



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103930268 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201280052661.8

(22)申请日 2012.10.25

(30)优先权数据

61/552,585 2011.10.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/061822 2012.10.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/063207 EN 2013.05.02

(73)专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 N·F·伯雷利 K·W·科齐三世

J·F·施罗德三世

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

(51)Int.Cl.

B32B 17/00(2006.01)

(56)对比文件

US 5071206 A, 1991.12.10, 说明书第1-6栏及图1.

US 5071206 A, 1991.12.10, 说明书第1-6栏及图1.

US 2010009154 A1, 2010.01.14, 说明书第0017-0018, 0022-0034段及图2.

US 4290794 A, 1981.09.22, 摘要及说明书第1栏.

US 2011104840 A1, 2011.05.05, 说明书第0038段.

审查员 赵清

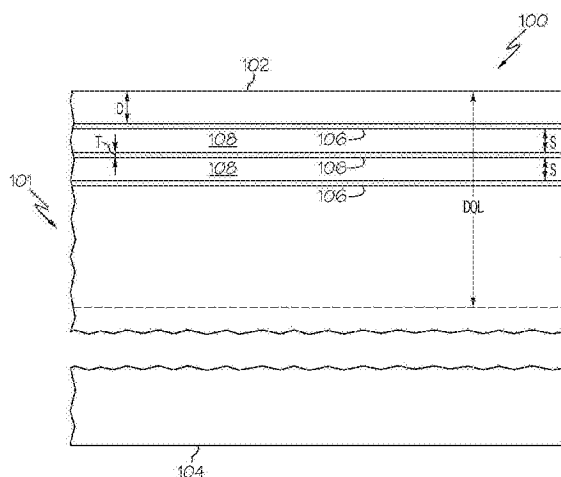
权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

具有红外反射性的玻璃制品及其制造方法

(57)摘要

揭示了具有红外反射性的玻璃制品及其制造方法。在一个实施方式中,具有红外反射性的玻璃制品包括第一表面、第二表面以及在第一表面和第二表面之间延伸的主体。在主体中形成了多个离散的金属银层,在所述主体中产生至少一个光学腔。各个离散的层可具有厚度T,使得 $100\text{nm} \leq T \leq 250\text{nm}$,并且可以与相邻的金属银层间隔的距离为距离 $S \leq 500$ 。所述玻璃制品反射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为800-2500nm的电磁辐射,并且透射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为390-750nm的电磁辐射。



1. 一种具有红外反射性的玻璃制品,所述玻璃制品包括:

第一表面、第二表面以及从第一表面延伸到第二表面的主体;

在所述主体中形成的多个离散的金属银层,所述多个离散的金属银层分别具有厚度 T ,使得 $100\text{nm} \leq T \leq 250\text{nm}$,其中,所述多个离散的金属银层分别与相邻的金属银层间隔距离 S ,使得 $S \leq 500\text{nm}$,从而在主体中形成至少一个光学腔,其中:

所述玻璃制品反射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为 $800\text{--}2500\text{nm}$ 的电磁辐射;以及

所述玻璃制品透射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为 $390\text{--}750\text{nm}$ 的电磁辐射。

2. 如权利要求1所述的玻璃制品,其特征在于,所述玻璃制品具有红外反射率 R_{IR} ,使得对于入射到玻璃制品上的波长范围为 $800\text{--}2500\text{nm}$ 的电磁辐射的波长, $25\% \leq R_{\text{IR}} \leq 50\%$ 。

3. 如权利要求1所述的玻璃制品,其特征在于,所述玻璃制品具有可见光透射率 T_{v} ,使得对于入射到玻璃制品的第一表面上的波长范围为 $390\text{--}750\text{nm}$ 的电磁辐射的波长, $10\% \leq T_{\text{v}} \leq 20\%$ 。

4. 如权利要求1所述的玻璃制品,其特征在于,多个离散的层的第一层与第一表面的间距为距离 D ,其中 $D \leq 5\mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求1所述的玻璃制品,所述玻璃制品还包括一层延伸进入到玻璃制品的主体中的压缩应力层,所述压缩应力层具有最高至 $60\mu\text{m}$ 的层深度 D_{OL} 和 $\geq 200\text{MPa}$ 的压缩 C 大小。

6. 一种用于形成具有红外反射性的玻璃制品的方法,所述方法包括:

提供可离子交换的玻璃制品,所述可离子交换的玻璃制品具有第一表面、第二表面以及从第一表面延伸到第二表面的主体;

用银离子交换玻璃制品中的钠离子;以及

使得玻璃制品中的银离子在玻璃制品的主体中形成多个离散的金属银层,其中所述多个离散的金属银层分别被包含在玻璃制品的主体内,并且与相邻的金属银层间隔开,使得所述多个离散的金属银层在玻璃制品中形成至少一个光学腔;所述多个离散的金属银层分别具有厚度 T ,使得 $100\text{nm} \leq T \leq 250\text{nm}$;所述多个离散的金属银层与相邻的金属银层间隔的距离分别为距离 S ,使得 $S \leq 500\text{nm}$,从而在主体中形成至少一个光学腔。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,通过将玻璃制品放置在盐浴中来用银离子交换钠离子,所述盐浴包含 $0.05\text{--}5$ 重量%的 AgNO_3 以及 $95\text{--}99.95$ 重量%的 MNO_3 ,其中 M 是碱金属离子,并且所述盐浴的浴温为 $300\text{--}500^\circ\text{C}$,以促进 Ag^{+1} 离子扩散进入玻璃制品中。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,所述玻璃制品在盐浴中保持离子交换时间段 P ,其中 $5\text{分钟} \leq P \leq 1\text{小时}$ 。

9. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,通过如下方法使得玻璃制品中的银离子形成多个离散的金属银层:

将玻璃制品置于流动的氢气中;以及

在流动的氢气中将玻璃制品加热至 $250\text{--}500^\circ\text{C}$ 的还原温度,持续时间为处理时间段 Q ,以在玻璃制品的主体中形成多个离散的金属银层,其中 $5\text{分钟} \leq Q \leq 50\text{小时}$ 。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述还原温度小于或等于 300°C 。

11. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,多个离散的层的第一层与第一表面的间距

为距离D,其中 $D \leq 5\mu\text{m}$ 。

12.如权利要求6所述的方法,所述方法还包括如下的预备步骤:

将玻璃制品置于浴温为300–500℃的包含 KNO_3 的盐浴中,使得 K^{+1} 离子扩散进入玻璃制品中,从而使得在将玻璃制品置于包含 AgNO_3 和 MNO_3 的盐浴中之前在玻璃制品中形成一层压缩应力层,式中M是碱金属离子。

13.如权利要求12所述的方法,其特征在于,压缩应力层延伸进入到主体中,层深度DOL最高至60 μm ,并且压缩应力层的压缩C大小为 $\geq 200\text{MPa}$ 。

14.如权利要求6所述的方法,所述方法还包括在酸溶液中蚀刻玻璃制品,以选择性地去除一层或多层离散的金属银层,以实现所需的入射到玻璃制品上的电磁辐射的反射率。

15.一种用于形成具有红外反射性的玻璃制品的方法,所述方法包括:

提供可离子交换的玻璃制品,所述可离子交换的玻璃制品具有第一表面、第二表面以及从第一表面延伸到第二表面的主体;

将玻璃制品置于包含 KNO_3 的第一盐浴中,使 K^{+1} 离子扩散进入玻璃制品中,从而在玻璃制品中形成一层压缩应力层;

将玻璃制品置于第二盐浴中,所述第二盐浴包含0.05–5重量%的 AgNO_3 以及95–99.95重量%的 MNO_3 ,其中M是碱金属;

将玻璃制品保持在盐浴中,持续时间为离子交换时间段P,其中5分钟 $\leq P \leq 1$ 小时;

从第二盐浴中取出玻璃制品;

将玻璃制品放置在流动的氢气流中;

在流动的氢气流中将玻璃制品加热至250–300℃的还原温度,持续时间为处理时间段Q,以在玻璃制品的主体中形成多个离散的金属银层,其中5分钟 $\leq Q \leq 50$ 小时;

其中,多个离散的金属银层在主体中形成至少一个光学腔;

所述多个离散的金属银层分别具有厚度T,使得100nm $\leq T \leq 250\text{nm}$;以及

所述多个离散的金属银层与相邻的金属银层间隔的距离分别为距离S,使得 $S \leq 500\text{nm}$ 。

16.如权利要求15所述的方法,其特征在于,多个离散的层的第一层与第一表面的间距为距离D,其中 $D \leq 5\mu\text{m}$ 。

17.如权利要求15所述的方法,其特征在于:

