



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107265884 A

(43)申请公布日 2017. 10. 20

(21)申请号 201710228902.4

C03C 3/097(2006.01)

(22)申请日 2017.04.10

C03C 4/00(2006.01)

(30)优先权数据

62/320,109 2016.04.08 US

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 T·M·格罗斯 郭晓菊

P·奥拉姆 K·B·赖曼

R·V·鲁斯夫 V·M·施奈德

T·E·维兰特维兹

(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 徐鑫

(51)Int.Cl.

C03C 21/00(2006.01)

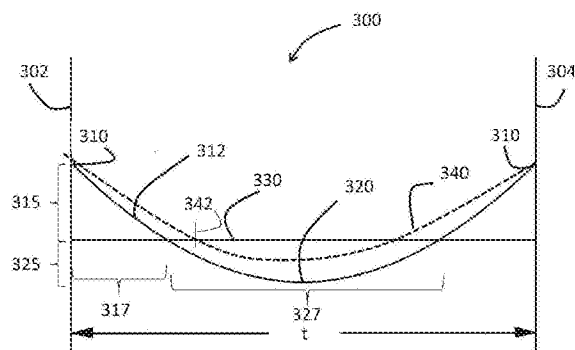
权利要求书3页 说明书71页 附图40页

(54)发明名称

具有含两个区域的应力分布的玻璃基制品
及其制备方法

(57)摘要

本文涉及具有含两个区域的应力分布的玻璃基制品及其制备方法。公开了一种玻璃基制品,包含:第一表面和与第一表面相反的限定0.1-2mm范围的厚度(t)的第二表面;以及沿着厚度(t)延伸的应力分布,其中约0·t至高达0.020·t和大于0.98·t的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约-200MPa/μm至约-25MPa/μm或者约25MPa/μm至约200MPa/μm的斜率,其中从约0.035·t至小于0.965·t的第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约-15MPa/μm至约15MPa/μm的斜率,其中应力分布包含约200-1100MPa的表面CS,以及其中应力分布包含约0.1·t至0.25·t范围的DOC。



1. 一种玻璃基制品, 包含:

第一表面和与第一表面相反的限定 $0.1-2\text{mm}$ 范围的厚度(t)的第二表面; 以及
沿着厚度(t)延伸的应力分布,

其中约 $0 \cdot t$ 至高达 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$ 的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线, 该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率,

其中从约 $0.035 \cdot t$ 至小于 $0.965 \cdot t$ 的第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线, 该切线具有约 $-15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率,

其中应力分布包含约 $200-1100\text{MPa}$ 的表面CS, 以及

其中应力分布包含约 $0.1 \cdot t$ 至 $0.25 \cdot t$ 范围的DOC。

2. 如权利要求1所述的玻璃基制品, 其中该第一厚度范围从约 $0.02 \cdot t$ 延伸到高达 $0.025 \cdot t$, 并从大于 $0.975 \cdot t$ 延伸到 $0.98 \cdot t$, 在该延伸的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线, 该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

3. 如权利要求2所述的玻璃基制品, 其中该第一厚度范围进一步从约 $0.025 \cdot t$ 延伸到高达 $0.035 \cdot t$, 并从大于 $0.965 \cdot t$ 延伸到高达约 $0.975 \cdot t$, 在该第一厚度范围的进一步延伸范围中应力分布的至少一个点具有切线, 该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

4. 如权利要求3所述的玻璃基制品, 其中该延伸的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线, 该切线具有约 $-170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的玻璃基制品, 其中在 $0 \cdot t$ 至高达 $0.3 \cdot t$ 的厚度上, 应力分布还包含具有最小斜率的切线和具有最大斜率的切线, 其中最大斜率与最小斜率之差为 $3.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或以下。

6. 如权利要求1-4中任一项所述的玻璃基制品, 其中在约 $0 \cdot t$ 至约 $0.3 \cdot t$ 和大于 $0.7 \cdot t$ 的厚度之间的应力分布的所有点具有切线, 该切线具有小于约 $-0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者大于 $0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

7. 如权利要求1-4中任一项所述的玻璃基制品, 其进一步包含在第一厚度范围上延伸的钾DOL。

8. 如权利要求1-4中任一项所述的玻璃制品, 其中第二厚度范围中的应力分布形成具有幂指数的幂律分布, 其中幂指数在约 $1.2-3.2$ 之间。

9. 一种玻璃基制品, 包含:

中心平面, 其中所述中心平面包含约 $2-20$ 摩尔%的 Li_2O ;

以及

沿着厚度(t)延伸的应力分布,

其中约 $0 \cdot t$ 至高达 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$ 的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线, 该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率,

其中应力分布包含约 $200-1100\text{MPa}$ 的表面CS, 以及

其中应力分布包含约 $0.05 \cdot t$ 至 $0.25 \cdot t$ 范围的DOC。

10. 如权利要求9所述的玻璃基制品,其进一步包含第一表面和与第一表面相反的限定 $0.1\text{--}2\text{mm}$ 范围的厚度(t)的第二表面。

11. 如权利要求9-10中任一项所述的玻璃基制品,其中玻璃基制品包含一种组成,该组成包含约 $0.5\text{--}10$ 摩尔%的 P_2O_5 。

12. 如权利要求9所述的玻璃基制品,其中中心平面还包含一种组成,该组成包含约 $0.5\text{--}20$ 摩尔%的 Na_2O 。

13. 如权利要求9所述的玻璃基制品,其中中心平面还包含一种组成,该组成包含约 $2\text{--}10$ 摩尔%的 Li_2O 。

14. 如权利要求9-13中任一项所述的玻璃基制品,其中在 $0 \cdot t$ 至高达 $0.3 \cdot t$ 的厚度上,应力分布还包含具有最小斜率的切线和具有最大斜率的切线,其中最大斜率与最小斜率之差为 $3.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或以下。

15. 如权利要求9-13中任一项所述的玻璃基制品,其中在约 $0 \cdot t$ 至约 $0.3 \cdot t$ 和大于 $0.7 \cdot t$ 的厚度之间的应力分布的所有点具有切线,该切线具有小于约 $-0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者大于 $0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

16. 如权利要求9-13中任一项所述的玻璃基制品,其进一步包含在第一厚度范围上延伸的钾DOL。

17. 如权利要求9-13中任一项所述的玻璃基制品,其中表面CS在约 690MPa 至 950MPa 的范围内。

18. 如权利要求9-13中任一项所述的玻璃制品,其中第二厚度范围中的应力分布形成具有幂指数的幂律分布,其中幂指数在约 $1.2\text{--}3.4$ 之间。

19. 如权利要求1-4和9-13中任一项所述的玻璃基制品,经过强化的基于玻璃的基材的努普划痕阈值大于 10N 。

20. 如权利要求19所述的玻璃基制品,经过强化的基于玻璃的基材的努普划痕阈值小于 16N 。

21. 如权利要求1-4和9-13中任一项所述的玻璃基制品,其中经过强化的基于玻璃的基材用 180 目磨料按照表面冲击阈值测试方法在第一和第二主表面中的一个上受到 400N 或以上的力的冲击时具有 $40\text{--}100\%$ 的无损率。

22. 如权利要求1-4和9-13中任一项所述的玻璃基制品,其中经过强化的基于玻璃的基材用 30 目磨料按照边缘冲击阈值测试方法测试时能够经受超过 300N 至小于 500N 的边缘冲击,或者超过 0.68J 至小于 1.58J 的边缘冲击。

23. 如权利要求1-4或9-13中任一项所述的玻璃基制品,其进一步包含金属氧化物浓度,该金属氧化物浓度从第一表面减小到第一表面与第二表面之间的一个点处的一个值,并且从该值增加到第二表面。

24. 一种消费电子产品,包含:

具有前表面、后表面和侧表面的外壳;

至少部分设置在外壳内的电学组件,所述电学组件至少包括控制器、存储器和显示器,所述显示器设置在外壳前表面处或者邻近前表面;以及

设置在显示器上面的盖板基材;

其中外壳的一部分和盖板基材中的至少一个包含权利要求1-4和9-13中任一项所述的玻璃基制品。

25. 一种对基于玻璃的基材进行化学强化的方法, 所述基于玻璃的基材包含第一主表面、第二主表面、在第一与第二主表面之间垂直延伸的平均厚度 t 和在第一与第二主表面之间延伸的边缘, 所述方法包括:

进行第一IOX步骤: 在包含钠离子和钾离子的混合物的第一浴中将基于玻璃的基材保持第一段时间;

在第一IOX步骤之后进行第二IOX步骤: 在包含钠离子和钾离子的混合物的第二浴中将基于玻璃的基材保持第二段时间, 在基于玻璃的基材中形成应力分布, 该应力分布具有CS区和CT区;

第二浴中的Na:K摩尔比比第一浴中的Na:K摩尔比小3-10倍。

26. 如权利要求25所述的方法, 其中两个离子交换步骤均在有意同时包含含Na的盐和含K的盐的浴中完成, 其中第一盐中Na离子与K离子之比比第二浴中Na离子与K离子之比高2.5-800倍。

27. 如权利要求25所述的方法, 其中第二盐的Na与K的摩尔比为0.03-0.4。

28. 如权利要求25所述的方法, 其中第二IOX步骤的有效扩散时间为第一步骤的 $1/20$ 至 $1/2$ 。

29. 如权利要求25所述的方法, 其中第二IOX步骤之后玻璃基制品的表面CS为600MPa或以上。

30. 如权利要求25-29中任一项所述的方法, 其中 DOL_{sp} 满足以下条件: (i) 厚度为1-1.3mm时, DOL_{sp} 是厚度的0.5-1.5%; (ii) 厚度为0.8-1mm时, DOL_{sp} 是厚度的0.6-2%; (iii) 厚度为0.65-0.8mm时, DOL_{sp} 是厚度的0.7-2.5%; (iv) 厚度为0.5-0.65mm时, DOL_{sp} 是厚度的0.9-3%; (v) 厚度为0.3-0.5mm时, DOL_{sp} 是厚度的1-3%。

31. 如权利要求25-29中任一项所述的方法, 其中DOC是 $0.1 \cdot t$ 或以上。

32. 如权利要求25-29中任一项所述的方法, CT区的应力分布包含具有幂指数的幂律分布, 其中幂指数为1-3.4。

33. 如权利要求25-29中任一项所述的方法, 其中经过强化的基于玻璃的基材的努普划痕阈值大于10N。

34. 如权利要求33所述的方法, 其中经过强化的基于玻璃的基材的努普划痕阈值小于16N。

35. 如权利要求25-29中任一项所述的方法, 其中经过强化的基于玻璃的基材用180目磨料按照表面冲击阈值测试方法在第一和第二主表面中的一个上受到400N或以上的力的冲击时具有40-100%的无损率。

36. 如权利要求25-29中任一项所述的方法, 其中经过强化的基于玻璃的基材用30目磨料按照边缘冲击阈值测试方法测试时能够经受超过300N至小于500N的边缘冲击, 或者超过0.68J至小于1.58J的边缘冲击。

具有含两个区域的应力分布的玻璃基制品及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119要求2016年4月8日提交的美国临时申请系列第62/320109号的优先权,其内容作为本申请的基础并且通过参考完整地结合于此。

[0003] 背景

技术领域

[0004] 本公开内容涉及表现出改进的抗损伤性,包括改进的抗裂性的玻璃基制品,更具体地涉及可熔融成形的玻璃和玻璃陶瓷制品,其具有非零金属氧化物浓度梯度或者沿着厚度的主要部分变化的浓度。本公开内容还涉及具有含两个区域的应力分布的玻璃基制品,所述两个区域具有变化的切线。

背景技术

[0005] 玻璃基制品常常经受严重冲击,所述冲击会在这种制品的表面中引起大的瑕疵。这种瑕疵可自表面延伸到高达约200微米的深度。传统上采用热回火玻璃防止将这种瑕疵引入玻璃而导致的失效,因为热回火玻璃往往具有大压缩应力(CS)层(例如约为玻璃总厚度的21%),这可防止瑕疵进一步扩展到玻璃内,从而能够防止失效。图1显示了热回火产生的应力分布的一个例子。在图1中,热回火处理的玻璃制品100包含第一表面101、厚度 t_1 和表面CS 110。从第一表面101到如本文所定义的压缩深度(DOC) 130,经过热处理的玻璃制品100的CS减小,在该深度处应力从压缩应力变为拉伸应力,并达到最大中心张力(CT) 120。

[0006] 目前,热回火局限于厚玻璃基制品(即厚度 t_1 约为3毫米或以上的玻璃基制品),因为为了实现热强化和所需的残余应力,必须在这种制品的芯与表面之间形成足够的热梯度。这种厚制品在许多应用中是不合乎需要或不合乎实际的,如显示器(例如消费型电子产品,包括移动电话、平板电脑、计算机、导航系统等)、建筑(例如窗户、淋浴柱、台面等)、运输(例如汽车、列车、飞机、海轮等)、家电或者需要优异的抗裂性但薄且轻质的制品的任何应用。

[0007] 虽然化学强化不像热回火那样受到玻璃基制品厚度的限制,但已知的化学强化玻璃基制品不具有热回火玻璃基制品的应力分布。图2示出了通过化学强化(例如通过离子交换工艺)产生的应力分布的例子。在图2中,化学强化玻璃基制品200包含第一表面201、厚度 t_2 和表面CS 210。从第一表面201到如本文所定义的DOC 230,玻璃基制品200的CS减小,在该深度处应力从压缩应力变为拉伸应力,并达到最大CT 220。如图2所示,该分布具有基本上平坦的CT区,或者说沿着CT区的至少一部分具有恒定或接近恒定的拉伸应力的CT区。与图1所示的最大中心张力值相比,已知的化学强化玻璃基制品往往具有较低的最大CT值。

[0008] 需要提供在制品表面具有较高压缩应力的玻璃基制品,其第一应力分布区具有陡峭斜率或切线,第二应力分布区具有不那么陡峭的分布区,还需要提供这种玻璃制品的

方法。

发明内容

[0009] 本公开内容的第一方面涉及一种玻璃基制品,其包括:限定厚度(t)的第一表面和与第一表面相反的第二表面;非零且沿着从 $0 \cdot t$ 到约 $0.3 \cdot t$ 的厚度范围变化的金属氧化物浓度;以及包含小于约80MPa的最大中心张力(CT)的中心张力区。在一个或多个实施方式中,当玻璃基制品破裂时,玻璃基制品破裂成至少2个碎片/英寸²。在一个或多个实施方式中,当玻璃基制品破裂时,玻璃基制品破裂成至少1个碎片/英寸²至40个碎片/英寸²。

[0010] 在一个或多个实施方式中,所述金属氧化物浓度为非零且沿着整个厚度变化。在一个或多个实施方式中,所述金属氧化物沿着厚度范围产生应力。所述金属氧化物的单价离子可具有玻璃基基材里所有金属氧化物单价离子中最大的离子直径。所述金属氧化物浓度可从第一表面减小到第一表面与第二表面之间的一个点处的一个值,并且从该值增加到第二表面。例如,所述金属氧化物浓度在第一表面处可比等于约 $0.5 \cdot t$ 的深度处的金属氧化物浓度约大1.5倍。在一些情况下,所述金属氧化物浓度在整个厚度中约为0.05摩尔%或以上(例如在约1摩尔%至约15摩尔%的范围内)。所述金属氧化物可包括 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O 和 Cs_2O 中的任意一种或多种。在一个或多个实施方式中,在玻璃基制品的CT区可存在金属氧化物浓度梯度。

[0011] 在一个或多个实施方式中,玻璃基制品包括沿着厚度延伸的应力分布,其中在约 $0 \cdot t$ 至高达 $0.3 \cdot t$ 和大于 $0.7 \cdot t$ 的厚度范围之间的应力分布的所有的点包含斜率小于约 $-0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或大于约 $0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的切线。在一些实施方式中,应力分布包含最大CS、DOC和小于约80MPa的最大CT,其中最大CT与CS的最大绝对值之比在约0.01至约0.2的范围内,其中DOC约为 $0.1 \cdot t$ 或以上。当一个或多个实施方式的玻璃基制品破裂时,玻璃基制品破裂成至少2个碎片/英寸²。

[0012] 一个或多个实施方式的玻璃基制品可包括约300MPa或以上或约500MPa或以上的表面压缩应力(CS)。在一些实施方式中,玻璃基制品包括约200MPa或以上的表面CS和约 $0.4 \cdot t$ 或以上的化学层深度。在一个或多个实施方式中,CS可从第一表面延伸到DOC,其中DOC约为 $0.1 \cdot t$ 或以上。一些实施方式的玻璃基制品的最大CT与表面CS(可包括最大CS)的绝对值之比在约0.01至约0.2的范围内。作为可选方式,表面CS的绝对值大于最大CT。

[0013] 在一个或多个实施方式中,玻璃基制品包括包括第一金属氧化物浓度和第二金属氧化物浓度,其中在约 $0 \cdot t$ 至约 $0.5 \cdot t$ 的第一厚度范围,第一金属氧化物浓度在约0摩尔%至约15摩尔%的范围内;在约0微米至约25微米的第二厚度范围,第二金属氧化物浓度在约0摩尔%至约10摩尔%的范围内。作为可选方式,玻璃基制品包括第三金属氧化物。

[0014] 在一个或多个实施方式中,玻璃基制品包括:非零且沿着约 $0 \cdot t$ 至约 $0.3 \cdot t$ (或约 $0 \cdot t$ 至约 $0.4 \cdot t$ 或者约 $0 \cdot t$ 至约 $0.45 \cdot t$)的厚度范围变化的金属氧化物浓度;约200MPa或以上的表面压缩应力;以及具有小于约80MPa的最大CT的CT区。

[0015] 玻璃基制品可具有约3毫米或以下或者约1毫米或以下的厚度 t 。玻璃基制品可具有无定形结构、晶体结构或其组合。玻璃基制品在约380nm至约780 nm范围的波长上具有约88%或以上的透射率。此外,在一些实施方式中,玻璃基制品在CIE F02光源下可具有以下

CIELAB色空间坐标:约88或以上的 L^* 值,约-3至约+3范围的 a^* 值,以及约-6至约+6范围的 b^* 值。

[0016] 在一个或多个实施方式中,玻璃基制品包括小于80GPa的杨氏模量。玻璃基制品包括约100千泊(kP)或以上的液相线粘度。

[0017] 玻璃基制品可包括具有以下任意一项或多项的组成: Al_2O_3 和 Na_2O 的合并量大于约15摩尔%的组成;包含大于约4摩尔% Na_2O 的组成;基本上不含 B_2O_3 和/或 ZnO 的组成;以及包含非零含量的 P_2O_5 的组成。

[0018] 玻璃基制品可包括在约460℃等于或大于约450 μm^2 /小时的扩散率,大于约0.15 $\cdot t$ 的DOC,其中表面CS的绝对值是最大CT的1.5倍或以上。

[0019] 在一些实施方式中,玻璃基制品包含约0.7MPa $\cdot m^{1/2}$ 或以上的断裂韧性(K_{Ic})。

[0020] 在一个或多个实施方式中,玻璃基制品具有约大于0J/ m^2 至小于20J/ m^2 的存储拉伸能(stored tensile energy)。

[0021] 在一个或多个实施方式中,玻璃基制品包括应力分布,该应力分布包括CS区和CT区,其中CT区通过以下方程式来近似:应力(x)= $MaxCT - ((MaxCT \cdot (n+1))/0.5^n) \cdot |(x/t) - 0.5|^n$,其中MaxCT是最大CT值,它是正值,单位为MPa, x是沿着厚度(t)的位置,单位为微米,n在1.5与5之间。在一些实施方式中,CT区包含约50MPa至约250MPa范围内的最大CT值,且该最大CT值在约0.4t至约0.6t范围内的深度处。在一些情况下,在约0t至约0.1t微米范围的厚度上,应力分布包括约20MPa/ μm 至约200MPa/ μm 范围的斜率。在一个或多个实施方式中,应力分布利用从0.5t至表面测得的多个误差函数限定。

[0022] 本公开内容的第二方面涉及玻璃组合物在强化玻璃基制品中的用途,所述组合物包含(以摩尔计):约60-75的 SiO_2 ,约12-20的 Al_2O_3 ,约0-5的 B_2O_3 ,约2-8的 Li_2O ,大于4的 Na_2O ,非零含量的 P_2O_5 ,约0-5的 MgO ,约0-3的 ZnO ,约0-5的 CaO ,其中该玻璃组合物是可离子交换的并且是无定形的,其中 Al_2O_3 和 Na_2O 的总量大于约15摩尔%,其中玻璃组合物基本上不含成核剂,其中玻璃组合物包含约100kP或以上的液相线粘度。在一个或多个实施方式中,玻璃组合物基本上不含 B_2O_3 和/或 ZnO 。

[0023] 本公开内容的第三方面涉及包含以下组合物的玻璃基材,所述组合物包含(以摩尔计):约60-75的 SiO_2 ,约12-20的 Al_2O_3 ,约0-5的 B_2O_3 ,约2-8的 Li_2O ,大于约4的 Na_2O ,约0-5的 MgO ,约0-3的 ZnO ,约0-5的 CaO ,非零含量的 P_2O_5 ,其中该玻璃基材是可离子交换的并且是无定形的,其中该组合物中 Al_2O_3 和 Na_2O 的总量大于约15摩尔%,其中玻璃组合物基本上不含成核剂,并且具有约100kP或以上的液相线粘度。

[0024] 在一些实施方式中,玻璃基材是无定形的并且经过强化,其中 Na_2O 浓度是变化的,其中该组合物基本上不含成核剂,该组合物中 Al_2O_3 和 Na_2O 的总量大于约15摩尔%,并且具有约100kP或以上的液相线粘度。在一些实施方式中,玻璃基材包含非零含量的 P_2O_5 。

[0025] 本公开内容的第四方面涉及玻璃基制品,其包含:第一表面和与第一表面相反的限定0.1-2mm范围的厚度(t)的第二表面;沿着厚度(t)延伸的应力分布,其中在约0 $\cdot t$ 至高达0.020 $\cdot t$ 和大于0.98 $\cdot t$ 的第一厚度范围中,应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约-200MPa/ μm 至约-25MPa/ μm 或者约25 MPa/ μm 至约200MPa/ μm 的斜率,其中在约0.035 $\cdot t$ 至小于0.965 $\cdot t$ 的第二厚度范围中,应力分布的所有点具有切线,该切线具有约-15MPa/ μm 至约15 MPa/ μm 的斜率,其中应力分布包含约200MPa至约1100MPa的表面CS,其

中应力分布包含约 $0.1 \cdot t$ 至 $0.25 \cdot t$ 范围的DOC。在一些实施方式中,在约 $0 \cdot t$ 至 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$ 的第一厚度范围中,应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0026] 在一个或多个实施方式中,第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0027] 在一个或多个实施方式中,从约 $0.025 \cdot t$ 至小于 $0.975 \cdot t$ 的第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。在一些实施方式中,第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0028] 在一个或多个实施方式中,从约 $0.02 \cdot t$ 至小于 $0.98 \cdot t$ 的第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。在一些实施方式中,第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0029] 在一个或多个实施方式中,第二厚度范围中的应力分布形成具有幂指数的幂律分布,其中所述幂指数在约1.2至3.2之间。在一些实施方式中,所述幂指数在约1.3与2.8之间。

[0030] 在一个或多个实施方式中,表面CS为约300,350,400,450,500,550,600,610,620MPa至约650,700,750,800,850,900,950,1000或1100MPa。

[0031] 在一个或多个实施方式中,第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约 $-170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。在一个或多个实施方式中,第一厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。在一些实施方式中,第一厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-140\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-35\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $35\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $140\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。在一些实施方式中,第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约 $-140\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-35\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $35\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $140\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0032] 在一个或多个实施方式中,约 $0 \cdot t$ 至高达 $0.025 \cdot t$ 和大于 $0.975 \cdot t$ 的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。在一个或多个实施方式中,约 $0 \cdot t$ 至 $0.025 \cdot t$ 和大于 $0.975 \cdot t$ 的第一厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。在一些实施方式中,第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约 $-170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。第一厚度范围中应力分布在一些实施方式中的至少一个点并且在其他实施方式中的所有点具有切线,该切线具有约 $-170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。第一厚度范围中应力分布在一些实施方式中的至少一个点并且在其他实施方式中的所有点具有切线,该切线具有约 $-140\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-35\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $35\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $140\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0033] 约 $0 \cdot t$ 至高达 $0.035 \cdot t$ 和大于 $0.965 \cdot t$ 的第一厚度范围中应力分布在一个或多个实施方式中的至少一个点并且在其他实施方式中的所有点具有切线,该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。第一厚度范围中应力分

布在一些实施方式中的至少一个点并且在其他实施方式中的所有点具有切线,该切线具有约-170MPa/ μm 至约-30MPa/ μm 或者约30MPa/ μm 至约170MPa/ μm 的斜率。第一厚度范围中应力分布在一些实施方式中的至少一个点并且在其他实施方式中的所有点具有切线,该切线具有约-140MPa/ μm 至约-35MPa/ μm 或者约35MPa/ μm 至约140MPa/ μm 的斜率。

[0034] 在一个或多个实施方式中,第一厚度范围通过在含K的盐中离子交换获得。

[0035] 在一个或多个实施方式中,第二厚度范围通过在含Na的盐中离子交换获得。

[0036] 在一个或多个实施方式中,应力分布利用单一离子交换步骤获得。

[0037] 在一个或多个实施方式中,应力分布利用两个或更多个离子交换步骤获得。

[0038] 在一个或多个实施方式中,表面CS在约690MPa与950MPa之间。

[0039] 在一个或多个实施方式中,玻璃基制品包含以下组成,该组成包含约0.5-10 摩尔%的 P_2O_5 。

[0040] 本公开内容的第五方面涉及玻璃基制品,该玻璃制品包含:中心平面,其中该中心平面包含约2-20摩尔% Li_2O ;第一表面和与第一表面相反的限定0.1-2mm范围的厚度(t)的第二表面;沿着厚度(t)延伸的应力分布,其中在约 $0 \cdot t$ 至高达 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$ 的第一厚度范围中,应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约-200MPa/ μm 至约-25MPa/ μm 或者约25MPa/ μm 至约200MPa/ μm 的斜率,其中应力分布包含约200MPa至约1100MPa的表面CS,其中应力分布包含约 $0.05 \cdot t$ 至 $0.25 \cdot t$ 范围的DOC。在一些实施方式中,在约 $0 \cdot t$ 至高达 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$ 的第一厚度范围中,应力分布的所有点具有切线,该切线具有约-200MPa/ μm 至约-25MPa/ μm 或者约25MPa/ μm 至约200MPa/ μm 的斜率。

[0041] 在一个或多个实施方式中,第一厚度范围通过在含K的盐中离子交换获得。

[0042] 在一个或多个实施方式中,第二厚度范围通过在含Na或K的盐中离子交换获得。

[0043] 在一个或多个实施方式中,应力分布利用单一离子交换步骤获得。

[0044] 在一个或多个实施方式中,应力分布利用两个或更多个离子交换步骤获得。

[0045] 在一个或多个实施方式中,表面CS在约690MPa与950MPa的范围内。

[0046] 在一个或多个实施方式中,第二厚度范围中的应力分布形成具有幂指数的幂律分布,其中所述幂指数在约1.2至3.4之间。在一些实施方式中,所述幂指数在约1.3与2.8之间。

[0047] 在一个或多个实施方式中,玻璃基制品包含以下组成,该组成包含约0.5-10 摩尔%的 P_2O_5 。

[0048] 在一个或多个实施方式中,中心平面还包含以下组成,该组成包含约0.5-20 摩尔%的 Na_2O 。在一些实施方式中,中心平面还包含以下组成,该组成包含约2-10摩尔%的 Li_2O 。在一些实施方式中,玻璃制品的中心平面中 Na_2O 的浓度在约5-16摩尔%之间。在一些实施方式中,玻璃制品的中心平面中 Na_2O 的浓度在约10-15摩尔%之间。在一些实施方式中,玻璃制品的中心平面中 Li_2O 的浓度在约3-10摩尔%之间。

[0049] 在一个或多个实施方式中,本公开内容提供获得本文所述应力分布的方法。这种方法包括较长的离子交换时间,进行单次离子交换或者两次或多次离子交换。根据一个或多个实施方式,离子交换时间大于1小时,大于1.5小时,大于2小时,大于2.5小时,大于3小时,大于3.5小时,大于4小时,大于4.5小时,大于5小时,大于5.5小时,大于6小时,大于6.5小时,大于7小时,大于7.5小时,大于8小时。

[0050] 在以下的详细描述中给出了其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域技术人员而言,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。

[0051] 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的,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。附图说明了一个或多个实施方式,并与文字描述一起用来解释各个实施方式的原理和操作。

附图说明

[0052] 图1是已知的热回火玻璃制品横跨厚度的横截面视图;

[0053] 图2是已知的热回火玻璃制品横跨厚度的横截面视图;

[0054] 图3是根据本公开内容的一个或多个实施方式的化学强化玻璃基制品横跨厚度的横截面视图;

[0055] 图4是环叠环 (ring-on-ring) 装置的横截面示意图;

[0056] 图5是显示实施例1A-1G的最大CT值随离子交换时间变化的图;

[0057] 图6是显示实施例1E的测得的应力随着深度变化的图,其中深度从实施例1E的玻璃基制品表面延伸到玻璃基制品中;

[0058] 图7是显示实施例2A的玻璃基制品在不同负荷或压力下磨损之后的失效负荷值的图;

[0059] 图8是显示实施例2A的玻璃基制品在掉落到180目砂纸再掉落到30目砂纸上之后的失效高度的图;

[0060] 图9是显示实施例3A和比较例3B的玻璃基制品在掉落到30目砂纸上之后的失效高度的图;

[0061] 图10是实施例3A和比较例3B的玻璃基制品在25psi的负荷或压力下磨损之后的平均失效负荷的比较图;

[0062] 图11是实施例3A和比较例3B的玻璃基制品在45psi的负荷或压力下磨损之后的平均失效负荷的比较图;

[0063] 图12是显示实施例4A-1至4A-6的应力分布随深度变化的图;

[0064] 图13是显示实施例4A-1至4A-6的最大CT和DOC值随离子交换时间变化的图;

[0065] 图14是显示实施例4B-1至4B-6的应力分布随深度变化的图;

[0066] 图15是显示实施例4B-1至4B-6的最大CT和DOC值随离子交换时间变化的图;

[0067] 图16是显示实施例4C-1至4C-6的应力分布随深度变化的图;

[0068] 图17是显示实施例4C-1至4C-6的最大CT和DOC值随离子交换时间变化的图;

[0069] 图18是显示实施例4D-1至4D-6的应力分布随深度变化的图;

[0070] 图19是显示实施例4D-1至4D-6的最大CT和DOC值随离子交换时间变化的图;

[0071] 图20是显示比较例5A和实施例5B的应力分布随深度变化的图;

[0072] 图21是显示比较例5A和实施例5B的存储拉伸能随最大CT变化的图;

[0073] 图22是显示比较例5C和实施例5D的存储拉伸能随最大CT变化的图;

[0074] 图23是根据本公开内容的一个或多个实施方式的四个化学强化玻璃基制品横跨

厚度的横截面视图；

[0075] 图24是根据本公开内容的一个或多个实施方式的化学强化玻璃基制品的 K,Na和 Li的归一化显微探针浓度分布图；

[0076] 图25是根据本公开内容的一个或多个实施方式的四个化学强化玻璃基制品的划痕测试结果的图像；

[0077] 图26是根据本公开内容的一个或多个实施方式的玻璃基制品的平均失效负荷的比较图；

[0078] 图27A是表示主要失效机理的横截面示意图,失效起因于移动式或手持式电子设备所使用的玻璃基制品中常常发生的损伤引入和弯曲；

[0079] 图27B是用来进行本公开内容所述砂纸上倒球 (IBoS) 测试的装置的实施方式的横截面示意图；

[0080] 图28是在本文所述装置中进行IBoS测试的方法的流程图；

[0081] 图29是用于玻璃基制品的测试装置的侧视图；

[0082] 图30是图29所示测试装置的一部分的侧视图；

[0083] 图31是图29所示测试装置的后方透视图；

[0084] 图32是图29所示测试装置的正面透视图；

[0085] 图33是用于玻璃基制品的测试装置的侧视图；

[0086] 图34是图29所示测试装置的一部分的侧视图；

[0087] 图35是图29所示测试装置的一部分的替代构造的示意图；

[0088] 图36是显示一些实施方式的各种应力分布的图；

[0089] 图37是显示一些实施方式的样品的IBoS测试结果的图；

[0090] 图38是显示根据一些实施方式的样品和一些比较样品的表面冲击阈值测试结果的图；

[0091] 图39是显示一些实施方式的样品的边缘冲击测试结果的图；

[0092] 图40A是结合有本文所述的任意玻璃基制品的示例性电子设备的俯视图；

[0093] 图40B是图40A的示例性电子设备的透视图。

具体实施方式

[0094] 下面将详细说明各种实施方式,这些实施方式的例子在所附例子和附图 中示出。

[0095] 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(个/种)”、或者“一个(个/种)或多个(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。

[0096] 如本文所用,术语“基于玻璃的(玻璃基)制品”和“基于玻璃的(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。基于玻璃的制品包括玻璃和非玻璃材料的层压件、玻璃和晶体材料的层压件以及玻璃陶瓷(包括无定形相和晶相)。除非另有说明,否则所有组成都以摩尔百分数(摩尔%)表示。

[0097] 应注意,本文可用术语“基本上”和“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。因此,例如,“基本上不含MgO”的基于玻璃的制品是指不向该基于玻璃的制品中主动添加或配入MgO,但其可作为污染物以很少量的量存在。

[0098] 如本文所用,术语“约”指数量、尺寸、配方、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。当术语“约”被用于描述一个数值或者一个范围的端值时,应当理解本公开包括其所指的特定值或端值。无论说明书中的数值或范围的端值是否带有“约”,该数值或范围端值都旨在包括以下两种实施方式:一种受到“约”的修饰,另一种则不受“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。

[0099] 除非另有说明,否则所有温度都以摄氏度(°C)表示。如本文所用,术语“软化点”是指玻璃粘度约为 $10^{7.6}$ 泊(P)时的温度,术语“退火点”是指玻璃粘度约为 $10^{13.2}$ 泊时的温度,术语“200泊温度(T^{200P})”是指玻璃粘度约为200泊时的温度,术语“ 10^{11} 泊温度”是指玻璃粘度约为 10^{11} 泊时的温度,术语“35kP温度(T^{35kP})”是指玻璃粘度约为35千泊(kP)时的温度,术语“160kP温度(T^{160kP})”是指玻璃粘度约为160kP时的温度。

[0100] 从总体上参见附图,并具体参见图1~3,应理解图示是为了描述本公开的具体实施方式,这些图示不构成对本公开的内容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。

[0101] 如本文所用,DOC是指基于玻璃的制品内的应力从压缩应力转变为拉伸应力的深度。在DOC处,应力从正(压缩)应力转化为负(拉伸)应力(例如图1中的130),因此显示应力值为0。

[0102] 如本文所用,术语“化学深度”、“层的化学深度”和“化学层的深度”可互换使用,且它们是指金属氧化物或碱金属氧化物(例如金属离子或碱金属离子)的离子扩散入基于玻璃的制品内的深度以及离子浓度达到最小值时深度,所述离子浓度利用电子探针微分析(EPMA)或辉光放电-发射光谱(GD-OES)测量。具体而言,对 Na_2O 的扩散或 Na^+ 离子浓度的评价可使用EPMA和表面应力计来确定(如下文更详细所示)。

[0103] 根据本领域的惯例,压缩应力以负(<0)应力表示,而拉伸应力以正(>0)应力表示。但在本文中,CS以正数或绝对值表示—即,如本文所引,CS= $|CS|$ 。

[0104] 本文所述的是可被用作移动电子设备和可触摸显示器的盖板玻璃的薄且经过化学强化的基于玻璃的制品,其包括例如包含含有碱的玻璃和玻璃陶瓷这样的硅酸盐玻璃。本公开基于玻璃的制品还可被用于显示器中(或作为显示器制品,例如广告牌、销售点系

统、计算机、导航系统等)、建筑制品(墙壁、固定物、嵌板、窗户等)、运输制品(例如用于汽车应用、火车、飞机、航海器等中)、家用电器(例如洗涤器、干燥机、洗碗机、电冰箱等)、或者任何需要一些抗裂性的制品中。

[0105] 具体而言,本文所述的基于玻璃的制品是薄的,且展现出通常只有对(例如,厚度约为2mm或3mm或更厚的)厚玻璃制品进行热回火才能够实现的应力分布。本公开的基于玻璃的制品沿其厚度展现出独特的应力分布。在一些情况中,本文所述的基于玻璃的制品展现出比经过热回火的玻璃制品更大的表面CS。在一种或多种实施方式中,本公开的基于玻璃的制品所具有的压缩应力层延伸进入该基于玻璃的制品的更深处(其中,CS的减小和增大相比于已知的经过化学强化的基于玻璃的制品而言更加缓和),以使该基于玻璃的制品展现出显著改善的抗裂性,即使当该基于玻璃的制品或包含该基于玻璃的制品的装置掉落在坚硬表面(例如花岗岩)上或坚硬且粗糙的表面(例如沥青)上时也是如此。一种或多种实施方式的基于玻璃的制品展现出比一些已知的经过化学强化的玻璃基材更大的最大CT值。

[0106] 使用本领域已知的那些手段对CS和钾离子穿透深度(“钾DOL”)或化学层深度“DOL”或“化学DOL”进行测量,上述参数表示通常由钾离子导致的表面尖峰的特别的压缩应力层的深度。如本文所用,DOC表示本文所述的经过化学强化的碱金属铝硅酸盐玻璃制品中的应力从压缩应力转变为拉伸应力的深度。根据离子交换处理,可利用FSM或散射光偏光仪(SCALP)对DOC进行测量。在玻璃制品中的应力是通过将钾离子交换入该玻璃制品中而产生的场合下,使用FSM对DOC进行测量。在应力是通过将钠离子交换入玻璃制品中而产生的场合下,使用SCALP对DOC进行测量。在玻璃制品中的应力是通过将钾离子和钠离子交换入该玻璃中而产生的场合下,使用SCALP对DOC进行测量,因为据信钠离子的交换深度表示DOC,而钾离子的交换深度则表示压缩应力的量级变化(而不是应力从压缩应力转变为拉伸应力的变化);这些玻璃制品中的钾离子的交换深度利用FSM来测量。

[0107] 钾DOL不同于DOC,因为其代表离子交换处理所导致的钾的穿透的深度。对于本文所述的制品,钾DOL通常小于DOC。使用市售可得的仪器例如折原工业株式会社(Orihara Industrial Co., Ltd., 日本)制造的FSM-6000利用表面应力计(FSM)对CS和钾DOL进行测量。表面应力测试依赖于对应力光学系数(SOC)的精确测试,其与玻璃的双折射相关。而SOC则根据题为《玻璃应力-光学系数测定的标准测试方法》(Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient)的ASTM标准C770-98 (2013)中所描述的程序C的修改版本进行测量,上述内容通过引入全部纳入本文。修改内容包括使用玻璃盘片作为厚度为5~10mm、直径为12.7 mm的试样,其中,该盘片是各向同性且均匀的,且钻取具有经过抛光的平行的两个面的芯。修改内容还包括对所施加的最大作用力, F_{max} 进行计算。该作用力应当足以生成20MPa或更大的压缩应力。 F_{max} 由下式计算:

[0108] $F_{max} = 7.854 \cdot D \cdot h$

[0109] 其中:

[0110] F_{max} = 以牛顿为单位的作用力

[0111] D = 盘片的直径

[0112] h = 光路径的厚度

[0113] 对于每一个所施加的作用力,应力由下式计算:

[0114] $\sigma_{MPa} = 8F / (\pi * D * h)$

[0115] 其中:

[0116] F=以牛顿为单位的作用力

[0117] D=盘片的直径

[0118] h=光路径的厚度

[0119] 使用散射光偏光仪 (SCALP) 对最大CT值进行测量。可使用折射近场 (refracted near-field, RNF) 法或SCALP对应力分布进行测量。当使用RNF 法时, 使用由SCALP提供的最大CT值。具体而言, 利用RNF法测得的应力分布与利用SCALP测量提供的最大CT值力平衡并校准至后者。题为《用于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) 的美国专利号8854623 中对RNF法进行了描述, 其内容通过引用全文纳入本文。具体而言, 该 RNF法包括将基于玻璃的制品放置于毗邻对照试块处, 生成一束以1Hz~ 50Hz的速率在正交极化之间切换的极化切换光束, 对该极化切换光束的功率进行测量并生成极化切换对照信号, 其中, 所测得的各正交极化的功率量彼此在50%以内。该方法还包括将所述极化切换光束传输通过玻璃样品 和对照试块一起进入所述玻璃样品的不同深度, 然后使用中继光学系统将 所传输的极化切换光束中继至信号光电检测器, 所述信号光电探测器生成 极化切换检测器信号。该方法还包括利用对照信号对所述检测器信号进行 分割以形成归一化了的检测器信号, 并且通过该归一化了的检测器信号来 测定玻璃样品的分布特征。然后使RNF曲线平滑并应用于CT区。如上所述, FSM技术用于表面CS和邻近表面的CS区中的应力分布的斜率。

[0120] 如上所述, 本文所述的基于玻璃的制品是利用离子交换来进行化学强化的, 并且展现出不同于那些已知的强化玻璃制品所展现出的应力分布。本文中, 基于玻璃的基材通常是未经强化的, 而基于玻璃的制品通常是指经过强化 (例如利用离子交换) 的基于玻璃的基材。在该方法中, 基于玻璃 的制品的表面处或玻璃表面附近的离子被具有相同价态或氧化态的更大的 离子取代 (或交换)。在基于玻璃的制品包含碱金属铝硅酸盐玻璃的实施方式中, 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 Li^+ (当存在于基于玻璃的制品中时)、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 。或者, 表面 层中的一价阳离子可被诸如 Ag^+ 等碱金属阳离子以外的一价阳离子取代。

[0121] 离子交换法通常这样进行: 将基于玻璃的基材浸泡在一种熔融盐浴 (或 两种或更多种熔融盐浴) 中, 所述熔融盐浴含有将与基于玻璃的基材中的 较小离子进行交换的较大离子。应当注意的是, 也可使用水性盐浴。另外, 一种或多种浴的组成可包含多种较大离子 (例如 Na^+ 和 K^+) 或单一的较大 离子。本领域技术人员应理解, 离子交换法的参数包括但不限于浴的组成 和温度、浸泡时间、所述基于玻璃的制品在一种或多种盐浴中的浸泡次数、多种盐浴的使用、其它的步骤 (例如退火、洗涤等), 这些参数通常由以下的因素决定: 基于玻璃的制品的组成 (包括该制品的结构和任何存在的 晶相)、所需的DOL或DOC以及强化所导致的基于玻璃的制品的CS。举例而言, 基于玻璃的基材的离子交换可通过以下方式实现: 将基于玻璃的 基材浸泡在至少一种包含盐的熔融浴中, 所述盐是例如但不限于较大碱金属离子的硝酸盐、硫酸盐和盐酸盐。典型的硝酸盐包括 KNO_3 、 $NaNO_3$ 、 $LiNO_3$ 、 $NaSO_4$ 以及它们的组合。根据玻璃厚度、浴温度以及玻璃的扩散系数, 熔融盐浴的温度通常在约 $380^{\circ}C \sim$ 约 $450^{\circ}C$ 的范围内, 而浸泡时间在约 15分钟~高达约100小时的范围内。但是, 也可以采用不

同于上文所述的 温度和浸泡时间。

[0122] 在一种或多种实施方式中,可将基于玻璃的基材浸泡在温度约为 370°C ~约 480°C 的100%的 NaNO_3 的熔融盐浴中。在一些实施方式中,可将基于玻璃的基材浸泡在包含约5%~约90%的 KNO_3 和约10%~约95%的 NaNO_3 的熔融混合盐浴中。在一些实施方式中,可将基于玻璃的基材浸泡 在包含 Na_2SO_4 和 NaNO_3 且具有更宽的温度范围(例如,高至约 500°C)的 熔融混合盐浴中。在一种或多种实施方式中,可将基于玻璃的基材浸泡在 第一种浴中之后,将其浸泡在第二种浴中。在第二种浴中的浸泡可包括在 包含100%的 KNO_3 的熔融盐浴中浸泡15分钟~8小时。

