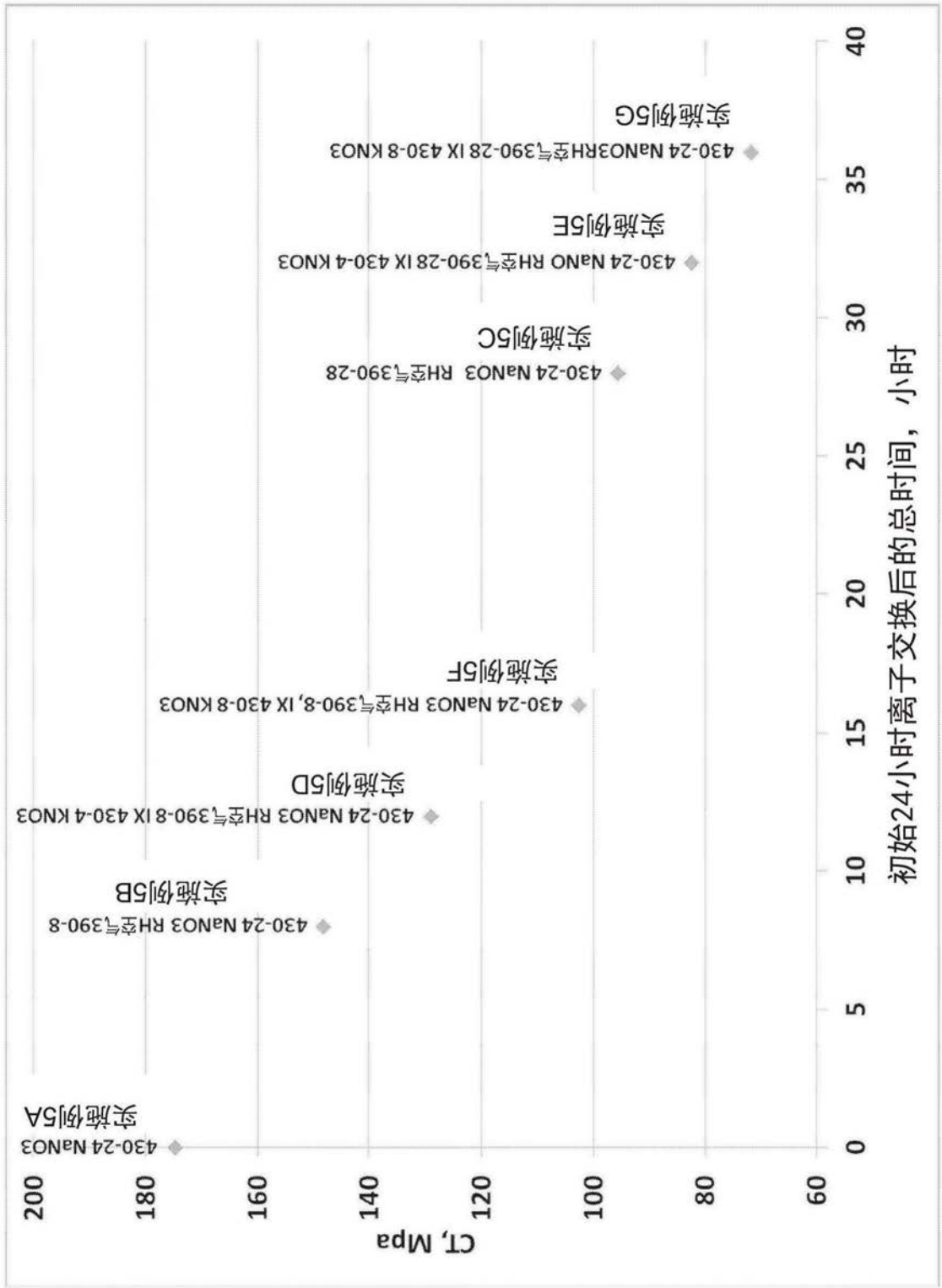


图23

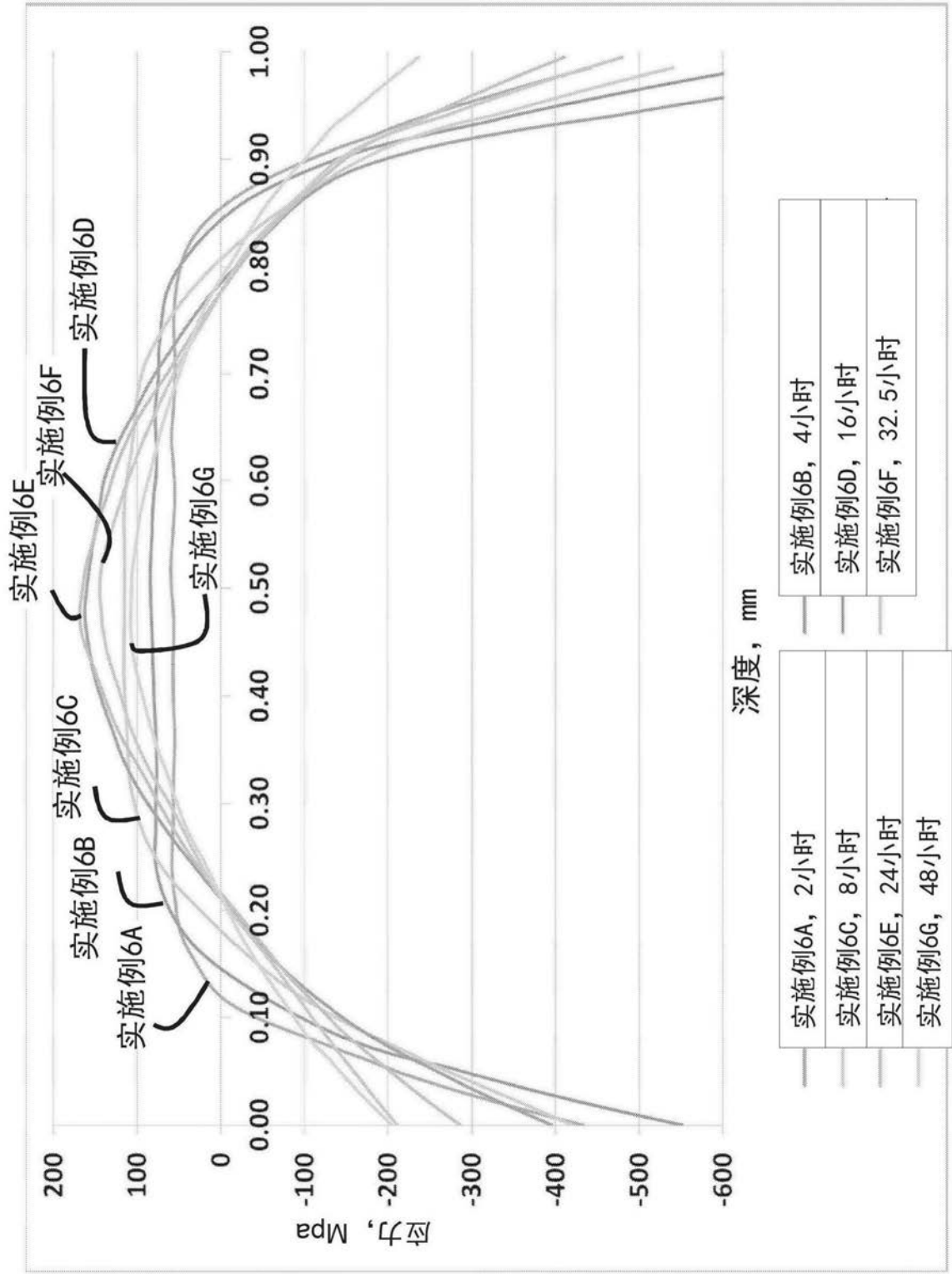


图24