压缩应力层延伸进入到玻璃制品中,层深度DOL最高至60 μm ,并且压缩应力层的压缩C大小为 $\geq 200\text{MPa}$ 。

具有红外反射性的玻璃制品及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请根据35U.S.C. §119, 要求2011年10月28日提交的美国临时申请系列第61/552,585号的优先权, 本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

[0003] 背景

[0004] 领域

[0005] 本说明书一般地涉及玻璃制品, 更具体地涉及具有红外反射性的玻璃制品及其制造方法。

技术背景

[0006] 接收自太阳的红外电磁辐射是地球上多至49%的辐射加热的原因。当此类辐射入射到物体, 例如车辆/或建筑上时, 辐射加热了物体, 进而迫使消耗能量以使得物体维持在较低的所需温度。例如, 在夏天时, 红外电磁辐射入射到车辆上, 使得车辆乘客舱内的温度显著上升, 从而迫使操作空调以将乘客舱维持在车上人员感觉舒适的温度。但是, 操作空调需要消耗能量, 从而降低了车辆的整体能效。

[0007] 为了使得物体, 例如车辆和/或建筑上的红外辐射的热效应最小化, 在窗用玻璃上已经采用了各种表面涂层。此类涂层增加了窗用玻璃的红外反射性, 而同时, 对于可见光谱范围内的电磁辐射的波长具有一定程度的透明度。但是, 由于这些涂层是施涂到窗用玻璃的表面上的, 因此, 通过物理接触和/或暴露于元素导致的降解使得涂层遭受破坏。

[0008] 因此, 需要一种替代的窗用玻璃, 其至少部分地反射红外电磁辐射, 对于可见电磁辐射是至少部分透明的, 并且具有改善的耐用性。

[0009] 概述

[0010] 根据一个实施方式, 具有红外反射性的玻璃制品包括第一表面、第二表面以及从第一表面延伸到第二表面的主体。在主体中形成多个离散的金属银层。所述多个离散的金属银层分别具有厚度 T , 使得 $100\text{nm} \leq T \leq 250\text{nm}$ 。所述多个离散的金属银层与相邻的金属银层间隔的距离分别为距离 S , 使得 $S \leq 500\text{nm}$, 从而在主体中形成至少一个光学腔。所述玻璃制品反射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为 $800\text{--}2500\text{nm}$ 的电磁辐射, 并且透射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为 $390\text{--}750\text{nm}$ 的电磁辐射。

[0011] 在另一个实施方式中, 用于形成具有红外反射性的玻璃制品的方法可包括: 提供可离子交换的玻璃制品, 所述可离子交换的玻璃制品具有第一表面、第二表面以及从第一表面延伸到第二表面的主体。然后用银离子交换玻璃基材中的钠离子。之后, 玻璃基材中的银离子形成玻璃制品的主体中的多个离散的金属银层。所述多个离散的金属银层分别包含在玻璃制品的主体内, 并且与相邻的金属银层间隔开, 使得所述多个离散的金属银层在玻璃制品中形成至少一个光学腔。

[0012] 在另一个实施方式中, 用于形成具有红外反射性的玻璃制品的方法包括: 提供可离子交换的玻璃制品, 所述可离子交换的玻璃制品具有第一表面、第二表面以及从第一表面延伸到第二表面的主体。将玻璃制品置于包含 KNO_3 的第一盐浴中, 使 K^+ 离子扩散进入玻

璃制品中,从而在玻璃制品中形成一层压缩应力层。之后,将玻璃制品置于第二盐浴中,所述第二盐浴包含约0.05-5重量%的 AgNO_3 以及约95-99.95重量%的 MNO_3 ,其中M是碱金属。将玻璃制品保持在第二浴中,持续时间为离子交换时间段P,其中 $5\text{分钟} \leq P \leq 1\text{小时}$,然后取出。然后将玻璃制品置于流动氢气流中,并在流动氢气流中加热至约250-300℃的还原温度,持续时间为处理时间段Q,以在玻璃制品的主体中形成多个离散的金属银层,其中 $1\text{小时} \leq Q \leq 50\text{小时}$ 。

[0013] 在以下的详细描述中提出了本发明的其他特征和优点,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。

[0014] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述介绍了各种实施方式,用来提供理解要求保护的主题的性质的特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对各种实施方式的进一步的理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图以图示形式说明了本文所述的各种实施方式,并与说明书一起用来解释要求保护的主题的原理和操作。

[0015] 附图简要说明

[0016] 图1是根据本文所示和所述的一个或多个实施方式的具有红外反射性的玻璃制品的部分截面示意图;

[0017] 图2所示是在玻璃制品的主体中形成了多个离散的金属银层的玻璃制品的SEM显微图;

[0018] 图3A-3D所示是不同氢处理时间的玻璃制品中形成的金属银层的SEM显微图;

[0019] 图4所示是经受不同氢处理时间的玻璃制品的波长与反射率的关系图;

[0020] 图5所示是经受不同氢处理时间的玻璃制品的波长与透射率的关系图;

[0021] 图6所示是进行不同蚀刻时间的蚀刻的玻璃制品的波长与反射率的关系图;

[0022] 图7所示是经受酸蚀刻的玻璃制品的反射率与波长和法布里-珀罗谐振器的反射率模型的关系图。

[0023] 详细描述

[0024] 下面详细参考具有红外反射性的玻璃制品的各种实施方式,这些实施方式的例子在附图中示出。还描述了用于形成玻璃制品的方法。只要有可能,在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部分。图1示意性地显示了具有红外反射性的玻璃制品的一个实施方式。所述玻璃制品通常包括第一表面、第二表面以及在第一表面和第二表面之间延伸的主体。在所述主体中形成了多个离散的金属银层,使得所述离散的层在主体中形成至少一个光学腔。所述多个离散的金属银层通常分别具有厚度T,使得 $100\text{nm} \leq T \leq 250\text{nm}$ 。离散的金属银层通常与相邻的金属银层间隔的距离分别为距离S,使得 $S \leq 500\text{nm}$ 。所述玻璃制品反射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为800-2500nm的电磁辐射,并且透射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为390-750nm的电磁辐射。下面将结合附图更详细地描述玻璃制品以及用于形成玻璃制品的方法。

[0025] 参见附图1,示意性地显示了玻璃制品100的一个实施方式的部分截面图。玻璃制品100通常包括第一表面102、第二表面104以及从第一表面102延伸到第二表面104的主体101。主体101与第一表面102和第二表面104是相连的,例如当玻璃制品是由单片玻璃形成的那样。玻璃制品100可具有各种不同的形式。例如,在一些实施方式中,第一表面102和第

二表面104可以是相互平行的,例如当玻璃制品是用于商用或居民建筑的窗用玻璃的那样。或者,玻璃制品100沿其长度和/或宽度尺寸可具有一定程度的曲率,例如当玻璃制品是用于窗户的车辆窗用玻璃、汽车和卡车等的挡风玻璃和顶部面板的那样。

[0026] 玻璃制品100通常是由可离子交换的玻璃组合物形成的,从而有助于在玻璃基材的横截面中形成多个离散的金属银层,如下文更详细所述。适用于离子交换的玻璃组合物通常包含较小的碱金属离子,通常是 Na^+ 或 Li^+ 离子,它们可以与较大的碱金属离子(例如,钾、铷和/或铯离子)或者甚至是非碱金属离子(例如银离子)进行交换。但是,应理解的是,适用于离子交换的任意玻璃组合物都可用于形成本文所述的玻璃制品。

[0027] 例如,可用于形成本文所述的玻璃制品的合适的玻璃组合物包括但不限于,钠钙玻璃,碱性铝硅酸盐玻璃,碱性硼硅酸盐玻璃或者在玻璃网络中具有足够量的离子以促进离子交换的任意玻璃组合物。示例性的玻璃包括但不限于,共同转让的美国专利申请公开号2010/0035038、2010/0028607、2010/0009154、2009/0020761和2009/0142568中所揭示的玻璃。

