



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106458700 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201580024711.5

(22)申请日 2015.03.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106458700 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据
61/952,580 2014.03.13 US
61/989,717 2014.05.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.11.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/020059 2015.03.12

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/138660 EN 2015.09.17

(73)专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 A·S·阿莫索夫 H·D·布克
F·T·科波拉 M·J·德内卡
J·C·莫罗 N·文卡塔拉曼
M·O·韦勒

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 徐鑫 项丹

(51)Int.Cl.
C03C 3/085(2006.01)
C03C 15/02(2006.01)
B32B 17/06(2006.01)
C03B 17/02(2006.01)
C03C 3/091(2006.01)
C03B 17/06(2006.01)
C03C 17/34(2006.01)
C03C 17/02(2006.01)

审查员 赵华英

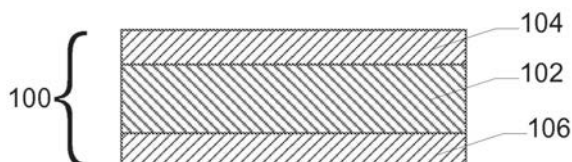
权利要求书3页 说明书18页 附图8页

(54)发明名称

玻璃制品及其形成方法

(57)摘要

一种方法包括形成玻璃制品。玻璃制品包括芯和与芯相邻的包覆。芯包括第一玻璃组成。包覆包括第二玻璃组成,其不同于第一玻璃组成。第二玻璃组成在试剂中的降解速率大于第一玻璃组成在试剂中的降解速率。



1. 一种制备玻璃制品的方法,所述方法包括:
形成包含芯和与所述芯相邻的包覆的玻璃制品,所述芯包括芯玻璃组成,所述包覆包括不同于所述芯玻璃组成的包覆玻璃组成;
其中,所述包覆玻璃组成包含45-60摩尔%的 SiO_2 和8-19摩尔%的 Al_2O_3 ;
其中,所述包覆玻璃组成在试剂中的降解速率大于所述芯玻璃组成在所述试剂中的降解速率;
其中,所述包覆玻璃组成包括 $50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数(CTE)以及至少50kP的液相线粘度。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述包覆玻璃组成不含As和Cd;以及所述包覆玻璃组成在所述试剂中的降解速率至少是所述芯玻璃组成在所述试剂中的降解速率的10倍。
3. 如权利要求1所述的方法,所述方法还包括通过使得所述玻璃制品与所述试剂接触,去除至少一部分的所述包覆。
4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述玻璃制品包括层叠玻璃片,所述包覆包括第一包覆层和第二包覆层,以及所述芯包括芯层,其布置在所述第一包覆层和所述第二包覆层之间。
5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述芯层包括内芯层、第一外芯层和第二外芯层,所述第一外芯层布置在所述第一包覆层和所述内芯层之间,所述第二外芯层布置在所述第二包覆层和所述内芯层之间,以及其中,所述第一外芯层和所述第二外芯层分别包括所述芯玻璃组成。
6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述第一包覆层、所述第一外芯层、所述第二包覆层和所述第二外芯层分别包括低于所述内芯层的CTE。
7. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,相比于分别是所述第一外芯层和所述第二外芯层的情况,所述第一包覆层和所述第二包覆层分别包括在所述试剂中更高的降解速率。
8. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,形成所述玻璃层叠体包括使得所述芯层分别与所述第一包覆层和所述第二包覆层在熔合拉制设备上接触。
9. 如权利要求1-8中任一项所述的方法,所述方法还包括使得所述玻璃制品的所述包覆与成形表面接触,之后通过使得所述玻璃制品接触所述试剂,来去除至少一部分的所述包覆。
10. 如权利要求9所述的方法,所述方法还包括基于所述成形表面的表面状态,来确定包覆厚度或者芯-包覆粘度比中的至少一种。
11. 如权利要求1-8中任一项所述的方法,所述方法还包括去除上整个包覆,从而将所述芯的表面暴露出来。
12. 如权利要求11所述的方法,所述方法还包括在去除了至少一部分的所述包覆之后,使得所述玻璃制品经受离子交换过程。
13. 如权利要求1-8中任一项所述的方法,所述方法还包括引起所述芯与所述包覆之间的离子交换。
14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,引起所述芯与所述包覆之间的离子交换包括加热所述玻璃制品。

15. 一种制备玻璃制品的方法,所述方法包括:

将层叠玻璃片的外表面与玻璃加工单元接触,所述层叠玻璃片包括布置在第一包覆层和第二包覆层之间的芯层,所述第一包覆层和所述第二包覆层独立地包含45-60摩尔%的 SiO_2 以及8-19摩尔% Al_2O_3 ,所述第一包覆层和所述第二包覆层不含As和Cd;以及

使得所述第一包覆层和所述第二包覆层与试剂接触,从而至少部分去除所述第一包覆层和所述第二包覆层,所述第一包覆层和所述第二包覆层在所述试剂中的降解速率与所述芯层在所述试剂中的降解速率之比分别至少为10。

16. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述试剂不含HF。

17. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述玻璃加工单元包括成形单元,使得所述层叠玻璃片接触所述玻璃加工单元包括用所述成形单元的成形表面啮合住所述层叠玻璃片,从而形成模制玻璃制品,所述模制玻璃制品包括与所述成形表面互补的形状,以及使得所述第一包覆层和所述第二包覆层与所述试剂接触包括从所述模制玻璃制品去除所述第一包覆层和所述第二包覆层。

18. 一种玻璃制品,所述玻璃制品包括:

包括芯玻璃组成的芯;以及

与所述芯相邻且包括包覆玻璃组成的包覆,所述包覆玻璃组成包含45-60摩尔%的 SiO_2 ,8-19摩尔%的 Al_2O_3 , $50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数(CTE),以及至少50kP的液相线粘度;

其中,所述包覆玻璃组成在试剂中的降解速率大于所述芯玻璃组成在所述试剂中的降解速率。

19. 如权利要求18所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆玻璃组成不含As和Cd,以及所述包覆玻璃组成在所述试剂中的降解速率与所述芯玻璃组成在所述试剂中的降解速率之比至少为10。

20. 如权利要求18所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆玻璃组成的CTE小于所述芯玻璃组成的CTE。

21. 如权利要求18所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆玻璃组成的应变温度小于所述芯玻璃组成的应变温度。

22. 如权利要求18所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆玻璃组成包含13-19摩尔%的 Al_2O_3 ,5-23摩尔%的 B_2O_3 ,以及3-21摩尔%的 Na_2O 。

23. 如权利要求18所述的玻璃制品,其特征在于,所述试剂包括50体积%的HCl水性溶液,以及以在60 $^\circ\text{C}$ 的超声浴中接触所述试剂持续30分钟之后百分比重量损失而言,所述包覆玻璃组成在所述试剂中的降解速率为0.9-29%。

24. 如权利要求18-23中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,所述包覆包括第一包覆层和第二包覆层,以及所述芯包括芯层,其布置在所述第一包覆层和所述第二包覆层之间。

25. 如权利要求24所述的玻璃制品,其特征在于,所述芯层包括内芯层、第一外芯层和第二外芯层,所述第一外芯层布置在所述第一包覆层和所述内芯层之间,所述第二外芯层布置在所述第二包覆层和所述内芯层之间,以及其中,所述第一外芯层和所述第二外芯层分别包括所述芯玻璃组成。

26. 如权利要求24所述的玻璃制品,所述玻璃制品还包括0.05-3mm的厚度,其中,所述

芯层的厚度与所述第一包覆层和所述第二包覆层的总厚度之比至少为1。

27. 如权利要求18-23中任一项所述的玻璃制品,其特征在于,使得所述玻璃制品与所述试剂接触0.1-10小时导致从所述芯至少部分去除所述包覆并将所述芯的外表面暴露出来。

28. 一种显示器,其包括覆盖玻璃,所述覆盖玻璃是根据权利要求1-8或15-17中任一项所述方法形成的,或者所述覆盖玻璃包括如权利要求18-23中任一项所述的玻璃制品。

29. 如权利要求28所述的显示器,其特征在于,所述覆盖玻璃包括集成覆盖玻璃和滤色器或者集成触摸覆盖玻璃。

30. 一种汽车玻璃窗或建筑面板,其是根据权利要求1-8或15-17中任一项所述方法形成的,或者其包括如权利要求18-23中任一项所述的玻璃制品。

玻璃制品及其形成方法

[0001] 背景

[0002] 本申请要求2014年3月13日提交的美国临时申请第61/952580号以及2014年5月7日提交的美国临时申请第61/989717号的优先权,它们各自的全文通过引用结合于此。

[0003] 1. 领域

[0004] 本文涉及玻璃制品,更具体地,涉及层叠玻璃制品,其包括至少两层玻璃层,所述至少两层玻璃层在试剂中具有不同降解速率,以及使用此类玻璃制品来制造具有无缺陷表面的经加工的玻璃制品。

2. 技术背景

[0005] 玻璃制品,例如玻璃棒或玻璃片的加工或处理会损伤玻璃制品的表面。例如,玻璃片可以模制以形成具有任意各种不同三维形状的模制玻璃制品。在模制过程中,模具表面上存在的任何缺陷都会被转移到模制玻璃制品的表面。可以通过研磨和抛光从模制玻璃制品去除产生的缺陷,所述研磨和抛光会是耗时、昂贵且难以进行的,特别是对于非平坦表面而言。或者,可以通过酸蚀刻去除缺陷,这会使得模制玻璃制品具有视觉可见的粗糙表面。

[0006] 概述

[0007] 本文揭示了玻璃制品和用来形成玻璃制品的方法。玻璃制品包括芯和包覆。芯包括芯玻璃组成,以及包覆包括不同于芯玻璃组成的包覆玻璃组成。包覆玻璃组成在试剂中的降解速率大于芯玻璃组成在试剂中的降解速率。

[0008] 本文揭示了一种方法,所述方法包括形成玻璃制品。玻璃制品包括芯和与芯相邻的包覆。芯包括芯玻璃组成。包覆包括包覆玻璃组成,其不同于芯玻璃组成。包覆玻璃组成包含约45-60摩尔%的 SiO_2 以及约8-19摩尔%的 Al_2O_3 。包覆玻璃组成基本不含As和Cd。包覆玻璃组成在试剂中的降解速率至少是芯玻璃组成在试剂中的降解速率的10倍。

[0009] 还揭示了一种方法,所述方法包括形成层叠玻璃片,其包括布置在第一包覆层和第二包覆层之间的芯层。第一包覆层和第二包覆层独立地包含约45-60摩尔%的 SiO_2 以及约8-19摩尔%的 Al_2O_3 。第一包覆层和第二包覆层基本不含As和Cd。层叠玻璃片的外表面与加工单元接触。第一包覆层和第二包覆层与试剂接触,从而至少部分去除第一包覆层和第二包覆层。第一包覆层和第二包覆层各自在试剂中的降解速率与芯层在试剂中的降解速率之比至少为10。

[0010] 还揭示了玻璃制品,其包括芯和与芯相邻的包覆。芯包括芯玻璃组成。包覆包括包覆玻璃组成。包覆玻璃组成包含约45-60摩尔%的 SiO_2 ,约8-19摩尔%的 Al_2O_3 ,约为 $50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数(CTE),以及至少约50kP的液相线粘度。包覆玻璃组成基本不含Pb、As和Cd。包覆玻璃组成在试剂中的降解速率与芯玻璃组成在试剂中的降解速率之比至少约为10。