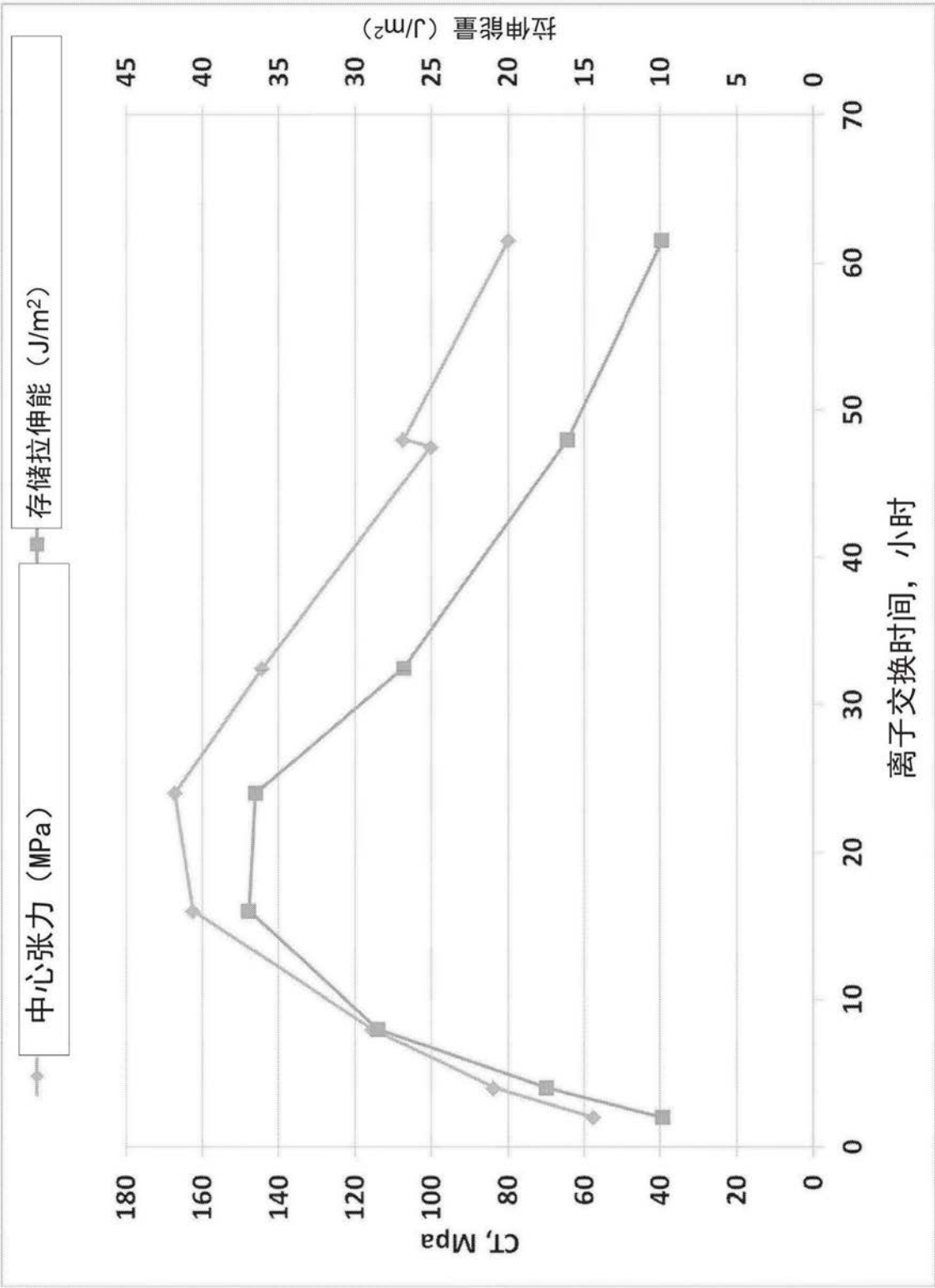


图25

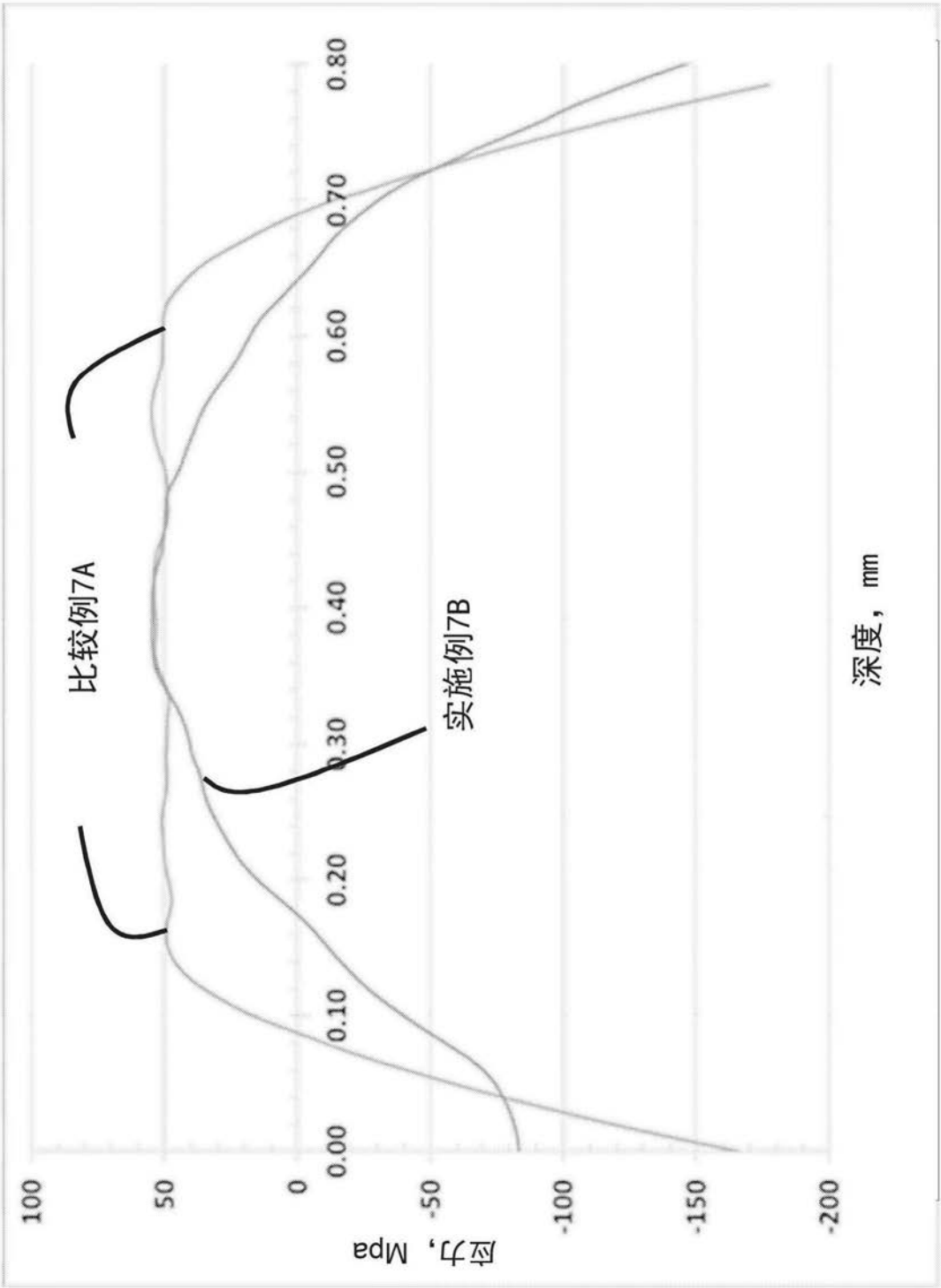


图26

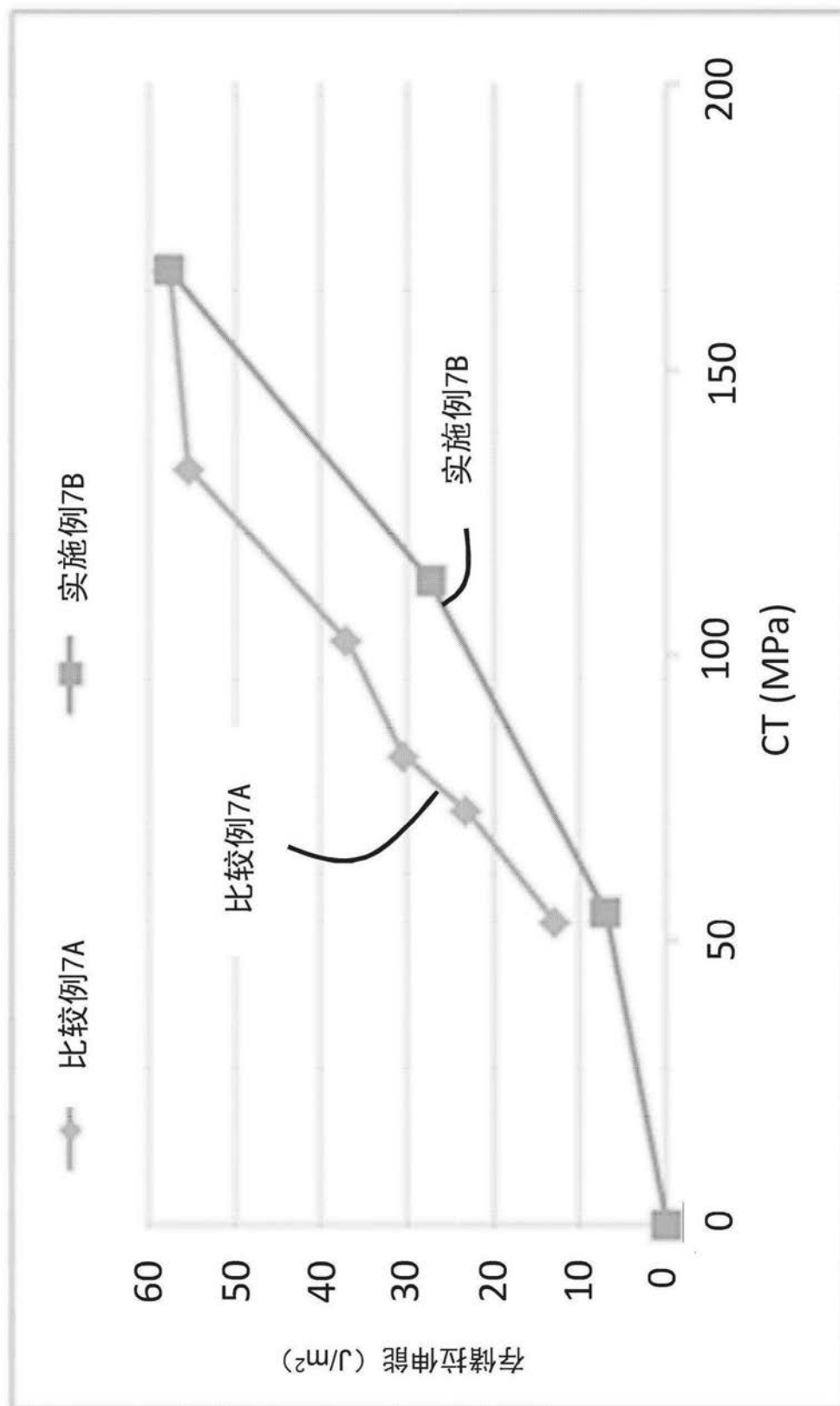