[0123] 在一种或多种实施方式中,可将基于玻璃的基材在温度低于约 420°C (例 如约 400°C ~约 380°C)的包含 NaNO_3 和 KNO_3 (例如49%/51%、50%/50%、51%/49%)的熔融混合盐浴中浸泡短于约5小时或约4小时或更短的时间。

[0124] 可对离子交换条件进行调整以提供“尖峰”或增大应力分布在所得到的 基于玻璃的制品的表面处或邻近该表面处的斜率。该尖峰可通过具有单一 组成或混合组成的单一 浴或多种浴来实现,这取决于本文所述的基于玻璃 的制品中所使用的玻璃组合物的独特性质。

[0125] 如图3所示,一种或多种实施方式的基于玻璃的制品300包括第一表面 302和与所述第一表面相反的第二表面304,由所述第二表面定义厚度 t 。在一种或多种实施方式中,厚度 t 可约为3毫米或更薄(例如在约0.01毫 米~约3毫米、约0.1毫米~约3毫米、约0.2毫米~约3毫米、约0.3毫 米~约3毫米、约0.4毫米~约3毫米、约0.01毫米~约2.5毫米、约 0.01 毫米~约2毫米、约0.01毫米~约1.5毫米、约0.01毫米~约1毫米、约 0.01毫米~约 0.9毫米、约0.01毫米~约0.8毫米、约0.01毫米~约0.7 毫米、约0.01毫米~约0.6毫米、约 0.01毫米~约0.5毫米、约0.1毫米~ 约0.5毫米、或约0.3毫米~约0.5毫米的范围内)。

[0126] 基于玻璃的制品包括从第一表面302延伸至第二表面304(或沿着厚度 t 的整个长度延伸)的应力分布。在图3所示的实施方式中,显示了利用本 文所述的技术测得的应力分布312以及利用本文所述的FSM技术估得的应 力分布340。 x 轴表示应力值, y 轴表示基于玻璃的制品内的厚度或深度。

[0127] 如图3所示,应力分布312包括(具有表面CS 310的)CS层315、(具 有最大CT 320的)CT层325和应力分布312在330处从压缩应力转变为 拉伸应力时的DOC 317。CT层325还具有相应的深度或长度327(CT区 或层)。估得的应力分布340包括大于DOC的DOL。如本文所 用,所提 到的DOC和DOL是关于从一个表面(第一表面302或第二表面304)所 到达的深度,应当理解的是,所述DOC或DOL也可由另一个表面呈现。

[0128] 表面CS 310可约为150MPa或更大、或约200MPa或更大(例如约250 MPa或更大、约 300MPa或更大、约400MPa或更大、约450MPa或更大、约500MPa或更大、或约550MPa或更大)。表面CS 310可不超过约900 MPa、不超过约1000MPa、不超过约1100MPa、或不超过约 1200MPa。这里所提供的表面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。

[0129] 最大CT 320可约为80MPa或更小、或约75MPa或更小、或约70MPa 或更小(例如约 60MPa或更小、约55MPa或更小、50MPa或更小、或约 40MPa或更小)。在一些实施方式中,最大 CT 320可在约25MPa~约80 MPa(例如约25MPa~约75MPa、约25MPa~约70MPa、约25MPa~约

65MPa、约45MPa~约80MPa、约50MPa~约80MPa、或约60MPa~约80MPa)的范围内。

[0130] 最大CT 320可被置于约 $0.3 \cdot t$ ~约 $0.7 \cdot t$ 、约 $0.4 \cdot t$ ~约 $0.6 \cdot t$ 或约 $0.45 \cdot t$ ~约 $0.55 \cdot t$ 的范围内。应当注意的是,表面CS 310和最大CT 320中的任一 项或多项可取决于基于玻璃的制品的厚度。例如,厚度约为0.8mm的基于 玻璃的制品可具有约75MPa或更小的最大CT。当基于玻璃的制品的厚度 减小时,最大CT可增大。换言之,最大CT随着厚度的减小(或随着基于 玻璃的制品变薄)而增大。

[0131] 在一些实施方式中,最大CT 320与表面CS 310的比值在约0.01~约0.2 的范围内(例如在约0.01~约0.18、约0.01~约0.16、约0.01~约0.15、约0.01~约0.14、约0.01~约0.1、约0.02~约0.2、约0.04~约0.2、约 0.05~约0.2、约0.06~约0.2、约0.08~约0.2、约0.1~约0.2、或约0.12~ 约0.2的范围内)。在已知的经过化学强化的基于玻璃的制品中,最大CT 320 与表面CS 310的绝对值的比值为0.2或更小、或约0.15或更小。在一些实施方式中,表面CS的绝对值是最大CT的1.5倍(或2倍或2.5倍)或更 大。在一些实施方式中,表面CS的绝对值可不超过最大CT的约48倍、不超过最大CT的约40倍、不超过最大CT的约20倍、不超过最大CT的 约10倍、或不超过最大CT的约8倍。表面CS的绝对值可在约为5倍于 最大CT~高达约50倍于最大CT的范围内。

[0132] 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中的一者或两者上发现。在一种或多种实施方式中,CS层或区315沿着厚度的一部分延伸至DOC 317和最大CT 320。在一种或多种实施方式中,DOC 317可约为 $0.1 \cdot t$ 或更 大。例如,DOC 317可约为 $0.12 \cdot t$ 或更大、约为 $0.14 \cdot t$ 或更大、约为 $0.15 \cdot t$ 或更大、约为 $0.16 \cdot t$ 或更大、约为 $0.17 \cdot t$ 或更大、约为 $0.18 \cdot t$ 或更大、约为 $0.19 \cdot t$ 或更大、约为 $0.20 \cdot t$ 或更大、约为 $0.21 \cdot t$ 或更大、或不超过约 $0.25 \cdot t$ 。在一些实施方式中,DOC 317小于化学深度342。化学深度342可约为 $0.4 \cdot t$ 或更大、 $0.5 \cdot t$ 或更大、约 $0.55 \cdot t$ 或更大、或约 $0.6 \cdot t$ 或更大。在一种或多种实 施方式中,应力分布312可被描述为抛物线形状。在一些实施方式中,沿 着基于玻璃的制品的区或深度呈现出拉伸应力的应力分布展现出抛物线形 状。在一种或多种特定的实施方式中,应力分布312不含平面应力(即压 缩应力或拉伸应力)部分或展现出基本上恒定的应力(即压缩应力或拉伸 应力)的部分。在一些实施方式中,CT区展现出基本上不含平面应力或不 含基本上恒定的应力的应力分布。在一种或多种实施方式中,应力分布312 上在约 $0t$ ~高达约 $0.2 \cdot t$ 或大于 $0.8 \cdot t$ 的厚度范围内(或约 $0 \cdot t$ ~约 $0.3 \cdot t$ 以及 大于 $0.7 \cdot t$)的所有点包含斜率小于约 $-0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或大于约 $0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的 切线。在一些实施方式中,所述斜率可小于约 $-0.2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或大于约 $0.2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 。在一些更加特定的实施方式中,所述斜率可小于约 $-0.3\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或大于约 $0.3\text{MPa}/\mu\text{m}$ 。在一些更加特定的实施方式中,所述斜率可小于约 $-0.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或大于约 $0.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 。换言之,一种或多种实施方式的沿着这 些厚度范围(即 $0 \cdot t$ ~高达约 $0.2 \cdot t$ 以及大于 $0.8 \cdot t$ 、或约 $0t$ ~约 $0.3 \cdot t$ 以及 $0.7 \cdot t$ 或更大)的应力分布排除了具有斜率如上所述的切线的点。无意受限于理 论,已知的误差函数或拟线性应力分布沿着这些厚度范围(即约 $0 \cdot t$ ~高达 约 $0.2 \cdot t$ 以及大于 $0.8 \cdot t$ 、或约 $0 \cdot t$ ~约 $0.3 \cdot t$ 以及 $0.7 \cdot t$ 或更大)具有斜率在约 $-0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ ~约 $0.1\text{MPa}/\mu\text{m}$ 范围内点,(显示沿着这些厚度范围的平坦或 零斜率的应力分布,如图2,200所示)。如图3所示,本公开的一种或多 种实施方式的基于玻璃的制品不会展现出这种沿着这些厚度范围具有平坦 或零斜率的应力分布。

[0133] 在一种或多种实施方式中,基于玻璃的制品在约 $0.1 \cdot t \sim 0.3 \cdot t$ 以及约 $0.7 \cdot t \sim 0.9 \cdot t$ 的范围内展示出具有斜率最大和斜率最小的切线的应力分布。在一些例子中,最大斜率与最小斜率之间的差异约为 $3.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或更小, 约 $3\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或更小、约 $2.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或更小、或约 $2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或更小。在 另一些实施方式中,最大和最小斜率之差落入上述范围时的厚度范围包括 不超过约 $0.02 \cdot t$ 以及大于 $0.980 \cdot t$,例如不超过约 $0.0250 \cdot t$ 以及大于 $0.9750 \cdot t$ 、或不超过约 $0.0275 \cdot t$ 以及大于 $0.9725 \cdot t$ 、或不超过约 $0.030 \cdot t$ 以及大于 $0.970 \cdot t$ 、或不超过约 $0.0350 \cdot t$ 以及大于 $0.9650 \cdot t$ 。

[0134] 在一种或多种实施方式中,基于玻璃的制品包括基本上不含任何在一个深度方向上延伸或沿着该基于玻璃的制品的深度 t 的至少一部分延伸的平坦区段的应力分布312。换言之,应力分布312沿着厚度 t 基本上连续上升或下降。在一些实施方式中,应力分布在一个深度方向上基本上不含任何长度约为10微米或更长、约50微米或更长、或约100微米或更长、或约200微米或更长的平坦区段。如本文所用,术语“平坦”是指沿着平坦区段具有小于约5MPa/ μm 、或小于约2MPa/ μm 的数量级的斜率。在一些实施方式中,应力分布的一个或多个在一个深度方向上基本上不含任何平坦区段的部分出现于基于玻璃的制品中从第一表面或第二表面中的一者或两者起约5微米或更深(例如10微米或更深、或15微米或更深)的深度处。例如,沿着从第一表面起约0微米至小于约5微米的深度,应力分布可包括线性区段,但是从第一表面起从约5微米或更深的深度处,应力分布可基本上不含平坦区段。如本文所用,“线性”包括具有平坦斜率的线区段和不具有平坦斜率的线区段;后者的例子参见图6中从表面起至约12微米的深度。

[0135] 在一些实施方式中,应力分布在约0t~约0.1t的深度处包括线性区段,并在约0.1t~约0.4t的深度处基本上不含平坦区段。在一些实施方式中,取自约0t~约0.1t的厚度范围内的应力分布可具有范围在约20MPa/ μm ~ 约200MPa/ μm 内的斜率。如将会在下文中所述,这些实施方式可使用单次 的离子交换处理或多次(例如两次或更多次)离子交换处理来形成,其中,浴包括两种或更多种碱盐或者是混合的碱盐浴。

[0136] 在一种或多种实施方式中,基于玻璃的制品可通过应力分布沿着CT区(图3中的327)的形状来描述。例如,在一些实施方式中,沿着CT区(在这些应力是张力)的应力分布可通过方程式来估算。在一些实施方式中,沿着CT区的应力分布可由式(1)来估算:

[0137] 应力(x)=最大CT-(((最大CT·(n+1))/0.5ⁿ)·|(x/t)-0.5|ⁿ) (1)

[0138] 式(1)中,应力(x)是指位置x处的应力值。这里的应力是正数(张力)。最大CT(MaxCT)表示作为位置值的以MPa为单位的最大中心张力。数值x表示沿着厚度(t)的以微米为单位的位置,其范围为0~t;x=0是一个表面(图3中的302),x=0.5t是基于玻璃的制品的中心,应力(x)=最大CT,且x=t表示相反表面(图3中的304)。式(1)中所使用的最大CT可在约50MPa~约80MPa(例如约60MPa~约80MPa、约70MPa~约80MPa、约50MPa~约75MPa、约50MPa~约70MPa、或约50MPa~约65MPa)的范围内,且n是1.5~5(例如2~4、2~3或1.8~2.2)的拟合参数,籍此,n=2可提供抛物线状的应力曲线,偏离n=2的指数(exponent)提供具有类似于抛物线状应力曲线的应力曲线。

[0139] 在一些实施方式中,应力分布可通过热处理来调整。在这些实施方式中,热处理可在任何离子交换处理之前、在离子交换处理之间、或者在所有离子交换处理之后进行。在一些实施方式中,热处理可减小表面或接近表面处的应力分布的斜率。在一些实施方式

中,在需要在表面处具有更陡或更大的斜率的场合下,可在热处理之后进行离子交换处理,以提供“尖峰”或增加应力分布在表面处或接近表面处的斜率。

[0140] 在一种或多种实施方式中,应力分布312(和/或估得的应力分布340)可由于金属氧化物的不为零的浓度沿着一部分厚度发生变化而产生,所述浓度例如沿着约10微米、100微米或整个厚度的厚度区段发生变化。所述浓度的变化在本文中可被称为梯度。在一些实施方式中,金属氧化物的浓度不为零且沿着约 $0 \cdot t \sim 约0.3 \cdot t$ 的厚度范围发生变化。在一些实施方式中,金属氧化物的浓度不为零且沿着约 $0 \cdot t \sim 约0.35 \cdot t$ 、约 $0 \cdot t \sim 约0.4 \cdot t$ 、约 $0 \cdot t \sim 约0.45 \cdot t$ 或约 $0 \cdot t \sim 约0.48 \cdot t$ 的厚度范围发生变化。金属氧化物可被描述成在基于玻璃的制品中产生应力。浓度的变化可沿着上述厚度范围连续进行。浓度的变化可包括金属氧化物浓度沿着约100微米的厚度区段变化约0.2 摩尔%。该变化可通过本领域已知的方法来测量,包括微探针,如实施例1所示。浓度不为零且沿着一部分厚度变化的金属氧化物可被描述成在基于玻璃的制品中产生应力。

[0141] 浓度的变化可沿着上述厚度范围连续进行。在一些实施方式中,浓度的变化可沿着约10微米~约30微米范围内的厚度区段连续进行。在一些实施方式中,金属氧化物的浓度从第一表面减小至位于第一表面和第二表面之间的某个点处的数值,再从该数值增大至第二表面。

[0142] 金属氧化物的浓度可包括多种金属氧化物(例如 Na_2O 和 K_2O 的组合)。在一些实施方式中,在使用两种金属氧化物的场合以及离子半径彼此不同的场合下,在较浅的深度处,半径较大的离子的浓度大于半径较小的离子的浓度,而在较深的深度处,半径较小的离子的浓度大于半径较大的离子的浓度。例如,当在离子交换处理中使用单一的含Na和K的浴时,在较浅的深度处,基于玻璃的制品中的 K^+ 离子浓度大于 Na^+ 离子浓度,而在较深的深度处, Na^+ 浓度大于 K^+ 离子浓度。其一部分原因在于离子的尺寸。在这些基于玻璃的制品中,表面处或接近表面处的区包含较大的CS,因为在表面处或接近表面处存在更多的较大离子(即 K^+ 离子)。该较大的CS可通过在表面处或接近表面处具有更陡斜率的应力分布(即应力分布在表面处具有尖峰)来展现。

[0143] 如上所述,一种或多种金属氧化物的浓度梯度或变化是通过对基于玻璃的基材进行化学强化来产生的,其中,基于玻璃的基材中的多个第一金属离子被多个第二金属离子交换。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(例如 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 或它们的组合)的形式存在于基于玻璃的基材中。

[0144] 在一种或多种实施方式中,金属氧化物的浓度梯度延伸穿过基于玻璃的制品的厚度 t 的很大部分或整个厚度 t ,包括CT层327。在一种或多种实施方式中,金属氧化物在CT层327中的浓度约为0.5摩尔%或更大。在一些实施方式中,金属氧化物沿着基于玻璃的制品的整个厚度的浓度可约为0.5摩尔%或更大(例如约1摩尔%或更大),且在第一表面302和/或第二表面304处最大,并且以基本上恒定的变化率降低至第一表面302和第二表面304之间的某一点处的数值。金属氧化物沿着整个厚度 t 的浓度在该点处最小;但该浓度在该点处也不为零。换言之,该具体金属氧化物的不为零的浓度沿着厚度 t 的很大部分(如上所述)或整个厚度 t 延伸。在一些实施方式中,该具体金属氧化物中的最低浓度出现在CT层327中。基于玻璃的制品中具体金属氧化物的总浓度可在约1摩尔%~约20摩尔%的范围

内。

[0145] 在一种或多种实施方式中,基于玻璃的制品包括第一金属氧化物浓度和 第二金属氧化物浓度,以使第一金属氧化物浓度沿着约0t~约0.5t的第一 厚度范围在约0摩尔%~约15摩尔%的范围内,而约0微米~约25微米(或 约0微米~约12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;然而,第一金属氧化物和第二金属氧化物中 的一者或两者的浓度沿着基于玻璃的制品的很大部分或整个厚度不为零。基于玻璃的制品可包括可选的第三金属氧化物浓度。第一金属氧化物可包 含 Na_2O ,而第二金属氧化物可包含 K_2O 。

[0146] 金属氧化物的浓度可通过基于玻璃的制品中的金属氧化物的基线量在 被修改为包括该金属氧化物的浓度梯度之前的基线量来确定。

[0147] 在一种或多种实施方式中,基于玻璃的制品可通过它们是如何破裂以及 由这些破裂而产生的碎片来描述。在一种或多种实施方式中,当发生破裂 时,基于玻璃的制品破裂成每平方英寸(或每6.4516平方厘米)产生2片 或更多片(破裂前的)该基于玻璃的制品的碎片,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)的正方形。在一些实施方式中,基 于玻璃的制品破裂成每平方英寸(或每6.4516平方厘米)产生3片或更多 片、4片或更多片、5片或更多片、或10片或更多片(破裂前的)该基于 玻璃的制品的碎片,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)的正方形。在一些例子中,当发生破裂时,基于玻璃的制品破裂成 多片碎片,以使50%或更多的碎片具有比(破裂前的)该基于 玻璃的制品 的表面积的5%更小、2%更小、或1%更小的表面积。在一些实施方式中,当发 生破裂时,基于玻璃的制品破裂成多片碎片,以使90%或更多或甚至 100%的碎片具有比(破裂前的)该基于玻璃的制品的表面积的5%更小、2%更小、或1%更小的表面积。

[0148] 在一种或多种实施方式中,在对基于玻璃的制品进行化学强化之后,所 得到的该基于玻璃的制品的应力分布317(以及估得的应力分布340)提供 改善的抗裂性。例如,在一些实施方式中,发生破裂后,基于玻璃的制品 包含平均最长截面尺寸小于或等于约 $0.2 \cdot t$ (例如 $1.8 \cdot t$ 、 $1.6 \cdot t$ 、 $1.5 \cdot t$ 、 $1.4 \cdot t$ 、 $1.2 \cdot t$ 或 $1 \cdot t$ 或更小)的碎片。

[0149] 在一种或多种实施方式中,基于玻璃的制品可展现出约 $0.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 或 更大的破裂韧度(K_{Ic})。在一些情况中,破裂韧度可约为 $0.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 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,破裂韧度可在约 $0.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ~约 $1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的范围内。本文中所提及的破裂韧度值(K_{Ic})是 指利用雪佛龙切口短杆(chvron notched short bar,CNSB)法测得的数值,该方法披露于Reddy,K.P.R.等人的《使用雪佛龙切口试样进行的玻璃和陶 瓷材料的破裂韧度测量》(Fracture Toughness Measurement of Glass and Ceramic Materials Using Chevron-Notched Specimens)J.Am.Ceram.Soc.,71 [6],C-310-C-313 (1988),除了 $Y \cdot m$ 是使用Bubsey,R.T.等人的《基于实 验性遵从性测量的用于裂口位移的封闭表达式和用于雪佛龙切口短杆和短 棒试样的应力强度系数》(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,美国 国家航空航天局技术备忘录(NASA Technical Memorandum)83796,第1~ 30页(1992年十月))中的公式5算得的。

[0150] 在一些实施方式中,该基材还可被表征为具有约500HV_N~约800HV_N 的硬度,所述

通过维氏硬度测试在200g的负荷下测得。

[0151] 本文所述的基于玻璃的制品可展现出大于 0J/m^2 至约 20J/m^2 范围内的 储存的拉伸能。在一些例子中,所述储存的拉伸能可在约 1J/m^2 ~约 20J/m^2 、约 2J/m^2 ~约 20J/m^2 、约 3J/m^2 ~约 20J/m^2 、约 4J/m^2 ~约 20J/m^2 、约 1J/m^2 ~约 19J/m^2 、约 1J/m^2 ~约 18J/m^2 、约 1J/m^2 ~约 16J/m^2 、约 4J/m^2 ~约 20J/m^2 、或约 4J/m^2 ~约 18J/m^2 的范围内。所述储存的拉伸能可由下式(2)算得:

[0152] 储存的拉伸能(J/m^2) = $[(1-\nu)/E] \int (\sigma^2) (dt)$

[0153] 其中, ν 是泊松比, E 是杨氏模量(单位为MPa), σ 是应力(单位为 MPa),且只对拉伸区的厚度(单位为微米)计算积分。

[0154] 本文所述的基于玻璃的制品通常具有小于约80GPa的弹性模量或杨氏 模量。基于玻璃的制品的组分所固有的弹性模量可使由其制得的最终的基 于玻璃的制品具有所需的高硬度,这是一种固有的性质。为了清楚起见,除非对于弹性模量测量的特定方式作了明确指明,否则本文所述的弹性模 量是指材料的杨氏模量,而不是例如剪切模量、体积模量、泊松比等。

[0155] 在一些实施方式中,基于玻璃的制品具有高液相线粘度以使基于玻璃的 制品能够通过下拉技术(例如熔合拉制、狭缝拉制以及其它类似的方法) 形成,这能够提供高精度的表面光滑度。如本文所用,术语“液相线粘度”是指熔融玻璃在液相线温度下的粘度,其中,术语“液相线温度”是指从熔 点开始冷却后晶体首次呈熔融玻璃状时的温度(或者是指温度从室温开始 升高后最后一点晶体熔化时的温度)。液相线粘度通过以下方法来测定。首先,玻璃的液相线温度根据题为《利用梯温炉方法进行的玻璃液相线温 度测量的标准实践》(Standard Practice for Measurement of Liquidus Temperature of Glass by the Gradient Furnace Method)的ASTM C829-81 (2015)来测量。然后,玻璃在液相线温度下的粘度根据题为《在高于软 化点的温度测试玻璃粘度的标准实践》(Standard Practice for Measuring Viscosity of Glass Above the Softening Point)的ASTM C965-96(2012)来测量。通常,本文所述的基于玻璃的制品(或用于形成这些制品的组合物) 具有约100千泊(kP)或更大的液相线粘度。在下拉法的加工性需要较高 液相线粘度的场合下,基于玻璃的制品(或用于形成这些制品的组合物) 具有200kP或更大(例如约600kP或更大)的液相线粘度。

[0156] 在一种或多种实施方式中,基于玻璃的制品的努普侧向开裂划痕阈值在 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的范围内。如本文所用,努普侧向开裂划 痕阈值是使用努普压头所形成的延伸长度等于或大于微延展性划痕凹槽宽 度的2倍的侧向开裂(5次压刻事件中的3次或更多次)开始形成的阈值。在 一些实施方式中,努普侧向开裂划痕阈值可在约10~约16牛的范围。如本文所用,努普侧向开裂划痕阈值是侧向开裂开始形成(5次划刻事件中的 3次或更多次)的阈值。进行一系列不断增加的负荷划刻(单次负荷的 最小值为3,但也可使用更大的单次负荷以增加可信度)以确定努普划痕阈 值。在努普划痕侧向开裂阈值测试中,对于单次负荷,用努普压头以0.25 mm/s的速率对玻璃基材和/或制品的样品进行10mm长度的划刻。努普划 痕阈值范围可通过对测试试样与以下三种失效模式之一进行比较来确定: 1) 持续的侧面开裂大于凹槽宽度的2倍;2) 凹槽内有损伤,但是存在小 于凹槽宽度的2倍的侧面裂纹,且存在肉眼

可见的损伤;或3)存在大于凹 槽宽度的2倍的较大的表面下侧向裂纹、以及/或者在划痕的顶点处存在中 等大小的裂纹。于是,划痕阈值就是不会在5次事件中产生3次或更多次 失效时的最大负荷。

[0157] 在一种或多种实施方式中,基于玻璃的制品的维氏压痕破裂阈值在约10 kgf或更大、约12kgf或更大或约15kgf或更大的范围内。如本文所用,压 痕破裂阈值(或维氏裂纹引发阈值)利用维氏压头来测量。维氏压痕破裂 阈值是对玻璃的耐压痕损伤性的测量。该测试包括使用各面之间的角度为 136° 的基于正方形的锥形金刚石压头,其被称为维氏压头。这里的维氏压 头与标准微硬度测试(参见ASTM-E384-11)中所使用的相同。选择最小的 5种试样来代表所感兴趣的玻璃类型和/或系列。对于每一种试样,向试样 表面引入5种压痕中的多组。以给定负荷来引入5种压痕中的每一组,各 一个独立的压痕至少间隔5mm,且与试样边缘不近于5mm。对负荷 $\geq 2\text{kg}$ 的测试使用50kg/min的压头负荷/无负荷速率。对于 $< 2\text{kg}$ 的测试,使用5 kg/min的速率。在目标负荷下使用10秒的停留(即保持)时间。该机器停 留期间内保持对负荷的控制。在经过至少12小时后,使用复式显微镜以500 倍的放大倍率在反射光下观察到压痕。随后记录每个压痕中是否存在中等 大小/辐射状的裂纹或试样破裂。应当注意的是,并不认为侧向裂纹的形成 表示出现了阈值特征,因为本测试所关心的是中等大小/辐射状的裂纹的形 成或试样破裂。试样阈值定义为支架大于满足阈值的独立压痕的50%的最 低连续压痕负荷的中点。例如,如果在独立试样中,在5kg的负荷下,5 个压痕中有2个(40%)超过了阈值,在6kg的负荷下,5个压痕中有3 个(60%)超过了阈值,则该试样的阈值将被定义为5和6kg的中点或5.5 kg。样品的平均阈值定义为所有单独试样的阈值的算术平均值。与平均值 一起,报告各样品的所有试样中点的范围(从最小值至最大值)。将预测 试、测试和后测试的环境控制在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 5\% \text{RH}$ 以将玻璃试样的疲劳 特性(应力腐蚀)的变化降至最低。应当注意的是,当对一种不熟悉的组 成或系列进行首次测量时,所需的压痕负荷和支架增量是通过进行“迭代检 索”来确定的。一旦熟悉了样品的性质,以后的测试可通过只对那些预计阈 值附近的负荷进行测试、并随后仅根据需要来“填入”附加压痕负荷来予以 简化。

[0158] 在一种或多种实施方式中,当对基于玻璃的制品进行磨损环叠环 (AROR)测试时,其展现出改善的表面强度。材料强度定义为发生破裂时 的应力。AROR测试是一种用于测试平面玻璃试样的表面强度的测试方法, 题为《室温下的高级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)ASTM C1499-09(2013)描述了本文所 述的AROR测试方法的基础内容。ASTM C1499-09的内容通过引用全文纳 入本文。在一种实施方式中,在进行环叠环测试之前先用90目粗碳化硅 (SiC)颗粒使用题为《利用挠曲进行的玻璃强度的标准测试方法(断裂模 量的测定)》(Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture))ASTM C158-02(2012)的题为《磨 损程序》(abrasion Procedures)的Annex(附录)A2中所描述的方法和 设备使玻璃试样磨损。ASTM C158-02和Annex 2的具体内容通过引用全文 纳入本文。

[0159] 在进行环叠环测试之前,按照ASTM C158-02,Annex 2中所描述的方 式使基于玻璃的制品的表面磨损,以使用ASTM C158-02的图A2.1中所示 的设备对样品的表面瑕疵状 况进行归一化和/或控制。通常,使用304kPa (44psi)的空气压力以15psi的负荷将磨损材

料喷砂至基于玻璃的制品的表面110上;虽然在下述实施例中是以另一些负荷(例如25psi或45psi)将磨损材料喷砂至表面110上。建立起气流之后,将5cm³的磨损材料倒入漏斗中,然后在引入磨损材料后对样品进行5秒的喷砂。

[0160] 对于AROR测试,图4中所示的具有至少一个磨损表面410的基于玻璃的制品被置于两个尺寸不同的同心圆之间,以测试等双轴挠曲强度(即当使材料在两个同心圆之间挠曲时,其所能够维持的最大应力),同样如图4所示。在AROR的构成400中,磨损的基于玻璃的制品410被直径为D2的支承环420支承。使用负荷元件(未示出)通过直径为D1的负荷环430对基于玻璃的制品的表面施加作用力F。

[0161] 负荷环与支承环的直径比D1/D2可在约0.2~约0.5的范围内。在一些实施方式中,D1/D2约为0.5。负荷环和支承环130、120应当同心排列,且误差在支承环直径D2的0.5%以内。测试所使用的负荷元件应当精确至所选范围内的任意负荷的±1%内。在一些实施方式中,测试在23±2℃以及40±10%的相对湿度下进行。

[0162] 对于夹具设计,负荷环430的突出表面的半径r满足 $h/2 \leq r \leq 3h/2$,其中,h表示基于玻璃的制品410的厚度。负荷环和支承环430、420通常由硬度HRc>40的硬质钢制成。AROR的夹具是市售可得的。

[0163] AROR测试的预期失效机理在于对基于玻璃的制品410源自负荷环430内的表面430a的破裂进行观察。在数据分析中不考虑在该区—即负荷环430与支承环420之间—以外所发生的失效。然而,由于基于玻璃的制品410薄且具有高强度,有时观察到超出试样厚度h的1/2的大瑕疵。因此,观察到源自负荷环430下方的大比例失效也并非不寻常。如果不知晓(通过应变计分析收集的)环内和环下的应力发展以及各试样的失效的起源,就无法精确地计算应力。因此,AROR测试聚焦于随测得反馈的失效处的最大负荷。

[0164] 基于玻璃的制品的强度取决于表面瑕疵的存在。然而,无法精确地预言存在具有给定尺寸的瑕疵的可能性,因为玻璃强度是固有的天然属性。因此,可使用概率分布作为所得数据的统计学表述。

[0165] 在一些实施方式中,本文所述的基于玻璃的制品的表面或等双轴挠曲强度为20kgf或更大,且不超过约30kgf,所述表面或等双轴挠曲强度通过使用25psi或甚至45psi使表面磨损的AROR测试来确定。在另一些实施方式中,表面强度为25kgf或更大,而在另一些实施方式中,表面强度为30kgf或更大。

[0166] 在一些实施方式中,本文所述的基于玻璃的制品可通过其在在砂纸倒球(IBoS)的测试中的性能来描述。如图27A中所示意性显示的那样,IBoS测试是一种动态组件水平测试,其模仿了通常发生于用于移动或手持电子设备的基于玻璃的制品中因引入损伤和弯曲而导致的失效的主要机理。在实验设备中,(图27A中的a)损伤的引入发生在基于玻璃的制品的顶部表面上。破裂起始于基于玻璃的制品的顶部表面,且损伤穿过基于玻璃的制品(如27A中的b),或者,破裂从顶部表面上的弯曲或从基于玻璃的制品的内部传播开来(图27A中的c)。设计IBoS测试以在向玻璃表面引入损伤的同时在动态负荷下进行弯曲。在一些例子中,当基于玻璃的制品包含压缩应力时,其比不包含压缩应力的相同的基于玻璃的制品展现出改善的掉落性能。

[0167] 一种IBoS测试设备示意性地示于图27B中。设备500包括测试台510和球530。球530是坚硬的或实心的球,例如不锈钢球等。在一种实施方式中,球530是一颗直径为10mm

的4.2克重的不锈钢球。球530从预定高度 h 直接掉落至基于玻璃的制品的样品518上。测试台510包括固体基座512,所述固体基座512包含坚硬的刚性材料,例如花岗岩等。具有设置在表面上的磨损材料的片材514被置于固体基座512的上表面上,以使具有磨损材料的表面朝上。在一些实施方式中,片材514是具有30目表面的砂纸,在另一些实施方式中,所述砂纸具有180目表面。利用样品固定器515将基于玻璃的制品的样品518固定在片材514上,以使基于玻璃的制品518与片材514之间存在空气间隙516。片材514与基于玻璃的制品的样品518之间的空气间隙516允许基于玻璃的制品的样品518在受到球530的撞击后弯曲至片材514的磨损表面上。在一种实施方式中,夹住基于玻璃的制品的样品218的所有角,以使所得到的弯曲仅保持在球冲击的点处以确保可重复性。在一些实施方式中,对样品夹具514和测试台510进行调整以适应厚度不超过约2mm的样品。空气间隙516在约 $50\mu\text{m}$ ~约 $100\mu\text{m}$ 的范围内。对空气间隙516进行调整以适应不同的材料硬度(杨氏模量, E_{mod}),但也包括该样品的弹性模量和厚度。可使用粘合带520来覆盖基于玻璃的制品的上表面,以收集基于玻璃的制品518受到球530的撞击后所发生的破裂事件中所产生的碎片。

[0168] 可使用各种材料作为磨损表面。在一种具体的实施方式中,磨损表面是砂纸,例如碳化硅或氧化铝砂纸、经过加工的砂纸、或本领域技术人员已知的具有可比的硬度和/或锋利度的任何磨损材料。在一些实施方式中,可使用30目砂纸,因其具有比混凝土或沥青更一致的表面形貌、以及具有能够产生所需水平的试样表面损伤的粒度和锋利度。

[0169] 在一个方面中,上述使用装置500来进行IBoS测试的方法600示于图28中。在步骤610中,基于玻璃的制品的样品(图36中的218)被置于上述测试台510中并被固定在样品夹具515中,以在基于玻璃的制品的样品518与具有磨损表面的片材514之间形成空气间隙516。方法600假设具有磨损表面的片材514已经被置于测试台510中。但在一些实施方式中,该方法可包括将片材514置于测试台510中,以使具有磨损材料的表面朝上。在一些实施方式中(步骤610a),在将基于玻璃的制品的样品518固定在样品夹具510中之前,向基于玻璃的制品的样品518的上表面施用粘合带520。

[0170] 在步骤520中,使具有预定质量和尺寸的实心球530从预设高度 h 掉落至基于玻璃的制品的样品518的上表面上,以使球530在上表面的大致中心处(即偏离中心1mm以内、3mm以内、或5mm以内、或10mm以内)撞击上表面(或固定在上表面上的粘合带520)。在步骤520的撞击之后,确定对基于玻璃的制品的样品518造成的损伤程度。如上所述,本文中,术语“破裂”是指当基材掉落或受到物体撞击时,裂纹传播至该基材的整个厚度和/或整个表面。

[0171] 在方法600中,可在每次掉落后更换具有磨损表面的片材518以避免在另一些掉落测试表面类型(例如混凝土或沥青)的反复使用中观察到的“老化”效果。

[0172] 通常在方法600中使用各种预定的掉落高度 h 和增量。例如,该测试可使用最小掉落高度(例如约10~20cm)来开始测试。然后可以固定的增量或变化的增量来增加高度,以连续进行掉落。基于玻璃的制品的样品518已发生破碎或破裂就停止进行方法600中所描述的测试(步骤631)。或者,如果掉落高度 h 达到最大掉落高度(例如约100cm)而没有发生破裂,则也可以停止进行方法300的掉落测试,或者可在最大高度处反复进行步骤520直至发生破裂。

[0173] 在一些实施方式中,对每个基于玻璃的制品的样品518在每个预定的高度 h 下只

进行一次方法600的IBoS测试。但在另一些实施方式中,可在各高度下对各样品进行多次试验。

[0174] 如果基于玻璃的制品的样品518已经发生破裂(图28中的步骤631),则终止根据方法600的IBoS测试(步骤640)。如果未观察到在预定掉落高度下的落球导致破裂发生(步骤632),则以预定的增量—例如5、10或20cm—增加掉落高度(步骤634),重复步骤620和630直至观察到样品破裂(631)或达到最大测试高度而不发生样品破裂(636)。当达到步骤631或636中的一者时,终止根据方法600的测试。

[0175] 当经受上文所述的砂纸上的倒球(IBoS)测试时,当球从100cm的高度掉落到玻璃表面上时,本文所述的基于玻璃的制品的实施方式具有大于或等于约60%的无损率。例如,当5个同样(或近乎同样)的样品(即,具有近似相同组成,且当经过强化具有近似相同的压缩应力和压缩深度或压缩应力层,如本文所述)中的3个在从预定高度(此处为100cm)跌落后通过IboS跌落测试而没有发生破裂,则将强化玻璃制品描述为从给定高度跌落具有60%的无损率。在其他实施方式中,经过强化的基于玻璃的制品的100cm IBoS测试的无损率大于或等于约70%,在其他实施方式中,大于或等于约80%,以及在其他实施方式中,大于或等于约90%。在其他实施方式中,在IBoS测试中,从100 cm高度掉落的经强化的基于玻璃的制品的无损率大于或等于约60%,在其他实施方式中,大于或等于约70%,在其他实施方式中,大于或等于约80%,以及在其他实施方式中,大于或等于约90%。在一个或多个实施方式中,在IBoS测试中,从150cm高度跌落的经过强化的基于玻璃的制品的无损率大于或等于约60%,在其他实施方式中,大于或等于约70%,在其他实施方式中,大于或等于约80%,以及在其他实施方式中,大于或等于约90%。

[0176] 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掉落时基于玻璃的制品的无损率,可以测试基于玻璃的制品的至少5个同样(或近似相同)样品(即,近似相同组成,以及如果经过强化的话,近似相同的压缩应力以及压缩深度或层深度),但是也可以使得更多数量(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)掉落单次,或者从逐渐变高的高度掉落而不发生破裂直至达到预定高度,并视觉(即,肉眼)检查破裂证据(形成裂纹以及扩展穿过样品的整个厚度和/或整个表面)。如果在从预定高度掉落之后没有观察到破裂,则将样品视为“通过”掉落测试,如果当样品从小于或等于预定高度的高度掉落观察到破裂,则将样品视为“失效”(或者“没有通过”)。将无损率确定为通过掉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掉落时没有发生破裂,则玻璃的无损率会是70%。

[0177] 现参见图29-33,显示用于对脆性基材进行替代性冲击测试的设备1100的实施方式;该设备用于在样品的主表面和样品的边缘上进行“冲击阈值测试”。设备1100包括摆锤1102,其包括与枢轴1106相连的振子锤1104。摆锤上的振子锤是相对于枢轴悬挂的重物,并且通过臂与枢轴相连。因此,图中所示的振子锤1104通过臂1108与枢轴1106相连,所述臂1108可以是绳、或杆或者多个杆(例如,如图所示为2个杆)的形式。如图33最佳所示,振子锤1104具有平衡位置1105,其显示为虚线,从而角度 β 为零。换言之,臂1108不处于提升的位置。

[0178] 振子锤1104包括基座1110用于接收脆性基材。如图34更详细所示,用于接收脆性

基材1112的基座1110具有两个端部1114、1116,内表面1113和 外表面1115。基座1110具有第一端部1120和第二端部1112,曲面1124,其 限定了第一端部1120和第二端部1122之间的曲率半径。用于基座1110的合 适材料是金属。曲面1124具有顶点1125。

[0179] 根据一个或多个实施方式的设备1100还包括第一固定装置1130和第二固 定装置1132,用于保持脆性基材1112的两个端部1114、1116,并施加作用力 使得脆性基材1112绕着曲面1124弯曲并使得脆性基材符合曲率半径。通过使 得脆性基材1112发生弯曲,脆性基 材具有符合曲面1124的顶点1125的顶点 1127。在一个或多个具体实施方式中,曲面1124以 及脆性基材1112的曲率可 以是固定的半径或者复合半径。如图34所示,第一固定装置1130 和第二固定 装置1132分别是夹具、铰接夹。

[0180] 设备1100还包括粗糙化表面,其是具有研磨表面的磨损片,用于放置成 与基材 1112的外表面1115 (或者角落3501、3503等,如图35所示) 发生接 触。磨损片通过双面条带 与(下文所述的冲击物体1140的)冲击表面1150附 连,使得磨损片的磨损表面朝向其上安 装了基材1112的曲面1124。一种合适 的磨损片是IndasaRhynowet[®] Plus Line P180目砂 纸。根据一个或多个实施方 式,砂纸切割成25mm²片,并且如果片材在切割过程期间发生弯 曲的话,使 得砂纸平坦化。

[0181] 设备1100还包括如下放置的冲击物体1140,其使得当振子锤1104从相对 于平衡 位置1105大于零度的角度 β 释放时,振子锤1104的曲面1124 (或者安 装在曲面1124上的基 材1112) 与冲击物体1140的冲击表面1150 (或者布置 在冲击表面1150上的磨损片的磨损 侧) 发生接触。在所示的实施方式中,冲 击物体1140是固定在平台1142上的L形状支架,以 及冲击物体1140通过螺 杆1144与平台1142固定。冲击物体1140也可以通过其他合适机制 (例如, 栓、铆钉、夹具等) 进行固定。平台1142包括停止器1146,其能够将设备1100 保持在 工作台1148的端部。在所示的实施方式中,当振子锤1104与冲击物体 1140在冲击表面1150 发生接触时,冲击物体1140是固定的且不发生移动。冲 击表面1150可以是分开的元件,其 可以在槽1152中,在x-y平面移动,如图 32最佳所示。或者,冲击表面1150不需要相对于冲 击物体1140发生移动。在 一个或多个实施方式中,振子锤1104和基座1100的尺寸和形状如 下:当脆性 基材与基座1110固定时以及当振子锤1104从相对于平衡位置1105大于零度 的角度 β 的位置释放时,脆性基材1112经受的弯曲半径和冲击力模拟了移动 电话或平板设备 的用户使得移动电话或平板设备掉落到研磨表面上的时候,移 动电话或平板设备的化学 强化盖板玻璃的弯曲半径。

[0182] 在一个或多个实施方式中,对基座1110上的曲面1124的曲率半径进行选 择,从而 当基材绕着曲面1124发生弯曲时提供100MPa的弯曲拉伸作用力, 使得拉伸作用力是由于 基材弯曲的应力所导致的外部施加的拉伸作用力。因 此,当基材弯曲时,拉伸作用力位于 脆性基材的顶点1125。根据一个或多个实 施方式,曲率半径是0.25-1.5m,例如0.5-1m。

[0183] 在一个或多个实施方式中,第一固定装置1130和第二固定装置1132间隔 的距离 是移动电话或平板的盖板玻璃的长度。在具体实施方式中,第一固定装 置1130和第二固定 装置1132间隔的距离是50-500mm。

[0184] 本文的另一个方面属于脆性片的冲击测试方法,表面冲击阈值测试方法包 括:对 具有接触表面的脆性片进行弯曲,以提供具有曲率半径和接触面上的顶 点的弯曲片,以及 在顶点处,采用摆锤用冲击物体来冲击弯曲片。在一个实施 方式中,弯曲片与摆锤振子锤

相连。在一个实施方式中,与摆锤振子锤相连的弯曲片放置成使得冲击物体接触接触表面的顶点。在一个或多个实施方式中,脆性片是玻璃,以及曲率半径的范围如下:其模拟了移动电话或平板设备的用户使得移动电话或平板设备掉落到研磨表面上的时候,移动电话或平板设备的化学强化或热强化盖板玻璃的弯曲半径,其中,接触事件使得设备的边缘首先接触研磨表面(不同于面首先发生掉落,其中,设备撞击研磨表面的朝向使得接触表面大致平行于研磨表面)。测试基于玻璃的制品的至少5个同样(或近似相同)样品(即,近似相同组成,以及如果经过强化的话,近似相同的压缩应力以及压缩深度或层深度),但是也可以使得更多数量(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。

[0185] 在一个或多个实施方式中,将磨损片放在冲击表面1150上,放置的位置使得在臂1108发生摇摆移动之后,与脆性片的顶点发生接触。在一个或多个实施方式中,用双侧条带使得脆性片与冲击物体固定。