[0011] 还揭示了玻璃制品,其包括芯和基本包封住芯的包覆。芯包括芯玻璃组成。包覆包括包覆玻璃组成。包覆玻璃组成包含约45-60摩尔%的 SiO_2 ,约8-19摩尔%的 Al_2O_3 ,约为 $50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数(CTE),以及至少约50kP的液相线粘度。包覆玻璃组成

基本不含As和Cd。使得玻璃制品与试剂接触约为0.5-10小时,导致从芯至少部分去除包覆并将芯的外表面暴露出来。

[0012] 在以下的详细描述中提出了本发明的其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的各种实施方式而被认识。

[0013] 应理解,上面的一般性描述和下面的详细描述都仅仅是示例性的,用来提供理解权利要求书的性质和特点的总体评述或框架。所附附图提供了对本发明的进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了本发明的一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释各种实施方式的原理和操作。

附图说明

[0014] 图1是玻璃制品的一个示例性实施方式的部分横截面图。

[0015] 图2是玻璃制品的另一个示例性实施方式的部分横截面图。

[0016] 图3是用于形成玻璃制品的设备的一个示例性实施方式的横截面图。

[0017] 图4是图1所示的玻璃制品的部分横截面图,在其外表面中形成有缺陷。

[0018] 图5是图1和3所示的玻璃制品的部分横截面图,去除了包覆。

[0019] 图6显示玻璃片的一个示例性实施方式的模拟响应,所述玻璃片待与包含突出物的成形表面的一个示例性实施方式接触。

[0020] 图7显示预测包覆厚度,其足以避免由成形表面的一个示例性突出物形成的玻璃片的一个示例性实施方式的芯层中的视觉可见缺陷。

[0021] 图8显示预测包覆厚度,其足以避免由成形表面的另一个示例性突出物形成的玻璃片的一个示例性实施方式的芯层中的视觉可见缺陷。

[0022] 图9表示预测包覆厚度(其足以避免玻璃制品的一个示例性实施方式的芯层中的视觉可见缺陷)与成形表面的一个示例性突出物的幅度和宽度的关系。

[0023] 图10表示一种示例性芯玻璃组成与一种示例性包覆玻璃组成的降解速率,表示为蚀刻厚度与时间的关系。

[0024] 图11是在去除包覆之前的模制玻璃制品的一个示例性实施方式的照片。

[0025] 图12是图11的模制玻璃制品在去除了包覆之后的照片。

[0026] 图13是模制玻璃制品在从一半的模制玻璃制品去除包覆之后的另一个示例性实施方式的照片。

[0027] 图14是在去除包覆之前的模制玻璃制品的另一个示例性实施方式的照片。

[0028] 图15是图14的模制玻璃制品在去除了包覆之后的照片。

[0029] 发明详述

[0030] 下面详细参考示例性实施方式,这些实施方式在附图中示出。只要有可能,在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部件。附图中的组件不一定是成比例的,相反地,进行了突出强调来显示示例性实施方式的原理。

[0031] 本文所用术语“液相线粘度”指的是玻璃组合物在玻璃组合物的液相线温度下的剪切粘度。

[0032] 本文所用术语“液相线温度”指的是玻璃组合物中发生失透的最高温度。

[0033] 本文所用术语“热膨胀系数”或者“CTE”指的是玻璃组合在约为20-300℃温度范围的平均热膨胀系数。

[0034] 当使用术语“基本不含”来描述玻璃组合中不存在特定氧化物组分时,指的是玻璃组合不含该组分或者该组分以小于0.2摩尔%的痕量存在于玻璃组合中。

[0035] 在本文通篇中,除非另有说明,否则组成成分(如SiO₂、Al₂O₃和B₂O₃等)的浓度基于氧化物的摩尔百分数(摩尔%)来给出。

[0036] 图1是包含芯和与芯相邻的包覆的玻璃制品的一种示例性实施方式的横截面图。包覆可以与芯直接相邻或者与芯间隔了一层或多层中间玻璃层。在一些实施方式中,包覆包括至少部分包封了芯的外壳。包覆可有助于在玻璃制品的加工和/或处理过程中保护芯,如本文所述。在图1所示的实施方式中,玻璃制品包括层叠玻璃片100。玻璃片100可以如图1所示是平坦的,或者可以不是平坦的。玻璃片100的芯包括芯层102。芯层可以如图1所示包括单层,或者可以包括多层。玻璃片100的包覆包括第一包覆层104和第二包覆层106。如图1所示,第一包覆层和第二包覆层可以分别包括单层,或者可以包括多层。芯层102布置在第一包覆层104和第二包覆层106之间。第一包覆层104和第二包覆层106是玻璃片100的外层。芯层102包括第一主表面和与第一主表面相对的第二主表面。在一些实施方式中,第一包覆层104熔合到芯层102的第一主表面。作为补充或替代,第二包覆层106熔合到芯层102的第二主表面。第一包覆层104与芯层102之间的界面,和/或第二包覆层106与芯层102之间的界面可以不含任何粘结材料(例如,粘合剂、涂层或者添加或构造成使得各包覆层和芯层粘合的任意非玻璃材料)。因此,将包覆层104和/或106直接熔合到芯层102和/或与芯层直接相邻步骤。在一些实施方式中,玻璃片包括布置在芯层与第一包覆层之间和/或芯层与第二包覆层之间的一层或多层中间层。例如,中间层包括中间玻璃层和/或扩散层,其形成在芯层与包覆层的界面处。扩散层可以包括掺混区域,其包含与扩散层相邻的各层的组分。在一些实施方式中,玻璃片100包括玻璃-玻璃层叠体(例如,原位熔合的多层玻璃-玻璃层叠体),其中,直接相邻的玻璃层之间的界面是玻璃-玻璃界面。

[0037] 图2是包含芯和与芯相邻的包覆的玻璃制品的另一种示例性实施方式的横截面图。在图2所示的实施方式中,玻璃制品包括层叠玻璃片110。玻璃片110与参照图1所述的玻璃片100是相似的。例如,玻璃片110包括布置在第一包覆层114和第二包覆层116之间的芯层112。芯层112包括多层。例如,在图2所示的实施方式中,芯层112包括布置在第一外芯层112b和第二外芯层112c之间的内芯层112a。第一外芯层112b布置在第一包覆层114和内芯层112a之间。第二外芯层112c布置在第二包覆层116和内芯层112a之间。

[0038] 在一些实施方式中,芯包括芯玻璃组成,以及包覆包括不同于芯玻璃组成的包覆玻璃组成。例如,在图1所示的实施方式中,芯层102包括芯玻璃组成,以及第一包覆层104和第二包覆层106分别包括包覆玻璃组成。在其他实施方式中,第一包覆层104包括第一包覆玻璃组成,以及第二包覆层106包括第二包覆玻璃组成,其不同于芯玻璃组成和/或第一包覆玻璃组成。在图2所示的实施方式中,内芯层112a包括内芯玻璃组成,以及第一外芯层112b和第二外芯层112c分别包括不同于内芯玻璃组成的外芯玻璃组成。在其他实施方式中,第一外芯层112b包括第一外芯玻璃组成,以及第二外芯层112c包括第二外芯玻璃组成,其不同于内芯玻璃组成和/或第一外芯玻璃组成。

[0039] 可以采用合适工艺(例如熔融拉制法、下拉法、狭缝拉制法、上拉法、辊法或者离线

层叠法)来形成玻璃制品。在一些实施方式中,采用熔合拉制法来形成玻璃制品。图3显示层叠溢流分配器设备200的一个示例性实施方式,其可用于形成玻璃制品,例如,采用熔合拉制工艺的玻璃片100。设备200一般地构造成如美国专利第4,214,886号所述,其全文通过参考结合于此。设备200包括下溢流分配器220,其布置在上溢流分配器240的下方。下溢流分配器220包括凹槽222。第一玻璃组合物224(例如,芯玻璃组成)熔化并以粘性状态进料到凹槽222中。第一玻璃组合物224形成玻璃片100的芯层102。上溢流分配器240包括凹槽242。第二玻璃组合物244(例如,包覆玻璃组成)熔化并以粘性状态进料到凹槽242中。第二玻璃组合物244形成玻璃片100的包覆层104和106。

[0040] 第一玻璃组合物224溢流通过凹槽222并向下流过上溢流分配器220的相对成形外表面226和228。成形外表面226和228在拉制线230处汇聚。向下流过上溢流分配器220的各成形外表面226和228的第一玻璃组合物224的物流在拉制线230处汇聚,在那里它们熔合到一起形成玻璃片100的芯层102。

[0041] 第二玻璃组合物244溢流通过凹槽242并向下流过上溢流分配器240的相对成形外表面246和248。第二玻璃组合物244经由上溢流分配器240发生向外偏转,从而使得第二玻璃组合物绕着下溢流分配器220流动,并与在下溢流分配器的成形外表面226和228上流过的第一玻璃组合物224发生接触。第二玻璃组合物244的物流分别与在下溢流分配器220的各成形外表面226和228上向下流过的第一玻璃组合物224的物流熔合。在第一玻璃组合物224的物流在拉制线230处汇聚之后,第二玻璃组合物244形成玻璃片100的包覆层104和106。

[0042] 在一些实施方式中,玻璃片100是从下溢流分配器220的拉制线230离开的玻璃带的一部分,如图3所示。切断玻璃带以从其分离玻璃片100。因此,玻璃片100是从玻璃带切割出来的。可以采用合适的技术来切断玻璃带,例如,划线、弯曲、热冲击和/或激光切割。

[0043] 在一些实施方式中,玻璃制品(例如玻璃片100或者玻璃片110)包括如下厚度:至少约0.05mm,至少约0.1mm,至少约0.2mm,至少约0.3mm,或者至少约0.5mm。作为补充或替代,玻璃制品包括如下厚度:至多约12.5mm,至多约10mm,至多约5mm,至多约3mm,至多约1.5mm,或者至多约0.5mm。例如,玻璃制品包括约0.2-12.5mm的厚度。作为补充或替代,芯(例如芯层102或芯层112)包括约为0.1-12mm的厚度。作为补充或替代,包覆(例如第一包覆层104和第二包覆层106分别)包括约为0.025-0.25mm的厚度。

[0044] 在一些实施方式中,芯层(例如芯层102或者芯层112)的厚度与玻璃片的厚度之比至少约0.7,至少约0.8,至少约0.85,至少约0.9,或者至少约0.95。作为补充或替代,内芯层112a的厚度与芯层112的厚度之比至少约0.7,至少约0.8,至少约0.85,至少约0.9,或者至少约0.95。在一些实施方式中,芯(例如芯层102或者芯层112)的厚度与包覆(例如,包覆层104和106的总厚度)的厚度之比至少约1,至少约3,至少约5,至少约7,或者至少约9。作为补充或替代,芯的厚度与包覆的厚度之比至多约20,至多约15,或者至多约10。

[0045] 虽然图1所示的玻璃片100包括三层,以及图2所示的玻璃片110包括五层,但是本文也包括其他实施方式。在其他实施方式中,玻璃片可以具有确定的层数,例如两层、四层或者更多层。例如,可以省略第一包覆层或者第二包覆层中的一个,使得玻璃片包括两层玻璃片。可以采用两个溢流分配器来形成包括两层的玻璃片,所述两个溢流分配器布置成使得两层在从溢流分配器的各拉制线离开时接合,或者采用单个溢流分配器来形成包括两层