图27

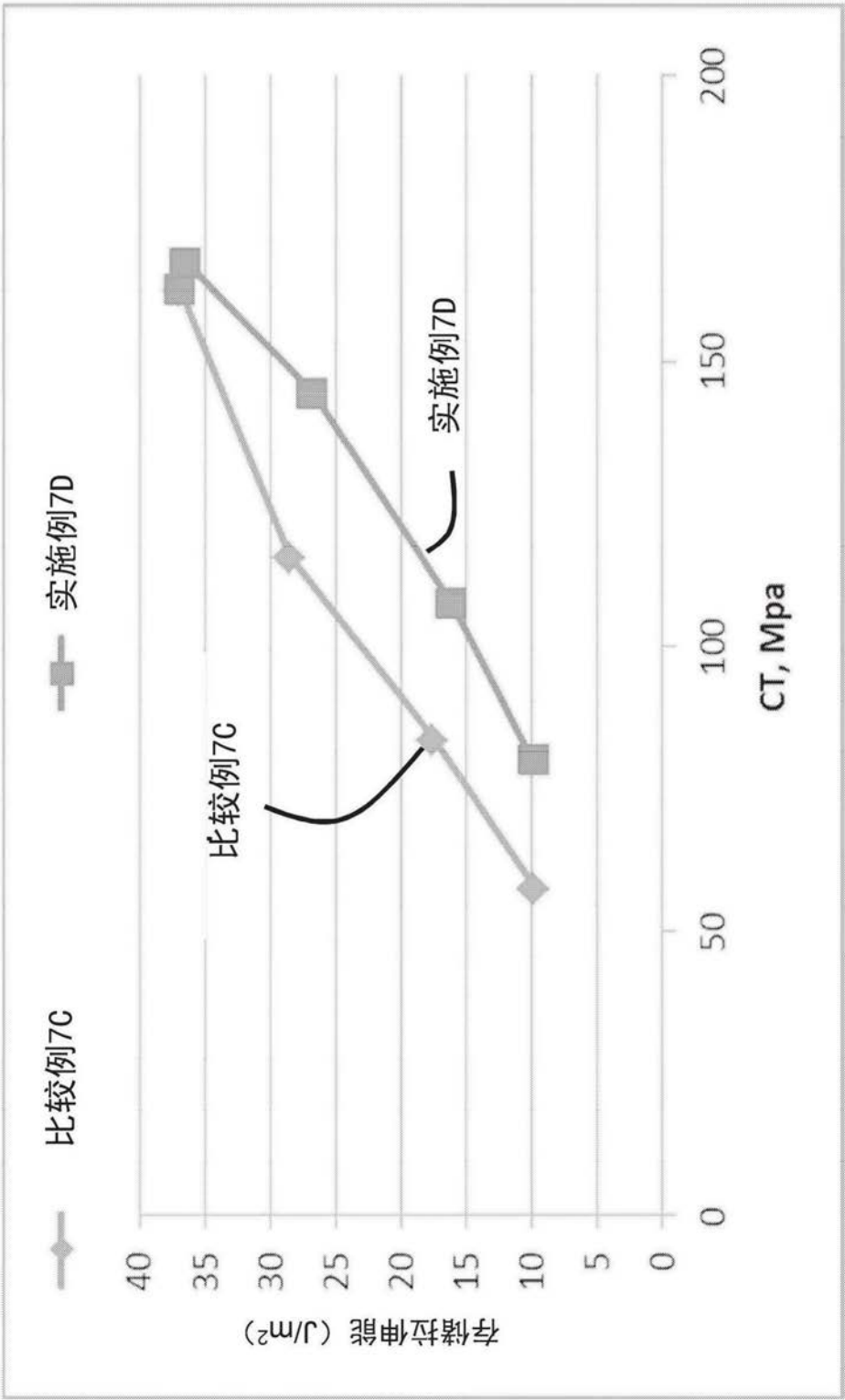


图28



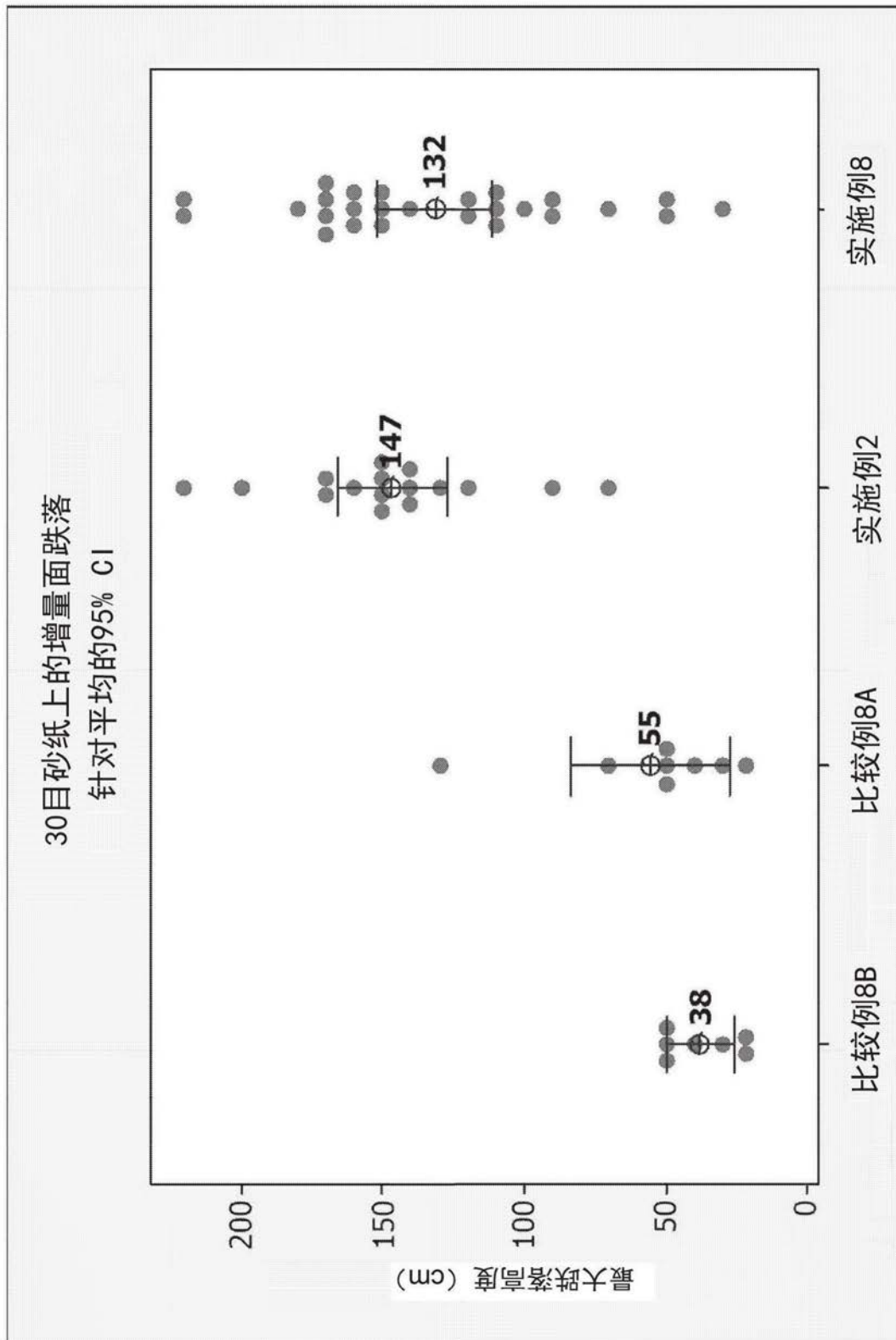


图29