[0186] 另一个实施方式属于脆性片的冲击测试方法,该方法包括:将脆性片与摆锤振子锤连接,使得脆性片上的接触表面暴露;以及移动连接了摆锤振子锤的脆性片,引起接触表面与冲击物体发生接触。在一个实施方式中,该方法包括使得脆性片弯曲,以提供具有曲率半径和接触表面上的顶点的弯曲片。在一个实施方式中,与摆锤振子锤相连的弯曲片放置成使得冲击物体接触接触表面的顶点。在一个或多个实施方式中,脆性片是玻璃,以及曲率半径的范围如下:其模拟了移动电话或平板设备的用户使得移动电话或平板设备掉落到研磨表面上的时候,移动电话或平板设备的化学强化或热强化盖板玻璃的弯曲半径,其中,掉落事件使得设备的边缘首先接触研磨表面(不同于面首先发生掉落,其中,设备通常撞击研磨表面的朝向使得接触表面大致平行于研磨表面)。在一些实施方式中,在顶点与冲击物体发生冲击之前,将脆性片与曲面固定。

[0187] 现参见图29和30,设备操作的具体非限制性细节包括枢轴1106上的指针凹口1200,其可以指向各种测试位置1202,即臂1108相对于平衡位置1105呈角度 β 的位置,以及摆锤开始发生移动的位置。指针凹口1200能够与各种测试位置1202对准,其可以是任意合适数量的测试位置,例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个等,增量高至50或更大。设备1100还可包括锁定装置,其可以是螺帽1204的形式,从而将臂1108锁定在绕其中心纵轴的所需的转动取向,从而使得基座1110与冲击物体1140的冲击表面1150是成直角的。

[0188] 设备1100模拟了根据一个或多个实施方式的实际电话掉落事件。事件冲击能E和平均冲击力 $\bar{F}_{avg}$ 提供如下:

$$[0189] \quad E = mgL \{1 - \cos\beta\}$$

$$[0190] \quad |\bar{F}_{avg}| = \frac{|m\vec{v}_f - m\vec{v}_i|}{\Delta t}$$

[0191] 其中,m=摆锤1102(包括摆动臂1108、振子锤1104和基座1110)的质量,L=臂长,g=自由落体的加速度, v_f 是起始冲击速度(即,当玻璃首先接触冲击物体1140的冲击表面1150时的点处速度),以及 v_i 是最终冲击速度(即,玻璃离开冲击物体1140的冲击表面1150的速度,或者换言之,玻璃第一次与冲击物体1140的冲击表面1150发生分离时的速度),以及 Δt =接触相互作用时间(即,玻璃与冲击物体1140的冲击表面1150发生接触的持续时

间)。通过高速视频摄像机,通过观察到的玻璃与冲击表面1150发生接触 的帧数乘以高速视频摄像机每单位时间拍摄的帧数来测量接触相互作用时间。平均作用力等式可用于尚未破碎的样品,即在测试之前装载到设备1100中的 样品尚未发生破碎。当摇摆臂的质量和长度已知时,将角度 β 设定为选定位置,可以计算出冲击作用力并用于模拟当从具体高度掉落时设备上发生的冲击。例如,当从1米高度掉落时,计算得到130g移动电话设备上的基材盖板玻璃所 经受的平均作用力是800N。采用质量、臂长和角度 β ,可以采用图29-34所示的设备1100来复制该作用力。

[0192] 或者,如图35所示,振子锤1140可以重新放置成使得根据边缘冲击阈值 测试,基材1112的边缘受到冲击物体的冲击。在该情况下,冲击物体1140的 冲击表面1150没有提升,而是简单地使得冲击物体1140的平坦部分朝向振子 锤1140。以这种取向,基材1112的角3501接触与磨损片连接的冲击物体1140, 其方式如上文所述。因此,该取向模拟了电子设备在其边缘发生掉落,从而接 下来以上文所述的类似方式确定基材边缘所能够经受的冲击能。在边缘测试的 情况下,基材1112的每个角仅测试一次,测试使得基材边缘的顶部 部分是与冲 击物体1140的冲击点。首选测试角3501,然后在增量更高的摆锤高度,测试 相对角3503。在样品的相同位置上不进行超过一次的冲击测试,从而避免引入 破坏累积。测试 基于玻璃的制品的至少5个同样(或近似相同)样品(即,近 似相同组成,以及如果经过强化的话,近似相同的压缩应力以及压缩深度或层 深度),但是也可以使得更多数量(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。

[0193] 本文所述的基于玻璃的制品可以是透明的。在一个或多个基于玻璃的制品 中,其厚度可以小于或等于约1毫米,并且在约为380-780nm的波长范围展 现出大于或等于约88%的透射率。

[0194] 基于玻璃的基材还可展现出基本白色的颜色。例如,基于玻璃的制品在 CIE光源 F02条件下可展现出如下CIELAB色空间坐标:L*值大于或等于约 88,a*值约为-3至约为+3, 以及b*值约为-6至+6。

[0195] 基材的选择没有特别的限制。在一些例子中,基于玻璃的制品可描述为具 有高的离子交换的阳离子扩散系数。在一个或多个实施方式中,玻璃或者玻璃-陶瓷具有快速离子交换能力,即,扩散系数大于 $500\mu\text{m}^2/\text{小时}$,或者可表征为 在 460°C 大于 $450\mu\text{m}^2/\text{小时}$ 。

[0196] 在某一温度下,采用等式(4)计算扩散系数:

[0197] 扩散系数= $DOL^2/5.6*T$ (4)

[0198] 其中,DOL是离子交换层深度,以及T是达到该DOL所用的IOX时 间。

[0199] 基于玻璃的制品可以包括无定形基材、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,基于玻璃的基材(在进行本文所述的 化学强化之前)可以包括如下玻璃组合物,以摩尔百分比(摩尔%)计,其包 括:约40-80的 SiO_2 ,约10-30的 Al_2O_3 ,约0-10的 B_2O_3 ,约0-20的 R_2O ,以及约0-15的 RO 。在一些情况下,组合物可包括以下任意一种或两种:约0-15 摩尔%的 ZrO_2 和约0-15摩尔%的 P_2O_5 。可以存在约0-2摩尔%的 TiO_2 。

[0200] 在一些实施方式中,以摩尔%计,玻璃组合物可包含如下量的 SiO_2 :约为 45至约80、约为45至约75、约为45至约70、约为45至约65、约为45至约 60、约为45至约65、约为45至约65、约为50至约70、约为55至约70、约 为60至约70、约为70至约75、约为70至约72、或者约

为50至约65。

[0201] 在一些实施方式中,以摩尔%计,玻璃组合物可包含如下量的 Al_2O_3 : 约为5至约28、约为5至约26、约为5至约25、约为5至约24、约为5至约22、约为5至约20、约为6至约30、约为8至约30、约为10至约30、约为12至约30、约为14至约30、约为16至约30、约为18至约30、约为18至约28、或者约为12至约15。

[0202] 在一些实施方式中,以摩尔%计,玻璃组合物可包含如下量的 B_2O_3 : 约为0至约8、约为0至约6、约为0至约4、约为0.1至约8、约为0.1至约6、约为0.1至约4、约为1至约10、约为2至约10、约为4至约10、约为2至约8、约为0.1至约5、或者约为1至约3。在一些情况下,玻璃组合物可以基本不含 B_2O_3 。如本文所用术语,相对于玻璃组合物组分的术语“基本不含”指的是在初始配料或后续离子交换过程中,没有主动或者故意将该组分添加到玻璃组合物,但是可能作为杂质存在。例如,当组分存在的量小于约0.1001摩尔%时,可以将玻璃描述为基本不含该组分。

[0203] 在一些实施方式中,玻璃组合物可包含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量至高至约15摩尔%。在一个或多个具体实施方式中,任意碱土金属氧化物的总量可以是非零量至高至约14摩尔%,至高至约12摩尔%,至高至约10摩尔%,至高至约8摩尔%,至高至约6摩尔%,至高至约4摩尔%,至高至约2摩尔%,或者至高至约1.5摩尔%。在一些实施方式中,以摩尔%计,所述一种或多种碱土金属氧化物的总量可以约为0.1-10,约为0.1-8,约为0.1-6,约为0.1-5,约为1-10,约为2-10,或者约为2.5-8。 MgO 的量可以约为0-5摩尔%(例如,约为2-4摩尔%,约为0.01-2,或者约为0.001-1)。 ZnO 的量可以约为0-2摩尔%(例如约1-2)。 CaO 的量可以约为0-2摩尔%。在一个或多个实施方式中,玻璃组合物可以包含 MgO ,并且可以基本不含 CaO 和 ZnO 。在一个变化形式中,玻璃组合物可以包含 CaO 或 ZnO 中的任意一种,并且可以基本不含 MgO 、 CaO 和 ZnO 中的其他那些。在一个或多个具体实施方式中,玻璃组合物可以仅包含 MgO 、 CaO 和 ZnO 的碱土金属氧化物中的两种,并且可以基本不含碱土金属氧化物中的第三种。

[0204] 以摩尔%计,玻璃组合物中的碱金属氧化物 R_2O 的总量可以是如下范围: 约为5至约20、约为5至约18、约为5至约16、约为5至约15、约为5至约14、约为5至约12、约为5至约10、约为5至约8、约为5至约20、约为6至约20、约为7至约20、约为8至约20、约为9至约20、约为10至约20、约为11至约20、约为12至约18、或者约为14至约18。

[0205] 在一个或多个实施方式中,以摩尔%计,玻璃组合物可包含如下量的 Na_2O : 约为0摩尔%至约18摩尔%、约为0摩尔%至约16摩尔%或约为0摩尔%至约14摩尔%、约为0摩尔%至约12摩尔%、约为2摩尔%至约18摩尔%、约为4摩尔%至约18摩尔%、约为6摩尔%至约18摩尔%、约为8摩尔%至约18摩尔%、约为8摩尔%至约14摩尔%、约为8摩尔%至约12摩尔%、或者约为10摩尔%至约12摩尔%。在一些实施方式中,组合物可以包含大于或等于约4摩尔%的 Na_2O 。

[0206] 在一些实施方式中,将 Li_2O 和 Na_2O 的量控制到具体量或比例,以平衡可成形性和可离子交换性。例如,随着 Li_2O 的量增加,液相线粘度可能降低,从而阻止了对于一些成形方法的使用;但是,此类玻璃组合物经离子交换至更深的DOC水平,如本文所述。 Na_2O 的量可以对液相线粘度进行改善,但是会抑制在更深的DOC水平进行离子交换。

[0207] 在一个或多个实施方式中,玻璃组合物可包含 K_2O , K_2O 的量小于约5摩尔%、小于约4摩尔%、小于约2摩尔%、或者小于约1摩尔%。在一个或多个替代实施方式中,玻璃组合物可以基本不含 K_2O ,如本文所定义。

[0208] 在一个或多个实施方式中,玻璃组合物可以包含 Li_2O , Li_2O 的量约为0-18摩尔%、约为0-15摩尔%、约为0-10摩尔%、约为0-8摩尔%、约为0-6摩尔%、约为0-4摩尔%、或者约为0-2摩尔%。在一些实施方式中,玻璃组合物可以包含 Li_2O , Li_2O 的量约为2-10摩尔%、约为4-10摩尔%、约为6-10摩尔%、或者约为5-8摩尔%。在一个或多个替代实施方式中,玻璃组合物可以基本不含 Li_2O ,如本文所定义。

[0209] 在一个或多个实施方式中,玻璃组合物可以包含 Fe_2O_3 。在此类实施方式中, Fe_2O_3 存在的量可以小于约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%,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个替代实施方式中,玻璃组合物可以基本不含 Fe_2O_3 ,如本文所定义。

[0210] 在一个或多个实施方式中,玻璃组合物可以包含 ZrO_2 。在此类实施方式中, ZrO_2 存在的量可以小于约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%,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个替代实施方式中,玻璃组合物可以基本不含 ZrO_2 ,如本文所定义。

[0211] 在一个或多个实施方式中,玻璃组合物可以包含 P_2O_5 , P_2O_5 约为0摩尔%至约10摩尔%、约为0摩尔%至约8摩尔%、约为0摩尔%至约6摩尔%、约为0摩尔%至约4摩尔%、约为0.1摩尔%至约10摩尔%、约为0.1摩尔%至约8摩尔%、约为2摩尔%至约8摩尔%、约为2摩尔%至约6摩尔%或者约为2摩尔%至约4摩尔%。在一些情况下,玻璃组合物可以基本不含 P_2O_5 。

[0212] 在一个或多个实施方式中,玻璃组合物可以包含 TiO_2 。在这些实施方式中, TiO_2 存在的量小于约6摩尔%、小于约4摩尔%、小于约2摩尔%、或者小于约1摩尔%。在一个或多个替代实施方式中,玻璃组合物可以基本不含 TiO_2 ,如本文所定义。在一些实施方式中, TiO_2 存在的量约为0.01-6摩尔%,或者约为0.1-4摩尔%。

[0213] 在一些实施方式中,玻璃组合物可以包括各种组成关系。例如,玻璃组合物可以包括如下 Li_2O 的量(单位,摩尔%)与 R_2O 的总量(单位,摩尔%)的比例:约为0-1,约为0-0.5,约为0-0.4,约为0.1-0.5,或者约为0.2-0.4。

[0214] 在一些实施方式中,玻璃组合物可以包括如下 R_2O 的总量(单位,摩尔%)与 Al_2O_3 的量(单位,摩尔%)的差异($R_2O-Al_2O_3$):约为0-5(例如,约为0-4,约为0-3,约为0.1-4,约为0.1-3,约为0.1-2,或者约为1-2)。

[0215] 在一些实施方式中,玻璃组合物可以包括如下 R_xO 的总量(单位,摩尔%)与 Al_2O_3 的量(单位,摩尔%)的差异($R_xO-Al_2O_3$):约为0-5(例如,约为0-4,约为0-3,约为0.1-4,约为0.1-3,约为1-3,或者约为2-3)。

[0216] 在一些实施方式中,玻璃组合物可以包括如下 R_2O 的总量(单位,摩尔%)与 Al_2O_3 的量(单位,摩尔%)的比例(R_2O/Al_2O_3):约为0-5(例如,约为0-4,约为0-3,约为1-4,约为1-3,或者约为1-2)。

[0217] 在一个或多个实施方式中,玻璃组合物包括的 Al_2O_3 和 Na_2O 的总量大于 约15摩尔% (例如,大于18摩尔%、大于约20摩尔%或者大于约23摩尔%)。 Al_2O_3 和 Na_2O 的总量可以高至和包括约30摩尔%、约32摩尔%或者约35摩尔%。

[0218] 一个或多个实施方式的玻璃组合物可展现出约为0-2的 MgO 的量(单位,摩尔%)与 RO 总量(单位,摩尔%)之比。

[0219] 在一些实施方式中,玻璃组合物可以基本不含成核剂。典型成核剂的例子是 TiO_2 和 ZrO_2 等。成核剂可以描述为成核剂的功能是玻璃中可以引发玻璃中的晶体形成的组分。

[0220] 在一些实施方式中,用于玻璃基材的组成可配料有0-2摩尔%的选自下组的至少一种澄清剂,包括: Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaF 、 NaBr 、 K_2SO_4 、 KCl 、 KF 、 KBr 和 SnO_2 。根据一个或多个实施方式,玻璃组合物还可包含约0-2、约0-1、约0.1-2、约0.1-1或者约1-2的 SnO_2 。本文所揭示的玻璃组合物可以基本不含 As_2O_3 和/或 Sb_2O_3 。

[0221] 在一个或多个实施方式中,具体来说,组合物可以包含:62摩尔%至75摩尔% SiO_2 ;10.5摩尔%至约17摩尔% Al_2O_3 ;5摩尔%至约13摩尔% Li_2O ;0摩尔%至约4摩尔% ZnO ;0摩尔%至约8摩尔% MgO ;2摩尔%至约5摩尔% TiO_2 ;0摩尔%至约4摩尔% B_2O_3 ;0摩尔%至约5摩尔% Na_2O ;0摩尔%至约4摩尔% K_2O ;0摩尔%至约2摩尔% ZrO_2 ;0摩尔%至约7摩尔% P_2O_5 ;0摩尔%至约0.3摩尔% Fe_2O_3 ;0摩尔%至约2摩尔% MnO_x ;以及0.05摩尔%至约0.2摩尔% SnO_2 。

[0222] 在一个或多个实施方式中,组合物可以包含:67摩尔%至约74摩尔% SiO_2 ;11摩尔%至约15摩尔% Al_2O_3 ;5.5摩尔%至约9摩尔% Li_2O ;0.5摩尔%至约2摩尔% ZnO ;2摩尔%至约4.5摩尔% MgO ;3摩尔%至约4.5摩尔% TiO_2 ;0摩尔%至约2.2摩尔% B_2O_3 ;0摩尔%至约1摩尔% Na_2O ;0摩尔%至约1摩尔% K_2O ;0摩尔%至约1摩尔% ZrO_2 ;0摩尔%至约4摩尔% P_2O_5 ;0摩尔%至约0.1摩尔% Fe_2O_3 ;0摩尔%至约1.5摩尔% MnO_x ;以及0.08摩尔%至约0.16摩尔% SnO_2 。

[0223] 在一个或多个实施方式中,组合物可以包含:70摩尔%至75摩尔% SiO_2 ;10摩尔%至约15摩尔% Al_2O_3 ;5摩尔%至约13摩尔% Li_2O ;0摩尔%至约4摩尔% ZnO ;0.1摩尔%至约8摩尔% MgO ;0摩尔%至约5摩尔% TiO_2 ;0.1摩尔%至约4摩尔% B_2O_3 ;0.1摩尔%至约5摩尔% Na_2O ;0摩尔%至约4摩尔% K_2O ;0摩尔%至约2摩尔% ZrO_2 ;0摩尔%至约7摩尔% P_2O_5 ;0摩尔%至约0.3摩尔% Fe_2O_3 ;0摩尔%至约2摩尔% MnO_x ;以及0.05摩尔%至约0.2摩尔% SnO_2 。

[0224] 在一个或多个实施方式中,组合物可以包含52摩尔%至约65摩尔% SiO_2 ;14摩尔%至约18摩尔% Al_2O_3 ;5.5摩尔%至约7摩尔% Li_2O ;1摩尔%至约2摩尔% ZnO ;0.01摩尔%至约2摩尔% MgO ;4摩尔%至约12摩尔% Na_2O ;0.1摩尔%至约4摩尔% P_2O_5 ;以及0.01摩尔%至约0.16摩尔% SnO_2 。在一些实施方式中,组合物可以基本不含 B_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 和 ZrO_2 中的任意一种或多种。

[0225] 在一个或多个实施方式中,组合物可以包含大于或等于0.5摩尔%的 P_2O_5 、 Na_2O 和任选的 Li_2O ,其中, Li_2O (摩尔%)/ Na_2O (摩尔%)<1。此外,这些组合物可以基本不含 B_2O_3 和 K_2O 。在一些实施方式中,组合物可以包含 ZnO 、 MgO 和 SnO_2 。

[0226] 在一些实施方式中,组合物可以包含:约为58摩尔%至约65摩尔% SiO_2 ;约为11摩尔%至约19摩尔% Al_2O_3 ;约为0.5摩尔%至约3摩尔% P_2O_5 ;约为6摩尔%至约18摩尔%

Na₂O; 0摩尔%至约6摩尔%MgO; 以及0摩尔%至约6 摩尔%ZnO。在某些实施方式中, 组合物可以包含: 约63-65摩尔%的SiO₂; 约11-17摩尔%的Al₂O₃; 约1-3摩尔%的P₂O₅; 约9-20摩尔%的Na₂O; 0摩尔%至约6摩尔%MgO; 以及0摩尔%至约6摩尔%的ZnO。

[0227] 在一些实施方式中, 组合物可以包含如下组成关系: R₂O (摩尔%) / Al₂O₃ (摩尔%) < 2, 其中R₂O = Li₂O + Na₂O。在一些实施方式中, 65摩尔% < SiO₂ (摩尔%) + P₂O₅ (摩尔%) < 67摩尔%。在某些实施方式中, R₂O (摩尔%) + R'₂O (摩尔%) - Al₂O₃ (摩尔%) + P₂O₅ (摩尔%) > -3摩尔%, 其中, R₂O = Li₂O + Na₂O, 以及R'₂O是组合物中存在的二价金属氧化物的总量。

[0228] 如本文所述, 在化学强化之前的基于玻璃的制品的其他示例性组合物如表 1A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; 10¹¹泊、35kP、200kP、液相线和铅分解温度; 铅分解和液相线粘度; 泊松比; 杨氏模量; 折射率; 以及应力光学系数。在一些实施方式中, 本文所述的基于 玻璃的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。

[0229] 表1A: 化学强化之前的示例性组合物

[0230]	组成 (摩尔%)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
	SiO ₂	63.77	64.03	63.67	63.91	64.16	63.21	63.50
	Al ₂ O ₃	12.44	12.44	11.83	11.94	11.94	11.57	11.73
	P ₂ O ₅	2.43	2.29	2.36	2.38	1.92	1.93	1.93
	Li ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Na ₂ O	16.80	16.81	16.88	16.78	16.80	17.63	16.85
[0231]	组成 (摩尔%)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
	ZnO	0.00	4.37	0.00	4.93	0.00	5.59	5.93
	MgO	4.52	0.02	5.21	0.02	5.13	0.02	0.01
	SnO ₂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.35	1.35	1.43	1.41	1.41	1.52	1.44
	Li ₂ O/Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	(R ₂ O + RO) - Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	6.45	6.46	7.89	7.40	8.07	9.74	9.14

[0232]

组成 (摩尔 %)	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
SiO ₂	63.37	63.43	63.56	63.58	63.66	63.62	63.67
Al ₂ O ₃	11.72	12.49	12.63	12.59	12.91	12.85	12.89
P ₂ O ₅	2.00	2.32	2.46	2.46	2.43	2.45	2.47
Li ₂ O	0.00	0.00	1.42	2.87	0.00	1.42	2.92
Na ₂ O	16.84	17.16	15.45	14.04	16.89	15.48	13.92
ZnO	6.00	4.54	4.43	4.41	4.04	4.12	4.06
MgO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
SnO ₂	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.44	1.37	1.34	1.34	1.31	1.31	1.31
Li ₂ O/Na ₂ O	0.00	0.00	0.09	0.20	0.00	0.09	0.21
(R ₂ O + RO) - Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	9.14	6.90	6.22	6.29	5.62	5.72	5.57

[0233]

组成 (摩尔 %)	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
SiO ₂	63.55	63.80	63.76	63.88	63.74	64.03	63.68
Al ₂ O ₃	12.92	12.90	12.95	13.48	13.37	13.26	13.19

[0234]

组成 (摩尔 %)	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
P ₂ O ₅	2.35	2.34	2.37	2.31	2.34	2.29	2.46
Li ₂ O	0.00	1.47	2.94	0.00	1.48	2.94	0.00
Na ₂ O	17.97	16.36	14.85	17.20	15.96	14.37	16.84
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.77
MgO	3.17	3.08	3.09	3.08	3.08	3.06	0.02
SnO ₂	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.39	1.38	1.37	1.28	1.30	1.31	1.28
Li ₂ O/Na ₂ O	0.00	0.09	0.20	0.00	0.09	0.20	0.00
(R ₂ O + RO) - Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	5.87	5.67	5.56	4.48	4.81	4.83	4.98

[0235]

组成 (摩尔%)	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28
SiO ₂	63.66	63.76	63.67	63.73	63.73	63.64	63.76
Al ₂ O ₃	14.15	15.31	13.87	14.82	12.93	16.62	16.59
P ₂ O ₅	2.47	2.44	2.47	2.43	2.48	2.47	2.47
Li ₂ O	1.49	2.98	1.50	2.96	0.00	2.52	4.91
Na ₂ O	15.31	13.79	15.36	13.93	16.83	14.68	12.20
ZnO	2.85	1.64	0.00	0.00	2.98	0.00	0.00
MgO	0.03	0.03	3.09	2.08	1.00	0.03	0.03
SnO ₂	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.19	1.10	1.22	1.14	1.30	1.03	1.03
Li ₂ O/Na ₂ O	0.10	0.22	0.10	0.21	0.00	0.17	0.40
(R ₂ O + RO) - Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	3.05	0.70	3.61	1.72	5.40	-1.86	-1.92

[0236]

组成 (摩尔%)	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35
SiO ₂	63.89	63.92	63.77	63.73	63.70	63.65	63.87
Al ₂ O ₃	16.55	15.29	15.27	15.30	15.27	15.22	15.29
P ₂ O ₅	2.47	2.24	2.31	2.39	2.40	2.48	2.37
Li ₂ O	7.27	3.46	2.98	4.02	4.46	4.96	5.39
Na ₂ O	9.74	13.46	13.99	12.91	12.51	11.99	11.44
ZnO	0.00	1.56	1.61	1.57	1.58	1.63	1.57
MgO	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
SnO ₂	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.03	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.10
Li ₂ O/Na ₂ O	0.75	0.26	0.21	0.31	0.36	0.41	0.47
(R ₂ O + RO) - Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	-1.98	0.97	1.01	0.84	0.90	0.91	0.76

[0237]

组成 (摩尔%)	实施例 36	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42
SiO ₂	63.69	63.75	63.70	63.62	63.74	63.77	63.77
Al ₂ O ₃	15.26	15.30	15.27	15.23	15.27	15.27	15.33
P ₂ O ₅	2.45	2.42	2.45	2.46	2.47	2.46	2.44
Li ₂ O	2.96	2.98	3.94	3.98	4.93	4.93	2.91
Na ₂ O	13.50	13.46	12.54	12.57	11.49	11.50	13.94
ZnO	2.06	2.01	2.03	2.06	2.03	2.00	0.00
MgO	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	1.57
SnO ₂	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.08	1.08	1.08	1.09	1.08	1.08	1.10
Li ₂ O/Na ₂ O	0.22	0.22	0.31	0.32	0.43	0.43	0.21

[0238]

组成 (摩尔%)	实施例 36	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42
(R ₂ O + RO) - Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	0.83	0.77	0.80	0.95	0.73	0.73	0.66

[0239]

组成 (摩尔%)	实施例 43	实施例 44	实施例 45	实施例 46	实施例 47	实施例 48	实施例 49
SiO ₂	63.69	63.81	63.65	63.71	63.62	63.65	63.62
Al ₂ O ₃	15.25	15.26	15.33	15.32	15.24	15.68	15.67
P ₂ O ₅	2.43	2.41	2.46	2.44	2.47	2.44	2.48
Li ₂ O	4.00	4.89	2.96	4.01	4.91	6.07	6.06
Na ₂ O	13.01	12.03	13.29	12.25	11.42	10.93	10.53
ZnO	0.00	0.00	2.24	2.20	2.27	1.17	1.57
MgO	1.57	1.56	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
SnO ₂	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.12	1.11	1.06	1.06	1.07	1.08	1.06
Li ₂ O/Na ₂ O	0.31	0.41	0.22	0.33	0.43	0.56	0.58
(R ₂ O + RO) - Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	0.90	0.81	0.73	0.73	0.91	0.08	0.04

[0240]

组成 (摩尔%)	实施例 50	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56
SiO ₂	63.60	63.89	63.84	63.90	63.88	64.74	60.17
Al ₂ O ₃	15.65	16.09	16.47	16.87	16.97	15.25	18.58
P ₂ O ₅	2.46	2.42	2.43	2.43	2.42	0.98	1.90
Li ₂ O	6.13	6.80	7.84	8.75	9.78	5.28	5.16
Na ₂ O	10.29	9.97	8.96	7.99	6.88	12.09	12.58

[0241]

组成 (摩尔%)	实施例 50	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56
ZnO	1.81	0.78	0.39	0.00	0.00	1.61	1.55
MgO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
SnO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.05	1.04	1.02	0.99	0.98	1.14	0.96
Li ₂ O/Na ₂ O	0.60	0.68	0.87	1.10	1.42	0.44	0.41
(R ₂ O + RO) - Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	0.14	-0.94	-1.68	-2.54	-2.70	2.78	-1.16

[0242]

组成 (摩尔%)	实施例 57	实施例 58	实施例 59	实施例 60	实施例 61	实施例 62	实施例 63	实施例 64
SiO ₂	58.32	63.3	63.3	63.3	63.3	63.3	63.3	63.46
Al ₂ O ₃	18.95	15.25	15.65	16.2	15.1	15.425	15.7	15.71
P ₂ O ₅	2.42	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.45
Li ₂ O	4.96	6	7	7.5	6	7	7.5	6.37
Na ₂ O	13.74	10.7	9.7	9.45	10.55	9.475	8.95	10.69
ZnO	1.56	1.2	0.8	0	2.5	2.25	2	1.15
MgO	0.02	1	1	1	0	0	0	0.06
SnO ₂	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04
R ₂ O/Al ₂ O ₃	0.99	1.10	1.07	1.05	1.10	1.07	1.05	1.09
Li ₂ O/Na ₂ O	0.36	0.56	0.72	0.79	0.57	0.74	0.84	0.6
(R ₂ O + RO) - Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	-1.09	1.15	0.35	-0.75	1.45	0.80	0.25	-1.1

[0243] 表2:表1所列玻璃的所选择的物理性质。

[0244]

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7
密度 (g/cm ³)	2.434	2.493	2.434	2.504	2.44	2.514	2.519
低温 CTE, 25-300°C (ppm/°C)	8.9	8.62	8.95	8.6	8.82	8.71	8.54
高温 CTE (ppm/°C)	17.67	19.1	17.16	21	18.12	20	20.11
应变点 (°C)	630	591	612	580	605	580	589
退火点 (°C)	683	641	662	628	651	629	639
10 ¹¹ 泊温度 (°C)	770	725	748	710	734	711	721
软化点 (°C)	937	888	919	873	909	868	874
T ^{35 kP} (°C)				1167	1180	1158	1160
T ^{200 kP} (°C)				1070	1083	1061	1064
锆分解温度 (°C)		1205		1220	1170	1185	1205
锆分解粘度 (P)				1.56 x10 ⁴	4.15 x10 ⁴	2.29 x10 ⁴	1.74 x10 ⁴
液相线温度 (°C)		980		990	975	990	1000
液相线粘度 (P)				1.15 x10 ⁶	2.17 x10 ⁶	9.39 x10 ⁵	7.92 x10 ⁵
泊松比	0.200	0.211	0.206	0.214	0.204	0.209	0.211
杨氏模量 (GPa)	69.2	68.8	69.4	68.5	69.6	68.3	69.0
589.3 nm 的折射 率	1.4976	1.5025	1.4981	1.5029	1.4992	1.5052	1.506
应力光学系数 (nm/mm/MPa)	2.963	3.158	3.013	3.198	2.97	3.185	3.234

[0245]

	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14
密度 (g/cm ³)	2.516	2.501	2.498	2.493	2.493	2.492	2.486
低温 CTE, 25-300°C (ppm/°C)	8.35	8.67	8.87	8.49	8.65	8.71	8.49

[0246]

	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14
高温 CTE (ppm/°C)	20.11	20.6	20.94		19.52	20.77	
应变点 (°C)	590	589	591	584	600	579	588
退火点 (°C)	641	639	640	628	652	620	630
10 ¹¹ 泊温度(°C)	726	724	720	704	738	695	704
软化点 (°C)	888	890	865	857	900	867	860
T ^{35 kP} (°C)	1170	1176	1159	1139	1197	1169	
T ^{200 kP} (°C)	1073	1080	1061	1041	1099	1070	
锆分解温度 (°C)	1195	1195	1210	1225	1195	1195	1220
锆分解粘度 (P)	2.33 x10 ⁴	2.58 x10 ⁴	1.60 x10 ⁴	9.94 x10 ³	3.63 x10 ⁴	2.35 x10 ⁴	
液相线温度 (°C)	1005	990	990	980	990	980	980
液相线粘度 (P)	8.69 x10 ⁴	1.48E+ 06	9.02E+ 05	7.10E+ 05	2.19E+ 06	1.33E+ 06	
泊松比	0.211	0.205	0.208	0.209	0.209	0.210	0.217
杨氏模量 (GPa)	69.0	68.7	71.4	73.5	68.4	71.6	74.0
589.3 nm 的折 射率	1.506	1.5036	1.505	1.5063	1.5026	1.5041	1.5052
应力光学系数 (nm/mm/MPa)	3.234	3.194	3.157	3.131	3.18	3.156	3.131

[0247]

	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	实施 例 19	实施 例 20	实施 例 21
密度 (g/cm ³)	2.433	2.429	2.426	2.431	2.428	2.433	2.486
低温 CTE, 25-300°C (ppm/°C)	9.15	9.16	8.83	8.97	8.97	8.79	8.45
高温 CTE (ppm/°C)	20	20	21	17.3	20		

[0248]

	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	实施 例 19	实施 例 20	实施 例 21
应变点 (°C)	615	606	599	633	616	611	602
退火点 (°C)	662	659	653	684	670	665	653
10 ¹¹ 泊温度 (°C)	747	745	741	771	758	751	739
软化点 (°C)	935	903	901	943	918	905	910
T ^{35 kP} (°C)	1182	1166	1152	1221	1185	1167	1207
T ^{200 kP} (°C)	1083	1066	1051	1122	1084	1066	1108
锆分解温度 (°C)							
锆分解粘度 (P)							
液相线温度 (°C)							
液相线粘度 (P)							
泊松比	0.203	0.207	0.205	0.209	0.199		0.207
杨氏模量 (GPa)	68.9	71.2	72.7	69.4	70.9		68.1
589.3 nm 的折射 率	1.4964	1.4981	1.4991	1.4965	1.4984	1.5006	1.5019
应力光学系数 (nm/mm/MPa)	2.994	3.022	2.982	2.979	2.99	0	3.173

[0249]

	实施 例 22	实施 例 23	实施 例 24	实施 例 25	实施 例 26	实施 例 27	实施 例 28
密度 (g/cm ³)	2.468	2.448	2.434	2.428	2.47	2.419	2.414
低温 CTE, 25-300°C (ppm/°C)	8.6	8.23	8.91	8.25	8.66	8.52	8.17
高温 CTE (ppm/°C)	19.52		19.49				19.47
应变点 (°C)	596	595	638	616	608	640	620
退火点 (°C)	644	649	695	656	654	700	677
10 ¹¹ 泊温度 (°C)	728	741	785	732	736	798	771
软化点 (°C)	905	922	941	925	911	978	946
T ^{35 kP} (°C)	1217	1227	1209	1215	1209	1283	1249
T ^{200 kP} (°C)	1115	1125	1109	1115	1107	1184	1150
锆分解温度 (°C)	1185	1185	1180	1185			1185
锆分解粘度 (P)	5.86E+04	6.91E+04	5.59E+04	5.72E+04			1.05E+05
液相线温度 (°C)	975	980	1080	1025			940
液相线粘度 (P)	4.14E+06	4.52E+06	3.56E+05	1.27E+06			2.92E+07
泊松比	0.210		0.204	0.210	0.212		0.213
杨氏模量 (GPa)	71.4		71.6	73.5	68.8		76.9
589.3 nm 的折射 率	1.502	1.5025	1.4996	1.5008	1.5006	1.4987	1.5014

[0250]

	实施 例 22	实施 例 23	实施 例 24	实施 例 25	实施 例 26	实施 例 27	实施 例 28
应力光学系数 (nm/mm/MPa)	3.123	3.03	3.001	3.021	3.148	3.039	3.015

[0251]

	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35
密度 (g/cm ³)	2.408	2.446	2.448	2.446	2.445	2.443	2.442
低温 CTE, 25-300°C (ppm/°C)	7.86	8.29	8.38	8.17	8.14	8.04	7.97
高温 CTE (ppm/°C)	18.57					19.71	
应变点 (°C)	610	591	595	585	580	574	577
退火点 (°C)	665	645	649	638	633	627	629
10 ¹¹ 泊温度 (°C)	755	736	740	726	722	717	717
软化点 (°C)	924	915	919	894	894	895	890
T ^{35 kP} (°C)	1216	1223	1227	1216	1210	1203	1196
T ^{200 kP} (°C)	1120	1122	1126	1114	1108	1102	1095
锆分解温度 (°C)	1210	1175	1180	1190	1195	1210	1205
锆分解粘度 (P)	3.86E+ 04	7.72E+ 04	7.55E+ 04	5.29E+ 04	4.43E+ 04	3.14E+ 04	3.04E+ 04
液相线温度 (°C)	1080	990	975	975	975	975	980
液相线粘度 (P)	4.55E+ 05	3.28E+ 06	5.43E+ 06	3.80E+ 06	3.33E+ 06	3.02E+ 06	2.29E+ 06
泊松比	0.211	0.206	0.202	0.21	0.204	0.204	0.203
杨氏模量 (GPa)	75.0	73.91	73.02	74.60	74.67	75.15	75.43
589.3 nm 的 折射率	1.5053	1.503	1.5025	1.5035	1.5041	1.5046	1.5053

[0252]

	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35
应力光学系 数 (nm/mm/M Pa)	3.002	3.074	3.083	3.071	3.059	3.016	3.053

[0253]

	实施例 36	实施 例 37	实施例 38	实施 例 39	实施例 40	实施 例 41	实施 例 42
密度 (g/cm ³)	2.453	2.453	2.452	2.451	2.449	2.449	2.425
低温 CTE, 25-300°C (ppm/°C)	8.17	8.14	7.97	8.01	7.79	7.9	8.54
高温 CTE (ppm/°C)					20.56		
应变点 (°C)	595	595	584	587	578	584	617
退火点 (°C)	649	649	638	640	630	637	663
10 ¹¹ 泊温度 (°C)	740	741	729	730	718	726	746
软化点 (°C)	918	921	905	907	894	901	929
T ^{35 kP} (°C)	1229	1232	1212	1219	1200	1204	1232
T ^{200 kP} (°C)	1128	1131	1111	1118	1100	1103	1132
铅分解温度 (°C)	1185		1200		1210		
铅分解粘度 (P)	7.20E+04		4.26E+04		3.00E+04		
液相线温度 (°C)	995		990		965		
液相线粘度 (P)	3.33E+06		2.51E+06		3.71E+06		
泊松比	0.208		0.206		0.206		
杨氏模量 (GPa)	73.70		74.67		75.50		
589.3 nm 的折射 率	1.5032		1.5042		1.5054		1.5005
应力光学系数 (nm/mm/MPa)	3.093		3.071		3.072		3.033

[0254]

	实施例 43	实施 例 44	实施例 45	实施 例 46	实施例 47	实施 例 48	实施 例 49	实施例 50
密度 (g/cm ³)	2.424	2.422	2.455	2.454	2.454	2.434	2.439	2.443
低温热膨胀系 数, 25-300°C (ppm/°C)	8.48	8.34	8.03	7.88	7.76	7.87	7.71	7.63
高温热膨胀系数 (ppm/°C)								
应变点 (°C)	614	594	595	586	579	580	581	579
退火点温度 (°C)	659	640	649	639	630	633	633	632
10 ¹¹ 泊温度 (°C)	739	722	740	729	718	722	721	721
软化点温度 (°C)	912	899	918	909	898	892	893	895
35 kP 温度 (°C)	1216	1204		1212	1200	1203	1203	1203
200 kP 温度 (°C)	1116	1102		1113	1099	1105	1102	1103
铅分解温度 (°C)								
铅分解粘度 (P)								
液相线温度 (°C)			985		965	1005	1010	1030
液相线粘度 (P)					4.E+ 06	1.78E+ 06	1.34E+ 06	8.98E+05
泊松比						0.211	0.21	0.213
杨氏模量 (GPa)						76.32	76.60	76.81
589.3 nm 的折射 率	1.5014	1.5026	1.5036	1.5047	1.5061	1.505	1.5059	1.5064
应力光学系数 (nm/mm/MPa)	2.965	2.981	3.082	3.057	3.063	3.025	3.004	3.046

[0255]

	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56	实施例 57
密度 (g/cm ³)	2.424	2.431	2.403	2.4	2.45	2.462	2.468

[0256]

	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56	实施例 57
低温 CTE, 25-300°C (ppm/°C)	77.1	76.1	74.3	73.1	80.2	79.7	83.6
高温 CTE (ppm/°C)							
应变点 (°C)	588	599	611	612	580	611	597
退火点 (°C)	640	651	665	665	631	663	649
10 ¹¹ 泊温度 (°C)	728	738	753	752	718	750	735
软化点 (°C)	900.4	907.5	916	912.5	892.2	915.6	899.4
T ^{35 kP} (°C)	1204	1209	1209	1202	1206	1205	1184
T ^{200 kP} (°C)	1106	1113	1113	1106	1102	1111	1093
锆分解温度 (°C)							
锆分解粘度 (P)							
液相线温度 (°C)	1060	1115	1160	1205			
液相线粘度 (P)	5.11E+05	1.90E+05	8.18E+04	3.32E+04			
泊松比	0.211	0.212	0.208	0.214			
杨氏模量 (GPa)	77.01	78.05	77.57	78.74			
589.3 nm 的折射 率	1.5054	1.5055	1.5059	1.5072			
应力光学系数 (nm/mm/MPa)	3.011	2.98	2.982	2.964			

[0257]

	实施例 64
密度 (g/cm ³)	2.428
CTE, 25-300°C (ppm/°C)	7.8
应变点 (°C)	571
退火点 (°C)	622
10 ¹¹ 泊温度 (°C)	
软化点 (°C)	881.4

[0258]

	实施例 64
$T^{35\text{ kPa}} (^{\circ}\text{C})$	
$T^{200\text{ kPa}} (^{\circ}\text{C})$	1645
铅分解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
铅分解粘度 (P)	
液相线温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1000
液相线粘度 (P)	1524280
泊松比	0.211
杨氏模量 (GPa)	76.3
589.3 nm 的折射率	1.51
应力光学系数 (nm/mm/MPa)	3.02

[0259] 当基于玻璃的制品包括玻璃-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。

[0260] 基于玻璃的制品可以是基本平坦片,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,基于玻璃的制品可以具有3D或者2.5D形状。基于玻璃的制品可以是基本上光学透澈、透明和没有光散射的。基于玻璃的制品可具有约为1.45-1.55的折射率。如本文所用,折射率值是相对于550 nm波长而言。

[0261] 作为补充或替代,出于美观和/或功能原因,基于玻璃的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,基于玻璃的制品的边缘可以相比于基于玻璃的制品的更为中心的区更厚。根据制品的应用或用途,基于玻璃的制品的长度、宽度和厚度尺寸也可以发生变化。

[0262] 基于玻璃的制品的通过其形成的方式进行表征。例如,基于玻璃的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)。在具体实施方式中,基于玻璃的制品是可熔合成形的。

[0263] 可浮法成形的基于玻璃的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基于玻璃的制品,可以将其从锡上举起到辊上。一旦离开浴,可以对基于玻璃的制品进行进一步冷却并退火以降低内应力。当基于玻璃的制品是玻璃-陶瓷时,由浮法工艺形成的基于玻璃的制品可经受陶瓷化工艺,通过该工艺产生一个或多个晶相。

[0264] 下拉法产生具有均匀厚度的基于玻璃的制品,所述基于玻璃的制品具有较原始的表面。因为基于玻璃的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基于玻璃的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基于玻璃的制品的强度。下拉的基于玻璃的制品可以拉制成厚度小于约2mm。此外,下拉的基于

玻璃的制品具有非常平坦、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。当基于玻璃的制品是玻璃-陶瓷时,由下拉工艺形成的基于玻璃的制品可经受陶瓷化工艺,通过该工艺产生一个或多个晶相。

[0265] 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基于玻璃的制品。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,因此所得到的基于玻璃的制品的任一外表面都没有与装置的任意部件相接触。因此,熔合拉制的基于玻璃的制品的表面性质不受到此类接触的影响。当基于玻璃的制品是玻璃-陶瓷时,由熔合工艺形成的基于玻璃的制品可经受陶瓷化工艺,通过该工艺产生一个或多个晶相。

[0266] 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,以连续的基于玻璃的制品下拉并进入退火区。

[0267] 基于玻璃的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。

[0268] 本文的另一个方面属于形成抗破裂的基于玻璃的制品的方法。该方法包括:提供具有第一表面和第二表面的基于玻璃的基材,所述第二表面限定了小于或等于约1毫米的厚度,以及在基于玻璃的基材中产生应力分布,如本文所述从而提供抗破裂的基于玻璃的制品。在一个或多个实施方式中,产生应力分布包括:将多种碱性离子交换进入基于玻璃的基材中,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,产生应力分布包括将基于玻璃的基材浸入熔盐浴中,所述熔盐浴包含 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 的硝酸盐或其组合,其温度大于或等于约 350°C (例如,约为 $350\text{--}500^\circ\text{C}$)。在一个例子中,熔浴可以包含 NaNO_3 、 KNO_3 或其组合,并且温度可以约为小于或等于 485°C 。在另一个例子中,浴可以包含 NaNO_3 和 KNO_3 的混合物,并且温度约为 460°C 。基于玻璃的基材可以在浴中浸入大于或等于约2小时、高至约48小时(例如,约为2-10小时,约为2-8小时,约为2-6小时,约为3-10小时,或者约为3.5-10小时)。