的玻璃片,所述单个溢流分配器具有分开的凹槽,从而使得两种玻璃组合物从溢流分配器的相对成形外表面上流动并在溢流分配器的拉制线处汇聚。可以采用额外的溢流分配器和/或采用具有分开的凹槽的溢流分配器来形成包含四层或更多层的玻璃片。因此,可以通过相应地改变溢流分配器来形成具有确定层数的玻璃片。在一些实施方式中,在芯层和包覆层之间布置一层或多层中间层。因此,包覆层可以是外部层,而不考虑层叠玻璃片中所包含总层数。

[0046] 在一些实施方式中,玻璃制品可构造成玻璃棒或者玻璃丝,其包括拉长的芯和绕着芯布置的包覆层。玻璃制品可以具有合适的横截面形状,例如圆形、椭圆形、三角形、矩形或者其他多边形或者非多边形形状。

[0047] 在一些实施方式中,玻璃制品包括原始外表面。原始外表面是基本光滑和均匀的。在图1所示的实施方式中,玻璃片100包括原始(即基本光滑和均匀的)外表面(即第一和第二包覆层104和106的外表面)。类似地,在图2所示的实施方式中,玻璃片110包括原始外表面(即第一和第二包覆层114和116的外表面)。在一些实施方式中,在没有经过研磨或抛光的情况下形成玻璃片的原始外表面。例如,如本文所述,在熔合拉制工艺过程中形成原始外表面。原始外表面可以是在形成玻璃片的过程中,外表面与设备200之间无接触的结果。

[0048] 在一些实施方式中,玻璃制品的芯包括原始外表面。芯和包覆之间的界面是基本光滑和均匀的。在图1所示的实施方式中,玻璃片100的芯层102包括原始(例如基本光滑和均匀的)外表面(即芯层分别与第一和第二包覆层104和106之间的界面)。类似地,在图2所示的实施方式中,玻璃片110的芯层112包括原始外表面(即芯层分别与第一和第二包覆层114和116之间的界面)。在一些实施方式中,如本文所述,在熔合拉制工艺过程中形成芯层的原始外表面。

[0049] 在一些实施方式中,使得玻璃制品经受加工和/或处理,在期间,玻璃制品的外表面被一个或多个玻璃加工单元啮合住。玻璃加工单元可包括玻璃制品的加工、运输和/或储存过程中使用的合适装备,例如,夹持单元(例如,吸盘或夹具)、搬运单元(例如,运输机、推车或架子)、成形单元(例如,模具或者模头)或者啮合住玻璃制品的其他装备类型。图4是图1所示的玻璃制品在被加工单元啮合之后的部分横截面图。用玻璃加工单元啮合住玻璃制品可能损坏玻璃制品的外表面,使得玻璃制品的外表面不再是原始的。例如,在一些实施方式中,在用加工单元啮合之后,玻璃制品的外表面包含缺陷(例如,压痕、突出或划痕),使得外表面是不光滑和/或不均匀的。

[0050] 在一些实施方式中,玻璃片的外表面100与成形单元接触。成形单元包括成形表面,以及将玻璃片100维持在足够高的温度,使得玻璃片与成形单元的接触赋予了玻璃片与成形表面的形状互补的形状。成形单元啮合住玻璃片100以形成模制玻璃制品。在一些实施方式中,成形单元的成形表面包括瑕疵(例如,压痕或突出),这在形成模制玻璃制品的过程中赋予了玻璃片100的外表面的缺陷。成形表面上的瑕疵可以是例如制造缺陷、由于重复使用导致的成形表面上的磨损或者布置在成形表面上的外来材料的结果。在一些实施方式中,在被成形单元啮合之后,玻璃片100的外表面不再是原始的。例如,在被成形单元啮合之后,模制玻璃制品包括如图4所示的非光滑和/或非均匀外表面。

[0051] 在一些实施方式中,玻璃制品的外表面上的缺陷限于包覆,没有延伸进入芯。例如,如图4所示,缺陷限于第一包覆层104和/或第二包覆层106,没有延伸进入芯层102。包覆

保护芯免受处理和/或加工过程中的损坏。在一些实施方式中,从芯部分或者基本上完全去除包覆,将芯的外表面暴露出来。图5是图1和4所示的玻璃制品在去除了包覆之后的部分横截面图。从芯去除了受损包覆,将芯的原始外表面暴露出来。例如,在一些实施方式中,如图5所示,从芯层102去除第一包覆层104和第二包覆层106,将芯层的外表面暴露出来。芯层102的暴露外表面包括原始表面。去除第一和第二包覆层104和106从玻璃制品去除了第一和第二包覆层中的缺陷,使得玻璃制品具有原始表面,其基本不含由于加工单元所赋予玻璃制品的缺陷。

[0052] 图6显示玻璃片100的模拟响应,所述玻璃片100待与包含突出物302的成形表面300的一个示例性实施方式接触。在一些实施方式中,第一包覆层104至少部分吸收突出物302的影响,从而使得由于突出物302所导致的芯层与第一包覆层之间的界面处的芯层102的缺陷最小化。换言之,相比于玻璃片100的表面处的第一包覆层104中的缺陷,由于突出物302所导致的界面处的芯层102中的缺陷更宽和幅度更小。

[0053] 相对于突出物的尺寸,由于成形表面上的突出物所导致的芯层中的缺陷尺寸取决于芯-包覆粘度比和包覆厚度。图7和8图示性显示了足以避免由于成形表面300上的突出物302导致芯层102中的视觉可见缺陷的预测包覆厚度。图7所呈现的数据是基于幅度为5 μm 和宽度为20 μm 的突出物302计算的。芯层中缺陷的视觉可见性与缺陷的斜率有关。曲线310对应于芯层102中斜率为1/1000的缺陷。曲线312对应于芯层102中斜率为1/5000的缺陷。图8所呈现的数据是基于幅度为20 μm 和宽度为20 μm 的突出物302计算的。曲线320对应于芯层102中斜率为1/1000的缺陷。曲线322对应于芯层102中斜率为1/5000的缺陷。图7-8显示了随着芯-包覆粘度比的增加,足以避免芯中的视觉可见缺陷的包覆厚度的减少。因而,在较高的芯-包覆粘度比的情况下,较薄的包覆就足以避免芯中视觉可见的缺陷。

[0054] 在一些实施方式中,基于成形表面的表面状态,对包覆厚度或者芯-包覆粘度比中的至少一个进行调节。例如,表面状态包括预期的突出物尺寸或者表面粗糙度。因此,基于成形表面的表面状态对包覆厚度和/或芯-包覆粘度比进行调节,以实现基本不含视觉可见缺陷的芯。例如,可以通过增加芯粘度,降低包覆粘度,和/或增加包覆厚度,来制造对于视觉可见缺陷更具有抗性的芯层。对芯层对于视觉可见缺陷的抗性进行调节的能力能够实现将玻璃片适用于模具表面。例如,随着模具磨损的增加,可以增加芯粘度。作为补充或替代,随着模具磨损的增加,可以降低包覆粘度。作为补充或替代,随着模具磨损的增加,可以增加包覆厚度。模具磨损可表现为例如模具使用时长或者在模具中形成的玻璃制品的个数。

[0055] 在一些实施方式中,如本文参照玻璃片100所述,用玻璃加工单元啮合玻璃片110。例如,玻璃片110的外表面与成形单元接触,这在模制玻璃制品的形成过程中,向玻璃片的外表面赋予了缺陷。在一些实施方式中,缺陷限于第一包覆层114和/或第二包覆层116,没有延伸进入芯层112。在一些实施方式中,从芯层112至少部分去除第一包覆层114和第二包覆层116,将芯层的外表面暴露出来,所述芯层的外表面可以包括原始表面。

[0056] 通过包覆保护芯可以防止在处理和/或加工过程中导致对玻璃制品的芯造成破坏。可以通过去除包覆,来去除对玻璃制品所造成的破坏。通过包覆来保护芯可以允许使用在其成形表面上具有瑕疵的成形单元。这可以延长成形单元的可使用次数(即成形表面的使用寿命),之后再对成形表面进行替换或修复或重新调节。通过包覆保护芯可以实现生产具有原始外表面的模制玻璃制品,而不需要对模制玻璃制品进行研磨或抛光。

[0057] 在一些实施方式中,包覆没有芯那么耐用。例如,在图1所示的实施方式中,第一包覆层104和第二包覆层106没有芯层102那么耐用。在图2所示的实施方式中,第一包覆层114和第二包覆层116没有第一外芯层112b和第二外芯层112c那么耐用。在一些实施方式中,内芯层112a被包封在第一和第二外芯层112b和112c中。因为内芯层112a受到第一和第二外芯层112b和112c的保护,内芯层可以比第一和第二包覆层114和116或者第一和第二外芯层112b和112c更耐用或者没有它们耐用。相比于(例如,芯层102或者第一和第二外芯层112b和112c)的芯玻璃组成的情况,(例如,第一和第二包覆层104和106或者第一和第二包覆层114和116的)包覆玻璃组成包括在试剂中更大的降解速率。在一些实施方式中,包覆玻璃组成在试剂中的降解速率至少是芯玻璃组成在试剂中的降解速率的10倍。在一些实施方式中,玻璃制品与试剂接触,从而从芯去除至少一部分包覆,并将芯的外表面暴露出来。包覆和芯之间的耐用性差异可以实现通过使得玻璃制品与试剂接触来降解或溶解包覆,从而从芯去除包覆,而不对芯造成明显降解或溶解。

[0058] 试剂包括能够降解或溶解玻璃制品(例如,包覆和/或芯)的合适组分。例如,试剂包括酸、碱、其他合适组分,或其组合。在一些实施方式中,试剂包括酸,例如无机酸(例如, HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 H_3BO_3 、 HBr 、 HClO_4 或 HF),羧酸(例如, CH_3COOH),或其组合。例如,在一些实施方式中,试剂包括 HCl (例如,水中50体积%的 HCl)。作为补充或替代,试剂包括 HNO_3 。在一些实施方式中,试剂包括碱,例如 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$,或其组合。

[0059] 在一些实施方式中,试剂基本不含 HF 。 HF 与许多不同氧化物反应,因而与大多数玻璃组成具有高度反应性。例如, HF 与二氧化硅反应形成气态或者水溶性氟化硅。使得玻璃制品的芯与包含 HF 的试剂接触可能导致 HF 与芯发生反应,这会导致芯表面的粗糙化或者损伤。采用基本不含 HF 的试剂可防止试剂与芯的明显反应,从而实现在不损坏芯表面的情况下从芯去除包覆。

[0060] 在一些实施方式中,玻璃制品与试剂接触,从而如本文所述,从芯至少部分去除包覆。在去除包覆之后,可以将芯至少部分暴露出来。例如,作为使得层叠玻璃制品与试剂接触至少约0.1小时、至少约0.5小时、至少约1小时、或者至少约2小时的响应,使得芯至少部分暴露出来。作为补充或替代,作为使得层叠玻璃制品与试剂接触至多约10小时、至多约5小时、或者至多约2小时的响应,使得芯至少部分暴露出来。可以对玻璃制品与试剂发生接触的条件(例如,试剂浓度、温度和/或使用超声振荡)进行调节,以调节包覆的降解速率。