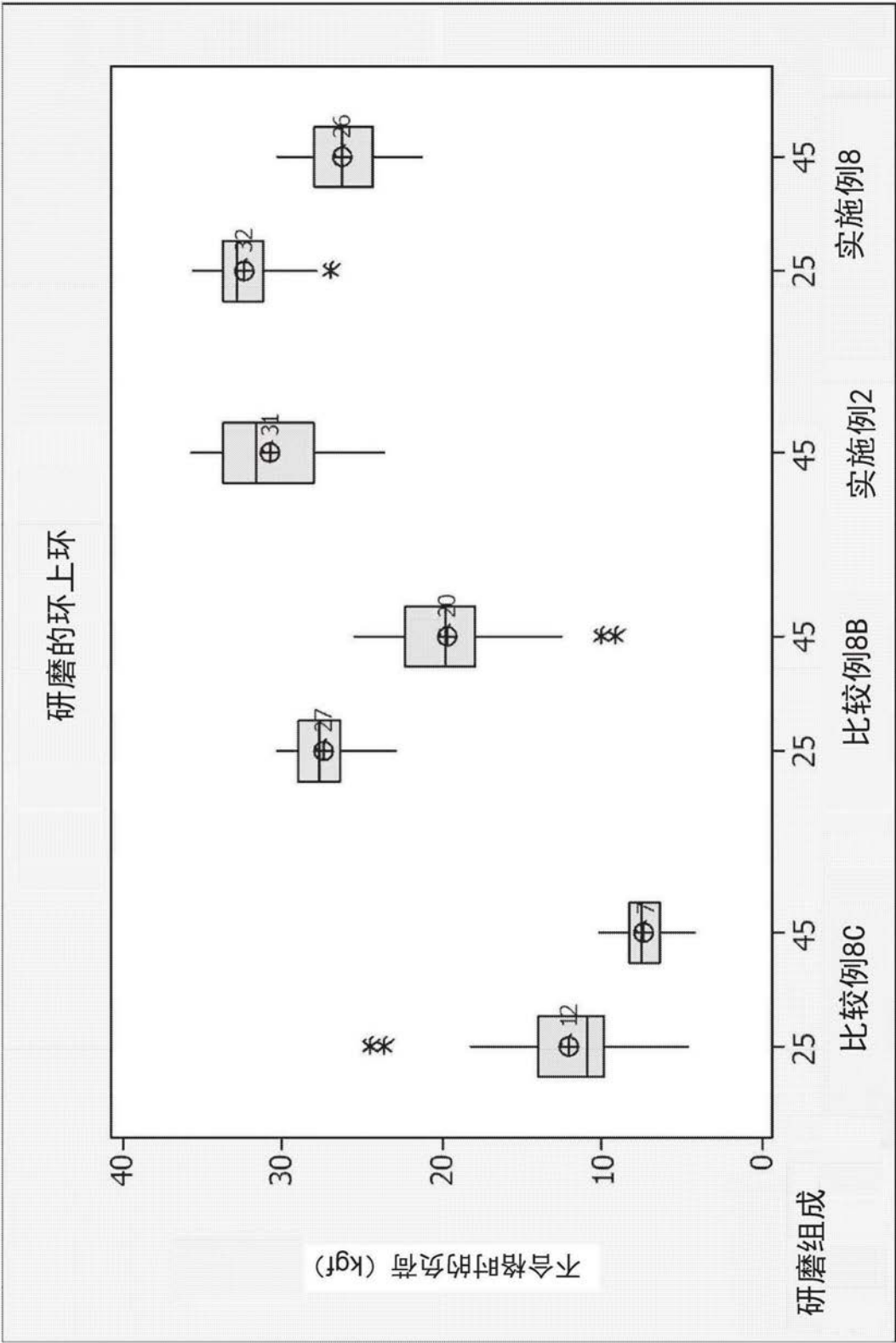


图30

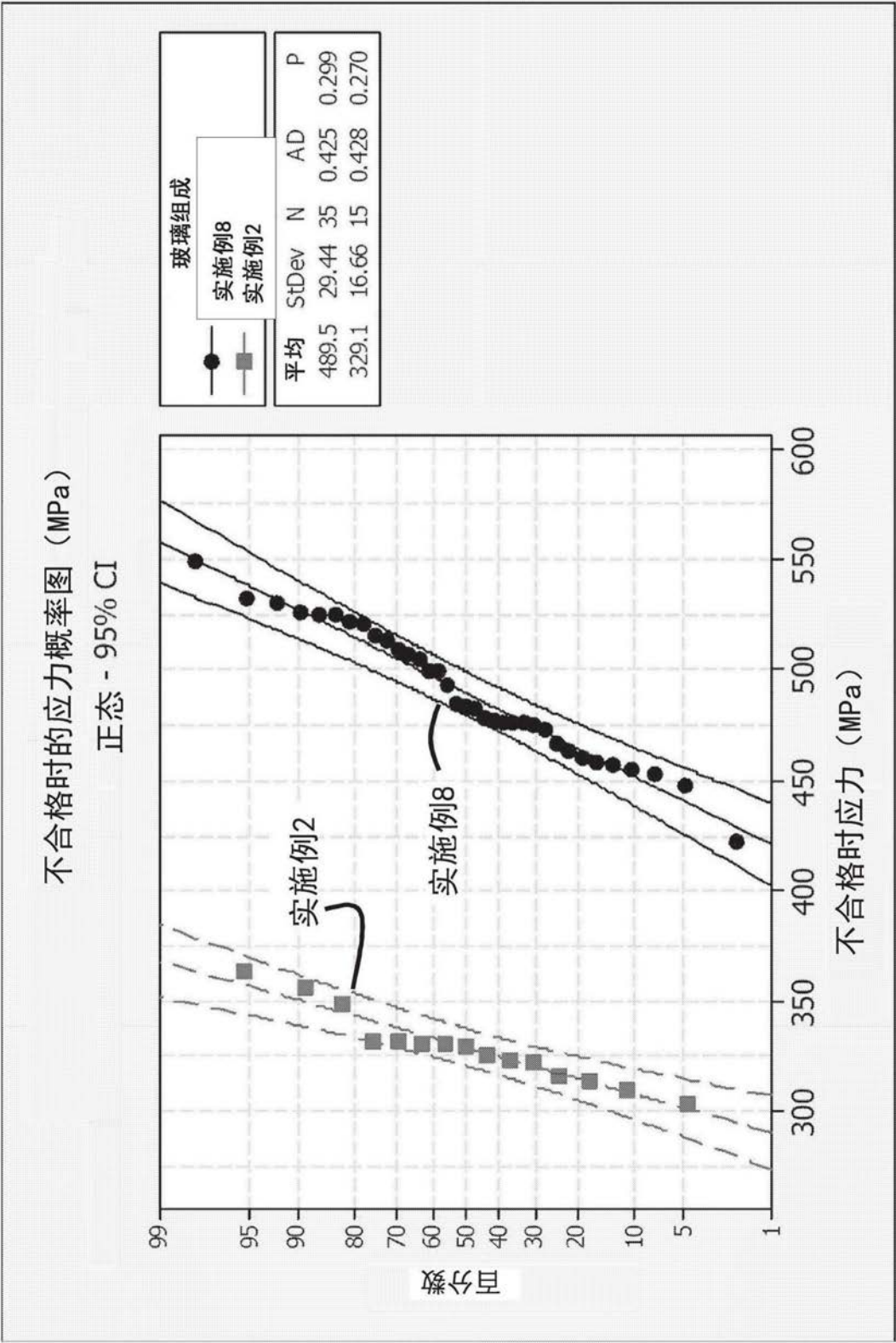


图31