[0269] 在一些实施方式中,该方法可包含在单个浴中或者在不止一个浴中采用连续浸入步骤以不止一个步骤的方式对基于玻璃的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, Ag^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 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,以提供所需的应力分布。

[0270] 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:将基于玻璃的基材浸入第二浴或后续浴中,以产生较大的表面CS,而不显著影响化学层深度和/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, KNO_3 或 NaNO_3)或者金属的混合物(KNO_3 和 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,可以对基于玻璃的基材在

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,而不显著影响化学 层深度和/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)。

[0271] 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。热处理包括对基于玻璃的制品进行热处理,以获得所需的应力分布。在一些实施方式中,热处理包括将基于玻璃的基材退火、回火或加热至约为300-600℃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。

[0272] 本文的另一个方面属于基于玻璃的制品,其包括:

[0273] 第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,其限定了0.1-2mm的厚度 (t);以及

[0274] 沿着所述厚度(t)延伸的应力分布,

[0275] 其中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$)中的至少一个点包括如下切线,所述切线的斜率约为-200MPa/微米至约为-25 MPa/微米或者约为200MPa/微米至约为25MPa/微米,

[0276] 其中,应力分布在第二厚度范围(从约为 $0.035 \cdot t$ 开始且小于 $0.965 \cdot t$)中的所有点都包括如下切线,其斜率约为-15MPa/微米至约为15MPa/微米,

[0277] 其中,应力分布包括约为200-1100MPa的表面CS,以及

[0278] 其中,应力分布包括约为 $0.1 \cdot t$ 至 $0.25 \cdot t$ 的DOC范围。在一些实施方式 中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$)中的所 有点包括如下切线,其斜率约为-200MPa/微米至约为-25MPa/微米或者约为 200MPa/微米至约为25MPa/微米,在一些实施方式中,对于记录斜率,第二 厚度范围可以约为 $0.1 \cdot t$ 至 $0.9 \cdot t$,或者 $0.15 \cdot t$ 至 $0.85 \cdot t$,或者 $0.2 \cdot t$ 至 $0.8 \cdot t$,或 者 $0.22 \cdot t$ 至 $0.78 \cdot t$,或者 $0.24 \cdot t$ 至 $0.76 \cdot t$,或者 $0.26 \cdot t$ 至 $0.74 \cdot t$,或者 $0.28 \cdot t$ 至 $0.72 \cdot t$,或者 $0.3 \cdot t$ 至 $0.7 \cdot t$,或者 $0.35 \cdot t$ 至 $0.65 \cdot t$,或者 $0.4 \cdot t$ 至 $0.6 \cdot t$,或者 $0.45 \cdot t$ 至 $0.55 \cdot t$ 。

[0279] 本文所述的基于玻璃的制品的一个或多个实施方式包括某些应力分布,其 可以为玻璃表面赋予增强的划痕性能。此外,没有造成掉落性能(例如,同 时对于180目砂纸和30目砂纸这两者而言)的劣化,并且掉落性能保持在所 使用现场的合理性能水平。此类实验粗糙表面在玻璃中引入一定的瑕疵,其对于现场性能是明显和有关的。因此,这些应力分布显示出对于抗划痕性的改善,并且本文聚焦于掉落测试中的良好抗破坏性。这些应力分布也是非脆性的。

[0280] 根据一个或多个实施方式,揭示了多离子扩散的应力分布,其赋予了令人 惊讶的划痕性能的改进。可以在单个离子交换步骤中获得一些应力分布,采用 两个或更多个离子交换步骤获得其他应力分布。在一个或多个实施方式中, 应力分布展现出2个区:较高斜率的尖峰区,之后是(导致非常大的压缩深度 的)明显较小斜率的深尾部,其定义为玻璃中的应力从压缩变化为拉伸的点。

[0281] 在涉及薄玻璃(即,厚度是0.05-2mm)的实施方式中,扩散过程的持续 时间足够长,使得从离子交换浴交换进入玻璃的显著部分的Na离子可以抵达 玻璃的中心,从而两个一半的厚度中的深曲线在中间连接,不存在等于未离子 交换基材中的原始Na浓度的基本

恒定的Na浓度的中心区。在一个或多个实施方式中,离子交换的持续时间大于1小时、大于1.5小时、大于2小时、大于2.5小时、大于3小时、大于3.5小时、大于4小时、大于4.5小时、大于5小时、大于5.5小时、大于6小时、大于6.5小时、大于7小时、大于7.5小时、以及大于8小时。

[0282] 在一个或多个实施方式中,应力分布提供了非脆性的制品。如本文所用,“非脆性”指的是当玻璃破碎时,玻璃破碎成一些较大的碎片。相反地,脆性玻璃破碎成非常小的碎片,并且由于玻璃制品中储存的高弹性能可能使玻璃颗粒弹射出远距离。

[0283] 一个或多个实施方式的基于玻璃的制品包括第一表面和与第一表面相对的第二表面,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2毫米(例如,约为0.01毫米至约为2毫米,约为0.1毫米至约为2毫米,约为0.2毫米至约为2毫米,约为0.3毫米至约为2毫米,约为0.4毫米至约为2毫米,约为0.01毫米至约为1.75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)。

[0284] 一个或多个实施方式的应力分布的特征在于,存在两个不同区,所述两个不同区具有如下切线,其斜率在某一范围内:一个具有较陡的斜率,一个具有浅斜率。通常,可以以两种不同方式实现应力分布。第一种方法的特征在于,单离子交换扩散,其中,两种或更多种离子同时扩散。第二种方法的特征在于,两个或更多个离子交换扩散,其中,两种或更多种离子同时扩散。每种方法具有特定优势。例如,单离子交换扩散步骤可以是更为简单和容易实行和/或控制的。但是,多离子交换扩散步骤可以实现更多的自由度来调节应力分布。在一个或多个实施方式中,离子交换的持续时间大于1小时、大于1.5小时、大于2小时、大于2.5小时、大于3小时、大于3.5小时、大于4小时、大于4.5小时、大于5小时、大于5.5小时、大于6小时、大于6.5小时、大于7小时、大于7.5小时、以及大于8小时。

[0285] 认为本文所述的应力分布(其在一个步骤中含有2个区)在于较大的K离子扩散较缓慢。相反地,认为较小的Na离子扩散更快速且渗透更深。还认为由于较大的比体积变化,较大的K离子产生更高的应力,因此CS中的尖峰较浅。

[0286] 通常来说,具有大的DOC和高CS尖峰的应力分布有助于降低来自前侧损坏引入的失效,同时还保持过应力失效率是可接受的。这些分布可以实现含Li玻璃中的改善结果,这提供了经由Na和Li离子的快速离子交换反扩散快速实现大的压缩深度的能力。同时,还可通过使得钾(K)扩散到约为5-15微米的小的深度,实现高压压缩(尖峰)表面层。对于单离子交换,一方面存在表面处的压缩应力CS和中等至高的尖峰层深度(DOL_{sp})与高压压缩表面层的底部存在的拐点应力CS_k(这是应力的斜率急剧变化的深度)之间的妥协。

[0287] 在未经强化的基材中同时具有大量Li和Na的含Li玻璃的一个挑战在于,具有较高CS_k的单离子交换曲线(SIOX,即在一个浴或者在一个步骤中进行离子交换,这不同于“DIOX”(这指的是双离子交换,即在两个浴或者在两个步骤中对同一基材或基于玻璃的制品进行离子交换))倾向于具有有限的压缩深度(DOC),这是由于强烈的非线性扩散导致的曲线的深部分所引起的高的正曲率。

[0288] 本文提供了打破CS和CS_k之间的妥协的能力,并且实现了同时提供高CS和较高CS_k并且仍然实现较高DOL_{sp}的组合。此外,本文通过如下方式提供了DOC的明显增加:允许曲线

的深部分的正曲率的大幅降低,并且甚至在一些 情况下,在压缩区的一部分中引入负曲率。

[0289] 在一些实施方式中,使用双步骤离子交换过程,其中,两个步骤都具有含 Na^+ 离子和 K^+ 离子的盐(例如 NaNO_3 和 KNO_3)的混合物。第一步骤盐混合物的Na含量可以高于第二步骤盐混合物。例如,当盐混合物是 $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ 时,第一步骤混合物可具有38-90重量%的 NaNO_3 。第一步骤盐混合物可在近 表面产生 K_2O -尖峰,其具有中等表面浓度(例如,<5摩尔%),从而尽管存 在K尖峰,仍然建立起明显的 CS_k 。第一步骤还可建立明显的中心张力CT,其通常高于60MPa。

[0290] 可以在含Na盐明显较少(例如,3-15重量%的 NaNO_3)的盐混合物中进行第二步骤。此外,第二步骤可以比第一步骤明显更短(在一些实施方式中,短3倍或更多的时间),或者进行的温度明显更低。

[0291] 该过程利用了当基础玻璃具有非常低的 K_2O 水平(低于玻璃中约8%的总 碱性氧化物的摩尔含量)时的K的非线性扩散的优势。因此,第二步骤尖峰表 征为相比于第一步骤明显更高的 K^+ 的有效扩散系数,允许以短的第二步骤维持高CS尖峰的整个DOL,而不造成 CS_k 的明显受损。第二步骤盐混合物中的 少量Na的目的是防止Na在尖峰化过程中发生外扩散,从而获得较稳定的过 程,其中,在较小的离子交换温度或时间变化的情况下, CS_k 没有发生过变化。

[0292] 所得到的曲线具有高的CS,这类似于仅采用第二混合物获得的CS的情况。此外,其 CS_k 明显高于单独的第二步骤盐的典型 CS_k 的情况(高超过10 MPa),但是也明显低于第一步骤的 CS_k 的情况(低超过10MPa)。在短的第二步骤之后,维持了较高的CT,或者CT有时略微增加。该CT明显高于仅采用第二步骤的盐组合物所能够获得的最大CT。最后,应力分布可具有通常约为 $0.2 \cdot t$ (20%的基材厚度)的DOC,并且大于单独使用第一盐混合物或第二盐 混合物中的任一种所可能实现的最大深度。

[0293] 在使用过程中,在前侧(外侧)、背侧(内侧)和边缘上的相同的盖板玻璃组件经受各种使用应力(意味着磨损效应和撕裂效应)。最常见的失效(破裂)原因包括:引入深的瑕疵(>10um)导致的破裂,所述深的瑕疵的尖端深度有时可能超过化学强化所能够到达的压缩深度(DOC);来自于经受数百 MPa的高的局部张力的较浅瑕疵(1-10um)的过应力(OS)导致的破裂。非常有可能的是,当尖端深度略小于DOC的深瑕疵暴露于中等张力时,经由使用过程中的盖板玻璃组件的微弯曲,可能引发破裂。因此,大的DOC以及深的压缩层内的较大深度处的压缩应力值是化学强化的有利参数。可能在于粗糙 表面或者锋利物体接触时引入此类深瑕疵。

[0294] 二步骤工艺的优点在于,如果根据本文所述以适当方式完成的话,基本独立地建立了曲线的深部分和尖峰。在短和较低温度“尖峰”步骤过程中的曲线的深部分的变化几乎是可以忽略不计的(通常,DOL和深部分的应力变化小于1%,以及DOC微小变化)。

[0295] 含Li玻璃为获得具有非常大的DOC的尖峰化曲线提供了部分有用属性,但是也具有有一些明星挑战。一个优点在于,能够在远低于玻璃的软化点的温度下,采用较短的离子交换建立起非常大的DOC。可以快速实现大的DOC,因为Na可以与Li发生交换深入玻璃中,这远快于在相似深度情况下的K可以与 Na发生交换的情况,这得益于相比于K与Na而言较小的Na和Li的更大的 扩散系数。这种优势同时产生了一个挑战,因为在含Li玻璃中形成高

CS的表 面尖峰通常要求K⁺离子扩散进入至约为10 μ m的所需深度。相对于Na基玻璃 而言，Li基玻璃中K非常小的扩散系数通常意味着：在纯的NaNO₃离子交换 或者NaNO₃-LiNO₃混合物中进行交换的第一步骤之后，采用第二步骤在标 称纯的KNO₃浴中执行表面压缩尖峰会在超过DOL_{sp}的深度(例如，从尖峰深 度DOL_{sp}至DOC)极大地劣化压缩水平，因为在第一离子交换步骤之后获得 的Na离子的梯度会在尖峰形成(第二离子交换)步骤过程中明显降低。

[0296] 此外，商业上感兴趣的一些含Li玻璃在基础玻璃中同时含有显著和同等 量的Li₂O和Na₂O。在一个例子中，购自康宁有限公司(纽约州康宁市)的一 种市售可得玻璃含有约6摩尔%的Li₂O和11摩尔%的Na₂O。类似地，购自 康宁有限公司(纽约州康宁市)的另一种市售可得玻璃含有约6摩尔%的Li₂O 和约9摩尔%的Na₂O。当同时具有显著量的Li₂O和Na₂O的此类组成的玻璃 在浴中碱性离子交换时(所述浴设计成以消耗Li的代价使得玻璃基本上富集 Na)，所得到的Na浓度曲线由于明显非线性扩散的结果倾向于具有非常明显的正曲率。作为结果，当拐点应力CS_k是明显时(例如，超过120MPa时)，应力分布在大于尖峰深度的深度处的深部分也具有明显的正曲率。例如，参见 图28中的曲线2801(比较例7B)和2802(比较例7C)进行更为详细描述。此类曲线倾向于在较小和中等深度提供明显的压缩应力水平，但是在接近压缩 深度的大深度情况下提供较低压缩应力。参见图28，其中，曲线2801和2802 掉落到低于曲线2804(实施例7A)。此外，它们还倾向于具有小的压缩深度，这是相对于如下曲线而言，所述曲线具有类似的CS_k但是在尖峰深度DOL_{sp}和DOC之间的区中的压缩应力没有曲率(或者没有负曲率部分)。具体来说，在明显正曲率的曲线中，最常见的压缩应力是从表面到约为1/3的DOC是明 显的，但是没有从1/3或1/2的DOC到DOC的区中那么高。参见例如图28， 其中，曲线2801与曲线2804在50微米(约150微米的DOC的1/3处)具有 相同的CS，但是曲线2801的CS在100微米(DOC的约2/3处)掉落到低于 曲线2804。类似地，同样是在图28中，在50微米(约1/3的DOC处)，曲 线2802的CS已经低于曲线2804，并且在75微米(约1/2的DOC)和100微 米(约2/3的DOC)，仍然低于曲线2802。此外，此类曲线(曲线2801和2802) 倾向于比具有类似尖峰和类似拐点应力的曲线具有略微较小的DOC，所述具有类似尖峰和类似拐点应力的曲线(例如，在未强化组合中可以具有许多 Li₂O但是没有或者几乎没有Na₂O的玻璃中可获得的曲线)在压缩区的深部分 具有较小曲率。

[0297] 在经过化学强化的含Li覆盖盖板玻璃中，当DOC处于稳定区域时，实现 了化学强化的一个益处。DOC在约为20%的厚度(DOC约为0.2t)是稳定化 的，并且具有较高正曲率的曲线通常具有略微较小的DOC值，而具有较低正 曲率(或者甚至具有负曲率的部分)的曲线倾向于具有较高的DOC值。在该 稳定的DOC区域中，在现场使用期间，覆盖盖板玻璃可能经受由于锋利物体 (例如，沙粒或者小石块)所导致的深瑕疵裂纹的形成。强度受限的瑕疵最 常见会是最深的瑕疵，并且在大的深度(例如0.3DOC-DOC)所具有的较大的 压缩应力可能对于降低由于锋利接触事件所导致的破裂失效可能性是有利的。这对于较小厚度(例如，小于或等于1mm，例如小于或等于0.8mm，或者小 于或等于0.6mm)是特别重要的，因为DOC相对于厚度成比例下降，并且需 要被压缩应力俘获的瑕疵尖端抵达不断变大的DOC的部分。

[0298] 本文涉及特定的双离子交换工艺，其能够同时实现明显的尖峰DOL、明 显的尖峰CS、深的DOC、明显的CS_k和在大深度(0.3DOC-DOC)的明显的 压缩应力(在一些实施方式中，这是作为压缩应力曲线的深部分的正曲率下降 的结果)。

[0299] 一些实施方式可以包括耐划痕性的改善，这是由于同时实现了良好的尖峰 深度

和高CS,并且同时实现了对于良好的抗破裂性所需的CS_k水平。

[0300] 在一些实施方式中,相比于在相同玻璃中通过含Na和含K盐的混合浴中进行单步骤离子交换或者相比于先前双步骤离子交换,通过含锂玻璃的双步骤(或更多步骤)的离子交换所获得的应力分布具有明显的益处。

[0301] 采用DIOX,在100%NaNO₃中进行较长步骤之后在NaNO₃和KNO₃的混合物中进行较短第二步骤所获得的应力分布提供了较高CS_k和降低的DOL_{sp}之间的最大妥协,这是相比于采用与DIOX的第二步骤相同的盐混合物的SIOX工艺而言。当离子交换的第一步骤和第二步骤都是在NaNO₃和KNO₃的混合物中进行时,获得更好的DIOX曲线,但是不同于(步骤1具有65%的Na,步骤2具有40%的Na)的DIOX,第二步骤浴的Na:K的摩尔比明显小于第一步骤浴的Na:K的摩尔比(例如,小3-10倍)。

[0302] 根据一些实施方式,通过二步骤离子交换在含Li玻璃中获得应力分布,其中,离子交换的两个步骤都是在同时包含含Na盐和含K盐的浴中完成的,其中,在第一浴中的Na离子与K离子的比例比第二浴中的Na离子与K离子的比例高2.5倍或更高,例如高3倍或更高,或者5倍或8倍或更高,但是高的程度小于或等于800倍,例如,小于或等于600、500或400倍,这取决于玻璃组合物中Na:Li的比例。此外,在一些实施方式中,第二浴的Na-K比例大于或等于0.03,例如大于或等于0.04,或者大于或等于0.047,以及在一些情况下,0.06或0.07或更大,并且小于或等于0.4、或者0.35、或者0.30、或者0.21、或者0.16、或者0.13,这取决于玻璃组成。通常来说,玻璃中Na比Li明显更多的组合物会容忍浴中更高比例的Na:K,例如,第二浴中是0.21和0.16。

[0303] 在一些实施方式中,第二步骤的有效扩散时间是第一步骤的扩散时间的1/20至1/2,例如,1/20至1/3,或者1/20至1/4。

[0304] 下面将描述DIOX工艺的一些特征。

[0305] 在一些实施方式中,高的表面CS,非常类似于以第二步骤的低Na组合物会获得的高的表面CS,并且明显高于以高Na第一步骤浴通常产生的表面CS。例如,参见通过比较例7B的70Na/30K浴产生的具有高表面CS的曲线2801,并与实施例7A(曲线2804)进行对比。DIOX曲线的表面CS可以大于或等于600MPa,例如,大于或等于650MPa,大于或等于700MPa,大于或等于750MPa,大于或等于800MPa,或者大于或等于850MPa。

[0306] 在一些实施方式中,DOL_{sp}与第一步骤的DOL_{sp}相当,并且明显大于仅使用第二步骤会获得的DOL_{sp}(通常大两倍或更大)。这意味着,DOL_{sp}较大,这是相比于仅第二步骤在盐浴中具有KNO₃且通过离子交换提供K离子形成尖峰的所会获得的DOL_{sp}而言。在一些实施方式中,本文所揭示的DIOX工艺所得到的DOL_{sp}如下:5-16微米,当厚度为1-1.3mm时,占了厚度的0.5-1.5%;当厚度是0.8-1mm时,占了厚度的0.6-2%;当厚度是0.65-0.8mm时,占了厚度的0.7-2.5%;当厚度是0.5-0.65mm时,占了厚度的0.9-3%;以及当厚度是0.3-0.5mm时,占了厚度的1-3%。

[0307] 在一些实施方式中,较高的CS_k,明显高于单独的第二步骤浴的典型组成的CS_k,且低于第一步骤CS_k。例如,在实施例7A中,第一步骤CS_k约为160 MPa,DIOX的CS_k是125MPa,其中,具有第二步骤的组成(7重量%NaNO₃+93重量%KNO₃)的浴会产生低于75MPa的CS_k(当实现稳定DOC时)。

[0308] 在一些实施方式中,获得了高的DOC,其高于在第一步骤盐的单步骤离子交换所

会获得的DOC。例如,对于0.8mm的样品,实施例7A的DIOX DOC 约为160um,或者厚度的20%。

[0309] 在一些实施方式中,在压缩应力曲线的约为 $1.5DOL_{sp}$ 至DOC的深度范围内,获得了正曲率的最小化或者甚至消除了正曲率。具体来说,在该深度范围内的曲率优选不超过位于基材中心且具有与本文DIOX曲线相同的 CS_k 的力平衡抛物线曲线的曲率。注意的是,出于该对比的目的,假定进行了符号转换,其中,压缩用力是正的,拉伸应力是负的。还应注意的是,同时出于质量控制的目的,还可假定作为尖峰幂律曲线的曲线简化表示。将尖峰抛物线曲线的深部分与幂指数为2的抛物线进行拟合。在一些实施方式中,对于曲线的深区(或者CT区)的形状,幂指数可以是1-3,或者1.7-2.6。本文的DIOX曲线证实了在相同深度范围上的 DOL_{sp} 与DOC之间的区中的曲率没有超过在深度 $=DOL_{sp}$ 具有相同应力的抛物线曲线的曲率。

[0310] 在一些实施方式中,在DOC/3至DOC的深度范围内,可以获得较高的压缩。具体来说,在该深度范围内,DIOX曲线具有与第一步骤曲线相似或者更高的压缩。例如,在约为50-150微米范围内对比图28中的曲线2804与曲线2802和2803,显示出在该范围内具有更高的CS。该更高的CS是力平衡和约为 $1.5DOL_{sp}$ 和DOC之间的深度范围内的曲线的正曲率的降低或消除的结合效应的结果。

[0311] 在一些实施方式中,可以获得较高的CT,通常是第一步骤CT的 $\pm 3MPa$ 内,并且通常比等价总离子交换时间的情况下,仅步骤2盐组合物所会获得的CT高5-15MPa。在图28所示的实施例7中,DIOX曲线(曲线2804)具有约70MPa的CT,近似与1步骤的CT相同,曲线2801曲线(70%的Na,4小时,380C),而第二步骤浴(7%的Na)中的离子交换持续与40小时+40分钟的DIOX总时间相当的离子交换会产生50-55MPa的CT。DIOX曲线的高CT意味着压缩区中的高应力-深度积分,这有助于提供玻璃制品对于由于在压缩区中引入瑕疵所引发的破裂的抗性。

[0312] 在一些实施方式中,获得了更好的耐划痕性,这是相比于具有相似的深部分和相似的 CS_k ,但是明显更低的表面CS或较低的 DOL_{sp} 的其他抗破裂曲线而言。例如,相比于图28的在具有40% $NaNO_3$ 和60% KNO_3 的浴中制备的曲线2802SIOX曲线,其具有与DIOX曲线2804类似的125MPa处的 CS_k 、类似的DOC和 DOL_{sp} ,但是曲线2802的表面CS低了约250MPa(550-570MPa对比曲线2804DIOX曲线的800-820MPa)。

[0313] 在一些实施方式中,DIOX曲线及其制造方法提供了对玻璃制品的周界区域的极好强化,特别是当玻璃制品的厚度朝向边缘逐渐降低时(“2.5D盖板玻璃”)。对于常规(“2D”)盖板玻璃,玻璃制品到达玻璃片的非常边缘处的厚度是基本恒定的,或者当边缘是切面时,是小于边缘末端的 $0.3t$,其中 t 是片材厚度。根据本文所述实施方式的曲线为这种边缘类型提供了优异的强化,这是相比于现有技术曲线而言,因为从绕着边缘的任意点测得的压缩深度类似于片材内部的大的压缩深度。更明显的是,对于2.5D盖板玻璃,当片材的厚度朝向边缘逐渐下降时,通常从距离边缘1-3mm开始下降,或者距离边缘大于或等于 $0.3t$ 开始下降,但是最通常是距离边缘大于或等于 $0.5t$ 或者大于或等于 $1.0t$ 开始下降,在玻璃制品的周界中引发的瑕疵(例如来自边缘接触)的边缘的主要强化相比于被压缩应力分布所俘获或偏折而言明显更有可能存在,这是相比于现有技术曲线而言。这种裂纹俘获效应是一种主要优势,因为当电子器件发生意外掉落时,它们更有可能在边缘处发生接触事件,从而边缘的强化对于明显改善实际使用中的抗破裂性是有利的。

[0314] 因此,在一个或多个实施方式中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$)中的至少一个点(以及在其他实施方式中,所有点)包括如下切线,其斜率约为 $-200\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $-25\text{MPa}/\text{微米}$ 或者约为 $200\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $25\text{MPa}/\text{微米}$ 。第一厚度范围可横跨约 $0 \cdot t$ 至高至 $0.020 \cdot t$, $0.025 \cdot t$, $0.0275 \cdot t$, $0.030 \cdot t$, 或者 $0.035 \cdot t$, 以及大于 $0.98 \cdot t$, $0.975 \cdot t$, $0.9725 \cdot t$, $0.97 \cdot t$, 或者 $0.965 \cdot t$ 。斜率范围可以是约 $-200\text{MPa}/\text{微米}$ 至约 $-25\text{MPa}/\text{微米}$, 或者约 $200\text{MPa}/\text{微米}$ 至约 $25\text{MPa}/\text{微米}$ 。在其他实施方式中,斜率范围可以是约 -200 、 -190 、 -180 、 -170 、 -160 、 -150 或 $-140\text{MPa}/\text{微米}$ 至约 -25 、 -27 、 -30 、 -31 、 -32 、 -33 、 -34 或 $-35\text{MPa}/\text{微米}$;或者约 25 、 27 、 30 、 31 、 32 、 33 、 34 、或 35 至约 140 、 150 、 160 、 170 、 180 、 190 或 200 。因此,例如,在一个或多个实施方式中,应力分布在第一厚度范围中的至少一个点(以及在其他实施方式中,所有点)包括如下切线,其斜率约为 $-170\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $-30\text{MPa}/\text{微米}$ 或者约为 $30\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $170\text{MPa}/\text{微米}$ 。在一些实施方式中,应力分布在第一厚度范围中的至少一个点(以及在其他实施方式中,所有点)包括如下切线,其斜率约为 $-140\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $-35\text{MPa}/\text{微米}$ 或者约为 $35\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $140\text{MPa}/\text{微米}$ 。

[0315] 上述斜率范围可以与任意第一厚度范围组合。因此,例如,在一个或多个实施方式中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.025 \cdot t$ 和大于 $0.975 \cdot t$)中的至少一个点(以及在其他实施方式中,所有点)包括如下切线,其斜率约为 $-200\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $-25\text{MPa}/\text{微米}$ 或者约为 $25\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $200\text{MPa}/\text{微米}$ 。在其他实施方式中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.025 \cdot t$ 和大于 $0.975 \cdot t$)中的至少一个点(以及在其他实施方式中,所有点)包括如下切线,其斜率约为 $-170\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $-30\text{MPa}/\text{微米}$ 或者约为 $30\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $170\text{MPa}/\text{微米}$ 。在其他实施方式中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.025 \cdot t$ 和大于 $0.975 \cdot t$)中的至少一个点(以及在其他实施方式中,所有点)包括如下切线,其斜率约为 $-140\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $-35\text{MPa}/\text{微米}$ 或者约为 $35\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $140\text{MPa}/\text{微米}$ 。

[0316] 在一些实施方式中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.035 \cdot t$ 和大于 $0.965 \cdot t$)中的至少一个点(以及在其他实施方式中,所有点)包括如下切线,其斜率约为 $-200\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $-25\text{MPa}/\text{微米}$ 或者约为 $25\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $200\text{MPa}/\text{微米}$ 。在其他实施方式中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.035 \cdot t$ 和大于 $0.965 \cdot t$)中的至少一个点(以及在其他实施方式中,所有点)包括如下切线,其斜率约为 $-170\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $-30\text{MPa}/\text{微米}$ 或者约为 $30\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $170\text{MPa}/\text{微米}$ 。在其他实施方式中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.035 \cdot t$ 和大于 $0.965 \cdot t$)中的至少一个点(以及在其他实施方式中,所有点)包括如下切线,其斜率约为 $-140\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $-35\text{MPa}/\text{微米}$ 或者约为 $35\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $140\text{MPa}/\text{微米}$ 。在一些实施方式中,随着第一厚度范围变得较短,在第一厚度中的点的切线的斜率可以变得更为陡峭。

[0317] 在该方面的一个或多个实施方式中,应力分布在第二厚度范围(从约为 $0.035 \cdot t$ 开始且小于 $0.965 \cdot t$)中的所有点都包括如下切线,其斜率约为 $-15\text{MPa}/\text{微米}$ 至约为 $15\text{MPa}/\text{微米}$ 。也就是说,沿着 $0.035 \cdot t$ 到达 $0.965 \cdot t$ 的跨度,斜率从负的开始,接近零,然后变成正的,近似为幂律函数。如本文所用,“幂律函数”指的是应力相对于深度或厚度呈指数比例的曲线。在一个或多个实施方式中,指数范围约为 1.2 - 3.2 。在其他实施方式中,

指数范围约为1.2-2.8。在一些实施方式中,对于记录斜率,第二厚度范围可以约为 $0.1 \cdot t$ 至 $0.9 \cdot t$,或者 $0.15 \cdot t$ 至 $0.85 \cdot t$,或者 $0.2 \cdot t$ 至 $0.8 \cdot t$,或者 $0.22 \cdot t$ 至 $0.78 \cdot t$,或者 $0.24 \cdot t$ 至 $0.76 \cdot t$,或者 $0.26 \cdot t$ 至 $0.74 \cdot t$,或者 $0.28 \cdot t$ 至 $0.72 \cdot t$,或者 $0.3 \cdot t$ 至 $0.7 \cdot t$,或者 $0.35 \cdot t$ 至 $0.65 \cdot t$,或者 $0.4 \cdot t$ 至 $0.6 \cdot t$,或者 $0.45 \cdot t$ 至 $0.55 \cdot t$ 。

[0318] 第二厚度范围内的点也可描述为包括具有斜率的切线。在一个或多个实施方式中,切线的斜率范围约为-15、-10、-5、-4、-3、-2或-1MPa/微米至约1、2、3、4、5、10或15MPa/微米。在一些实施方式中,对于记录斜率,第二厚度范围可以约为 $0.1 \cdot t$ 至 $0.9 \cdot t$,或者 $0.15 \cdot t$ 至 $0.85 \cdot t$,或者 $0.2 \cdot t$ 至 $0.8 \cdot t$,或者 $0.22 \cdot t$ 至 $0.78 \cdot t$,或者 $0.24 \cdot t$ 至 $0.76 \cdot t$,或者 $0.26 \cdot t$ 至 $0.74 \cdot t$,或者 $0.28 \cdot t$ 至 $0.72 \cdot t$,或者 $0.3 \cdot t$ 至 $0.7 \cdot t$,或者 $0.35 \cdot t$ 至 $0.65 \cdot t$,或者 $0.4 \cdot t$ 至 $0.6 \cdot t$,或者 $0.45 \cdot t$ 至 $0.55 \cdot t$ 。

[0319] 上述斜率范围可以与任意第二厚度范围组合。因此,例如,在一个或多个实施方式中,应力分布在第二厚度范围(从约为 $0.035 \cdot t$ 开始且小于 $0.965 \cdot t$)中的所有点都包括如下切线,其斜率约为-2MPa/微米至约为2MPa/微米。在一些实施方式中,应力分布在第二厚度范围(从约为 $0.025 \cdot t$ 开始且小于 $0.975 \cdot t$)中的所有点都包括如下切线,其斜率约为-15MPa/微米至约为15MPa/微米。在其他实施方式中,应力分布在第二厚度范围(从约为 $0.025 \cdot t$ 开始且小于 $0.975 \cdot t$)中的所有点都包括如下切线,其斜率约为-2MPa/微米至约为2MPa/微米。在一个或多个实施方式中,应力分布在第二厚度范围(从约为 $0.02 \cdot t$ 开始且小于 $0.98 \cdot t$)中的所有点都包括如下切线,其斜率约为-15MPa/微米至约为15MPa/微米或者约为-2MPa/微米至约为2MPa/微米。

[0320] 在一个或多个实施方式中,基于玻璃的制品包括约为200-1100MPa的表面CS。在其他实施方式中,表面CS大于约300、350、400、450、500、550、600、610、620、650、700、750,和/或小于约650、700、750、800、850、900、950、1000或1100。

[0321] 在本公开的一个或多个实施方式中所述的基于玻璃的制品包括如下应力分布,其包括约为 $0.1 \cdot t$ 至 $0.25 \cdot t$ 或者 $0.3 \cdot t$ 的DOC范围。

[0322] 在一个或多个实施方式中,基于玻璃的制品包括如下组成,其包含约为0.5-10摩尔%的 P_2O_5 。

[0323] 本发面的基于玻璃的制品的应力分布可以通过单离子交换步骤获得或者可以采用双离子交换步骤或更多离子交换步骤获得。在一个或多个实施方式中,离子交换步骤可以包括或者可以结合前述方面中的上文所述的特征。在一个或多个实施方式中,通过含钾盐中的离子交换获得第一厚度范围。

[0324] 在涉及含Li玻璃的单步骤离子交换过程的一个或多个实施方式中,认为主要控制参数是Na与K之间的浴浓度比例,驱动了尖峰CS的相对大小以及曲线的深部分中的应力。对于该相对大小具有较小影响的第二参数是离子交换时间和温度,它们都可能受到所需的尖峰深度和曲线中的总体应力的影响。因此,根据一个或多个实施方式,提供的方法包括单离子交换步骤,其包括改变Na与K之间的浓度比,持续的时间足以实现本文所述的应力分布。

[0325] 在涉及具有两个或更多个离子交换步骤的化学强化的一个或多个实施方式中,可以通过使用不同Na/K比和这些两个或更多个步骤的不同相对时间,来实现曲线形状的进一步调节。在一些实施方式中,可以通过调节 $KNO_3/NaNO_3$ 比例和离子交换时间,来实现曲

线的尾部区的幂指数范围。本文提供的实验性曲线对于曲线的深区的形状可以具有1-3或者1.7-2.6的幂指数。认为具有较低幂指数的曲线通常在具有深区中具有较小斜率,通常低于1 MPa/微米。因此,根据一个或多个实施方式,提供的方法包括两个或更多个离子交换步骤,其包括改变Na与K之间的浓度比,持续的时间足以实现本文所述的应力分布。

[0326] 本文的另一个方面属于基于玻璃的制品,其包括:中心平面,其中,中心平面包含约为2-20摩尔%的 Li_2O ;第一表面和与第二表面相对的第二表面,其限定了0.1-2mm的厚度(t);以及沿着厚度(t)延伸的应力分布,其中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$)内的至少一个点包括如下切线,其斜率约为-200MPa/微米至约为-25MPa/微米或者约为25 MPa/微米至约为200MPa/微米,其中,应力分布包括表面约为200-1100MPa的表面CS,以及其中,应力分布包括约为 $0.05 \cdot t$ 至 $0.25 \cdot t$ 的DOC。上文所述的任意实施方式,特别是相对于之前方面的那些可适用于该方面。在其他实施方式中,应力分布在第一厚度范围(约为 $0 \cdot t$ 至高至 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$)中的所有点包括如下切线,其斜率约为-200MPa/微米至约为-25MPa/微米或者约为200MPa/微米至约为25MPa/微米。

[0327] 在一个或多个实施方式中,通过含K盐中的离子交换获得第一厚度范围。

[0328] 在一个或多个实施方式中,通过含Na或含K盐中的离子交换获得第二厚度范围。

[0329] 在一个或多个实施方式中,采用单离子交换步骤获得应力分布。

[0330] 在一个或多个实施方式中,采用两个或更多个离子交换步骤获得应力分布。

[0331] 在一个或多个实施方式中,表面CS约为690-950MPa。

[0332] 在一个或多个实施方式中,应力分布在从幂律曲线开始的第二厚度范围内的所有点具有幂指数,其中,幂指数约为1.2-3.4。在一些实施方式中,幂指数约为1.3-2.8。

[0333] 在一个或多个实施方式中,基于玻璃的制品包括如下组成,其包含约为0.5-10摩尔%的 P_2O_5 。

[0334] 在一个或多个实施方式中,中心平面还包括如下组成,其包含约为0.5-20摩尔%的 Na_2O 。在一些实施方式中,中心平面还包括如下组成,其包含约为2-10摩尔%的 Li_2O 。在一些实施方式中,在玻璃制品的中心平面中的 Na_2O 的浓度约为5-16摩尔%。在一些实施方式中,在玻璃制品的中心平面中的 Na_2O 的浓度约为10-15摩尔%。在一些实施方式中,在玻璃制品的中心平面中的 Li_2O 的浓度约为3-10摩尔%。

[0335] 根据本文所述的本文的一个或多个实施方式的基于玻璃的制品提供了改进的耐划痕水平,而没有造成掉落性能的下降,特别是对于包括Li基的基于玻璃的制品而言。根据本文所述的本文的一个或多个实施方式的基于玻璃的制品提供了优异的掉落性能,这通过30目和180目砂纸中的情况得以证实。根据本文所述的本文的一个或多个实施方式的基于玻璃的制品提供了如下性质:非脆性,并且玻璃的破裂大部分是准均匀的。根据本文所述的本文的一个或多个实施方式的基于玻璃的制品提供了如下性质:对于用于离子交换过程的温度和组成,玻璃形状变形是可接受的水平。根据本文所述的本文的一个或多个实施方式的基于玻璃的制品包括如下应力分布,其可以在不增加制造工艺复杂性的情况下实现。

[0336] 在一个或多个实施方式中,观察到根据本文的玻璃的浓度曲线不同于基于补余误差函数的曲线(其可以采用线性扩散近似进行计算)。因此,根据本文所述的一个或多个

实施方式的玻璃不展现出可以采用线性扩散近似计算的 基于补余误差函数的曲线。

[0337] 根据一个或多个实施方式,可用于描述根据一个或多个实施方式的玻璃中的Na/Li、K/(Na+Li)反扩散的相互扩散系数取决于Li、Na和K的局部浓度。在文献中描述了经过化学强化的含Li玻璃。但是,文献中描述的此类玻璃忽视了依赖于浓度的扩散系数对于应力分布的影响,并且此类玻璃展现出与线性 扩散近似(即,双区段曲线的补余误差函数形状的浅和深分支)一致的曲线,从而本文的一个或多个实施方式的玻璃不同于文献中的这些玻璃。根据本文 的一个或多个实施方式所述的玻璃与文献中所述的那些玻璃之间的另一个区别在于,已知的强化基材中的强化离子物质(例如,Na⁺或K⁺或其组合)的扩散没有延伸到基材的较深深度,或者在一些情况下,没有延伸到基材的中心(即,约为0.4t-0.6t的范围)。此外,文献没有揭示玻璃扩散系数、基材厚度和离子交换条件的组合实现本文所述的应力分布。具体来说,文献描述了较厚 的基材(例如,厚度超过2.5mm的基材)。根据本文一个或多个实施方式的 玻璃与文献所述的那些玻璃之间的这些差异等还导致了整体曲线形状的差异,更具体来说,导致了根据一个或多个实施方式的幂指数近似。

[0338] 实施例

[0339] 下面将结合以下实施例进一步说明各种实施方式。在实施例中,在强化之前,实施例称作“基材”。经过强化之后,实施例称作“制品”或“玻璃基制品”。

[0340] 实施例1

[0341] 实施例1A-1G包括具有以下标称组成的玻璃基材:约63.46摩尔%SiO₂, 15.71摩尔%Al₂O₃, 6.37摩尔%Li₂O, 10.69摩尔%Na₂O, 0.06摩尔%MgO, 1.15 摩尔%ZnO, 2.45摩尔%P₂O₅和0.04摩尔%SnO₂。玻璃基材具有0.8mm的厚度。实施例1A-1G的玻璃基材按照表2所列条件,在包含100%NaNO₃和具有 约390℃的温度的熔盐浴中进行离子交换。所得玻璃基制品具有最大CT值,其随离子交换时间的变化绘制于图5。

[0342] 表2实施例1A-1G的离子交换条件

[0343]

实施例	浴中浸没时间(小时)	最大CT
1A	0.5	30
1B	1	42
1C	1.5	52
1D	2	56
1E	3.75	67
1F	8	63
1G	16	55

[0344] 实施例1E的应力分布利用折射近场测量法测量,该方法描述于美国专利 第8,854,623号,其题目是“测量玻璃样品分布特性的系统和方法”,其完整内容通过参考结合于此。图6显示了测得的应力随着深度的变化,其中深度从实施例1E的玻璃基制品表面延伸到玻璃基制品中。表3显示了具体深度的应力,包括拐点处的应力。在图6中,正数用来表示压缩应力,负数表示拉伸应力。此相同约定(压缩应力在y轴上标为正值,拉伸应力在y轴上标为负值)也用于图1-3,23和27。不过,在其余附图中,压缩应力在y轴上标为负值,拉伸应力在y轴上标为正值。

[0345] 表3实施例1E在具体深度处的应力

[0346]

深度(微米)	应力(MPa)
12(“拐点”)	161
50	95
100	36
150	0

[0347] 实施例2

[0348] 实施例2A包括组成与实施例1相同并具有0.8mm厚度的玻璃基材。该玻璃基材在包含51%KNO₃和49%NaNO₃并具有约380℃的温度的单一熔盐浴中离子交换3.75小时。所得玻璃基制品具有如表4所述的应力分布。

[0349] 表4实施例2A的应力分布

[0350]

表面压缩应力	500MPa
对于钾的层深度	12微米
钾的DOL处的应力	161MPa
最大CT	70MPa
DOC	150微米

[0351] 对实施例2A的玻璃基制品进行如本文所述的AROR测试。用5psi的负荷或压力磨损一组玻璃基制品,用25psi的负荷或压力磨损第二组玻璃基制品,用45psi的负荷或压力磨损第三组玻璃基制品。图7显示了AROR数据。如图7所示,实施例2A的所有玻璃基制品均具有大于约20kgf的平均失效负荷。

[0352] 将实施例2A的玻璃基制品改装到相同的移动电话设备上。从20厘米开始,将移动设备从渐次增加的高度掉落到180目砂纸上。若玻璃基制品从一个高度(例如20厘米)掉落没有损坏,则使移动电话再次从更高的高度(例如30厘米,40厘米,50厘米,等等)掉落,直至225厘米的高度。然后将没有损坏的玻璃基制品掉落到30目砂纸上(在相同的移动设备中)。图8绘制了玻璃基制品在180目砂纸和30目砂纸上均失效的高度。如图8所示,实施例2A的玻璃基制品中除两个玻璃基制品外,其余玻璃基制品从最高达约225厘米的高度掉落到180目砂纸上均没有损坏(得到约216厘米的平均无损掉落高度)。30目砂纸上的平均无损掉落高度是66厘米,其中有一些在100厘米的掉落高度上没有损坏。

[0353] 实施例2A的玻璃基制品在约480-3000MHz的频率范围内具有约6.9-7.05的介电常数。实施例2A的玻璃基制品在约480-3000MHz的频率范围内具有约0.012-0.015的介电损耗角切线。

[0354] 实施例2A的玻璃基制品在约380-1550nm范围内的折射率在约1.158-1.49范围内,在约380-800nm波长范围内的折射率在约1.518-1.497范围内。

[0355] 对实施例2A的玻璃基制品进行表5所示的各种化学处理。比较了玻璃基制品与比较例2E,2F和2G的化学耐久性。比较例2E是具有以下标称组成的玻璃基材:64.3摩尔%SiO₂,7.02摩尔%B₂O₃,14摩尔%Al₂O₃,14摩尔%Na₂O,0.5摩尔%K₂O,0.03摩尔%Fe₂O₃和0.1摩尔%SnO₂。比较例2F是具有以下标称组成的玻璃基材:64.75摩尔%SiO₂,5摩尔%

B₂O₃, 14摩尔%Al₂O₃, 13.75摩尔 %Na₂O, 2.4摩尔%MgO和0.08摩尔%SnO₂。比较例2G是具有以下标称组成的 玻璃基材: 57.5摩尔%SiO₂, 16.5摩尔%Al₂O₃, 16.71摩尔%Na₂O, 2.8摩尔%MgO 和0.05摩尔%SnO₂。