[0061] 在一些实施方式中,试剂包括第一试剂和第二试剂。玻璃制品与第一试剂接触,从而从芯去除第一部分的包覆,以及然后与第二试剂接触,从而从芯去除第二部分的包覆。在一些实施方式中,第一试剂包含 HF 。玻璃制品与第一试剂接触足够短的时间,使得在玻璃制品与第一试剂接触之后以及玻璃制品与第二试剂接触之前,芯仍然基本包封在包覆内。包含 HF 的第一试剂可用于较为快速地降解第一部分的包覆,而不使得芯与第一试剂接触(这会破坏芯的外表面)。在一些实施方式中,第二试剂基本不含 HF 。作为补充或替代,包覆在第二试剂中的降解速率大于芯在第二试剂中的降解速率,如本文所述。芯可以与第二试剂接触(例如,去除第二部分的包覆之后),而不损坏芯的外表面。

[0062] 在一些实施方式中,在去除包覆之后(例如,基本完全去除或者部分去除包覆之后),使得芯的外表面与试剂接触。虽然芯比包覆更为耐用,但是,在一些实施方式中,试剂

也在一定程度上降解了芯。在芯与试剂接触之后,通过试剂可以使得至少一部分的芯发生降解,从而去除了芯的最外部分的外表面。例如,去除的最外部分高至约1 μ m厚。这可有助于通过例如弄钝芯表面处的断裂尖端(fracture tip)来强化芯。

[0063] 在一些实施方式中,引起包覆和芯之间的离子交换。芯(例如,芯层102或者第一和第二外芯层112b和112c)中存在的较小阳离子(例如,单价碱金属阳离子或者二价碱土金属阳离子)被包覆(例如,第一和第二包覆层104和106或者第一和第二包覆层114和116)中的较大阳离子(例如,单价碱金属阳离子、二价碱土金属阳离子或者 Ag^+)替换。例如,在一些实施方式中,芯中存在的 Na^+ 被包覆中存在的 K^+ 替换。较小的阳离子和较大的阳离子可具有相同价态或氧化态。用较大的阳离子置换较小的阳离子,在芯中产生处于压缩或者压缩应力(CS)的表面层。表面层延伸进入芯的内部或本体的层深度(DOL)。这可有助于增加在去除包覆之后的玻璃制品的强度。表面层中的压缩应力被芯的内部区域中的拉伸应力(TS)或中心张力所平衡。可以通过合适的方法引起离子交换,例如,在从芯去除包覆之前对玻璃制品进行加热。

[0064] 在一些实施方式中,第一和第二外芯层112b和112c是可离子交换的。因此,可以在去除包覆之后使得玻璃制品经受离子交换过程,从而在外芯层中产生处于压缩或者压缩应力的表面层。离子交换过程可以包括合适的离子交换工艺,包括例如,使得玻璃制品与熔盐发生接触。

[0065] 在一些实施方式中,芯玻璃组成和包覆玻璃组成分别包括适合采用熔合拉制工艺来形成玻璃制品(例如,层叠玻璃片100或者层叠玻璃片110)的性质(例如,液相线粘度、液相线温度和CTE),如本文所述。作为补充或替代,包覆玻璃组成没有芯玻璃组成那么耐用,如本文所述。

[0066] 在一些实施方式中,芯玻璃组成包含约62-77摩尔%的 SiO_2 。作为补充或替代,芯玻璃组成包含约2-13摩尔%的 Al_2O_3 。作为补充或替代,芯玻璃组成包含约0-10摩尔%的 B_2O_3 。作为补充或替代,芯玻璃组成包括选自下组的碱金属氧化物: Na_2O 、 K_2O ,及其组合。例如,芯玻璃组成包含约0-15摩尔%的 Na_2O 和/或约0-12摩尔%的 K_2O 。作为补充或替代,芯玻璃组成包括选自下组的碱土金属氧化物: CaO 、 MgO 、 SrO 、 BaO ,及其组合。例如,芯玻璃组成包含约0-1摩尔%的 CaO ,约2-7摩尔%的 MgO ,约0-7摩尔%的 SrO ,和/或约0-3摩尔%的 BaO 。作为补充或替代,芯玻璃组成包含约0-1摩尔%的 SnO_2 。在一些实施方式中,芯玻璃组成的碱金属氧化物(R_2O)浓度与芯玻璃组成的 Al_2O_3 浓度之差约为1-9。

[0067] 虽然本文描述了芯玻璃组成的示例性实施方式,芯玻璃组成可包含适量的合适组分,从而使得芯玻璃组成与用于形成玻璃制品的包覆玻璃组成是相容的,如本文所述。例如,芯玻璃组成的液相线粘度、液相线温度和/或CTE相对于包覆玻璃组成的那些可以实现采用熔合拉制工艺形成玻璃制品,如本文所述。又例如,在试剂中,芯玻璃组成可以比包覆玻璃组成更为耐用,如本文所述。因此,芯玻璃组成不限于本文所述的示例性实施方式。

[0068] 在本文所述的实施方式中,包覆玻璃组成包含 SiO_2 ,其可以作为玻璃网络形成剂。例如,第二玻璃组成包含约45-60摩尔%的 SiO_2 。如果 SiO_2 的浓度过低,则包覆玻璃组成会与熔合拉制设备(例如,难熔材料)中存在的常见组分Zr是不相容的。如果 SiO_2 的浓度过高,则包覆玻璃组成会具有不合乎希望的高耐用性,并且会具有太高的熔点,对玻璃的可成形性造成负面影响。

[0069] 在本文所述的实施方式中,包覆玻璃组成包含 Al_2O_3 ,其可以作为玻璃网络形成剂。例如,包覆玻璃组成包含约8-19摩尔%的 Al_2O_3 。 Al_2O_3 的存在可降低包覆玻璃组成的液相线温度,从而增加包覆玻璃组成的液相线粘度。如果 Al_2O_3 的浓度过低,则包覆玻璃组成会是不合乎希望的软的(例如,应变点会是不合乎希望的低的)并且会具有不合乎希望的高CTE。如果 Al_2O_3 的浓度过高,则包覆玻璃组成会与Zr不相容,并且会具有不合乎希望高的耐用性。

[0070] 在一些实施方式中,包覆玻璃组成包含 B_2O_3 ,其可以作为玻璃网络形成剂。例如,包覆玻璃组成包含约0-25摩尔%的 B_2O_3 。 B_2O_3 的存在可以降低第二玻璃组成的耐用性。作为补充或替代, B_2O_3 的存在可以降低包覆玻璃组成的粘度和液相线温度。例如,取决于玻璃组成, B_2O_3 的浓度增加1摩尔%,可获得相当粘度所需的温度降低约10-14℃。但是,取决于玻璃组成, B_2O_3 的浓度增加1摩尔%,会使得液相线温度降低约18-22℃。因此, B_2O_3 降低玻璃组合物的液相线温度会比其降低液相线粘度更为快速。如果 B_2O_3 的浓度过低,则包覆玻璃组成会具有不合乎希望高的耐用性。如果 B_2O_3 的浓度过高,则包覆玻璃组成会是不合乎希望的软的。

[0071] 在一些实施方式中,包覆玻璃组成包括选自下组的碱金属氧化物: Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O ,及其组合。例如,包覆玻璃组成包含约0-8摩尔%的 Li_2O 。作为补充或替代,包覆玻璃组成包含约0-21摩尔%的 Na_2O 。作为补充或替代,包覆玻璃组成包含约0-12摩尔%的 K_2O 。碱金属氧化物可以作为改性剂。例如, Na_2O 的存在可降低包覆玻璃组成的熔化温度,这会增加包覆玻璃组成的可成形性。在包含 Na_2O 的实施方式中,如果 Na_2O 的浓度过低,则包覆玻璃组成会具有不合乎希望高的耐用性。如果 Na_2O 的浓度过高,则芯玻璃组成会具有不合乎希望高的CTE。

[0072] 在一些实施方式中,包覆玻璃组成包括选自下组的碱土氧化物: CaO 、 MgO 、 SrO ,及其组合。例如,包覆玻璃组成包含约0-10摩尔%的 CaO 。作为补充或替代,包覆玻璃组成包含约0-2摩尔%的 MgO 。作为补充或替代,包覆玻璃组成包含约0-2摩尔%的 SrO 。

[0073] 在一些实施方式中,包覆玻璃组成包含选自下组的澄清剂: SnO_2 、 Sb_2O_3 、 Ce_2O_3 、Cl(例如,源自KCl或NaCl),及其组合。例如,包覆玻璃组成包含约0-0.1摩尔%的 SnO_2 。

[0074] 在一些实施方式中,包覆玻璃组成包含 P_2O_5 。例如,包覆玻璃组成包含约0-10摩尔%的 P_2O_5 。

[0075] 在一些实施方式中,包覆玻璃组成包括痕量的 ZrO_2 。例如,包覆玻璃组成包含约0-0.02摩尔%的 ZrO_2 。

[0076] 在一些实施方式中,包覆玻璃组成基本不含如下任意一种或者全部:Pb、As、Cd和Ba(即,包含所列元素的组成)。例如,包覆玻璃组成基本不含Pb。作为补充或替代,包覆玻璃组成基本不含As。作为补充或替代,包覆玻璃组成基本不含Cd。作为补充或替代,包覆玻璃组成基本不含Ba。

[0077] 在一些实施方式中,可以采用熔合拉制法来形成玻璃制品,如本文所述。在一些实施方式中,包覆玻璃组成的CTE小于或等于芯玻璃组成的CTE。例如,包覆玻璃组成的CTE约比芯玻璃组成的CTE小 $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,约小 $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,或者约小 $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。在一些实施方式中,包覆玻璃组成包括约为 $50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的CTE。在一些实施方式中,包覆玻璃组成的液相线粘度至少约为50kP,至少约为80kP,或者至少约为100kP。

[0078] 在在在一些实施方式中,玻璃制品的芯层包括多层。例如,在图2所示的实施方式中,芯层包括三层。在一些此类实施方式中,外芯玻璃组成的CTE小于或等于内芯玻璃组成的CTE。例如,外芯玻璃组成的CTE约比内芯玻璃组成的CTE小 $0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至 $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,约小 $0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至 $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,或者约小 $0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至 $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。因此,作为第一和第二外芯层与内芯层之间的CTE失配,第一和第二外芯层112b和112c包括压缩应力,以及内芯层112a包括拉伸应力。压缩应力可有助于在去除包覆以暴露出芯之后对玻璃制品进行强化。换言之,芯包括强化的芯。在一些实施方式中,包覆玻璃组成和外芯玻璃组成的CTE分别小于或等于内芯玻璃组成的CTE。