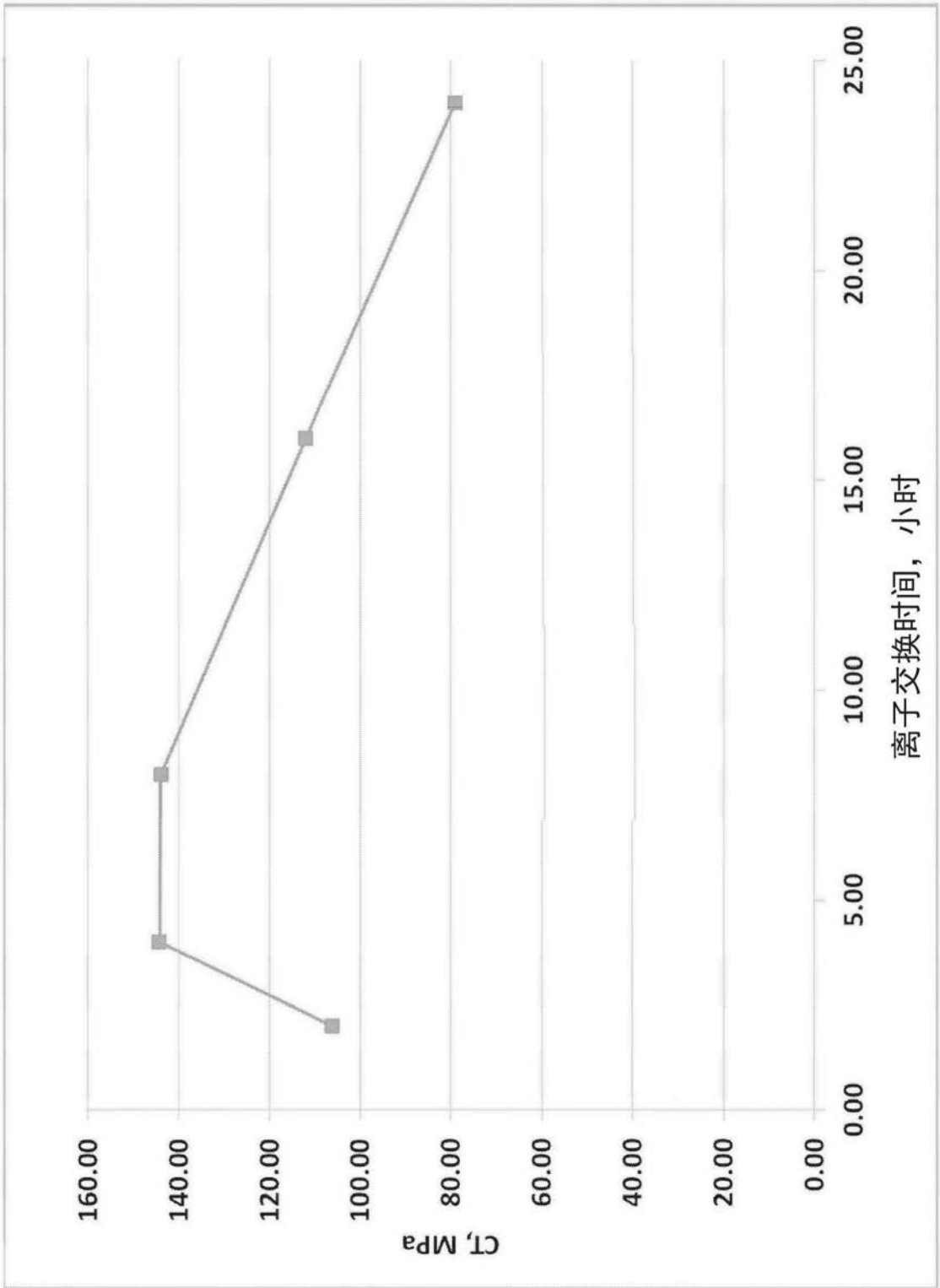


图32

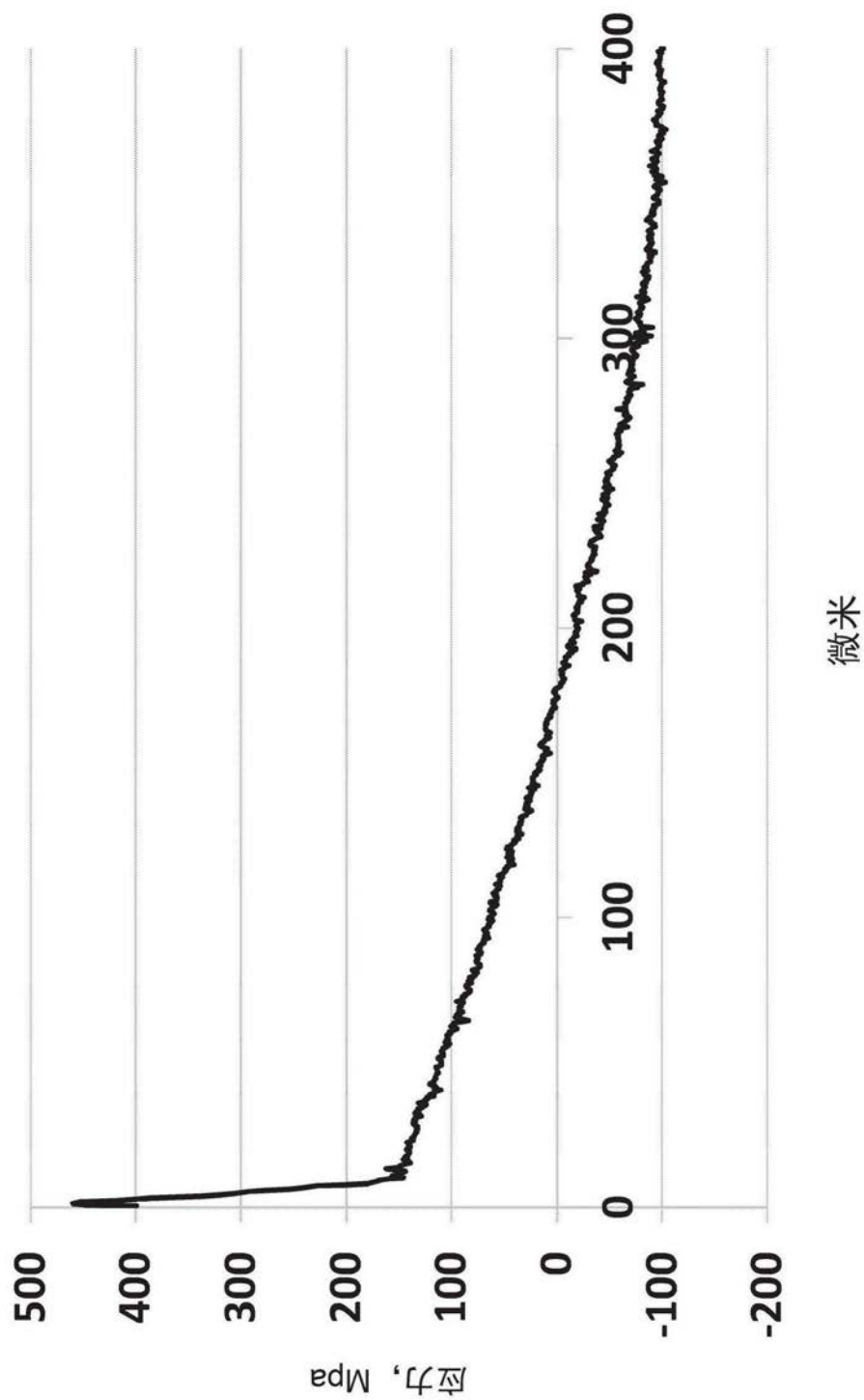


图33

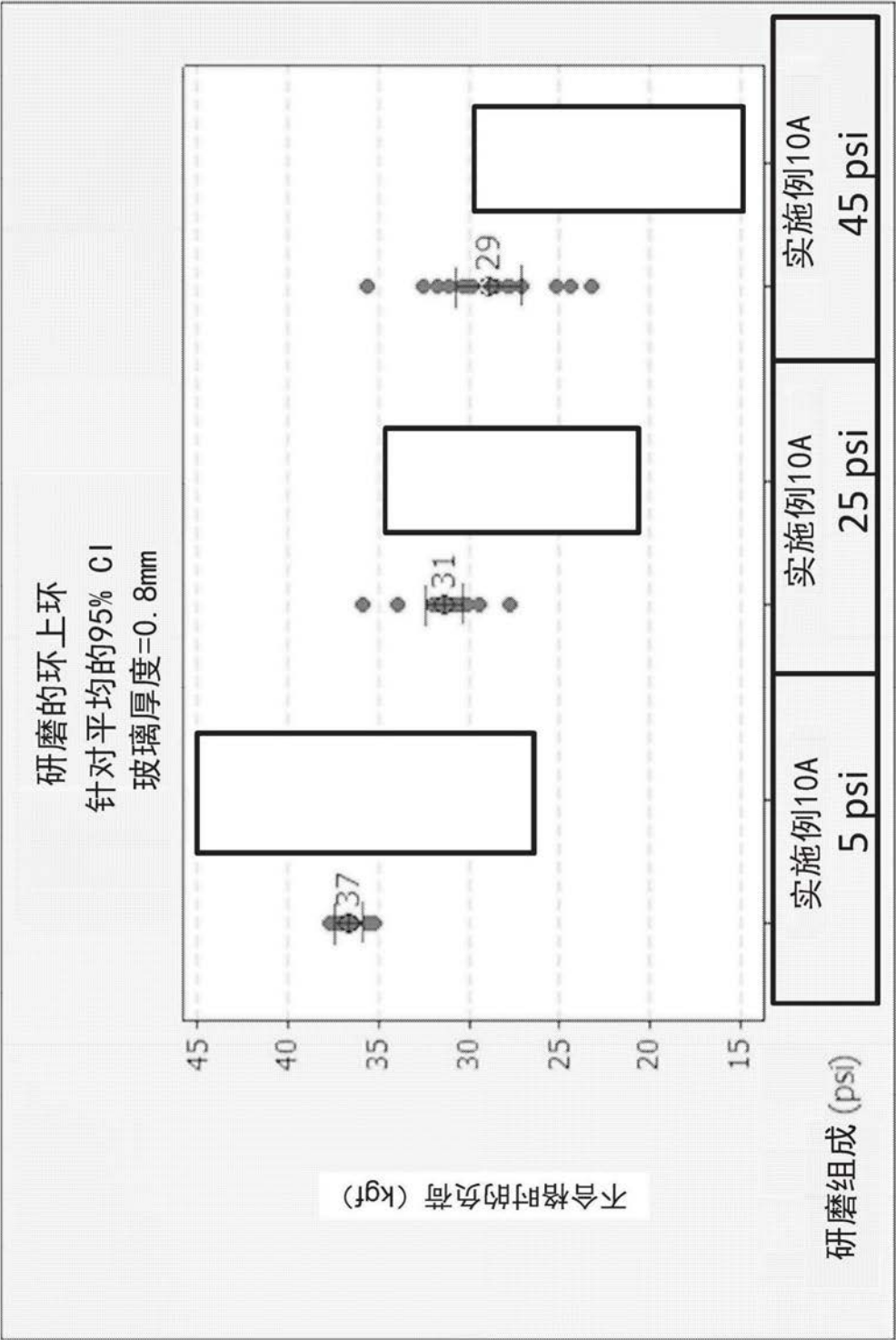