[0028] 在本文所述的一些实施方式中,玻璃制品还包括在主体101中形成的多个离散的金属银层106。离散的金属银层106的间距使得在金属银的层之间形成至少一个光学腔108。可以在相邻的金属银层之间,或者,在被一个或多个金属银的中间层隔开的金属银的层之间形成光学腔。例如,在图1示意性所示的玻璃制品100的实施方式中,在玻璃制品的主体101中形成了三层离散的金属银层106,从而在相邻的金属银层之间形成了两个光学腔。或者,可以在第一金属银层和第三金属银层之间形成单个光学腔,而在该光学腔内具有第二金属银层。此外,还应理解的是,形成的玻璃制品100可具有少于三层的金属银(即两层的金属银)或者多于三层的金属银。这样,应理解的是,玻璃制品100中形成的光学腔的数量可大于或等于1。又例如,图2是玻璃制品的一个示例性实施方式的SEM显微图,具体地,所述玻璃制品的玻璃基材,其在玻璃制品100的第一表面102的下方形成了多个离散的金属银层106。

[0029] 光学腔108起了法布里-珀罗谐振器的作用,其对入射到玻璃制品上的特定波长的电磁辐射产生高的镜面反射。特别地,通过调节金属银层之间的距离 S ,对于入射到玻璃基材上的特定波长的电磁辐射,可以获得预定量(即百分比)的反射。在本文所述的一些实施方式中,玻璃制品反射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为800–2500nm的电磁辐射(即近红外光谱的电磁辐射),并且透射至少一部分的入射到玻璃制品上的波长为390–750nm的电磁辐射(即可见光光谱的电磁辐射)。例如,在一些实施方式中,对于入射到玻璃制品上的波长范围为800–2500nm的近红外光谱内的某些波长的电磁辐射,玻璃制品的红外反射率 R_{IR} 使得 $25\% \leq R_{\text{IR}} \leq 50\%$,或者甚至 $25\% \leq R_{\text{IR}} \leq 35\%$,同时仍允许电磁谱的可见部分的某些波长的电磁辐射透过玻璃制品。对于入射的波长大于2000nm的电磁辐射,玻璃制品的反射率 R_{IR} 通常大于或等于10%。在一些实施方式中,对于入射到玻璃制品上的波长范围为390–750nm的可见光谱内的某些波长的电磁辐射,玻璃制品的可见光透光率 T_{V} 使得 $10\% \leq T_{\text{V}} \leq 40\%$ 。在其他一些实施方式中,对于入射到玻璃制品的第一表面上的波长范围为390–750nm的可见光谱内的某些波长的电磁辐射,玻璃制品的可见光透光率 T_{V} 使得 $10\% \leq T_{\text{V}} \leq 20\%$ 。例如,对于波长为500–600nm和/或波长为600–700nm的电磁辐射, T_{V} 可使得 $10\% \leq T_{\text{V}} \leq 15\%$ 。

[0030] 通过主体101中的多个离散的金属银层的厚度 T 和距离 S ,促进了玻璃制品100的反

射率和透光率性质。通常来说,离散金属银层的厚度 T 小于约300nm。例如,在本文所述的一些实施方式中,所述多个离散金属银层的各个离散的层106的厚度 T 通常在约100–250nm的范围内(即, $100\text{nm} \leq T \leq 250\text{nm}$)。在其他实施方式中,所述多个离散的层的各个离散的层106的厚度 T 使得 $50\text{nm} \leq T \leq 75\text{nm}$ 。相邻金属银层之间的距离 S 通常小于或等于500nm(即, $S \leq 500\text{nm}$)。在一些实施方式中,相邻层之间的距离 S 可小于或等于400nm(即, $S \leq 400\text{nm}$)。在一些实施方式中,距离 S 可小至100nm。

[0031] 所述多个离散金属银层与玻璃制品100的第一表面102的间距通常使得各个离散的层106包含在玻璃制品100的主体101内,而不是在玻璃制品100的表面上。具体来说,多个离散的层的第一层(即,最接近玻璃制品的第一表面102的离散的层)与第一表面102间隔的距离为 D ,其小于或等于 $5\mu\text{m}$,每个后续的离散的层相互间隔的距离为 S 。在主体101内而不是在玻璃主体的表面上形成离散的层106防止了离散的层106被破坏和/或从玻璃基材上去除,从而提供了更耐用的玻璃制品。此外,在玻璃基材内形成离散的层有助于使得相邻层相互隔开,从而在层之间形成光学腔,进而有助于玻璃制品的反射和透光特性。

[0032] 在一些实施方式中,玻璃制品100还可包括一层压缩应力层,其延伸进入玻璃制品100的主体内。压缩应力层延伸进入玻璃制品的主体内达到层深度(DOL)。在本文所述的一些实施方式中,层深度可高至大于或等于约 $60\mu\text{m}$ 。例如,在一些实施方式中,层深度可以大于 $65\mu\text{m}$,或者甚至大于 $70\mu\text{m}$ 。压缩应力层的压缩 C 的大小通常大于或等于200MPa。例如,在一些实施方式中,压缩应力层中的压缩的大小可大于或等于约250MPa,或者甚至大于或等于约300MPa。压缩应力层的压缩的大小可高至650MPa,或者甚至900MPa。因此,应理解的是,在一些实施方式中,压缩应力层的大小可在约200–900MPa的范围内。压缩应力层通常增强了玻璃制品的强度,并使得玻璃制品能够耐受更大程度的表面破坏,例如刮擦和磨损等,而不会导致灾难性故障。

[0033] 虽然本文所述的玻璃制品100具有层深度为 $60\mu\text{m}$ 且大小大于200MPa的压缩应力层,但是应理解的是,压缩应力层的层深度可小于 $60\mu\text{m}$,且压缩大小可小于200MPa。此外,应理解的是,在一些实施方式中,形成的玻璃制品100无压缩应力层,例如当玻璃制品用于那些不需要玻璃制品具有增强的强度的应用时。

[0034] 当玻璃制品100包含压缩应力层时,可以在形成多个离散金属银层之前在玻璃制品100中形成压缩应力层。例如,在一些实施方式中,可以在其刚接收的状态下进行了压缩应力的玻璃制品(例如由市售可得的具有压缩应力层的玻璃基材制造的玻璃制品)中形成多个离散金属银层。此类玻璃制品的例子包括康宁有限公司(Corning, Inc)制造的Gorilla®玻璃。

[0035] 但是,在其他实施方式中,玻璃制品100可以是在刚接收的状态下最初无压缩应力层的。在这些实施方式中,可以在主体101中形成多个离散金属银层之前,在玻璃制品100的主体101中引入压缩应力层。在一些实施方式中,可以通过热回火在玻璃制品100的主体中引入压缩应力层。在其他实施方式中,可以通过化学回火(例如当对玻璃制品进行离子交换处理时),在玻璃制品中引入压缩应力层。

[0036] 例如,可以由适合进行离子交换的玻璃组合物形成玻璃制品100,如上文所述。在一个实施方式中,通过将玻璃基材置于熔盐浴(例如碱金属盐浴)中,在玻璃基材中引入压缩应力层。在该实施方式中,熔盐中较大的碱性离子与玻璃制品中较小的钠离子和/或锂离子

子发生交换。所产生的较大离子交换了较小离子使得在制品的玻璃网络中引入了压缩应力。

[0037] 在一个实施方式中,用于离子交换的熔盐浴包含 KNO_3 。 KNO_3 中的钾离子与玻璃制品中较小的钠离子发生交换,从而压缩强化了玻璃制品。盐浴的温度范围可以是约250–500℃。在一些实施方式中,盐浴的温度范围可以是约300–450℃。为了实现所需的压缩深度和大小,可以将玻璃制品100在熔盐浴中保持约4–11小时。在其他一些实施方式中,保持时间可以是约4–7小时,以实现所需的压缩深度和大小。

[0038] 或者,可以在向玻璃制品中引入银的同时向玻璃基材中引入压缩应力层,但是这是在玻璃制品的主体中形成多个离散的银层之前。

[0039] 采用离子交换处理与还原气氛中进行的热处理联用,在玻璃制品100的主体101中形成多个离散的金属银层。在一个实施方式中,通过将玻璃制品置于含有银离子的熔盐浴中(以促进盐浴中的银离子与玻璃制品中的离子,例如钠离子和/或锂离子发生交换),将银离子引入玻璃基材中。在另一个实施方式中,通过向玻璃制品的表面施涂含银涂层,并对具有涂层的玻璃制品进行加热,以促进涂层中的银离子与玻璃制品中的离子(例如,钠离子和/或锂离子)进行交换,将银离子引入玻璃制品中。所述涂层可以是包含银或者含银化合物的糊料。或者,所述涂层可以是包含银或者含银化合物的薄膜,通过溅射、真空沉积或者类似的技术将所述薄膜沉积到玻璃制品上。