[0079] 在一些实施方式中,包覆玻璃组成在试剂中的降解速率与芯玻璃组成在试剂中的降解速率之比至少约为10,至少约为100,或者至少约为1000。降解速率可表述为例如,在与试剂接触给定时间段之后相对于样品初始重量的重量损失,在与试剂接触之后每单位时间的重量损失/样品表面积,或者其他合适方式。例如,表述为在60℃的超声浴中接触50体积%的HCl水性溶液持续30分钟之后的相对于样品原始重量的重量损失,包覆玻璃组成的降解速率至少约为0.9%,至少约为5%,至少约为10%,或者至少约为20%。作为补充或替代,表述为在60℃的超声浴中接触50体积%的HCl水性溶液持续30分钟之后的相对于样品原始重量的重量损失,包覆玻璃组成的降解速率至多约为30%。作为补充或替代,表述为在60℃的超声浴中接触50体积%的HCl水性溶液持续30分钟之后的相对于样品原始重量的重量损失,芯玻璃组成的降解速率至多约为2%,至多约为0.1%,或者至多约为0.01%。

[0080] 基于上文所述,应理解的是,本文揭示了较低耐用性玻璃组成(例如,用于玻璃制品的包覆玻璃组成)的各种实施方式。在一个示例性实施方式中,包覆玻璃组成包含:约45-60摩尔%的 SiO_2 ,约13-19摩尔%的 Al_2O_3 ,约5-23摩尔%的 B_2O_3 ,以及约3-21摩尔%的 Na_2O 。作为补充或替代,表述为在60℃的超声浴中接触50体积%的HCl水性溶液持续30分钟之后的相对于样品原始重量的重量损失,包覆玻璃组成的降解速率约为0.9-29%。作为补充或替代,包覆玻璃组成的降解速率至少是芯玻璃组成的降解速率的10倍。

[0081] 在另一个示例性实施方式中,包覆玻璃组成包含:约55-59摩尔%的 SiO_2 ,约12-16摩尔%的 Al_2O_3 ,约13-17摩尔%的 B_2O_3 ,以及约12-16摩尔%的 Na_2O 。作为补充或替代,表述为在60℃的超声浴中接触50体积%的HCl水性溶液持续30分钟之后的相对于样品原始重量的重量损失,包覆玻璃组成的降解速率约为1-3%。作为补充或替代,包覆玻璃组成的降解速率至少是芯玻璃组成的降解速率的10倍。

[0082] 在另一个示例性实施方式中,包覆玻璃组成包含:约47-51摩尔%的 SiO_2 ,约13-17摩尔%的 Al_2O_3 ,约17-21摩尔%的 B_2O_3 ,约13-17摩尔%的 Na_2O ,以及约0-4摩尔%的 CaO 。作为补充或替代,表述为在60℃的超声浴中接触50体积%的HCl水性溶液持续30分钟之后的相对于样品原始重量的重量损失,包覆玻璃组成的降解速率约为22-25%。作为补充或替代,包覆玻璃组成的降解速率至少是芯玻璃组成的降解速率的10倍。

[0083] 在一些实施方式中,显示器(例如,LED或LCD显示器)包括如本文所述的玻璃制品。例如,显示器包括包含玻璃制品的覆盖玻璃。在一些实施方式中,覆盖玻璃包括整合的覆盖玻璃和滤色器。在一些实施方式中,覆盖玻璃包括整合触摸覆盖玻璃。

[0084] 在一些实施方式中,汽车窗包括如本文所述的玻璃制品。汽车窗包括例如挡风玻璃、侧玻璃(sidelite)(例如,门玻璃或四分之一窗)、太阳顶(sun roof)、月亮顶(moon

roof)、后部玻璃(rear backlite),或者其他合适的玻璃或窗。

[0085] 在一些实施方式中,建筑面板包括如本文所述的玻璃制品。

[0086] 本文所述的玻璃制品的各种实施方式可用于各种应用,包括例如,消费者或商用电子器件中的覆盖玻璃或玻璃背板应用,例如LCD和LED显示器、计算机监视器和自动取款机(ATM);触摸屏或触摸传感器应用;便携式电子器件,包括例如移动电话、个人媒体播放器和平板电脑;集成电路应用,包括例如半导体晶片;光伏应用;建筑玻璃应用;汽车或车辆玻璃应用;商用或家用电器应用;或者发光应用,包括例如固态照明(例如,LED灯的光源)。

实施例

[0087] 通过以下实施例进一步阐述本发明的各个实施方式。

[0088] 根据下表1所列出的批料组成制备可适合用作玻璃制品的芯的多种芯玻璃组成。将氧化物成分组分的批料混合、熔融并形成玻璃板。测量玻璃熔体和所得玻璃制品的性质,结果见表2。表述为在60℃的超声浴中接触50体积%的HCl水性溶液持续30分钟之后的相对于样品原始重量的重量损失的降解速率见表2。

[0089] 表1:示例性芯玻璃组成

样品	SiO ₂ (摩尔%)	Al ₂ O ₃ (摩尔%)	B ₂ O ₃ (摩尔%)	Na ₂ O (摩尔%)	K ₂ O (摩尔%)	MgO (摩尔%)	CaO (摩尔%)	SnO ₂ (摩尔%)
1-1	66	10.26	0.58	14.23	2.37	5.75	0.59	0.21
1-2	69.18	8.47	0	13.92	1.16	6.54	0.53	0.19
1-3	68.84	10.63	0	14.86	0.02	5.43	0.04	0.17
1-4	67.45	12.69	3.67	13.67	0.02	2.36	0.03	0.09

[0091] 表2:示例性芯玻璃组成的性质

样品	降解速率(%)	CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	液相 线温 度($^{\circ}\text{C}$)	液相 线粘 度(kP)	应变 点($^{\circ}\text{C}$)	退火 点($^{\circ}\text{C}$)	软化 点($^{\circ}\text{C}$)	密度 (g/cm^3)
1-1	0.01	91.1	900	4250	551	600	843	2.452
1-2	0.01	83.6	950	1498	560	609	844	2.444
1-3	0	80.1	1070	nm	602	652	900	2.432
1-4	0	74.6	1002	2210	589	644	922	2.403

[0093] 根据下表3所列出的批料组成制备可适合用作玻璃制品的包覆的多种包覆玻璃组成。将氧化物成分组分的批料混合、熔融并形成玻璃板。测量玻璃熔体和所得玻璃制品的性质,结果见表4。表述为在60℃的超声浴中接触50体积%的HCl水性溶液持续30分钟之后的相对于样品原始重量的重量损失的降解速率见表4。

[0094] 表3:示例性包覆玻璃组成

[0095]

样品	SiO ₂ (摩尔%)	Al ₂ O ₃ (摩尔%)	B ₂ O ₃ (摩尔%)	CaO (摩尔%)	Li ₂ O (摩尔%)	Na ₂ O (摩尔%)	K ₂ O (摩尔%)	SnO ₂ (摩尔%)	ZrO ₂ (摩尔%)	P ₂ O ₅ (摩尔%)
----	---------------------------	---	--	--------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	--

[0096]

样品	SiO ₂ (摩尔%)	Al ₂ O ₃ (摩尔%)	B ₂ O ₃ (摩尔%)	CaO (摩尔%)	Li ₂ O (摩尔%)	Na ₂ O (摩尔%)	K ₂ O (摩尔%)	SnO ₂ (摩尔%)	ZrO ₂ (摩尔%)	P ₂ O ₅ (摩尔%)
2-1	57	18.8	5	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
2-2	55	18.8	7	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
2-3	53	18.8	9	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
2-4	51	18.8	11	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
2-5	49	18.8	13	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
2-6	57	18.8	5	0	2	16.7	0.5	0.1	0.02	0
2-7	57	18.8	5	0	4	14.7	0.5	0.1	0.02	0
2-8	57	18.8	5	0	8	10.7	0.5	0.1	0.02	0
2-9	57	18	7	0	0	18	0	0.1	0	0
2-10	57	17	9	0	0	17	0	0.1	0	0
2-11	57	16	11	0	0	16	0	0.1	0	0
2-12	57	15	13	0	0	15	0	0.1	0	0
2-13	57.13	13.96	15.16	0.02	0	13.63	0	0.09	0	0
2-14	57	13	17	0	0	13	0	0.1	0	0
2-15	57.9	15	10	2	0	15	0	0.1	0	0
2-16	57.9	15	10	2	0	12	3	0.1	0	0
2-17	57.9	15	10	2	0	9	6	0.1	0	0
2-18	57.9	15	10	2	0	6	9	0.1	0	0
2-19	57.9	15	10	2	0	3	12	0.1	0	0
2-20	55	15	13	2	0	6	9	0.1	0	0
2-21	55	15	13	2	0	9	6	0.1	0	0
2-22	55	15	13	2	0	12	3	0.1	0	0
2-23	55	15	13	2	0	15	0	0.1	0	0
2-24	53	15	15	2	0	6	9	0.1	0	0
2-25	53	15	15	2	0	9	6	0.1	0	0
2-26	53	15	15	2	0	12	3	0.1	0	0
2-27	53	15	15	2	0	15	0	0.1	0	0
2-28	51	15	17	2	0	6	9	0.1	0	0

[0097]

样品	SiO ₂ (摩尔%)	Al ₂ O ₃ (摩尔%)	B ₂ O ₃ (摩尔%)	CaO (摩尔%)	Li ₂ O (摩尔%)	Na ₂ O (摩尔%)	K ₂ O (摩尔%)	SnO ₂ (摩尔%)	ZrO ₂ (摩尔%)	P ₂ O ₅ (摩尔%)
2-29	51	15	17	2	0	9	6	0.1	0	0
2-30	51	15	17	2	0	12	3	0.1	0	0
2-31	51	15	17	2	0	15	0	0.1	0	0
2-32	56	16	11	2	0	16	0	0.07	0	0
2-33	56	16	11	4	0	16	0	0.07	0	0
2-34	56	18	7	1	0	18	0	0.07	0	0
2-35	56	18	7	2	0	18	0	0.07	0	0
2-36	56	18	7	4	0	18	0	0.07	0	0
2-37	55	17	11	0	0	17	0	0.07	0	0
2-38	54	17.5	11	0	0	17.5	0	0.07	0	0
2-39	53	18	11	0	0	18	0	0.07	0	0
2-40	55	16	13	0	0	16	0	0.07	0	0
2-41	54	16	14	0	0	16	0	0.07	0	0
2-42	53	16	15	0	0	16	0	0.07	0	0
2-43	57	17.5	7	0	0	18.5	0	0.1	0	0
2-44	57	17	7	0	0	19	0	0.1	0	0
2-45	57	16.5	7	0	0	19.5	0	0.1	0	0
2-46	57	16	7	0	0	20	0	0.1	0	0
2-47	57	15.5	7	0	0	20.5	0	0.1	0	0
2-48	57	15	7	0	0	21	0	0.1	0	0
2-49	49	15	19	2	0	15	0	0.1	0	0
2-50	47	15	21	2	0	15	0	0.1	0	0
2-51	45	15	23	2	0	15	0	0.1	0	0
2-52	57	16	11	10	0	16	0	0.1	0	0
2-53	57	14.5	14	0	0	14.5	0	0	0	0
2-54	57	15	13	2	0	15	0	0	0	0
2-55	57	14.5	14	2	0	14.5	0	0	0	0
2-56	57	14	15	2	0	14	0	0	0	0

[0098]