图34

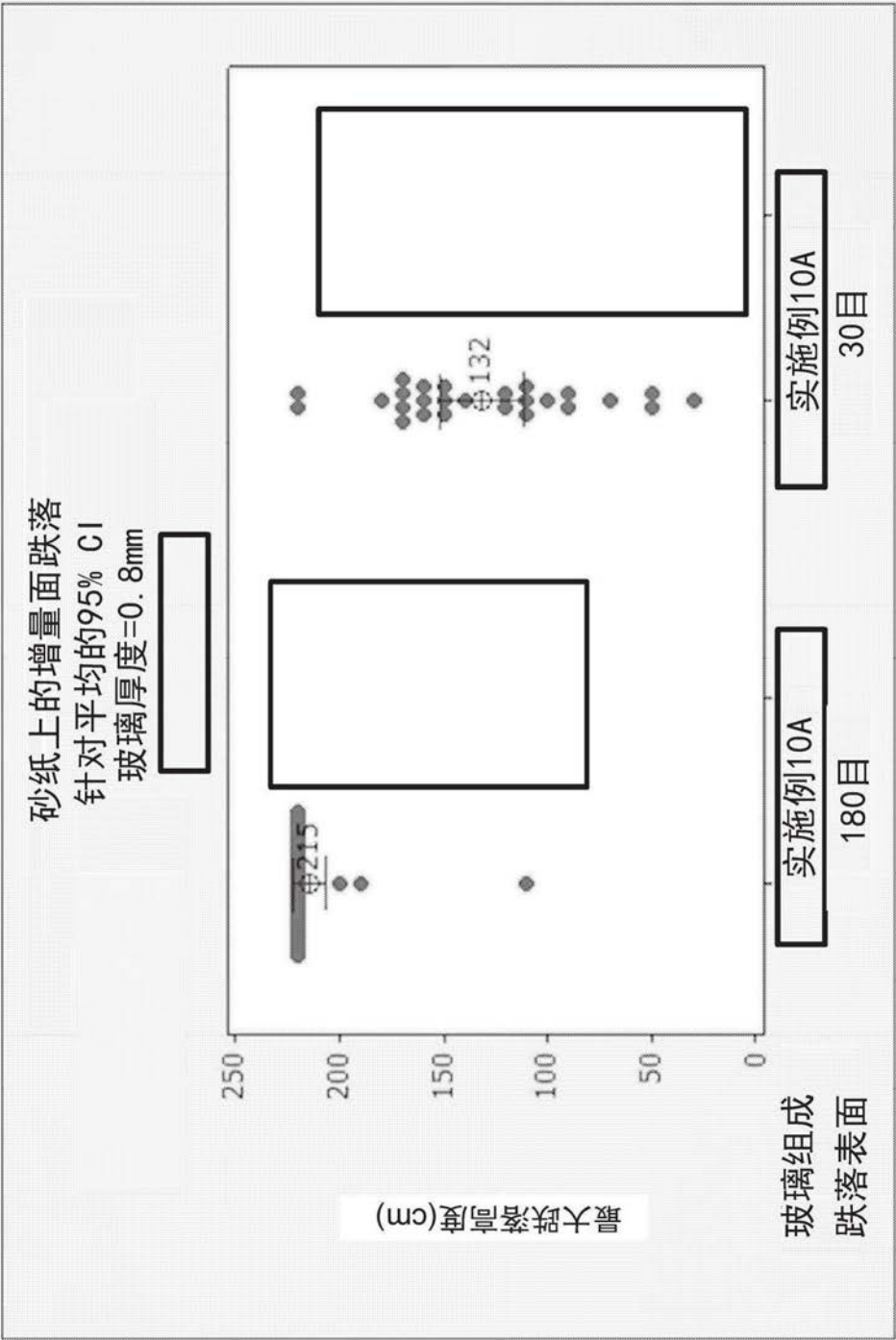


图35

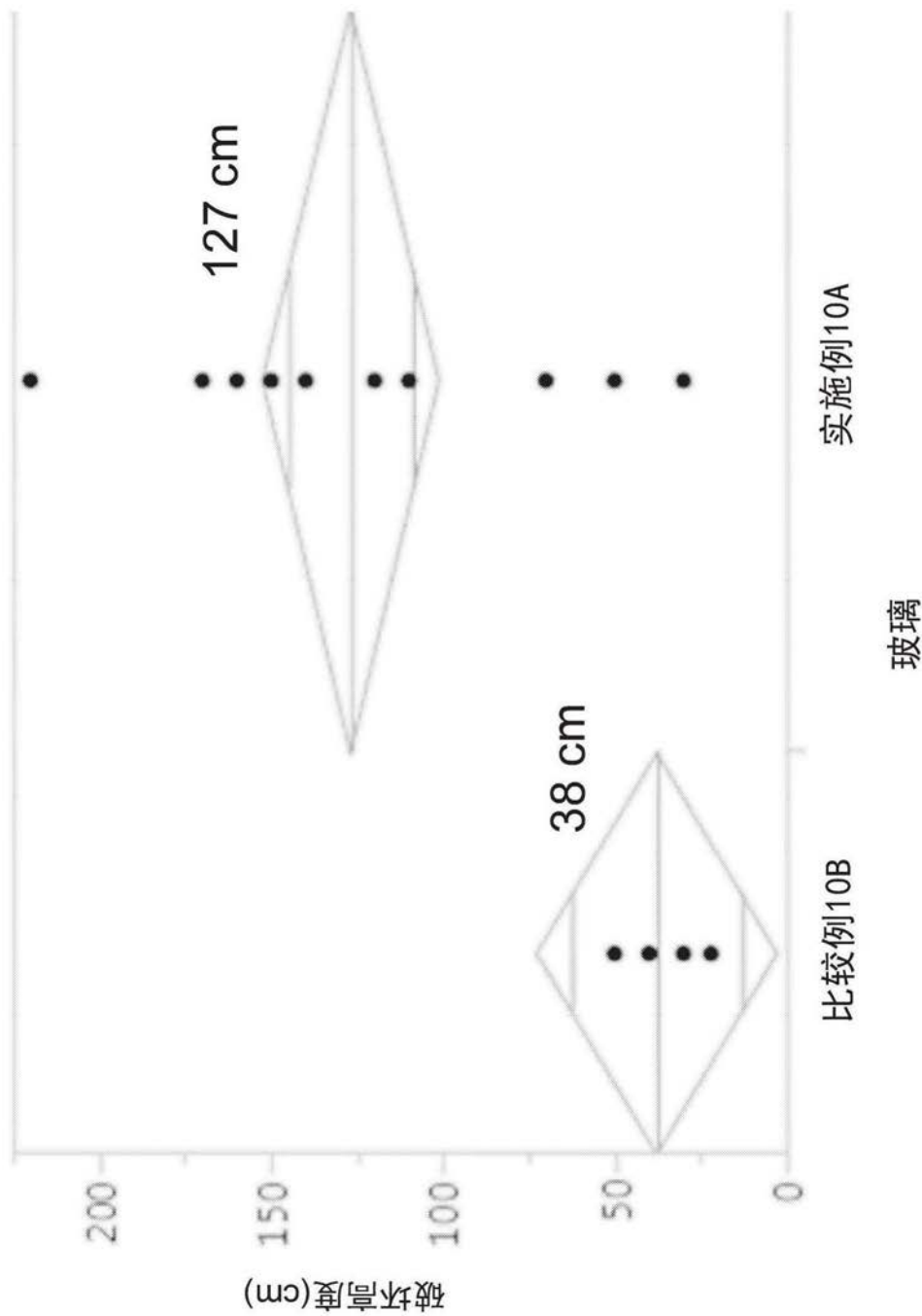