[0040] 更具体地,在一个实施方式中,通过在熔盐浴中进行的离子交换过程将银离子引入到玻璃基材中。所述盐浴除了碱性盐之外通常还含有银盐,例如 AgNO_3 或者 AgCl 等。例如,在一个实施方式中,熔盐浴包含约0.05–5重量%的银盐(例如 AgNO_3 等)以及约95–99.5重量%的 MNO_3 ,其中M是碱金属离子,例如钾、钠、铷和/或铯离子。在本文所述的实施方式中,M是钾或钠。但是,应理解的是,在含有银的盐浴中也可采用其他碱金属离子。

[0041] 在玻璃制品与含银离子的盐浴接触之前包含压缩应力层的实施方式中,含银的盐浴中的碱金属离子是钾。但是,在玻璃制品与含银离子的盐浴接触之前不包含压缩应力层的实施方式中,含银的盐浴中的碱金属离子可以是钠或钾。在该实施方式中,当希望除了向玻璃制品引入银离子之外,还通过用盐浴中的钾离子交换玻璃中的钠离子,以在玻璃制品中形成压缩应力层时,钾可用作碱金属离子。

[0042] 将含银离子的盐浴保持在约300–500℃的浴温度,以促进离子交换过程。在一些实施方式中,浴温度可以是约300℃至大于或等于约450℃,以促进离子交换过程。将玻璃制品在含银离子的盐浴中保持离子交换时间段P,其大于或等于约5分钟并且小于或等于1小时,从而在玻璃基材的主体中实现所需的银离子浓度。在一些实施方式中,所述离子交换时间段P可以小于或等于0.5小时,或者甚至小于或等于0.25小时。可以对含银离子的盐浴的温度以及离子交换时间段P进行调节,以获得所需的银离子浓度。在离子交换过程之后,由于在玻璃基材中存在银离子的结果,玻璃制品可以是基本清澈或者略为黄色的。

[0043] 在向玻璃制品中引入银离子之后,从浴中取出玻璃制品并置于还原气氛(例如流动的氢气)中,同时加热,以促进金属银在玻璃制品的主体内沉淀和生长,之后在玻璃基材中产生多个离散的金属银层,如图1和2所示。含银离子的盐浴中的离子交换时间与还原气氛中的处理时间的组合决定了玻璃基材中形成的层的数量。

[0044] 例如,可以将玻璃基材置于管式炉中,其中氢气流动通过所述管式炉。然后将玻璃

基材加热至约为250–600℃的还原温度,在该温度保持一段处理时间段Q,其大于或等于5分钟并且小于或等于约50小时。在玻璃制品包含压缩应力层的实施方式中,还原温度小于或等于约300℃,以使得压缩应力的释放最小化。

[0045] 虽然不希望受到理论的限制,但是相信图灵不稳定性定理可用于对还原处理过程中,在玻璃基材中形成的多个离散的金属银层进行建模。图灵不稳定性定理表明知道了微分方程 $Y=DX$ 和 $Y=D'X$ 的线性系统的稳定性质不一定能够确定系统 $Y=(D+D')X$ 的稳定性。对于在还原处理过程中,在玻璃基材中的多个离散的金属银层的形成,两个稳定的线性微分方程对应玻璃制品的主体中的金属银的成核和金属银生长进入所述多个离散的金属银层。

[0046] 由于在玻璃板的表面上均匀地发生离子交换过程并且表面积相比于边缘足够大,因此氢的扩散和后续反应可近似采用 x ,其是垂直于平面玻璃表面的距离。可以用玻璃制品中的银离子浓度 A 、玻璃制品中未变化的银原子浓度 S 以及玻璃制品中氢分子浓度 H ,来表述银离子和还原气氛以及后续形成的金属银层之间的相互作用的一系列动态方程。氢与银离子的反应导致未变化的银原子(Ag^0)。这被认为是成核反应,银从银离子与氢的相互作用成核。该成核过程要求银离子和氢的产物浓度 AH 的阈值,可以称作 K_s 。该阈反应可用海维赛德阶梯函数近似。此外,假定银金属的生长与银金属浓度和银离子与氢浓度 AHS 成比例。

[0047] A 、 H 和 S 中各自的浓度遵循与反应相的扩散方程,以计算通过氢的还原使得银离子转变成银金属的转变。假定银金属的扩散是小的,则在如下方程中, $D_s \cong 0$ 。

$$[0048] \quad \frac{\partial}{\partial t} A(x,t) = D_A \frac{\partial^2}{\partial x^2} A(x,t) - AH [k_1 H(AH - K_s) + k_2 S],$$

$$[0049] \quad \frac{\partial}{\partial t} H(x,t) = D_H \frac{\partial^2}{\partial x^2} H(x,t) - AH [k_1 H(AH - K_s) + k_2 S],$$

$$[0050] \quad \frac{\partial}{\partial t} S(x,t) = D_s \frac{\partial^2}{\partial x^2} S(x,t) + AH [k_1 H(AH - K_s) + k_2 S],$$

[0051] 在这些方程中, D_A 是银离子的扩散常数, D_H 是氢的扩散常数, D_s 是银金属的扩散常数, $H()$ 是海维赛德阶梯函数, k_1 是成核反应速率, k_2 是银生长速率。

[0052] 可以用氢扩散和样品的长度对时间进行标准化,并用样品长度对空间坐标进行标准化,从而使得:

$$[0053] \quad \tau = \frac{D_H t}{L^2},$$

$$[0054] \quad \hat{x} = \frac{x}{L},$$

[0055] 类似地,可以用初始浓度对 A 、 H 和 S 的浓度进行标准化,从而使得:

$$[0056] \quad a(x,t) = \frac{A(x,t)}{A(t=0)}; h(x,t) = \frac{H(x,t)}{H(t=0)}; s(x,t) = \frac{S(x,t)}{A(t=0)}.$$

[0057] 类似地,可以对速率常数进行标准化,从而使得:

$$[0058] \quad D = \frac{D_A}{D_H}; C_{th} = \frac{K_S}{A(t=0)H(t=0)}; \kappa = \frac{k_1 A(t=0)L^2}{D_H}; \gamma = \frac{k_2 A(t=0)}{k_1}; \sigma = \frac{H(t=0)}{A(t=0)}$$

[0059] 其中, $A_{00}=A(x=0, t=0)$, $H_{00}=H(x=0, t=0)$ 。这些标准化得到一组无量纲的方程:

$$[0060] \quad \frac{\partial}{\partial \tau} a(\hat{x}, \tau) = D \frac{\partial^2}{\partial \hat{x}^2} a(\hat{x}, \tau) - \sigma \kappa a h [\mathbf{H}(ah - C_{th}) + \gamma s]$$

$$[0061] \quad \frac{\partial}{\partial \tau} h(\hat{x}, \tau) = \frac{\partial^2}{\partial \hat{x}^2} h(\hat{x}, \tau) - \kappa a h [\mathbf{H}(ah - C_{th}) + \gamma s]$$

$$[0062] \quad \frac{\partial}{\partial \tau} s(\hat{x}, \tau) = \sigma \kappa a h [\mathbf{H}(ah - C_{th}) + \gamma s]$$

[0063] 可以通过假定玻璃制品中钠初始浓度为13重量%, 来估算 $x=0, t=0$ 时银离子的初始浓度。如果表面处所有的钠都被银替代, 则玻璃制品的表面会具有与钠的初始摩尔密度相同的银的摩尔密度。具体地说:

$$[0064] \quad \frac{Na \text{重量}\% \times \text{玻璃密度}}{Na \text{原子重量}} = Na \text{密度摩尔数} / \text{体积} = Ag \text{密度摩尔数} / \text{体积}$$

$$[0065] \quad \frac{0.13 \times 2.5 \text{ g/cm}^3}{22.98977 \text{ g/摩尔}} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ 摩尔/cm}^3$$

[0066] 氢的初始浓度是基于400℃的温度下, 1个大气压的 H_2 , 从而使得:

$$[0067] \quad \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{1 \text{ atm}}{(82.05746 \text{ cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ 摩尔}^{-1}) \times (400 + 273) \text{ K}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ 摩尔/cm}^3$$

[0068] 这使得在表面处玻璃中的银离子与氢分子的比例为780:1。从而, 参数 $\sigma \cong 1/780 = 1.3 \times 10^{-3}$ 。

[0069] 从玻璃中银离子的扩散系数可以粗略地估算银离子在400℃的扩散系数为约 $3.65 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。玻璃中氢的扩散符合下式

$$[0070] \quad D_H(T) = 5.65 \times 10^{-4} \exp(-5237/KT) [\text{cm}^2/\text{s}]$$