样品	SiO ₂ (摩尔%)	Al ₂ O ₃ (摩尔%)	B ₂ O ₃ (摩尔%)	CaO (摩尔%)	Li ₂ O (摩尔%)	Na ₂ O (摩尔%)	K ₂ O (摩尔%)	SnO ₂ (摩尔%)	ZrO ₂ (摩尔%)	P ₂ O ₅ (摩尔%)
2-57	57	17.5	7	1	0	18.5	0	0.1	0	0
2-58	57	17.5	7	2	0	18.5	0	0.1	0	0
2-59	57	17.5	7	0	0	19.5	0	0.1	0	0
2-60	57	17.5	7	0	0	18.5	0	0.1	0	3
2-61	57	17.5	7	0	0	18.5	0	0.1	0	6
2-62	53	14.5	17	1	0	14.5	0	0.1	0	0
2-63	51	14.75	18	1.5	0	14.75	0	0.1	0	0
2-64	57	18.8	5	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
2-65	57	18	7	10	0	18	0	0.1	0	0
2-66	57	17	9	10	0	17	0	0.1	0	0
2-67	57	17.5	7	4	0	18.5	0	0.1	0	0
2-68	60	15.38	0	0	0	16.49	0	0.1	0	5.15

[0099]

表4: 示例性包覆玻璃组成的性质

[0100]

样品	降解速率 (%)	CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	液相 线温 度($^{\circ}\text{C}$)	液相 线粘 度(kP)	应变 点($^{\circ}\text{C}$)	退火 点($^{\circ}\text{C}$)	软化 点($^{\circ}\text{C}$)	密度 (g/cm^3)
2-1	22.85	92.7	1085	573	612	668	925	2.428
2-2	16.89	92.6	1035	584	581	633	881	2.410
2-3	12.55	92.6	985	824	557	608	847	2.420
2-4	23.73	92.4	950	898	539	588	813	2.401
2-5	28.92	92.8	900	>2000	522	570	789	2.388
2-6	1.96	92.5	1030	776	580	634	883	2.428
2-7	0.94	89.8	970	1326	557	607	849	2.427
2-8	13.67	84.7	1000	233	541	590	814	2.410
2-9	9.28	85.0	910	>2000	569	624	864	2.407
2-10	6.76	88.0	790	>2000	594	648	899	2.385
2-11	6.29	79.1	775	>2000	524	576	821	2.369

[0101]

样品	降解速率 (%)	CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	液相 线温 度($^{\circ}\text{C}$)	液相 线粘 度(kP)	应变 点($^{\circ}\text{C}$)	退火 点($^{\circ}\text{C}$)	软化 点($^{\circ}\text{C}$)	密度 (g/cm^3)
2-12	3.33	82.3	770	>2000	544	596	842	2.350
2-13	2.13	73.0	742	>2000	493	541	779	2.330
2-14	2.53	74.9	760	>2000	508	557	790	2.310
2-15	1.55	76.4	950	1106	543	591	819	2.394
2-16	1.94	82.1	770	>2000	535	583	814	2.394
2-17	2.99	85.1	750	>2000	526	577	819	2.392
2-18	5.25	87.0	940	>2000	528	578	836	2.388
2-19	10.31	87.7	1155	68	536	589	849	2.384
2-20	5.09	87.5	770	>2000	516	565	809	2.370
2-21	7.15	85.8	795	>2000	513	561	789	2.377
2-22	4.59	84.6	760	>2000	514	559	772	2.382
2-23	5.31	79.5	750	>2000	526	571	776	2.385
2-24	9.19	87.1	750	>2000	503	552	777	2.357
2-25	5.73	86.3	775	>2000	498	544	760	2.366
2-26	3.97	84.1	770	>2000	502	547	749	2.374
2-27	6.09	79.2	795	>2000	511	554	744	2.377
2-28	9.89	85.4	715	>2000	491	538	760	2.348
2-29	10.74	86.5	735	>2000	487	533	735	2.355
2-30	14.37	84.9	750	>2000	491	534	731	2.364
2-31	9.73	79.4	790	>2000	501	544	726	2.368
2-32	5.28	81.3	765	>2000	521	566	769	2.405
2-33	6.34	80.9	910	294	524	566	753	2.435
2-34	12.74	88.4	1000	524	555	604	837	2.425
2-35	15.12	87.8	1000	281	545	591	813	2.439
2-36	14	87.4	1030	59	544	589	797	2.465
2-37	15.76	87.1	760	>2000	523	570	800	2.385
2-38	17.13	88.2	750	>2000	521	571	800	2.388

[0102]

样品	降解速率 (%)	CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	液相 线温 度($^{\circ}\text{C}$)	液相 线粘 度(kP)	应变 点($^{\circ}\text{C}$)	退火 点($^{\circ}\text{C}$)	软化 点($^{\circ}\text{C}$)	密度 (g/cm^3)
2-39	17.13	90.2	840	>2000	521	570	794	2.394
2-40	7.86	83.6	800	>2000	503	551	785	2.365
2-41	7.84	83.1	770	>2000	495	544	770	2.361
2-42	12.58	82.8	800	>2000	492	540	762	2.356
2-43	12.28	90.8	1000	773	553	601	841	2.428
2-44	12.89	91.4	990	366	545	592	821	2.432
2-45	22.9	92.7	970	292	534	577	771	2.442
2-46	22.1	92.1	970	149	528	572	766	2.450
2-47	24.44	94.5	960	90	524	564	743	2.459
2-48	28.93	94.5	950	89	519	559	735	2.461
2-49	22.85	80.0	765	>2000	493	533	712	2.367
2-50	16.21	79.3	750	>2000	484	525	702	2.355
2-51	16.89	80.0	775	1171	476	517	688	2.346
2-52	8.56	82.7	935	66	534	574	736	2.495
2-53	2.44	79.3	735	>2000	508	556	798	2.343
2-54	2.68	78.5	795	>2000	519	561	764	2.391
2-55	2.9	77.1	840	>2000	515	557	744	2.382
2-56	2.14	75.9	765	>2000	510	553	741	2.375
2-57	15.1	90.3	1010	150	534	579	798	2.442
2-58	9.66	89.6	1020	85	530	573	784	2.452
2-59	16.69	93.1	1020	150	532	576	791	2.439
2-60	3.02	89	800	>2000	530	581	823	2.404
2-61	0.51	87.8	810	>2000	514	564	800	2.395
2-62	2.84	76.7	740	>2000	502	546	763	2.348
2-63	4.19	78	775	>2000	500	542	737	2.355
2-64	15.63	94.5	970	414	609	664	928	2.427
2-65	14.96	87.5	1070	10	544	584	762	2.513

[0103]	样品	降解速率 (%)	CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	液相 线温 度($^{\circ}\text{C}$)	液相 线粘 度(kP)	应变 点($^{\circ}\text{C}$)	退火 点($^{\circ}\text{C}$)	软化 点($^{\circ}\text{C}$)	密度 (g/cm^3)
	2-66	13.29	83.6	990	28	534	573	739	2.508
	2-67	13.1	88.9	1020	42	531	574	764	2.473
	2-68	0.05	84.4	990	>2000	630	704	957	2.422

[0104] 如表2和4所示,在选定的试剂(即50%的HCl)中,示例性包覆玻璃组成没有示例性芯玻璃组成那么耐用(即,具有更高的降解速率)。

[0105] 如本文所述形成玻璃制品,所述玻璃制品包括由示例性芯玻璃组成(例如,样品1-1至1-4)形成的芯和由示例性包覆玻璃组成(例如,2-1至2-68)形成的包覆。

[0106] 实施例1

[0107] 形成玻璃制品,其包括由样品1-2的芯玻璃组成形成的芯和由样品2-13的包覆玻璃组成形成的包覆。包覆玻璃组成在选定试剂中的降解速率与芯玻璃组成在选定试剂中的降解速率之比至少约为213。包覆玻璃组成的CTE约比芯玻璃组成的CTE小 $10.6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0108] 图9表示足以避免玻璃制品的芯中的视觉可见缺陷的预测包覆厚度与成形表面上的突出物的幅度和宽度的关系。出于图9的目的,视觉可见缺陷是斜率大于1/5000的缺陷。芯-包覆粘度比假定为7.5。

[0109] 实施例2

[0110] 形成玻璃制品,其包括由样品1-2的芯玻璃组成形成的芯和由样品2-49的包覆玻璃组成形成的包覆。包覆玻璃组成在选定试剂中的降解速率与芯玻璃组成在选定试剂中的降解速率之比至少约为2285。包覆玻璃组成的CTE约比芯玻璃组成的CTE小 $3.6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0111] 实施例3

[0112] 形成具有图1所示一般结构的玻璃片。芯由样品1-2的芯玻璃组成形成,

[0113] 以及包覆由样品2-13的包覆玻璃组成形成。玻璃片的厚度为1mm。芯层厚度与包覆层厚度之比约为7。

[0114] 图10表示芯玻璃组成与包覆玻璃组成分别的降解速率,表示为蚀刻厚度与时间的关系。处于图10的目的,蚀刻厚度是响应在室温下将玻璃片暴露于静态50体积%的HCl水性溶液的玻璃片的厚度减小。芯玻璃组成的降解速率表示为菱形数据点330。包覆玻璃组成的降解速率表示为圆形数据点332。因此,如图10所示,包覆玻璃组成的降解速率与芯玻璃组成的降解速率之比大于约2000。

[0115] 采用真空模具将玻璃片成形为模制玻璃制品。图11是模制玻璃制品的照片。如图11所示,模制玻璃制品具有碟状形状,包括被曲面唇缘围绕的基本平坦的中心区域。模制玻璃制品具有雾状或浑浊外观。不希望受限于理论,相信雾度是包覆与模具之间的接触的结果。

[0116] 通过将模制玻璃制品暴露于试剂,从模制玻璃制品去除包覆。图12是模制玻璃制品在去除了包覆之后的照片。在去除包覆之后,模制玻璃制品具有透明外观。换言之,图12没有出现图11中明显的雾度。

[0117] 该实施例证实了可以对玻璃制品进行模制,然后蚀刻模制玻璃制品以露出原始芯

表面,这在蚀刻过程之后几乎不需要或者不需要抛光。因为在包覆的去除过程中从模制玻璃制品去除了视觉可见的表面损伤,此类模制和蚀刻工艺可以实现延长的模具寿命,因为对于模具可以容忍更多的损伤。

[0118] 因为该实施例中的芯玻璃组成是可离子交换的,可以在去除包覆之后使得模制玻璃制品经受离子交换过程。这可有助于强化模制玻璃制品。

[0119] 实施例4

[0120] 如实施例3所述形成具有图1所示一般结构的玻璃片。玻璃片的厚度为2mm。

[0121] 通过用活塞将玻璃片压入石墨模具,将玻璃片成形为模制玻璃制品。模制玻璃制品具有深的碟状形状,包括被曲面唇缘围绕的基本平坦的中心区域。中心区域与唇缘之间的弯曲接近90°。通过将模制玻璃制品暴露于试剂,从约为一半的模制玻璃制品去除包覆。图13是模制玻璃制品在从一半的模制玻璃制品去除包覆之后的照片。如图13所示,模制玻璃制品的具有包覆的右半边具有雾状或浑浊外观,而模制玻璃制品的不具有包覆的左半边具有透明外观。

[0122] 该实施例进一步证实了可以对玻璃制品进行模制,然后蚀刻模制玻璃制品以露出原始芯表面,这在蚀刻过程之后几乎不需要或者不需要抛光,即使是当玻璃制品在模制过程期间持续有明显损伤的情况下。因此,可以使用较低质量模具来形成原始模制玻璃制品。