图36



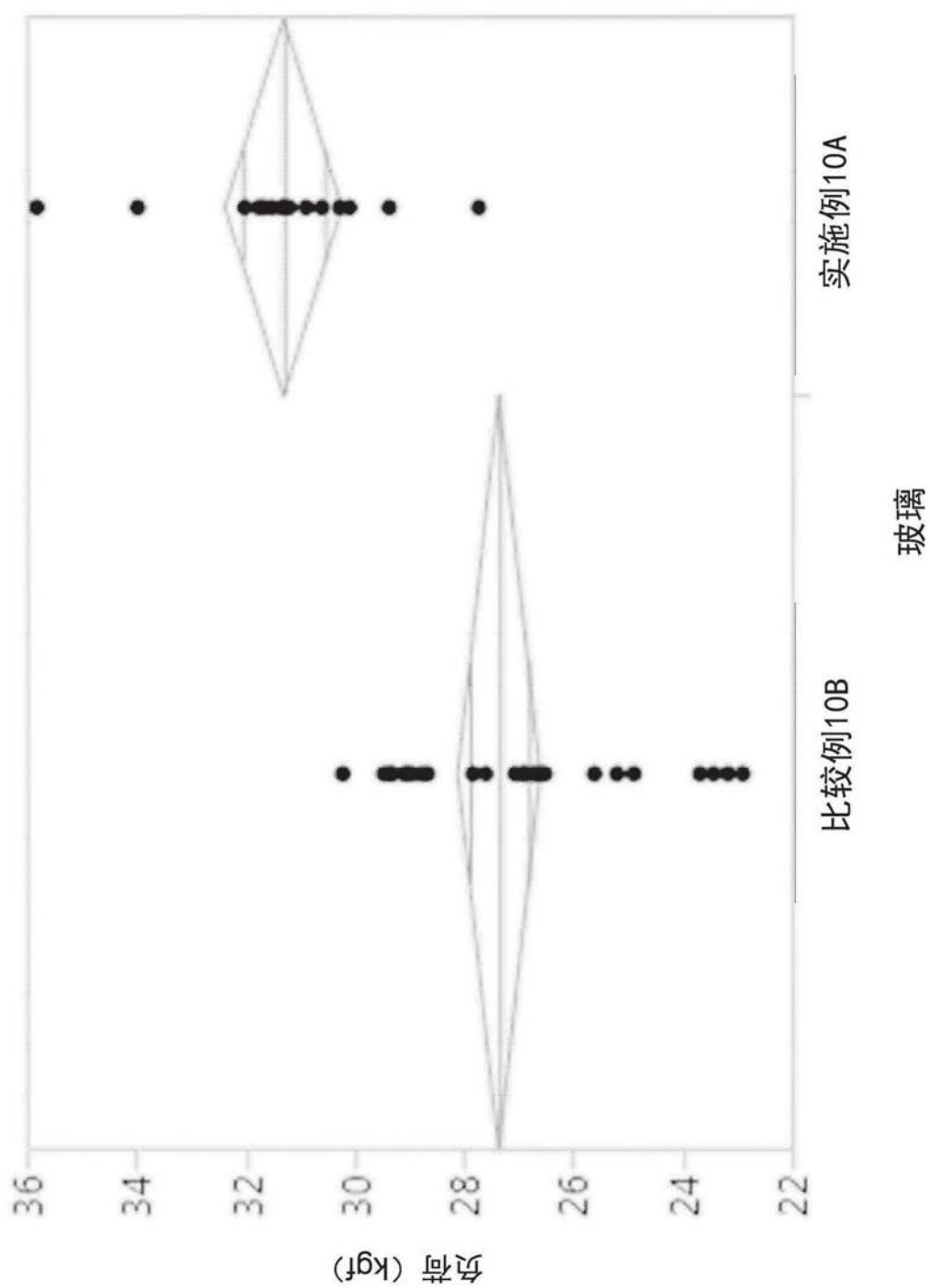


图37

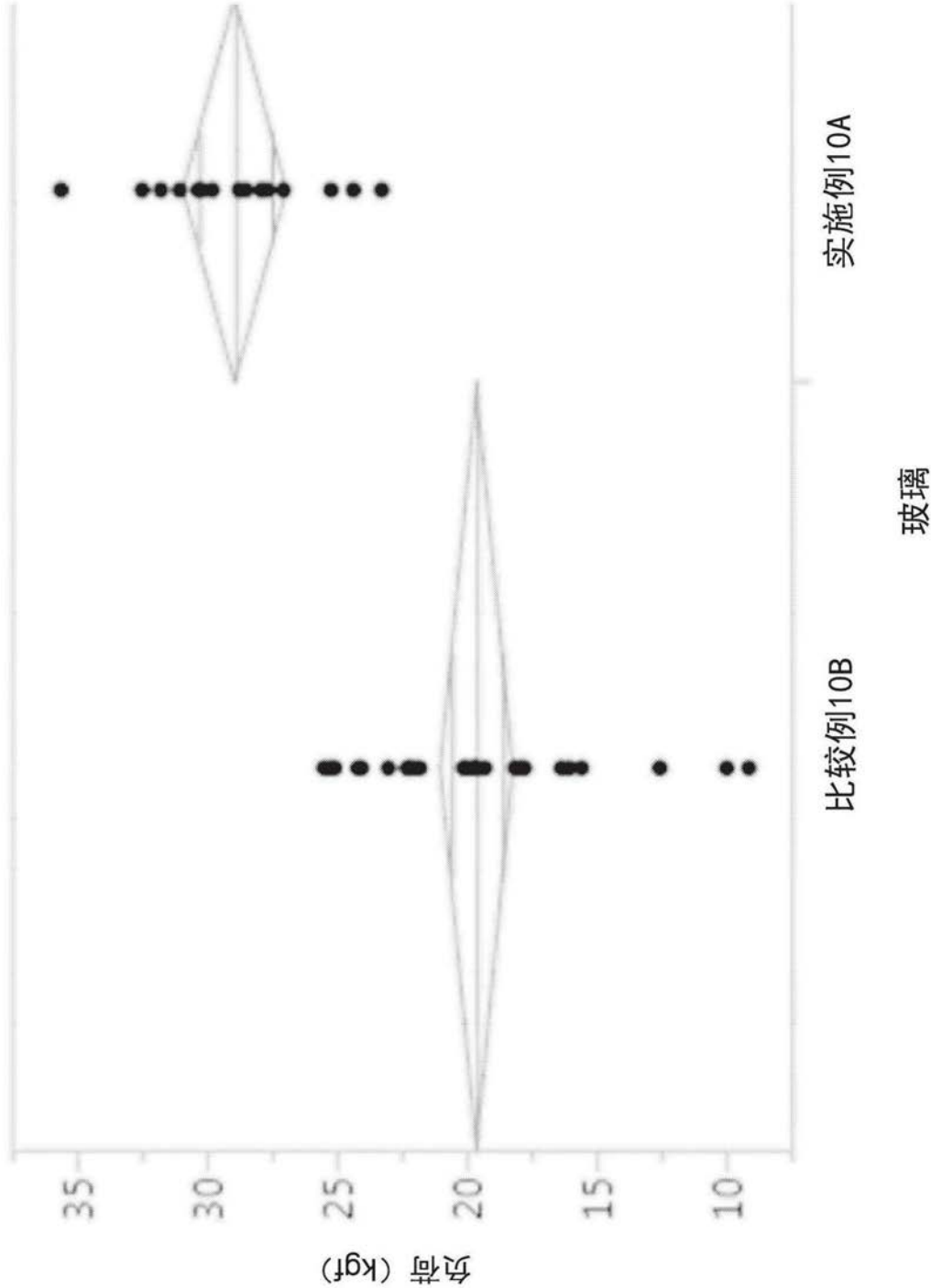


图38