[0071] 从而, 在400℃的 D_H 是 $2.36 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。因此, 比例 $D = D_A/D_H = 1.55 \times 10^{-3}$ 。基于上述模型, 玻璃制品中的银浓度和氢浓度必须满足某种关系, 从而引发并维持金属银层的生长。具体来说, 下表1含有能够形成多个银层并使其生长的部分各种参数的合适的值。特别地, 应理解的是, σ 、 γ 和 C_{th} 之间的相互作用建立了不稳定性的发生, 这导致玻璃中的离散金属银层的沉淀和生长。此外, 多个银层的生长速率应该远大于成核速率(即, $\gamma \gg 1$)。此外, 银的阈值浓度 C_{th} 应该大于零。

[0072] 表1:

[0073]

参数	表述	数值
D	D_A/D_H	1.55×10^{-3}
σ	$H(x=0, t=0)/A(x=0, t=0)$	1.3×10^{-3}
γ	$k_2 A(0, 0)/k_1$	>1

C_{th}	$K_s/[A(0,0)H(0,0)]$	$0 < C_{th}$
----------	----------------------	--------------

[0074] 在一些实施方式中,在玻璃基材的主体中形成了多个离散的金属银层之后,可以在酸溶液中蚀刻玻璃制品,以调节玻璃制品的反射特性,从而对于入射到玻璃制品上的某些波长的电磁辐射得到所需的发射率和/或透射率。蚀刻过程选择性地从玻璃制品去除玻璃,以及玻璃制品中形成的离散的金属银层。因此,通过控制酸性溶液的浓度和/或施加到玻璃制品的酸性溶液的时间,可以控制玻璃制品的反射和/或透射性质。

[0075] 在一些实施方式中,用于选择性地去除玻璃和金属银层的酸性溶液可包括氢氟酸(HF)和硫酸(H₂SO₄)溶液。例如,在一些实施方式中,酸溶液可包含5重量%的HF和3重量%的H₂SO₄。在这些实施方式中,蚀刻时间可以是约0.1-5分钟。但是,应理解的是,取决于所需的玻璃制品的反射/透射性质以及用于在玻璃制品中形成多个离散的金属银层的初始处理条件,蚀刻时间可以更短或更长。此外,还应理解的是,包含HF和H₂SO₄的酸溶液是可用于选择性地从玻璃制品去除玻璃和离散的金属银层的酸性溶液的一个示例性实施方式,可以使用其他合适的溶液和/或蚀刻剂以实现相同的效果。

实施例

[0076] 通过以下实施例进一步阐述本发明的实施方式。

[0077] 实施例1

[0078] 在410℃的温度下,在熔盐浴中对由购自康宁公司的康宁玻璃编号2317 的可离子交换的碱性铝硅酸盐玻璃形成的四块玻璃板(样品A、B、C和D)进行5分钟的离子交换,所述熔盐浴含有5重量%的AgNO₃和95重量%的NaNO₃,以在样品中引入银离子。在出现在AgNO₃/NaNO₃浴中之前,没有样品经过离子交换。之后,在温度为400℃的流动氢气中,对样品进行处理,以促进各个样品中多个离散的金属银层的形成。样品A处理10分钟;样品B处理15分钟;样品C处理25分钟;以及样品D处理60分钟。然后用扫描电镜拍摄各个样品的截面SEM图,以证明离散的金属银层的发展与氢处理时间的关系。

[0079] 图3A-3D分别是样品A-D的截面SEM显微图。如图3A-3D所示,氢处理时间的增加导致在玻璃制品中形成额外的离散的金属银层,这进而改变了玻璃制品的反射和透射特性,如下文实施例2所证实。

[0080] 实施例2

[0081] 在包含5重量%的AgNO₃和95重量%的NaNO₃的熔盐浴中对三块玻璃板(样品AA、BB、CC)进行离子交换,将银离子引入玻璃板中。浴温为410℃。由Gorilla®玻璃(一种购自康宁公司的碱性铝硅酸盐玻璃)形成样品AA。由康宁玻璃编号2317形成样品BB和CC。在出现在AgNO₃/NaNO₃浴中之前,没有样品经过离子交换。样品分别在AgNO₃/NaNO₃浴中进行5分钟的离子交换。之后,在温度为400℃的流动氢气中,对样品进行处理,以促进各个样品中多个离散的金属银层的形成。样品AA进行5小时的氢气处理。样品BB和CC分别进行10分钟和15分钟的氢气处理。

[0082] 之后,对于入射到各个样品上的不同波长的电磁辐射分别测量样品的反射率。图4显示y轴上的反射率(%)与入射到各个样品上的电磁辐射的波长关系。如图4所示,各个样品的反射率取决于各个样品进行的加工条件,对于800-1000nm之间的红外波长,样品CC的峰值反射率大于35%,对于约1200-1600nm之间的红外波长,样品BB的峰值反射率大于

35%，对于大于约2200nm的红外波长，样品AA的峰值反射率大于约20%。

[0083] 实施例3

[0084] 在包含5重量%的AgNO₃和95重量%的NaNO₃的熔盐浴中，对由康宁玻璃编号2317形成的两块玻璃板（样品AAA、BBB）进行5分钟的离子交换，以在各个样品中引入银离子。浴温为410℃。在出现在AgNO₃/NaNO₃浴中之前，没有样品经过离子交换。之后，在温度为400℃的流动氢气中，对样品进行处理，以促进各个样品中多个离散的金属银层的形成。然后，样品AAA和BBB分别进行10分钟和15分钟的氢气处理。

[0085] 之后，对于入射到各个样品上的不同波长的电磁辐射分别测量样品的透射率。图5显示y轴上的透射率(%)与入射到各个样品上的电磁辐射的波长(x轴)的关系。如图5所示，各个样品的透射率取决于各个样品进行的加工条件，对于约500–900nm之间的可见光波长，样品AAA的反射率大于约15%，对于约600–900nm之间的可见光波长，样品BBB的反射率大于10%。因此，基于图5中所含的数据，随着氢处理时间的增加，玻璃制品对于可见光波长的透射率下降。

[0086] 实施例4

[0087] 在410℃下，在包含5重量%的AgNO₃和95重量%的NaNO₃的熔盐浴中，对由康宁玻璃编号2317形成的五块玻璃板（样品A'、B'、C'、D'、E'和F'）进行7小时的离子交换，以在各个样品中引入银离子。在出现在AgNO₃/NaNO₃浴中之前，没有样品经过离子交换。之后，在温度为400℃的流动氢气中，对样品进行5小时的处理，以促进各个样品中多个离散的金属银层的形成。然后各个样品在包含5重量%的HF酸和3重量%的H₂SO₄的酸溶液中进行蚀刻，以从各个样品选择性地去掉玻璃和离散的金属银层。样品A'蚀刻0.5分钟，样品B'蚀刻1.5分钟，样品C'蚀刻2分钟，样品D'蚀刻2.5分钟，样品E'蚀刻3.5分钟，样品F'蚀刻4.5分钟。然后对于各种波长的入射电磁辐射，测量各个样品的反射率。

[0088] 图6显示样品A'、C'、D'、E'和F'的反射率(y轴)与入射到基材上的电磁辐射的波长(x轴)的关系。如图6所示，样品的反射率与酸蚀刻的持续时间相关，较长的持续时间通常使得峰值反射率的大小下降，并且使得峰值反射率向较短波长偏移。图7显示样品B'的反射率(y轴)与入射到基材上的电磁辐射的波长(x轴)的关系。图7还显示了在相似条件下，布里-珀罗谐振器建模的反射率。如图7所示，样品B'的反射率曲线的反射率类似于建模的布里-珀罗谐振器的反射率。

[0089] 基于上述内容，现在应该理解本文所述的且包含多个离散的金属银层的玻璃制品可用作红外反射体，同时也能允许电磁辐射的可见光波长的透过。在玻璃制品的主体内含有多个离散的金属银层，它们使得玻璃基材具有反射特性。这样，相比于采用可被容易地破坏和/或去除的表面涂层的反射体，本文所述的玻璃制品是更牢固和耐破坏的。

[0090] 此外，还应理解的是，可以通过控制与形成多个离散的金属银层相关的加工条件，来改变本文所述的反射体的反射和透射特性。还应理解的是，可以通过施加成形后蚀刻以选择性地去除玻璃和离散的金属银层，来调节本文所述的反射体的反射和透射特性。