[0123] 实施例5

[0124] 如实施例3所述形成具有图1所示一般结构的玻璃片。玻璃片的厚度为1mm。芯层的厚度约为0.8mm。第一和第二包覆层的厚度分别约为0.1mm。

[0125] 通过使得玻璃片弯垂到圆柱形熔融二氧化硅基材的外表面上,将玻璃片形成为模制玻璃制品。图14是模制玻璃制品的照片。如图14所示,模制玻璃制品具有连续弯曲的形状。模制玻璃制品具有雾状或浑浊外观。

[0126] 通过将模制玻璃制品暴露于试剂,从模制玻璃制品去除包覆。图15是模制玻璃制品在去除了包覆之后的照片。在去除包覆之后,模制玻璃制品具有透明外观。

[0127] 该实施例进一步证实了可以对玻璃制品进行模制,然后蚀刻模制玻璃制品以露出原始芯表面,这在蚀刻过程之后几乎不需要或者不需要抛光。

[0128] 应理解的是,可能不是每种示例性包覆玻璃组成都适用于每种示例性芯玻璃组成以形成本文所述一些实施方式范围内的玻璃制品。例如,样品2-68的示例性包覆玻璃组成具有较低的降解速率(例如,小于0.9%),因此可能不适合用于每种示例性芯玻璃组成(例如,样品1-1或1-2)以形成玻璃制品(其中,第二玻璃组成的降解速率与第一玻璃组成的降解速率之比至少为10,如本文关于一些实施方式所述的那样)。同样地,例如,样品2-65至2-67的示例性包覆玻璃组成具有较低的液相线粘度(例如,小于50kP),因此可能不适合用于采用熔合拉制工艺来形成玻璃制品,如本文关于一些实施方式所述的那样。

[0129] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以在不偏离本发明的范围或精神的情况下对本发明进行各种修改和变动。因此,除了所附权利要求书及其等价形式外,本发明不受限制。