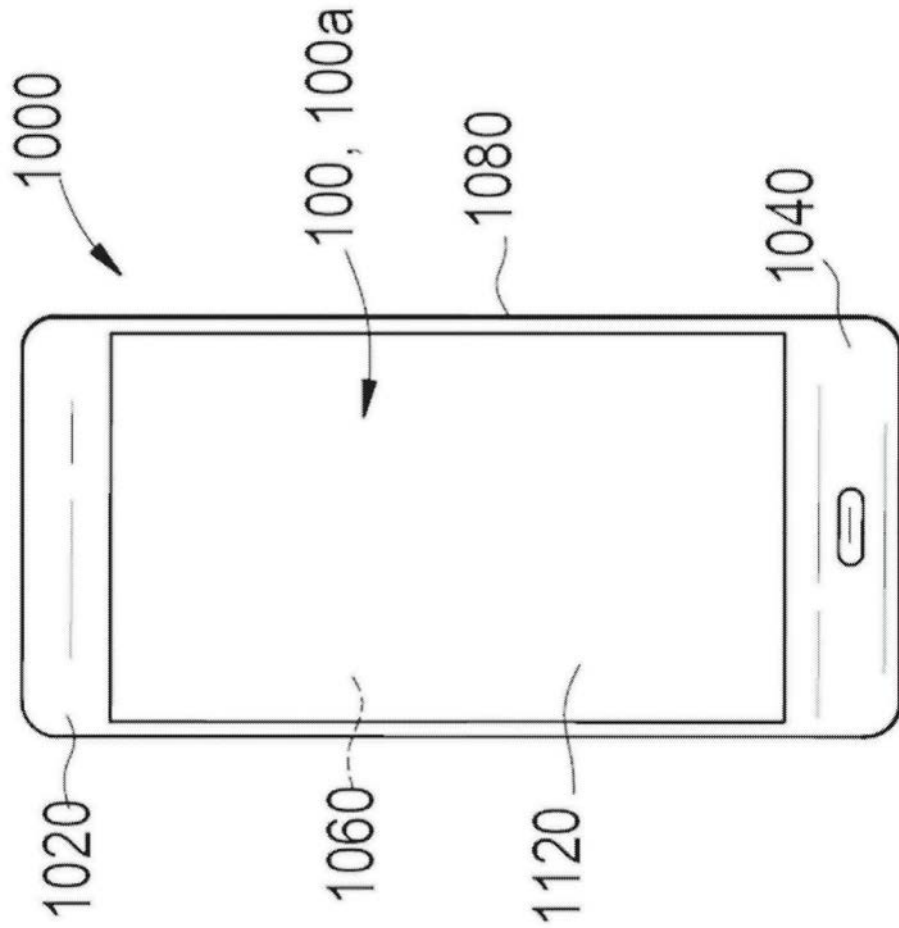


图39

IBoS-30目 (非叠层)  
针对平均的95% CI

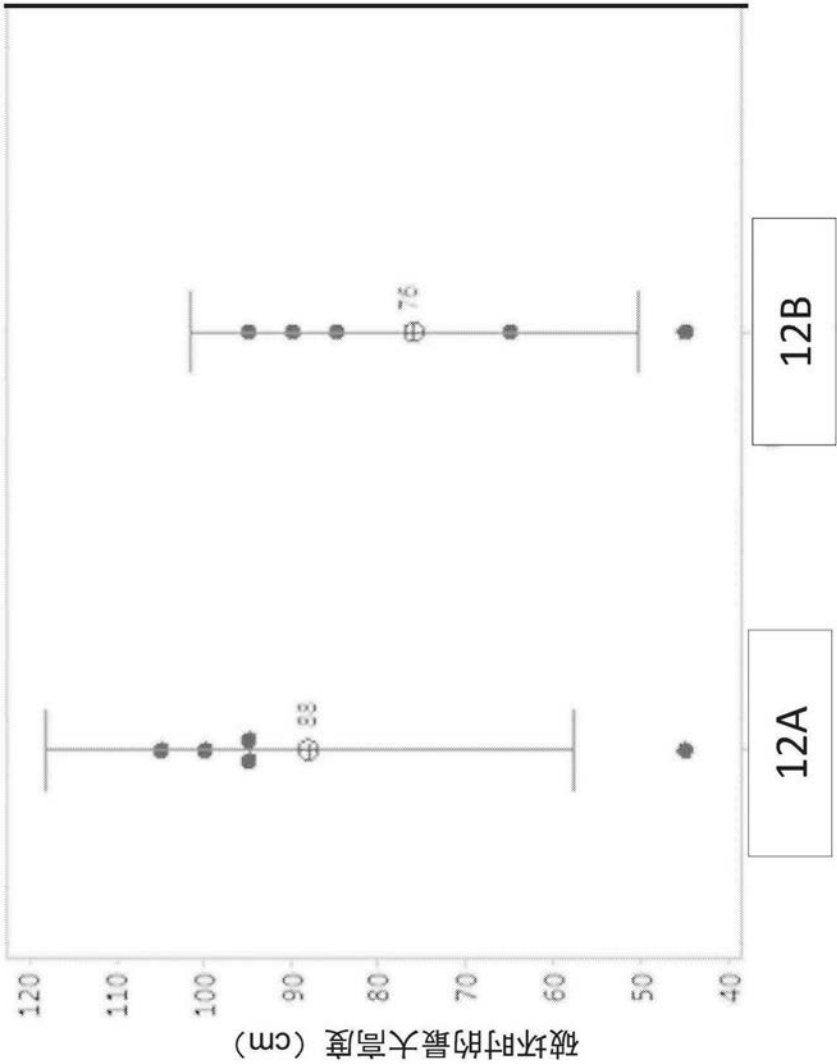


图40