[0356] 表5实施例2A的化学耐久性

化学处 理	重量损失 (mg/cm ²)			
	比较例 2E	比较例 2F	比较例 2G	实施例 2A
[0357] 5% 重量 /重量 HCl, 95°C, 24 小时	29.3	6.7	50	5.77
5% 重量 /重量 NaOH, 95°C, 6 小时	2.8	2.4	5.8	2.68
[0358] 10% HF, 室温, 20 分钟	20.8	18.1	37.4	24.03
10% 二 氟化铵 (ABF), 室温, 20 分钟	2	2.7	3.2	0.98

[0359] 实施例3

[0360] 实施例3A包括组成与实施例1相同并具有0.8mm厚度的玻璃基材。比较 例3B包括组成与比较例2G相同并具有0.8mm厚度的玻璃基材。实施例3A 的玻璃基材利用表6所述的单一浴通过单一步骤进行化学强化。比较例3B的 玻璃基材通过两步工艺进行离子交换, 如表6所述。

[0361] 表6实施例3A和比较例3B的离子交换条件

[0362]

		实施例 3A	比较例 3B
第一步	熔盐浴组成	49% NaNO ₃ /51% KNO ₃	49% NaNO ₃ /51% KNO ₃
	浴温度	380 °C	460 °C
	浸没时间	3.75 小时	14 小时
第二步	熔盐浴组成	-	99.5% KNO ₃ /0.5% NaNO ₃
	浴温度	-	390 °C

[0363]

	浸没时间	-	0.25 小时
所得玻璃制品 的性质	表面 CS	500 MPa	825 MPa
	钾的 DOL	12 微米	10 微米
	钾的 DOL 处的应力	160 MPa	220 MPa
	DOC	150 微米	100 微米

[0364] 将实施例3A和比较例3B的玻璃基制品改装到相同的移动电话设备上。从20厘米开始,将移动电话从渐次增加的高度掉落到30目砂纸上。图9绘制了玻璃基制品在30目砂纸上失效的高度。如图9所示,实施例3A的玻璃基制品的平均无损掉落高度(即91厘米)超过比较例3B的平均无损掉落高度(即38厘米)的两倍。

[0365] 利用25psi的负荷或压力,如本文所述对实施例3A和比较例3B的玻璃基制品进行AROR测试。实施例3A的玻璃基制品的平均失效负荷约为30kgf,而比较例3B的玻璃基制品的平均失效负荷约为27kgf,如图10所示。当磨损负荷或压力增加到45psi时,实施例3A和比较例3B的平均失效负荷之差增大。具体而言,在45psi的负荷或压力下,实施例3A的平均失效负荷约为25.9kgf,而比较例3B的平均失效负荷约为19.6kgf,如图11所示。

[0366] 实施例4

[0367] 对标称组成为57.5摩尔%SiO₂,16.5摩尔%Al₂O₃,16.7摩尔%Na₂O,2.5摩尔%MgO和6.5摩尔%P₂O₅且厚约0.4mm、0.55mm或1mm的玻璃基制品进行化学强化。表7显示了厚度和化学强化条件。

[0368] 表7实施例4A-4D的厚度和化学强化条件

[0369]

实施例	厚度	浴组成	浴温度
4A	0.4 mm	80% KNO ₃ , 20% NaNO ₃	430 °C
4B	0.55 mm	80% KNO ₃ , 20% NaNO ₃	430 °C

[0370]

4C	0.55 mm	90% KNO ₃ , 10% NaNO ₃	430 °C
4D	1.0 mm	70% KNO ₃ , 30% NaNO ₃	430 °C

[0371] 在表7所示的熔盐浴中,将实施例4A浸没4小时、8小时、16小时、32 小时、64小时和128小时(实施例4A-1至4A-6)。在表7所示的熔盐浴中, 将实施例4B浸没4小时、8小时、16小时、32小时、64小时和128小时(实 施例4B-1至4B-6)。在表7所示的熔盐浴中,将实施例4C浸没1小时、2小 时、4小时、8小时、16小时和32小时(实施例4C-1至4C-6)。在表7所示 的熔盐浴中,将实施例4D浸没4小时、8小时、16小时、32小时、64小时和 128小时(实施例4D-1至4D-6)。图12,14,16和18分别显示了实施例4A-1 至4A-6、4B-1至4B-6、4C-1至4C-6和4D-1至4D-6的应力分布。在图12,14, 16和18中,玻璃制品的深度或厚度绘制在x轴上,应力绘制在y轴上。正应 力值是CT值,负应力值是CS值。

[0372] 图13,15,17和19分别显示了实施例4A-1至4A-6、4B-1至4B-6、4C-1 至4C-6和4D-1至4D-6的CT和DOC值随熔盐浴中浸没时间的变化。

[0373] 实施例5

[0374] 在包含NaNO₃和NaSO₄的混合物且温度为500°C的熔盐浴中,将各自具有 表8所示标称组成和约0.8mm厚度的玻璃基材进行15分钟(比较例5A)和 16小时(实施例5B)的化学强化。

[0375] 表8实施例5的玻璃基材在化学强化之前的组成

实施例	5
氧化物[摩尔%]	
SiO ₂	69.2
Al ₂ O ₃	12.6
B ₂ O ₃	1.8

[0376]

[0377]

实施例	5
Li ₂ O	7.7
Na ₂ O	0.4
MgO	2.9
ZnO	1.7
TiO ₂	3.5
SnO ₂	0.1
$\frac{[\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{ZnO}+\text{K}_2\text{O}]}{[\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3]}$	$\frac{12.7/14.4}{=0.88}$
$\frac{[\text{TiO}_2+\text{SnO}_2]}{[\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3]}$	$\frac{3.6/71}{=0.051}$

[0378] 图20显示了实施例5A和5B的玻璃基制品的应力分布。如图20所示，比较例5A显示了已知的应力分布，而实施例5B显示了根据本公开内容的一个或多个实施方式的应力分布。利用上面的方程式(3)，由测得的SCALP应力分布数据计算实施例5A和5B的玻璃基制品的存储拉伸能。绘制算出的存储拉伸能随测得的CT (MPa)的变化，如图21所示。

[0379] 如图21所示，对于给定的CT值，比较例5A的存储拉伸能数值比实施例5B的存储拉伸能数值大得多(对于相同的CT值)。在此图中，CT是样品中的最大CT。具体而言，在约55MPa的CT下，比较例5A具有约12J/m²的存储拉伸能，而实施例5B具有约9J/m²的存储拉伸能。比较例5A和实施例5B都破裂，但实施例5B破裂的片数比比比较例5A少，后者破裂成数量明显更多的碎片。据此，不局限于理论，据信控制存储拉伸能可提供控制或预计碎裂模式或者破裂造成的碎片数量的途径。在这些实施例中，通过采用相同的浴温度和组成而将样品在离子交换浴中保持更长时间来改变CT。在图21中，点0,0不是实验值，但本领域技术人员将预期会是这种情况，也就是说，当存在0CT时，存储拉伸能将会为0。

[0380] 在包含NaNO₃且温度为430℃的熔盐浴中，将各自具有表8所示标称组成和约1mm厚度的玻璃基材进行4小时(比较例5C)和61.5小时(实施例5D)的化学强化。比较例5C具有已知的应力分布，而实施例5D具有根据本公开内容的一个或多个实施方式的应力分布。采用实施例5A-5B所用的相同方法计算实施例5C和5D的存储拉伸能，绘制其随测得的CT (MPa)的变化，如图22所示。

[0381] 如图22所示，对于给定的CT值(同图21一样，这些CT值也是最大CT值，并且也通过采用相同的离子交换浴温度和组成但采用更长的时间来改变这些值)，比较例5C的存储拉伸能数值比实施例5D的存储拉伸能数值大得多(对于相同的CT值)。比较例5C和实施例5D都破裂，但实施例5D破裂的片数比比比较例5C少，后者破裂成数量明显更多的碎片。

[0382] 实施例6

[0383] 实施例6A-6D包括根据本公开内容的一个或多个实施方式的玻璃基材,并且在基础玻璃中具有约10摩尔%的 Na_2O 和6摩尔%的 Li_2O 。例如,标称组成 具有约63.46摩尔% SiO_2 ,15.71摩尔% Al_2O_3 ,6.37摩尔% Li_2O ,10.69摩尔% Na_2O ,0.06摩尔% MgO ,1.15摩尔% ZnO ,2.45摩尔% P_2O_5 和0.04摩尔% SnO_2 。玻璃基材具有0.8mm的厚度。实施例6A-6D的玻璃基材在熔盐浴中,在表9 所列条件下进行离子交换,表中“SIOX”是指单次离子交换,而“DIOX”是指两次离子交换。

[0384] 在玻璃基材中对应力分布进行不同的尝试。玻璃基材在基础玻璃中具有包含Na和Li的组成。有可能交换不止一种离子,如主要同时用Na和K交换 Li。在其组成仅含一种自由离子如Na的玻璃中,通常要用不同的 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 混合物进行两步IOX过程,以实现向着玻璃中心具有长尾而其表面具有尖峰的分 布。

[0385] 表9实施例6的IOX条件和所得性质

[0386]

参数	6A SIOX 3.75 小时 /380°C 51%K/49% Na	6B. SIOX 3.00 小时 /390°C 80%K/20% Na	6C. SIOX 7.50 小时 /390°C 80%K/20% Na	6D. DIOX 第 1 步 3.60 小时 /380°C 15%K/85% Na	6D. DIOX 第 2 步 0.50 小时 /390°C 95%K/5% Na
幂系 数	2.6	2.0	1.7	-	~2.2
CS 范围	>465	600-750	570-720	320-400 传统 FSM	780-950
拐点 应力 范围	127-160	80-110	60-90	-	115-150
DOL 尖峰 范围	11-12.4	12-15	20-24	9.5-11.2 传统 FSM	7.3-8.7

[0387] 表9还显示了参数,以及对于不同的离子交换方案,通过用于直接外表面 应力的逐点法和棱镜耦合器测量法(FSM仪器)测得的数值。表9所示参数包 括分布深区的幂系数、表面压缩应力(CS)、尖峰与深尾衔接的拐点处的应力 以及出现拐点的尖峰的层深度。从实

施例6A-D可以看出,尖峰的DOL可为 约 $0.01 \cdot t$ 至约 $0.035 \cdot t$ (例如,约 $0.015 \cdot t$, $0.02 \cdot t$, $0.025 \cdot t$, $0.30 \cdot t$,或 $0.35 \cdot t$ 以及它们之间的任何数值以及所有子范围),即800微米厚样品的约7.3微米至约24 微米。尖峰DOL通常对应于钾的DOL。在含Li的玻璃中,即使单次IOX扩散也会在应力分布中产生尖峰和拖尾。其原因被认为是包含不同量的Li,Na和K的玻璃以不同扩散速率同时交换。由于实际的深应力分布与幂律近似之间的少量局部偏差,以及逐点应力分布测量方法的精度限制,尖峰底部的实际应力与模型尖峰幂分布的拐点应力之间可能存在至多10-15MPa的差异。

[0388] 图23显示了通过逐点折射率测量法在TE和TM偏振下测得的应力分布。需要指出,由于测量技术的分辨率的限制,表面应力用顶部5微米内的应力不充分地表示。实际的表面应力值高于这里所显示的值,并单另用棱镜耦合技术测量。图9显示了更完整范围的属性。需要指出,当将含Li玻璃浸没在同时具有K和Na的浴中时,即使单次离子交换(SIOX)扩散也在应力分布中产生尖峰和拖尾。尽管无意受限于任何特定的理论,但据认为,这种尖峰和拖尾起因于玻璃包含不同量的Li,Na和K,它们以不同的扩散速率同时交换。

[0389] 图23中可观察到应力分布的例子。从该图可以看出,对于实施例6A,尖峰区通过钾的非线性扩散获得,而应力分布的拖尾通过Na和Li的非线性扩散获得。即使对于离子交换浴中的Na未到达厚度中心的较短扩散时间,此情况中的分布拖尾也不用互补误差函数描述,互补误差函数仅适用于基本为线性的扩散。

[0390] 对于通过逐点折射率测量法在TE和TM偏振下测试的各种应力分布,同样可以在图23中观察到测得的应力分布。在这里,由于测量分辨率的局限和尖峰分布的高斜率,对表面处应力的表达不充分。实际的表面应力值会高于此图显示的值,并单另利用通过棱镜耦合(FSM-6000)获得的模谱分析测量。需要指出,由于超过一种离子同时扩散,单次离子交换扩散在应力分布中产生尖峰和拖尾。

[0391] 图24显示了在根据本公开内容的一个或多个实施方式,在基础玻璃中具有约10摩尔%Na₂O和6摩尔%Li₂O的玻璃中,利用51重量%K/49重量%Na的配方在380℃扩散3.75小时(6A)的K,Na和Li的测得的归一化微探针数据。从该图可以看出,钾的扩散限于玻璃表面附近,在应力分布中产生表面尖峰。不过,Na的分布渗入非常深,一直到达玻璃中心。一旦中心的Na浓度由于内扩散Na的两个分布在中心相遇而开始显著增大,Na分布的形状变得有可能非常合理地近似于幂律,明显不同于满足此条件之前的形状。此外,压缩深度变得稳定,随额外扩散时间变化很少。

[0392] 在图24中提供了最初仅包含Na和Li的玻璃采用51重量%K/49重量%Na的配方在380℃进行3.75小时(实施例6A)的离子交换扩散之后的归一化显微探针数据。可以看出,钾仅在近表面区域扩散,在应力分布中产生表面峰(尖峰)。不过,Na和Li较深地交换到玻璃中心,在整个厚度上产生基本上为曲线的应力分布。发明人已经获得离子交换方案,可以获得所需曲度的分布,并利用幂律模型量化。

[0393] 图25显示了对6A-6D进行渐强划痕测试的例子,采用30微米半径的金刚石钻头以76.5度的圆锥角通过渐强模式测试,在图中从顶部到底部,从0牛顿线性增加到4牛顿。

[0394] 下面的表10显示了图25所例示的渐强划痕测试中,通过光学显微镜评价的划痕出裂纹的百分数。

[0395] 表10

[0396]

实施例	30 微米球锥划痕 (0-4N 渐强) 显示裂纹的划痕数/总划痕数 (%显示 裂纹的划痕)
6A	3/3 (100%)
6B	1/3 (33%)
6C	2/4 (50%)
6D	1/3 (33%)

[0397] 表11-18显示了在若干测试中通过显微镜评价得到的划痕严重程度排名。

[0398] 表11

[0399]

宽度 (微米) = 划痕 表征字母
0-5=A
6-10=B

[0400]

11-20=C
21-40=D
41-60=E
61-80=F

[0401] 表12

[0402]

渐强划痕 20 微米钻头 76 度			评级	评级
	6A	对照玻 璃	6A	对照玻璃
起始	5	3	A	A
2N	10	9	B	B
4N	17	27	C	D
任何位置的最大 宽度	28	28	D	D

[0403] 表13

[0404]

渐强划痕 30 微米钻头 76 度， 无 ETC										
	6 A	6 B	6C	6 D	对照玻璃	6 A	6 B	6 C	6 D	对照玻璃
起始	1	1	1	1	1	A	A	A	A	A
2N	5	5	5	5	5	A	A	A	A	A
4N	12	6	6	9	15	C	B	B	B	C
任何位置的 最大宽度	12	8	8	9	17	C	B	B	B	C

[0405] 表14

[0406]

渐强划痕 30 微米钻头 76 度，有 ETC										
	6 A	6 B	6 C	6 D	对照玻 璃	6 A	6 B	6 C	6 D	对照玻 璃
起始	1	1	1	1	1	A	A	A	A	A
2N	4	4	4	4	5	A	A	A	A	A
4N	10	13	8	7	11	B	C	B	B	C
任何位置的最大宽 度	12	13	11	9	12	C	C	C	B	C

[0407] 表15

[0408]

渐强划痕 50 微米钻头 76 度, 有 ETC			评级	评级
	6A	对照玻璃	6A	对照玻璃
起始	6	6	A	A
2N	6	6	A	A
4N	6	6	A	A
任何位置的最大宽度	6	6	A	A

[0409] 表16

[0410]

渐强划痕 110 度 0-2N, 有 ETC										
	6A	6B	6C	6D	对 照 玻璃	6 A	6 B	6 C	6 D	对 照 玻 璃
起始	15	16	14	12	16	C	C	C	C	C
1N	30	38	26	42	26	D	D	D	E	D
2N	53	100	83	36	55	E	F	F	D	E

[0411]

任何位置的 最大宽度	193	193	83	166	55	F	F	F	F	E
---------------	-----	-----	----	-----	----	---	---	---	---	---

[0412] 表17

[0413]

渐强划痕 136 度 0-2N, 有 ETC										
	6A	6B	6C	6D	对照玻璃	6A	6B	6C	6D	对照玻璃
起始	10	26	25	3	10	B	D	D	A	B
1N	80	103	86	86	116	F	F	F	F	F
2N	93	74	56	226	133	F	F	E	F	F
任何位置的最大 宽度	198	123	132	226	200	F	F	F	F	F

[0414] 表18

[0415]

渐强划痕 150 度 0-2N, 有 ETC										
	6 A	6 B	6 C	6 D	对照玻璃	6 A	6 B	6 C	6 D	对照玻璃
起始	12	12	12	11	11	C	C	C	C	C
1N	27	18	23	28	31	D	C	D	D	D
2N	27	28	23	30	31	D	D	D	D	D
任何位置的最大 宽度	27	28	24	30	31	D	D	D	D	D

[0416] 不同应力分布反映了在某些条件下易划痕性的不同水平。在图25中给出了一个渐强划痕测试的例子,采用30微米半径的金刚石钻头,支撑圆锥的角度为76.5度。所加划痕力从0牛顿线性增加到4牛顿。这里可以观察到,与表9中实施例6A的方案相比,实施例6B-6D的方案经过改进以增加尖峰CS,它们改善了耐划痕性能,这可通过更窄和更少的可见划痕缺陷观察到。每种方案所呈现的图像是对该方案进行5次严格测试的结果。如果通过划痕过程中形成的宽度对严重程度排名,那么用光学显微镜观察到的耐划痕性能揭示了某些潜在趋势。此外,显示裂纹的划痕所占百分比显示出一些不同,如表11-18所示。需要指出,在改进的方案中,拐点应力随表面CS变化。尽管无意受限于任何特定的理论,此示例性划痕测试表明,表面应力、拐点位置、拐点应力,甚至可能要加上分布的指数,它们的组合可能对划痕事件的某些类型和划痕的可见性发挥作用。针对图23所示的分布尝试了各种划痕测试,经过改进以获得更高CS的实施例6B-D总体上比实施例6A显示出更佳的耐划痕性能。

[0417] 图26显示了实施例6A-D的样品相比于对照玻璃在不同条件下在30目砂纸上的掉落性能,所述对照玻璃具有以下名义标称数值:57.5摩尔%SiO₂,16.5摩尔%Al₂O₃,16.5摩尔%Na₂O,2.8摩尔%MgO,6.5摩尔%P₂O₅和0.05摩尔%SnO₂。可以注意到,实施例6A-D具有类似性能,并且与对照玻璃相比,其掉落性能有改善。在一些实施方式中,当面朝下掉落到粗糙表面上时,所需的应力分布能够抗裂。图26显示了本公开的玻璃样品相比于对照玻璃在不同条件下在30目砂纸上的受控掉落测试,在最近上市的产品上的盖板玻璃中,所述对照玻璃具有最抗裂的分布。可以注意到,所有经过测试的具有较大压缩深度(DOC>130微米)的分布均在此项测试中具有类似的性能,并且与对照玻璃相比其掉落性能有明显改善。这促使我们相信,这些具有尖峰和较大DOC的非线性扩散曲线分布能够给掉落性能带来明显改善,并且在一些情况下能够提供改善的耐划痕性。

[0418] 实施例7

[0419] 实施例7A和比较例7B-7D包含根据本公开内容的一个或多个实施方式的玻璃基材,所述玻璃基材具有0.8mm的厚度,并且具有以下标称组成:64摩尔%SiO₂,15摩尔%

Al_2O_3 , 2.4摩尔% B_2O_3 , 9.2摩尔% Na_2O , 5.9摩尔% Li_2O , 1.2 摩尔% ZnO , 2.5摩尔% P_2O_5 , 0.05 摩尔% SnO_2 , 采用3种不同的 NaNO_3 和 KNO_3 的混合物。实施例7A-7D的玻璃基材在熔盐浴中, 在表19所列条件下进行离子交换, 该表还列出了所得到的性质。

[0420] 表19实施例7的IOX条件和所得性质

[0421]

参数	7A DIOX 第 1 步 4.0 小时, 380℃ 70%Na/ 30%K	7A DIOX 第 2 步 40 分钟, 380℃ 7%Na/ 93%K	7B. SIOX 4.0 小时, 380℃ 70%Na/ 30%K	7C SIOX 3.5 小时, 390℃ 40%Na/ 60%K	7D SIOX 3.6 小时, 390℃ 28%Na/ 72%K
Na:K 摩尔比	2.28	0.09	2.78	0.79	0.46
表面 CS	400 MPa	800 MPa	400 MPa	550-570 MPa	-
CS_k	160 MPa	125 MPa	160 MPa	125 MPa	低于其他 样品
DOL_{sp}	9.4 微米	8.7 微米	9.4 微米	8.7 微米	大于其他 样品
DOC	-	160 微米	160 微米	160 微米	与其他样 品大致相 同
CT	70 MPa	50-55 MPa	70 MPa	-	-
图 36 中 曲线	-	2804	2801	2802	2803

[0422] 图36显示了3种应力分布, 即曲线2801, 2802和2803, 对应于比较例7B-D, 通过RNF (折射近场扫描) 测量。由于RNF的分辨率有限, 尖峰的表面CS 并未充分表达出来 (尖峰在

RNF分布中被圆化,其最大应力低于实际CS)。盐混合物具有70重量%,40重量%和28重量%的 NaNO_3 ,其余质量是 KNO_3 ,并含有最多0.5重量%的硅酸用于消除盐污染物的影响。这分别对应于盐中的Na:K摩尔比为2.78,0.79和0.46。全部三种分布利用能够带来稳定的DOC和高CT的体系的离子交换条件获得,通过390℃下约3.5小时的离子交换(曲线2802)或380℃下约4小时的离子交换(曲线2801和2803)得到。从图中可以看出,减小Na:K摩尔比导致尖峰的表面CS明显增加,但这是以显著损失尖峰底部的应力 CS_k ,因而显著损失尖峰以外的压缩应力面积(从表面到DOC的压缩应力对深度积分,但尤其是从尖峰底部到DOC)为代价实现的。当电话所具有的盖板玻璃的应力分布类似于图28所示第一 SiO_x 分布(70% NaNO_3 ,曲线2801)时,该电话在掉落到粗表面上产生深度损伤时具有良好的抗破裂性,但由于较低的表面CS,在边缘或背部产生浅表瑕疵(例如边缘着地时,或者撞到钝物时),这种瑕疵的超限应力倾向于使电话损坏。所具有的盖板玻璃的应力分布属于第三种应力分布(28% NaNO_3 ,曲线2803)的电话将对浅表瑕疵的显著超限应力引起的破裂具有更好的抵抗力,但对尖锐接触引入的深度损伤所产生的破裂具有更低的抵抗力。中间分布(40重量% NaNO_3 ,曲线2802)将在两种主要的破裂模式之间取得折中。然而,如果使尖峰比第三种分布(28% NaNO_3 ,曲线2803)具有更高的CS,同时在整个压缩区具有类似的压缩积分(例如,类似于第一分布,曲线2801,70% NaNO_3),那将是有益的。增加>0.3DOC的深度处的压缩应力并进一步增加DOC将是更加有益的。根据本文所述的一些实施方式产生的曲线2804实现了这些目标。

[0423] 图36显示了根据本公开的一些实施方式的DIOX应力分布曲线2804(实施例7A),以及厚度同样为0.8mm的康宁公司的玻璃的三种 SiO_x 分布(比较例7B-7D的曲线2801-2803),该玻璃具有以下标称组成:64摩尔% SiO_2 ,15摩尔% Al_2O_3 ,2.4摩尔% B_2O_3 ,9.2摩尔% Na_2O ,5.9摩尔% Li_2O ,1.2摩尔% ZnO ,2.5摩尔% P_2O_5 ,0.05摩尔% SnO_2 。DIOX分布通过以下步骤获得:第一步在具有70重量% NaNO_3 和30重量% KNO_3 的盐(Na:K比为2.78)中,在380℃进行4小时的离子交换;第二步在具有7重量% NaNO_3 和93重量% KNO_3 的盐(Na:K比为0.09)中,在380℃进行40分钟的离子交换。可以看出,第二浴中的Na:K比约比第一浴低31倍,第二浴的有效离子交换时间约比第一步的离子交换时间短6倍。第一步因K丰富而形成表面尖峰,具有约400MPa的表面CS和约9.4微米的有效 DOL_{sp} 。第二步将尖峰CS增加到约800MPa,同时得到约8.7微米的有效 DOL_{sp} 。注意的是,在此特定的实施例中, DOL_{sp} 的明显减小是尖峰形状发生变化的人为结果,该尖峰形状从第1步后的基本上线性的形状变化到第2步后具有正曲率的有些弯曲的形状。由于两种情况下均通过假定线性尖峰来计算 DOL_{sp} ,第2步后的 DOL_{sp} 显得小一些。这多半意味着,在第2步中形成的尖峰的高压缩部分比第1步后的尖峰初始深度浅一些。在其他实施例中,特别是第二步的有效扩散时间仅比第一步短3-5倍且第1步到第2步的CS变化没有那么突出的较薄玻璃(例如0.5mm),第2部后的有效 DOL_{sp} 类似,并且往往比第一步的 DOL_{sp} 大一些。

[0424] 按照实施例7A制备样品,并如上文所述测量努普(Knoop)划痕阈值(KST)。KST大于10且小于16。

[0425] 另外,采用重4.2克、直径为10mm的不锈钢球和30目非层压砂纸,在样品上进行IBoS测试。IBoS测试结果示于图37。特别地,平均无损掉落高度为76cm。60%(5个中的3个)样品在超过80cm的掉落高度上没有损坏。更具体而言,用直径为10mm的4.2g不锈钢球对强

化玻璃制品进行IBoS测试,从约80cm的高度掉落到30目砂纸上,砂纸置于玻璃表面上方,使得砂纸与玻璃表面之间存在100 μ m空气间隙,此时强化玻璃制品具有至少60%的无损率,其中无损率基于至少5个样品的测试结果。

[0426] 然后在图29-35所示的装置上进行抗冲击阈值测试,即在样品的两个主表面及其边缘上进行测试。图38显示面冲击结果,图39显示边缘冲击结果。

[0427] 更具体而言,对于面冲击测试,采用180目砂纸,并按照图34所示使具有外圆精整边缘的110mm x 56mm x 0.8mm基材形成0.4m弯曲半径。从图38可以看出,实施例7的样品能够经受200N以上,例如250N或以上,300N或以上,350N或以上,400N或以上,450N或以上,500N或以上,550N或以上,600N或以上,650N或以上,700N或以上,750N或以上,800N或以上,甚至850N或以上的冲击力。事实上,实施例7A的样品达到851N的最高冲击负荷而不破裂。

[0428] 比较了实施例7A的样品与图38中标记为“比较”(但不一定是比较例7B-D)的另一玻璃的结果。具体而言,比较样品组由市售碱铝硅酸盐玻璃(Dragontrail®玻璃,由旭硝子公司制造)组成,它们具有相同的组成(标称组成为约65摩尔%SiO₂,约8摩尔%Al₂O₃,约12摩尔%Na₂O,约4摩尔%K₂O,约0.3摩尔%CaO,约10摩尔%MgO,约0.5摩尔%ZrO₂)和厚度(0.8mm)。比较样品组的玻璃经过离子交换,因而具有24 μ m的压缩层深度DOL和804MPa的表面压缩应力CS。相比之下,比较组的样品仅达到约152N的平均冲击力,10个样品中仅有3个样品(或者说30%)在200N以上的冲击力下没有损坏。因此,根据本公开内容的强化玻璃,特别是实施例7的强化玻璃,非常适用于容易掉落的移动设备。

[0429] 接下来,利用图35所示构造对实施例7A的样品进行测试,以评价玻璃边缘受到尖锐接触的冲击时的受损情况。图39显示了结果。标记实施例7A玻璃的箭头强调了观察到玻璃开始发生破裂时的冲击力(N)或冲击能(J),因而更高的数值对应于改善的性能。在实施例7A所示样品的情况下,测试的所有样品均在1.28J条件下未受损,但接着在1.58J条件下均破裂。用来生成这条曲线的所有样品均经过离子交换,具有2.5D几何性质:中心厚度约为0.8mm,边缘约0.3mm。因此,根据一些实施方式,根据实施例7A制备的玻璃基制品能够经受400N或以上(例如450N)的边缘冲击力,或者1.28J或以上的冲击能。

[0430] 对本领域技术人员显而易见的是,在不背离本公开内容的精神或范围的情况下,可以做出各种改进和变化。

[0431] 例如,本文所述的玻璃基制品可结合到另一制品中,如具有显示器(或显示制品)的制品[例如消费电子产品,包括移动电话、平板电脑、计算机、导航系统、可佩戴设备(例如手表)等]、建筑制品、运输制品(例如汽车、列车、飞机、海轮等)、家电制品,或者可受益于一些透明度、耐划痕性、耐磨性或其组合的任何制品。结合有本文所述任何玻璃基制品的示例性制品示于图40A和40B。具体而言,图40A和40B显示了消费电子设备4100,其包含:具有前部4104、背部4106和侧表面4108的外壳4102;至少部分位于外壳内部或者完全位于外壳内部的电学组件(未示出),至少包括控制器、存储器和位于外壳前表面或邻近外壳前表面的显示器4110;以及位于外壳前表面或外壳前表面上的盖板基材4112。在一些实施方式中,盖板基材4112可包括本文所述的任何玻璃基制品。在一些实施方式中,外壳的一部分和盖板玻璃中的至少一个包含本文所述的玻璃基制品。

[0432] 此外,例如,各种特征可根据以下示例性实施方式进行组合。

[0433] 实施方式1.一种玻璃基制品,包含:

[0434] 第一表面和与第一表面相反的限定 $0.1-2\text{mm}$ 范围的厚度(t)的第二表面;以及

[0435] 沿着厚度(t)延伸的应力分布,

[0436] 其中约 $0 \cdot t$ 至高至 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$ 的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率,

[0437] 其中从约 $0.035 \cdot t$ 至小于 $0.965 \cdot t$ 的第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率,

[0438] 其中应力分布包含约 $200-1100\text{MPa}$ 的表面CS,以及

[0439] 其中应力分布包含约 $0.1 \cdot t$ 至 $0.25 \cdot t$ 范围的DOC。

[0440] 实施方式2.如实施方式1所述的玻璃基制品,其中第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0441] 实施方式3.如实施方式1所述的玻璃基制品,其中该第二厚度范围从 $0.025 \cdot t$ 延伸到 $0.035 \cdot t$,从 $0.965 \cdot t$ 延伸到 $0.975 \cdot t$,并且在该第二厚度范围的延伸范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0442] 实施方式4.如实施方式3所述的玻璃基制品,其中第二厚度范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0443] 实施方式5.如实施方式1或实施方式3所述的玻璃基制品,其中第二厚度范围进一步从 $0.02 \cdot t$ 延伸到 $0.025 \cdot t$,从 $0.975 \cdot t$ 延伸到 $0.98 \cdot t$,并且在该第二厚度的进一步延伸范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $15\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0444] 实施方式6.如实施方式5所述的玻璃基制品,其中该第二厚度范围的进一步延伸范围中应力分布的所有点具有切线,该切线具有约 $-2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0445] 实施方式7.如实施方式1-6中任一项所述的玻璃制品,其中第二厚度范围中的应力分布形成具有幂指数的幂律分布,其中幂指数在约 $1.2-3.2$ 之间。

[0446] 实施方式8.如实施方式7所述的玻璃基制品,其中幂指数在约 $1.3-2.8$ 之间。

[0447] 实施方式9.如实施方式1-8中任一项所述的玻璃基制品,其中表面CS为约 $300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 610, 620\text{MPa}$ 至约 $650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000$ 或 1100MPa 。

[0448] 实施方式10.如实施方式1-9中任一项所述的玻璃基制品,其中第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约 $-170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $30\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $170\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0449] 实施方式11.如实施方式10所述的玻璃基制品,其中第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约 $-140\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-35\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $35\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $140\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0450] 实施方式12.如实施方式1所述的玻璃基制品,其中该第一厚度范围从约 $0.02 \cdot t$ 延伸到最多 $0.025 \cdot t$,并从大于 $0.975 \cdot t$ 延伸到 $0.98 \cdot t$,在该延伸的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约 $-200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $-25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 或者约 $25\text{MPa}/\mu\text{m}$ 至约 $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 的斜率。

[0451] 实施方式13.如实施方式12所述的玻璃基制品,其中该延伸的第一厚度范围中应

力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约-170MPa/ μm 至约-30 MPa/ μm 或者约30MPa/ μm 至约170MPa/ μm 的斜率。

[0452] 实施方式14.如实施方式13所述的玻璃基制品,其中该延伸的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约-140MPa/ μm 至约-35 MPa/ μm 或者约35MPa/ μm 至约140MPa/ μm 的斜率。

[0453] 实施方式15.如实施方式1或实施方式12-14所述的玻璃基制品,其中该第一厚度范围进一步从约 $0.025 \cdot t$ 延伸到最多 $0.035 \cdot t$,并从大于 $0.965 \cdot t$ 延伸到最多 $0.975 \cdot t$,在该第一厚度范围的进一步延伸范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约-200MPa/ μm 至约-25MPa/ μm 或者约25MPa/ μm 至约200MPa/ μm 的斜率。

[0454] 实施方式16.如实施方式15所述的玻璃基制品,其中该第一厚度范围的进一步延伸范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约-170MPa/ μm 至约-30MPa/ μm 或者约30MPa/ μm 至约170MPa/ μm 的斜率。

[0455] 实施方式17.如实施方式16所述的玻璃基制品,其中该第一厚度范围的进一步延伸范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约-140MPa/ μm 至约-35MPa/ μm 或者约35MPa/ μm 至约140MPa/ μm 的斜率。

[0456] 实施方式18.如实施方式1-17中任一项所述的玻璃基制品,其中该第一厚度范围通过在含钾的盐中进行离子交换获得。

[0457] 实施方式19.如实施方式1-18中任一项所述的玻璃基制品,其中该第二厚度范围通过在含Na的盐中进行离子交换获得。

[0458] 实施方式20.如实施方式1-19中任一项所述的玻璃基制品,其中该应力分布利用单个离子交换步骤获得。

[0459] 实施方式21.如实施方式1-19中任一项所述的玻璃基制品,其中该应力分布利用两个或更多个离子交换步骤获得。

[0460] 实施方式22.如实施方式1-21中任一项所述的玻璃基制品,其中表面CS在约690MPa与950MPa之间。

[0461] 实施方式23.如实施方式1-22中任一项所述的玻璃基制品,其中玻璃基制品包含一种组成,该组成包含约0.5-10摩尔%的 P_2O_5 。

[0462] 实施方式24.一种玻璃基制品,包含:

[0463] 中心平面,其中所述中心平面包含约2-20摩尔%的 Li_2O ;

[0464] 以及

[0465] 沿着厚度(t)延伸的应力分布,

[0466] 其中约 $0 \cdot t$ 至高至 $0.020 \cdot t$ 和大于 $0.98 \cdot t$ 的第一厚度范围中应力分布的至少一个点具有切线,该切线具有约-200MPa/ μm 至约-25MPa/ μm 或者约25 MPa/ μm 至约200MPa/ μm 的斜率,

[0467] 其中应力分布包含约200-1100MPa的表面CS,以及

[0468] 其中应力分布包含约 $0.05 \cdot t$ 至 $0.25 \cdot t$ 范围的DOC。

[0469] 实施方式25.如实施方式24所述的玻璃基制品,其中该第一厚度范围通过在含钾的盐中进行离子交换获得。

[0470] 实施方式26.如实施方式24所述的玻璃基制品,其中该第二厚度范围通过在含Na

或K的盐中进行离子交换获得。

[0471] 实施方式27.如实施方式24-26中任一项所述的玻璃基制品,其中该应力分布利用单个离子交换步骤获得。

[0472] 实施方式28.如实施方式24-26中任一项所述的玻璃基制品,其中该应力分布利用两个或更多个离子交换步骤获得。

[0473] 实施方式29.如实施方式24-28中任一项所述的玻璃基制品,其中表面CS 在约690MPa与950MPa之间。

[0474] 实施方式30.如实施方式24-29中任一项所述的玻璃制品,其中第二厚度范围中的应力分布形成具有幂指数的幂律分布,其中幂指数在约1.2-3.4之间。

[0475] 实施方式31.如实施方式30所述的玻璃基制品,其中幂指数在约1.3-2.8 之间。

[0476] 实施方式32.如实施方式24-31中任一项所述的玻璃基制品,其中玻璃基 制品包含一种组成,该组成包含约0.5-10摩尔%的 P_2O_5 。

[0477] 实施方式33.如实施方式24-32中任一项所述的玻璃基制品,其中中心平 面还包含一种组成,该组成包含约0.5-20摩尔%的 Na_2O 。

[0478] 实施方式34.如实施方式24-33中任一项所述的玻璃基制品,其中中心平 面还包含一种组成,该组成包含约2-10摩尔%的 Li_2O 。

[0479] 实施方式35.如实施方式33或实施方式34所述的玻璃基制品,其中玻璃 制品的中心平面中 Na_2O 的浓度约为5-16摩尔%。

[0480] 实施方式36.如实施方式33或实施方式34所述的玻璃基制品,其中玻璃 制品的中心平面中 Na_2O 的浓度约为10-15摩尔%。

[0481] 实施方式37.如实施方式36所述的玻璃基制品,其中玻璃制品的中心平面 中 Li_2O 的浓度约为3-10摩尔%。

[0482] 实施方式38.如实施方式24-37中任一项所述的玻璃基制品,其中在 $0 \cdot t$ 至 高达 $0.3 \cdot t$ 的厚度上,应力分布还包含具有最小斜率的切线和具有最大斜率的 切线,其中最大斜率与最小斜率之差为 $3.5MPa/\mu m$ 或以下。

[0483] 实施方式39.如实施方式24-38中任一项所述的玻璃基制品,其中在约 $0 \cdot t$ 至约 $0.3 \cdot t$ 和大于 $0.7 \cdot t$ 的厚度之间的应力分布的所有点具有切线,该切线具有 小于约 $-0.1MPa/\mu m$ 或者大于 $0.1MPa/\mu m$ 的斜率。

[0484] 实施方式40.如实施方式24-39中任一项所述的玻璃基制品,其进一步包 含在第一厚度范围上延伸的钾DOL。

[0485] 实施方式41.如实施方式24-40中任一项所述的玻璃基制品,其进一步包 含第一表面和与第一表面相反的限定0.1-2mm范围的厚度(t)的第二表面。

[0486] 实施方式42.如实施方式1-23中任一项所述的玻璃基制品,其中在 $0 \cdot t$ 至 高至 $0.3 \cdot t$ 的厚度上,应力分布还包含具有最小斜率的切线和具有最大斜率的 切线,其中最大斜率与最小斜率之差为 $3.5MPa/\mu m$ 或以下。

[0487] 实施方式43.如实施方式1-23或42中任一项所述的玻璃基制品,其中在 约 $0 \cdot t$ 至约 $0.3 \cdot t$ 和大于 $0.7 \cdot t$ 的厚度之间的应力分布的所有点具有切线,该切 线具有小于约 $-0.1MPa/\mu m$ 或者大于约 $0.1MPa/\mu m$ 的斜率。

[0488] 实施方式44.如实施方式1-23或42-43中任一项所述的玻璃基制品,其进 一步包

含在第一厚度范围上延伸的钾DOL。

[0489] 实施方式45.如实施方式1-23或41-44中任一项所述的玻璃基制品,其进一步包含金属氧化物浓度,该金属氧化物浓度从第一表面减小到第一表面与第二表面之间的一个点处的一个值,并且从该值增加到第二表面。

[0490] 实施方式46.一种对基于玻璃的基材进行化学强化的方法,所述基于玻璃的基材包含第一主表面、第二主表面、在第一与第二主表面之间垂直延伸的平均厚度 t 和在第一与第二主表面之间延伸的边缘,所述方法包括:

[0491] 进行第一IOX步骤:在包含钠离子和钾离子的混合物的第一浴中将基于玻璃的基材保持第一段时间;

[0492] 在第一IOX步骤之后进行第二IOX步骤:在包含钠离子和钾离子的混合物的第二浴中将基于玻璃的基材保持第二段时间,在基于玻璃的基材中形成应力分布,该应力分布具有CS区和CT区;

[0493] 第二浴中的Na:K摩尔比比第一浴中的Na:K摩尔比小3-10倍。

[0494] 实施方式47.如实施方式46所述的方法,其中两个离子交换步骤都在同时包含含Na的盐和含K的盐的浴中完成,其中第一浴中Na离子与K离子之比满足以下一项:(i)比第二浴中的Na离子与K离子之比高2.5倍或以上;(ii)高3倍或以上;(iii)高5倍或以上;或者(iv)高8倍或以上;以及以下一项:(i)高800倍或以下;(ii)高600倍或以下;(iii)高500倍或以下;以及(iv)高400倍或以下。

[0495] 实施方式48.如实施方式46-47中任一项所述的方法,其中第二浴具有Na与K的摩尔比,该摩尔比是以下一项:(i)0.03或以上;(ii)0.04或以上;(iii)0.047或以上;(iv)0.06或以上;以及(v)0.07或以上,并且小于或等于以下一项:(i)0.4;(ii)0.35;(iii)0.30;(iii)0.21;(iv)0.16;或(v)0.13。

[0496] 实施方式49.如实施方式46-48中任一项所述的方法,第二IOX步骤的有效扩散时间是以下一项:(i)第一步骤的 $1/20$ 至 $1/2$;(ii)第一步骤的 $1/20$ 至 $1/3$;以及(iii)第一步骤的 $1/20$ 至 $1/4$ 。

[0497] 实施方式50.如实施方式46-49中任一项所述的方法,在第二IOX步骤之后,玻璃基制品的表面CS是以下一项:(i)600MPa或以上;(ii)650MPa或以上;(iii)700MPa或以上;(iv)750MPa或以上;(v)800MPa或以上;(vi)850 MPa。

[0498] 实施方式51.如实施方式46-50中任一项所述的方法, DOL_{sp} 满足以下条件:(i)厚度为1-1.3mm时, DOL_{sp} 是厚度的0.5-1.5%;(ii)厚度为0.8-1mm时, DOL_{sp} 在厚度的0.6-2%的范围内;(iii)厚度为0.65-0.8mm时, DOL_{sp} 在厚度的0.7-2.5%的范围内;(iv)厚度为0.5-0.65mm时, DOL_{sp} 在厚度的0.9-3%的范围内;(v)厚度为0.3-0.5mm时, DOL_{sp} 在厚度的1-3%的范围内。

[0499] 实施方式52.如实施方式46-51中任一项所述的方法,DOC为以下一项:(i)0.1 t 或以上;(ii)0.15 t 或以上;(iii)0.2 t 或以上。

[0500] 实施方式53.如实施方式46-52中任一项所述的方法,CT区的应力分布包含具有幂指数的幂律分布,其中幂指数是以下一项:(i)1-3.4;(ii)1.2-3.0;以及(iii)1.7-2.6。

[0501] 实施方式54.如实施方式46-53中任一项所述的方法,经过强化的基于玻璃的基材的努普划痕阈值大于10N。

[0502] 实施方式55.如实施方式54所述的方法,经过强化的基于玻璃的基材的 努普划痕阈值小于16N。

[0503] 实施方式56.如实施方式46-55中任一项所述的方法,其中经过强化的基 于玻璃的基材在进行倒球掉落测试时具有至少60%的无损率,其中所述无损率 是基于至少5个样品的测试结果,其中倒球掉落测试采用直径为10mm的4.2g 不锈钢球,从约80cm的高度掉落到30目砂纸上,砂纸置于玻璃表面上方,使 得砂纸与玻璃表面之间存在100微米的空气间隙。