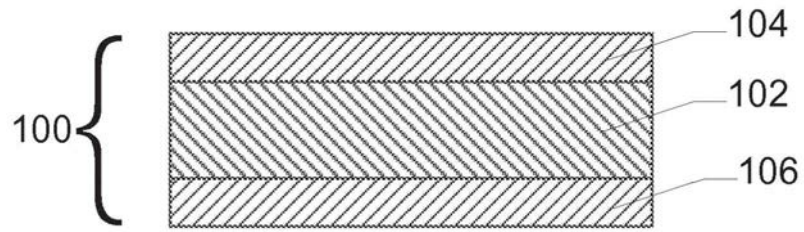


图1

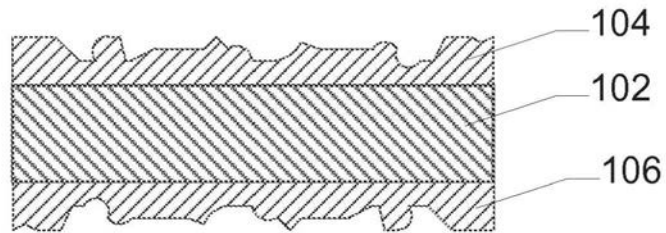


图4



图5

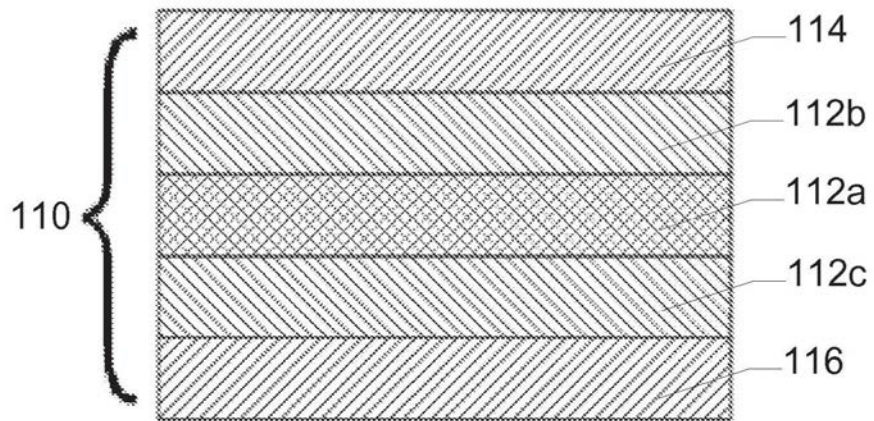


图2

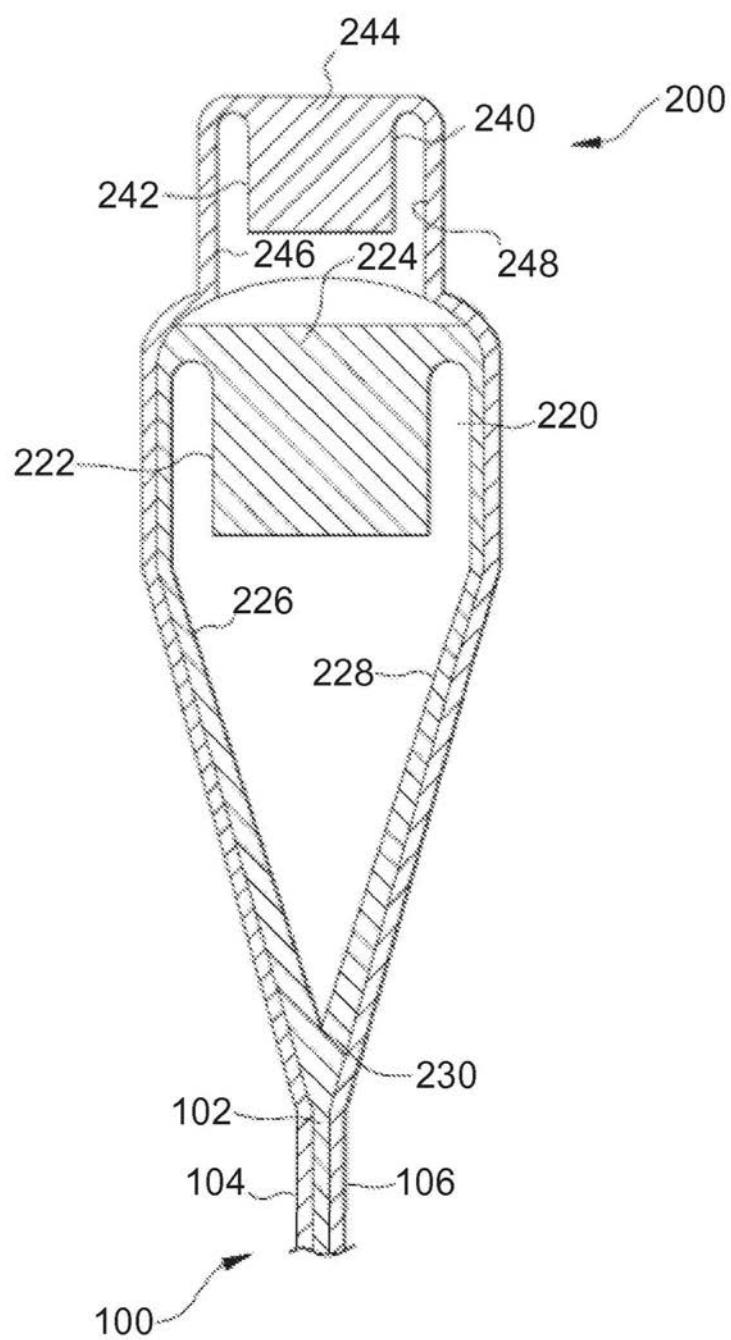


图3

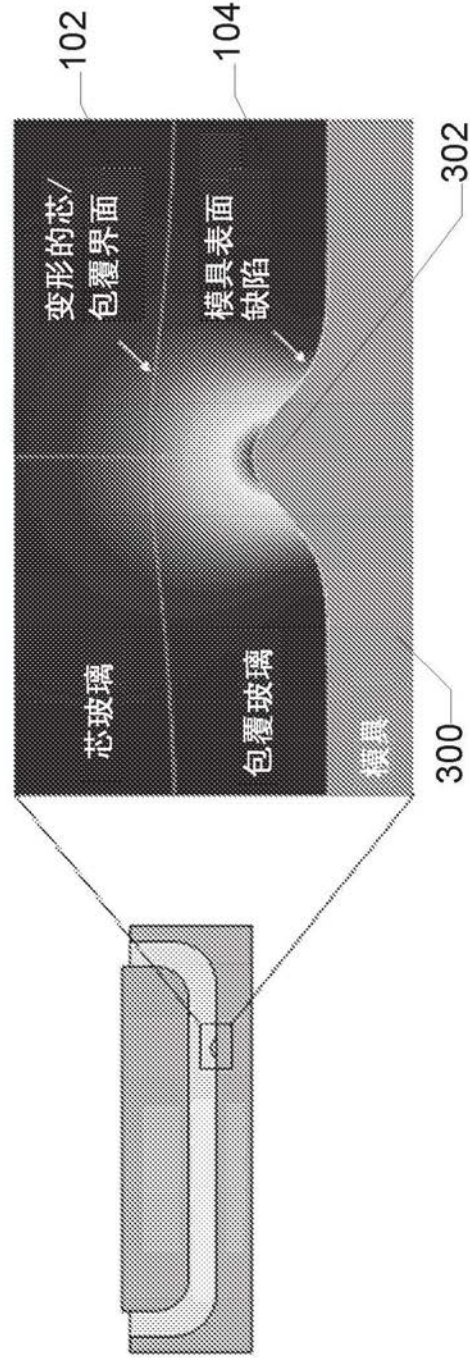


图6

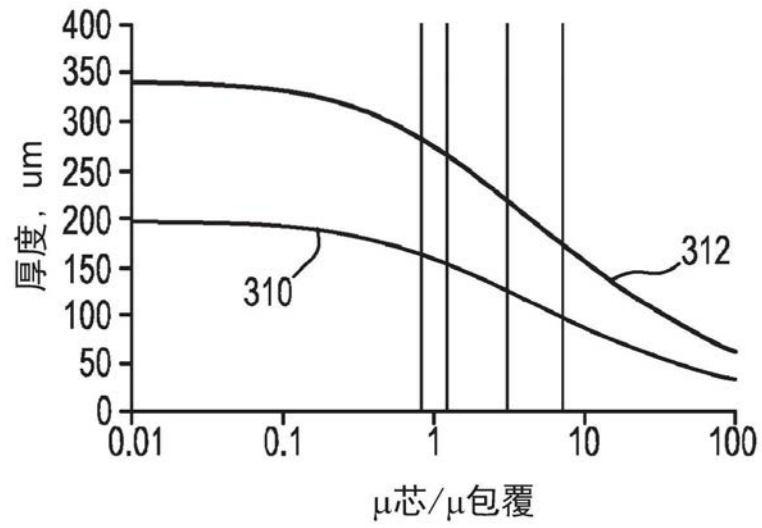


图7

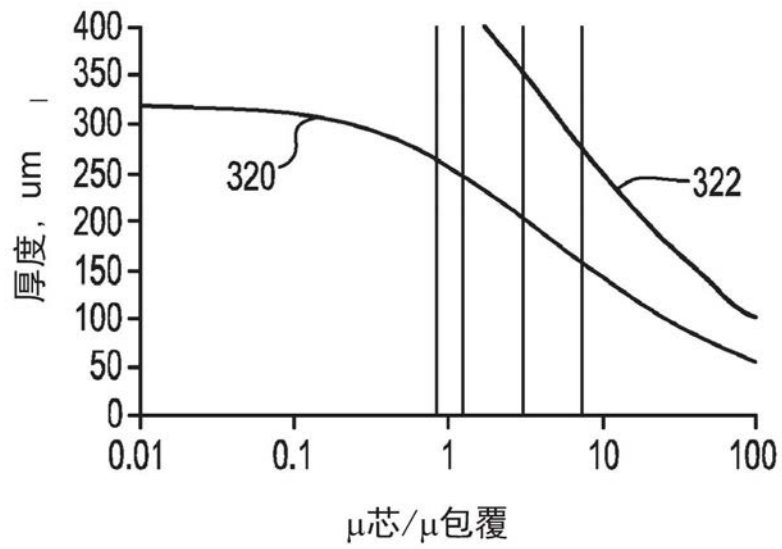


图8

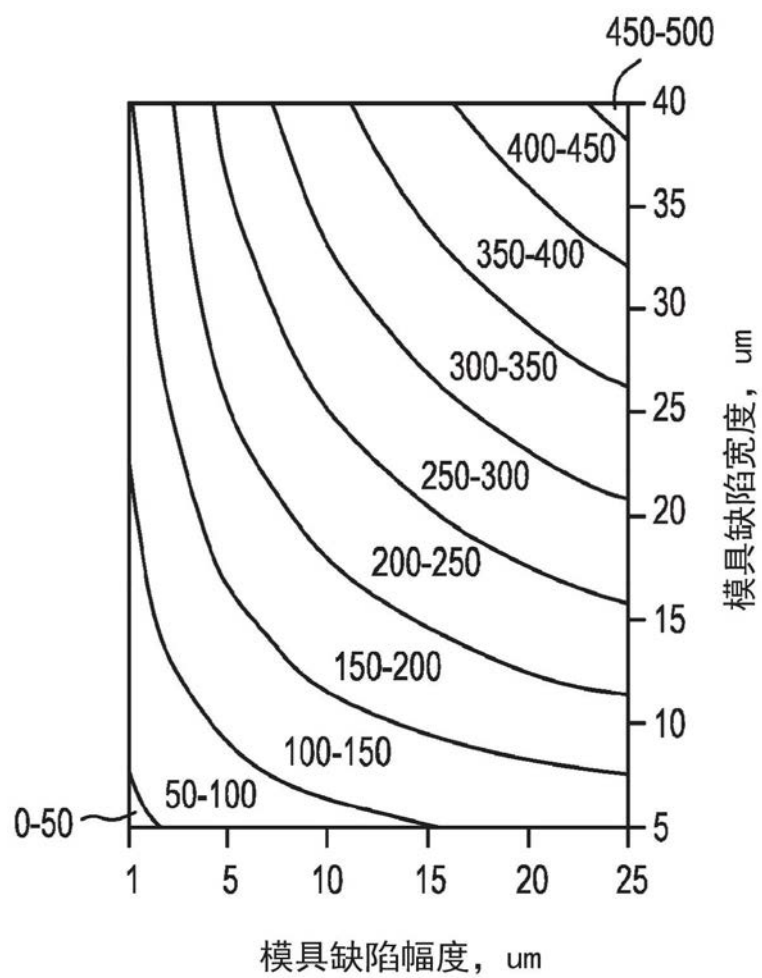


图9

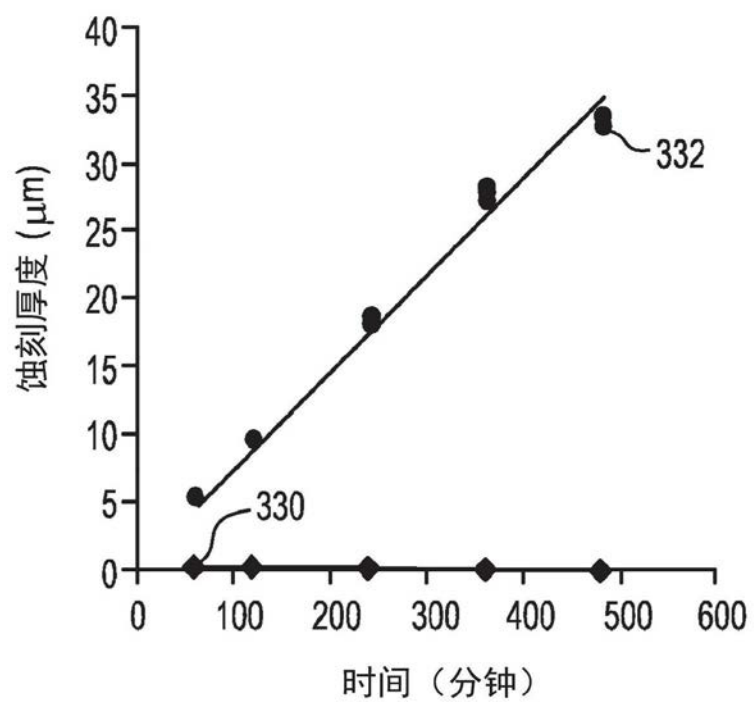


图10

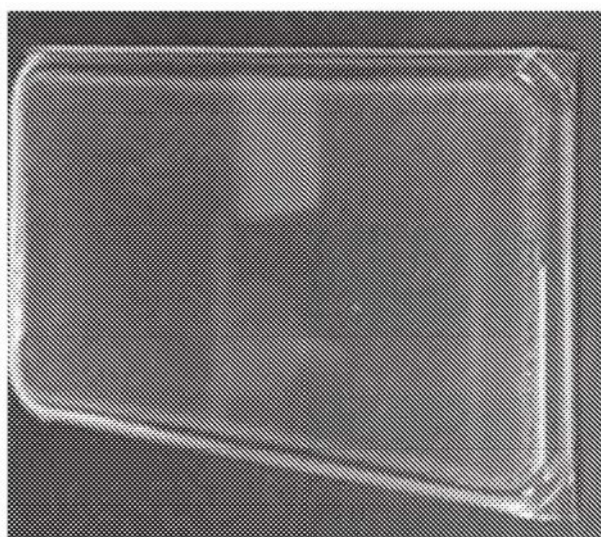


图11

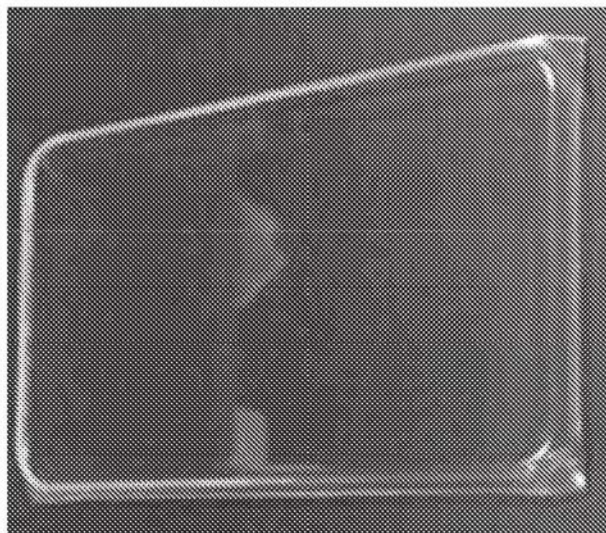


图12

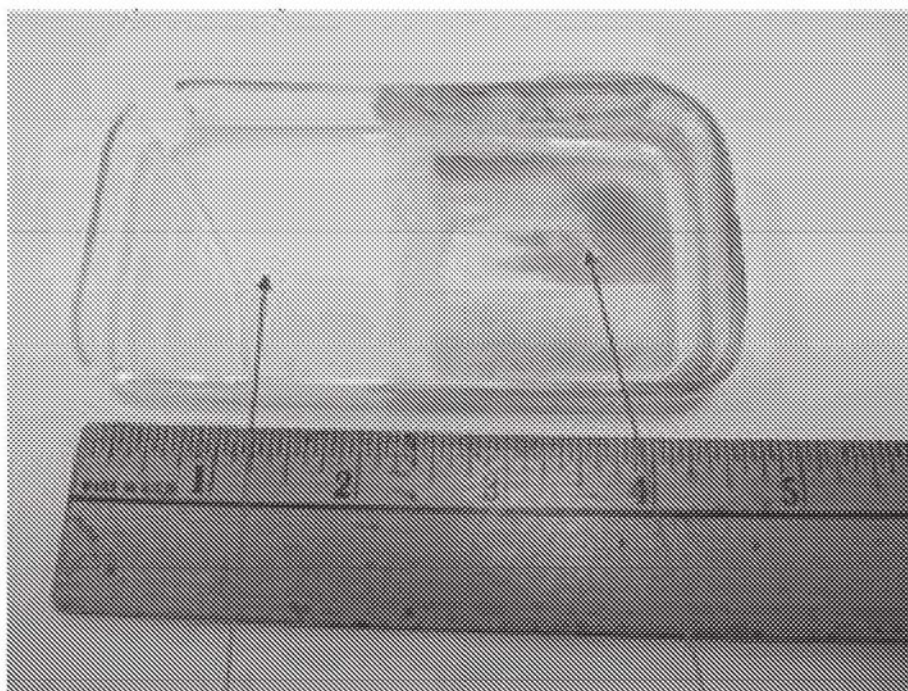


图13

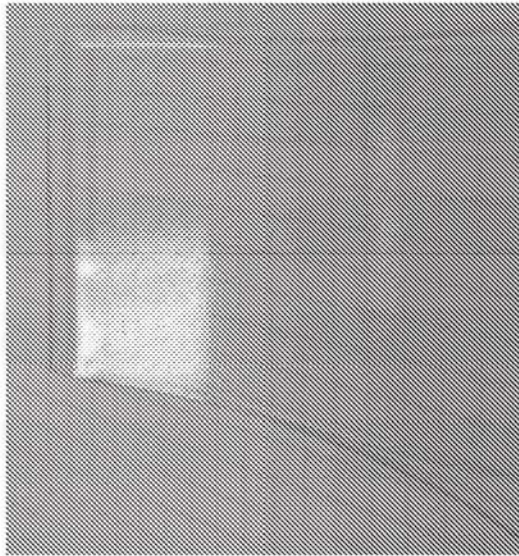


图14

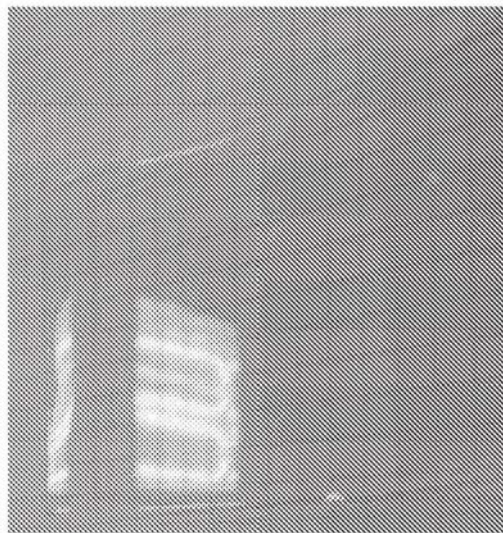


图15