[0091] 本领域的技术人员显而易见的是，可以在不偏离要求专利权的主题的精神和范围的情况下，对本文所述的实施方式各种修改和变动。因此，本说明书旨在涵盖本文所述的各种实施方式的修改和变化形式，只要这些修改和变化形式落在所附权利要求及其等同内容的范围之内。

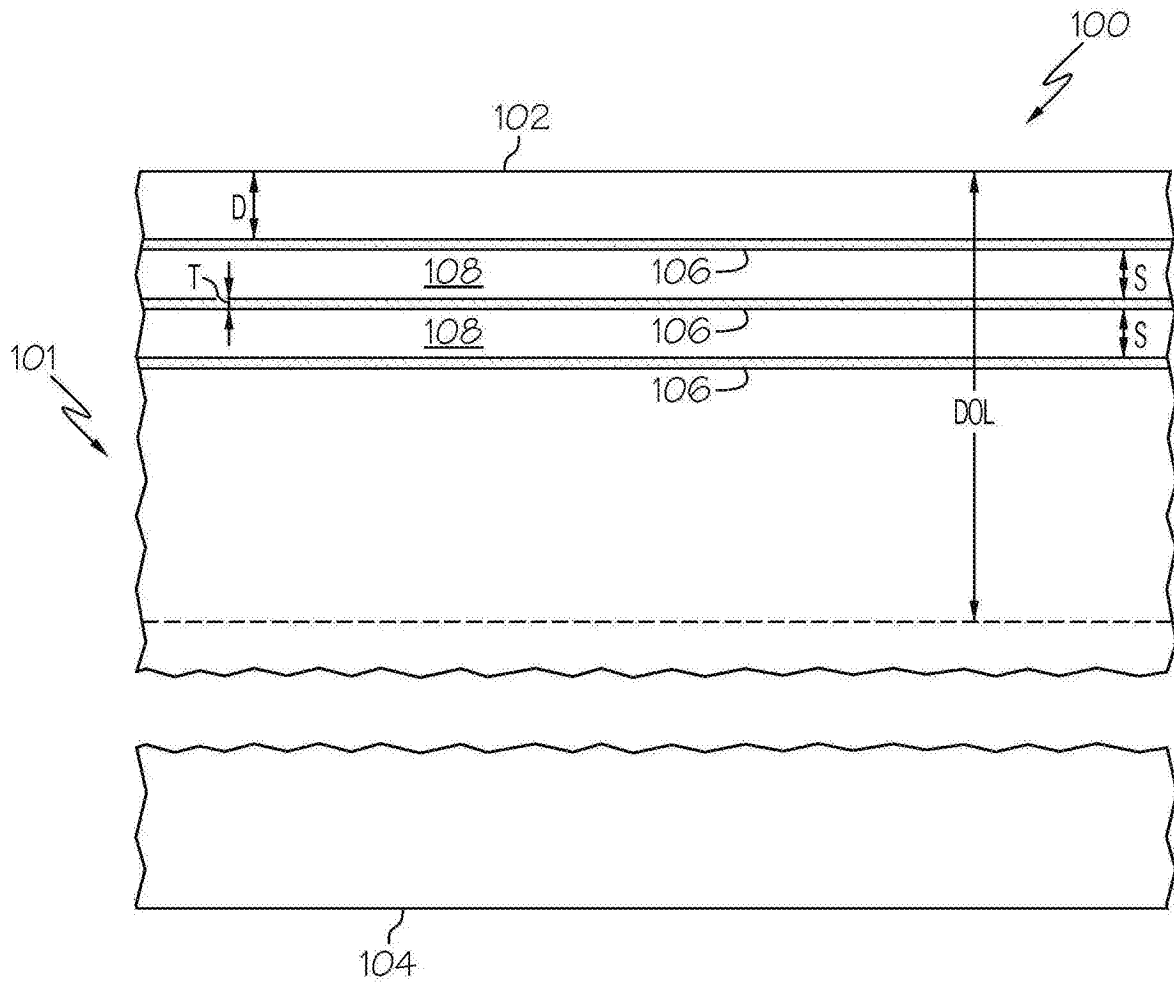


图1

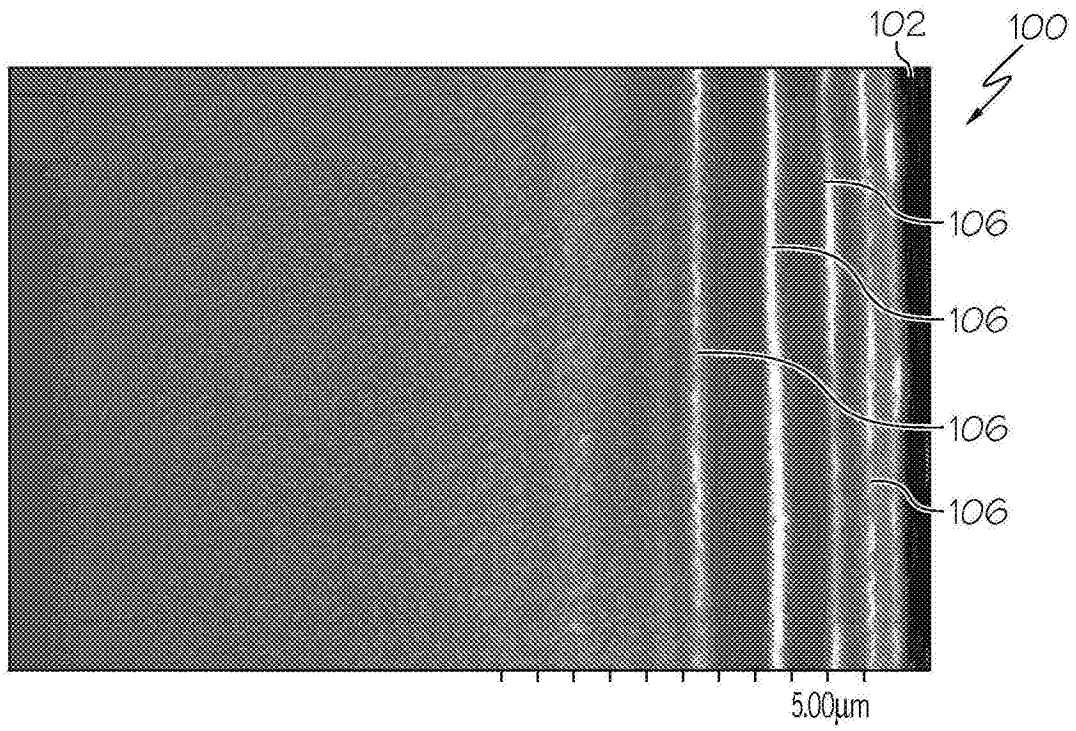