[0504] 实施方式57.如实施方式46-56中任一项所述的方法,其中经过强化的基 于玻璃的基材用180目磨料按照表面冲击阈值测试方法测试时具有以下一项所 述的无损率:(i) 60%或以上;(ii) 70%或以上;(iii) 80%或以上;(iv) 90%或以 上;(v) 100%或以下,其中 第一和第二主表面中的一个在测试中受到以下一项 所述的力的冲击:(i) 200N或以上; (ii) 250N或以上;(iii) 300N或以上;(iv) 350N 或以上;(v) 400N或以上;(vi) 450N或以上; (vii) 500N或以上;(viii) 550N或 以上;(ix) 600N或以上;(x) 650N或以上;(xi) 700N或以 上;(xii) 750N或以 上;(xiii) 800N或以上;(xiv) 850N或以上。

[0505] 实施方式58.如实施方式57所述的方法,其中经过强化的基于玻璃的基材 用180 目磨料按照表面冲击阈值测试方法在第一和第二主表面中的一个上受到 900N或以下的力的 冲击时具有100%或以下的无损率。

[0506] 实施方式59.如实施方式46-46中任一项所述的方法,其中经过强化的基 于玻璃的基材能够经受住:(i) 超过300N;(ii) 400N或以上;(iii) 450N或以上 的边缘冲击;或者 (i) 超过0.68J;(ii) 0.97J或以上;(iii) 1.28J或以上的边缘冲 击。

[0507] 实施方式60.如实施方式59所述的方法,其中经过强化的基于玻璃的基材 能够经 受住小于500N的边缘冲击或者小于1.58J的边缘冲击。

[0508] 实施方式61.如实施方式1-45中任一项所述的玻璃基制品,经过强化的 基于玻璃 的基材的努普划痕阈值大于10N。

[0509] 实施方式62.如实施方式61所述的玻璃基制品,经过强化的基于玻璃的 基材的努 普划痕阈值小于16N。

[0510] 实施方式63.如实施方式1-45中任一项所述的玻璃基制品,其中经过强 化的基于 玻璃的基材在进行倒球掉落测试时具有至少60%的无损率,其中所述 无损率是基于至少5 个样品的测试结果,其中倒球掉落测试采用直径为10mm 的4.2g不锈钢球,从约80cm的高度 掉落到30目砂纸上,砂纸置于玻璃表面 上方,使得砂纸与玻璃表面之间存在100微米的空 气间隙。

[0511] 实施方式64.如实施方式1-45中任一项所述的玻璃基制品,其中经过强 化的基于 玻璃的基材用180目磨料按照表面冲击阈值测试方法测试时具有以下 一项所述的无损率: (i) 60%或以上;(ii) 70%或以上;(iii) 80%或以上;(iv) 90% 或以上;(v) 100%或以下, 其中第一和第二主表面中的一个在测试中受到以下 一项所述的力的冲击:(i) 200N或以 上;(ii) 250N或以上;(iii) 300N或以上; (iv) 350N或以上;(v) 400N或以上;(vi) 450N或以 上;(vii) 500N或以上;(viii) 550N或以上;(ix) 600N或以上;(x) 650N或以上;(xi) 700N或 以上;(xii) 750N 或以上;(xiii) 800N或以上;(xiv) 850N或以上。

[0512] 实施方式65.如实施方式64所述的玻璃基制品,其中经过强化的基于玻璃 的基材

用180目磨料按照表面冲击阈值测试方法在第一和第二主表面中的一个上受到900N或以下的力的冲击时具有100%或以下的无损率。

[0513] 实施方式66.如实施方式1-45中任一项所述的玻璃基制品,其中经过强化的基于玻璃的基材能够经受住:(i)超过300N;(ii)400N或以上;(iii)450N 或以上的边缘冲击;或者(i)超过0.68J;(ii)0.97J或以上;(iii)1.28J或以上的边缘冲击。

[0514] 实施方式67.如实施方式66所述的玻璃基制品,其中经过强化的基于玻璃的基材能够经受住小于500N的边缘冲击或者小于1.58J的边缘冲击。

[0515] 实施方式68.一种消费电子产品,包含:

[0516] 具有前表面、后表面和侧表面的外壳;

[0517] 至少部分设置在外壳内的电学组件,所述电学组件至少包括控制器、存储器和显示器,所述显示器设置在外壳前表面处或者邻近前表面;以及

[0518] 设置在显示器上面的盖板基材;

[0519] 其中外壳的一部分和盖板基材中的至少一个包含实施方式1-45和 61-67中任一项所述的玻璃基制品。

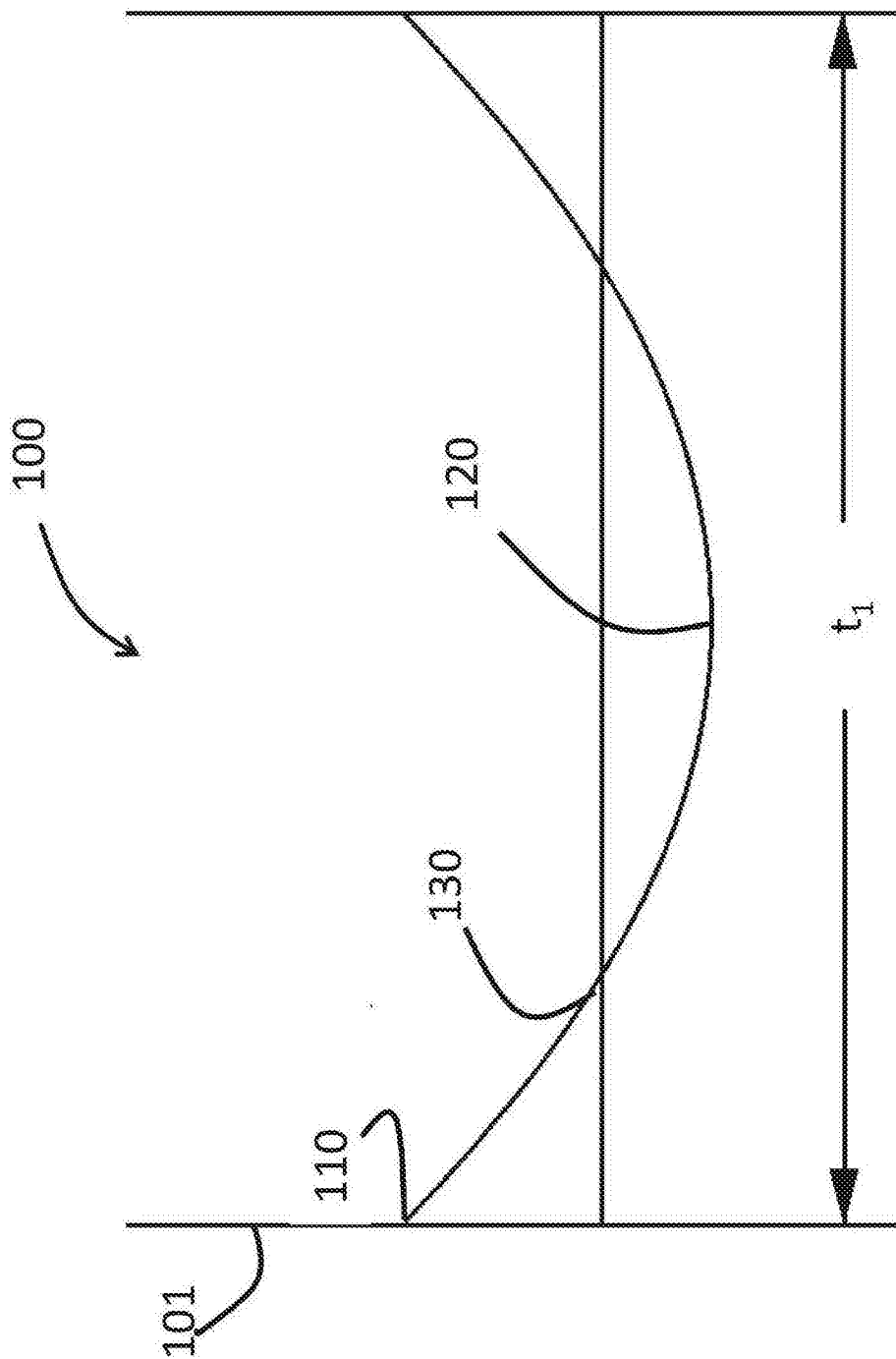


图1
(现有技术)

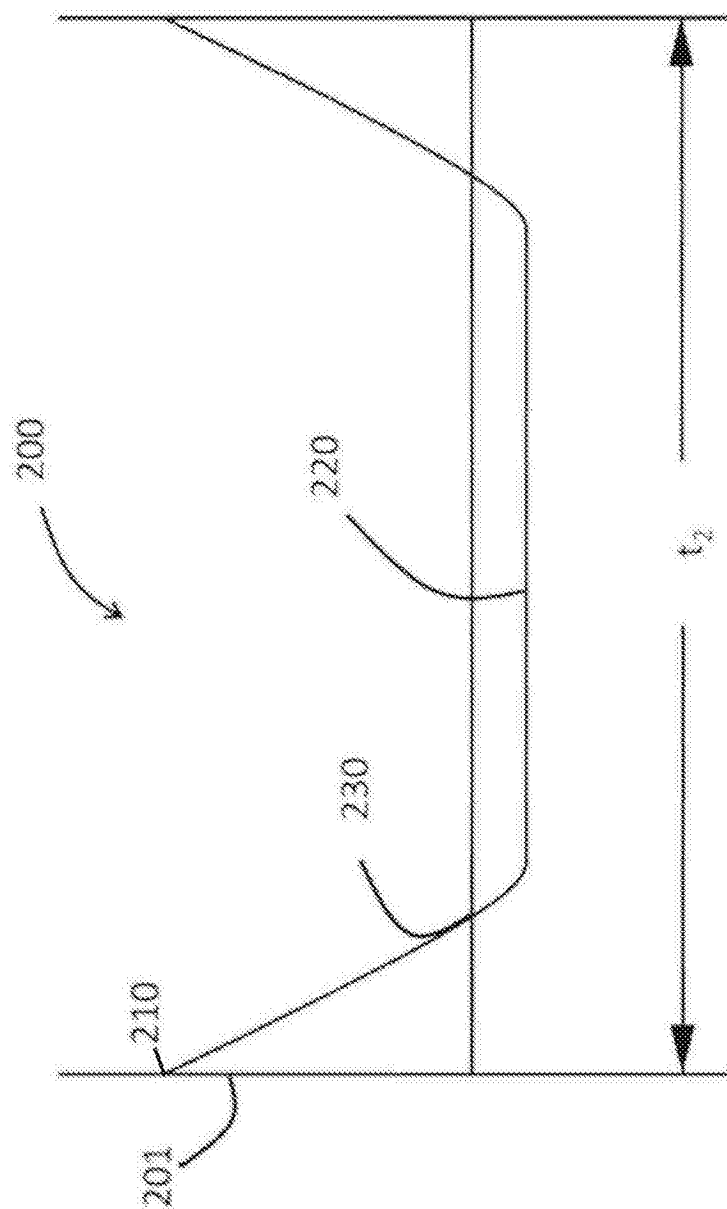


图2
(现有技术)

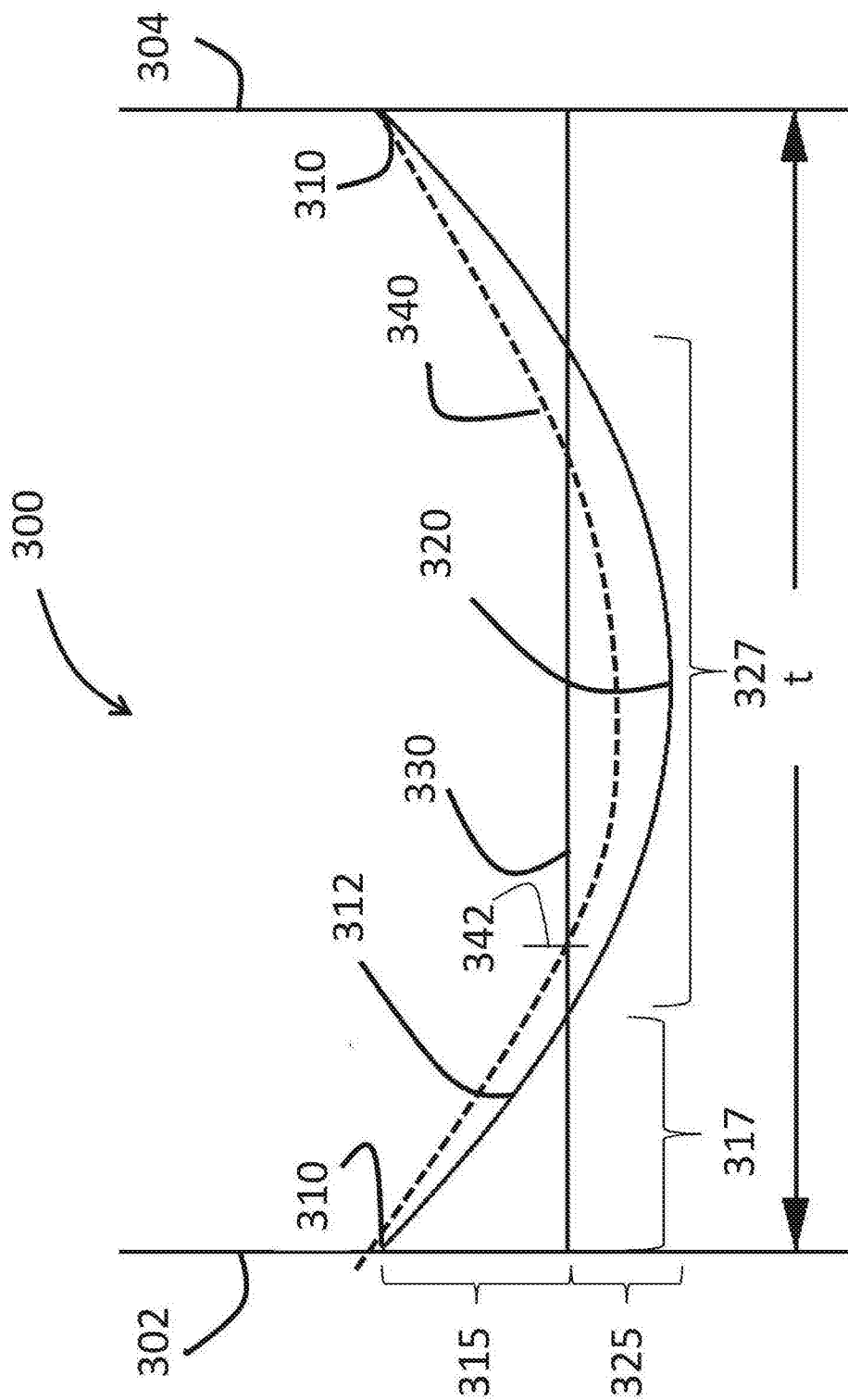


图3

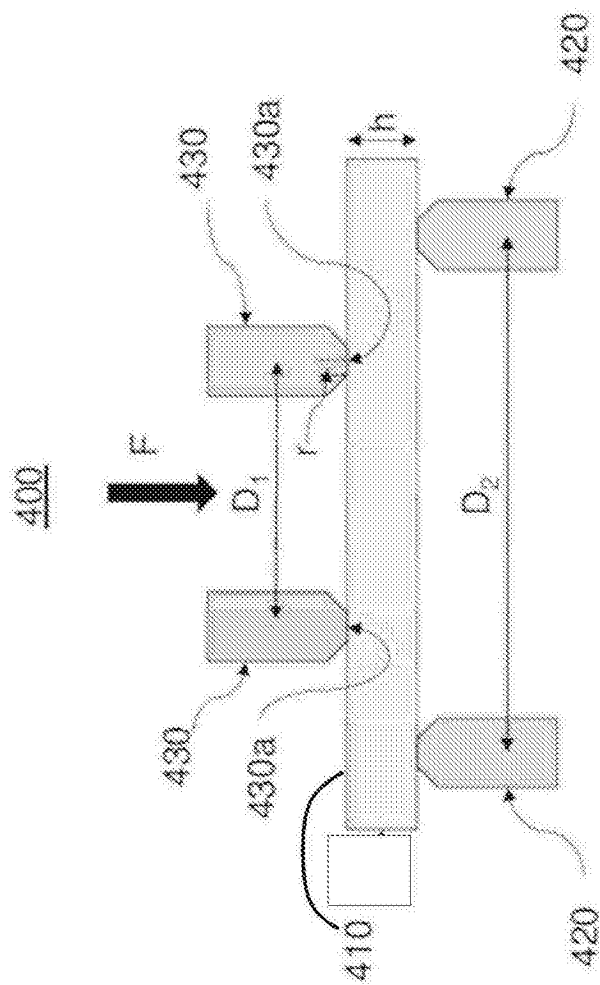


图4

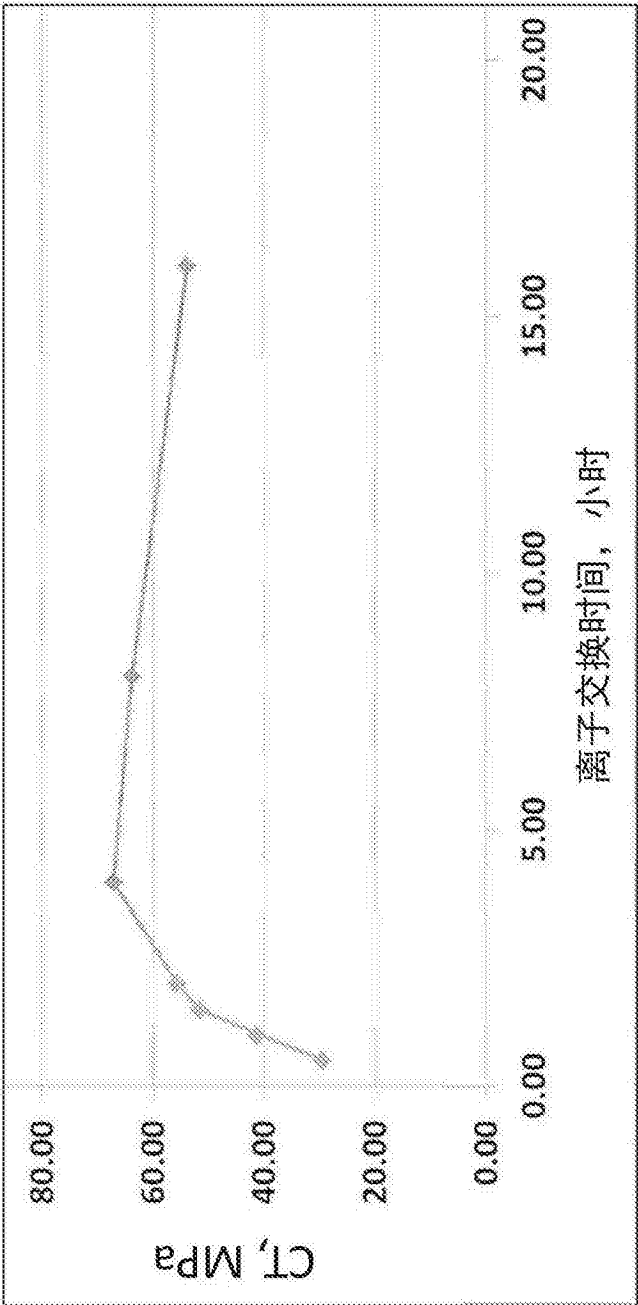


图5

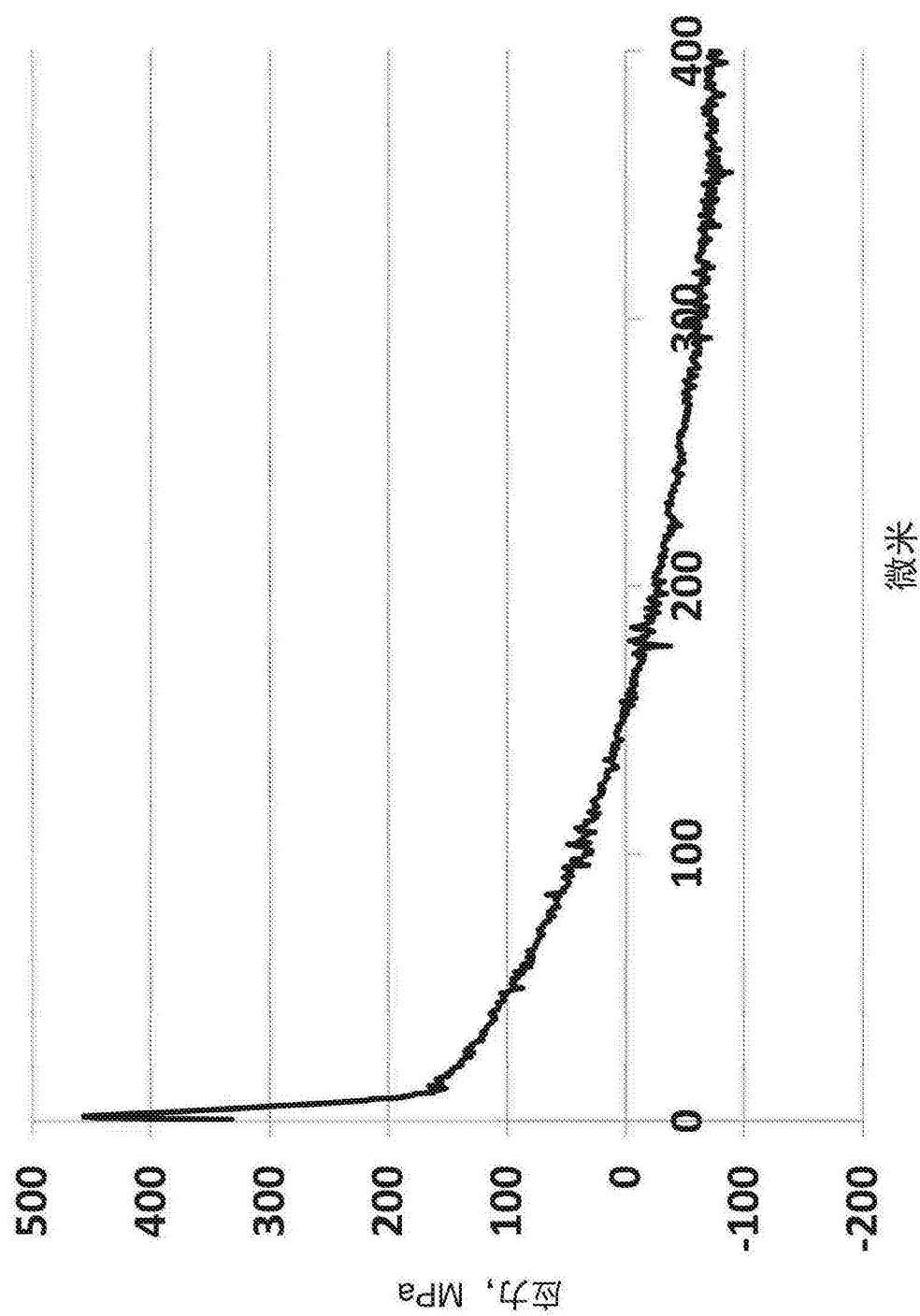


图6

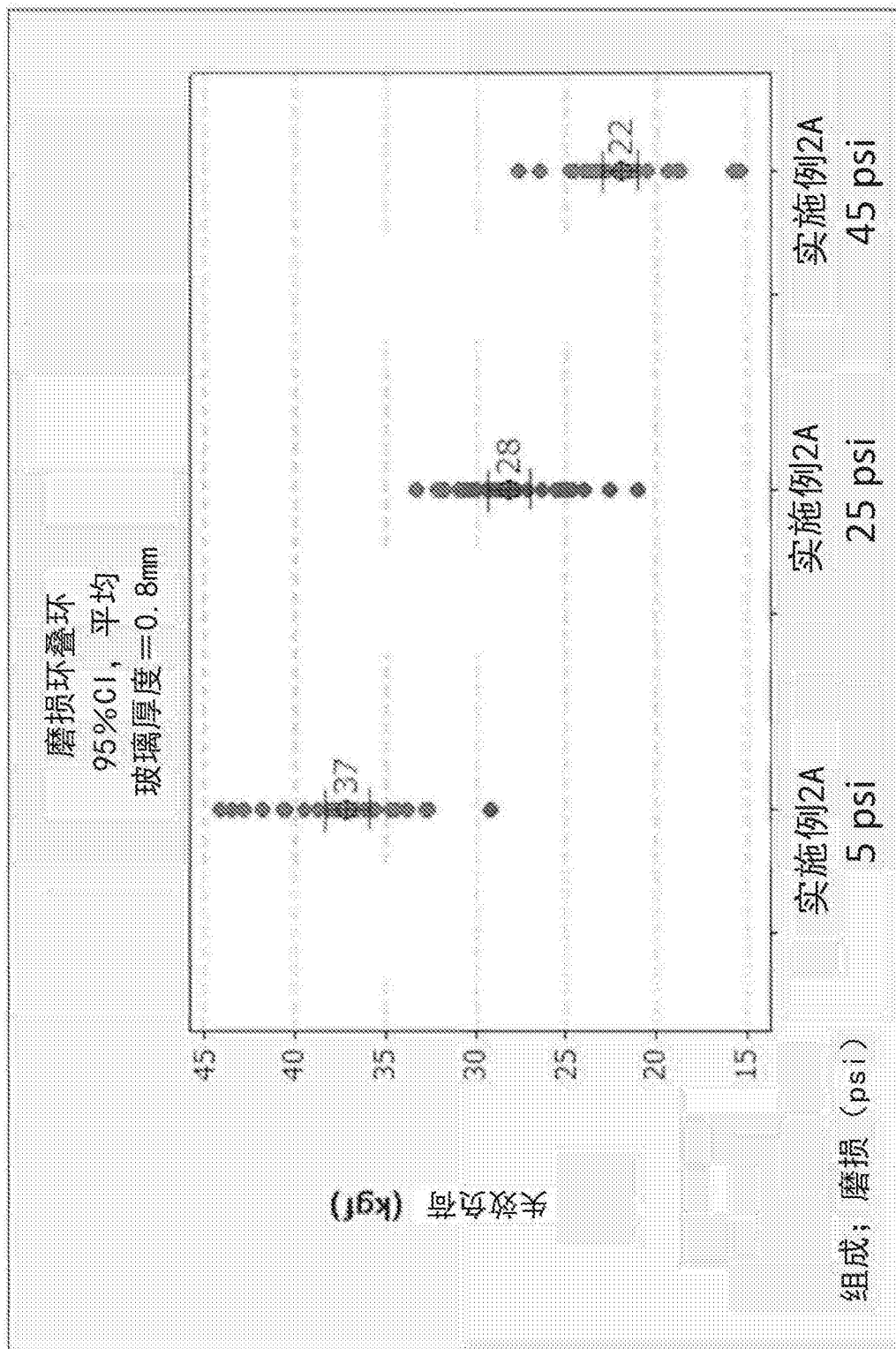


图7

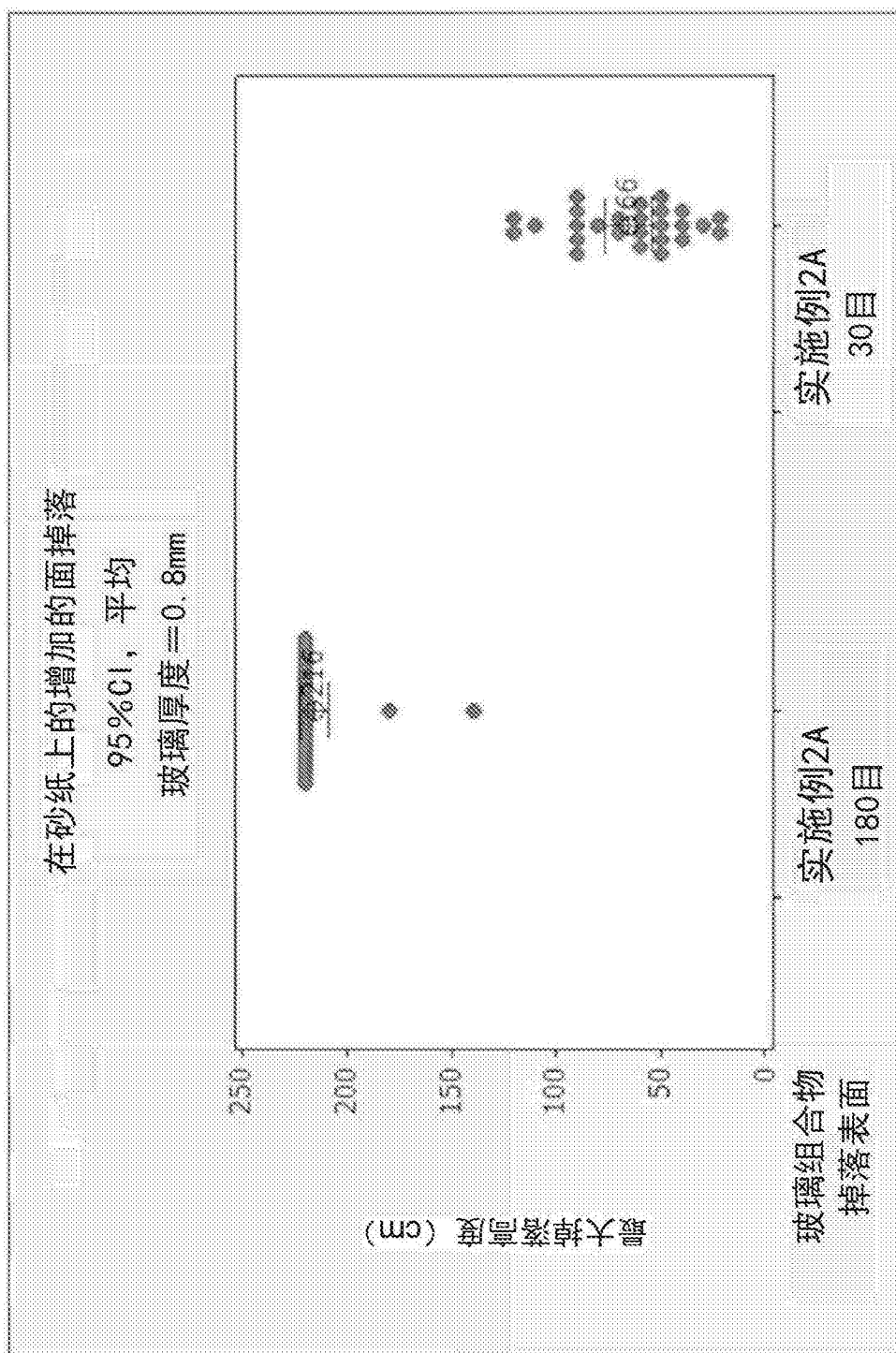


图8

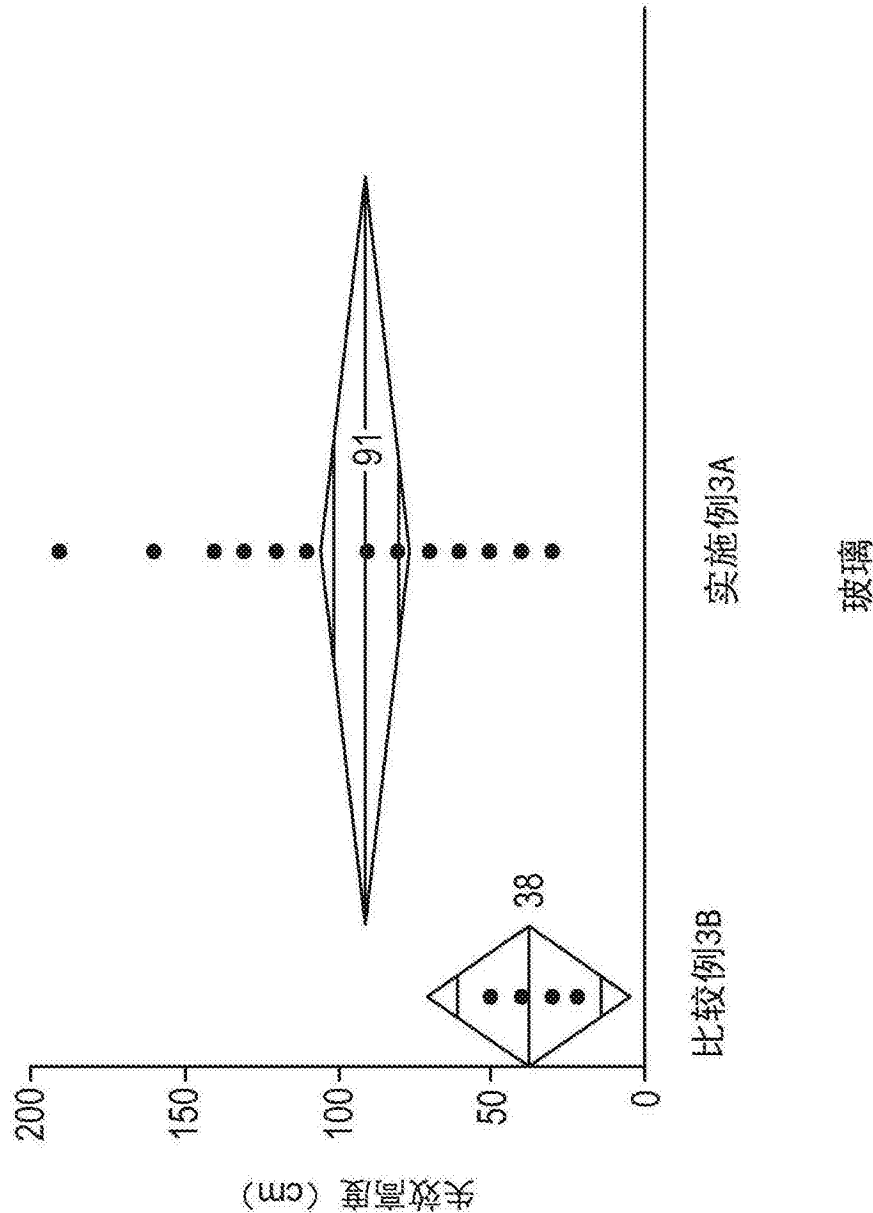


图9

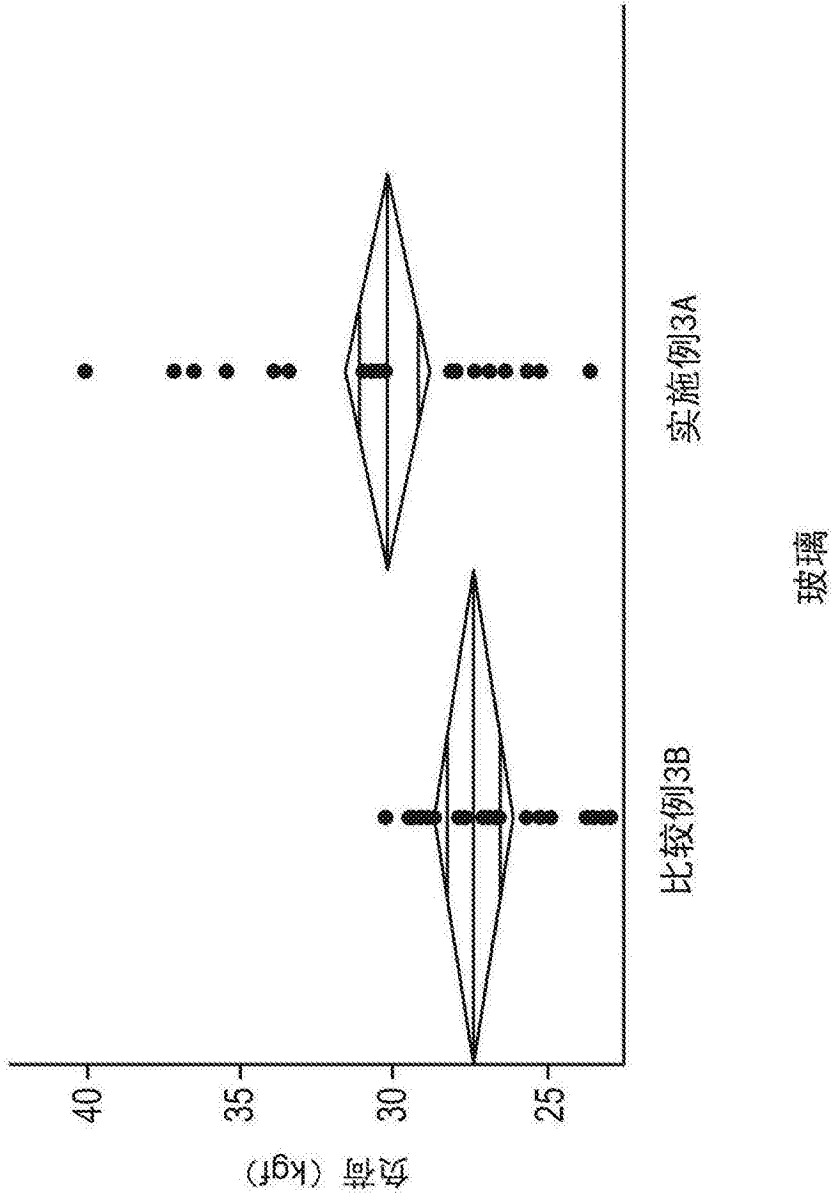


图10

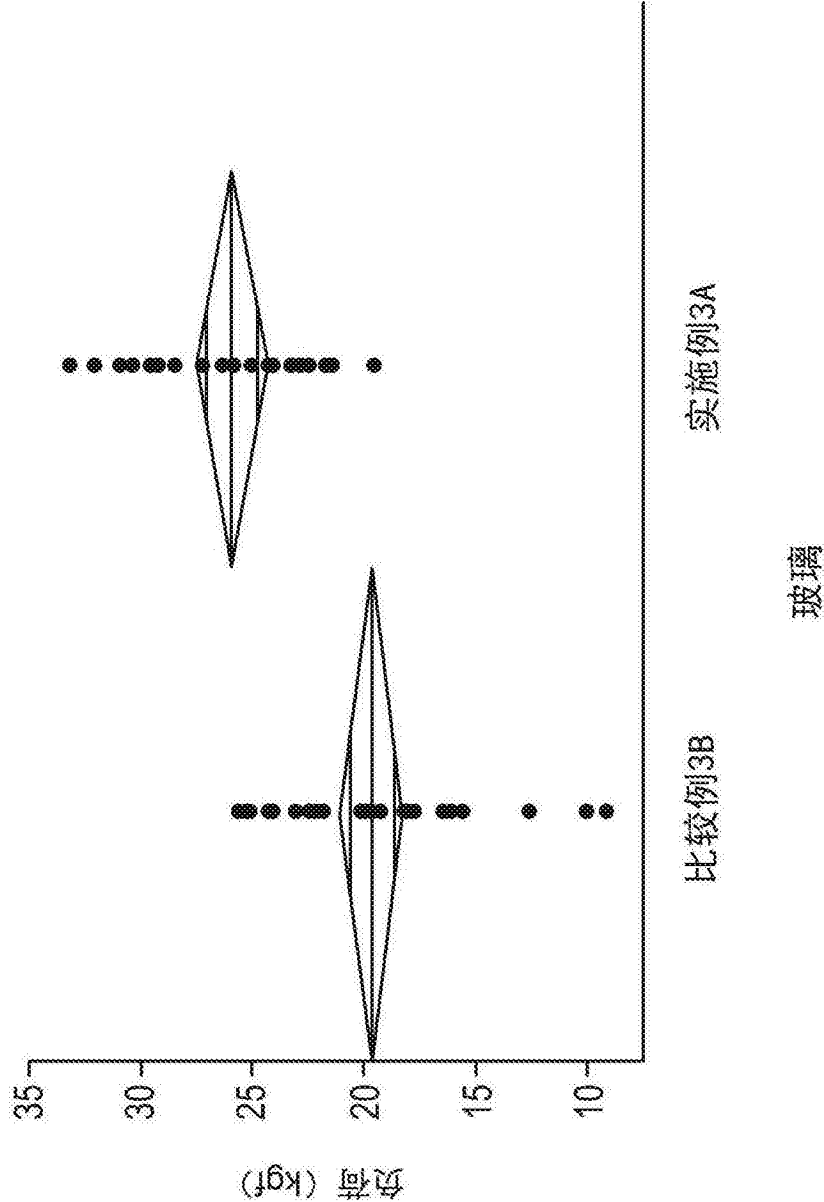


图11

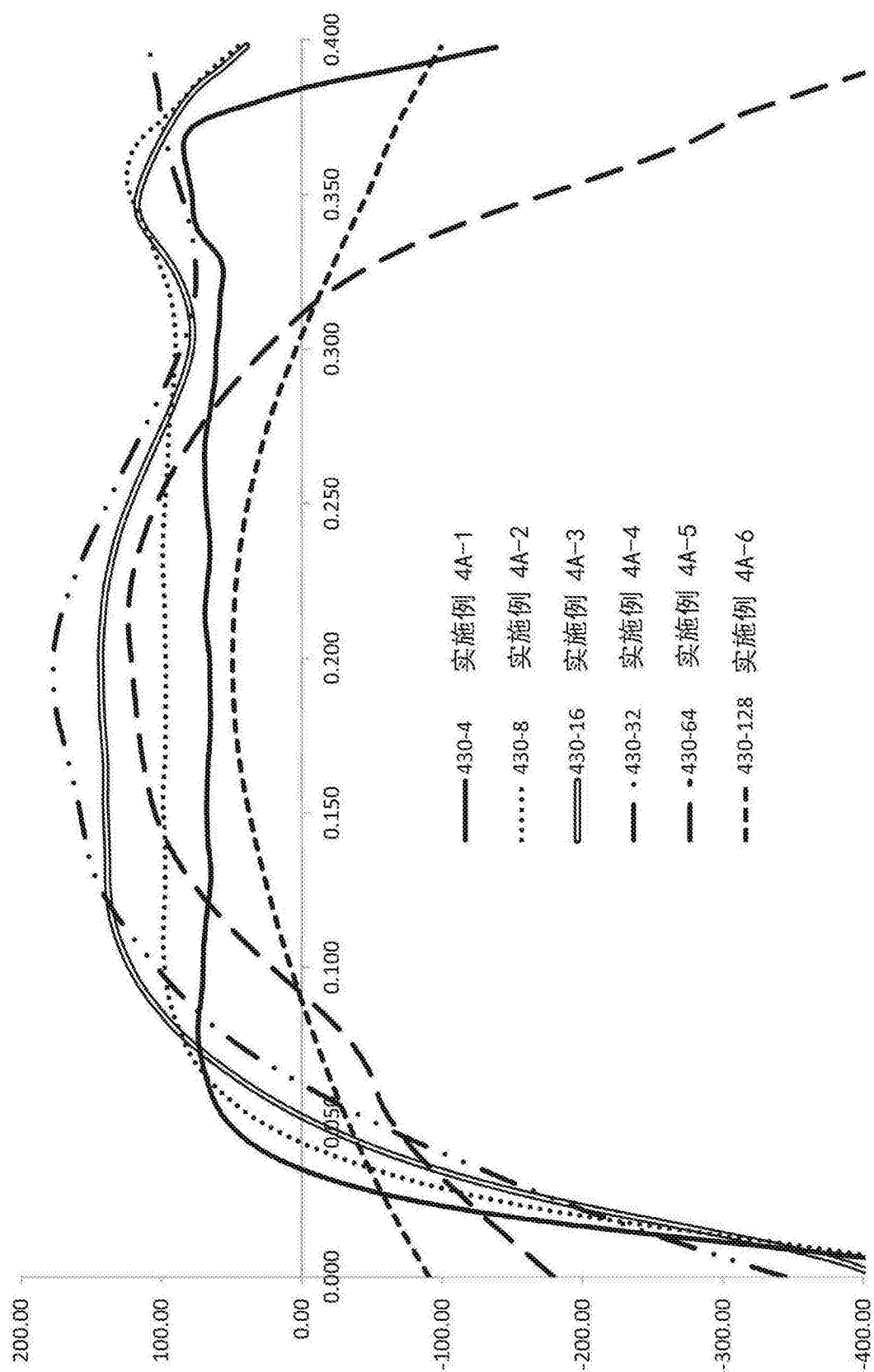


图12

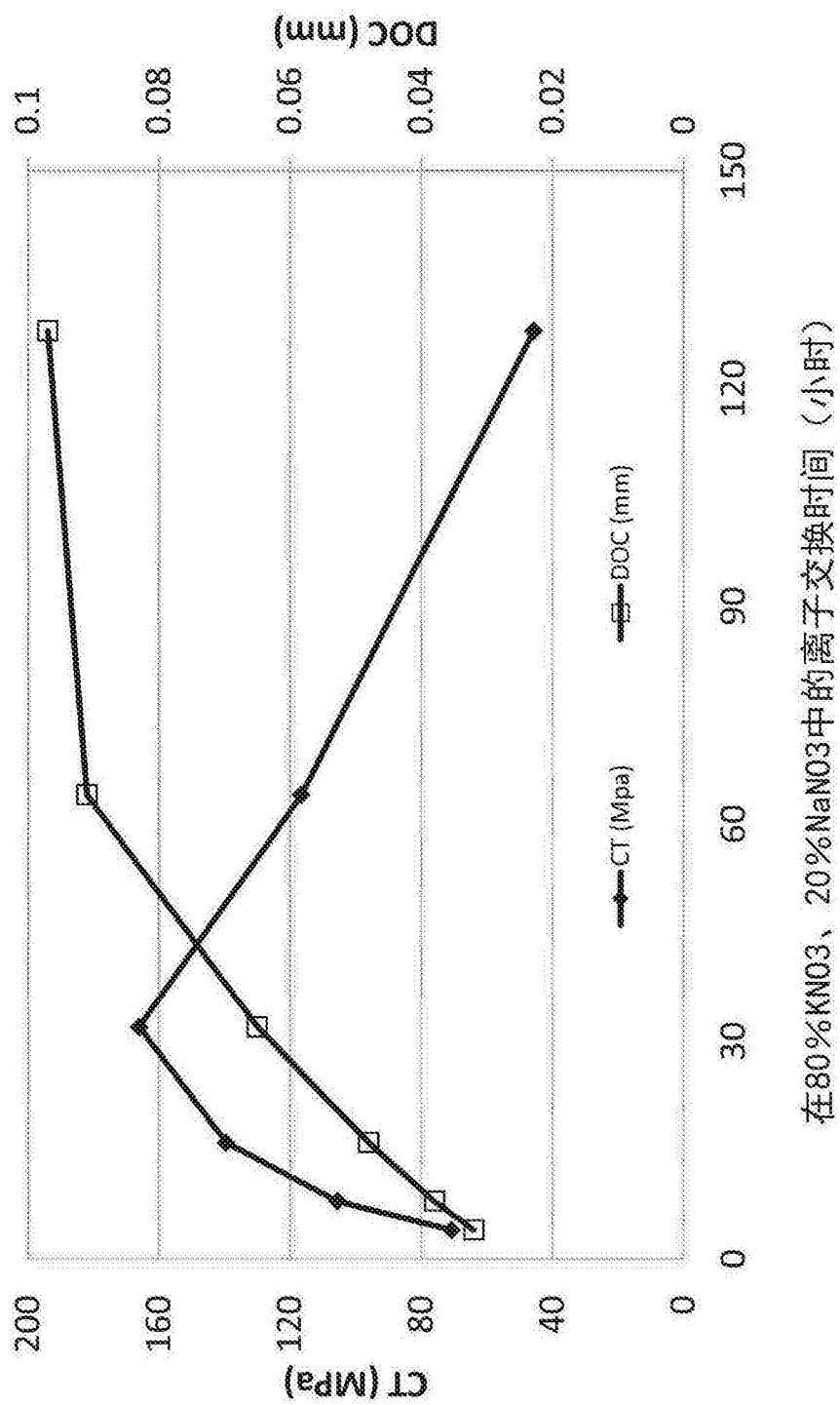


图13

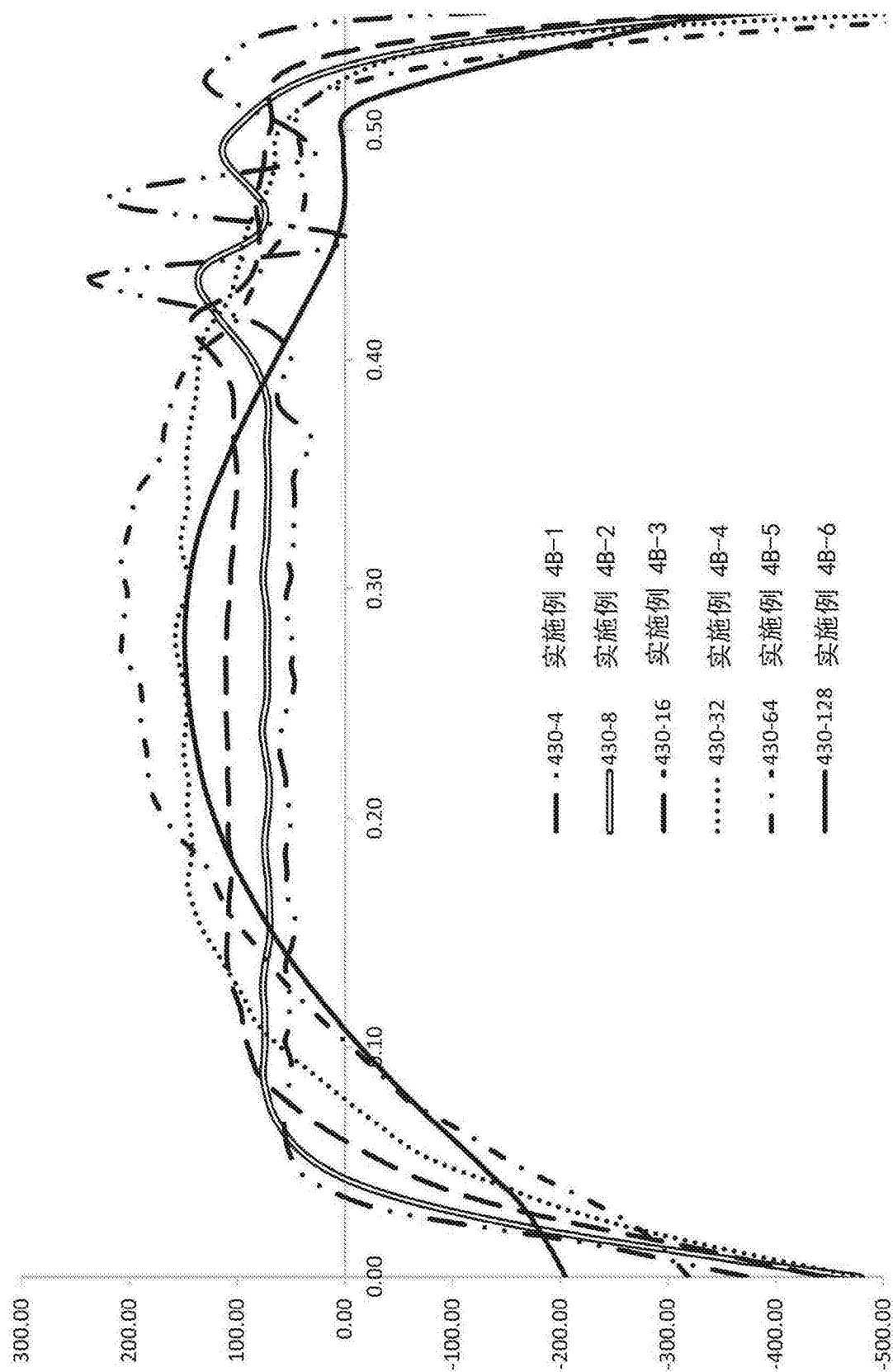


图14

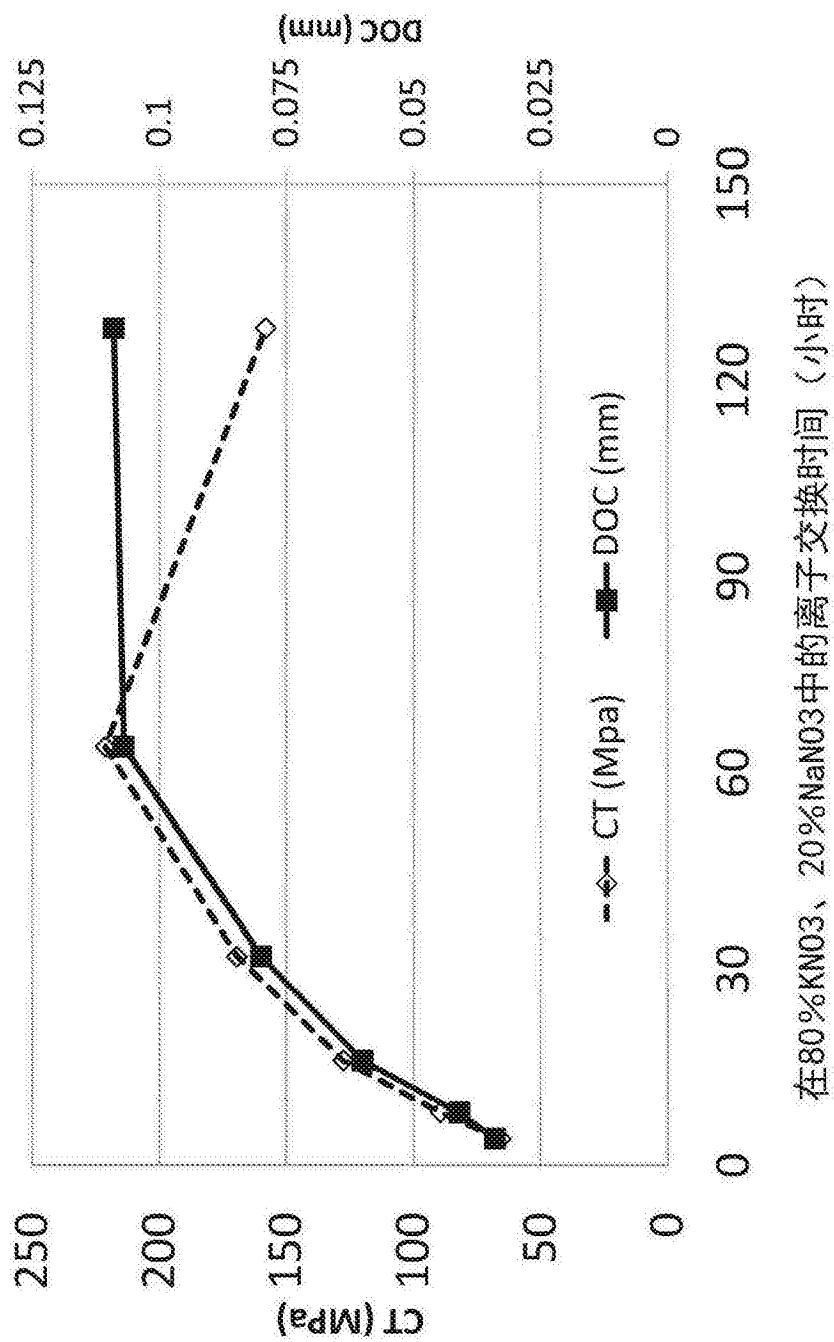


图15

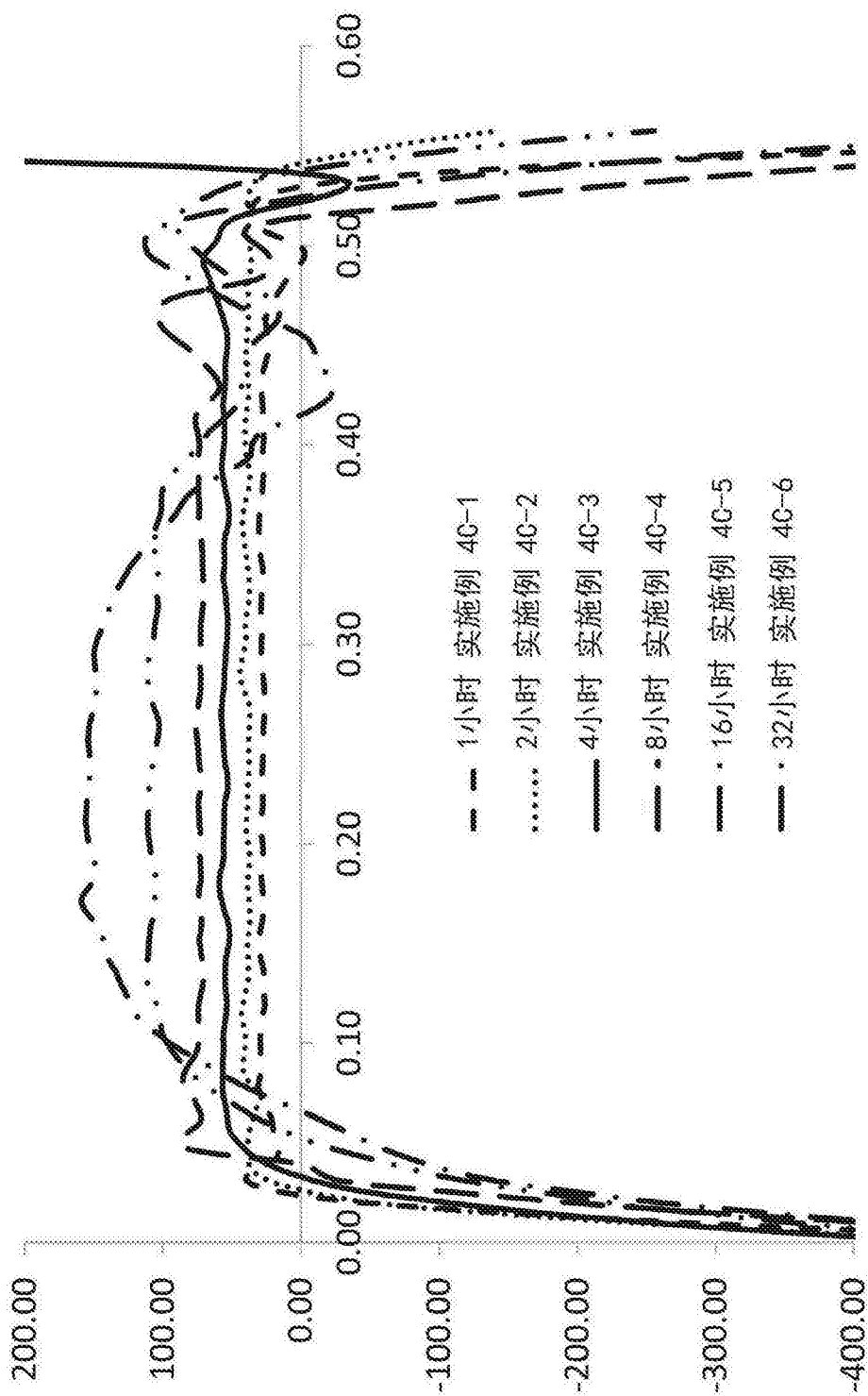


图16

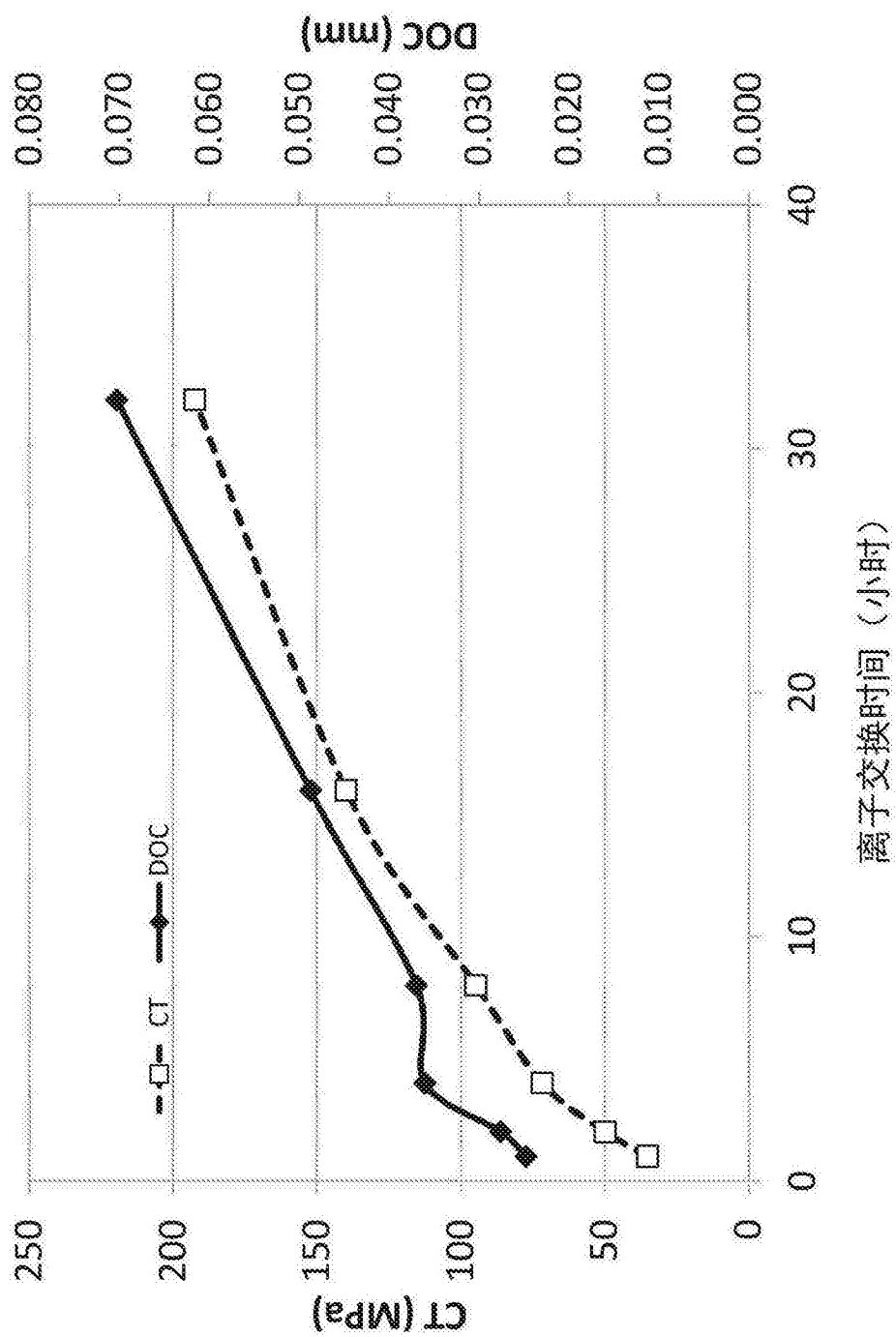


图17

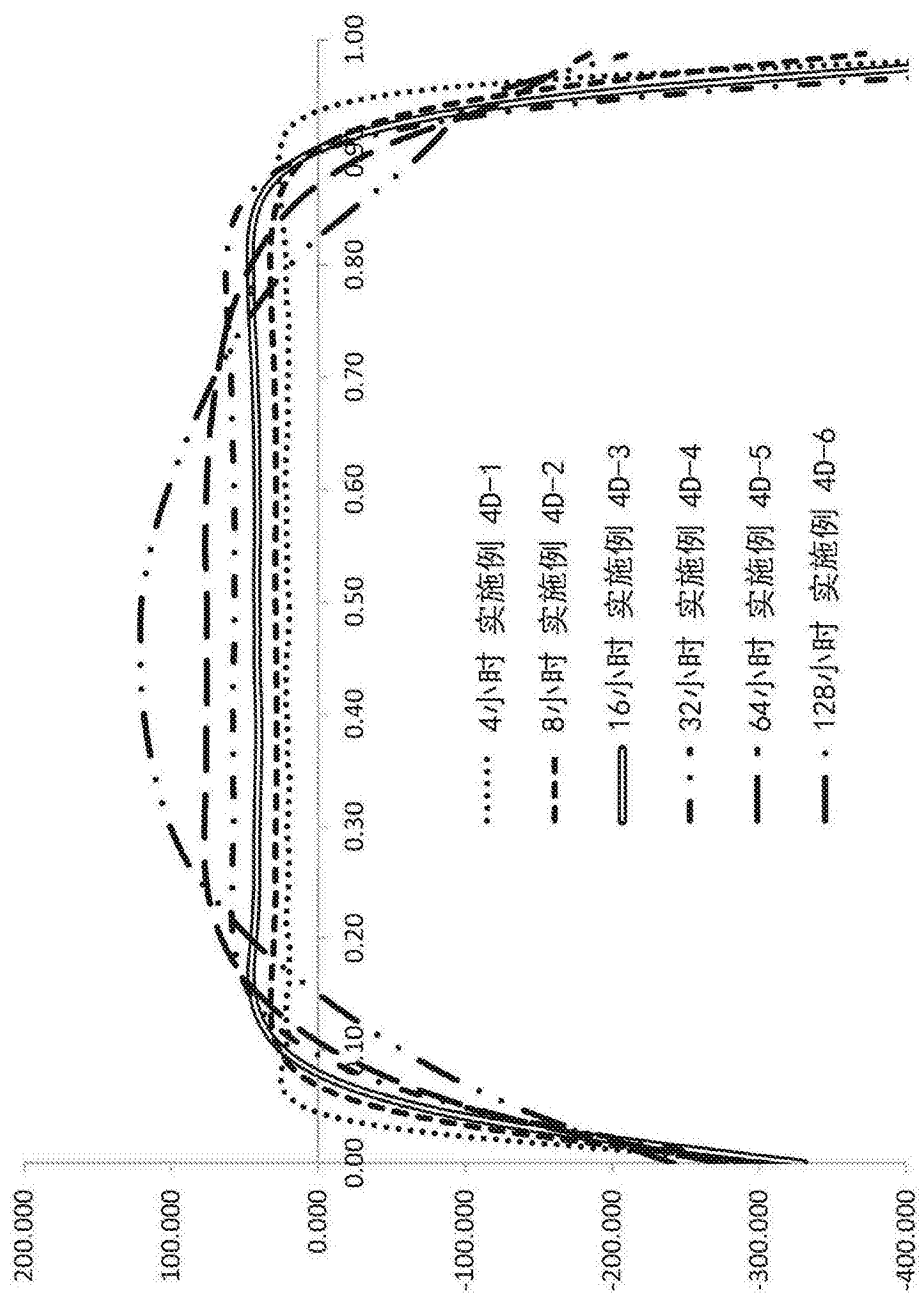


图18

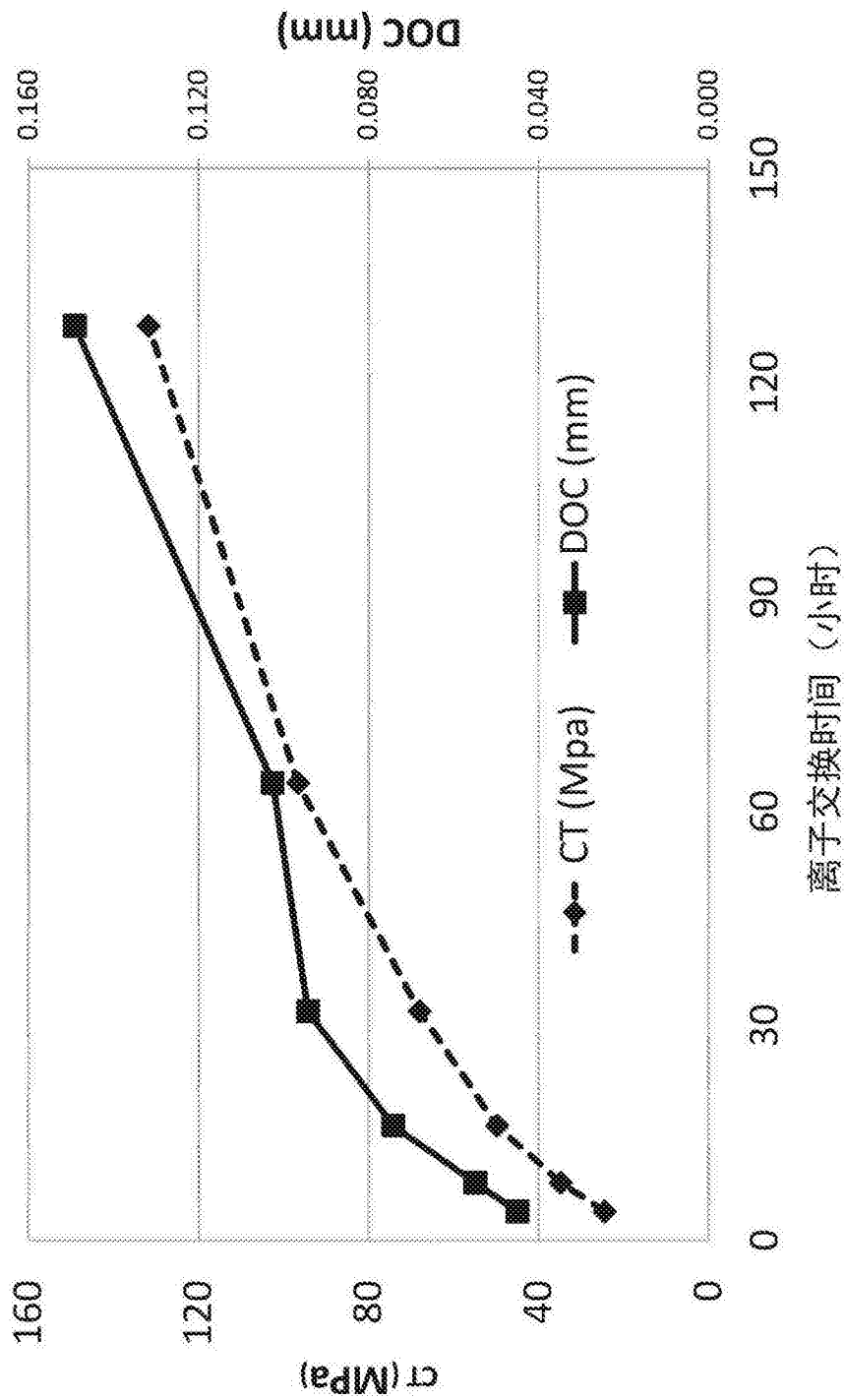


图19

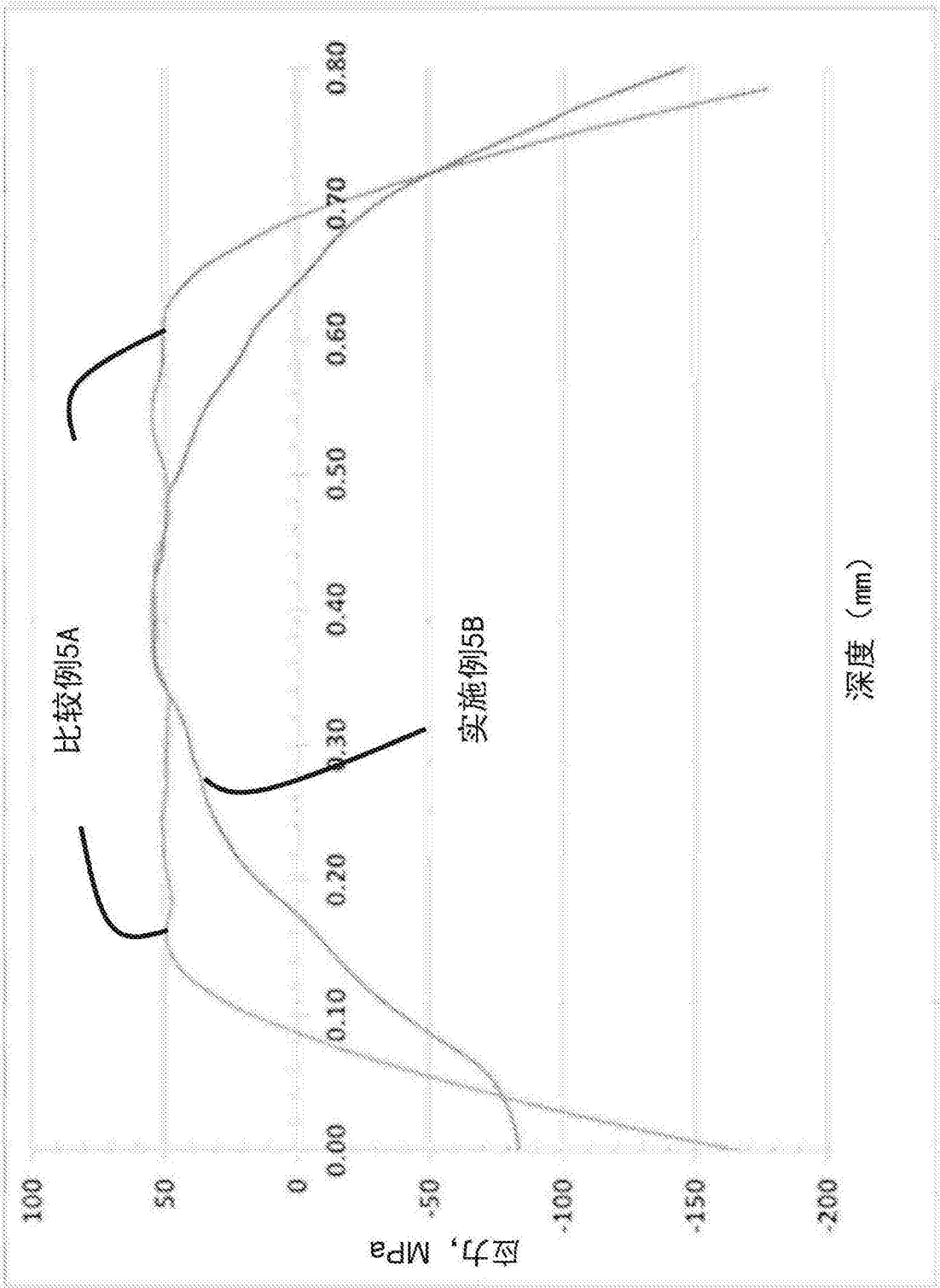


图20

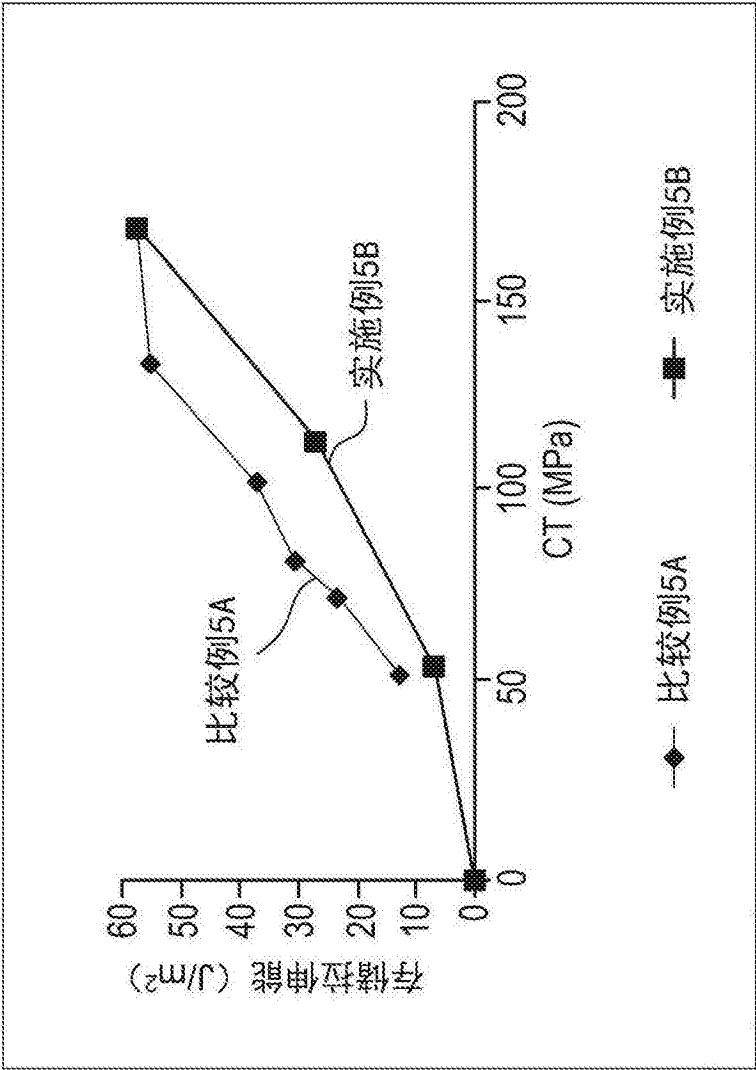


图21

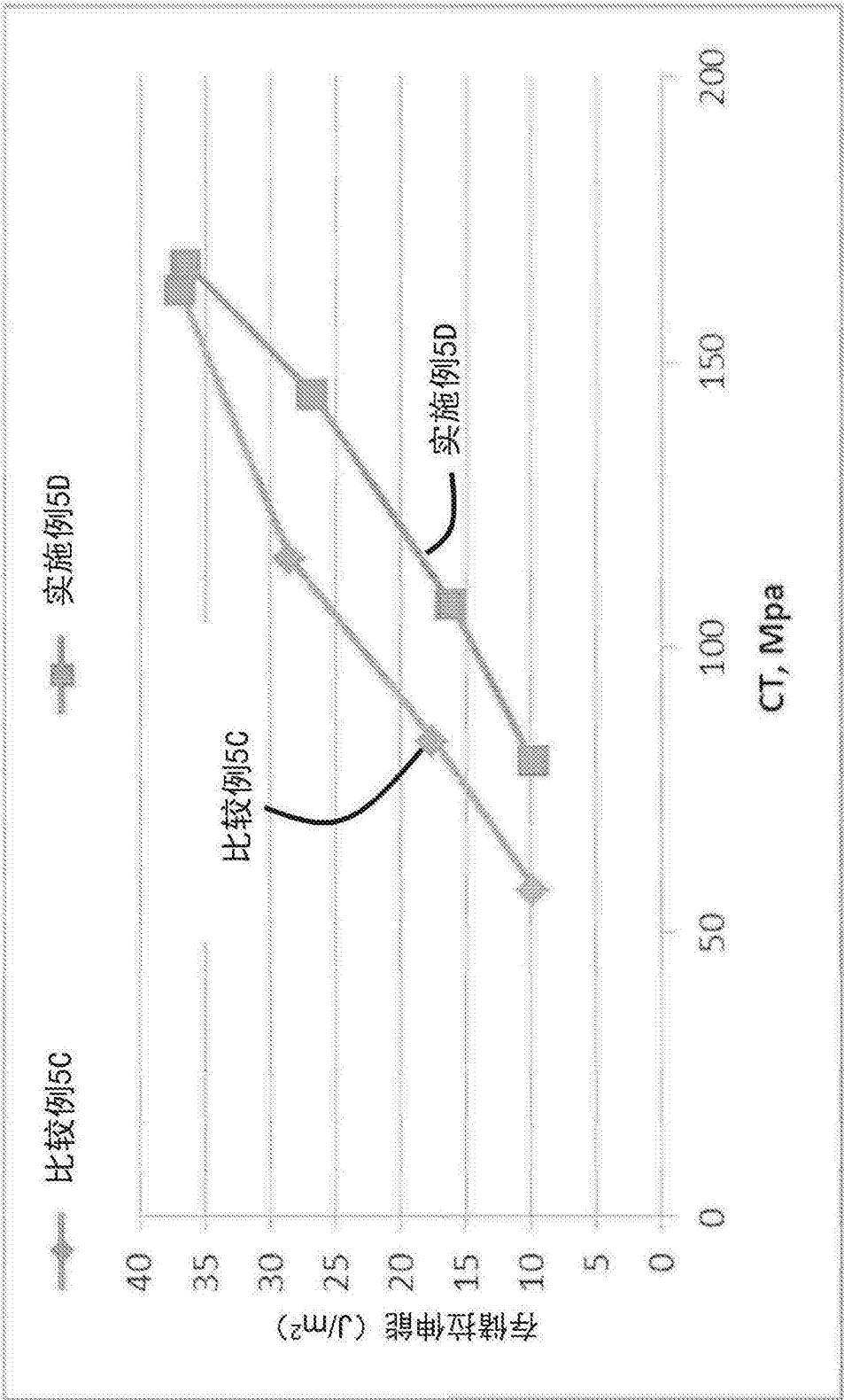