图2

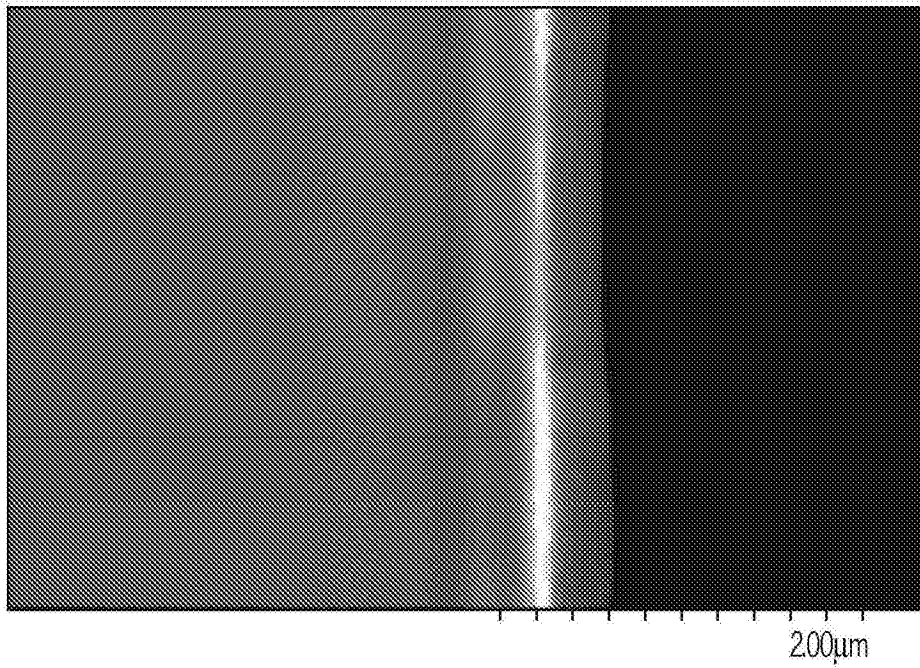


图3A

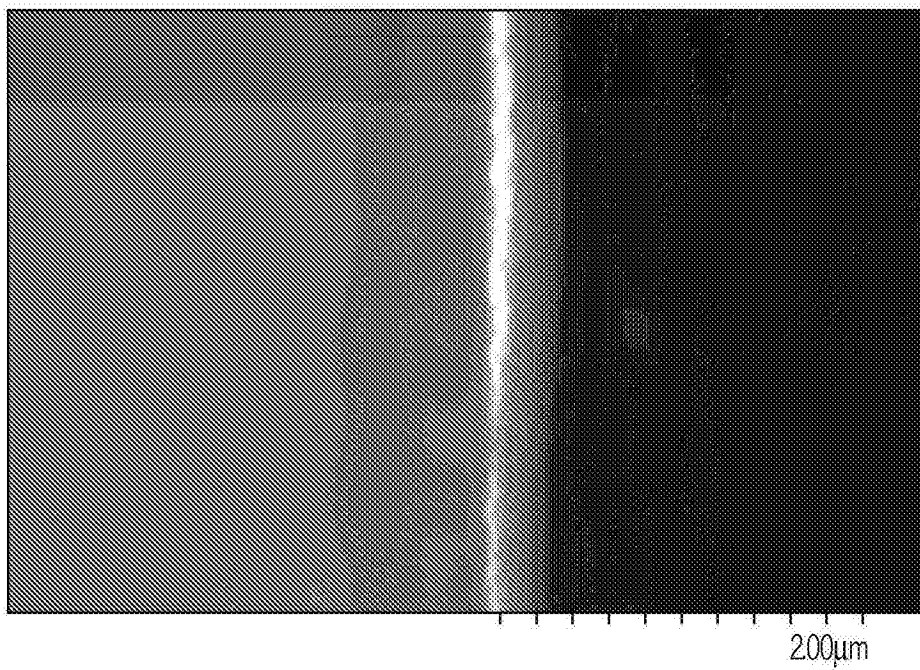


图3B

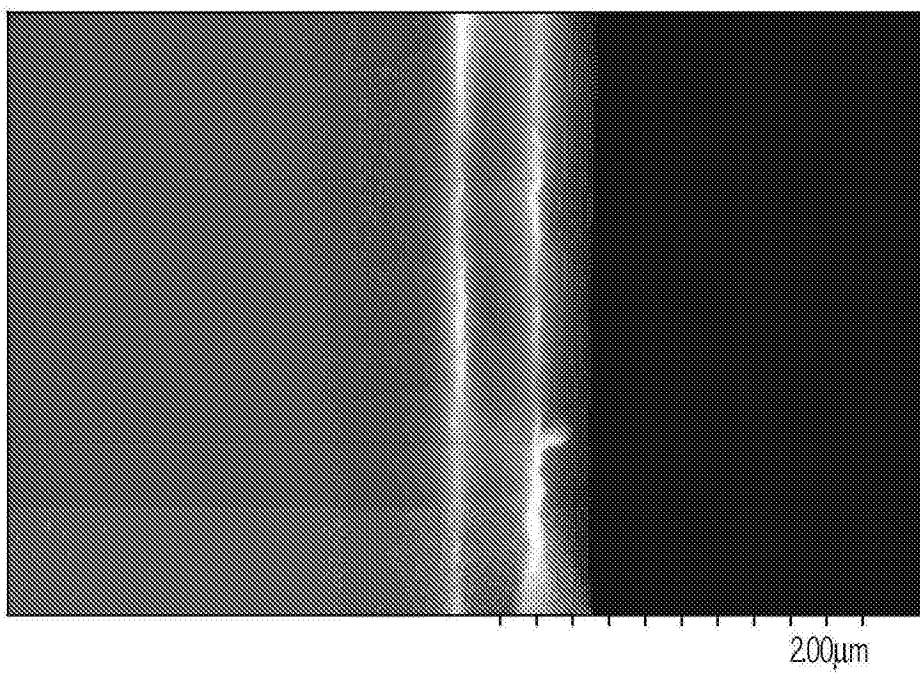


图3C

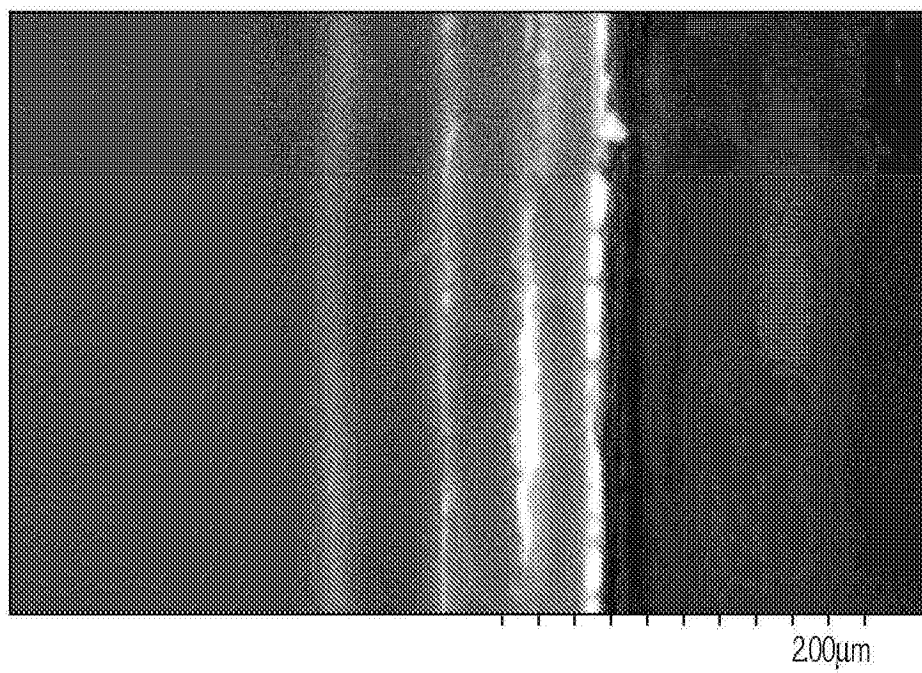