图22

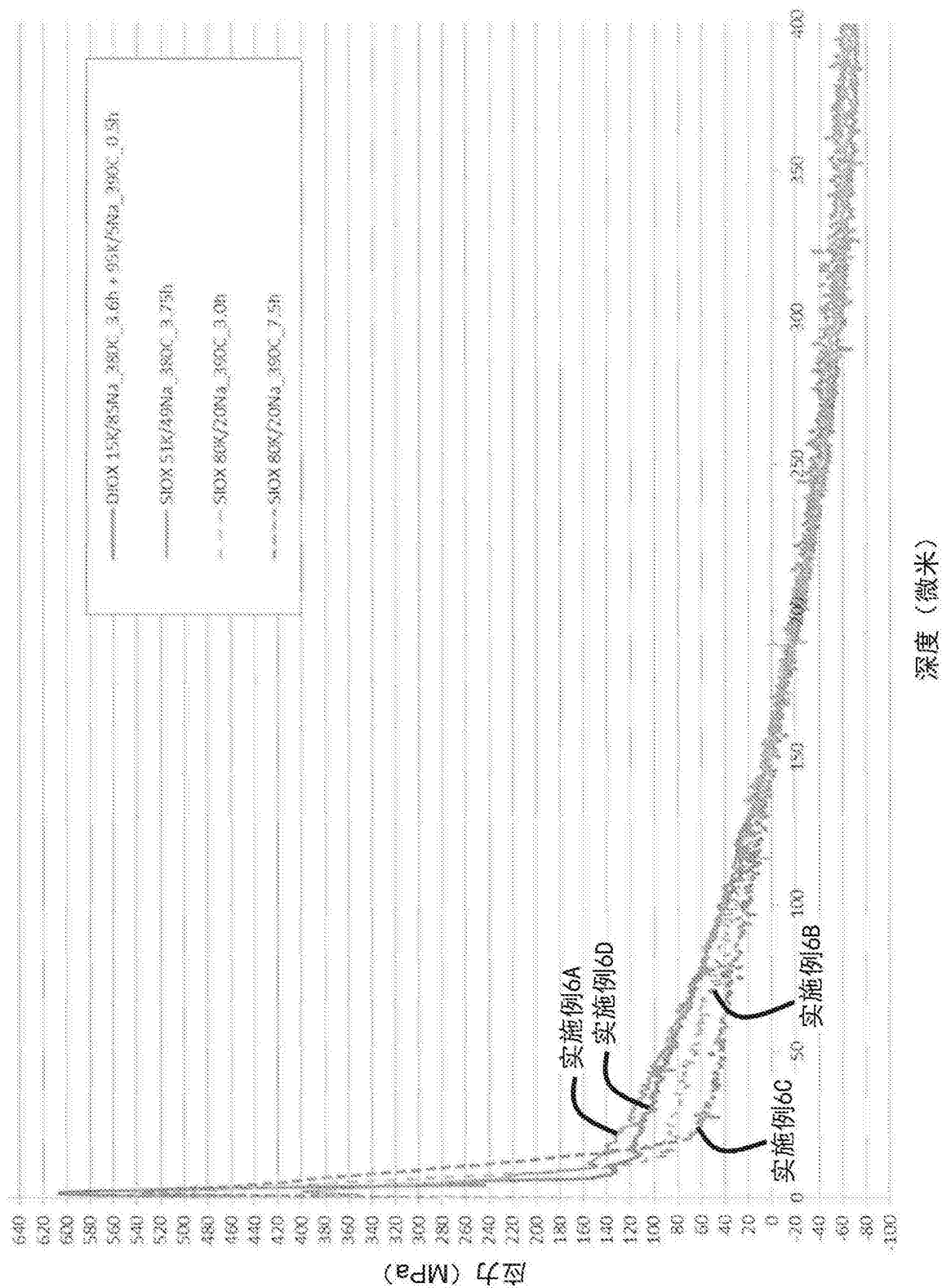


图23

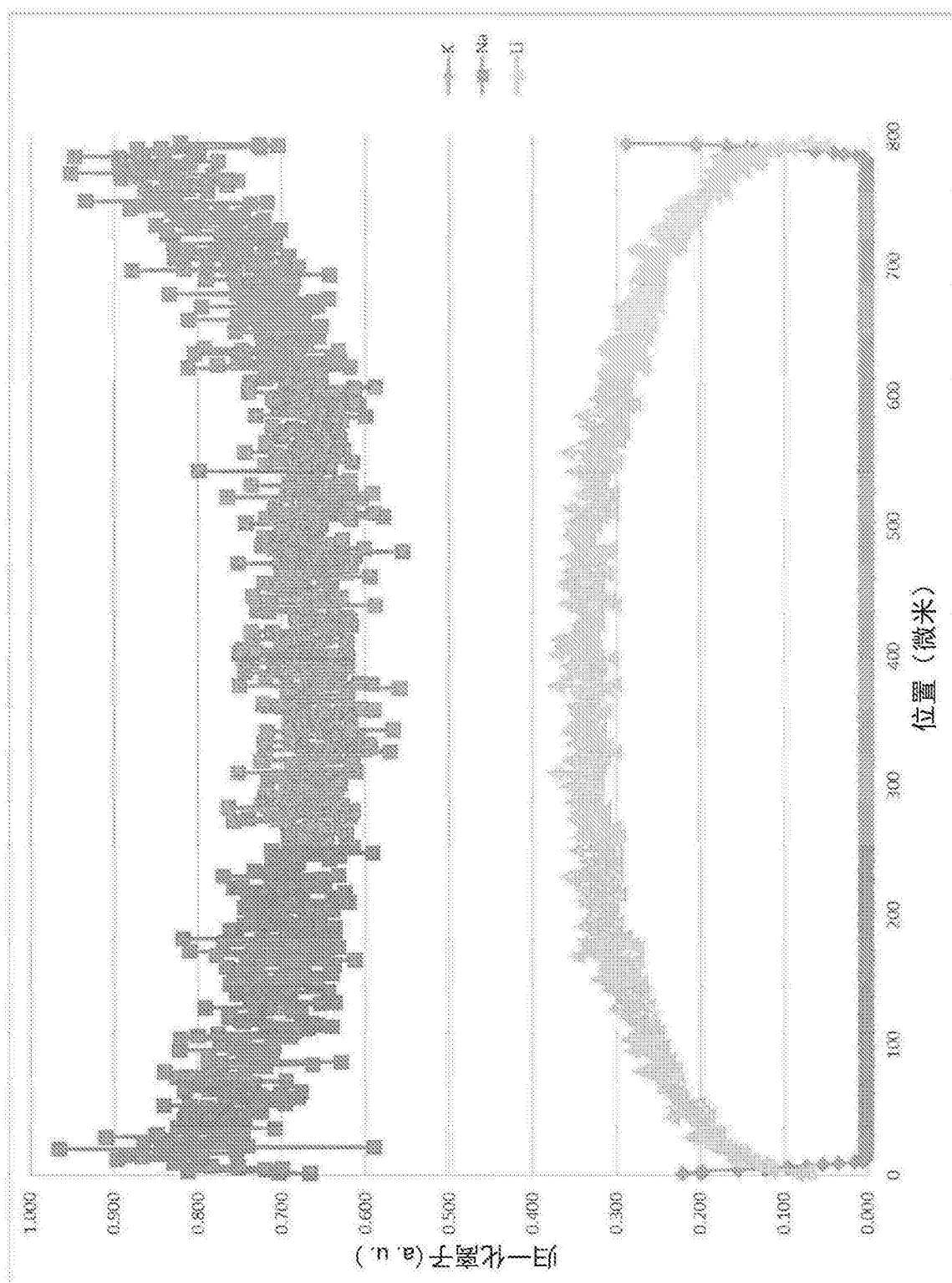


图24

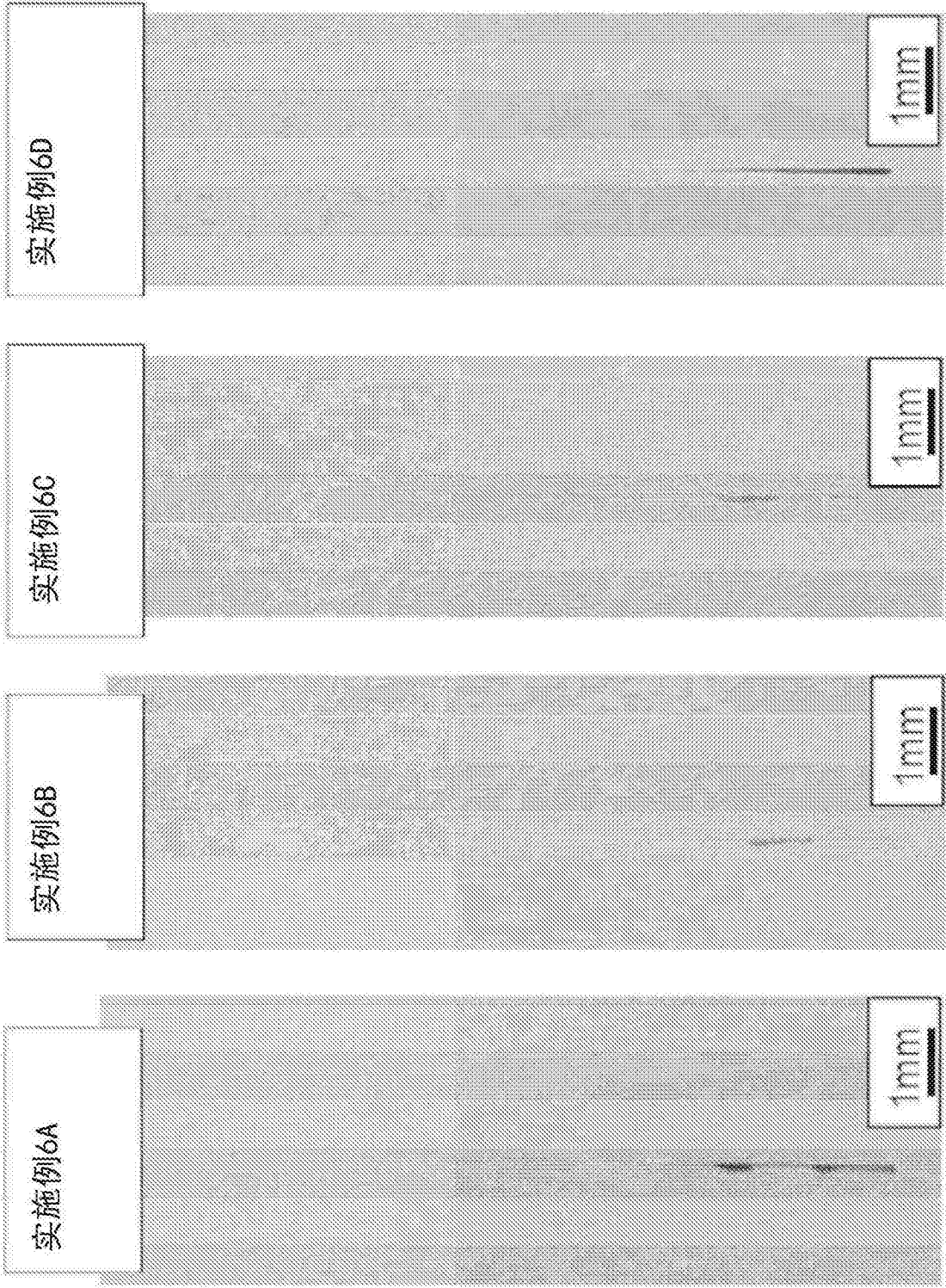


图25

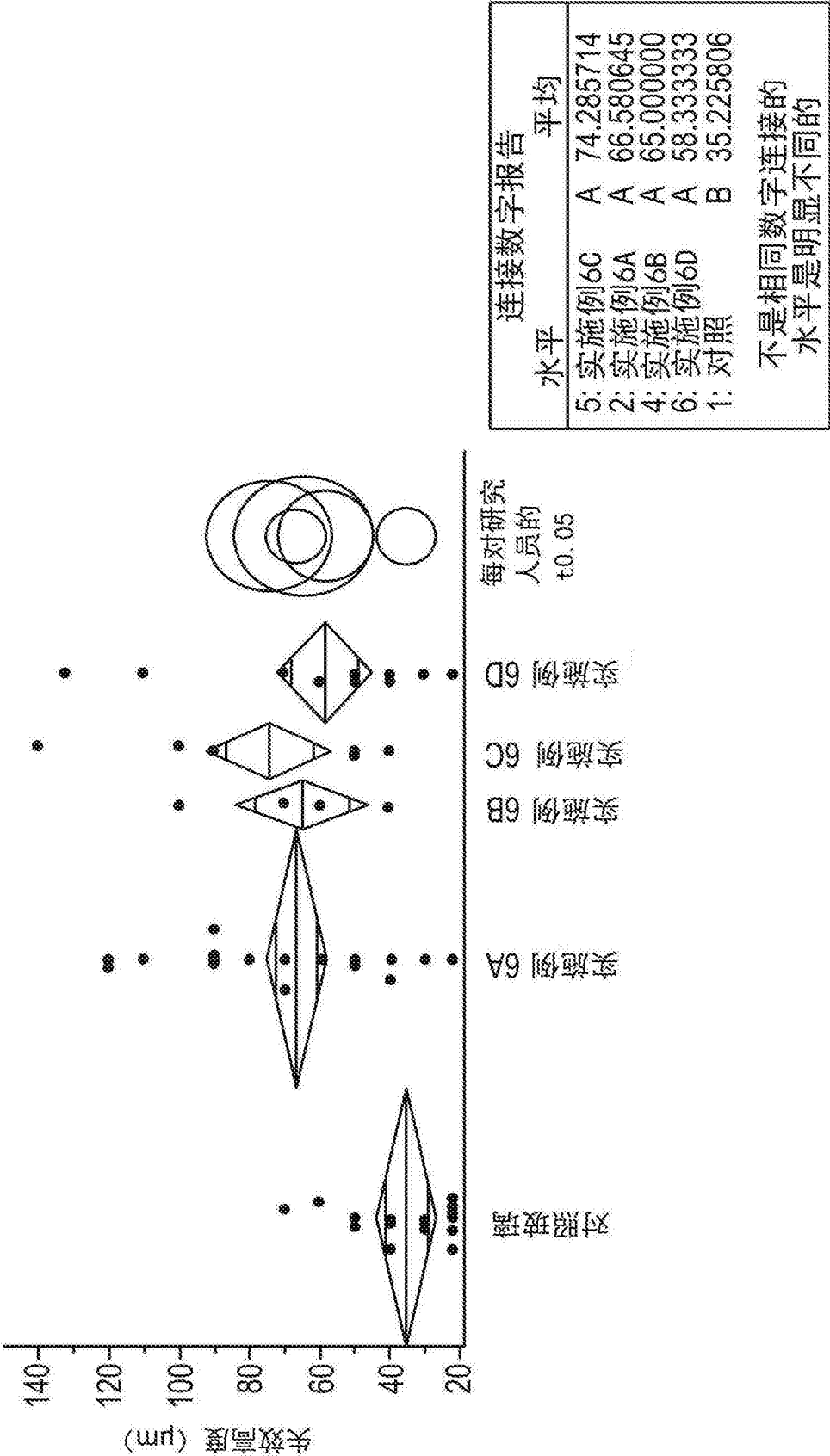


图 26

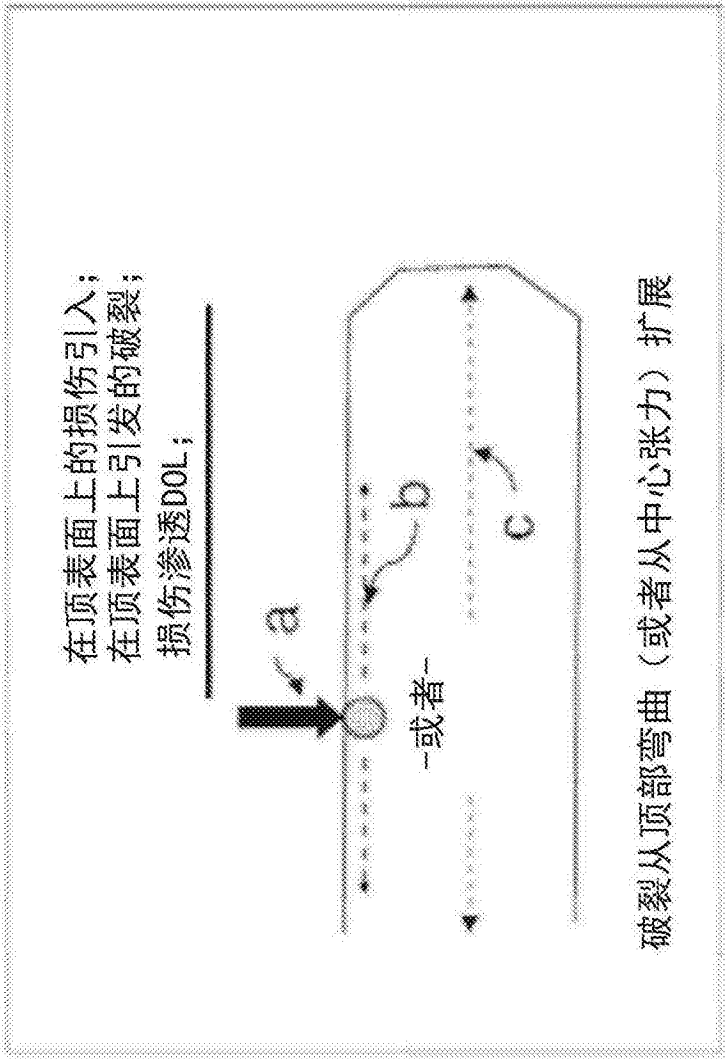


图27A

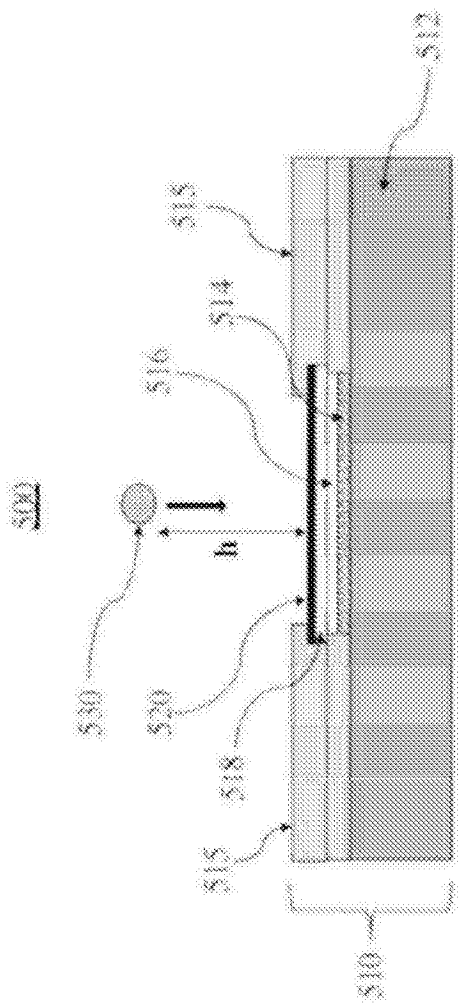


图27B

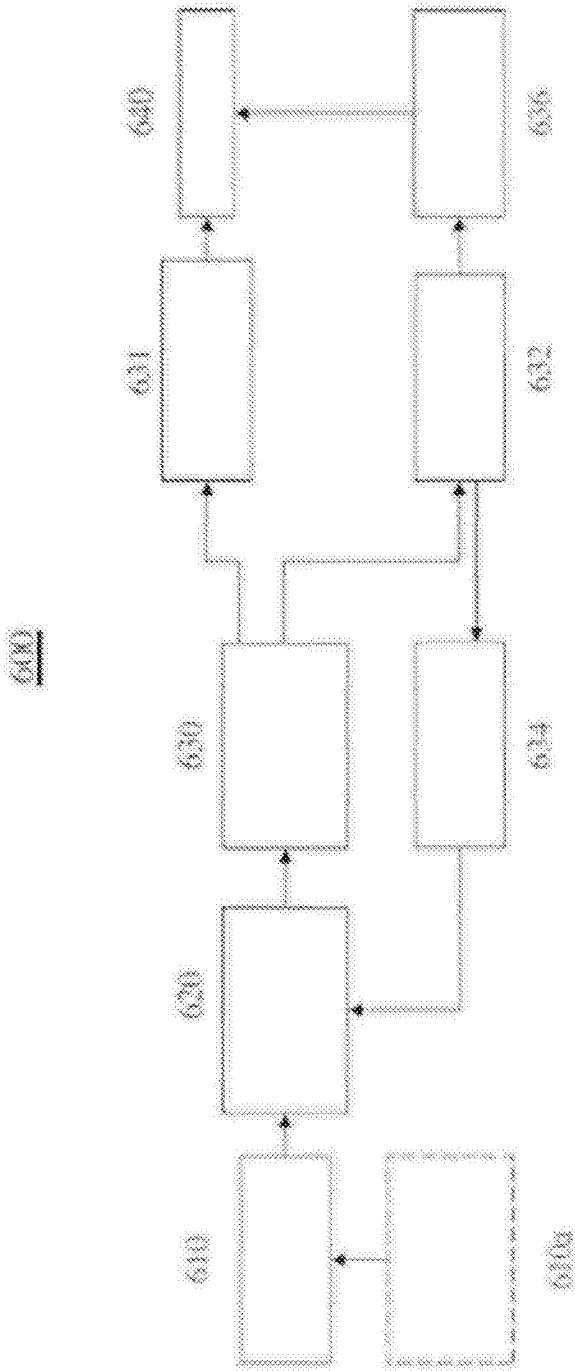


图28

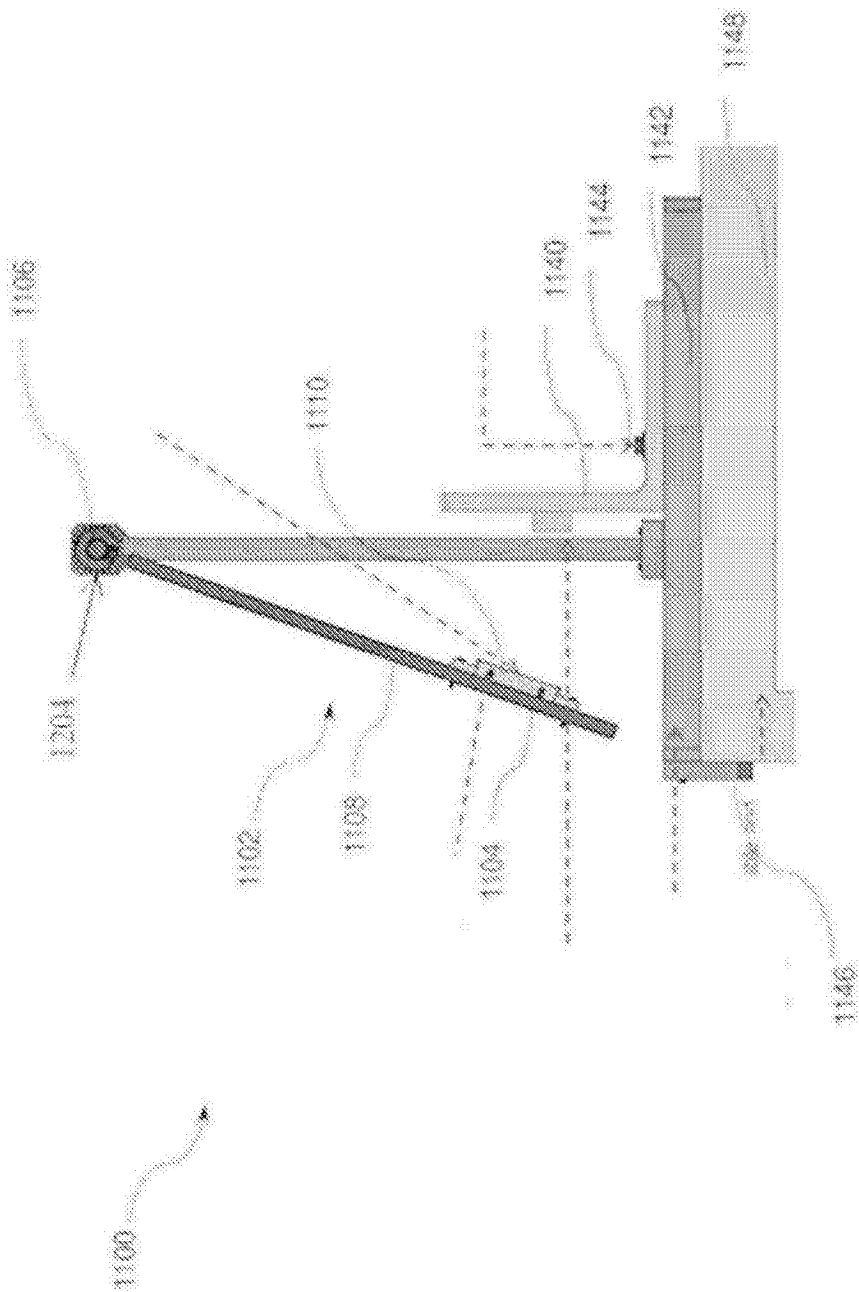


图29

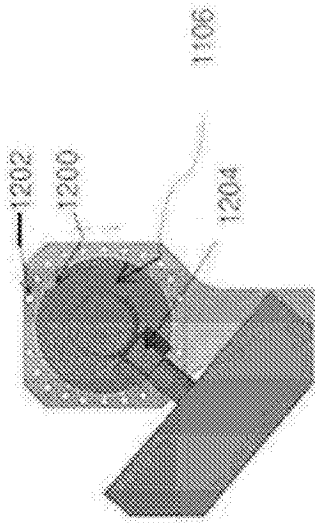


图30

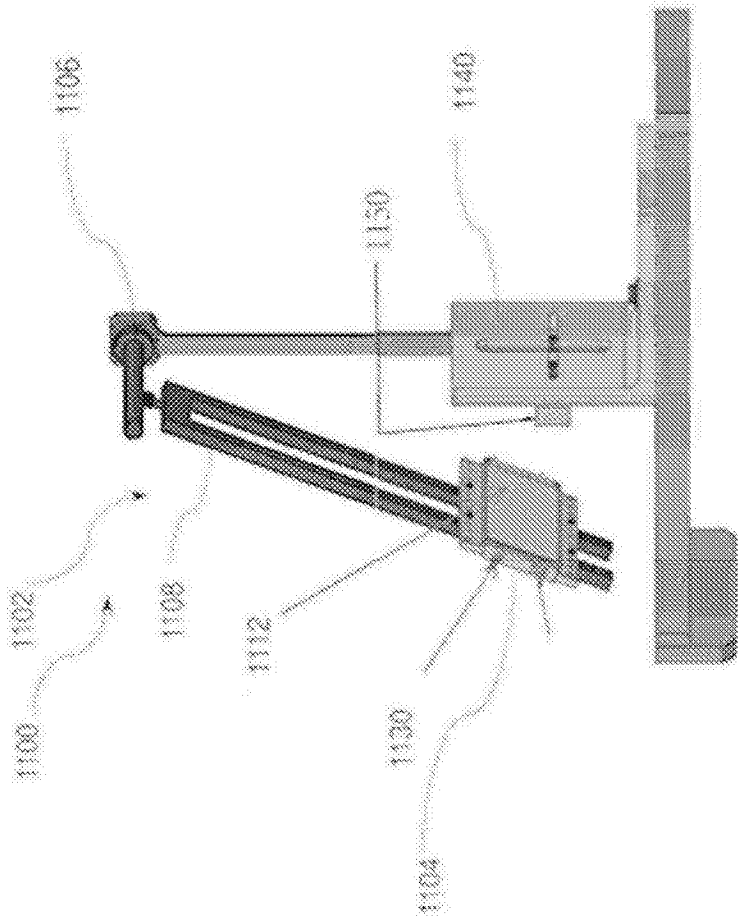


图31

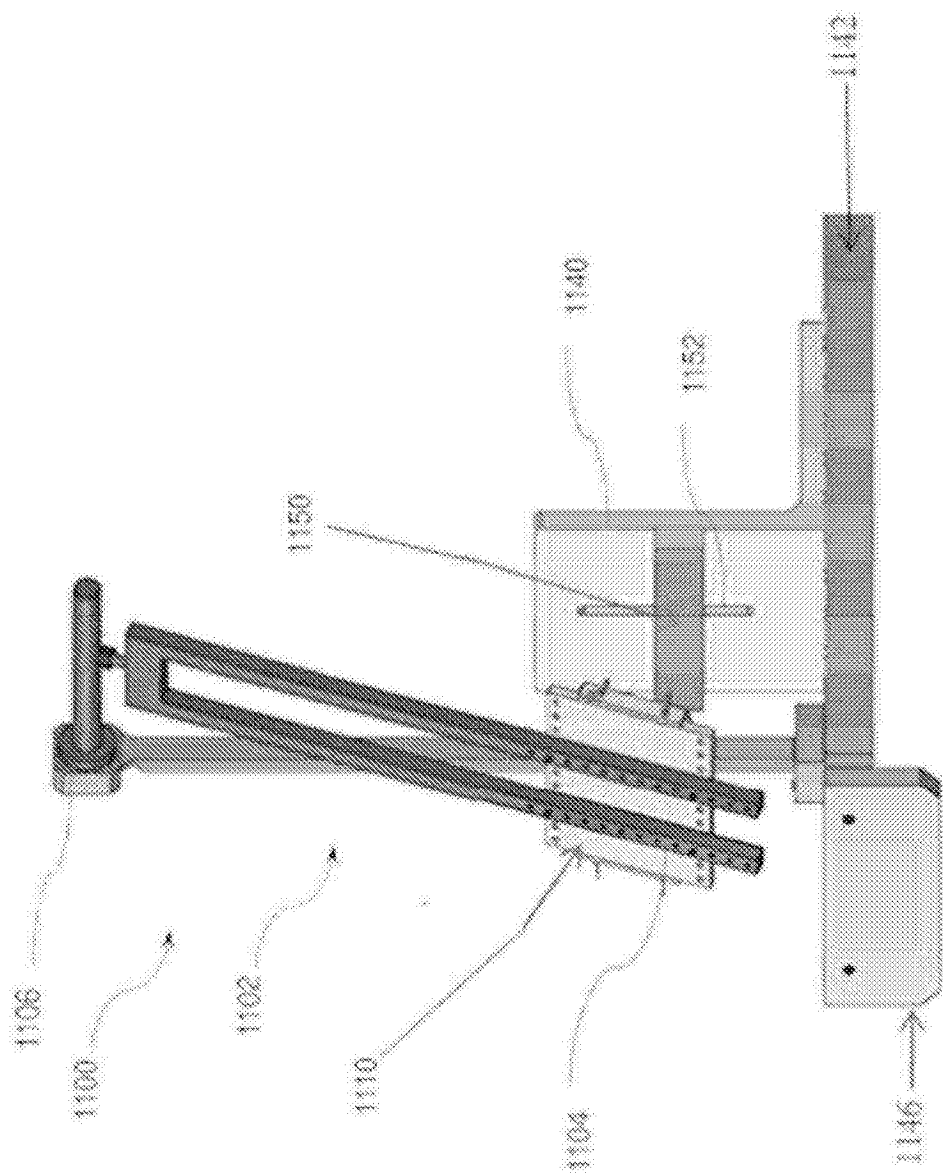


图32

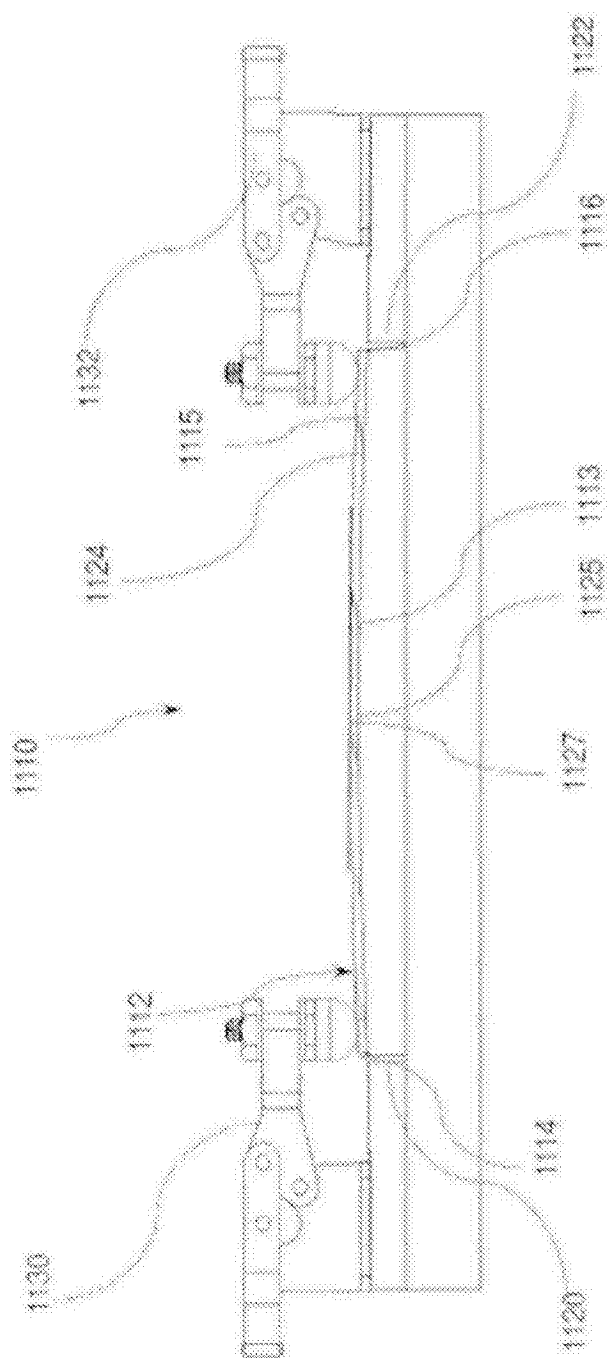


图34

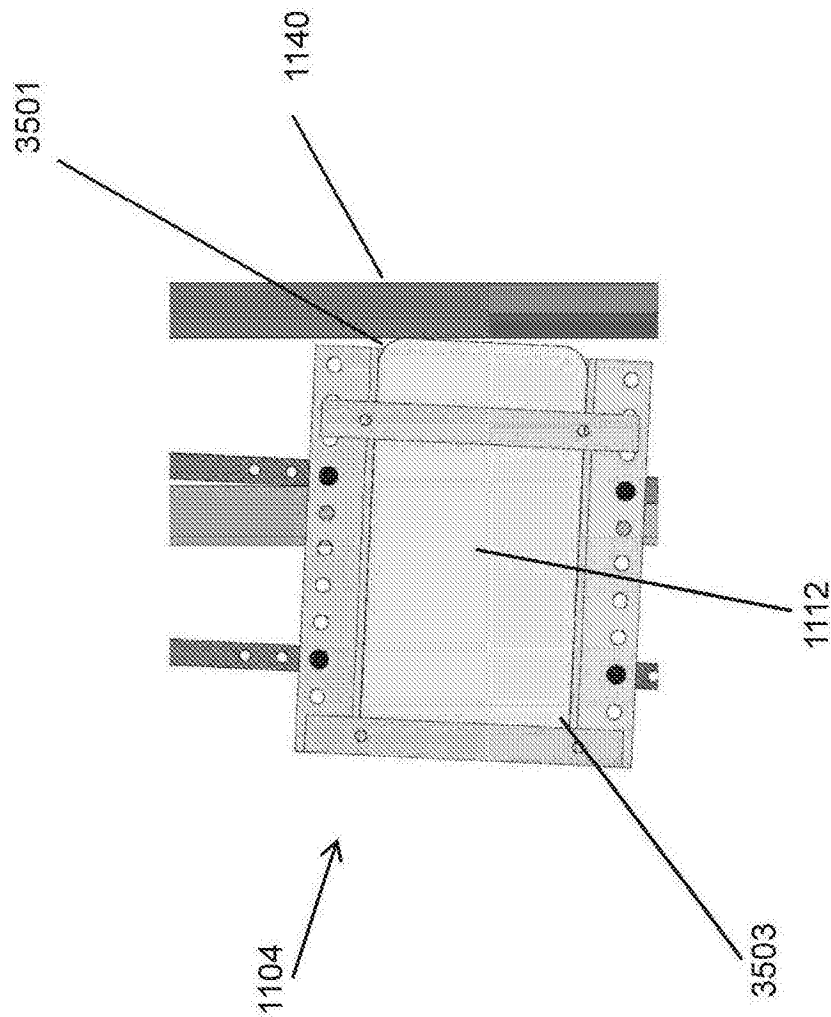


图35

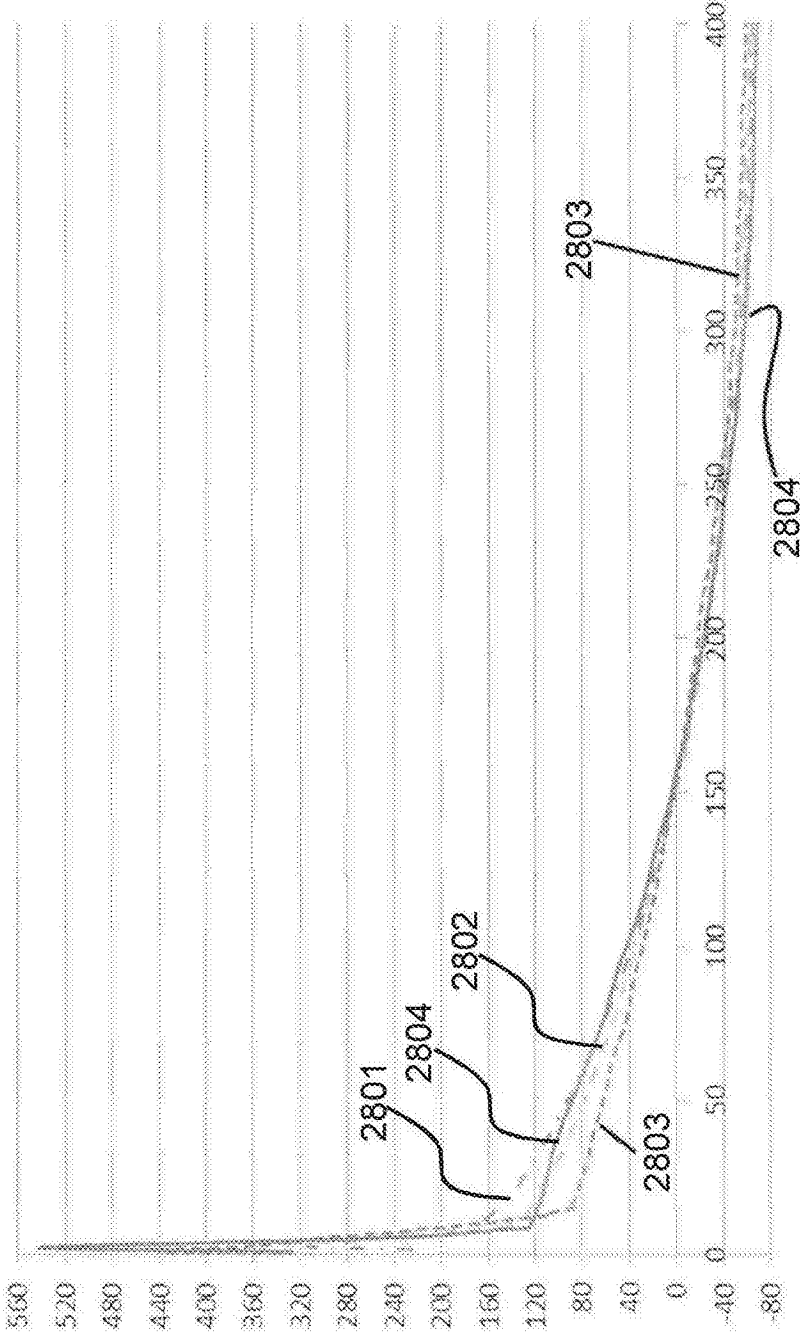


图36

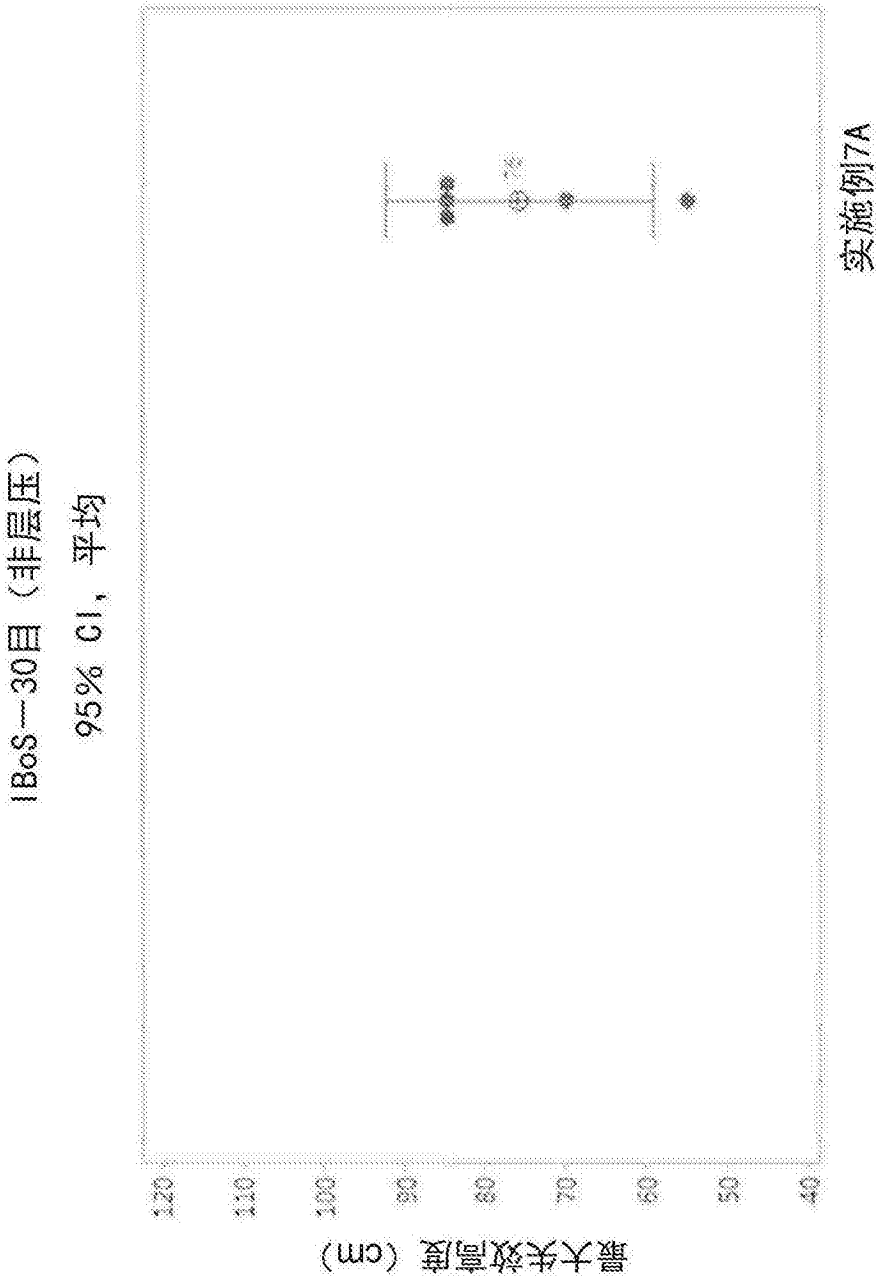


图37

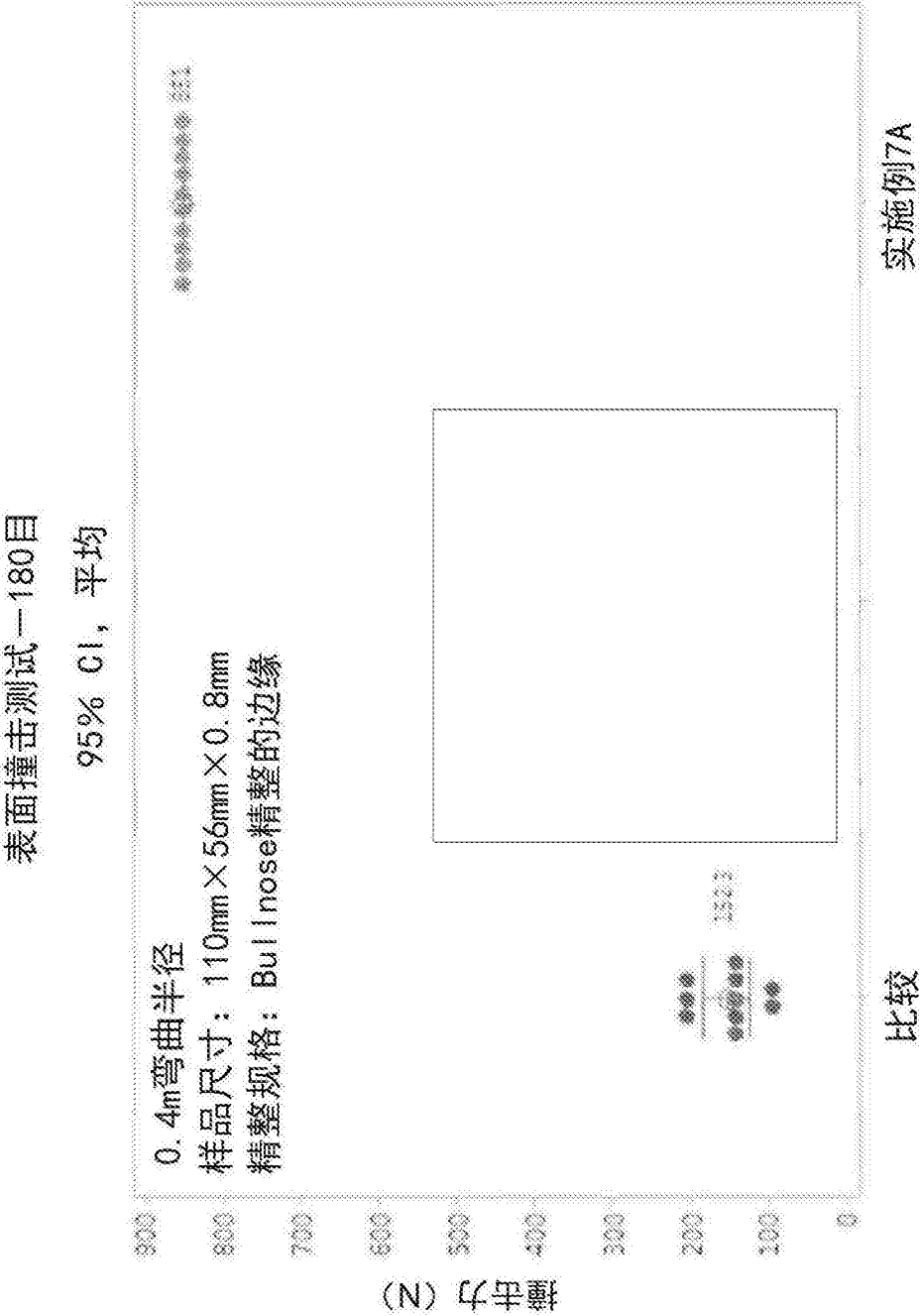


图38

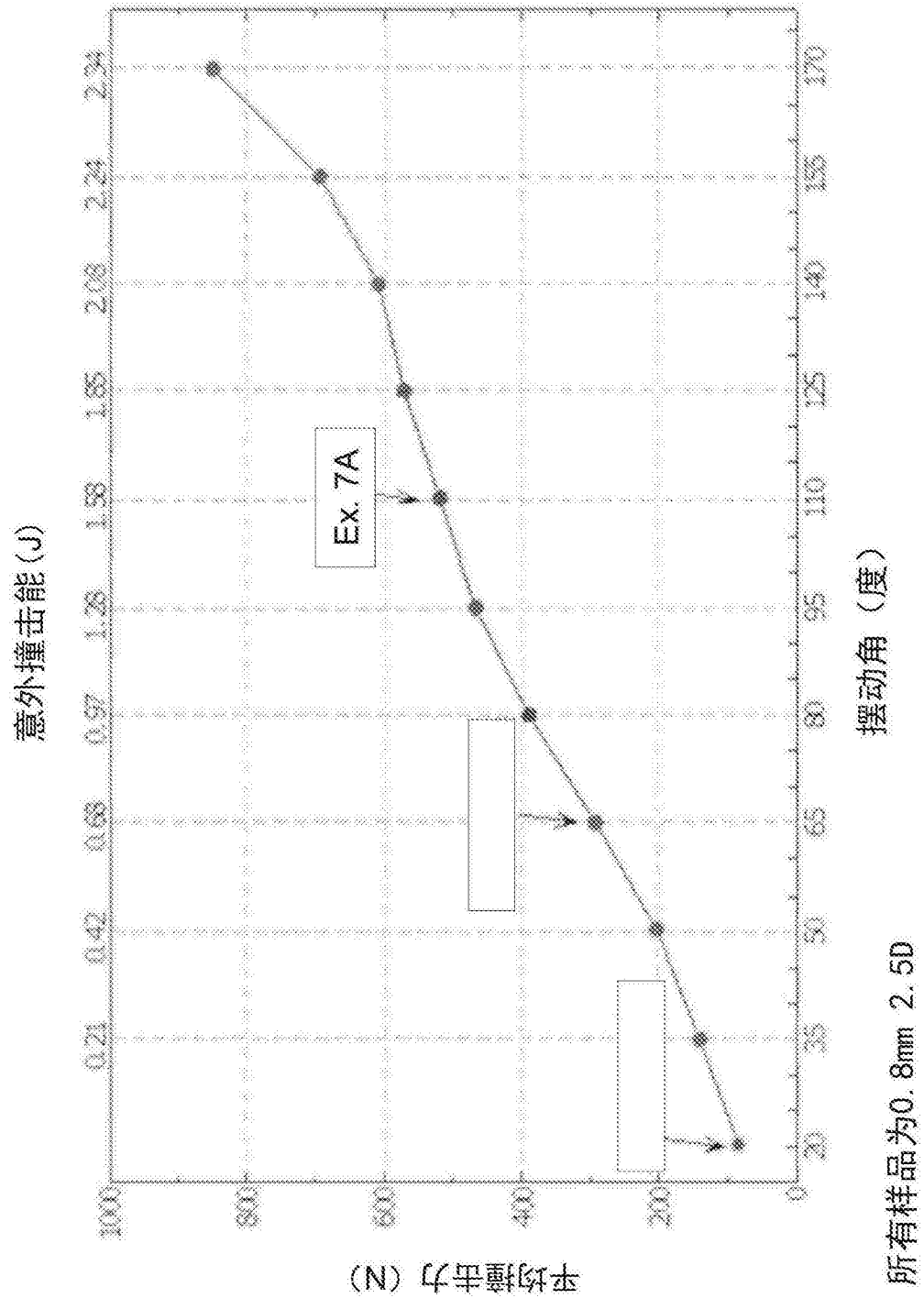


图39

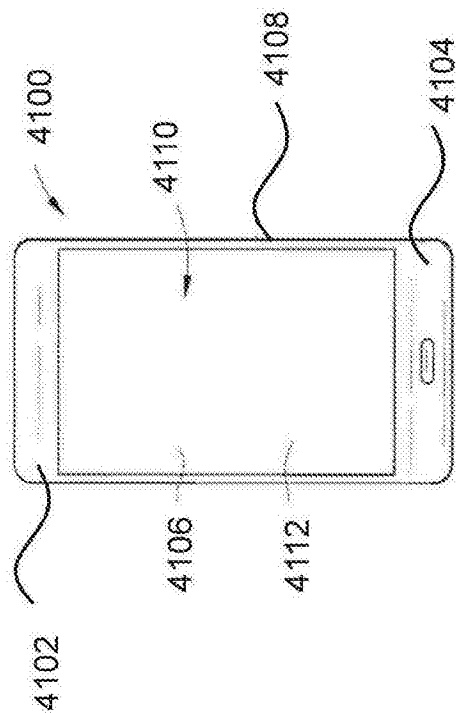


图40A

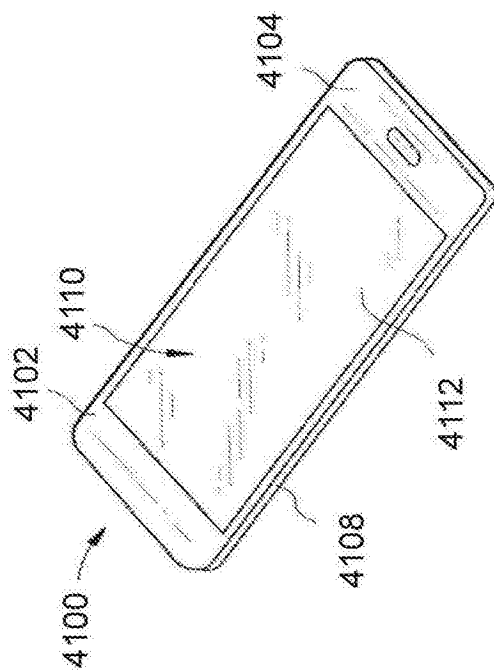


图40B