图3D

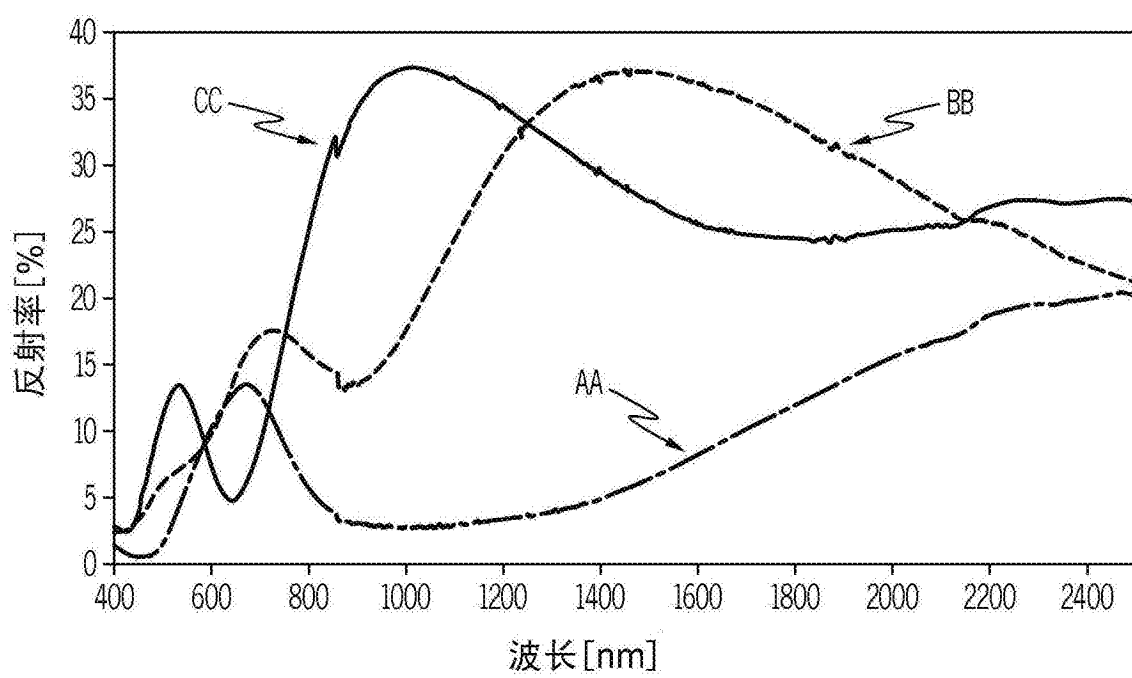


图4

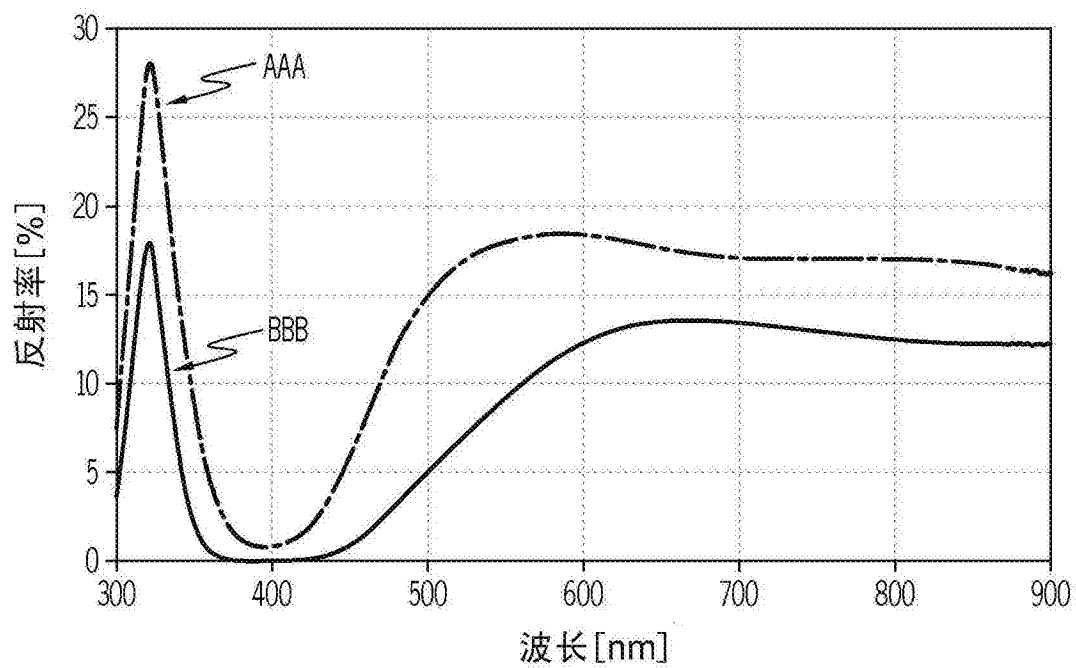


图5

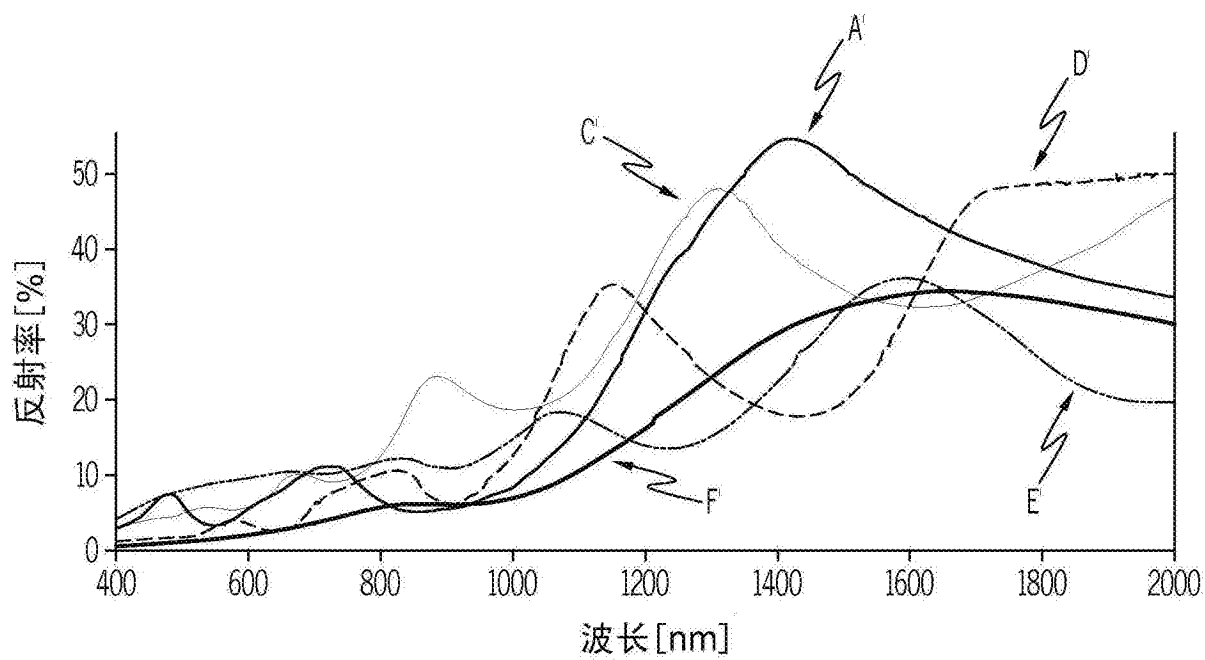


图6

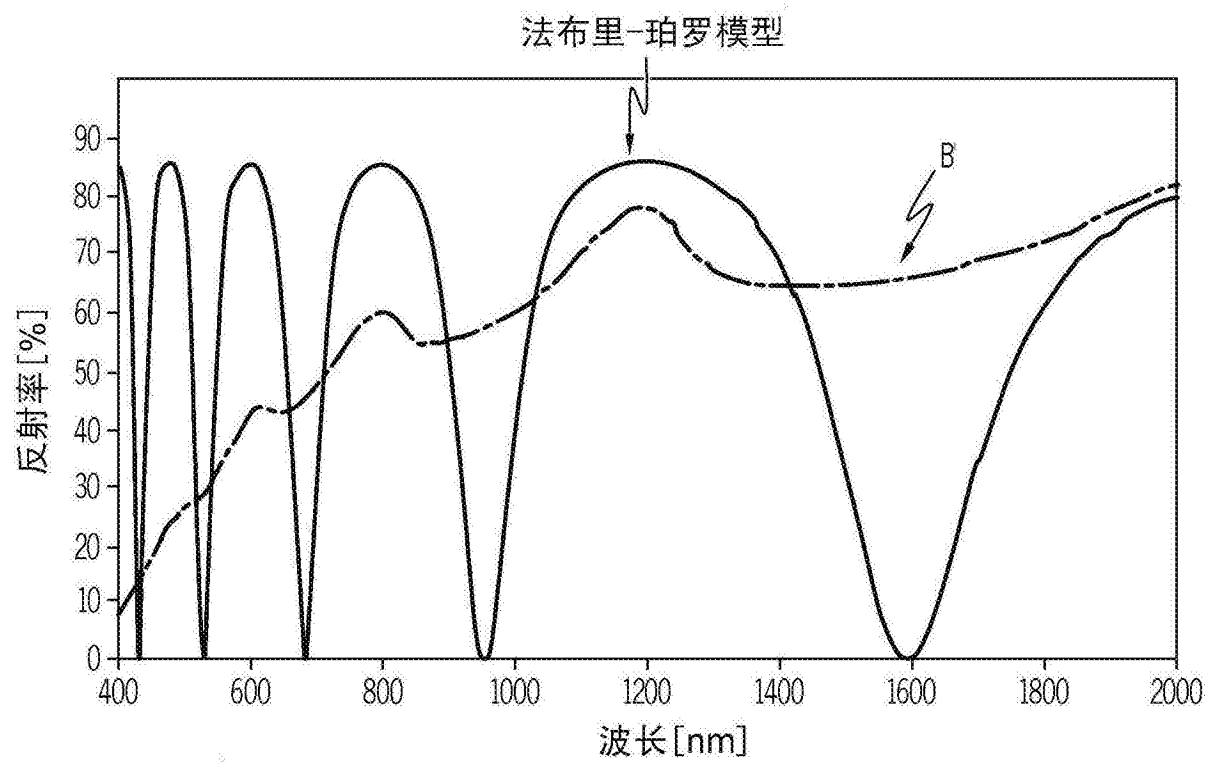


图7